

UNIVERSITÉ DE HAUTE-ALSACE
UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

THESE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE HAUTE-ALSACE

ECOLE DOCTORALE : SCIENCES CHIMIQUES (ED 222)

Discipline : Génie des Procédés

Présentée et soutenue publiquement

par

Wassim ALMOUALLEM

Le 10 mars 2022

ÉTUDE DU TRANSFERT ET DE LA PERSISTANCE DES COMPOSÉS AROMATIQUES POLYCYCLIQUES OXYGÉNÉS (CAP-O) DANS LES SOLS ET LES EAUX SOUTERRAINES ISSUS DE SITES ET SOLS POLLUÉS

Sous la direction de la Prof. Gwenaëlle TROUVÉ et du Dr. Didier LE NOUEN

- Jury :
- Dr. Philippe BINET, Université de Franche-Comté (Rapporteur)
 - Prof. Belkacem BENADDA, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (Rapporteur)
 - Prof. Laurent OXARANGO, Université de Grenoble-Alpes (Examineur)
 - Dr. Émilie CAUPOS, Université de Paris Créteil (Examinatrice)
 - Prof. Valérie TSCHAMBER, Université de Haute-Alsace (Examinatrice)
 - Dr. Sophie DORGE, Université de Haute-Alsace (Examinatrice)
 - Prof. Gwenaëlle TROUVÉ, Université de Haute-Alsace (Directrice de thèse)
 - Dr. Didier LE NOUEN, Université de Haute-Alsace (co-Directeur de thèse)
- Invités :
- M. Yves DUCLOS, Chef de projets sites et sols pollués, ADEME
 - M. Julien MICHEL, Ingénieur d'études et de recherche, INERIS

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les personnes qui ont rapporté, examiné et jugé ce manuscrit. J'exprime ma reconnaissance envers Monsieur Philippe BINET, Monsieur Belkacem BENADDA, Monsieur Laurent OXARANGO, Madame Emilie CAUPOS et Madame Valérie TSCHAMBER.

Je tiens également à remercier mes directeurs et mes encadrants, pour m'avoir choisi afin de mener ce travail de recherche et d'avoir accepté de m'encadrer tout au long de ces années. Un grand merci pour leur patience, leur optimisme, les précieux conseils tout au long de ma thèse ainsi que le temps énorme consacré pour le suivi scientifique dont les publications, les posters, les présentations orales et la correction de ce manuscrit. Merci pour la confiance qu'ils m'ont accordée. Un grand merci de tout mon cœur.

Je voudrais exprimer une sincère gratitude à Gwenaëlle TROUVÉ, ma directrice de thèse, d'avoir accepté de diriger ce travail. Un grand merci pour tous ses conseils précieux, pour la confiance qu'elle m'a accordée et pour m'avoir laissé une grande liberté dans mon travail me permettant ainsi d'acquérir l'autonomie nécessaire à tout travail de recherche. Un énorme merci également pour son soutien, sa patience et sa disponibilité.

Je remercie infiniment Julien MICHEL pour avoir su m'encadrer sans faillir durant ces années, pour avoir su écouter et discuter et pour sa grande disponibilité. Ses compétences scientifiques et la confiance qu'il m'a accordée m'ont permis de mener ce travail dans les meilleures conditions. Je tiens encore à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide et tous ses précieux conseils.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à Sophie DORGE pour son soutien et ses précieux conseils, pour m'avoir aidé quand j'étais dans le besoin, sa disponibilité et sa grande serviabilité.

Je remercie également Cécile JOYEUX et Didier LE NOUEN pour leur aide technique efficace et leurs conseils.

Je tiens également à remercier l'ADEME et l'Ineris de m'avoir accordé ce financement de recherche et permis de mener à bien ces travaux. Je remercie spécialement Yves DUCLOS pour son écoute, ses conseils et pour m'avoir fait confiance dans la réalisation de ce projet.

Mes remerciements vont ensuite à l'ensemble des membres du laboratoire GRE et son directeur Jean-François BRILHAC, qui m'ont accueilli au laboratoire, m'ont donné les moyens nécessaires pour assurer le bon déroulement de mon travail de recherche et qui ont toujours été disponibles en cas de besoin.

Un grand merci également à l'ensemble de mes collègues de l'Ineris d'Aix en Provence pour m'avoir accueilli pendant plus de deux années, qui ont toujours été disponibles et qui m'ont fait passer du bon temps malgré tout. Un énorme merci à Pauline pour sa bonne humeur et ses chansons au laboratoire, sans cela, les moments de nettoyage des verreries auraient été bien longs. Merci à Julie pour les moments passés ensemble au bureau et qui était toujours disponible en cas de besoin. Merci à Aurélien, Fabrice et Pierre pour vos conseils et le bon temps passé au bureau.

Merci aux personnes de l'ENSCMU qui nous ont permis d'utiliser leur site pour mener à bien nos études.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Habiba et Damaris pour leur aide relative à la caractérisation des surfaces des charbons actifs. Je remercie également Jean DAOU pour ses conseils et de nous avoir fourni les matrices zéolithes.

Je n'oublie pas toutes les autres personnes du labo pour leur bonne humeur et les bons moments passés en pause et autres. Merci aux stagiaires, Ghinwa, Romane, Laëtitia et Thomas qui ont contribué à ce travail.

Je remercie tous mes amis : Houss, Abbas, Jana, Sara l'abeille, Wael, Mira, Farhat, Jizo, David, Carol, Momo, Omar, Yara, Léa, Sara la ballerino, Lina, Eloï, Julie, Sawsan, Reem, Wahiba, Hadi, Joe, Mirna, Catherine, Rawad...pour ces soirées, pour les autres moments passés avec vous et pour les sourires.

Au terme de ce parcours, je remercie enfin celles et ceux qui me sont chers. Leurs attentions et encouragements m'ont accompagné tout au long de ces années. Je suis redevable à mes parents pour leur soutien moral et matériel et leur confiance indéfectible dans mes choix et sans eux je n'aurais pas pu être la même personne aujourd'hui. Un merci spécial à maman pour sa tendresse, son soutien et son encouragement. Merci à mes sœurs Walaa et Dima et leurs maris et la petite ange Katya. Merci également à mon cœur qui m'a encouragé tout au long de ces années. Merci beaucoup pour son aide, pour tout le réconfort qu'elle a su m'apporter sans relâche.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Remerciements	3
Sommaire	5
Liste des figures	9
Liste des tableaux.....	12
Liste d'abréviations et de symboles.....	13
Introduction générale.....	19
Chapitre I. Synthèse bibliographique.....	24
1. Les sols.....	25
2. La pollution des sols.....	26
2.1. Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués en France	26
2.2. Polluants organiques persistants	27
3. Les composés aromatiques polycycliques (CAP) dans l'environnement	28
3.1. Définition.....	28
3.2. Sources et origines des CAP dans l'environnement	30
3.2.1. CAP atmosphériques.....	30
3.2.2. Introduction des CAP atmosphériques dans le sol.....	31
3.2.3. Sources industrielles des CAP dans le sol.....	32
3.2.4. Production des CAP-O à partir des HAP.....	33
3.3. Nomenclature et propriétés des HAP et des CAP-O	34
3.4. Valeurs toxicologiques de référence des HAP	37
4. Comportement et devenir des CAP dans le sol.....	43
4.1. Processus auxquels sont soumis les CAP dans le sol	43
4.2. Phénomènes de sorption/désorption	45
5. Etude du transfert des CAP dans les sols – dispositifs.....	46
5.1. Modèles cinétique de sorption	47
5.2. Isotherme de sorption à l'équilibre.....	47
5.2.1. Modèles d'isotherme de sorption des HAP	48
5.2.1.1. Modèle linéaire.....	49
5.2.1.2. Modèles de Langmuir	50
Modèle de Langmuir-simple	50
Modèle de Langmuir-modifié pour la sorption multi-sites ou compétitive.....	51
5.2.1.3. Modèle de Freundlich.....	52
5.3. Influence des conditions expérimentales	53
5.3.1. Rapport liquide sur solide (L/S).....	53
5.3.2. Etude en batch ou en colonne	54
5.4. Influence des paramètres physico-chimiques sur les mécanismes de transfert des CAP dans le sol	54
5.4.1. Taux de matière organique	55
5.4.2. Taille et surface spécifique des particules	57
5.4.3. Température.....	57
5.4.4. Potentiel hydrogène (pH).....	58
5.4.5. Salinité et force ionique.....	59
5.4.6. Solubilité (<i>S_w</i>), coefficient de partage octanol/eau (<i>K_{OW}</i>) et coefficient de partage carbone organique/eau (<i>K_{OC}</i>)	60
5.4.7. Temps de contact et vieillissement	61
5.4.8. Présence des colloïdes et transport particulaire.....	62

6. Dépollution des sites contaminés par des HAP.....	64
6.1. Disponibilité et devenir des HAP : paramètres clés dans la dépollution des sols	64
6.2. Techniques de dépollution.....	65
6.2.1. Techniques de dépollution actuellement utilisées industriellement	71
6.2.1.1. Incinération	71
6.2.1.2. Désorption thermique <i>in situ</i>	71
6.2.1.3. Lavage du sol et extraction au solvant <i>in situ</i>	72
6.2.1.4. Extraction au solvant <i>ex situ</i>	72
6.2.1.5. Oxydation chimique <i>in situ</i>	73
6.2.1.6. Oxydation chimique <i>ex situ</i>	74
6.2.1.7. Landfarming	74
6.2.1.8. Compostage	75
6.2.1.9. Phytoremédiation	75
6.2.1.10. Biodégradation dynamisée et bioaugmentation	76
6.2.2. Technologies émergentes	76
6.2.2.1. Remédiation électrocinétique	76
6.2.2.2. Oxydation Electro-Fenton (<i>in-situ</i>)	77
6.2.2.3. Vermi-remédiation	78
6.2.2.4. Adsorption sur des matrices carbonées.....	79
Fabrication et propriétés.....	79
Utilisation en technique de remédiation (échelle laboratoire).....	80
Potentiel et application à l'échelle du site (<i>in situ</i>).....	84
6.2.2.5. Adsorption sur des matrices minérales	85
6.2.3. Situation actuelle	90
Chapitre II. Protocoles expérimentaux et matrices d'études.....	92
1. Présentation des matériaux et solvants utilisés.....	93
1.1. Solvants utilisés.....	93
1.2. CAP étudiés	93
1.2.1. Choix des CAP étudiés	93
1.2.2. Préparation des solutions synthétiques contaminées	93
1.3. Sols étudiés.....	94
1.3.1. Propriétés physico-chimiques des sols	94
1.3.2. Analyse de la teneur en HAP/CAP-O dans les sols étudiés	95
1.4. Matériaux adsorbants étudiés	95
1.4.1. Charbons actifs	95
1.4.2. Matériau minéral poreux de type zéolithe	96
2. Méthodes analytiques utilisées pour le dosage des CAP en solution.....	97
2.1. La fluorimétrie	97
2.1.1. Théorie	97
2.1.2. Mise au point des conditions opératoires pour l'analyse des HAP et des CAP-O par fluorimétrie	98
2.1.3. Reproductibilité des mesures	105
2.1.4. Limites de détection et de quantification de l'appareil	105
2.2. Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) couplée aux spectroscopies UV et de fluorescence	106
2.2.1. Théorie	106
2.2.2. Développement de la méthode de dosage des HAP et des CAP-O par HPLC	106
2.2.3. Répétabilité des mesures.....	107
2.2.4. Etalonnage de l'appareil.....	107
2.2.5. Limites de détection et de quantification de l'appareil	109
3. Protocoles expérimentaux des tests	110
3.1. Tests de sorption des CAP dans les sols non contaminés.....	110
3.1.1. Etude en conditions statiques.....	110
3.1.1.1. Matrice liquide.....	110
3.1.1.2. Conditions opératoires	110
3.1.1.3. Protocole opératoire des tests.....	111

3.1.2. Etude en conditions dynamiques	114
3.1.2.1. Dimensions de la colonne	114
3.1.2.2. Matériau de la colonne	114
3.1.2.3. Montage expérimental	115
3.1.2.4. Expériences d'écoulement à débit interrompu (<i>Stop & flow</i>).....	115
Saturation sans CAP	115
Conditionnement	116
Stop & flow	116
3.1.2.5. Traçage.....	116
3.2. Expérimentations sur la sorption des CAP sur charbons activés et zéolithe pour la dépollution des eaux contaminées	117
3.2.1. Conditions expérimentales et méthodes d'analyse utilisées	117
3.2.2. Protocole expérimental pour l'étude cinétique et l'obtention des isothermes de sorption ..	119
Chapitre III. Étude du transfert des HAP et des CAP-O dans les sols.....	122
1. Sorption en conditions statiques.....	123
1.1. Conditions de référence.....	124
1.1.1. Cinétique de sorption	124
1.1.2. Isotherme de sorption.....	126
1.1.2.1. FLU et FLUone	129
1.1.2.2. ACE et DBFUR	130
1.2. Influence de la matière organique dissoute	131
1.2.1. Cinétique de sorption	131
1.2.2. Isotherme de sorption.....	133
1.3. Influence du rapport L/S.....	136
1.3.1. Cinétique de sorption	136
1.3.2. Isotherme de sorption.....	138
1.4. Influence de la force ionique	141
1.4.1. Cinétique de sorption	141
1.4.2. Isotherme de sorption.....	143
2. Sorption en conditions dynamiques	146
2.1. Traçage des colonnes.....	147
2.1. Ecoulement à débit interrompu (Stop and Flow)	148
2.1.1. FLU.....	149
2.1.2. FLUone	151
3. Conclusion	153
Chapitre IV. Étude de la sorption des HAP et des CAP-O dans des matériaux adsorbants 155	
1. Sorption sur les charbons actifs	157
1.1. Cinétique de sorption	157
1.2. Isotherme de sorption et compétition de sorption	160
1.2.1. Isotherme de sorption du DBFUR sur le charbon actif BC	160
1.2.2. Sorption compétitive entre FLU et FLUone sur le charbon actif BC	161
2. Sorption sur la zéolithe BETA.....	163
3. Conclusion	164
Conclusion générale et perspectives	167
Valorisation des résultats.....	170
Références bibliographiques	172
Annexe 1	208
Résumé.....	230

Abstract.....231

Liste des figures

Figure I-1. Profil et horizons du sol (Alletto, 2021).....	25
Figure I-2. Poids global de sept familles de polluants identifiées dans les sols ou les nappes à la mi-2018 en France. Source: MTES/DGPR, BASOL juillet 2018.....	28
Figure I-3. Les 16 HAP (US-EPA) classés prioritaires (INERIS, 2018)	29
Figure I-4. Les 11 CAP-O étudiés dans le cadre de cette thèse (INERIS, 2018).....	30
Figure I-5. Origines des émissions atmosphériques en France métropolitaine des 16 HAP réglementés (CITEPA, 2019)	31
Figure I-6. Introduction des CAP atmosphériques dans le sol (Idowu et al., 2019).	32
Figure I-7. Mécanisme de la réaction de l'anthracène avec l'ozone pour créer l'antraquinone (Keyte et al., 2013)	34
Figure I-8. Activation enzymatique du BaP	41
Figure I-9. Interaction ADN/ARN-HAP activé.....	41
Figure I-10. Mécanisme d'activation des HAP à l'aide des aldéhydes déshydrogénases (Burczynski et al., 1999)	42
Figure I-11. Devenir des CAP dans le sol (adapté de (Gujisaite, 2008)).....	43
Figure I-12. Interaction d'un CAP entre la phase liquide et la phase solide	45
Figure I-13. Formes d'isothermes de sorption (Giles et al., 1974)	48
Figure I-14. Exemple d'une isotherme de sorption représentée par le modèle linéaire (Hiller et al., 2008)	49
Figure I-15. Exemple d'une représentation d'une isotherme de sorption par le modèle de Langmuir (Yang et al., 2013)	51
Figure I-16. Exemple d'une isotherme de sorption représentée par le modèle de Langmuir (Wang et al., 2015)	53
Figure I-17. Mécanismes d'adsorption et d'absorption d'un polluant organique au sein d'une phase aqueuse (Lew, 2019).....	61
Figure II-1. Diffractogramme de rayons X et cliché MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de la zéolithe BETA purement silicique.	97
Figure II-2. Spectre d'émission du FLU ($\lambda_{ex} = 250 \text{ nm}$).....	100
Figure II-3. Spectre d'excitation du FLU ($\lambda_{em} = 302 \text{ nm}$)	100
Figure II-4. Spectre d'émission de la solution contenant la FLUone ($\lambda_{ex} = 250 \text{ nm}$)	100
Figure II-5. Spectre d'excitation de la solution contenant la FLUone ($\lambda_{em} = 306 \text{ nm}$)	100
Figure II-6. Spectre d'émission du blanc ($\lambda_{ex} = 262 \text{ nm}$)	101
Figure II-7. Spectre d'excitation du blanc ($\lambda_{em} = 306 \text{ nm}$).....	101
Figure II-8. Spectre d'émission de l'ACE ($\lambda_{ex} = 250 \text{ nm}$).....	101
Figure II-9. Spectre d'excitation de l'ACE ($\lambda_{em} = 320 \text{ nm}$)	101
Figure II-10. Spectre d'émission du DBFUR ($\lambda_{ex} = 250 \text{ nm}$)	102
Figure II-11. Spectre d'excitation du DBFUR ($\lambda_{em} = 314 \text{ nm}$)	102
Figure II-12. Courbe d'étalonnage pour le FLU	104
Figure II-13. Courbe d'étalonnage pour la FLUone	104

Figure II-14. Courbe d'étalonnage pour l'ACE	104
Figure II-15. Courbe d'étalonnage du DBFUR.....	104
Figure II-16. Chromatogramme d'une solution contenant les quatre CAP étudiés à 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$	107
Figure II-17. Courbe d'étalonnage pour le FLU-en HPLC.....	108
Figure II-18. Courbe d'étalonnage pour la FLUone-en HPLC.....	108
Figure II-19. Courbe d'étalonnage pour l'ACE-en HPLC.....	108
Figure II-20. Courbe d'étalonnage pour le DBFUR-en HPLC.....	108
Figure II-21. Schéma explicatif de l'approche signal sur bruit.....	109
Figure II-22. Mode opératoire pour les tests en batch (étude cinétique et réalisation des isothermes)	112
Figure II-23. Montage expérimental pour l'étude du transfert des HAP et des CAP-O en conditions dynamiques	115
Figure II-24. Mode opératoire pour les tests de sorption des CAP dans les charbons actifs et la zéolithe	119
Figure III-1. Cinétiques de sorption dans les conditions de référence pour le FLU (sol A et B), la FLUone (sol A et B), l'ACE (sol A) et le DBFUR (sol A). $C_{ACE}(0) = 1\ 000\ \mu\text{g.L}^{-1}$, $C_{DBFUR}(0) = 500\ \mu\text{g.L}^{-1}$, $C_{FLU}(0) = 500\ \mu\text{g.L}^{-1}$, $C_{FLUone}(0) = 10\ 000\ \mu\text{g.L}^{-1}$	124
Figure III-2. Isothermes de sorption du FLU dans les sols A et B à l'équilibre et dans les conditions de référence.....	126
Figure III-3. Isothermes de sorption de la FLUone dans les sols A et B à l'équilibre et dans les conditions de référence.....	126
Figure III-4. Isothermes de sorption de l'ACE et du DBFUR dans le sol A à l'équilibre et dans les conditions de référence.....	127
Figure III-5. Cinétiques de sorption du FLU dans le sol A à différentes valeurs de CAH. $C_{FLU}(0) = 500\ \mu\text{g.L}^{-1}$	132
Figure III-6. Cinétiques de sorption de la FLUone dans le sol A à différentes valeurs de CAH. $C_{FLUone}(0) = 10\ 000\ \mu\text{g.L}^{-1}$	132
Figure III-7. Isothermes de sorption du FLU à différentes valeurs de CAH	133
Figure III-8. Isothermes de sorption de la FLUone à différentes valeurs de CAH	134
Figure III-9. Cinétiques de sorption du FLU dans le sol A à différentes valeurs de L/S. $C_{FLU}(0) = 500\ \mu\text{g.L}^{-1}$	136
Figure III-10. Cinétiques de sorption de la FLUone dans le sol A à différentes valeurs de L/S. $C_{FLUone}(0) = 10\ 000\ \mu\text{g.L}^{-1}$	137
Figure III-11. Isothermes de sorption du FLU à différentes valeurs de L/S.....	138
Figure III-12. Isothermes de sorption de la FLUone à différentes valeurs de L/S.....	139
Figure III-13. Cinétiques de sorption du FLU dans le sol A à différentes valeurs de Ccal. $C_{FLU}(0) = 500\ \mu\text{g.L}^{-1}$	142
Figure III-14. Cinétiques de sorption de la FLUone dans le sol A à différentes valeurs de Ccal. $C_{FLU}(0) = 10\ 000\ \mu\text{g.L}^{-1}$	142
Figure III-15. Isothermes de sorption du FLU à différentes valeurs de Ccal.....	143
Figure III-16. Isothermes de sorption de la FLUone à différentes valeurs de Ccal.....	144
Figure III-17. Traçage de la colonne FLU	148
Figure III-18. Traçage de la colonne FLUone.....	148
Figure III-19. Courbe de percée du FLU lors de l'expérience de stop & flow.....	149
Figure III-20. Evolution du pH de la solution en sortie de la colonne du FLU	150

Figure III-21. Courbe de percée de la FLUone lors de l'expérience de stop & flow	151
Figure III-22. Courbe de percée de la FLUone lors de l'expérience de stop & flow (zoom sur la partie inférieure de la courbe).....	152
Figure IV-1. Cinétiques de sorption pour le FLU sur les charbons actifs C et BC, $CFLU(0) = 1\,500\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	158
Figure IV-2. Cinétiques de sorption pour la FLUone sur les charbons actifs C et BC, $CFLUone(0) = 10\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	158
Figure IV-3. Cinétiques de sorption pour le DBFUR sur les charbons actifs C et BC, $CDBFUR(0) = 2\,800\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	159
Figure IV-4. Isotherme de sorption du DBFUR sur le charbon actif BC à l'équilibre	160
Figure IV-5. Représentation de l'isotherme de sorption du DBFUR sur le charbon actif BC par le modèle de Freundlich	161
Figure IV-6. Sorptions individuelle et compétitive du FLU sur le charbon actif BC	162
Figure IV-7. Sorptions individuelle et compétitive de la FLUone sur le charbon actif BC	162
Figure IV-8. Cinétiques de sorption pour le FLU et la FLUone sur la zéolithe BETA, $CFLU(0) = 1\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $CFLUone(0) = 1\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	164

Liste des tableaux

Tableau I-1. Les 16 HAP et 11 CAP-O étudiés (Boulangé, 2017 ; INERIS, 2018 ; Lundstedt et al., 2007)	35
Tableau I-2. Classification des 16 HAP US-EPA et leurs valeurs toxicologiques	39
Tableau I-3. Technologies utilisées à l'échelle industrielle et émergentes pour le traitement des sols contaminés par les HAP (Kuppusamy et al., 2016a, 2017)	66
Tableau I-4. Détails des matériaux d'adsorption, type d'expérience et efficacité d'élimination	81
Tableau I-5. Détails des matériaux minéraux d'adsorption, type d'expérience et efficacité d'élimination ..	86
Tableau II-1. Propriétés physico-chimiques des sols étudiés	94
Tableau II-2. Propriétés physico-chimiques et texturales des charbons actifs.....	96
Tableau II-3. Paramètres de réglage du fluorimètre et gammes d'étalonnage utilisées pour le dosage des quatre CAP FLU, FLUone, ACE et DBFUR.....	103
Tableau II-4. Reproductibilité des mesures des analyses avec le fluorimètre HITACHI	105
Tableau II-5. Limites de détection et de quantification des quatre CAP en fluorimétrie	106
Tableau II-6. Répétabilité des mesures de l'appareil HPLC	107
Tableau II-7. Limites de détection et de quantification des HAP et des CAP-O en HPLC.....	109
Tableau II-8. Conditions expérimentales pour l'étude de la sorption des CAP dans les sols en conditions statiques.....	111
Tableau II-9. Programmes d'écoulements et d'arrêts pour les colonnes FLU et FLUone.....	116
Tableau II-10. Conditions expérimentales pour l'étude de sorption des CAP dans les matériaux adsorbants en conditions statiques.....	118
Tableau III-1. Paramètres des modèles cinétiques de sorption de pseudo premier et second ordre dans les conditions de référence pour FLU, FLUone, ACE et DBFUR dans le sol A et pour FLU et FLUone dans le sol B.....	125
Tableau III-2. Valeurs mesurées des KOC trouvées dans la littérature à température ambiante.....	127
Tableau III-3. Paramètres des modèles de sorption adaptés aux isothermes de sorption des CAP dans les sols dans les conditions de référence	128
Tableau III-4. Paramètres des cinétiques de sorption à différentes valeurs de CAH pour la sorption du FLU et de la FLUone dans le sol A.....	133
Tableau III-5. Paramètres des modèles de sorption utilisés pour représenter les isothermes de sorption de FLU et de la FLUone dans le sol A à différentes valeurs de CAH	135
Tableau III-6. Coefficients de la cinétique de sorption à différentes valeurs du rapport L/S pour la sorption de FLU et de FLUone dans le sol A.....	138
Tableau III-7. Paramètres des modèles de sorption adaptés aux isothermes de sorption du FLU et de la FLUone dans le sol A à différentes valeurs de L/S.....	139
Tableau III-8. Coefficients de la cinétique de sorption à différentes valeurs de Ccal pour la sorption du FLU et de la FLUone dans le sol A	143
Tableau III-9. Paramètres des modèles de sorption des isothermes de sorption du FLU et de la FLUone dans le sol A à différentes valeurs de force ionique	144
Tableau III-10. Programme d'écoulements et d'arrêts pour les colonnes FLU et FLUone	147

Liste d'abréviations et de symboles

°C	Degré Celsius
K	Kelvin
µg	Microgramme
µL	Microlitre
µm	Micromètre
µS	MicroSiemens
Å	Ångström
ACE	Acénaphène
ACY	Acénaphylène
ADEME	Agence de la transition écologique
ADN	Acide DésoxyriboNucléique
AhR	Aryl hydrocarbon Receptor (récepteur des hydrocarbures arylés)
ALUR	Accès au Logement et un Urbanisme Rénové
ANSES	Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation
ANT	Anthracène
ANTone	Anthraquinone
ARN	Acide RiboNucléique
ASE	Accelerated Solvent Extraction (Extraction accélérée par solvant)
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry (agence pour le registre des substances toxiques et des maladies)
A _x	Aire du pic du composé x
BaA	Benzo[a]anthracène
BaANTone	Benz[a]anthracène-7,12-dione
BaFLUone	Benzo[a]fluorénone
BANTone	Benzanthrone
BaP	Benzo[a]pyrène
BASIAS	Base de données des Anciens Sites Industriels et Activités de Services
BASOL	Base de données sur les sites et sols pollués ou potentiellement pollués appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif
BbF	Benzo[b]fluoranthène
BcdPYRone	Benzo[cd]pyrenone
BET	Méthode de Brunauer, Emmett et Teller
BgP	Benzo[g,h,i]pérylène

BkF	Benzo[k]fluoranthène
BTEX	Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylène
C	Atome de Carbone
C/N	Rapport Carbone sur Azote
CA	Charbon Actif
Ca ²⁺	Ion calcium
CaCl ₂	Chlorure de calcium
C _{AH}	Concentration d'Acide Humique en solution
CAP	Composés Aromatiques Polycycliques
CAP-N	Composés Aromatiques Polycycliques Nitrés
CAP-O	Composés Aromatiques Polycycliques Oxygénés
CAP-S	Composés Aromatiques Polycycliques Soufrés
C _{cal}	Concentration de chlorure de calcium en solution
CdefPHE	4H-cyclopenta[def] phenanthren-4-one
C _e	Concentration d'un composé dans la matrice liquide à l'équilibre de sorption
CEC	Capacité d'Échange Cationique
CHC	Chlorinated Hydrocarbons (hydrocarbures chlorés)
CHR	Chrysène
CITEPA	Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique
Cl ⁻	Ion chlorure
cm	Centimètre
cm ³	Centimètre cube
cmol ⁺	Centimole de charge positive
COT	Carbone Organique Total
D.I	Diamètre Interne
DBFUR	Dibenzofurane
DhA	Dibenzo[a,h]anthracène
ECHA	European CHemicals Agency (agence européenne des produits chimiques)
EFSA	European Food Safety Authority (autorité européenne de sécurité des aliments)
FLA	Fluoranthène
FLU	Fluorène
FLUone	9H-fluorénone
f _{oc}	Fraction massique du Carbone Organique

g	Gramme
GC-MS	Gas Chromatography–Mass Spectrometry (chromatographie gazeuse couplée spectromètre de masse)
h	Heure
H	Atome d'hydrogène
H ₂ O	Eau
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène
H ₃ O ⁺	Ion hydronium
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HAP-N	Hétérocycliques Aromatiques Polycycliques Nitrés
HAP-O	Hétérocycliques Aromatiques Polycycliques Oxygénés
HAP-S	Hétérocycliques Aromatiques Polycycliques Soufrés
HF	Fluorure d'hydrogène
HO ⁻	Ion hydroxyde
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography (Chromatographie en phase liquide à haute performance)
IARC	International Agency for Research on Cancer (agence internationale de recherche sur le cancer)
IcP	Indéno[1,2,3-cd]pyrène
ICPE	Installations Classées pour la Protection de l'Environnement
IED	Industrial Emissions Directive (directive sur les émissions industriels)
Ineris	Institut National de l'Environnement industriel et des RISques
IPCS	International Program on Chemical Safety (programme international sur la sécurité chimique)
I _x	Intensité de fluorescence de la solution x
j	Jours
K ⁺	Ion potassium
k ₁	Constante de vitesse pour le modèle de pseudo premier ordre
k ₂	Constante de vitesse pour le modèle de pseudo second ordre
KCl	Chlorure de potassium
K _D	Coefficient de Distribution pour le modèle linéaire de sorption
K _{DOC}	Coefficient de partage pour le Carbone Organique Dissous
K _F	Coefficient de distribution de Freundlich
kg	Kilogramme
kJ	KiloJoule
K _L	Constante de Langmuir
K _{oc}	Coefficient de partage Carbone organique / eau

K _{ow}	Coefficient de partage Octanol / eau
kt	Kilotonne
L	Litre
L/S	Rapport Liquide sur Solide
LD	Limite de Détection
LGRE	Laboratoire Gestion des Risques et Environnement
LIMA	Laboratoire d'Innovation Moléculaire et Applications
ln	Fonction Logarithme naturel
log	Fonction Logarithmique à base 10
LQ	Limite de Quantification
m	mètre
m ²	Mètre Carré
m ³	Mètre cube
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MEDDE	Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie
MetANTone	2-méthylanthracène-9,10-dione
mg	Milligramme
min	Minute
mL	Millilitre
mmol	Mili mole
MOD	Matière Organique Dissoute
mol	Mole
MOS	Matière Organique du Sol
mS	MilliSiemens
MTES/DGPR	Ministère de la Transition Écologique et Solidaire/Direction Générale de la Prévention des Risques
N	Atome d'Azote
n	Constante empirique du modèle de Freundlich
NaN ₃	Azoture de sodium
NAPH	Naphtalène
NAPone	Naphtacene-5,12-dione
nm	Nanomètre
O	Atome d'Oxygène
O ₂	Dioxygène
O ₃	Ozone
OEHA	Office of Environmental Health Hazard Assessment (Bureau d'évaluation des risques pour la santé environnementale)

OMS	World Health Organization (organisation mondiale de la santé)
Pa	Pascal
PERlone	Perinaphténone
pH	Potentiel Hydrogène
PHE	Phénanthrène
POP	Persistent Organic Pollutants (polluants organiques persistants)
PTFE	PolyTétraFluoroEthylène
P _v	Pression partielle de la Vapeur
PYR	Pyrène
q _e	Concentration d'un composé dans la matrice solide à l'équilibre de sorption
q _m	Capacité maximale de sorption d'un composé dans la matrice solide
q _t	Concentration d'un composé dans la matrice solide à un temps t
R	Constante des gaz parfaits
R ²	Coefficient de détermination
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (institut national de la santé publique et de l'environnement)
s	Seconde
S/B	Rapport Signal sur Bruit
SiO ₂	Dioxyde de Silicium
SIS	Secteurs d'Information sur les Sols
SO ₄ ²⁻	Ion sulfate
S _w	Solubilité dans l'eau
t	Tonne
T	Température
TEAOH	Tetraethylammonium hydroxide (Hydroxyde de tétraéthylammonium)
TM CAP	Flacon témoin composé sans terre
TM terre	Flacon témoin terre sans composé
t _R	Temps de Rétention
u.a	Unité Arbitraire
UFG	Usine de Fabrication de Gaz
US EPA	United States Environmental Protection Agency (agence de protection de l'environnement des États-Unis)
UV	Ultraviolet
V _{moy}	Volume moyen de solution injectée dans la colonne
V _p	Volume poreux du sol dans la colonne

VTR	Valeurs Toxicologiques de Référence
W	Watt
ΔH	Enthalpie de changement d'état
ΔS	Entropie de changement d'état
λ	Longueur d'onde

Introduction générale

Dans les pays à forte tradition industrielle, on recense de nombreux sites pollués par **des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)**. Les HAP sont d'un grand intérêt lors d'études de risque puisque certains ont des effets **toxiques** sur l'Homme et l'Environnement (par exemple, des effets systémiques ou cancérogènes). En Europe, les HAP sont définis comme des Polluants Organiques Persistants (POP) au titre de la réglementation sur les Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) et à ce titre, ils font l'objet d'un suivi dans l'environnement pour la protection des écosystèmes (Barron et Holder, 2003). L'US EPA (US Environmental Protection Agency) a, quant-à-elle, listé un ensemble de 16 HAP comme polluants prioritaires. Mais ces 16 HAP prioritaires ne sont pas les seuls contaminants présents sur les sites pollués et d'autres familles de Composés Aromatiques Polycycliques (CAP) peuvent aussi contribuer à l'impact et donc au risque pour l'Homme et l'Environnement, comme les CAP alkylés et les CAP contenant des hétéroatomes tels que l'azote (CAP-N) et l'oxygène (CAP-O) (Bandowe *et al.*, 2014, 2018 ; Boulangé, 2017 ; Du *et al.*, 2018 ; Krzyszcak et Czech, 2021 ; Lundstedt *et al.*, 2014 ; Saber *et al.*, 2021 ; Yadav et Devi, 2021). Parmi tous ces composés, les **CAP oxygénés (CAP-O)** constituent l'une des familles de contaminants pour laquelle l'intérêt est grandissant, ne bénéficiant de connaissances scientifiques suffisamment établies à ce jour. Leur étude apparaît pertinente car :

- ❖ Les CAP-O sont **initialement présents** au même titre que les HAP dans les sources de pollution (goudron de houille, créosote, *etc.*).
- ❖ Ils font également partie des **produits de transformation intermédiaires voire finaux** issus des processus chimiques et biologiques de dégradation des HAP traditionnellement suivis. Ils peuvent donc se former et s'accumuler lorsque les HAP sont dégradés, aussi bien en contexte d'atténuation naturelle, que lors de traitements de remédiation,
- ❖ Les CAP oxygénés sont **plus polaires** que les 16 HAP de l'US EPA. Ils sont ainsi plus solubles dans l'eau, donc potentiellement **plus mobiles** dans les sols et pourraient de ce fait présenter un risque actuellement non identifié pour l'Homme et l'Environnement (ressources en eau en particulier) (Biache *et al.*, 2011 ; Cochran *et al.*, 2012 ; Krzyszcak et Czech, 2021 ; Saber *et al.*, 2021 ; Witter et Nguyen, 2016),
- ❖ Les rares données de la littérature concernant leur toxicité et leur écotoxicité fournissent un faisceau d'indices montrant que certains d'entre eux seraient sinon **plus toxiques, au moins aussi toxiques que les 16 HAP US EPA** (Idowu *et al.*, 2019 ; Krzyszcak et Czech, 2021 ; McCarrick *et al.*, 2019) .

Actuellement, lors de la caractérisation d'un site potentiellement pollué ou lors de suivis réglementaires de la qualité des eaux souterraines, **seuls les 16 HAP US EPA sont considérés** (Keith, 2015). Cette liste de 16 HAP est en effet utilisée dans le cadre des études environnementales pour représenter les molécules HAP apolaires et hydrophobes. Cependant, ces 16 HAP ne sont pas les seuls composés aromatiques présents sur ces sites et ne peuvent pas être considérés comme seuls traceurs de l'ensemble des composés présents. Les études antérieures ont en effet montré que le potentiel toxique d'un site est sous-estimé en ne prenant en compte que ces 16 HAP (Achten et Andersson, 2015 ; Durant *et al.*, 1996 ; Idowu *et al.*, 2019 ; Lemieux *et al.*, 2008 ; Lundstedt *et al.*, 2007 ; Xue et Warshawsky, 2005). Les risques associés aux CAP-O ne sont notamment pas pris en compte, parce que ces composés ne sont pas très bien connus d'un point de vue scientifique (comportement dans les sols et les eaux souterraines, toxicité pour l'Homme et l'environnement) et technique (analyses en routine non disponibles commercialement sur ce type de composés) (Krzyszcak et Czech, 2021 ; Saber *et al.*, 2021). En ne suivant que les HAP, le potentiel de risque d'un site peut donc être mésestimé, c'est pourquoi il semble **indispensable d'acquérir des connaissances scientifiques solides sur l'émission et le transfert des CAP oxygénés dans les sols et leur possible transfert vers les eaux souterraines**, ainsi que leur toxicité vis-à-vis de l'Homme et de l'environnement. L'objectif est de savoir si ces composés doivent être inclus

dans les diagnostics et programmes de surveillance des sites contaminés par des HAP (Du *et al.*, 2018 ; Idowu *et al.*, 2019 ; McCarrick *et al.*, 2019 ; Saber *et al.*, 2021).

Afin de mettre en évidence cette problématique liée à la présence des CAP-O dans l'environnement, deux précédents projets financés en partie par l'ADEME (PACMAN et MEMOTRACES) ont été réalisés, le premier (PACMAN), au cours de la période d'octobre 2011 à mars 2014 et le second (MEMOTRACES), entre décembre 2013 et mai 2017. Ces deux projets ont concerné l'étude du devenir des composés aromatiques polycycliques (CAP) et en particulier les composés aromatiques polycycliques oxygénés (CAP-O), sur des sites et sols potentiellement pollués par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Le projet PACMAN a été effectué sur deux sites sélectionnés, une ancienne usine à gaz dont la pollution était supposée être confinée dans la zone non saturée et une ancienne cokerie dont la pollution était supposée atteindre l'eau souterraine. Le projet MEMOTRACES, quant-à-lui, visait à produire des premiers éléments scientifiques sur le comportement des CAP-O dans les sols contaminés par des HAP. Il a porté sur l'évaluation de l'émission et du transfert des CAP-O dans les sols contaminés et ce, à deux échelles :

- ❖ En laboratoire : en batch et en colonne en conditions saturées.
- ❖ En conditions réelles, en colonne lysimétrique (conditions non saturées) et sur site atelier.

Ainsi, le projet PACMAN a permis de vérifier certaines hypothèses précédemment citées concernant le risque potentiel associé aux CAP-O, à savoir que :

- ❖ Les CAP-O se retrouvent toujours dans les sols de sites pollués par des HAP.
- ❖ Certaines méthodes de traitements chimiques et biologiques utilisées dans le cadre de procédés de remédiation des HAP, conduisent à l'enrichissement des sites en certains CAP-O.
- ❖ Les CAP-O sont préférentiellement relargués dans l'eau par rapport aux HAP. Ils sont plus polaires et donc plus solubles dans l'eau.

Les hypothèses émises lors du projet PACMAN ont été validées au cours du second projet MEMOTRACES. En effet, les différentes expériences menées en laboratoire, en conditions saturées (batch et colonne), ainsi que celles réalisées en conditions non saturées (colonne lysimétrique), sur une terre contaminée par des HAP, confirment le relargage préférentiel des 11 CAP-O étudiés par rapport aux 16 HAP US EPA, dans les eaux. De plus, les expériences menées sur le site atelier ont permis d'apporter des premiers éléments concernant les voies de transfert des CAP-O dans les eaux. Les composés ont été mesurés en majorité dans la fraction dissoute vraie, tandis que les HAP étaient présents dans les fractions colloïdale et particulaire des eaux souterraines.

Si les précédentes études sur les CAP-O se sont focalisées sur des sites pollués, il est également nécessaire d'étudier et de comparer les comportements des HAP et des CAP-O dans les sols non contaminés et les eaux souterraines, afin de limiter l'étendue de ce type de pollution au sein du milieu souterrain et de prendre en compte tous les risques associés. Par conséquent, cette thèse, financée par l'ADEME et l'Ineris et qui s'inscrit dans la continuité des deux projets précédents, vise à mieux comprendre les mécanismes contrôlant le transfert des CAP-O dans les sols non contaminés et les eaux souterraines, notamment à travers une comparaison de comportement entre les CAP-O d'une part et les HAP d'autre part, en fonction des paramètres physico-chimiques influençant le transfert de ces derniers. En effet, dans le cas de sites et sols pollués, la diffusion d'une pollution dans l'environnement a lieu en deux étapes : tout d'abord un **relargage** (ou une émission) à partir d'une source de pollution (ce qui a été étudié principalement dans le cadre du projet MEMOTRACES) et le **transfert** de cette pollution, en zone non saturée puis en zone saturée (ce qui est étudié dans le cadre de cette thèse). La persistance des CAP-O dans l'environnement sera également étudiée, par

l'évaluation de techniques prometteuses de décontamination d'eaux polluées par ces composés, afin de mettre en valeur pour la première fois, le potentiel de méthodes émergentes plus respectueuses de l'environnement, étudiées au cours des dernières années.

L'ensemble de ce travail a été réalisé au sein de deux laboratoires mulhousiens, le LGRE et le LIMA, ainsi qu'à l'Ineris sur le site d'Aix en Provence et est décrit dans un manuscrit composé de quatre parties.

Premièrement, une étude bibliographique composée de deux parties, situe le contexte, les enjeux et la problématique de la thèse. La première partie présente les molécules HAP et CAP-O étudiées dans le cadre de cette thèse ainsi que l'état des connaissances dans le domaine de leurs comportements dans le sol, pour les HAP notamment. En effet, les données relatives aux CAP-O sont rares. Les techniques d'étude utilisées dans le cadre de telles expériences sont également présentées. La deuxième partie détaille les technologies utilisées dans la remédiation et le traitement des sites et des sols pollués par des HAP à l'échelle du terrain, ainsi que les nouvelles méthodes en cours d'étude à l'échelle du laboratoire, à potentiel intéressant.

Le deuxième chapitre est dédié aux matériels utilisés et aux méthodes développées dans le cadre de cette thèse. Ainsi, les propriétés physico-chimiques des sols et des adsorbants utilisés sont présentées en détail. Les méthodes analytiques pour la mesure des concentrations des HAP et des CAP-O en solution et pour le tracé des cinétiques et des isothermes de sorption dans les différentes conditions expérimentales, sont décrites.

Dans un troisième chapitre, une étude complète est réalisée sur la sorption des composés seuls en solution, sur des terres non contaminées. Elle est axée principalement sur l'étude des cinétiques et des isothermes de sorption des CAP dans les différentes conditions expérimentales, en conditions statiques. Une étape de modélisation afin de simuler les données obtenues est également réalisée en utilisant les modèles de premier et second ordre pour les données cinétiques et les modèles de sorption linéaire, de Freundlich et de Langmuir pour les isothermes de sorption. Une étude de la sorption en conditions dynamiques à écoulement interrompu a également été menée. La méthodologie a été de comparer le comportement des CAP-O avec celui des HAP, en fonction des paramètres expérimentaux.

Dans un dernier chapitre, des **études exploratoires** portant sur le piégeage des CAP-O dans des matrices poreuses sont présentées. La sorption de composés seuls en solution sur deux charbons actifs et une zéolithe est étudiée. Puis une étude de sorption compétitive est réalisée entre un HAP et un CAP-O sur un des charbons actifs. Elle est comparée aux résultats de sorption du composé seul dans le but de déterminer l'influence d'un mélange sur la quantité piégée dans le charbon actif. Ce chapitre sert à mettre en valeur le potentiel de ces matrices pour le piégeage des CAP-O présents en solution, l'objectif final étant de développer à long terme, une méthode efficace de décontamination d'eaux naturelles polluées.

Le manuscrit se termine par les conclusions et des perspectives sont proposées.

Chapitre I. Synthèse bibliographique

1. Les sols

Le sol est un système complexe et hétérogène contenant des particules minérales, de la matière organique, de l'eau, de l'air ainsi que des micro-organismes (Liu *et al.*, 2019 ; Semple *et al.*, 2003) schématisé sur la Figure I-1. Cependant, d'un point de vue physique, le sol est un milieu poreux multiphasique, composé des trois phases suivantes (Bandowe *et al.*, 2018 ; Huang *et al.*, 2003 ; Semple *et al.*, 2003 ; Vessigaud, 2007) :

- ❖ La phase solide : elle est représentée par les particules du sol telles que les argiles, limons, sables et graviers, définissant la texture du sol. Cette phase est composée d'une phase minérale et de matière organique. Le pourcentage en matière organique est maximal dans l'horizon organique (Figure I-1) proche de la surface et diminue avec la profondeur, alors que le pourcentage de phase minérale augmente avec la profondeur.

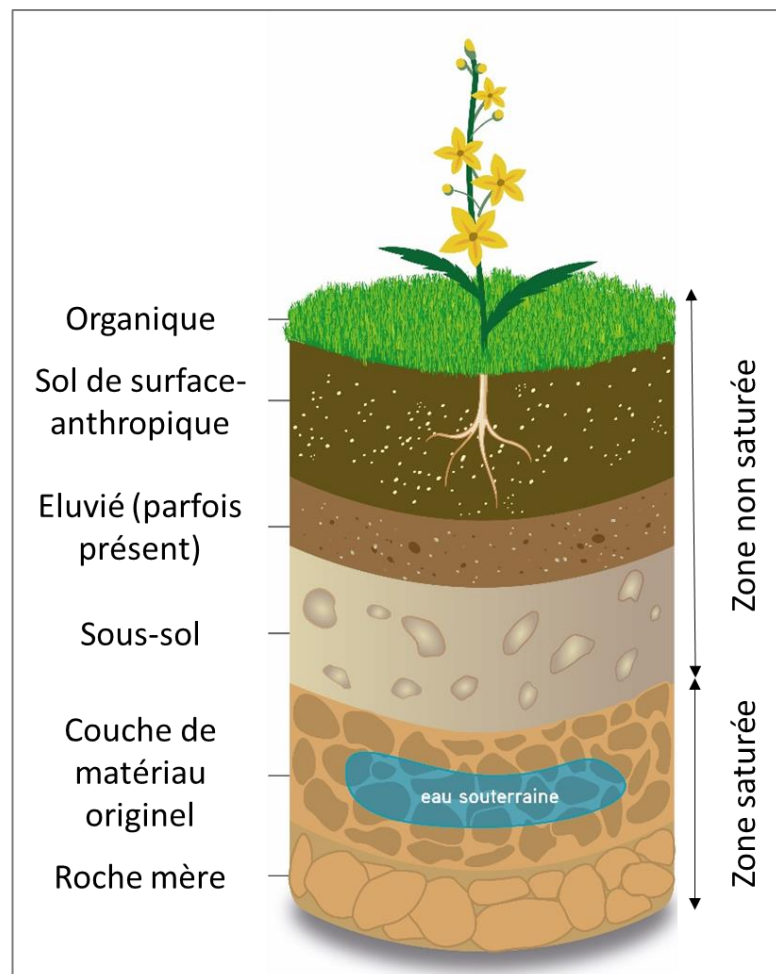


Figure I-1. Profil et horizons du sol (Alletto, 2021)

- ❖ La phase liquide : elle est majoritairement constituée d'eau et circule dans la partie poreuse de la matrice du sol. Généralement la teneur en eau augmente avec la profondeur. En effet, dans les premiers horizons du sol, se situe une zone non saturée en eau (les pores sont remplis par un mélange d'air et d'eau) tandis que dans les horizons plus profonds se situe une zone saturée en eau. La zone saturée peut fluctuer entre 30-50 cm dépendant du niveau de profondeur de la nappe et ayant donc des conséquences sur la migration des polluants.

Cette phase liquide joue un rôle important dans le relargage et le transfert des polluants dans le sol. Les polluants hydrophobes auront plus d'affinité pour la matrice solide du sol alors que les polluants polaires, plus solubles dans l'eau pourront être plus mobiles et donc transportés par les eaux souterraines. Un changement de l'une des propriétés de la phase liquide du sol (pH, composition, température...) peut affecter le devenir des polluants.

- ❖ La phase gazeuse : elle est constituée de l'air piégé dans l'espace poral du sol. Dans la zone non saturée, l'espace poral est rempli d'air et d'eau, alors que dans la zone saturée, les pores sont remplis d'eau. La composition de la phase gazeuse du sol diffère de la composition de l'air atmosphérique avec lequel elle est en contact en raison des divers processus consommateurs et producteurs de gaz ayant lieu dans le sol. En effet, les microorganismes sont des producteurs de dioxyde de carbone et des consommateurs d'oxygène. La composition de la phase gazeuse du sol est donc en constante modification.

2. La pollution des sols

La pollution de l'environnement est généralement définie comme l'introduction de contaminants (quel que soit leur type) ayant le potentiel d'altérer son état naturel et qui présentent des effets toxiques pour l'être humain ou l'écosystème (Salomon, 2019).

Parmi les causes d'une pollution, les activités humaines sont généralement à l'origine d'une contamination impactant le sol, l'eau et l'air. La concentration des substances toxiques dans l'environnement est liée à l'utilisation de pesticides et d'engrais par l'agriculture, la construction, les rejets accidentels des industries, la production d'énergie, etc. Avec la croissance annuelle d'individus, la contribution des sources anthropiques à la pollution, est toujours en augmentation.

Néanmoins, dans le domaine des sites et sols pollués, la dissémination d'une pollution dans le sol se fait à partir d'une **zone source**. Ces zones peuvent avoir un impact sur l'utilisation du sol à plus ou moins grande échelle, dépendant du devenir (relargage, mobilité, dégradation) et de la toxicité des contaminants dans le milieu. Selon les propriétés physico-chimiques des contaminants qui la composent, une pollution peut avoir la capacité de créer des **zones diffuses** autour de la zone source (Calvet *et al.*, 2005). Ces zones servent à la définition du volume de la pollution dans un sol et constituent un paramètre clé dans la gestion du site.

2.1. Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués en France

La **politique de gestion des sites et sols pollués** s'est d'abord fondée sur un important travail de recensement qui a abouti au début des années 1990, à la création de la première base de données des sites potentiellement pollués : **BASIAS** (Base de données des Anciens Sites Industriels et Activités de Services) (BASIAS, 2020).

Suivant les avancées des autres pays dans ce domaine, la politique de réhabilitation et de traitement des sites s'est orientée à la fin des années 1990 vers une politique de gestion des risques sanitaires et environnementaux en fonction de l'usage des milieux. Elle s'est traduite en 2007 par l'élaboration de la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués, qui a été actualisée en 2017. S'appuyant sur l'examen et la gestion du risque sanitaire envers les populations plus que sur des niveaux prédéfinis de pollution des sols, cette politique a conduit les pouvoirs publics à communiquer sur les actions de réhabilitations entreprises (BASOL, base de données sur les sites et sols pollués ou potentiellement pollués appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif) (BASOL, 2019), mais aussi à fixer des usages des sols compatibles avec les pollutions résiduelles après traitement du site ou, si nécessaire, à établir des interdictions ou des restrictions d'usage en cas d'incompatibilité.

Les sites concernés peuvent relever ou non de la réglementation des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE). S'agissant des activités existantes, la politique de gestion des risques en fonction de l'usage ne signifie toutefois pas un droit de polluer. Le principe de prévention des pollutions et de surveillance de l'environnement autour des installations classées fait bien entendu partie intégrante de la politique de gestion des sites et sols pollués. En cas d'apparition de pollution des sols en cours d'exploitation, le principe de réparation est également retenu dans un objectif de rétablissement de l'état des sols suivant la situation antérieure. Par ailleurs, les installations relevant de la directive 2010/75/UE relative aux émissions industrielles, dite directive IED, ont l'obligation d'élaborer un rapport de base qui décrit un état initial des sols. Pour chaque installation concernée il définit les conditions de remise en état lors de la cessation d'activité.

La méthodologie repose sur plusieurs outils de gestion (schéma conceptuel, interprétation de l'état des milieux, plan de gestion, etc.). Elle préconise de les développer selon un processus évolutif d'acquisition de données et d'élaboration des résultats. L'identification de l'origine et de l'étendue des pollutions doit être fondée sur des diagnostics et des analyses fiables. La mesure directe dans les milieux d'exposition est ainsi à privilégier aux études de modélisation.

Par ailleurs, la gestion des sites et sols pollués impose de conserver la mémoire des pollutions. Outre les bases de données BASIAS et BASOL citées précédemment, en 2014, la loi ALUR (*LOI n° 2014-366 du 24 mars 2014 pour l'accès au logement et un urbanisme rénové (1)*) a permis de franchir une nouvelle étape dans la connaissance des pollutions des sols par la création des SIS (Secteurs d'Information sur les Sols) permettant un meilleur accès à l'information des terrains sur lesquels l'État a une connaissance de la pollution.

2.2. Polluants organiques persistants

Les polluants Organiques Persistants (POP), qui résultent de rejets dans l'environnement par des activités humaines depuis plusieurs dizaines, font partie des contaminants responsables de la pollution des sols. Les POP recouvrent un ensemble de substances chimiques qui possèdent quatre propriétés explicitées par la convention de Stockholm : ils sont persistants, toxiques, mobiles et bioaccumulables. Cette pollution des écosystèmes et des organismes vivants entraîne une exposition à long terme de nombreux systèmes et des êtres vivants (Convention de Stockholm, 2001).

De nombreux POP sont souvent détectés sur un même site. Leur présence peut engendrer un risque réel ou potentiel pour l'environnement et la santé humaine en fonction des propriétés associées à chaque famille de composés. La Figure I-2 présente le poids global de sept familles de polluants identifiées dans les sols et dans les eaux souterraines de sites pollués à la mi-2018 en France. Comme indiqué sur cette figure, la majorité des pollutions dans ces milieux correspond, aux hydrocarbures chlorés et aux Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), puisqu'ils représentent respectivement 59 et 56% des pollutions dans les sols et les eaux souterraines. Les autres composés tels que les cyanures et les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène) correspondent chacun à moins de 10% des pollutions des sites.

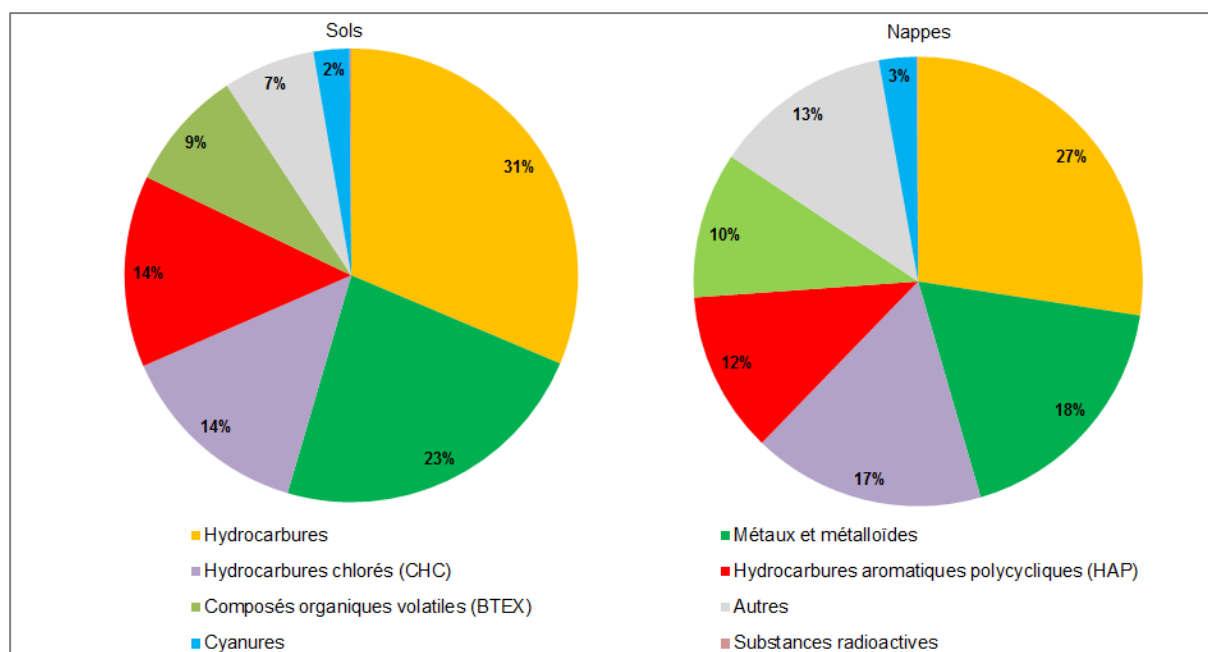


Figure I-2. Poids global de sept familles de polluants identifiées dans les sols ou les nappes à la mi-2018 en France. Source: MTES/DGPR, BASOL juillet 2018

3. Les composés aromatiques polycycliques (CAP) dans l'environnement

3.1. Définition

Parmi les POP, les composés aromatiques polycycliques (CAP) sont très fréquemment présents sur les sites pollués. Ils regroupent une large gamme de composés aromatiques et comprennent notamment les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les CAP contenant un ou plusieurs hétéroatomes (CAP polaires) et les CAP alkylés. D'une manière générale, les termes CAP-N, CAP-S et CAP-O sont utilisés pour des CAP qui contiennent **quelque part** au sein de leur structure moléculaire respectivement un ou plusieurs atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène (Andersson et Achten, 2015).

Les CAP **hétérocycliques** sont des composés comportant un ou plusieurs atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène dans le noyau aromatique, **substituant donc un atome de carbone**. Il existe ainsi plusieurs groupes de composés, dépendant de l'hétéroatome (Andersson et Achten 2015) :

- ❖ Les HAP-N sont des hétérocycles aromatiques polycycliques nitrés, comme par exemple l'indole ou l'acridine (notons que le H de HAP signifie hétérocycle et non hydrocarbure ici)
- ❖ Les HAP-S sont des hétérocycles aromatiques polycycliques soufrés, comme par exemple le dibenzothiophène
- ❖ Les HAP-O sont des hétérocycles aromatiques polycycliques oxygénés, comme par exemple le benzonaphthofurane

Les HAP dans lesquels un atome **d'hydrogène** est substitué par un groupe fonctionnel hydroxyle sont les hydroxy-HAP, ceux pour lesquels un atome **d'hydrogène** est substitué par un groupe fonctionnel carbonyle sont les oxy-HAP, ceux pour lesquels un atome **d'hydrogène** est substitué par un groupe fonctionnel nitro sont les nitro-HAP, ceux pour lesquels un atome **d'hydrogène** est substitué par un groupe fonctionnel amine sont les amino-HAP, etc.

Parmi les CAP polaires, nous pouvons noter les oxy-HAP, les hydroxy-HAP, les nitro-HAP et les CAP hétérocycliques contenant de l'azote (HAP-N) (Lundstedt *et al.*, 2014).

Dans cette famille de CAP, les HAP qui sont constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène, représentent la fraction la plus connue. 16 HAP ont été classés comme polluants prioritaires par l'agence environnementale américaine (US-EPA) dès 1976 en lien avec les techniques d'analyses, leur occurrence et leurs dangers (Keith et Telliard, 1979). Leurs structures moléculaires sont présentées dans la Figure I-3.

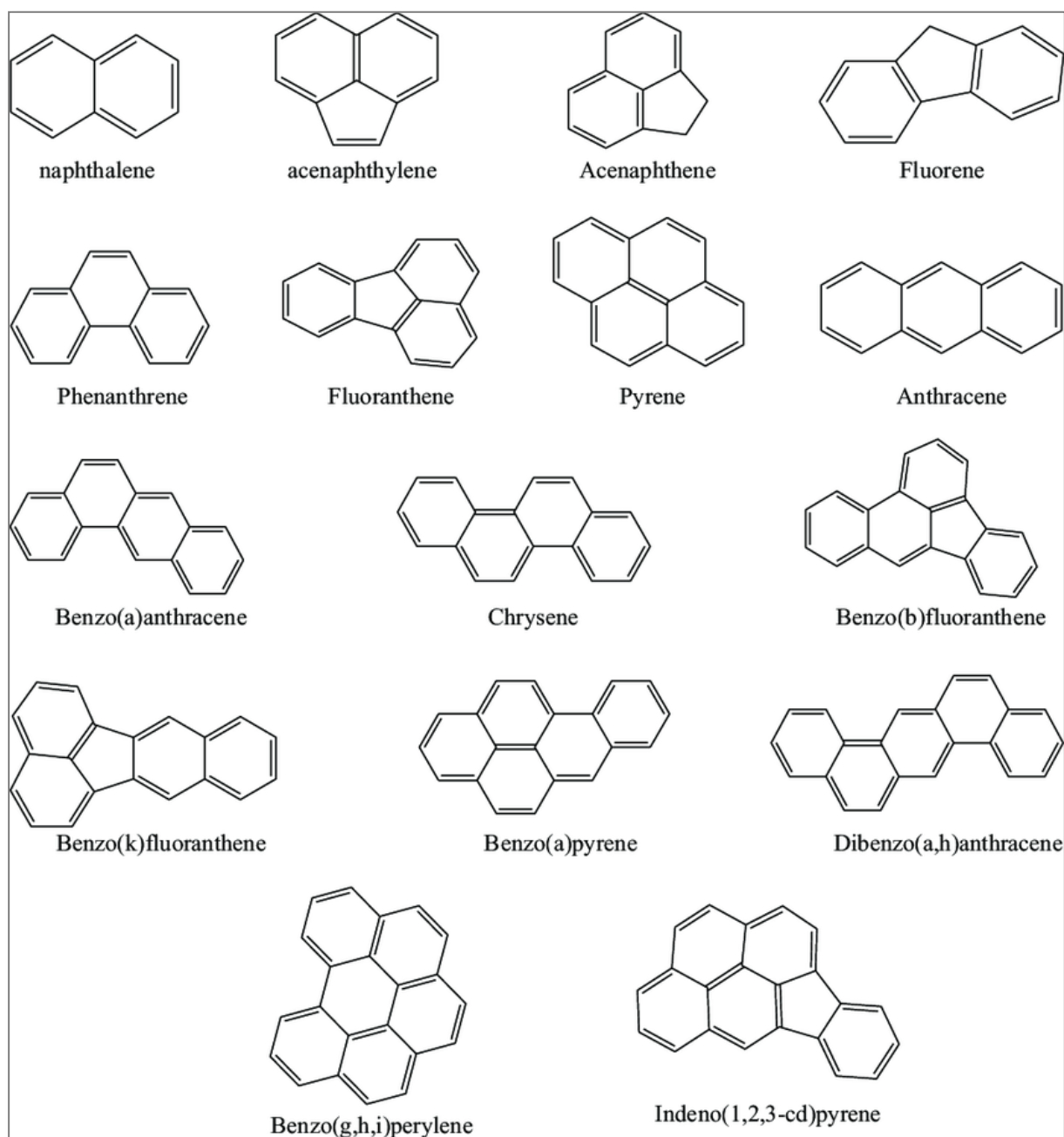


Figure I-3. Les 16 HAP (US-EPA) classés prioritaires (INERIS, 2018)

D'autre part, dans le cadre de cette thèse, 11 molécules de type CAP-O ont été sélectionnées. Ces CAP-O ont été choisis en raison de : i) leur occurrence dans les sols de sites contaminés par des HAP (Arp *et al.*, 2014 ; Lundstedt *et al.*, 2007) et ii) pour couvrir une large gamme de noyaux aromatiques à l'instar des 16 HAP US EPA; ces composés sont présentés dans la Figure I-4. Les expériences réalisées dans le cadre de cette étude ont été concentrées sur quelques HAP et CAP-O (voir chapitre II).

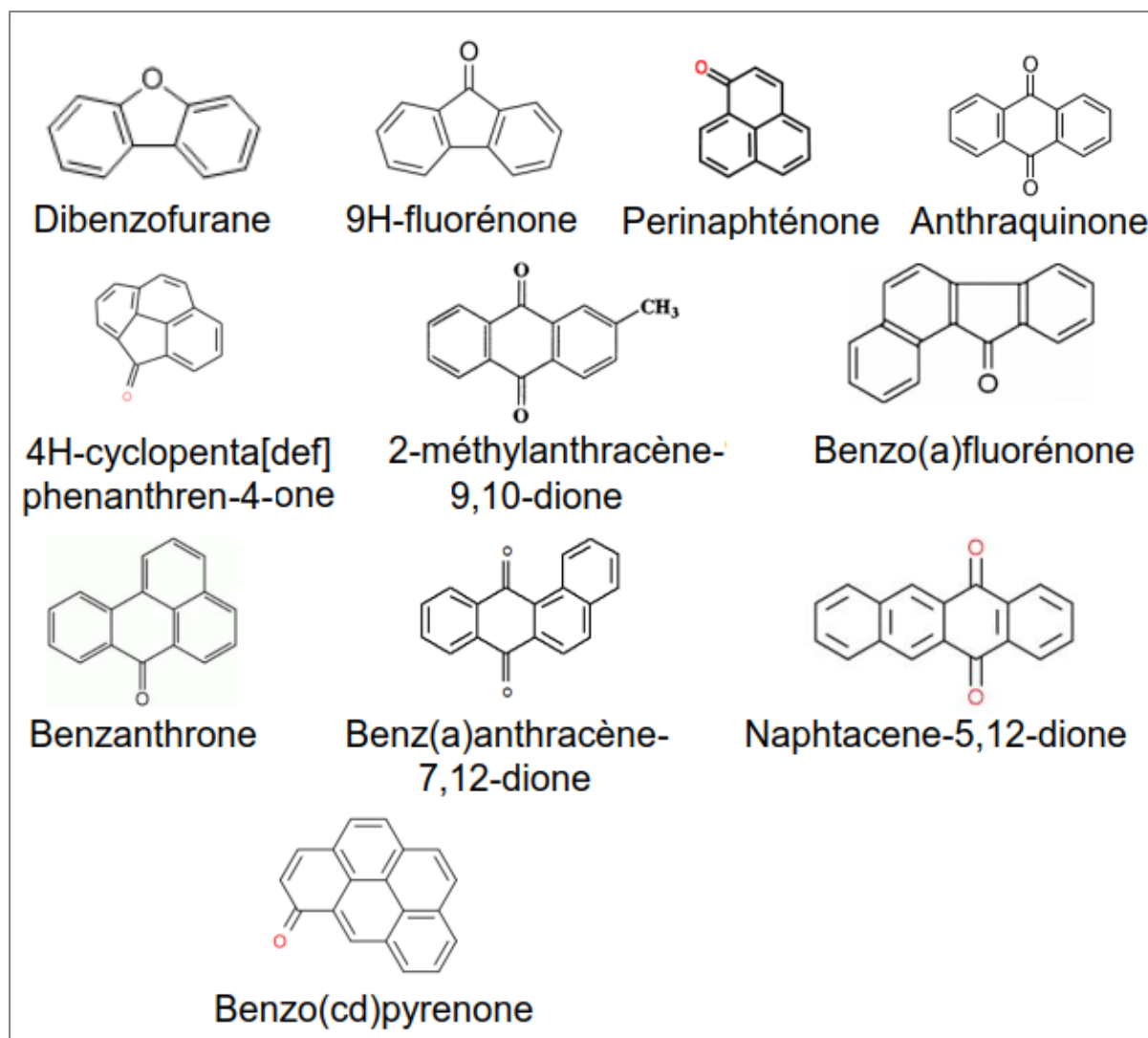


Figure I-4. Les 11 CAP-O étudiés dans le cadre de cette thèse (INERIS, 2018)

3.2. Sources et origines des CAP dans l'environnement

3.2.1. CAP atmosphériques

Les HAP et les CAP-O sont principalement formés lors de la combustion incomplète de combustibles fossiles et de la biomasse (Alves *et al.*, 2017 ; Bandowe *et al.*, 2014 ; Lundstedt *et al.*, 2007 ; Vicente *et al.*, 2016 ; Wei *et al.*, 2015 ; Wilcke, 2000).

Certains CAP sont également des constituants du pétrole brut, des produits pétroliers raffinés et des produits chimiques industriels. Les transports, l'industrie, les centrales électriques, l'incinération des déchets et les activités ménagères (par exemple, la cuisine) sont donc une source majeure de CAP en milieu urbain (Vicente *et al.*, 2016) comme présenté dans la Figure I-5. Depuis 1990, la principale source anthropique des CAP dans l'air est le secteur résidentiel constitué par les activités de chauffage par les combustibles bois et fioul, suivi par le secteur des transports, dont la principale source correspond aux moteurs Diesel. En outre, les déversements accidentels de produits combustibles fossiles (pétrole raffiné, charbon, pétrole) au cours de leur exploration, transport et traitement, constituent aussi une source supplémentaire de CAP dans l'environnement (Idowu *et al.*, 2019).

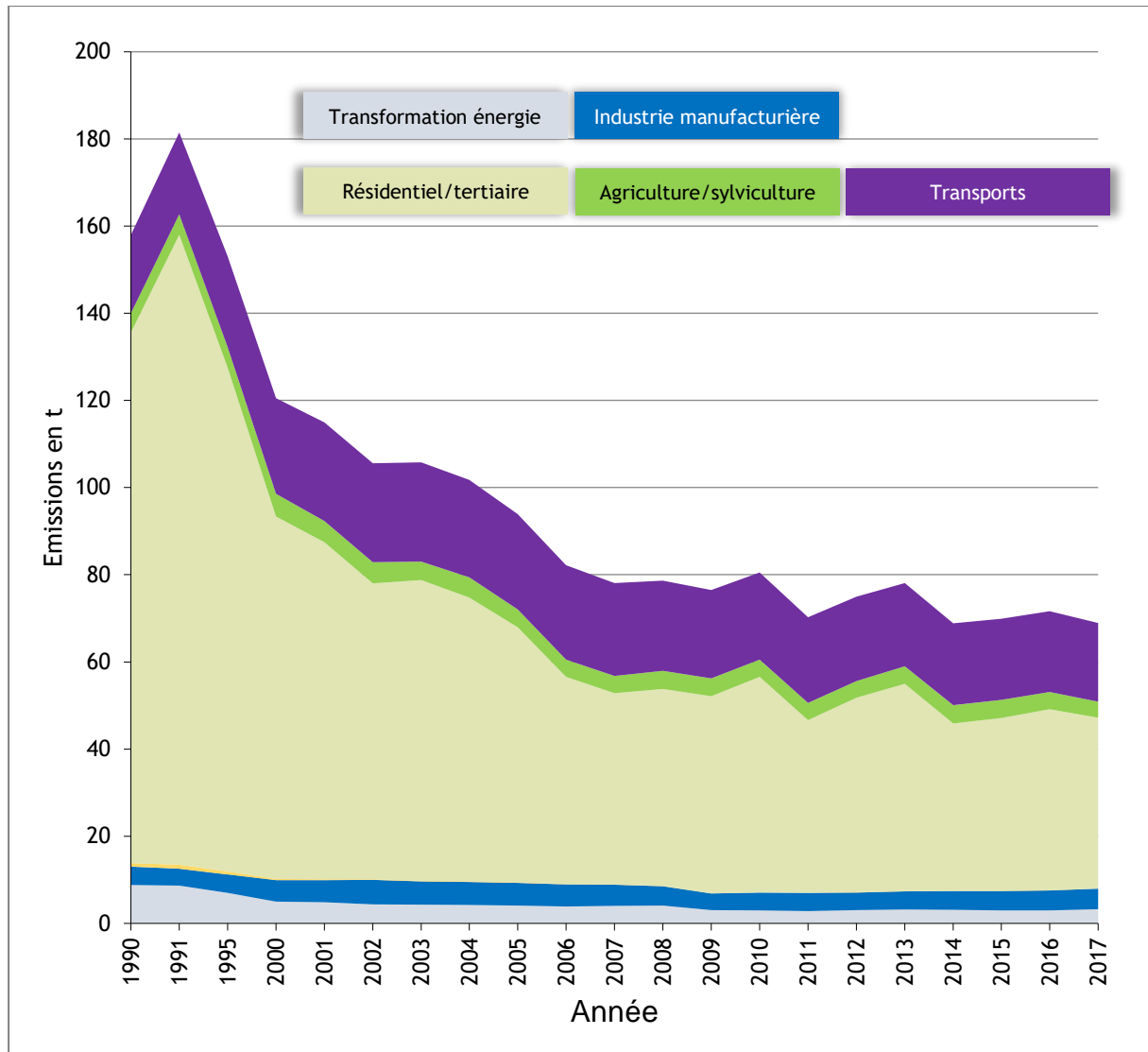


Figure I-5. Origines des émissions atmosphériques en France métropolitaine des 16 HAP réglementés (CITEPA, 2019)

3.2.2. Introduction des CAP atmosphériques dans le sol

La Figure I-6 présente la dispersion et le devenir des CAP atmosphériques dans le sol après leur émission dans l'air. Les CAP émis dans l'air sont déposés à la surface du sol lors de précipitations (Wang *et al.*, 2015), ce qui fait du sol un des principaux réservoirs de stockage des CAP dans l'environnement (Liu *et al.*, 2019 ; Madrid *et al.*, 2019). La sorption irréversible, l'adsorption surfacique, l'accumulation par les plantes, le transfert vers l'eau souterraine et la biodégradation sont les mécanismes de dispersion des CAP atmosphériques dans le sol (Mackay et Mackay, 2006 ; Ren *et al.*, 2018a). Les études réalisées dans ce contexte ont d'ailleurs mis en évidence une relation significative entre les concentrations des CAP dans le sol et dans l'air (Bandowe *et al.*, 2018 ; Besse-Deleaval, 2013 ; Du *et al.*, 2018 ; Kotzias et Brussol, 1999).

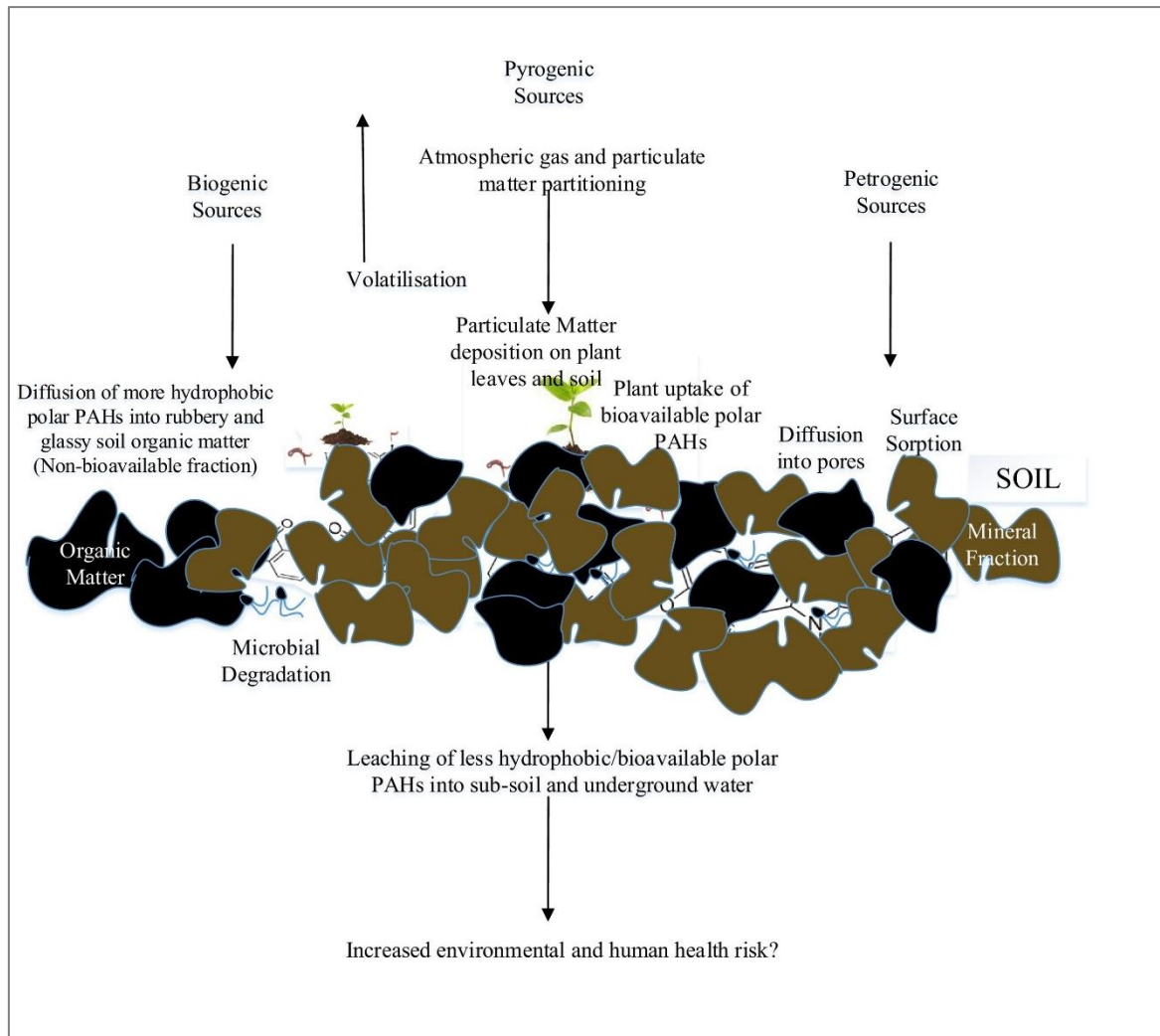


Figure I-6. Introduction des CAP atmosphériques dans le sol (Idowu et al., 2019).

3.2.3. Sources industrielles des CAP dans le sol

Dans le contexte des sites et sols pollués, la voie principale d'introduction des CAP dans le sol résulte majoritairement des actions anthropiques sur les sites de production et d'utilisation de coke et de créosote, tels que les cokeries, les usines à gaz et les usines de traitement de bois (Hansen *et al.*, 2004 ; Madrid *et al.*, 2019 ; Pereira *et al.*, 1987). Ces activités comprennent notamment des processus tels que la pyrolyse des matières organiques à haute température et la combustion des charbons et pétroles (Bandowe *et al.*, 2018 ; Boulangé, 2017 ; Lewis et Richard, 1998 ; Wilcke *et al.*, 2002). Le coke, utilisé comme combustible dans les hauts fourneaux et les fonderies, est produit dans les cokeries, par traitement à haute température de la houille (charbon fossile). Lors de ce processus, plusieurs sous-produits sont formés, tels que des gaz, des goudrons, des phénols, *etc.* Le goudron de houille notamment, est composé de centaines de substances chimiques, dont plusieurs sont considérées comme toxiques, y compris des CAP. Souvent, le déversement et les fuites de goudron lors de son stockage et/ou lors du démantèlement des installations et outils utilisés, provoque l'introduction des HAP par voie directe dans le sol (Collin, 2000), pouvant conduire à des sources étendues de pollution dans les sols (Oosterbaan-Eritzpokhoff, 2000).

Les CAP sont également présents dans les produits lourds issus de l'industrie pétrolière. Des accidents lors du transport de ces produits peuvent être à l'origine de l'émission des CAP dans l'environnement (Madrid *et al.*, 2019).

3.2.4. Production des CAP-O à partir des HAP

En plus de leurs émissions directes provenant des mêmes sources anthropiques que les HAP, les CAP-O sont également formés à partir de la transformation des HAP par réactions photochimiques (en présence de lumière), thermochimiques et par oxydation biologique en présence de composés oxydants comme l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène (Bandowe *et al.*, 2018 ; Idowu *et al.*, 2019 ; Krzyszczyk et Czech, 2021 ; Liu *et al.*, 2021 ; Lundstedt *et al.*, 2007 ; Xu *et al.*, 2018 ; Yadav et Devi, 2021) comme le montre la Figure I-7, qui décrit un mécanisme à deux voies conduisant à la transformation de l'anthracène (HAP) en anthraquinone (CAP-O). De même, Keyte et al. ont travaillé sur l'influence de la concentration de l'ozone sur la transformation des HAP en CAP-O. Ils ont démontré que cette concentration est un paramètre important lors de la formation des CAP-O par les mécanismes suggérés dans la Figure I-7 à partir des HAP à 3 et à 4 cycles aromatiques (Clergé *et al.*, 2019 ; Keyte *et al.*, 2013). Cet exemple représente la prédominance de la formation des quinones comme produit final de la réaction d'oxydation des HAP. De plus, certaines études ont mis en évidence, après plusieurs processus de transformation, la formation des CAP-O dans le sol lors de l'application de techniques de remédiation sur des sites pollués par des HAP (Chibwe *et al.*, 2017 ; Idowu *et al.*, 2019 ; Layshock *et al.*, 2010 ; Lemieux *et al.*, 2008), telles que la bio-remédiation (Bamforth et Singleton, 2005 ; Chibwe *et al.*, 2017 ; Hu *et al.*, 2012 ; Wilcke *et al.*, 2014 ; Wilson et Jones, 1993), la dégradation microbienne (Ghosal *et al.*, 2016), la dégradation chimique par oxydation (Cazaunau, 2009) et la dégradation thermique (Mechati *et al.*, 2004).

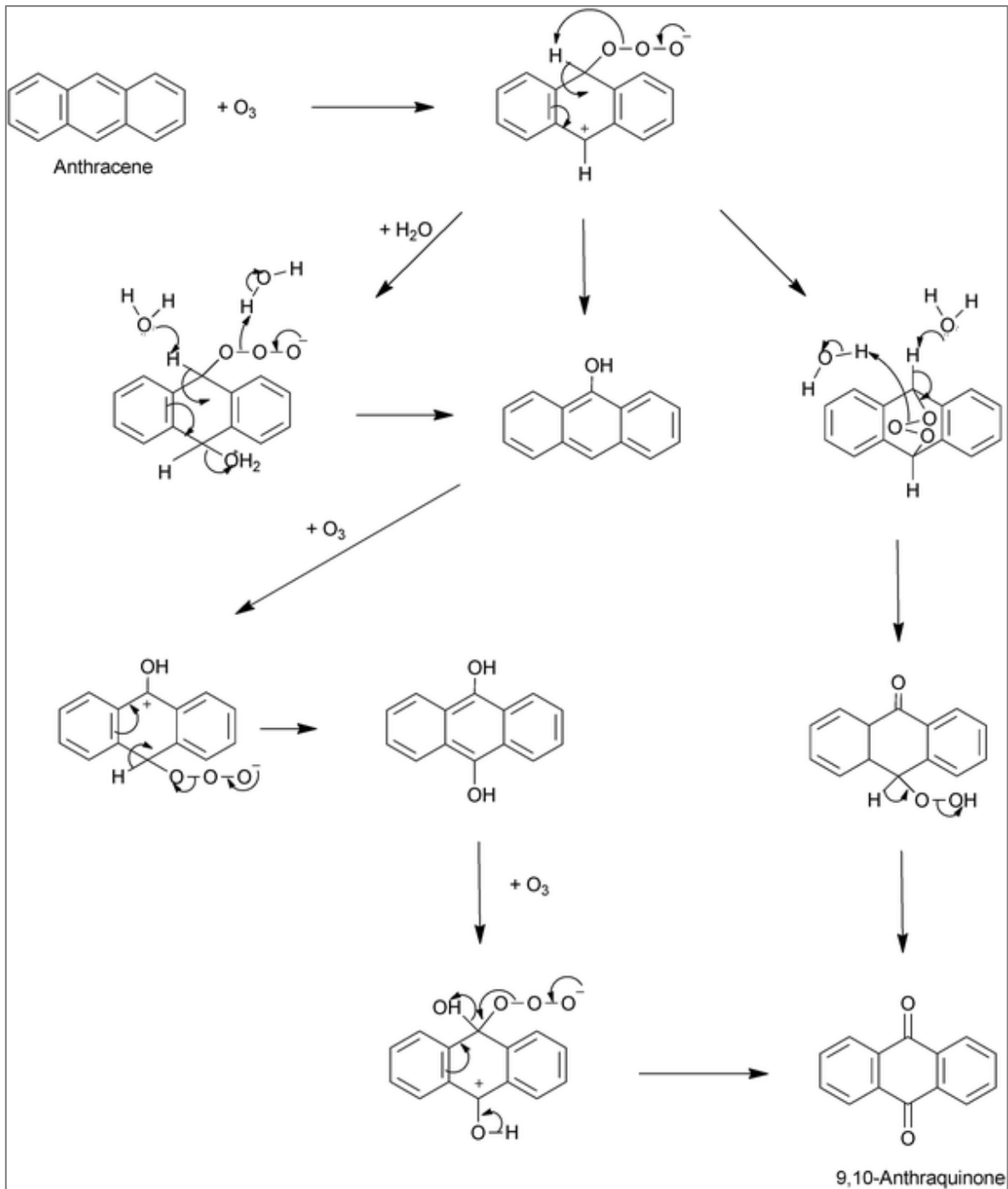


Figure I-7. Mécanisme de la réaction de l'anthracène avec l'ozone pour créer l'antraquinone (Keyte et al., 2013).

3.3. Nomenclature et propriétés des HAP et des CAP-O

Le Tableau I-1 présente les 16 HAP classés par l'US EPA et les 11 CAP-O étudiés, leurs acronymes et quelques propriétés physico-chimiques.

Tableau I-1. Les 16 HAP et 11 CAP-O étudiés (Boulangé, 2017 ; INERIS, 2018 ; Lundstedt et al., 2007)

Composé	Acronyme (nombre de cycles aromatiques)	Formule brute	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	S_w (mg.L ⁻¹) à 25°C	$\log K_{ow}$	$\log K_{oc}$	P_v (Pa) à 25°C
HAP							
Naphtalène	NAPH (2)	C ₁₀ H ₈	128,2	31	337.10 ⁻²	125.10 ⁻²	105.10 ⁻¹
Acénaphtylène	ACY (3)	C ₁₂ H ₈	152,2	161.10 ⁻¹	400.10 ⁻²	51.10 ⁻¹	-
Acénaphène	ACE (3)	C ₁₂ H ₁₀	154,2	39.10 ⁻¹	392.10 ⁻²	46.10 ⁻¹	36.10 ⁻²
Fluorène	FLU (3)	C ₁₃ H ₁₀	166,2	169.10 ⁻²	418.10 ⁻²	77.10 ⁻¹	9.10 ⁻²
Phénanthrène	PHE (3)	C ₁₄ H ₁₀	178,2	115.10 ⁻²	457.10 ⁻²	46.10 ⁻¹	12.10 ⁻¹
Anthracène	ANT (3)	C ₁₄ H ₁₀	178,2	45.10 ⁻³	454.10 ⁻²	51.10 ⁻¹	-
Fluoranthène	FLA (4)	C ₁₆ H ₁₀	202,3	26.10 ⁻²	522.10 ⁻²	53.10 ⁻¹	13.10 ⁻⁴
Pyrène	PYR (4)	C ₁₆ H ₁₀	202,3	135.10 ⁻³	518.10 ⁻²	68.10 ⁻¹	12.10 ⁻³
Benzo[a]anthracène	BaA (4)	C ₁₈ H ₁₂	228,3	11.10 ⁻³	591.10 ⁻²	63.10 ⁻¹	6.10 ⁻⁷
Chrysène	CHR (4)	C ₁₈ H ₁₂	228,3	6.10 ⁻³	591.10 ⁻²	66.10 ⁻¹	84.10 ⁻⁶
Benzo[a]pyrène	BaP (5)	C ₂₀ H ₁₂	252,3	38.10 ⁻⁴	591.10 ⁻²	67.10 ⁻¹	-
Benzo[b]fluoranthène	BbF (5)	C ₂₀ H ₁₂	252,3	15.10 ⁻⁴	580.10 ⁻²	68.10 ⁻¹	-
Benzo[k]fluoranthène	BkF (5)	C ₂₀ H ₁₂	252,3	8.10 ⁻⁴	600.10 ⁻²	65.10 ⁻¹	13.10 ⁻⁸
Indéno[1,2,3-cd]pyrène	IcP (6)	C ₂₂ H ₁₂	276,3	19.10 ⁻⁵	650.10 ⁻²	67.10 ⁻¹	13.10 ⁻⁹
Benzo[g,h,i]pérylène	BgP (6)	C ₂₂ H ₁₂	276,3	26.10 ⁻⁵	650.10 ⁻²	66.10 ⁻¹	-
Dibenzo[a,h]anthracène	DhA (6)	C ₂₂ H ₁₄	278,3	6.10 ⁻⁴	675.10 ⁻²	66.10 ⁻¹	13.10 ⁻⁹

CAP-O							
Dibenzofurane	DBFUR (3)	C ₁₂ H ₈ O	168,2	31.10 ⁻¹	412.10 ⁻²	81.10 ⁻¹	-
9H-fluorénone	FLUone (3)	C ₁₃ H ₈ O	180,2	253.10 ⁻¹	358.10 ⁻²	-	-
Perinaphténone	PERlone (3)	C ₁₃ H ₈ O	180,2	-	-	-	-
4H-cyclopenta[def]phenanthren-4-one	CdefPHE (4)	C ₁₅ H ₈ O	204,2	94.10 ⁻²	414.10 ⁻²	-	-
Anthraquinone	ANTone (3)	C ₁₄ H ₈ O ₂	208,2	135.10 ⁻²	339.10 ⁻²	32.10 ⁻¹	Négligeable
2-méthylanthracène-9,10-dione	MetANTone (3)	C ₁₅ H ₈ O ₂	222,2	12.10 ⁻¹	389.10 ⁻²	-	-
Benzo[a]fluorénone	BaFLUone(4)	C ₁₇ H ₁₀ O	230,2	22.10 ⁻²	473.10 ⁻²	-	-
Benzanthrone	BANTone (4)	C ₁₇ H ₁₀ O	230,2	24.10 ⁻²	481.10 ⁻²	-	-
Benzo[cd]pyrenone	BcdPYRone (5)	C ₁₉ H ₁₂ O	256,3	5.10 ⁻²	531.10 ⁻²	-	-
Benz[a]anthracène-7,12-dione	BaANTone (4)	C ₁₈ H ₁₀ O ₂	258,2	289.10 ⁻³	44.10 ⁻¹	-	-
Naphtacene-5,12-dione	NAPone (4)	C ₁₈ H ₁₀ O ₂	258,2	23.10 ⁻²	452.10 ⁻²	-	-

- ❖ La solubilité (S_w) est la quantité de substance capable de se dissoudre complètement dans l'eau, sans l'apparition d'une seconde phase. Cette propriété est fonction de la température de l'eau, de son pH et de la teneur en autres solutés (Lemière et al., 2001).
- ❖ Le coefficient de partage octanol / eau (K_{ow}) est un paramètre utilisé pour décrire la polarité et l'hydrophobicité d'un polluant organique. C'est le rapport à l'équilibre de la concentration du polluant dans la phase n-octanol sur la concentration du polluant dans l'eau. Le polluant est considéré non polaire ou apolaire si son $\log(K_{ow})$ est supérieur à 4, polaire si son $\log(K_{ow})$ est inférieur à 1,5 et moyennement polaire si son $\log(K_{ow})$ est compris entre ces deux valeurs (BRGM, 2008).
- ❖ Le coefficient de partage carbone organique / eau (K_{OC}) est le rapport entre la quantité du polluant adsorbé par unité de poids de carbone organique et la concentration du composé restant en solution. Ce paramètre est utilisé pour représenter l'affinité du polluant vers la matière organique et sa capacité à être adsorbé sur une matrice solide (BRGM, 2008). Une substance est considérée comme mobile si son $\log(K_{OC})$ est inférieur à 4 et très mobile si son $\log(K_{OC})$ est inférieur à 3 (UBA, 2019).
- ❖ La pression de vapeur (P_v) est la pression partielle de la vapeur d'un polluant présent sous forme liquide ou solide. C'est un paramètre utilisé pour représenter la volatilité d'un polluant. Le polluant est dit non volatil si sa P_v est inférieure à 10 Pa et volatil dans le cas contraire (Lemière et al., 2001).

Les propriétés physico-chimiques des CAP déterminent leur devenir (émission et transfert), dans et entre les différentes phases d'un sol. La différence de propriétés physico-chimiques entre CAP est due au nombre de cycles et aux groupes fonctionnels au sein de leur structure moléculaire (Idowu et al., 2020). La solubilité des HAP dans le milieu aqueux est notable pour le NAPH (31 mg.L⁻¹) mais décroît très rapidement avec le nombre de cycles aromatiques (0,19 µg.L⁻¹ pour IcP). La même évolution est observée pour leur volatilité. La sorption des HAP peut, quant-à-elle, se faire sur divers supports solides et c'est sous cette forme sorbée, que ces composés existent fréquemment dans l'environnement. La solubilité des 11 CAP-O est moyennement supérieure à celle des HAP, variant entre 0,05 et 25,3 mg.L⁻¹ respectivement pour BcdPYRone et FLUone. Leur affinité pour le carbone organique et leur volatilité restent inconnues. Néanmoins, les CAP-O sont généralement caractérisés par un poids moléculaire plus élevé que celui de leurs HAP parents (Walgraeve et al., 2010). De plus, la présence de groupes fonctionnels polaires implique une plus grande solubilité et un $\log K_{ow}$ inférieur à celui des HAP ayant un nombre de cycles aromatiques comparable. Par conséquent, ils ont potentiellement une capacité de mobilité supérieure dans les sols (zones saturée et non saturée) comparée à celle des HAP (Idowu et al., 2020 ; Yadav et Devi, 2021).

3.4. Valeurs toxicologiques de référence des HAP

Suite aux modalités de sélection des substances chimiques et de choix de Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR) pour mener les évaluations des risques sanitaires dans le cadre des études d'impact et de la gestion des sites et sols pollués définies par la Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie (MEDDE), la VTR utilisée doit être publiée dans l'une des 8 bases de données suivantes : **ANSES** (Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation), **US-EPA** (United States – Environmental Protection Agency), **ATSDR** (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), **OMS** (Organisation Mondiale de la Santé)/**IPCS** (International Program on Chemical Safety), **Santé Canada**, **RIVM** (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu. Institut national de la santé publique et de l'environnement), **OEHHA** (Office of Environmental Health Hazard Assessment) ou **EFSA** (European Food Safety Authority).

Le Tableau I-2 montre la classification des 16 HAP US-EPA relative à leurs potentiels cancérigènes, ainsi que leurs valeurs toxicologiques de référence. Les données du Tableau

I-2 correspondent aux valeurs toxicologiques de référence retenues par l'Ineris suivant la modalité de choix VTR de la MEDDE.

Tableau I-2. Classification des 16 HAP US-EPA et leurs valeurs toxicologiques

HAP	Classification IARC	Valeur toxicologique de référence pour la voie inhalation				Valeur toxicologique de référence pour la voie orale			
		Valeur à seuil ($\mu g \cdot m^{-3}$)		Valeur sans seuil ($\mu g \cdot m^{-3}$) ⁻¹		Valeur à seuil ($mg \cdot kg^{-1} \cdot j^{-1}$)		Valeur sans seuil ($mg \cdot kg^{-1} \cdot j^{-1}$) ⁻¹	
NAPH	2B	37	(ANSES, 2013)	$56 \cdot 10^{-7}$	(ANSES, 2013)	$2 \cdot 10^{-2}$	(US EPA, 1998)	$12 \cdot 10^{-2}$	(OEHHA, 2011)
ACY	3	-		$6E \cdot 10^{-7}$	(INERIS, 2019)	-		$1 \cdot 10^{-3}$	(INERIS, 2019)
ACE	-	-			(INERIS, 2019)	$6 \cdot 10^{-2}$	(US EPA, 1990a)	$1 \cdot 10^{-3}$	(INERIS, 2019)
FLU	3	-		$6 \cdot 10^{-7}$	(INERIS, 2019)	$4 \cdot 10^{-2}$	(US EPA, 1990d)	$1 \cdot 10^{-3}$	(INERIS, 2019)
PHE	3	-		$6 \cdot 10^{-7}$	(INERIS, 2019)	$4 \cdot 10^{-2}$	(RIVM, 2001)	$1 \cdot 10^{-3}$	(INERIS, 2019)
ANT	3	-		$6 \cdot 10^{-6}$	(INERIS, 2019)	$3 \cdot 10^{-1}$	(US EPA, 1990b)	$1 \cdot 10^{-2}$	(INERIS, 2019)
FLA	3	-		$6 \cdot 10^{-7}$	(INERIS, 2019)	$4 \cdot 10^{-2}$	(US EPA, 1990c)	$1 \cdot 10^{-3}$	(INERIS, 2019)
PYR	3	-		$6 \cdot 10^{-7}$	(INERIS, 2019)	$3 \cdot 10^{-2}$	(Santé Canada, 2010)	$1 \cdot 10^{-3}$	(INERIS, 2019)
BaA	2B	-		$6 \cdot 10^{-5}$	(INERIS, 2019)	-		$1 \cdot 10^{-1}$	(INERIS, 2019)
CHR	2B	-		$6 \cdot 10^{-6}$	(INERIS, 2019)	-		$1 \cdot 10^{-2}$	(INERIS, 2019)
BaP	1	$2 \cdot 10^{-3}$	(US EPA, 2017)	$6 \cdot 10^{-4}$	(US EPA, 2017)	$3 \cdot 10^{-4}$	(US EPA, 2017)	1	(US EPA, 2017)
BbF	2B	-		$6 \cdot 10^{-5}$	(INERIS, 2019)	-		$1 \cdot 10^{-1}$	(INERIS, 2019)
BkF	2B	-		$6 \cdot 10^{-5}$	(INERIS, 2019)	-		$1 \cdot 10^{-1}$	(INERIS, 2019)
IcP	2B	-		$6 \cdot 10^{-5}$	(INERIS, 2019)	-		$1 \cdot 10^{-1}$	(INERIS, 2019)
BgP	3	-		$6 \cdot 10^{-6}$	(INERIS, 2019)	$3 \cdot 10^{-2}$	(RIVM, 2001)	$1 \cdot 10^{-2}$	(INERIS, 2019)
DhA	2A	-		$6 \cdot 10^{-4}$	(INERIS, 2019)	-		$2 \cdot 10^{-2}$	(RIVM, 2001)

Légende des groupes IARC :

-Groupe 1 : substance cancérigène

-Groupe 2A : substance probablement cancérigène

-Groupe 2B : substance possiblement cancérigène

-Groupe 3 : substance inclassable quant à sa cancérigénité

Les substances chimiques à seuil sont les substances pour lesquelles on n'observe pas d'effet nocif en dessous d'une certaine dose administrée. Cette catégorie recouvre les substances non cancérigènes et non génotoxiques. Tandis que les substances chimiques sans seuil sont celles pour lesquelles un effet peut apparaître quelle que soit la dose d'administration. Cette catégorie concerne les cancérigènes génotoxiques.

Ce tableau montre le caractère toxique des 16 HAP US-EPA quand ils sont introduits dans l'organisme humain par inhalation ou par voie orale. Ces composés ont ainsi des effets génotoxiques détectés à la fois *in vitro* et *in vivo*, y compris des dommages à l'ADN, des dommages chromosomiques, des mutations géniques et la formation de tumeurs (IARC, 2010 ; Lemieux *et al.*, 2008 ; Misaki *et al.*, 2016 ; Pedersen *et al.*, 2005).

Lors de l'exposition aux HAP, l'effet toxique se manifestera après activation enzymatique. Par exemple, le BaP, absorbé par un être vivant va subir une hydrolyse (par une enzyme) suivie d'une déshydratation, pour former un anhydride (Figure I-8) :

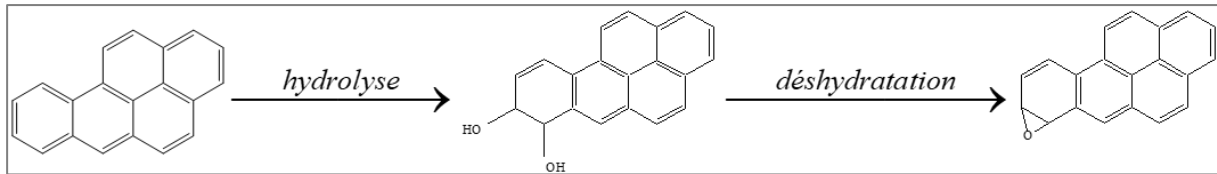


Figure I-8. Activation enzymatique du BaP

Ce sont ces anhydrides qui sont toxiques, puisqu'ils vont être capables de fixer définitivement les acides aminés et de ce fait perturber les duplications d'ARN et d'ADN, ce qui entraîne des mutations ou cancers (Figure I-9).

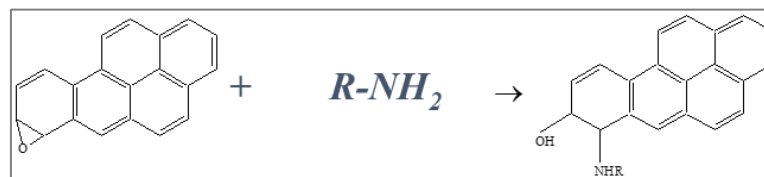


Figure I-9. Interaction ADN/ARN-HAP activé

Cette étape d'activation fait partie d'un processus de détoxification des cellules (Mahadevan *et al.*, 2005 ; Martins *et al.*, 2013). Après l'exposition aux HAP, l'organisme subit un processus de détoxification en essayant d'éliminer ces composés et faciliter leur évacuation. Ce processus a lieu à l'aide de groupes enzymatiques électrophiles, nommés récepteurs des hydrocarbures arylés (AhR), servant à augmenter la solubilité de ces composés (Alves *et al.*, 2017 ; Martins *et al.*, 2013). A cet égard, les HAP et précisément les atomes centraux, réagissent avec ces groupes électrophiles en se transformant en de nouvelles molécules génotoxiques. Ces derniers peuvent interagir avec l'ADN (Bleeker *et al.*, 2002 ; Moorthy *et al.*, 2015).

Les HAP peuvent être aussi activés par réaction avec des groupes d'enzymes dans le système humain, nommés aldéhydes déshydrogénases, à travers l'oxydation des noyaux centraux des HAP, les transformant ainsi en quinones (Burczynski *et al.*, 1999), comme montré dans la Figure I-10.

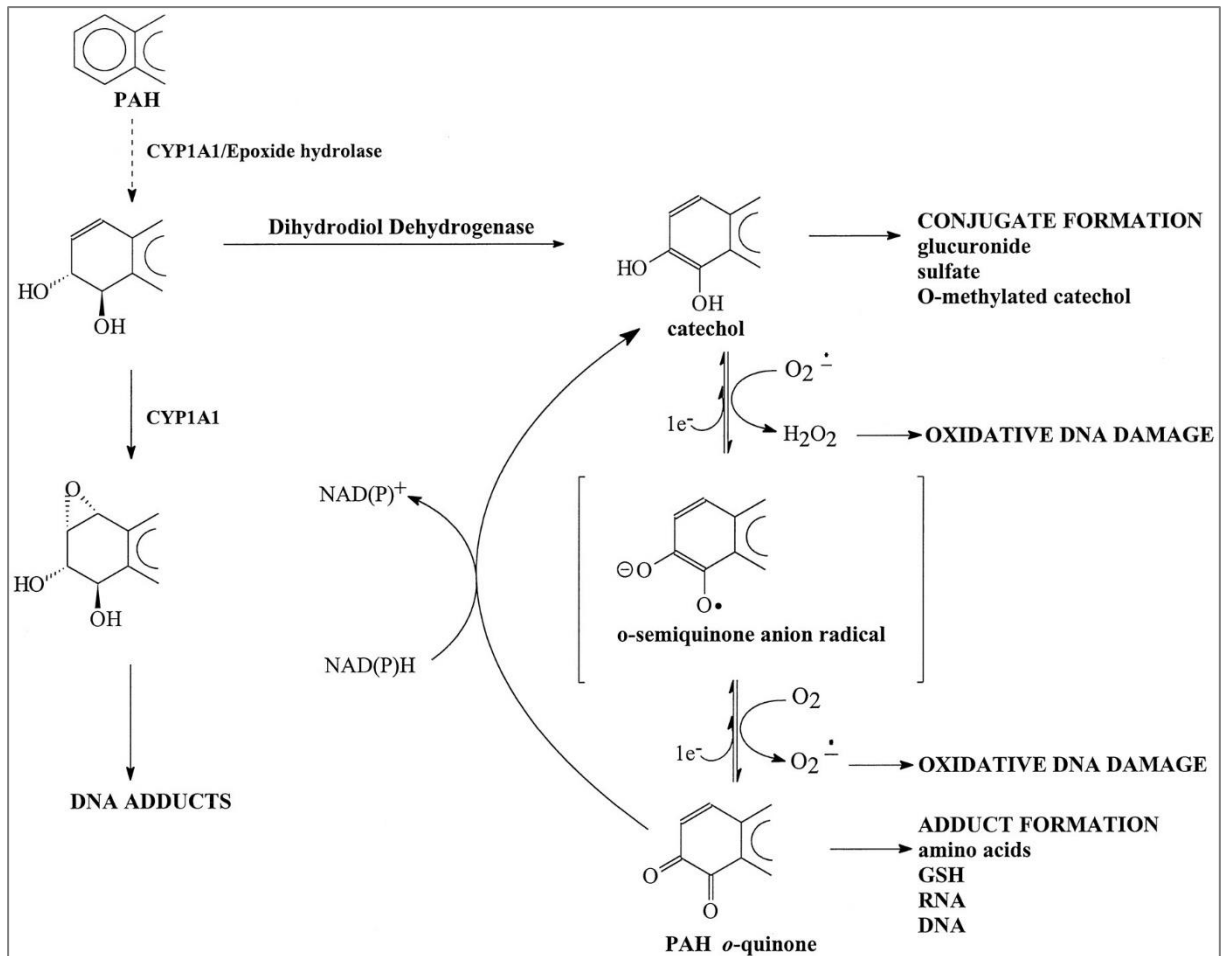


Figure I-10. Mécanisme d'activation des HAP à l'aide des aldéhydes déshydrogénases (Burczynski et al., 1999)

D'autre part, l'analyse par l'Ineris des premiers éléments bibliographiques concernant les 11 CAP-O d'intérêt, montre que les données disponibles concernant les effets locaux ou systémiques restent très limitées en nombre d'études, de substances concernées et de qualité des données (Bisson *et al.*, 2019). La substance la mieux décrite est l'antraquinone qui est classée cancérigène possible (ECHA ; IARC, 2013 ; US EPA, 2011). De manière plus générale, les données relatives aux effets sur la santé des CAP-O sont essentiellement issues de modèles *in vitro* (lignées cellulaires humaines) et les résultats sont variables d'un composé à l'autre ce qui semble en faveur de mécanismes probablement différents.

Si les données relatives aux CAP-O disponibles actuellement sont limitées, les analogies de structures avec leurs HAP parents laissent à penser qu'un mécanisme d'action similaire est une hypothèse qui doit être vérifiée.

A ce jour il n'existe pas de valeurs toxicologiques de référence pour les CAP-O. Néanmoins, quand ces composés sont introduits dans le système humain, cette étape d'activation n'est pas nécessaire pour avoir un effet toxique. En effet, les CAP-O peuvent directement générer des radicaux hydroxyles sans subir cette étape d'activation, dû à la présence d'atomes d'oxygène dans leur structure (Clergé *et al.*, 2019 ; Lui *et al.*, 2017).

Par conséquent, les CAP-O peuvent avoir des effets toxiques directs sur l'ADN et les protéines, même à faibles concentrations (inférieures à 2 µg.m⁻³ ou 5 µg.L⁻¹) (Bolton *et al.*, 2000 ; Dasgupta *et al.*, 2014 ; Dreij *et al.*, 2005 ; McCarrick *et al.*, 2019 ; Wang *et al.*, 2011, 2012). Plusieurs études ont mis en évidence que les CAP à caractère polaire, y compris les CAP-O, ont un effet génotoxique et peuvent provoquer une toxicité cardiovasculaire du même ordre de grandeur et parfois plus sévère que celle des HAP à caractère non polaire (Bolton *et al.*, 2000 ; Dasgupta *et al.*, 2014 ; Dreij *et al.*, 2005 ; Durant *et al.*, 1996 ; McCarrick *et al.*, 2019).

Par ailleurs, en plus de leur caractère génotoxique, les CAP-O sont aussi plus mutagènes que les HAP (Clergé *et al.*, 2019 ; Krzyszczak et Czech, 2021 ; Liu *et al.*, 2021). Wang *et al.* ont étudié l'action mutagène directe et indirecte et le potentiel de dommages de l'ADN aux cellules pulmonaires humaines, des CAP présents dans les particules atmosphériques (de diamètre inférieur à 2,5 µm) en Chine. Les résultats montrent que la capacité mutagène des CAP polaires était deux fois plus élevée que celle des HAP, sachant que la concentration des CAP polaires relative à celle des HAP était seulement de 8% (Wang *et al.*, 2011). Mais, ces études restent relativement rares et se concentrent surtout sur certains composés dont les tests réalisés ne sont pas représentatifs du comportement et du potentiel toxique sur l'homme (West *et al.*, 2017).

D'autre part, des études, ont mis en évidence que le pouvoir génotoxique des HAP présents dans un sol contaminé a augmenté pendant et après un bio-traitement de ce sol. Cela a été attribué à la formation de composés polaires plus réactifs que les HAP lors du traitement tels que les CAP-O (Chibwe *et al.*, 2015, 2017 ; Cunha *et al.*, 2020 ; Hu *et al.*, 2012 ; McCarrick *et al.*, 2019 ; Saber *et al.*, 2021).

Malgré la confirmation de leur potentiel toxique sur les êtres vivants à l'aide de certaines études, les mécanismes mutagènes et cancérigènes associés sont toujours inconnus et nécessitent donc des études complémentaires (Cunha *et al.*, 2020 ; Krzyszczak et Czech, 2021 ; Walgraeve *et al.*, 2010).

4. Comportement et devenir des CAP dans le sol

4.1. Processus auxquels sont soumis les CAP dans le sol

La Figure I-11 représente le devenir et les mécanismes de mobilisation des CAP après leur introduction dans le sol à partir d'une zone source.

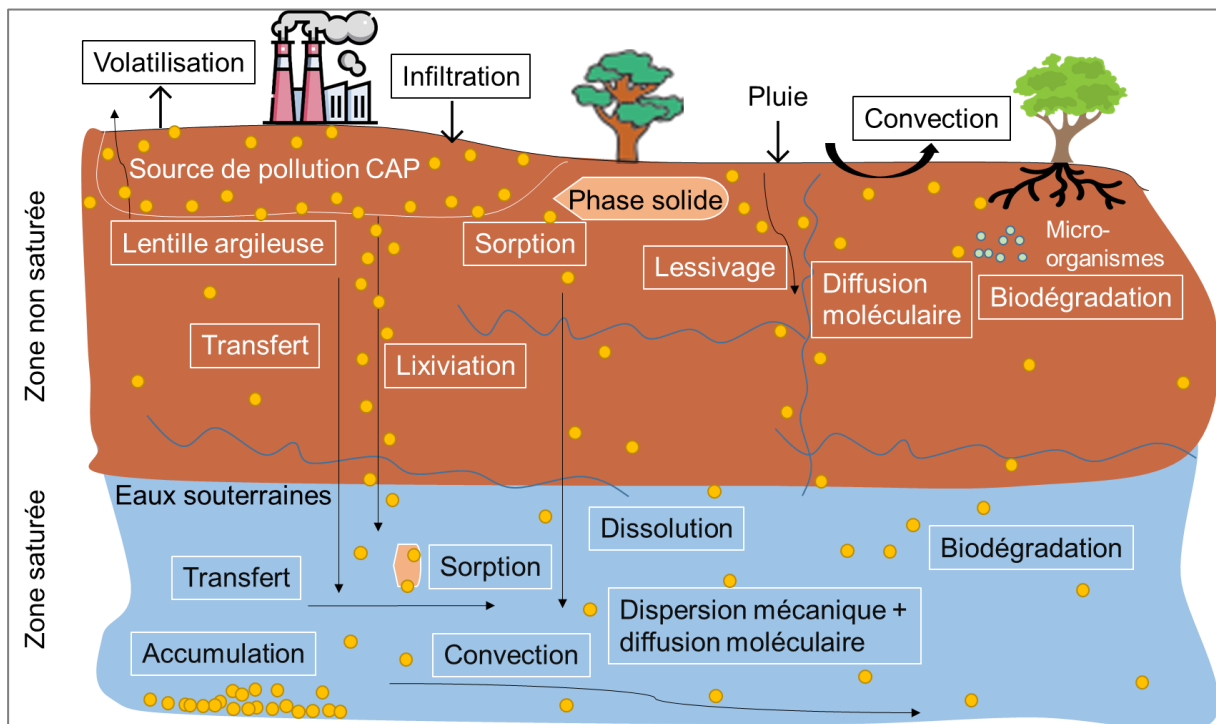


Figure I-11. Devenir des CAP dans le sol (adapté de (Gujisaite, 2008))

❖ Introduction et répartition :

Lors de l'introduction de la pollution dans le sol (gestion non adaptée, dépôts intentionnels ou accidentels), un déplacement multiphasique est tout d'abord observé (triphase dans la zone non saturée et diphasique dans la zone saturée). La

répartition de chaque CAP dépend de ses propriétés physico-chimiques et de celles du milieu dans lequel il se trouve (Barriuso *et al.*, 1996), qui contrôlent son état d'équilibre entre ces trois phases.

❖ *Ecoulement et percolation :*

La phase polluante organique fluide impacte en premier lieu la zone non saturée du sol, à partir de laquelle elle va pouvoir percoler par gravité à travers la porosité du sol, laissant derrière elle une zone à saturation résiduelle (absence de mobilité de la phase organique). L'écoulement s'arrête lorsque la quantité de polluant est insuffisante pour maintenir une saturation supérieure à la saturation résiduelle. Si le volume de produit organique est suffisant, cette phase pure peut également s'écouler gravitairement sous le niveau de la nappe, jusqu'à rencontrer une formation imperméable/semi-perméable, par exemple le mur de l'aquifère. Ainsi, la phase organique fluide est susceptible de s'accumuler à la base de l'aquifère. Ces produits organiques présents dans la matrice du sol forment la zone source, qui peut être située en zone non saturée et en zone saturée. Ces zones sources vont subir différents mécanismes induisant l'émission (relargage à partir de la source dans la matrice environnante) et le transfert (migration au sein de la matrice environnante) des composés au cours du temps.

❖ *Procédés de transformation :*

C'est un paramètre important influant son interaction avec les matrices du sol. Elle peut être définie comme la fraction d'un composé qui peut subir les processus d'interaction et de transformation de type chimique, biologique et physique (Maletić *et al.*, 2019 ; Spasojević *et al.*, 2018), tels que : le transport (colloïdal, particulaire, diffusif, convectif, *etc.*), la sorption/désorption, la dissolution, la dégradation biologique par les micro-organismes, *etc.*

❖ *Dissolution et volatilisation :*

Après l'étape de déplacement multiphasique de la contamination, un panache de composés dissous se développe dans la nappe par solubilisation du ou des composés présents dans la zone source. De même, un panache de composés gazeux se forme en zone non saturée. Les transferts par dissolution et volatilisation sont très longs (jusqu'à plusieurs dizaines d'années) en comparaison du déplacement multiphasique (quelques jours voire quelques semaines en milieu sableux). La dissolution du polluant dépend principalement de sa solubilité dans la phase aqueuse qui va varier en fonction de la structure moléculaire et du caractère polaire/apolaire du CAP. Comme présenté dans le Tableau I-1, la solubilité faible, le coefficient de partage sol/eau et l'hydrophobicité forte des HAP entraînent généralement un transport limité de ces composés sous forme dissoute (Mackay et Mackay, 2006 ; MEMOTRACES, 2017).

❖ *Sorption, désorption et transfert :*

Les CAP peuvent être retenus par sorption sur les particules de sol et leur passage vers la phase liquide se fait principalement par le phénomène de désorption (Idowu *et al.*, 2019 ; Olu-Owolabi *et al.*, 2015). La désorption correspond au passage des CAP adsorbés sur la surface des particules du sol, à la phase aqueuse. Ces phénomènes sont présentés en détails dans la partie 4.2.

Dans le cas des HAP, le polluant se retrouve donc à la fois piégé dans la partie organique solide et sous forme dissoute (Durjava *et al.*, 2007 ; Gao *et al.*, 2007 ; Raber *et al.*, 1998). Dans ce cas, il est possible de définir le coefficient de partage sol/eau K_D , qui est propre à chaque HAP et qui correspond au rapport de la concentration du polluant adsorbé sur la phase solide et de la concentration du polluant à l'état dissous. Ce coefficient dépend des conditions physico-chimiques du milieu (pH, température, taux de matière organique...). Les HAP ont une forte affinité pour la phase solide du sol et notamment pour la matière organique du sol (Mackay et Mackay, 2006 ; Wilcke, 2000). Le transfert de ces composés vers la phase aqueuse est ainsi favorisé par la

présence de matière organique dissoute dans cette phase. (Durjava *et al.*, 2007 ; Gao *et al.*, 2007 ; Raber *et al.*, 1998).

Par rapport aux HAP, les CAP-O sont plus susceptibles d'être lixiviés (MEMOTRACES, 2017). Des essais de percolation en colonne de laboratoire sur un sol contaminé par des HAP et des CAP-O, ont montré que 2% des CAP-O présents dans le sol étaient lixiviés vers l'eau tandis que 0,5% seulement des HAP originellement présents l'étaient (Lundstedt *et al.*, 2007).

La mobilité des CAP polaires reste plus importante que celle des HAP dans le cadre des expériences dans une colonne de sol (Vessigaud, 2007) ainsi que dans le cadre des expériences en laboratoire sur des échantillons de terrain (Musa Bandowe *et al.*, 2011 ; Wilcke *et al.*, 2014). Le transport des HAP en phase dissoute vraie reste limité (Liu *et al.*, 2019), ceux-ci sont majoritairement transférés par voie colloïdale et particulaire (Benhabib *et al.*, 2006 ; MEMOTRACES, 2017). Du fait de leur solubilité plus élevée, les CAP polaires migrent plutôt sous forme dissoute (Boulangé, 2017 ; Lundstedt *et al.*, 2007).

4.2. Phénomènes de sorption/désorption

La sorption est l'un des phénomènes de rétention des polluants organiques dans le sol qui détermine leur répartition dans les trois phases du système (phase solide, liquide et gazeuse). C'est un phénomène important influant le devenir et la persistance des polluants organiques, (incluant les CAP), dans l'environnement (Lamichhane *et al.*, 2016 ; Ren *et al.*, 2018a). Comme le montre la Figure I-12, ce phénomène englobe plusieurs processus de fixation d'une substance sur une matrice solide (Karickhoff *et al.*, 1979 ; Lemièrre *et al.*, 2001) :

- ❖ La précipitation de surface : ce phénomène apparait notamment lorsque le polluant est présent en forte concentration dans la phase aqueuse. Il s'agit d'un processus de précipitation en surface d'un adsorbant solide qui conduit à l'apparition d'une nouvelle phase minérale de surface contenant le polluant.
- ❖ L'adsorption : c'est un phénomène de surface par lequel le polluant (adsorbat) qui est présent dans une phase aqueuse ou gazeuse se fixe sur la surface d'une phase solide (adsorbant). Dans ce cas, les molécules du polluant sont faiblement et réversiblement liées à la phase solide via des liaisons de type Van der Waals (interaction physique-physisorption) et/ou via des liaisons covalentes (interaction chimique-chimisorption).
- ❖ L'absorption : c'est le processus au cours duquel le polluant pénètre à l'intérieur d'un solide ou liquide dans lequel il est retenu.

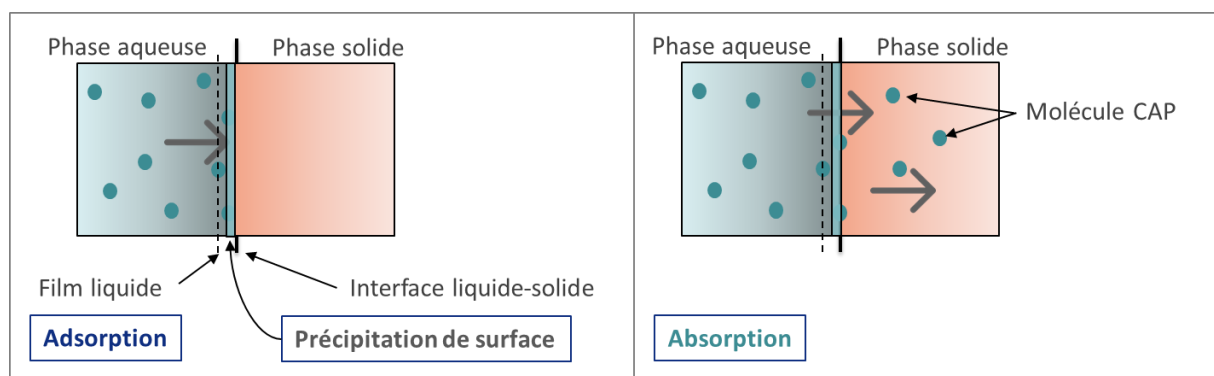


Figure I-12. Interaction d'un CAP entre la phase liquide et la phase solide

Les phénomènes de sorption et de désorption déterminent alors la fraction mobile qui n'est pas retenue par la phase solide. Cette fraction est alors disponible au phénomène de transfert et est donc susceptible de provoquer la pollution des eaux souterraines.

5. Etude du transfert des CAP dans les sols – dispositifs

Comme évoqué précédemment, de nombreux facteurs complexes peuvent agir séparément ou simultanément pour influencer la sorption des CAP dans les sols.

Il existe plusieurs systèmes expérimentaux au laboratoire visant à étudier et à comprendre le comportement des HAP dans l'environnement, comme par exemple les tests en batch, les expériences en colonne, les tests d'extraction, *etc.* (van der Sloot *et al.*, 1996). L'approche en batch consiste à réaliser des mélanges phase solide-phase liquide en proportions variables dans des systèmes agités en milieu dispersé. Tandis que l'approche en colonne consiste à mettre en œuvre des écoulements de phase liquide dans un système fixe (colonne) contenant la phase solide (Gourdon, 1997).

Cependant, les résultats obtenus à partir de ces différentes expériences sont basés sur des conditions d'équilibre variables et donc difficilement comparables (Hesbach *et al.*, 2005). Ces équilibres sont parfois loin de refléter les conditions naturelles en raison des rapports liquide/solide (L/S) utilisés, d'un ordre de grandeur différent de celui des conditions naturelles. La lixiviation et donc le transfert vers la phase aqueuse dépend aussi de plusieurs paramètres physiques, tels que l'homogénéité, la porosité, la taille des particules, le temps de contact, la température ainsi que le pH, le potentiel redox, *etc.* C'est pourquoi, il est relativement difficile de représenter les conditions naturelles réelles par un test en laboratoire (Kalbe *et al.*, 2008).

Mais, les techniques les plus adoptées dans la littérature pour étudier le comportement des HAP dans le sol, reposent principalement sur l'évaluation de la sorption/désorption de ces molécules sur des fractions de sols de natures différentes (Ahangar, 2010 ; He *et al.*, 1995). L'évaluation de la sorption et de la désorption peut se faire par la technique dite en batch, qui consiste à mettre en contact une certaine quantité de sol avec un volume donné d'une solution contenant un composé organique solubilisé dans un solvant (généralement l'eau) à une concentration initiale connue, pour avoir un rapport L/S entre les deux phases. Ces essais requièrent un système d'agitation pour maintenir le contact entre les phases (Kim, 2003). Le mélange est agité pour une durée déterminée, à une température et une vitesse déterminées et sans renouvellement de la solution. La durée de contact fait l'objet d'une étude de cinétique de sorption. Cependant, cette technique reste néanmoins loin de représenter les conditions réelles dans l'environnement, pour n'importe quel rapport L/S choisi, mais elle permet de fournir un premier aperçu du comportement des polluants dans un système sol-eau (Kalbe *et al.*, 2008 ; Totsche *et al.*, 2006).

Pour s'approcher davantage des conditions réelles, des études en colonne peuvent être réalisées sur les HAP. Cette technique consiste à mettre en colonne une certaine quantité de terre et à faire passer dans la colonne une solution contenant le ou les polluants à une concentration donnée. La solution est périodiquement ou continuellement renouvelée (Cappuyns et Rudy, 2008). Les essais en colonne sont conçus pour simuler l'écoulement des eaux par percolation à travers la porosité du sol (Benhabib *et al.*, 2006 ; Kim, 2003). Même si les colonnes ne sont pas capables de refléter la complexité des paramètres réels présents dans le sol, cette technique présente une approche plus réaliste des conditions de terrain (Kalbe *et al.*, 2008). Cela entraîne une limitation du temps de contact sol/solution et de la diffusion dans le sol par le débit. De plus, les produits de réaction sont constamment enlevés du système contrairement au batch. Par ailleurs, en batch, l'agitation peut briser les agrégats de terre et exposer des particules/surfaces du sol à la solution, qui ne l'auraient pas été dans les conditions naturelles (Kalbe *et al.*, 2008). Néanmoins, la colonne reste un modèle simplifié, qui ne permet pas la prise en compte de certains mécanismes (diffusion horizontale, anomalie géologique locale, *etc.*), mais qui permet un suivi des concentrations et donne accès aux données relatives à la sorption/désorption dynamique en temps réel. Les tests en colonne servent également à la confirmation des résultats obtenus par les études en batch (Cappuyns et Rudy, 2008 ; Kalbe *et al.*, 2008).

Ces deux techniques (batch et colonne) ont été choisies dans le cadre de cette thèse afin d'étudier le transfert des CAP-O dans un sol non contaminé.

5.1. Modèles cinétique de sorption

Comme précisé précédemment, la sorption est un phénomène dynamique de transfert d'un composé de la phase liquide (généralement aqueuse) vers la phase solide constituée de l'ensemble des particules du sol. Le phénomène de désorption correspond, quant-à-lui, au phénomène inverse. De ce fait et compte tenu de la nature et de la complexité du sol, il est donc essentiel de considérer le temps nécessaire pour que le composé en phase aqueuse atteigne un état d'équilibre avec la phase solide, d'où la nécessité de réaliser une étude des cinétiques de sorption. Cette étude constitue la première étape de la détermination de l'interaction du composé avec le sol. Cette étape permet l'étude de la vitesse de la sorption et la détermination de la durée de contact nécessaire pour atteindre un équilibre de sorption. Les résultats sont souvent représentés sous forme d'une courbe décrivant l'évolution du pourcentage de sorption ou la concentration du composé dans l'une des deux phases en fonction de la durée de contact.

Différents types de modèles mathématiques sont utilisés pour simuler les cinétiques de sorption d'un polluant dans une matrice. Concernant la sorption des HAP, les modèles les plus courants sont les modèles réactionnels de pseudo premier ordre (Équation I-1) et les modèles de pseudo second ordre (Équation I-2) (Ho et McKay, 1999 ; Limousin *et al.*, 2007).

$$\text{Pseudo premier ordre : } q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Équation I-1}$$

$$\text{Pseudo second ordre : } q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Équation I-2}$$

Avec : q_t et q_e respectivement la concentration du polluant dans le sol au temps t et à l'équilibre ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)

k_1 et k_2 les constantes de vitesse respectivement pour les modèles de pseudo premier et second ordre (h^{-1})

q_e , k_1 et k_2 sont déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites $\ln(q_e - q_t)$ et t/q_t respectivement en fonction de t (Kowanga *et al.*, 2016 ; Lagergren, 1898).

5.2. Isotherme de sorption à l'équilibre

Lorsque la sorption d'un composé dans une matrice solide est étudiée, la concentration du composé en solution peut être comparée à celle du composé retenu dans la matrice solide. La relation résultante est appelée une « isotherme de sorption ». Généralement, c'est une courbe décrivant le phénomène d'interaction entre le composé (adsorbat ou soluté) et le solide (adsorbant) (Lamichhane *et al.*, 2016). Cette courbe est spécifique aux conditions dans lesquelles l'équilibre entre la sorption et la désorption du composé a été établi (Limousin *et al.*, 2007). Dans le cas d'un HAP, le polluant se retrouve à la fois piégé dans la partie organique solide et sous forme dissoute (Durjava *et al.*, 2007 ; Gao *et al.*, 2007 ; Olu-Owolabi *et al.*, 2014, 2015 ; Raber *et al.*, 1998).

Les quatre principaux types d'isothermes sont présentés dans la Figure I-13.

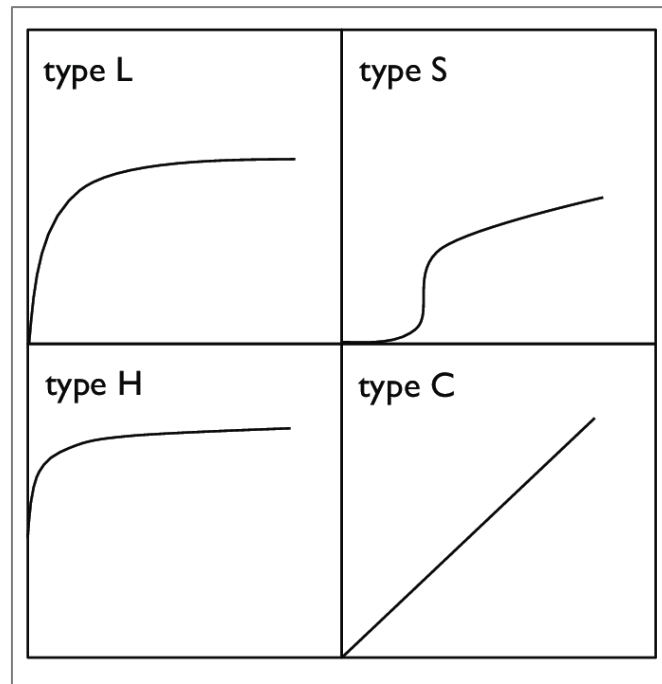


Figure I-13. Formes d'isothermes de sorption (Giles et al., 1974)

- ❖ Courbe de type L : le rapport de la concentration en solution à l'équilibre et de celle dans le sol (ordonnée) décroît quand la concentration en solution augmente (abscisse), ce qui donne une courbe de forme concave. Plus la concentration en solution augmente, plus la phase solide devient saturée et donc plus la sorption devient difficile (Limousin *et al.*, 2007). Les molécules se disposent en une monocouche sur la surface solide (Gourdon, 1997).
- ❖ Courbe de type S : c'est le résultat de mécanismes opposés ayant lieu lors de la sorption. Une compétition de sorption dans la phase solide ayant lieu entre le soluté et le solvant. Les composés de la phase liquide peuvent contribuer à cette forme d'isotherme (Gourdon, 1997).
- ❖ Courbe de type H : c'est un cas particulier de l'isotherme de type L où le soluté a une grande affinité envers la phase solide et les molécules du soluté sont fortement sorbées à basses concentrations en solution (Gourdon, 1997).
- ❖ Courbe de type C : c'est une droite passant par l'origine. Le rapport entre la concentration du soluté en solution et sa concentration dans la phase solide est constant quelle que soit la concentration en solution (Limousin *et al.*, 2007).

Étant donné qu'il existe plusieurs formes d'isothermes de sorption qui peuvent être rencontrées et interprétées sur la base de conditions expérimentales spécifiques et d'hypothèses diverses, les données de cette courbe sont couramment ajustées à des modèles mathématiques spécifiques. Ces modèles sont fondés sur des hypothèses proches de cas réels afin d'identifier celui qui est le mieux adapté dans le but de comprendre l'interaction entre le composé et le solide (Awad *et al.*, 2020).

5.2.1. Modèles d'isotherme de sorption des HAP

La sorption des HAP dans le sol est principalement régie par la matière organique. En effet, la rétention des HAP dans le sol repose sur un partage, à l'équilibre, entre la matière organique du sol et la matière organique dissoute. Plusieurs modèles mathématiques ont été proposés pour décrire, quantifier et expliquer la distribution des HAP entre le sol et l'eau. Les trois modèles qui décrivent le mieux la sorption à l'équilibre des HAP dans la littérature sont présentés dans cette partie (Huang *et al.*, 2003 ; Karickhoff *et al.*, 1979 ; Limousin *et al.*, 2007).

5.2.1.1. Modèle linéaire

C'est le modèle le plus simple qui décrit un partage linéaire des HAP entre l'eau et le sol. Il fait intervenir le paramètre K_D appelé coefficient de distribution ou de partage comme le montre l'Équation I-3 (Limousin *et al.*, 2007) :

$$\text{Modèle linéaire} \quad q_e = K_D C_e \quad \text{Équation I-3}$$

Avec : q_e ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) et C_e ($\mu\text{g.L}^{-1}$) respectivement les concentrations du polluant dans le sol et dans la phase aqueuse, à l'équilibre.

K_D représente le coefficient de distribution (L.kg^{-1}) calculé à partir de la pente de la droite correspondant au modèle linéaire.

L'approximation linéaire convient souvent à de faibles concentrations en polluants hydrophobes comme les HAP qui s'adsorbent principalement par des interactions de type Van der Waals sur la partie hydrophobe de la matière organique du sol. Par conséquent, leur affinité pour le sol s'explique souvent par leur affinité pour la matière organique solide uniquement (Groisman, 2004). Cette interaction est décrite par le coefficient de partage relatif à la fraction du carbone organique du sol K_{OC} qui peut être calculé en normalisant le K_D par la fraction massique du carbone organique f_{OC} comme exprimé dans l'Équation I-4 (Chiou *et al.*, 1998 ; Karickhoff *et al.*, 1979) :

$$K_{OC} = \frac{K_D}{f_{OC}} \quad \text{Équation I-4}$$

Ce modèle est fondé sur l'hypothèse suivante : *la matière organique du sol responsable de la sorption des HAP est une phase amorphe semblable à un gel ou à un liquide ayant un nombre infini de pores ou de sites d'adsorption* (Karickhoff *et al.*, 1979).

Un exemple de la sorption du PYR dans un sol ($f_{OC} = 1,212\%$, concentration en acides humiques : 0,304%, teneur en argiles : 5,75%) est montré dans la Figure I-14.

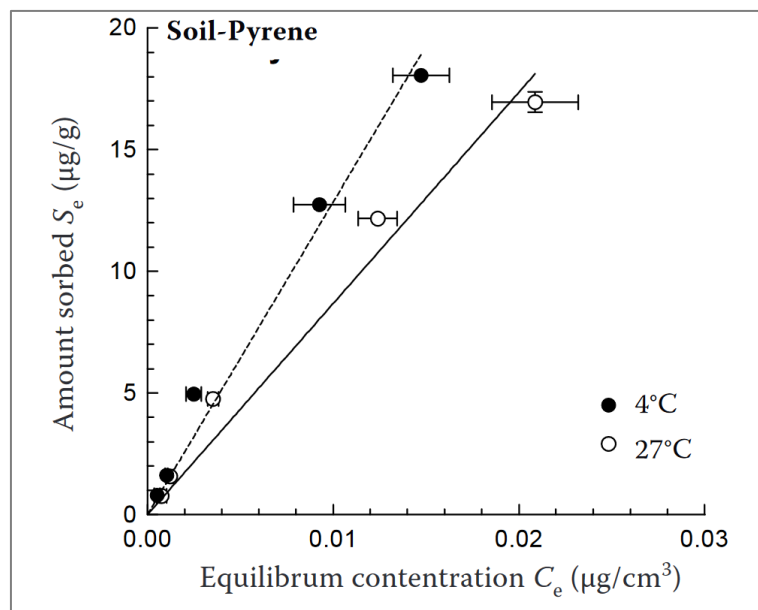


Figure I-14. Exemple d'une isotherme de sorption représentée par le modèle linéaire (Hiller *et al.*, 2008)

Plusieurs études ont mis en œuvre la capacité de ce modèle à décrire la sorption des HAP sur le sol, surtout à basses concentrations. Une étude en batch réalisée par He *et al.* a montré

que la sorption du FLA dans quatre sols dont la fraction en matière organique variait entre 0,64 et 2,24% suivait une répartition linéaire dans la gamme de concentrations du FLA en solution allant jusqu'à 30 µg.L⁻¹. (He *et al.*, 1995). Le même comportement a également été observé par Bayard *et al.* qui ont étudié la sorption et la désorption du NAPH (concentrations initiales en solution comprises entre 1 et 25 mg.L⁻¹) en batch et en colonne dans cinq sols dont la fraction en carbone organique totale variait entre 1,4 et 3,4%.

De plus, les expériences réalisées par Yang *et al.*, qui visaient l'évaluation de l'effet de la matière organique dissoute (concentration variant de 0 à 1 728 mg.L⁻¹) sur la sorption du PHE et du FLA pour des concentrations en solution allant respectivement jusqu'à 40 et 11,3 µg.L⁻¹, ont montré que la sorption sur un sol (21% en matière organique totale) suivait également un modèle linéaire (Yang *et al.*, 2014).

5.2.1.2. Modèles de Langmuir

Modèle de Langmuir-simple

Contrairement au modèle linéaire, le modèle de Langmuir est basé sur les hypothèses suivantes (Kundu et Gupta, 2006) :

- ❖ La matière organique du sol est une matrice tridimensionnelle interconnectée de substances humiques, de carbone végétal et de particules de kérogène (fraction organique insoluble constituée des composés intermédiaires issus de la transformation de dépôts de sédiments en carburants fossiles).
- ❖ Tous les sites d'adsorption ont une affinité égale pour le soluté.
- ❖ L'adsorption monocouche est le mécanisme principal.
- ❖ L'adsorption sur un site n'affecte pas l'adsorption sur un site adjacent.
- ❖ La surface d'adsorption est une surface homogène, ce qui signifie que chaque molécule possède une énergie d'activation constante.
- ❖ La matière organique du sol est supposée avoir une flexibilité réduite pour s'adapter aux HAP à mesure que leurs concentrations en solution augmentent, impliquant une capacité de sorption limitée (Lamichhane *et al.*, 2016 ; Weber et Huang, 1996).

Le modèle mathématique est décrit dans l'Équation I-5 (Langmuir, 1918) :

$$\text{Modèle de Langmuir} \quad q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Équation I-5}$$

Avec : q_e (µg.kg⁻¹) et C_e (µg.L⁻¹) respectivement les concentrations du polluant dans le sol et dans la phase aqueuse, à l'équilibre

q_m la capacité maximale de sorption du HAP dans le sol (µg.kg⁻¹).

K_L la constante de Langmuir correspondant à l'interaction surfacique entre le HAP et le sol (L.µg⁻¹).

Ces valeurs peuvent être déterminées en traçant la droite C_e/q_e en fonction de C_e .

L'équation montre que dans le cas où C_e est largement inférieure à K_L , le modèle sera linéaire. Tandis que dans le cas contraire, q_e s'approche de la limite maximale de sorption q_m .

Yang *et al.* ont étudié la sorption et la désorption dynamique du FLU, PYR, FLA et PHE dans un sol argilo-limoneux constitué en majorité de particules de diamètre compris entre 10 et 50 µm et ayant une faible teneur en matière organique du sol (0,378%). Les résultats ont montré que le mécanisme de sorption et de désorption du PYR, FLA et PHE pouvait être représenté par le modèle de Langmuir avec des coefficients de détermination R² compris entre 0,838 et 0,878. La valeur de R² pour FLU était supérieure à 0,997. Ceci implique que la sorption et la

désorption dynamiques dans le sol des HAP étudiés peuvent être décrites par une adsorption monocouche sur le sol (Yang *et al.*, 2013). La représentation de l'isotherme de sorption du FLU par le modèle de Langmuir de l'étude citée est représenté dans la Figure I-15.

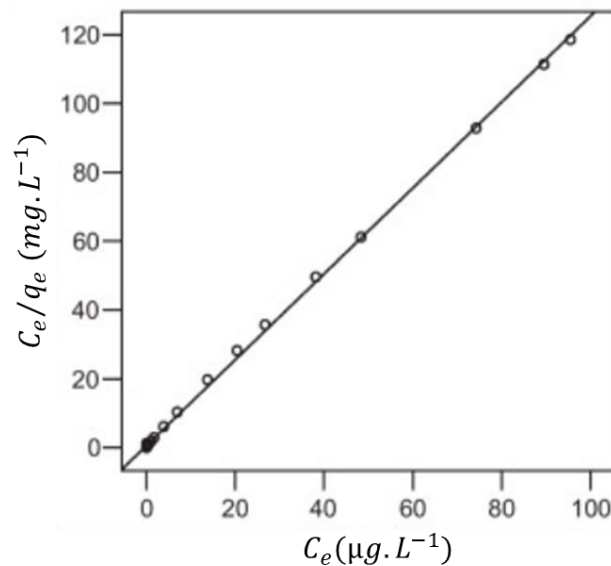


Figure I-15. Exemple d'une représentation d'une isotherme de sorption par le modèle de Langmuir (Yang *et al.*, 2013)

Néanmoins, les études ont montré que ce modèle est incapable de décrire d'une manière efficace et appropriée, la sorption des HAP dans le sol comparativement aux autres modèles. Pourtant, ce modèle est parfois utilisé pour mettre l'accent sur la non homogénéité d'interaction surfacique entre les HAP et le sol (Huang *et al.*, 2003 ; Olu-Owolabi *et al.*, 2015 ; Yakout *et al.*, 2013).

Modèle de Langmuir-modifié pour la sorption multi-sites ou compétitive

Un modèle modifié de Langmuir peut être aussi utilisé dans la modélisation des isothermes de sorption afin d'avoir la capacité de représenter une sorption multi-sites ou compétitive. En effet, la linéarisation de la version simple peut produire des courbes convexes. Plusieurs explications de ce phénomène ont été suggérées.

1-L'existence de plusieurs types de sites de sorption :

Dans ce cas, chaque site de sorption i est représenté par sa propre équation du modèle simple de Langmuir pour donner l'Équation I-6 (Limousin *et al.*, 2007).

$$q_e = \sum_{i=1}^p \frac{q_{m,i} K_{L,i} C_e}{1 + K_{L,i} C_e} \quad \text{Équation I-6}$$

Avec : q_e ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) et C_e ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) respectivement les concentrations du polluant dans le sol et dans la phase aqueuse, à l'équilibre

$q_{m,i}$ la capacité maximale de sorption du HAP dans le sol pour le site i ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)

$K_{L,i}$ la constante de Langmuir correspondant à l'interaction surfacique entre le HAP et le site de sorption i ($\text{L} \cdot \mu\text{g}^{-1}$)

p le nombre total de sites de sorption.

2-L'existence d'une compétition de sorption entre deux espèces :

Une compétition de sorption dans le sol entre les espèces présentes dans le système d'étude peut avoir lieu. Ce phénomène est notamment observé dans le cas d'un système fermé où les différentes espèces restent dans le système dès qu'elles sont relarguées de la phase solide ou ajoutées au système et qui peuvent avoir une influence sur la sorption des polluants. L'équation du modèle est donc modifiée pour prendre en compte ce phénomène ayant lieu entre les espèces étudiées i et celles relarguées/ajoutées j pour obtenir l'Équation I-7 (Limousin *et al.*, 2007).

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^p K_{L,j} C_{e,j}} \quad \text{Équation I-7}$$

Avec : $q_{e,i}$ la concentration du HAP dans le sol, à l'équilibre ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)

$q_{m,i}$ la capacité maximale de sorption du HAP dans le sol ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)

$K_{L,i}$ et $K_{L,j}$ les constantes de Langmuir correspondant à l'interaction surfacique respectivement entre le sol et le HAP et le sol et l'espèce j ($\text{L.}\mu\text{g}^{-1}$)

p le nombre total des espèces relarguées/ajoutées

$C_{e,i}$ et $C_{e,j}$ les concentrations en solutions respectivement de l'espèce i (HAP) et de l'espèce j ($\mu\text{g.L}^{-1}$).

5.2.1.3. Modèle de Freundlich

C'est le modèle le plus adapté et utilisé pour décrire l'équilibre de sorption des HAP (ainsi que des composés organiques hydrophobes) sur les sols. Il est fondé sur les hypothèses suivantes :

- ❖ La surface d'adsorption est une surface hétérogène, caractérisée par une distribution non uniforme des sites d'adsorption ayant différentes affinités avec le soluté (Hameed *et al.*, 2007).
- ❖ L'adsorption sur les sites ayant l'affinité la plus élevée a lieu dans un premier temps (Hameed *et al.*, 2007).
- ❖ La quantité totale adsorbée est la somme des adsorptions sur tous les sites (Lamichhane *et al.*, 2016).

Le modèle mathématique est décrit par l'Équation I-8 (Freundlich, 1907) :

$$\text{Modèle de Freundlich} \quad q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Équation I-8}$$

Avec : K_F le coefficient de distribution de Freundlich

n une constante empirique utilisée comme indicateur de l'hétérogénéité énergétique des sites de sorption

q_e ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) et C_e ($\mu\text{g.L}^{-1}$) respectivement les concentrations du polluant dans le sol et dans la phase aqueuse, à l'équilibre.

Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation du modèle de Freundlich montre que l'isotherme n'atteint pas un plateau lorsque C_e augmente. Le paramètre K_F permet de déterminer l'affinité entre la molécule sorbée et le sol. Le paramètre $1/n$ détermine l'allure mathématique de l'isotherme et permet de fournir une indication sur l'hétérogénéité de l'énergie des sites d'adsorption. Plus $1/n$ se rapproche de 0, plus l'énergie d'adsorption de la surface est hétérogène. La fonction $\log q_e = f(\log C_e)$ est une droite ayant une pente égale à

$1/n$ et une ordonnée à l'origine égale à $\log K_F$ (Freundlich, 1909 ; Huang *et al.*, 2003). Dans le cas où $1/n$ est égal à 1, le modèle de Freundlich est équivalent au modèle linéaire.

Par exemple, la sorption du PHE, du FLA et du PYR sur des particules de diamètre allant jusqu'à 200 μm issues d'un sol (contenant 0,131% de matière organique), a été modélisée par le modèle de Freundlich, qui a décrit la répartition observée avec un coefficient de détermination R^2 supérieur à 0,96 (Wang *et al.*, 2015). Un exemple d'une isotherme suivant ce modèle est montré dans la Figure I-16 pour le FLA.

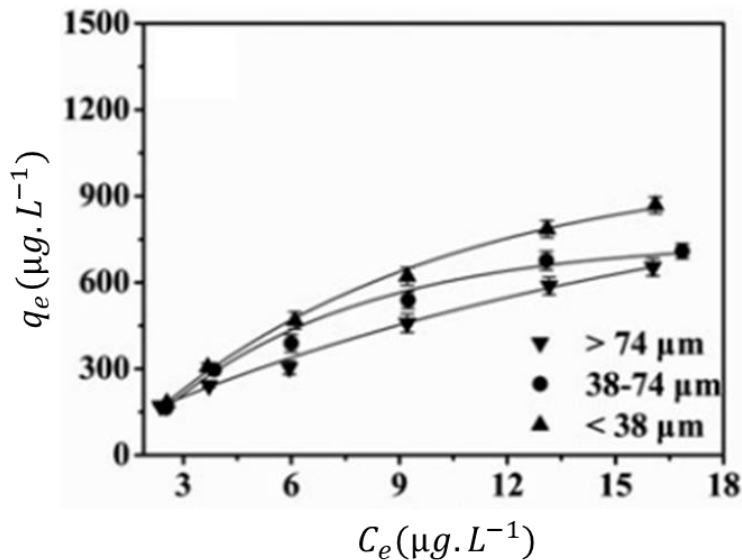


Figure I-16. Exemple d'une isotherme de sorption représentée par le modèle de Langmuir (Wang *et al.*, 2015)

La sorption du PHE sur deux sols étudiés, un argileux et l'autre limono-sableux avec respectivement 1,9 et 0,8 % de carbone organique, est décrite également par ce modèle avec un R^2 supérieur à 0,99 (Amellal *et al.*, 2006).

5.3. Influence des conditions expérimentales

Une isotherme de sorption n'a pas de définition thermodynamique intrinsèque, mais dépend des conditions dans lesquelles elle est obtenue (Schweich et Sardin, 1981). De ce fait, sa forme peut varier en fonction des conditions d'étude choisies et du rapport L/S (Karickhoff *et al.*, 1979).

5.3.1. Rapport liquide sur solide (L/S)

Puisque la sorption des HAP dans le sol est contrôlée par un **partage entre la matière organique du sol (MOS) et la matière organique dissoute (MOD)**, le rapport L/S ne devrait pas influencer la proportion de composé sorbé. La forme de l'isotherme de sorption est souvent inchangée à condition que ce rapport reste dans le même ordre de grandeur (Limousin *et al.*, 2007).

Le meilleur choix expérimental est un rapport L/S le plus proche possible des conditions naturelles. Le rapport L/S peut varier en fonction de la zone et du type du sol entre 1/10 jusqu'à 4/1. Ces valeurs sont souvent trop basses pour qu'elles soient adaptées pour une étude en batch. Elles peuvent toutefois être mises en œuvre avec des tests en colonne (Porro *et al.*, 2000). Cependant, dans le cas où les composés sont hydrophobes et fortement sorbés dans le sol (comme les HAP), de tels rapports L/S sont souvent trop bas, rendant le dosage des composés en solution très difficile (concentration en dessous de la limite de détection des appareils d'analyse). En conclusion, le choix approprié d'un rapport L/S pour une étude

expérimentale, consiste à trouver un intermédiaire entre les conditions représentatives de terrain et les contraintes expérimentales.

En ce qui concerne les CAP-O, les mécanismes responsables de leur sorption dans le sol sont inconnus. En effet, l'influence du paramètre L/S sur leur sorption n'a jamais été étudié auparavant. C'est donc un des paramètres étudiés au cours de ce travail. Les valeurs du rapport L/S choisies dans cette étude sont comprises entre 30 et 100. En effet, différents rapports L/S ont été testés au préalable et des valeurs inférieures à 30 provoquent des problèmes liés à la capacité de dosage des CAP-O étudiés.

5.3.2. Etude en batch ou en colonne

Les résultats des courbes de percée obtenus en colonne peuvent être proches de ceux obtenus en batch (Gabriel *et al.*, 1998 ; MacIntyre *et al.*, 1991). Cependant, ils peuvent être différents également. Le renouvellement de la solution peut influencer la quantité de composé sorbé. En condition statique (batch), les substances compétitivement sorbées se désorbent et restent en solution donc elles peuvent interagir avec le sol. En revanche, en condition dynamique (colonne), la solution est continuellement renouvelée et les substances déplacées sont éliminées et n'entrent pas en compétition pour la sorption sur le sol. Par conséquent, la sorption peut être supérieure à celle mise en évidence en batch (Akranakul *et al.*, 1983 ; MacIntyre *et al.*, 1991 ; Miller *et al.*, 1989). Le cas contraire est aussi observé (Grolimund *et al.*, 1995). Ce comportement contradictoire est dû principalement aux raisons suivantes :

- ❖ La différence de rapport L/S entre le batch et la colonne (MacIntyre *et al.*, 1991 ; O'Connor et Connolly, 1980 ; Voice *et al.*, 1983).
- ❖ La présence d'eau immobile dans la colonne qui peut agir comme une barrière cinétique d'adsorption (Maraqa *et al.*, 1997).
- ❖ L'équilibre non atteint en colonne, surtout dans le cas où le temps de passage moyen en colonne est très inférieur au temps d'interaction efficace entre le sol et les solutés (Maraqa *et al.*, 1997).

Ainsi, la différence entre les paramètres de sorption calculés en batch et en colonne peut être due non seulement au rapport L/S, mais aussi à l'effet du renouvellement de la solution (BRGM, 2008).

5.4. Influence des paramètres physico-chimiques sur les mécanismes de transfert des CAP dans le sol

Le comportement des CAP qui entrent dans le système sol-eau est influencé par leurs propriétés physico-chimiques et également par celles des sols (Maletić *et al.*, 2019 ; Musa Bandowe *et al.*, 2019). Par conséquent, le transfert des CAP dans le sol peut varier dans le temps en fonction de l'évolution de ses propriétés physico-chimiques.

Concernant le comportement des CAP-O dans le sol, les données disponibles dans la littérature sont rares mais permettent de mettre en évidence les résultats suivants :

- ❖ Un **relargage** préférentiel des CAP-O par rapport aux HAP est observé, à partir d'un **sol contaminé** (Arp *et al.*, 2014 ; Boulangé, 2017 ; Enell *et al.*, 2016 ; Larsson *et al.*, 2018). De plus, Arp *et al.* ont montré que la sorption des CAP-O dans les sols artificiellement contaminés au laboratoire peut être 10 à 100 fois plus importante en comparaison à celle observée avec des sols prélevés des sites pollués (Arp *et al.*, 2014 ; Enell *et al.*, 2016). D'autre part, les CAP-O représentant seulement jusqu'à **9%** des CAP dans le sol contaminé ont été détectés dans la phase liquide à des concentrations similaires ou supérieures à celles des HAP représentant **entre 71 et 90%** des CAP dans le sol (Larsson *et al.*, 2018).

- ❖ La présence des CAP à caractère polaire (CAP-O) a été plus étendue dans les eaux souterraines en aval d'un site contaminé que les HAP qui n'ont été détectés qu'à proximité de la source de contamination (Johansen *et al.*, 1997 ; Pereira *et al.*, 1987 ; Schlanges *et al.*, 2008 ; Zamfirescu et Grathwohl, 2001).
- ❖ La dégradation naturelle des HAP dans un sol contaminé contribue à la production des CAP-O à mobilité plus importante. En effet, **66%** d'ANT disparu d'un sol contaminé a été attribué à sa dégradation en ANTone plus mobile que le HAP, dans une étude employant une colonne contenant un sol pollué (partie supérieure de la colonne) et un autre non pollué (partie inférieure de la colonne). La mobilisation verticale de l'ANT et de l'ANTone a été étudiée du sol contaminé vers le sol non contaminé sous l'effet de l'irrigation (Weigand *et al.*, 2002).
- ❖ La concentration des CAP-O dans les couches organiques du sol a été plus importante que celle dans les couches minérales. L'accumulation d'un CAP-O dans le sol est liée à sa solubilité dans l'eau. En effet, une corrélation positive a été observée entre la solubilité d'un CAP-O dans l'eau et sa mobilisation dans le sol en fonction de la profondeur. D'autre part, une accumulation plus importante des CAP-O par rapport aux HAP a été observée dans les sols ayant des valeurs de rapport C/N élevé (*i.e.*, un degré plus élevé de décomposition de la matière organique) (Obrist *et al.*, 2015)
- ❖ Le relargage des CAP-O dans les horizons minéraux d'un sol contaminé a été attribué au transport par la voie dissoute (Bandowe *et al.*, 2018).

En revanche, les données relatives à leur transfert vers un sol non contaminé (sujet de cette thèse) ainsi que les paramètres qui peuvent l'influer ne sont pas évalués dans la littérature.

De ce fait, une étude bibliographique a été réalisée sur les paramètres affectant et contrôlant le transfert des HAP dans l'environnement. Parmi eux, les plus pertinents seront sélectionnés à la fin de cette étude et les expériences seront conduites avec pour objectif de vérifier si ces paramètres ont la même étendue et le même effet sur le comportement des CAP-O.

5.4.1. Taux de matière organique

Dans les sols, la matière organique est l'un des sujets d'étude principal, du fait de son interaction avec les polluants organiques. Il s'agit d'un des facteurs les plus importants contrôlant le devenir des polluants organiques dans l'environnement (Gao *et al.*, 2007 ; Hansson *et al.*, 2010 ; Kotzias et Brussol, 1999 ; Weigand *et al.*, 2002). Les composés organiques hydrophobes, comme les HAP, sont connus pour avoir une forte affinité pour la matière organique du sol ainsi que pour la matière organique dissoute. La partie minérale du sol est responsable de la sorption de la matière organique dissoute (Belles *et al.*, 2016 ; Cao *et al.*, 2008 ; Kaiser et Kalbitz, 2012 ; Roychand et Marschner, 2014 ; Ukalska-Jaruga *et al.*, 2019). Par voie de conséquence, le facteur influant énormément sur le processus de sorption/désorption des HAP est le partage des molécules des HAP entre la MOD et la MOS (Chen *et al.*, 2017 ; Gao *et al.*, 2007 ; Kaiser et Kalbitz, 2012).

Notons que la matière organique est considérée comme étant composée de deux domaines (Weber *et al.*, 1992, 1999) :

- ❖ Domaine amorphe : dans lequel la sorption des HAP est linéaire, réversible, rapide et contrôlée par la répartition entre les deux phases. Les molécules HAP sorbées sont bio-disponibles.
- ❖ Domaine condensé : dans lequel la sorption des HAP est non-linéaire, irréversible, lente et contrôlée par les mécanismes de diffusion et d'adsorption au sein du sol. Les molécules HAP sorbées sont partiellement bio-disponibles.

La composition et les caractéristiques de ces domaines sont différentes. D'une manière générale, on peut tirer les caractéristiques suivantes (Cuypers *et al.*, 2002) :

- ❖ La matière organique condensée est moins polaire que celle amorphe. La polarité d'une matière organique est exprimée par les rapports des atomes (O+N)/C, O/H ou O/C.
- ❖ La matière organique condensée est plus riche en composés aromatiques que celle amorphe.
- ❖ La matière organique condensée est généralement le produit des altérations diagénétiques (altérations physico-chimiques à faible température dans les couches du sous-sol, décomposition) de la matière organique originale amorphe ayant lieu au cours de milliers d'années. Ce qui renvoie à la notion de maturité de la matière organique.
- ❖ Le degré de condensation est dans l'ordre : acides fulviques < acides humiques < humines.

Néanmoins, les informations liées aux domaines de la matière organique du sol (structures détaillées, composition, *etc.*) sont parfois inaccessibles. De ce fait, les valeurs de K_{OC} pour les HAP peuvent varier énormément en fonction des propriétés et des caractéristiques de la matière organique du sol (Karapanagioti *et al.*, 2000).

De plus, plusieurs études ont mis en évidence l'impact du taux de la matière organique sur la sorption et la désorption des HAP. L'ajout de matière organique dissoute dans l'eau de 0,17 jusqu'à 1,7 g.L⁻¹, générée à partir d'aiguilles de pin récupérées sur un sol de forêt, favorise ainsi le processus de désorption des composés organiques hydrophobes. En effet, les fractions dissoutes augmentent respectivement de 39 à 69% et de 26 à 72% pour le PHE et le FLA avec une diminution de 33 à 20% de la fraction des composés organiques sorbés dans le sol (sol rouge latéritique, riche en hydroxyde de fer et d'aluminium) prélevé de 10 à 20 cm de profondeur (Yang *et al.*, 2014).

L'affinité des HAP pour la matière organique dissoute dépend à la fois des propriétés de la matière organique dissoute et de celles des HAP (Mahjoub, 2000 ; Moeckel *et al.*, 2008 ; Yang *et al.*, 2014 ; Yu *et al.*, 2011). L'affinité pour le carbone organique dissout est positivement corrélée avec l'hydrophobicité des HAP. La présence de matière organique dissoute dans la solution, contrôlée par l'ajout d'acide humique à 38% de carbone organique, favorise la solubilité des HAP et leur désorption de la matrice solide initialement chargée par les HAP, donc leur transfert vers les eaux souterraines. Les valeurs des coefficients de partage pour le carbone organique dissous (K_{DOC}) varient respectivement de 104,78 ; 105,5 ; 105,55 ; 106,28 ; 106,96 et 107,43 pour le PHE ($K_{OW} = 104,57$), FLA ($K_{OW} = 105,16$), PYR ($K_{OW} = 105,18$), BaA ($K_{OW} = 105,91$), BbF ($K_{OW} = 106,2$) et BgP ($K_{OW} = 106,8$) (Durjava *et al.*, 2007).

A titre d'exemple, les processus de sorption et de désorption du PHE et du PYR ont été étudiés et les résultats obtenus révèlent l'influence du taux de matière organique dans un sol prélevé de 90 à 150 cm de profondeur. Une fraction du sol prélevé a été traitée afin d'en retirer et d'extraire la fraction organique naturelle qui y était présente. Les deux échantillons de sol (sol brut et sol traité) ont été utilisés pour évaluer l'effet de la matière organique du sol sur la sorption des HAP. Pour les mêmes solutions aqueuses à des concentrations en HAP allant de 25 à 200 µg.L⁻¹, l'effet de la matière organique du sol sur la sorption des HAP a été mis en évidence. Les coefficients de sorption pour le PHE et le PYR variaient respectivement de 0,72 à 0,54 et de 3,51 à 1,87 L.g⁻¹ pour un même sol avec et sans matière organique (Yu *et al.*, 2011) ce qui montre que la matière organique du sol contrôle la rétention des HAP dans ce milieu.

Comme le montrent ces études, le taux de matière organique est un paramètre important contrôlant l'affinité et le devenir des HAP dans les sols. Néanmoins, l'effet du taux de matière organique sur la sorption/désorption des CAP-O n'est pas connu à ce jour. Afin de mettre en évidence d'éventuelles similarités de comportement entre les HAP et les CAP-O dans les sols,

l'influence de ce paramètre sur la sorption des CAP-O dans les sols cela sera examiné dans le cadre de cette thèse.

5.4.2. Taille et surface spécifique des particules

L'adsorption des polluants organiques sur le sol est un phénomène physique de surface qui dépend de l'interaction entre les polluants, tels que les HAP et les CAP-O et les différents composants du sol, tels que la matière organique et les minéraux argileux (El-Sheikh *et al.*, 2004 ; Lamichhane *et al.*, 2016 ; Risoul *et al.*, 2002). Le degré d'adsorption est proportionnel à la surface spécifique disponible (El-Sheikh *et al.*, 2004 ; Naeem *et al.*, 2007). De plus, la géométrie des particules du sol peut également être un facteur influençant l'adsorption des HAP sur le sol (Wang *et al.*, 2012, 2015). En accord avec cette théorie, des études menées avec différentes tailles de particules de sol démontrent que les particules de plus petite taille possèdent la plus grande surface spécifique et génèrent une capacité d'adsorption plus élevée (Ahangar, 2010 ; Luo *et al.*, 2012). Une étude sur des échantillons de sol sableux, a montré que les coefficients d'adsorption du PYR, du FLA et du PHE ont augmenté respectivement d'un facteur de 1,2, 1,29 et 1,98 en passant d'une taille de particules de 200 à 38 μm , caractérisées par une surface spécifique de respectivement 5,59 et 9,14 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Wang *et al.*, 2015).

5.4.3. Température

La température est un paramètre qui peut influencer sur l'équilibre et la vitesse des processus environnementaux subis par les polluants organiques comme la sorption, la désorption et la dégradation (Hiller *et al.*, 2008 ; Lüers et ten Hulscher, 1996) et par voie de conséquence, sur leur devenir dans l'environnement (Lamichhane *et al.*, 2016).

D'un point de vue thermodynamique, la sorption des CAP est un processus qui peut être décrit par l'équation de Van't Hoff (Équation I-9) :

$$\ln K_D = - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad \text{Équation I-9}$$

Avec : ΔH l'enthalpie de changement d'état ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T la température absolue ($^{\circ}\text{K}$)

ΔS l'entropie de changement d'état ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot^{\circ}\text{K}^{-1}$)

R la constante des gaz parfaits ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot^{\circ}\text{K}^{-1}$)

K_D le coefficient d'équilibre de partage à la température T ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)

Une représentation graphique de cette équation illustrant $\ln K_D$ en fonction de $\frac{1}{T}$ donne lieu à une droite dont la pente est égale à $-\frac{\Delta H}{R}$. Si le processus décrit est exothermique alors ΔH est une valeur négative et la droite est croissante.

Hiller *et al.* ont obtenu des valeurs négatives de ΔH , respectivement de -8,3, -7,05 et -11,8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ lors de la sorption du NAPH, du PHE et du PYR sur un sol de surface prélevé dans un champ, ce qui montre que la sorption est un processus exothermique. De plus, pour une augmentation de température de 4 à 27 $^{\circ}\text{C}$, les coefficients de partage sol/solution pour ces molécules ont diminué respectivement de 6,95 à 5,28 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ pour le NAPH, de 147,1 à 116,4 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour le PHE et de 1 284 à 868 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour le PYR. Les taux de sorption ont diminué de 24, 21 et 32% respectivement (Hiller *et al.*, 2008).

D'autres exemples dans la littérature confirment ce phénomène. He *et al.* ont observé une diminution de 25% de la sorption du FLA dans un sol végétal prélevé entre 0 et 20 cm de profondeur, pour une augmentation de la température de 5 à 25 $^{\circ}\text{C}$ (He *et al.*, 1995). Lüers et Hulscher ont étudié l'effet de la diminution de la température de 10 $^{\circ}\text{C}$ sur la sorption du FLA

sur un sol de forêt prélevé à proximité d'un lac. Les coefficients de partage sol/solution pour le FLA ont augmenté de 60% (Lüers et ten Hulscher, 1996).

Le même comportement a également été retrouvé lors de la réalisation des expériences de sorption du NAPH, du PHE et du PYR sur des sols à faible teneur en carbone organique. Les coefficients de partage augmentent d'un facteur allant de 1,1 à 1,6 pour une diminution de la température de 22 °C à partir d'une température initiale de 26 °C. En effet, une augmentation de température implique une augmentation de la solubilité des HAP dans la solution aqueuse (Piatt *et al.*, 1996).

En résumé, le processus de sorption des HAP est un processus exothermique et par voie de conséquence, la sorption est généralement favorisée lors de la diminution de la température (Bekci *et al.*, 2006 ; Hiller *et al.*, 2008). Cela est logiquement lié à la diminution de la solubilité des HAP dans la phase aqueuse (Mahjoub, 2000). Les valeurs négatives d'enthalpies obtenues lors de la sorption des HAP sur les sols, valident cette hypothèse. Cependant, les ordres de grandeur, relativement faibles de ces valeurs d'enthalpies (inférieures à 15 kJ.mol⁻¹), impliquent que les liaisons responsables de ce phénomène sont de type Van der Waals. Ce point est compatible avec une rétention des HAP par la matière organique selon des interactions hydrophobes (Bekci *et al.*, 2006 ; Chiou *et al.*, 1998 ; Hiller *et al.*, 2008 ; Lamichhane *et al.*, 2016).

5.4.4. Potentiel hydrogène (pH)

Le pH de la solution a un effet sur la sorption et la désorption des HAP dans les sols car il va influencer la capacité d'adsorption des solides, en modifiant la nature chimique des groupements fonctionnels de surface de l'adsorbant tels que les groupes carboxyle, phénol, alcool et quinone (Schwarzenbach *et al.*, 2002).

A faible pH, en raison de la présence de nombreux ions hydronium en solution (H_3O^+), la polarité des sites de surface des adsorbants solides diminue, le sol devient alors plus hydrophobe avec une affinité accrue vis-à-vis des composés hydrophobes tels que les HAP (Lemière *et al.*, 2001 ; Olu-Owolabi *et al.*, 2014 ; Putra *et al.*, 2009 ; Ren *et al.*, 2018a).

A pH élevé, les fonctions de surface des solides adsorbants se chargent négativement, ce qui a pour conséquence d'augmenter la polarité de surface du sol et son hydrophobicité décroît. Son affinité vis à vis des molécules hydrophobes, telles que les HAP, diminue (Olu-Owolabi *et al.*, 2014). Ce comportement a été observé dans des études avec différents types d'adsorbants. L'adsorption du PHE sur une matrice de charbon actif est maximale (93%) à pH 2 et diminue graduellement pour atteindre un minimum d'adsorption (35%) à pH 12. L'adsorption maximale à faible pH est due à l'interaction électrostatique importante entre la surface d'adsorption positivement chargée et les électrons- π de la molécule de PHE ; tandis qu'à pH élevé, une sorption minimale est observée du fait de la compétition entre les ions HO^- et le PHE (Gupta, 2015).

Ce phénomène a également été observé pour la sorption du NAPH dans une matrice inorganique à base de gel de silice par Balati *et al.* Elle est maximale à pH 2 et diminue lorsque le pH augmente (Balati *et al.*, 2015).

Par contre, d'autres études ont montré l'effet inverse : l'adsorption du PHE sur un sol artificiellement enrichi par des substances humiques, est défavorisée à pH 3 comparativement à pH 6 (Ping *et al.*, 2006). Ce comportement différent s'explique par la désorption des substances humiques à faible pH qui favorise l'augmentation de la solubilité du PHE dans la phase aqueuse (Lamichhane *et al.*, 2016).

D'autres études ont montré que l'augmentation du pH dans une gamme de 1 à 9 n'a pas d'influence sur l'adsorption des HAP et ceci quelles que soient les matrices étudiées. Ce sont le cas respectivement des études de Mader *et al.* sur des surfaces minérales, de Raber *et al.* sur des sols agricoles et forestiers, de Zeledón-Toruño *et al.* sur du charbon, de Hu *et al.* sur

une matrice de fibres de verre dopée de poly(diméthylsiloxane) et de Mahjoub sur une matrice polluée de goudron de houille (Hu *et al.*, 2008 ; Mader *et al.*, 1997 ; Mahjoub, 2000 ; Raber *et al.*, 1998 ; Zeledón-Toruño *et al.*, 2007).

Cela pourrait être dû au fait que, comme les HAP ne peuvent être ionisés dans la phase aqueuse, leur solubilité n'est donc pas affectée par le pH, dans ces études (Mahjoub, 2000).

Ces résultats sont très contradictoires avec les études qui ont montré le rôle du pH sur la nature des charges de surface des adsorbants, charges qui influent sur les phénomènes de sorption et de désorption des polluants (Ren *et al.*, 2018a ; Wang *et al.*, 2013 ; Zeng *et al.*, 2014).

L'effet éventuel du pH va donc dépendre de la nature du sol et des espèces en solution dans les eaux.

5.4.5. Salinité et force ionique

La salinité est définie comme étant la quantité de sels présents en solution sous forme ionique dissoute (anions et cations). Elle est exprimée en concentration d'ions par unité de volume de solution (Millero *et al.*, 2008).

La force ionique est une notion chimique qui représente l'activité des ions en solution aqueuse et qui prend en compte, à la fois la concentration et les charges des ions présents (Lemière *et al.*, 2001).

Plusieurs études ont mis en évidence l'effet favorable de la salinité et de la force ionique sur la sorption des polluants organiques sur le sol (Amatya *et al.*, 2006 ; Giblin *et al.*, 2010 ; Hegeman *et al.*, 1995 ; Sun *et al.*, 2017).

Wang *et al.* ont montré que l'adsorption des HAP sur un sol sableux est directement proportionnelle à la salinité de la solution aqueuse. En effet, les coefficients de Freundlich, décrivant le partage des HAP entre le sol et la phase aqueuse, augmentent de 89 ($n=0,95$) à 123 ($n=0,95$) $L.g^{-1}$ pour le PHE, de 118 ($n=0,73$) à 177 ($n=0,63$) $L.g^{-1}$ pour le FLA et de 91 ($n=0,79$) à 127 ($n=0,79$) $L.g^{-1}$ pour le PYR, quand la salinité augmente de 0% jusqu'à 33% (Wang *et al.*, 2015). Une augmentation de 15% du coefficient de partage du PHE a été mise en évidence par Karickhoff en passant de l'eau pure (salinité 0%) vers une solution à $0,34 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl (Karickhoff *et al.*, 1979). Dans une autre étude, l'adsorption de ce même composé augmente de 25% en ajoutant du chlorure de sodium jusqu'à 150 g.L^{-1} à l'eau pure (El-Nahhal et Safi, 2004).

La force ionique de la solution peut avoir un effet sur les différents mécanismes subis par les CAP dans le sol, tels que la dégradation des molécules et la dispersion de la matière organique naturelle (acides humiques et fulviques) (Crampon, 2015). La force ionique peut également avoir une incidence sur la stabilité des particules du sol en évitant leur relargage et la formation de colloïdes. En effet, les particules mobilisées ayant un diamètre inférieur à $10 \mu\text{m}$ et qui sont associées à des colloïdes peuvent être stabilisées même à des faibles concentrations (ordre de 20 mmol.L^{-1} de force ionique) (Jouannin, 2004). De plus, du fait que les colloïdes possèdent une charge de surface (majoritairement négative dans le cas des eaux naturelles), des répulsions électrostatiques peuvent exister entre eux. Par conséquent, la présence des ions positifs tels que Ca^{2+} , peut avoir un effet stabilisant en empêchant la formation des colloïdes (Pallier, 2008). La force ionique affecte également la solubilité des HAP dans la phase aqueuse. Mahjoub a observé que les solubilités du NAPH et du PHE diminuent respectivement de 11 à 7 mg.L^{-1} et de 0,2 à $0,14 \text{ mg.L}^{-1}$ après l'ajout de 1 g.L^{-1} de chlorure de potassium à une eau à pH 6,2 et à la température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, en présence d'une matrice de goudron de houille polluée par ces HAP (Mahjoub, 2000).

Contrairement au pH affectant la charge surfacique des adsorbants, la force ionique affecte les forces électrostatiques et l'interaction hydrophobe et/ou entraîne une compétition pour les sites d'adsorption avec les HAP (Lamichhane *et al.*, 2016 ; Ren *et al.*, 2018a ; Wang *et al.*,

2013). La présence de certains ions inorganiques tels que, Na^+ , Cl^- , K^+ , SO_4^{2-} dans la solution aqueuse, peut affecter l'interaction des molécules d'eau avec celles de composés organiques de différentes polarités. Ce phénomène est observable quel que soit le caractère hydrophobe des polluants. Des liaisons étroites se forment entre les molécules d'eau et les ions présents en solution (Giblin *et al.*, 2010 ; Weston *et al.*, 2010) qui occupent alors les espaces entre les molécules d'eau et celles des polluants (Jouannin, 2004 ; Lamichhane *et al.*, 2016 ; Vilar *et al.*, 2005 ; Weston *et al.*, 2010), empêchant les HAP de se dissoudre dans l'eau (Sun *et al.*, 2017). De ce fait, avec l'augmentation de la force ionique, le volume de la cavité disponible pour accueillir le soluté (polluant organique) est réduit, ce qui favorisera la sorption des HAP sur la matrice solide (Amatya *et al.*, 2006 ; El-Nahhal et Safi, 2004 ; Hegeman *et al.*, 1995). De plus, à force ionique élevée, le relargage de la partie soluble de la matière organique (acide fulvique, acide humique) initialement présente dans les sols, est réduit par l'effet de la présence d'électrolytes dans l'eau (Amatya *et al.*, 2006 ; Wang *et al.*, 2015 ; You *et al.*, 2010). Par voie de conséquence, la capacité d'adsorption des sols augmente, puisque les CAP sont associés à la matière organique dissoute en solution.

D'ailleurs, à mesure que la force ionique augmente, la répulsion électrostatique entre les HAP et les sols diminue ; cela favorise la sorption des HAP dans les sols. Ainsi, la solubilité du PHE diminue de $1,12 \text{ mg.L}^{-1}$ en eau douce à $0,97 \text{ mg.L}^{-1}$ en eau saline en contact avec un sol non contaminé dont la texture est constituée d'argile avec une teneur en carbone organique de 2,42% (Sun *et al.*, 2009). Par conséquent, les valeurs des constantes de partage sol/eau des HAP augmentent lors d'une augmentation de la force ionique de la solution aqueuse (Tsai *et al.*, 2003 ; Wang *et al.*, 2015).

5.4.6. Solubilité (S_w), coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) et coefficient de partage carbone organique/eau (K_{oc})

Comme le montre le Tableau I-1, les 16 HAP de l'US EPA ont des solubilités limitées dans l'eau à 25 °C, comprises entre $0,0006$ et $3,9 \text{ mg.L}^{-1}$ à l'exception du NAPH et de l'ACE ayant des solubilités respectives de 31 et $16,1 \text{ mg.L}^{-1}$ dans l'eau à 25 °C (Lundstedt, 2003). En revanche, les CAP-O ont un caractère plus polaire que les HAP et sont donc plus solubles dans l'eau, avec des solubilités comprises entre $0,05$ et $25,3 \text{ mg.L}^{-1}$ à 25 °C, pour les CAP-O de 3 à 5 cycles aromatiques faisant l'objet de cette thèse.

La solubilité d'un adsorbant influence sa capacité à être adsorbé sur une matrice. Une corrélation négative est observée entre la capacité d'adsorption et la solubilité d'un adsorbant dans l'eau (Lamichhane *et al.*, 2016). En effet, Chiou *et al.* ont étudié la sorption du NAPH, du PHE et du PYR sur cinq échantillons de sols agricoles prélevés à 1 mètre de profondeur, ayant des propriétés différentes (en particulier taux de matière organique variant de 1,08 à 2,9%). Les valeurs moyennes de K_{oc} , correspondant à la sorption sur les cinq sols étudiés, du NAPH ($S_w = 31 \text{ mg.L}^{-1}$) du PHE ($S_w = 1,15 \text{ mg.L}^{-1}$) et du PYR ($S_w = 0,135 \text{ mg.L}^{-1}$) ont été respectivement égales à 2,69 ; 4,21 et 4,98 (Chiou *et al.*, 1998 ; Kile *et al.*, 1995).

En outre, une relation inverse existe entre la solubilité et la masse moléculaire des HAP (Balati *et al.*, 2015 ; Lamichhane *et al.*, 2016). Le coefficient de partage octanol-eau K_{ow} , augmente ainsi avec l'augmentation de la masse moléculaire des HAP (Lamichhane *et al.*, 2016). Ceci met en évidence l'effet de la structure moléculaire des HAP sur leur solubilité et leur hydrophobicité.

Ainsi, les plus lourds sont les moins solubles dans l'eau, donc ceux ayant le plus d'affinité pour la matrice solide, ce qui les rend moins accessibles et par conséquent, plus persistants dans l'environnement (Spasojević *et al.*, 2018). Cela se vérifie par des valeurs croissantes de K_{ow} et de K_{oc} ainsi que des valeurs décroissantes de P_v , avec l'augmentation du poids moléculaire des HAP. Ceci indique leur fort potentiel d'adsorption sur la phase organique du sol ainsi que sur les matières particulaires (Bandowe *et al.*, 2018 ; Weigand *et al.*, 2002).

Au regard de leurs solubilités et volatilités relativement faibles, leur hydrophobicité et leur forte affinité pour la phase solide du sol, les HAP sont considérés comme des contaminants dont la mobilité est réduite dans les sols.

5.4.7. Temps de contact et vieillissement

La sorption d'un polluant organique, comme un HAP, implique plusieurs phénomènes d'adsorption et d'absorption (Figure I-17). Ce processus correspond à un phénomène dynamique de partage du HAP entre la phase aqueuse et la phase solide constituée par l'ensemble des particules solides du sol (matière organique et minéraux argileux).

Ce phénomène se compose de deux étapes. La première est un phénomène rapide d'adsorption sur les sites surfaciques par le biais d'une physisorption (sans formation de liaisons chimiques), suivi d'un processus d'absorption au sein des particules de la matrice (Semple *et al.*, 2003, 2007). La deuxième étape est un phénomène plus lent, résultant de l'interaction des polluants organiques présents dans la solution avec les sites actifs dans la structure poreuse de la matrice par la matière organique et minérale (Jouannin, 2004 ; Lemièrre *et al.*, 2001 ; McDonough *et al.*, 2019).

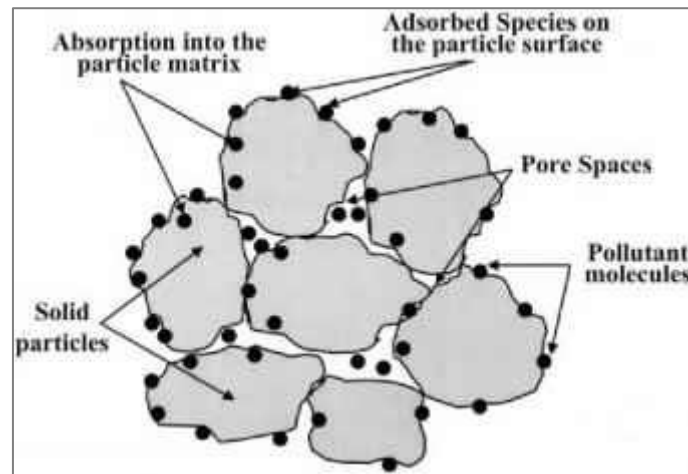


Figure I-17. Mécanismes d'adsorption et d'absorption d'un polluant organique au sein d'une phase aqueuse (Lew, 2019)

Compte tenu de la complexité et de la structure de la phase solide des sols, il est important de tenir compte du temps nécessaire pour que le HAP en solution s'équilibre éventuellement avec la phase solide du sol. La variabilité des résultats obtenus lors des études de cinétique de sorption des HAP dans le sol, montre que la sorption est un phénomène rapide où souvent plus de 50% des HAP présents dans la solution, sont adsorbés en quelques minutes (Gourdon, 1997). Quelques heures de contact suffisent généralement pour atteindre l'état d'équilibre de sorption des HAP dans le sol (Calvet, 1989 ; Elie *et al.*, 2015 ; Haftka *et al.*, 2008 ; Yu *et al.*, 2011).

L'impact du temps du contact sur l'adsorption peut être vérifié lors d'une étude de cinétique de sorption. Des essais sur le FLU, le PYR, le BaP, le BgP et le BkF ont mis en évidence que jusqu'à 70% des HAP ont été adsorbés après 2 heures de contact avec l'adsorbant, puis le taux d'adsorption a augmenté graduellement jusqu'à 10% en plus, pour atteindre un équilibre de sorption au bout de 24 heures (Zeledón-Toruño *et al.*, 2007). Des comportements similaires ont été observés pour le PHE (Gupta, 2015 ; Ping *et al.*, 2006), l'ANT (Weigand *et al.*, 2002) et d'autres polluants organiques hydrophobes pour lesquels les études ont été réalisées à température ambiante et sur différents types de matrices adsorbantes, tels qu'un sol agricole (Amellal *et al.*, 2006 ; McDonough *et al.*, 2019), un sol pollué (Arp *et al.*, 2014) et un charbon actif (El-Sheikh *et al.*, 2004).

Par conséquent, le comportement des polluants à caractère hydrophobe déjà sorbés sur le sol peut évoluer dans le temps. Le prolongement de la durée de contact entre un HAP et le sol entraîne une plus forte sorption ainsi que le développement d'une résistance à la désorption (Hatzinger et Alexander, 1995). De ce fait, un phénomène d'hystérèse entre les deux phases de sorption et de désorption peut avoir lieu. Dans certains cas, ce phénomène peut être dû tout simplement à un artefact comme observé dans certaines études où les conditions expérimentales ne permettent pas d'atteindre les états d'équilibre de sorption et de désorption (Beck *et al.*, 1995 ; Huang *et al.*, 1998 ; Huang et Weber, 1997). Dans d'autre cas, ce phénomène peut être attribué à l'établissement d'interactions plus ou moins irréversibles entre le sol et le polluant. Par conséquent, une fraction des HAP ne sera plus extractible de la phase solide (Connaughton *et al.*, 1993 ; Hatzinger et Alexander, 1995 ; Jouannin, 2004 ; Wang *et al.*, 2012 ; Zhang *et al.*, 2018). Certaines études réalisées sur des sols anciennement pollués par des HAP, ont montré qu'une durée de contact prolongée entre les polluants organiques et le sol entraîne une forte sorption de ces derniers, rendant leur désorption beaucoup plus difficile (Haleyur *et al.*, 2018 ; Zhang *et al.*, 2018). C'est le cas des HAP dont la solubilité est très limitée dans l'eau et dont le coefficient de partage avec la matière organique est élevé, ce qui les rend plus persistants dans le sol (Mahjoub, 2000).

Par ailleurs, le contact prolongé de la phase organique solide avec l'eau dans la zone saturée, entraîne la formation d'une interface entre les deux phases. Ce contact peut modifier la viscosité de la phase organique. En effet, le processus de dissolution des CAP les plus solubles dans l'eau est plus rapide que le processus de leur diffusion de la phase organique vers l'interface. Pendant le premier temps de contact, la dissolution de ces composés est limitée par leur diffusion au sein de la phase solide. Par voie de conséquence, la fraction locale de la phase organique en contact à l'interface est progressivement appauvrie de ses constituant les plus solubles, ce qui augmente sa viscosité. De plus, la dissolution des CAP les plus solubles (les plus légers) vers l'interface peut réduire la solubilité dans la phase organique des CAP les moins solubles (lourds). Par conséquent, les CAP lourds ne peuvent plus être solubles dans la phase organique. Ceci contribue à augmenter davantage la viscosité de l'interface et la formation d'une interface organique solide locale à la surface de la phase organique initiale. Ce phénomène peut contribuer au piégeage des CAP les plus persistants dans la phase solide (Lemière *et al.*, 2001 ; Mahjoub, 2000).

5.4.8. Présence des colloïdes et transport particulaire

Les colloïdes sont définis comme des particules de petite taille qui possèdent une grande surface spécifique et pour lesquelles l'influence des forces de gravitation est négligeable devant celle du mouvement brownien. La limite de taille supérieure varie selon les auteurs, mais elle est généralement comprise entre 1 et 10 μm . Les colloïdes présents dans les sols sont attribués aux macromolécules (substances humiques), aux fractions fines des solvants organiques insolubles, aux microorganismes et aux matières minérales (McCarthy et Zachara, 1989).

Les colloïdes, ayant généralement des charges négatives à leur surface, se repoussent entre eux. Néanmoins, ils peuvent interagir avec les cations en solution, réduisant ainsi cette répulsion. Ils sont alors susceptibles de se rapprocher pour former des particules de grande taille limitant alors leur mobilité dans les sols. De ce fait, la présence de sels dissous dans la phase aqueuse contribue à la stabilisation des colloïdes dans le sol (Jouannin, 2004 ; Pallier, 2008).

Le polluant peut interagir avec ces particules colloïdales en créant une nouvelle phase mobile. En effet, les colloïdes peuvent contribuer au transport des polluants lorsqu'ils sont présents dans l'eau. Cependant, les colloïdes peuvent interagir avec la phase solide du sol et par effet de filtration, ne pas être mobiles sur de longues distances (Benhabib *et al.*, 2017 ; Roy et Dzombak, 1998). La plupart des études réalisées en laboratoire utilisent de sels tels que le

chlorure de calcium, afin de stabiliser les colloïdes qui peuvent se former pendant les expériences et par conséquent contrôler les voies de transfert des polluants.

Les choix des paramètres utilisés dans cette étude ont été faites sur la base de l'étude bibliographique. Ensuite, une phase d'essai-erreur a été réalisée pour chacun des paramètres afin de déterminer les valeurs appropriées qui peuvent être éventuellement appliquées dans la limite de la capacité d'application au laboratoire.

Les paramètres choisis sont les suivants :

- ❖ Taux de la matière organique : un paramètre principal contrôlant le comportement et le devenir des HAP parents dans les sols.
- ❖ Rapport L/S : sert à identifier et comparer les mécanismes responsables de la sorption des CAP-O dans le sol avec ceux des HAP.
- ❖ Force ionique : sert à évaluer l'effet de la présence des ions en solution et leur interactions possibles avec les CAP-O à caractère polaire.
- ❖ Caractéristiques du sol : sert à déterminer les paramètres d'un sol qui peuvent influencer la sorption des CAP-O (caractéristiques de la matière organique, granulométrie, *etc.*)
- ❖ Batch et colonne : sert à déterminer les mécanismes responsables de la sorption des CAP-O dans les sols et à mettre en évidence les résultats obtenus en batch.

6. Dépollution des sites contaminés par des HAP

Étant donné que les HAP sont bien connus pour leur haute résistance à la dégradation en milieu naturel (surtout les HAP lourds), ils sont largement présents sur les sites industriels et en particulier ceux associés aux industries de la production de pétrole et de gaz (Jonker *et al.*, 2007 ; Kuppusamy *et al.*, 2017 ; Saponaro *et al.*, 2002 ; Wehrer *et al.*, 2011).

Antérieurement, les sols contaminés étaient généralement excavés, transportés vers de nouveaux sites et accumulés en centre de stockage (Landfilling). Cette pratique, ne mettant pas en œuvre un traitement efficace, n'est pas une approche privilégiée car la menace est transférée aux générations futures (Wise, 2000). C'est pourquoi, notamment en France, la méthodologie de gestion des sites et sols pollués privilégie les traitements sur site ou *in situ*, dans une optique de développement durable. En France, les objectifs des opérations de dépollution sont basées sur une approche des risques sanitaires (MEEM, 2017). Les procédés mis au point et disponibles pour le traitement des sites contaminés par les HAP sont : l'incinération, la conduction thermique, l'oxydation chimique, l'extraction par solvant/lavage des sols, la bioaugmentation, le compostage, la phytoremédiation et les bioréacteurs (Kuppusamy *et al.*, 2016a ; Lundstedt, 2003 ; SelecDEPOL, 2020 ; Wilson et Jones, 1993). L'intégration des technologies physico-chimiques et biologiques est également largement pratiquée pour un meilleur traitement des sols contaminés par les HAP (Mojiri *et al.*, 2019).

D'autres technologies de traitement sont également étudiées : l'adsorption des HAP sur des adsorbants carbonés (Björklund et Li, 2017 ; Dowaidar *et al.*, 2007 ; El Khames Saad *et al.*, 2014 ; Lin et Xing, 2008 ; Liu *et al.*, 2014), le traitement électrocinétique, la vermi-remédiation (technique utilisant des vers de terre) et le traitement assisté par des biocatalyseurs sont encore des options au stade du développement (Kreit, 2019 ; Kuppusamy *et al.*, 2017).

6.1. Disponibilité et devenir des HAP : paramètres clés dans la dépollution des sols

Indépendamment des stratégies existantes, le traitement des sites contaminés par des HAP reste un grand défi en raison de l'hétérogénéité des sols. Par exemple, le taux de remédiation pourrait être rapide ou lent selon les types de sol et les facteurs associés (biodisponibilité, concentration, persistance, *etc.*) et finit parfois par produire des composés transformés (CAP-O) pouvant être plus toxiques que les HAP d'origine et dont le comportement n'est pas complètement connu (Bandowe *et al.*, 2014 ; Bandowe et Nkansah, 2016 ; Biache *et al.*, 2017 ; Chibwe *et al.*, 2015, 2017 ; Lemaire *et al.*, 2013 ; Lundstedt, 2003 ; Mojiri *et al.*, 2019 ; Qiao *et al.*, 2013 ; Usman *et al.*, 2016 ; Wang *et al.*, 2011 ; Xu *et al.*, 2018).

Le choix d'une technique de traitement se fait de manière spécifique à chaque site (propriétés physico-chimiques des sols, contaminants en présence, *etc.*) et est basée sur un bilan coûts/avantages. Les HAP introduits dans le sol peuvent être transformés ou dégradés suite à un certain nombre de processus physico-chimiques et biologiques tels que la volatilisation et la photo-oxydation dans l'atmosphère, la lixiviation vers les eaux souterraines, la sorption (réversible et irréversible) sur la matière organique du sol, la perte abiotique, la dégradation microbienne et l'absorption par les plantes (uptake) (Kotzias et Brussol, 1999 ; Merhaby *et al.*, 2019 ; Meyer et Steinhart, 2001 ; Okere *et al.*, 2012 ; Pereira *et al.*, 1987 ; Weigand *et al.*, 2002). La vitesse à laquelle ces processus se produisent et le degré de dégradation ou de rétention des HAP dans le sol sont contrôlés par un certain nombre de facteurs, notamment le type et les propriétés du sol (matière organique, teneur en argile ou en minéraux, structure et composition humique, température, humidité, potentiel redox), la disponibilité des nutriments, la présence et l'activité de micro-organismes dégradants, ainsi que les propriétés physicochimiques des HAP individuels (masse moléculaire, biodisponibilité, toxicité et demi-vies de biodégradation). Par exemple, les HAP légers (2-3 cycles aromatiques) ayant une faible valeur de K_{ow} et une volatilité ainsi qu'une solubilité S_w dans l'eau élevées, une fois introduits dans le sol, deviennent plus mobiles et dégradables. Par contre, les HAP lourds (4-

7 cycles aromatiques) sont plus persistants, résistent à la dégradation et ont tendance à s'accumuler sur la phase solide (Duan *et al.*, 2015 ; Kuppusamy *et al.*, 2017 ; Wilson et Jones, 1993).

La plupart des HAP présentent un comportement de vieillissement qui influe sur leur interaction avec le sol. Quand ils sont introduits dans le sol, les HAP subissent des processus avec le système du sol. Le taux et l'étendue de ces processus diminuent au fil du temps en raison de la diminution des fractions de HAP disponibles. Par exemple, cela s'applique aux sols à des teneurs élevées en matière organique et/ou en argile, au sein desquels les HAP sont fixés par leurs liaisons avec la matière organique et leur diffusion dans les micropores, limitant ainsi leur dégradation (Okere *et al.*, 2012 ; Okere et Semple, 2011).

Néanmoins, la principale voie de disparition des HAP dans les sols est biotique, c'est-à-dire par le biais de processus de dégradation et/ou de co-dégradation initiés par des bactéries, des champignons (fungus) ou des algues. La biodisponibilité des contaminants absorbés par les micro-organismes est un facteur très important influençant la biodégradation des HAP dans le sol (Cébron *et al.*, 2013 ; Okere et Semple, 2011). Notamment, la séquestration et l'adsorption sont les deux principaux processus contrôlant la désorption et la libération des HAP dans la solution du sol, limitant ainsi leur disponibilité (Barnier *et al.*, 2014 ; Haritash et Kaushik, 2009). Également, la biodisponibilité des HAP dans le sol est fortement réduite par le vieillissement de la pollution. De ce fait, les niveaux élevés de HAP mesurés dans les sols d'un ancien site industriel peuvent ne pas présenter de risque pour l'Homme ou l'environnement s'ils ne sont pas mobiles. Cependant, ils sont toujours présents dans le sol (Ouvrard *et al.*, 2013).

6.2. Techniques de dépollution

Cette partie présente les méthodes actuellement utilisées ou en cours de développement pour le traitement des sites pollués par des HAP. Cependant, peu d'études se sont concentrées sur le traitement des sols contenant des CAP-O et les données disponibles ne sont pas suffisantes pour établir une hypothèse valable concernant l'option stratégique qui peut être appliquée pour traiter efficacement les sites contenant à la fois des HAP et des CAP-O (Elie *et al.*, 2014, 2015).

Le Tableau I-3 présente les techniques de dépollution mises en œuvre sur des sites et des milieux contaminés par des HAP à différentes échelles, techniques qui seront ensuite détaillées dans le sous-paragraphe suivant.

Tableau I-3. Technologies utilisées à l'échelle industrielle et émergentes pour le traitement des sols contaminés par les HAP (Kuppusamy et al., 2016a, 2017)

Site	Technologie utilisée	Quantité de terre ou d'eau	Concentration initiale en HAP (mg.kg ⁻¹) ou en solution	Durée de traitement (jours)	%HAP traités	Type d'étude	Référence
Traitement thermique - Incinération et désorption thermique ^c							
Ancien site de traitement du bois, États-Unis ^a	Désorption thermique	29,8 kt	30,6	130	99,9	F	(Baker <i>et al.</i> , 2006)
États-Unis ^b	Incinération	142 kt	1 000	480	90	F	(Acharya et Ives, 1994)
Site contenant des résidus de noir de carbone, États-Unis ^a	Désorption thermique avec ventilation	70 kg	1 000	35	90	B	(Barbay <i>et al.</i> , 2004)
Traitement physique – Lavage du sol et extraction chimique ^c							
Bedford, Royaume-Uni ^b	Extraction à l'eau et aux solvants organiques	1 g	11 600	1	96,3	B	(Khodadoust <i>et al.</i> , 2000)
UFG de 30 ans, France ^b	Extraction à la cyclodextrine	50 g	655	7	99	B	(Viglianti <i>et al.</i> , 2006)
Ancien site d'industrie chimique, Italie ^b	Extraction à l'acide humique	10 g	4 560	1	90	B	(Conte <i>et al.</i> , 2005)
Usine à gaz, Chine ^b	Extraction à l'ester méthylique d'acide gras	5 g	997	2	50-60	B	(Gong <i>et al.</i> , 2010)
UFG, Chine ^b	Extraction à l'huile de tournesol	150 g	5 453	7	81-100	B	(Gong <i>et al.</i> , 2005)
UFG, Allemagne ^b	Extraction à l'huile de tournesol	1 kg	724 et 4 271	180	>90	B	(Gong <i>et al.</i> , 2006)

Traitement chimique – Oxydation chimique ^c

UFG, États-Unis ^b	Oxydation avec le réactif de Fenton (H_2O_2 et ions ferreux)	9 kg	1 164	40	87-95	P	(Holtzapple <i>et al.</i> , 1997)
Cokerie, États-Unis ^b	Oxydation avec du persulfate activé par la magnétite	1 g	1 300 et 1 400	7	50-60	P	(Usman <i>et al.</i> , 2013)
Ancienne usine de Fabrication d'acier, France ^b	Oxydation avec du permanganate de potassium	10 g	1 550	4	70	B	(Lemaire <i>et al.</i> , 2013)
UFG, États-Unis ^b	Oxydation avec du persulfate activé par le fer	30 g	4 510	7	85-90	B	(Killian <i>et al.</i> , 2007)
Cokerie, France ^b	Prétraitement thermique et oxydation chimique	50 g	1 089 et 1 121	7	31-47	B	(Usman <i>et al.</i> , 2016)

Traitement biologique - Traitement en phase solide / suspension, compostage, pile à bactéries, bioréacteur et phytoremédiation ^c

POPILE, États-Unis ^b	Landfarming	0,46 x 1,22 x 6,1 m	13 000	730	91-95	P	(Hansen <i>et al.</i> , 2004)
Industrie des fours à coke, Portugal ^a	Landfarming	100 m ²	1 140	150	60	F	(Picado <i>et al.</i> , 2001)
Zone d'irrigation de Shenfu, Chine ^b	Bioaugmentation fongique en phase solide et en suspension	5 g	15,7	30	45-56	B	(Li <i>et al.</i> , 2008)
Usines de traitement de gaz et de bois, République Tchèque ^b	Bioaugmentation avec des champignons	5 g	2 320 et 612	42	58-73	B	(Leonardi <i>et al.</i> , 2007)
Industrie (activité non précisée), Italie ^b	Bioréacteurs aérobies en suspension et en phase semi-solide	26 kg	3 700	35	60-70	B	(Pinelli <i>et al.</i> , 1997)

Chapitre I

Centre de stockage (<i>Landfill</i>), Italie ^b	Bioréacteur aérobie en suspension en présence de souches bactériennes autochtones et de surfactant	150 g	70,4	30	60	B	(Di Gennaro <i>et al.</i> , 2008)
UFG, Australie ^b	Bioaugmentation de consortium bactérien dégradant les HAP tolérants aux métaux lourds	5 g	889	60	40-50	B	(Thavamani <i>et al.</i> , 2012)
UFG, Australie ^b	Bioaugmentation des bactéries fixant et dégradant les HAP	0,5 kg	3 967	105	40-90	B	(Kuppusamy <i>et al.</i> , 2016b)
Station d'épuration de créosote, États-Unis ^b	Système de compostage statique	350 kg	1 087	570	98	B	(Atagana, 2004)
Usine à gaz, République Tchèque ^b	Compostage à isolation thermique avec compost de champignons	170 kg	610	100	37-80	B	(Sasek <i>et al.</i> , 2003)
Usine à gaz, Australie ^a	Compostage	1 - 1,5 kg	6 915	210	50-90	F	(Guerin, 2000)
Canal industriel, Italie ^a	Compostage dans un réacteur	146 kg	200	130	68	P	(Moretto <i>et al.</i> , 2005)
Raffinerie de pétrole, Serbie ^a	Pile à bactéries	2,7 m ³	3,6	500	77	F	(Maletić <i>et al.</i> , 2009)
Terrain agricole adjacent à une fonderie de fer et d'acier, Chine ^a	Culture intercalaire avec fétuque élevée (<i>Festuca arundinacea</i>) et luzerne (<i>Medicago sativa</i>)	12 parcelles de 1,6 x 2,2 m	747et 810	210	31	F	(Sun <i>et al.</i> , 2011)
Cokerie, Chine ^b	Phytoremédiation	1 kg	23,1	75	52	G	(Meng <i>et al.</i> , 2011)
Site de contamination par la créosote, Canada ^b	Phytoremédiation assistée par les rhizobactéries favorisant la croissance des plantes	1,2 kg	500-3 000	120	90	B	(Huang <i>et al.</i> , 2004b, 2004a)
Terrain agricole, Chine ^b	Phytoremédiation assistée par des microbes	1,5 kg	10,1	90	51	G	(Teng <i>et al.</i> , 2011)
Site de Contamination hystorique par des HAP, Allemagne ^b	Phytoremédiation améliorée à l'aide de ray-grass	5 kg	355,9	540	50	G	(Rezek <i>et al.</i> , 2008)

Approches intégrées - Stratégies physico-chimiques, biologiques-physiques, biologiques-chimiques, physiques-chimiques-biologiques et biologiques couplées ^{c,d}							
Ancienne UFG, États-Unis ^b	Prétraitement aux huiles végétales (maïs ou palmiste) avant traitement à l'oxydation de Fenton	10 g	3 100 et 7 700	14	20-49	B	(Bogan <i>et al.</i> , 2003)
UFG, Suède ^b	Désorption d'éthanol avant l'oxydation de Fenton	20 g	1 567	1	16-40	B	(Lundstedt <i>et al.</i> , 2006)
Site contaminé à la créosote, Finlande ^b	Oxydation électrocinétique améliorée avec du persulfate de sodium	2,3 kg	420	56	35	B	(Isosaari <i>et al.</i> , 2007)
Site contaminé au goudron de houille, États-Unis ^b	Prétraitement au solvant (éthanol ou acétone) suivi d'une biorestauration en phase suspension	200 g	1 500	35	90	B	(Lee <i>et al.</i> , 2001)
UFG, États-Unis ^{a,b}	Traitement aérobie initial avec oxydation de Fenton en post-traitement suivi d'un deuxième cycle de traitement biologique (B) Oxydation chimique en utilisant le réactif de Fenton comme prétraitement suivi d'un traitement biologique en utilisant un biosystème aérobie (F)	1-2 kg (B) et 16 parcelles de 0,1 x 0,3 m (F)	35 000	70	98 (B) et 50 (F)	B et F	(Srivastava <i>et al.</i> , 1994)
Industrie (activité non précisée), Italie ^b	Bioréacteur combiné à l'oxydation à l'ozone	0,75-1,5 kg	10,2	280	80	B	(Derudi <i>et al.</i> , 2007)
Usine d'imprégnation du bois, Belgique ^b	Combinaison de l'oxydation de Fenton avec la biodégradation	1,25 kg	3 318	112	40-60	B	(Palmroth <i>et al.</i> , 2006)
Usine d'imprégnation du bois, Finlande ^b	Lavage initial avec de l'eau suivi de l'ozonation et du traitement biologique final	1 kg (B) et 25 kg (P)	1 200	12	90	B et P	(Haapea et Tuhkanen, 2006)

Usine de traitement d'huile, Mexique ^b	Système amélioré de bioaugmentation et de bio-stimulation	10 g	7 560	35	50-70	B	(Mancera-López <i>et al.</i> , 2008)
UFG, États-Unis ^b	Phytoremédiation comme traitement secondaire d'un sol soumis à un compostage / bio-pile <i>ex situ</i>	2,1 kg	-	365	10-24	G	(Parrish <i>et al.</i> , 2004)
Ancienne installation de traitement de bois, États-Unis ^b	Landfarming en combinaison avec bioaugmentation et bio-stimulation	3 m ³	13 000	480	87	B et P	(Straube <i>et al.</i> , 2003)
Station d'essence, Chine ^b	Biodégradation induite par les enzymes laccases en présence d'un médiateur redox	3 g	0,5	14	20-80	B	(Wu <i>et al.</i> , 2008)
Ferme, Canada ^b	Système de phytoremédiation multiphasiques incluant l'agriculture, la bioaugmentation et la phytoremédiation	1 kg	500-3 000	120	55-80	B	(Huang <i>et al.</i> , 2004b, 2004a)
Autres ^d							
UFG, États-Unis ^b	Remédiation électrocinétique	1,2 kg	720	23	94	B	(Maini <i>et al.</i> , 2000)
Industrie à gaz, Australie ^b	Vermi-remédiation (à l'aide des vers de terre)	5 kg	11 820	84	70-90	B	(Sinha <i>et al.</i> , 2008)

^a *In situ* ; ^b *Ex situ* ; ^c *Technologie établie* ; ^d *Technologie émergente*

B – Petite échelle

P – Echelle pilote

G – Etude de serre

F – Echelle du terrain

UFG – Usine de Fabrication de Gaz

6.2.1. Techniques de dépollution actuellement utilisées industriellement

Cette partie décrit les procédés utilisés à ce jour pour le traitement des sites contaminés par des HAP. Ils comprennent des technologies physiques, chimiques, biologiques et parfois l'intégration de plusieurs technologies dans le but de pouvoir dépolluer les sols des HAP ayant des propriétés différentes (masse moléculaire, hydrophobicité, volatilité, *etc.*) qui sont présents sur le site. Le potentiel de ces méthodes de traitement a été mis en évidence à plusieurs échelles.

6.2.1.1. Incinération

C'est l'une des techniques de traitement les plus anciennes. Elle appartient à la catégorie des traitements thermiques et peut être appliquée **sur site** ou **hors site**. Le principe repose sur une combustion à haute température (870-1 200°C) du sol tamisé dans des fours en présence d'air. Dans ces conditions, les HAP sont détruits et/ou volatilisés (SelecDEPOL, 2020). Après combustion, les effluents gazeux sont neutralisés par une solution alcaline avant leur rejet dans l'atmosphère (Chen *et al.*, 2013 ; SelecDEPOL, 2020).

Le projet d'Acharya et Ives a été capable de détruire jusqu'à 90% des HAP initialement présents sur un site de déchets dangereux à l'aide de fours sur site. L'utilisation de ce procédé a duré 40 mois pour permettre de traiter l'ensemble du site (142 kt) (Acharya et Ives, 1994).

Cette méthode présente plusieurs avantages tels que la rapidité, l'efficacité de traiter les HAP (surtout les plus lourds) y compris sur les sites fortement pollués, la flexibilité et la capacité de traiter des sols de nature différente. Cependant, cette méthode est énergivore. Elle nécessite une étape préalable d'excavation du sol contaminé. L'exploitation sur site est très lourde (contrôle, risques et sécurité, maintenance, refroidissement des unités, *etc.*). Avec des rejets atmosphériques importants de dioxyde de carbone à la suite de l'incinération, cette technique contribue à l'effet de serre. Ces installations sont des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) soumises à des contrôles drastiques des rejets atmosphériques gazeux et particulaires. L'incinération génère elle-même des déchets dont il faut trouver des exutoires. Il faut malheureusement noter que ce traitement ne permet également pas le retour au sol de la terre traitée. L'efficacité de ce procédé peut notamment être affectée par la matière organique naturelle et par l'humidité du sol, ce qui nécessite alors des prétraitements et des séchages préalables à l'introduction aux fours (ADEME, 2009 ; BRGM, 2010 ; Islam *et al.*, 2012).

6.2.1.2. Désorption thermique *in situ*

Cette méthode utilise la chaleur pour séparer physiquement les HAP du sol. Aucune excavation n'est nécessaire et la méthode est considérée comme relativement sûre et n'émet que peu ou pas de HAP dans l'atmosphère (Kuppusamy *et al.*, 2016a). Le procédé implique l'installation d'une source de chaleur dans le sol contaminé capable d'atteindre des températures suffisantes pour volatiliser les HAP légers, volatils et semi-volatils. Ensuite, à l'aide d'un système de gaz vecteur (venting) ou de vide (vacuum), la portion vaporisée des HAP est extraite dans le système de traitement des gaz pour une élimination secondaire ou hors site. Un prétraitement consistant à faire extraire les HAP volatils sans augmenter la température du sol est parfois appliqué à l'aide du même système d'extraction (Barbay *et al.*, 2004 ; SelecDEPOL, 2020).

Un réacteur de laboratoire (réacteur d'extraction de vapeur de sol à amélioration thermique avec une dimension de 48 cm² et 30 cm de profondeur) a été capable de mobiliser et d'extraire jusqu'à 90% des HAP initialement présents pendant 35 jours de traitement dans une plage de température modérée de 250 à 300 °C (Barbay *et al.*, 2004). Bien que cette expérience ait démontré son efficacité à l'échelle du laboratoire, le passage à l'échelle pilote ou terrain était difficile en raison des complications posées par l'hétérogénéité et l'humidité du sol.

Cette technologie est actuellement en cours de développement mais elle est déjà couramment utilisée aux États-Unis et dans d'autres pays européens puisqu'elle présente des avantages tels que, la capacité de traiter des profondeurs importantes (jusqu'à 20 m), la possibilité de l'application y compris sur des sites extrêmement pollués ainsi que sous les bâtiments. Cependant des problèmes et des limites sont mis en évidence, tels que, la nécessité de protéger les unités du procédé contre la température élevée de la phase gazeuse, le taux élevé d'humidité du sol qui peut entraîner une quantité d'énergie supplémentaire, la perturbation de la structure et l'altération des propriétés physico-chimiques du sol, le coût élevé d'exploitation ainsi que les risques qui peuvent se produire au cours de l'application (fuites de gaz, explosion, incendie, *etc.*) (Li *et al.*, 2020b ; SelecDEPOL, 2020).

6.2.1.3. Lavage du sol et extraction au solvant *in situ*

Le principe repose sur la solubilisation des HAP initialement sorbés dans la phase solide du sol, dans une phase liquide composée d'eau ou de solvants organiques, de surfactants, d'agents complexants, d'agents de lavage non toxiques et biodégradables (huiles végétales, acides humiques...), ayant la capacité de solubiliser les HAP (Gan *et al.*, 2009). Ensuite, la phase liquide contenant les HAP solubilisés est extraite et subit une étape de détoxification complète suivant des méthodes de traitement chimiques ou biochimiques. Cette étape permet de séparer les HAP extraits de la phase liquide donc la régénération du solvant (BRGM, 2010).

Cette technique de nettoyage est connue par sa stabilité et sa capacité à traiter les sols contaminés par des HAP lourds qui ne sont pas éliminés facilement avec d'autres méthodes en raison de leur faible disponibilité, leur désorption lente et leur caractère hydrophobe important (Gong *et al.*, 2010). Cette technique est aussi efficace pour traiter des sols à perméabilité élevée à une profondeur allant jusqu'à 30 m. Elle permet d'adapter la composition de la phase liquide afin de traiter des HAP spécifiques tout en altérant le moins possible les propriétés du sol (Conte *et al.*, 2005 ; Gong *et al.*, 2006, 2010 ; SelecDEPOL, 2020).

Gong *et al.* ont obtenu une meilleure efficacité de traitement des HAP présents dans un sol issu d'un site d'ancienne usine de production de gaz, en utilisant l'ester méthylique d'acide gras (efficacité de traitement de 59%) au lieu de méthanol, l'huile de soja, la cyclodextrine et le triton X100 (efficacité moyenne jusqu'à 31%) (Gong *et al.*, 2010). D'autres auteurs comme Gan *et al.* utilisent des huiles végétales (huile de tournesol, huile d'arachide) comme solvant. Elles ont une affinité envers les HAP et sont capables d'extraire ces molécules avec la même efficacité que les surfactants synthétiques. Il faut également noter que leur utilisation est plus écologique (Gan *et al.*, 2009).

Cependant, l'application de cette technique ne convient pas à un sol ayant un pourcentage massique en argile supérieur à 20%, l'argile pouvant entraîner des problèmes techniques liés à la percolation de la phase liquide en raison de son caractère imperméable. En effet, un facteur important qui influence la capacité de traitement, est la perméabilité du sol qui diminue en présence d'argile. Elle influe directement sur le contact entre les agents chimiques de la phase aqueuse et la matrice du sol provoquant une limitation d'extraction des HAP dans le cas où le sol a une faible perméabilité. De même, une compréhension de la géologie du sol à traiter doit être suffisante pour éviter la fuite de la solution aqueuse (contenant les HAP solubilisés) vers les eaux souterraines et donc le déplacement de la pollution. De plus, cette méthode génère un volume important d'eaux usées qui est parfois difficile à traiter (complication des processus de séparation des surfactants, eau et HAP). Cette méthode peut parfois introduire des composés toxiques dans le sol ayant la capacité d'altérer ses propriétés (Elie *et al.*, 2014 ; SelecDEPOL, 2020).

6.2.1.4. Extraction au solvant *ex situ*

Le principe est similaire à celui du lavage au solvant *in situ*. C'est un processus de séparation et de concentration *ex situ* dans lequel une phase liquide non aqueuse (solvant organique tel que le méthanol, l'éthanol, le pentanol, le lactate d'éthyle, *etc.* mélangé à des additifs tensio-actifs) est utilisée pour solubiliser et extraire les HAP. L'efficacité de l'extraction dépend du

contact entre les deux phases (sol et solution) et de la granulométrie du sol traité. Cette étape d'extraction peut être suivie d'une étape de séparation de la solution et des HAP (notamment par distillation). Le solvant peut être régénéré et réintroduit dans le procédé (BRGM, 2010 ; Silva *et al.*, 2005).

Cette technologie est utilisée pour le traitement des sites pollués par des HAP, à une profondeur allant jusqu'à 6 m. Le sol est excavé et traité sur site ou hors site. La capacité du procédé de traitement est flexible et peut être adaptée et configurée en fonction de la pollution ainsi que des propriétés du sol (granulométrie, composition, hétérogénéité, *etc.*). De plus, en comparaison avec la même technique *in situ*, les conditions de travail sont mieux maîtrisées, le choix des réactifs constituant la phase liquide est plus large et peut inclure des composés potentiellement polluants et les rendements de traitement sont plus élevés (SelecDEPOL, 2020).

Néanmoins, des traces de HAP peuvent être trouvées dans le solvant même après régénération. Ainsi, les HAP séparés ne sont pas transformés et nécessitent un plan de traitement et d'évacuation. D'ailleurs, une étape de déshydratation du sol traité est nécessaire pour réduire le taux d'humidité ainsi qu'une étape d'élimination des traces de solvant pour une bonne revalorisation du sol avant sa mise en centre de stockage de déchets non dangereux. Le traitement d'un sol très argileux peut également poser des problèmes en termes de solubilisation et de séparation complexe des particules fines de la phase liquide (SelecDEPOL, 2020).

Le potentiel de cette méthode a été mis en évidence par une étude en batch réalisée par Elie *et al.* sur une terre initialement non polluée (composition : 52% de sable, 32% de limon, 10% d'argile et 19,5% de matière organique) dopée au laboratoire par un mélange de HAP (BaA, BaP, FLA, FLU et Dibenzo[a,l]pyrène) et de CAP-O (FLUone, 7H-benz(de)anthracène-7-one, 7,12-Benz[a]anthracène quinone et 9- Flurénol). L'application d'une méthode personnalisée d'extraction avec un mélange organique d'éthanol et de lactate d'éthyle, suivie par une étape de dégradation avec du magnésium, à température ambiante et pression atmosphérique, a réussi à traiter 66 à 87% des HAP et 79 à 88% des CAP-O suivis au cours de l'étude (Elie *et al.*, 2014).

6.2.1.5. Oxydation chimique *in situ*

Le principe repose sur l'introduction directe d'un oxydant dans le sol à traiter. Le procédé vise à dégrader et détruire partiellement ou totalement les HAP dans le sol par réaction avec l'oxydant. Les produits de cette réaction sont des composés tels que l'eau et le gaz carbonique et des produits de dégradation (comme les HAP substitués) (Lemaire *et al.*, 2013 ; SelecDEPOL, 2020).

L'oxydation chimique est l'une des technologies de traitement *in situ* capable de dégrader rapidement les HAP légers et lourds à la fois, même sur des sites fortement pollués par des HAP. L'oxydation complète des HAP est parfois possible à réaliser sans former de sous-produits. Dans le cas contraire, les sous-produits de dégradation formés peuvent être parfois plus biodégradables que les HAP originellement présents et peuvent donc être traités à l'aide d'autres techniques de remédiation. De plus, les oxydants couramment utilisés ont une durée de vie faible (ozone et peroxyde d'hydrogène) et les catalyseurs employés (comme le fer et le manganèse) peuvent être naturellement trouvés dans les sols (BRGM, 2010 ; Lemaire, 2011 ; Lemaire *et al.*, 2013 ; SelecDEPOL, 2020).

Cependant et comme toute méthode de traitement *in situ*, une compréhension de la géologie du sol à traiter est obligatoire pour éviter le déplacement de la pollution et le relargage des HAP vers les eaux souterraines à la suite de l'injection des oxydants (SelecDEPOL, 2020). Un facteur influençant l'efficacité du traitement, est la disponibilité des HAP, ce qui nécessite parfois l'application d'une étape de prétraitement (lavage du sol, extraction au solvant, *etc.*) avant l'injection des oxydants (Lemaire *et al.*, 2013 ; Usman *et al.*, 2012). Une compétition de réaction d'oxydation peut avoir lieu entre les HAP et les composés du sol tels que, la matière

organique, les sulfures minéraux, les formes réduites du fer et du manganèse. Cette compétition peut provoquer une surconsommation excessive d'oxydants ainsi qu'une altération des propriétés physico-chimiques du sol. En conséquence, l'application de cette méthode est recommandée pour les sols pauvres en matière organique (taux inférieur à 20%). Notons également que dans le cas où l'oxydation n'est pas complète, des sous-produits toxiques ou plus toxiques que les HAP initiaux (HAP substitués, quinones, *etc.*) peuvent également se former (Lemaire, 2011 ; Lundstedt, 2003 ; Lundstedt *et al.*, 2006, 2007 ; SelecDEPOL, 2020).

Plusieurs oxydants sont employés pour l'oxydation chimique des HAP. Les plus couramment employés sont l'ozone et le réactif de Fenton (H_2O_2 et ions ferreux) en plus d'autres oxydants tels que le permanganate de potassium, le peroxyde d'hydrogène, le persulfate activé par le fer et le peracide (acide peroxy-carboxylique) (Cheng *et al.*, 2016). Usman *et al.* ont réalisé une étude de comparaison de l'efficacité d'oxydation entre le persulfate non activé, le persulfate activé par la magnétite et le persulfate activé par l'ion ferreux. Un sol prélevé d'une ancienne cokerie à forte pollution en HAP ($1\ 400\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) a été choisi pour l'étude. Parmi les oxydants étudiés, les meilleurs rendements de traitement (50 à 60%) ont été obtenus en employant le persulfate activé par la magnétite. La réaction a réussi à oxyder les HAP sans produire de sous-produits toxiques (comme le dibenzothiophène, le 1-méthylanthracenedione et le benzo[a]anthracène-7,12-dione) contrairement à la réaction hétérogène catalysée par les ions ferreux (Lundstedt *et al.*, 2006 ; Usman *et al.*, 2012).

6.2.1.6. Oxydation chimique *ex situ*

Le principe est similaire à l'oxydation chimique *in situ*. Dans ce cas et contrairement à l'application *in situ* où les oxydants sont injectés dans le sol, la réaction d'oxydation a lieu dans des cuves. Le sol excavé et homogénéisé ainsi que les oxydants sont agités dans des cuves avec pour objectif le contact intime entre les réactifs. Le sol traité subit ensuite une étape de lavage et de déshydratation suivie d'une étape d'élimination des traces de solvant (circulation d'eau chaude, vapeur, *etc.*). Cette méthode en comparaison avec le procédé *in situ*, permet d'atteindre des valeurs plus élevées des rendements d'extraction allant jusqu'à 98% (rapport entre les HAP éliminés et les HAP initialement présents) en s'affranchissant des problèmes liés à l'hétérogénéité du sol (SelecDEPOL, 2020).

6.2.1.7. Landfarming

C'est un processus de traitement *ex situ* des sols pollués par des HAP effectué dans l'horizon supérieur du sol. Après excavation, le sol est étalé sur une faible épaisseur (30 cm) sur un support imperméable ou un sol (généralement argileux pour prévenir la pollution du site de traitement) et il est retourné périodiquement pour aérer le mélange et favoriser la biodégradation naturelle des HAP (SelecDEPOL, 2020). Des pratiques agricoles sont aussi utilisées telles que l'irrigation qui fournit de l'humidité. L'ajout de nutriments permet également d'augmenter les flores microbiennes et fongiques qui participent à la dégradation des HAP (bactéries, souches fongiques, enzymes ligninolytiques, *etc.*) (Wang *et al.*, 2016).

C'est une technique simple, efficace et économique (pas de produits chimiques et d'unités lourdes de traitement), capable de détruire naturellement les HAP dans les sols pollués avec des rendements allant jusqu'à 90%. Ainsi, le sol traité est généralement plus riche en matière organique et la qualité du sol est alors améliorée (BRGM, 2010 ; EPA, 2014).

Cependant, le processus est limité car il permet de traiter uniquement les couches superficielles du sol (couche de 10 à 30 cm de profondeur). Cette technique dépend aussi de la biodisponibilité des HAP vis-à-vis des flores bactériennes et fongiques (Mohan *et al.*, 2006). On notera aussi que la vitesse de dégradation est lente, ce qui peut limiter son utilisation lorsqu'il y a des impératifs de temps très courts à respecter. En effet, un traitement peut durer plus de 30 mois (Hansen *et al.*, 2004).

6.2.1.8. Compostage

C'est un processus de dégradation biologique aérobie (en présence d'air). Il consiste à mélanger le sol pollué et excavé avec des amendements organiques (compost) et à les disposer en tas trapézoïdaux espacés pour favoriser la biodégradation naturelle des HAP (Ren *et al.*, 2018b ; SelecDEPOL, 2020). Le procédé utilise la flore bactérienne présente dans le compost pour dégrader les polluants présents dans le sol.

Les facteurs importants qui influent sur l'efficacité de cette méthode sont : la qualité des amendements organiques, l'humidité et l'homogénéisation du mélange compost-sol (Guerin, 2000 ; Mizwar *et al.*, 2016). Guerin a été capable d'atteindre 50% de dégradation en 210 jours pour un sol issu d'une ancienne usine de fabrication de crésote et contenant 209 mg.kg⁻¹ de HAP (Guerin, 2000). Une autre étude à l'échelle pilote réalisée sur un sol alcalin (pH = 12,8) pollué par des HAP (200 mg.kg⁻¹), a été capable de dégrader 68% des HAP après 130 jours de traitement (Moretto *et al.*, 2005).

Ce procédé est fiable et capable de dégrader les HAP à des coûts de maintenance et d'application relativement bas. La surface du sol à traiter est moins importante que celle nécessaire au 'Landfarming' et n'utilise pas de produits chimiques synthétiques, ce qui implique que la qualité du sol n'est pas impactée et parfois peut être améliorée.

Cependant, il est nécessaire de réaliser une excavation et un prétraitement (tri granulométrique) du sol préalablement au compostage. L'ajout des composts augmentant le volume du mélange à traiter, il est nécessaire de prendre en compte ce facteur pendant le stockage du post-traitement. Pour une meilleure efficacité de dégradation, les conditions du procédé (humidité, composition en matière organique, température, aération, *etc.*) doivent être optimisées tout au long du procédé. D'ailleurs, cette méthode ne convient pas pour un sol fortement pollué (concentration en hydrocarbures totaux supérieure à 50 000 mg.kg⁻¹) car cela provoque des effets toxiques pour les microorganismes du compost (Chibwe *et al.*, 2015 ; Sasek *et al.*, 2003 ; SelecDEPOL, 2020).

6.2.1.9. Phytoremédiation

La biodégradation assistée par les plantes appelée phytoremédiation, est une approche de décontamination *in situ* qui peut potentiellement lutter contre la contamination par les HAP à l'échelle du terrain (Abdullah *et al.*, 2020 ; Petruzzelli *et al.*, 2016). Elle consiste à utiliser des plantes pour transformer la proportion disponible des HAP toxiques présents dans le sol, en d'autres composés plus simples et moins toxiques en présence ou en absence d'amendements (ADEME, 2009 ; BRGM, 2010).

Les végétaux sont connus pour leur capacité à accumuler et à transformer chimiquement (métabolisation naturelle) les HAP dans le sol. En effet, la présence de plantes capables d'interagir avec le microenvironnement du sol (HAP et microorganismes) peut améliorer la dégradation des HAP surtout pour des plantes ayant des racines profondes et grandes (le murier sauvage, la luzerne, le trèfle blanc, *etc.*). L'interaction se fait donc dans une zone nommée « la rhizosphère » désignant la fraction de sol soumise à l'influence de l'activité racinaire. Les racines libèrent naturellement des substances dans cette zone. Ces substances favorisent et entretiennent le développement des colonies microbiennes en fournissant des sucres produits par l'activité photosynthétique de la plante et par la suite l'accumulation des polluants (Alagić *et al.*, 2016).

Les HAP sont donc utilisés comme source d'énergie par les plantes et les microorganismes. Ce type de plantes comme la luzerne, l'ivraie vivace et le trèfle blanc, a montré son efficacité à dégrader 31% des HAP initialement présents à une concentration égale à 817 mg.kg⁻¹ dans un sol après sept mois de traitement (Meng *et al.*, 2011 ; Sun *et al.*, 2011).

Un des avantages de cette méthode est la limitation des transferts des HAP dans le sol, d'une manière naturelle, écologique et économique. De plus, elle peut être appliquée sur une large variété de sols pollués dans des régions urbaines ou rurales sans perturber la fertilité ni la

structure du milieu contaminé. Néanmoins, l'efficacité de traitement est fortement impactée par l'hétérogénéité du sol ainsi que par la répartition et la disponibilité des HAP dans le milieu. La dégradation peut être lente et parfois non efficace surtout en traitant des pollutions anciennes à faible disponibilité. D'ailleurs, l'activité biologique et la fertilité du sol impactent également l'efficacité de cette méthode. L'application de cette méthode est limitée aux faibles pollutions afin d'éviter son effet toxique sur l'espèce végétale qui peut ralentir leur processus de croissance en limitant l'accumulation de la biomasse (Huang *et al.*, 2004b ; SelecDEPOL, 2020 ; Teng *et al.*, 2011).

6.2.1.10. Biodégradation dynamisée et bioaugmentation

La biodégradation dynamisée et la bioaugmentation sont deux techniques de dégradation *in situ* qui reposent sur l'activité des microorganismes afin de dégrader biologiquement les HAP dans le sol (Maletić *et al.*, 2019).

Dans le cas de la biodégradation dynamisée, des nutriments spécifiques sont ajoutés au sol pour créer les conditions favorables à cette activité (SelecDEPOL, 2020). Ces nutriments (azote, phosphore, calcium, *etc.*) sont capables de favoriser et d'accélérer la dégradation biologique des HAP (Kuppusamy *et al.*, 2016b ; Mohan *et al.*, 2006).

Dans le cas de la bioaugmentation, des dégradants (microbes et bactéries) cultivés en laboratoire et adaptés à l'attaque spécifique des HAP, sont ajoutés au sol. Les rendements obtenus étaient dans la gamme 11-18% après deux mois d'incubation. Le sol utilisé était composé de 35% de limons, 50% de sables et 15% d'argiles avec un pourcentage total en azote de 1,3%. L'incubation a eu lieu en deux phases : une première pendant un mois en mélangeant 10 g du sol contaminé avec des HAP (à environ 5 000 mg.kg⁻¹) avec 100 mL de matrice contenant les dégradants ; une deuxième phase en mélangeant 1 mL de la suspension de la première phase avec 100 mL d'une matrice propre de dégradants, qui a duré un mois. C'est une meilleure option lorsque le sol est constitué d'une très faible flore bactérienne et fongique (Ruffini Castiglione *et al.*, 2016). Le processus peut être facilité par des organismes aérobie ou anaérobie.

Des conditions optimales d'application (température, pH, oxygène...) sont requises pour atteindre les meilleurs rendements de traitement ainsi que le choix des nutriments ajoutés. L'ajout de biodiesel (nutriment écologique) à un sol contaminé par du goudron de houille, a favorisé la dégradation des HAP à l'échelle du laboratoire (85%) ainsi qu'à l'échelle du site (52%). En effet, le biodiesel a favorisé la solubilisation et la dispersion des HAP, par conséquent la disponibilité des HAP a augmenté (Taylor et Jones, 2001).

Une étude comparant ces deux méthodes ainsi que leur combinaison ont été réalisées sur un sol de raffinerie contaminé par des HAP. Les rendements obtenus ont été respectivement de 42% et 59%, pour la bioaugmentation et la biodégradation dynamisée. Une efficacité de dégradation maximale des HAP (87%) a été obtenue dans le cas de la combinaison bioaugmentation-biodégradation dynamisée. (Zeneli *et al.*, 2019).

6.2.2. Technologies émergentes

Afin d'atteindre une efficacité maximale d'élimination des HAP avec des effets moindres, en particulier sur l'environnement, des techniques émergentes sont actuellement étudiées et peuvent être utilisées en plus des traitements physiques, chimiques et biologiques déjà établis. Certaines restent encore à ce jour étudiées à l'échelle du laboratoire. D'autres sont testées *in situ* mais restent peu développées à l'échelle nationale.

6.2.2.1. Remédiation électrocinétique

La remédiation électrocinétique est une technologie de traitement *in situ* qui consiste en l'application contrôlée d'un courant électrique continu à faible intensité à travers le sol à l'aide d'électrodes distribuées dans le sol. L'avantage de l'utilisation de cette technique est son

efficacité à traiter les sols à faible perméabilité où les autres techniques de remédiation *in situ* sont inadéquates (Acar et Alshawabkeh, 1993).

Une fois l'électrolyse lancée, les molécules d'eau subissent deux réactions différentes : une réaction d'oxydation à l'anode pour former des ions H^+ et une autre réaction de réduction à la cathode pour former des ions HO^- . Deux mécanismes principaux ont lieu :

- ❖ Électromigration : migration des ions en solution vers l'électrode à charge opposée.
- ❖ Électro-osmose : mouvement du liquide à travers la matrice du sol, relatif aux particules chargées au sein d'un champ électrique.

Les composés organiques non chargés comme les HAP sont transportés via le mouvement d'électro-osmose du liquide. À la fin du traitement, les contaminants sont donc éliminés du sol et récupérés dans les chambres d'électrodes pour subir des traitements complémentaires (adsorption des HAP sur des membranes carbonées, extraction avec solvant organique, etc.) (Martin *et al.*, 2019 ; Pazos *et al.*, 2010).

Généralement, cette technique de traitement est utilisée pour l'élimination des polluants à forte solubilité dans l'eau (Acar *et al.*, 1992 ; Pazos *et al.*, 2008 ; Saichek et Reddy, 2003). En effet, l'efficacité du traitement est sévèrement limitée quand les polluants à traiter sont faiblement solubles dans l'eau, comme les HAP. Leur forte hydrophobicité et leur lente désorption du sol rendent leur élimination du sol difficile avec cette technique (Pazos *et al.*, 2008).

C'est pourquoi, afin de rendre le processus plus efficace, il est nécessaire d'améliorer la désorption des HAP et de se placer dans les conditions favorisant leur transport vers les électrodes en optimisant les paramètres tels que le pH, les ions en solutions, l'intensité du courant, etc. (Alcántara *et al.*, 2008 ; Pazos *et al.*, 2010).

De plus, des solvants jouant le rôle d'agents de solubilisation et favorisant la désorption des HAP, peuvent être ajoutés aux chambres d'électrodes (Saichek et Reddy, 2004). Une étude par Li An *et al.* a montré que 43% du PHE, initialement présent dans un sol très peu pollué (26 mg.kg⁻¹), a été extrait après 127 jours de traitement à la suite de l'ajout de n-butylamine aux chambres d'électrodes (ajout de 20% en volume) (Li An *et al.*, 2000). De plus, l'ajout de méthanol (40% en volume) et de sulfate de sodium (à 0,2 mol. L⁻¹) aux chambres d'électrodes, a réussi à extraire 95% du PHE initialement présent dans une kaolinite (Alcantara *et al.*, 2008). Par ailleurs, l'utilisation d'une solution contenant du surfactant (Brij-35 à 1%) à pH 7, a permis d'augmenter de 17 à 76% l'extraction du BaP d'une argile de kaolinite initialement présent à une concentration égale à 300-400 mg.kg⁻¹ pendant 30 jours de traitement (Gómez *et al.*, 2009).

6.2.2.2. Oxydation Electro-Fenton (*in-situ*)

C'est une technique écologique de laboratoire développée par Yang et Long combinant l'électro remédiation avec l'oxydation au réactif de Fenton pour traiter les composés organiques dans le sol (Kim *et al.*, 2005 ; Yang et Long, 1999). Le rôle de l'électro remédiation est de faciliter le transfert du réactif de Fenton dans le sol (Isosaari *et al.*, 2007). L'oxydation des composés organiques a lieu dans le sol à l'aide des radicaux actifs d'oxydation ($\cdot OH$ et $\cdot OOH$) produits de la réaction du réactif de Fenton qui est composé de peroxyde d'hydrogène avec un catalyseur ferreux Fe^{2+} ou Fe . Ces radicaux sont très réactifs et capables de réagir avec presque n'importe quel composé organique dans l'eau, y compris les HAP (Walling, 1975). Ils oxydent les molécules organiques en faisant substituer des atomes d'hydrogène ou par interaction avec les doubles liaisons des cycles aromatiques, dans des conditions acides avec un pH proche de 3, pour produire des nouveaux composés ayant des groupes fonctionnels oxygénés au sein de leur structure moléculaire, comme l'ANTone, la FLUone, le 1-hydroxy-9,10-anthracenedione, le 2-hydroxy-9,10-anthracenedione, le 1-hydroxy-9fluorenones, le 1,4-napthoquinone, etc. (Sabljić et Peijnenburg, 2001 ; Zhao *et al.*, 2019).

Cependant, deux facteurs influencent les résultats. Il s'agit du pH et du pourcentage de réactif de Fenton qui doivent être optimisés pour un traitement efficace (Isosaari *et al.*, 2007). En

travaillant à un pH de 3,5 et à 10% de peroxyde d'hydrogène, le système développé a été capable de détruire au bout de 14 jours, 99% du PHE présent dans une kaolinite dopée à 500 mg.kg⁻¹ (Alcantara *et al.*, 2008). Néanmoins, on récupère des sous-produits comme des CAP-O. Le sol traité contient donc toujours des composés organiques.

6.2.2.3. Vermi-remédiation

La vermi-remédiation est une technologie *in situ* émergente en expansion qui utilise des vers de terre et leurs interactions avec d'autres facteurs biotiques et abiotiques pour accumuler, extraire, transformer ou dégrader les contaminants organiques dans les sols. Elle peut être caractérisée comme une méthode écologique, efficace et durable (Shi *et al.*, 2020).

Généralement, les sols contiennent en majorité des pores de diamètres inférieurs à 20 nm. Les HAP qui se trouvent dans ces pores constituent la fraction non disponible de la pollution. En effet, ces pores sont très petits pour permettre aux organismes bactériens (1 mm), et aux protozoaires (10 mm) de pénétrer et d'attaquer cette fraction des HAP présente. Ainsi, les vers de terre jouent un rôle important en élargissant ces pores par leurs actions de fouissage en continu dans le sol qui permettent ainsi à la flore d'entrer dans les pores et d'agir sur les HAP (Ma *et al.*, 1995). De plus, les vers de terre absorbent les HAP du sol et biodégradent les hydrocarbures ingérés à l'aide des enzymes (comme le CYP450) et/ou des microbes intestinaux (appelés vermiformes-endophyte, se référant aux micro-organismes, bactéries, champignons, qui vivent dans les tissus des vers de terre sans causer de maladies) (Shi *et al.*, 2020). La description des mécanismes ayant lieu au cours de la vermi-remédiation (bioaccumulation, biotransformation/biodégradation) semble être incomplète, vague et nécessite des études supplémentaires (Shi *et al.*, 2020 ; Sinha *et al.*, 2008). Une étude réalisée par Schmidt *et al.* portant sur le métabolisme du PYR et du PHE dans des vers de terre (*Eisenia fetida*) et dont les résultats ont montré que les produits de transformation identifiables étaient des conjugués de sulfate (sulfate de phénanthrène et pyrène-1-sulfate), des conjugués et métabolites de glucuronide et de glucoside avec plusieurs hydroxylations et conjugaisons multiples (sulfate d'hydroxy phénanthrène, pyrène-1-glucoside, sulfate de pyrène-1-glucoside, pyrène-1-sulfate). Il faut noter que les HAP non dégradés restent accumulés dans les intestins des vers (ayant des valeurs élevées de K_{OW}) tandis que leurs produits de transformation sont évacués. En effet, ces produits sont plus solubles dans l'eau que les HAP parents. Par conséquent ils peuvent poser un risque d'atteindre les eaux souterraines (Schmidt *et al.*, 2017). Néanmoins, au cours du traitement, les vers se dispersent complètement, ingèrent de grands volumes de sol et excrètent des matières nutritives sous forme de vermicasts (fumier de ver de terre). Par voie de conséquence, la qualité du sol est considérablement améliorée en termes de propriétés physiques, chimiques et biologiques (Chaoui *et al.*, 2003).

Il faut noter également que les vers de terre se reproduisent rapidement et naturellement, rendant le processus de traitement plus intensif. Ainsi, l'application est simple, économique et peut être rapide pour traiter *in situ* les HAP (Sinha *et al.*, 2008).

Une étude réalisée par Parrish *et al.* évalue la bioaccumulation des HAP par des vers de terre sur un sol d'un site d'usine à gaz faiblement contaminé par des HAP (36,3 mg.kg⁻¹). Ils ont montré que les vers de terre ont la capacité d'accumuler 0,08 à 0,2 mg.kg⁻¹ de HAP légers (3-4 cycles aromatiques). Néanmoins, aucun des vers étudiés était capable d'accumuler une quantité mesurable de HAP lourds (5-6 cycles aromatiques) (Parrish *et al.*, 2006).

Une autre étude sur un sol prélevé d'un site d'usine à gaz fortement pollué par des HAP (11 820 mg.kg⁻¹) a montré que les vers de terre ont été capables d'éliminer 70 à 90% des HAP lourds étudiés au bout de 12 semaines de traitement avec une alimentation riche et continue du sol en vers et en nutriments afin de compenser les pertes de vers dans un tel environnement fortement toxique pour les vers (Sinha *et al.*, 2008).

Néanmoins, plusieurs études indiquent que les vers de terre sont sensibles aux niveaux élevés de contaminants, de co-contaminants (cadmium et cuivre) et aux conditions environnementales fluctuantes qui peuvent causer leur mortalité. Par conséquent, l'application

de la vermi-remédiation peut être limitée aux faibles pollutions (Jonker *et al.*, 2007 ; Spurgeon *et al.*, 2005). De plus, cette méthode n'est applicable qu'aux profondeurs correspondants aux activités des vers de terre, qui dépendent des groupes écologiques d'espèces de vers utilisées (Rodriguez-Campos *et al.*, 2014).

6.2.2.4. Adsorption sur des matrices carbonées

Fabrication et propriétés

Les matrices carbonées sont produites à partir de matériaux organiques riches en carbone tels que le lignite, le bois, le brai et le coke de pétrole, les boues d'épuration, *etc.*, par la pyrolyse à forte température (600-900°C) sous atmosphère inerte (argon ou azote). Une porosité au sein du matériau est créée au cours de cette étape. En effet, les éléments calcinés (autres que le carbone) laissent des pores (micropores < 2 nm) dans la matrice carbonée lorsqu'ils se volatilisent, ce qui contribue également à l'enrichissement de la matrice en carbone (McDougall, 1991).

On distingue les **charbons actifs** qui sont activés après le processus de pyrolyse afin d'augmenter leur surface spécifique et les **biochars** qui ne sont généralement **pas activés** ou traités après le processus de pyrolyse et dont la source est limitée aux résidus biologiques tels que le bois, les résidus de récolte, biomasses, *etc.* (Anderson *et al.*, 2013 ; Beesley *et al.*, 2011 ; Pignatello, 2013).

Pour les charbons actifs, l'étape d'activation consistent à augmenter le pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les éléments restants, dont les goudrons, qui obstruent les pores en les rendant accessibles (Arriagada *et al.*, 1997 ; Bradley *et al.*, 1996 ; Saha *et al.*, 2001). De plus, cette étape contribue à un enrichissement supplémentaire en carbone et la réduction du taux en oxygène (Nowicki *et al.*, 2013). Cette étape se fait selon un procédé physique ou chimique (Heidarinejad *et al.*, 2020 ; Huang *et al.*, 2014 ; McDougall, 1991) :

- ❖ Activation physique : **après la première étape de pyrolyse**, le matériau carbonisé (biochar) subit une oxydation contrôlée sous atmosphère oxydante (air, vapeur d'eau, dioxyde de carbone ou oxygène) à une forte température (600-1 200°C).
- ❖ Activation chimique : cette méthode est utilisée pour convertir un matériau cellulosique non carbonisé (principalement du bois), en charbon actif. Contrairement à l'activation physique, **les phénomènes de carbonisation et d'activation se produisent simultanément dans l'activation chimique**. Le matériau organique est directement mis en contact avec un produit chimique en bain qui est généralement un acide, une base forte ou un sel (acide phosphorique, hydroxyde de potassium, hydroxyde de sodium, chlorure de calcium et chlorure de zinc) **sans passer par une étape préalable de pyrolyse**. Le carbone est ensuite soumis à des températures plus basses (250-600°C) où le matériau est forcé de s'ouvrir et d'avoir plus de pores microscopiques (inférieurs à 2 nm).

Divers paramètres sont utilisés pour décrire un charbon actif ou un biochar et caractériser ses performances. Ces paramètres sont définis notamment par la source de carbone et les processus de fabrication utilisés pendant la production (Jinyan, 2005). Ils sont les suivants :

- ❖ Distribution de la taille des pores : c'est l'abondance relative de chaque taille de pore dans un volume représentatif de la matrice poreuse. Il indique la complexité de la structure poreuse (Nimmo et Park, 2004). L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) définit la distribution de la taille des pores comme suit (Malvault, 2013) :
 - Macropore : diamètre > 50 nm
 - Mésopore : 2 nm < diamètre < 50 nm
 - Micropore : diamètre < 2 nm

- ❖ Surface spécifique : la surface spécifique désigne le rapport de la superficie de la surface réelle du sol (surface externe et interne de la particule de sol par opposition à sa surface apparente) et de la quantité de matière de l'objet (en général sa masse, parfois son volume apparent). On l'exprime donc généralement comme une aire massique, en unités de surface par unité de masse : en mètres carrés par kilogramme ($m^2.g^{-1}$). La surface est principalement créée par les micropores et les mésopores. La capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique (Li *et al.*, 2020a). Néanmoins, une surface spécifique plus élevée ne suffit pas seule pour atteindre une meilleure capacité d'adsorption. En effet, la géométrie de particules et les fonctions de surface sont également des facteurs d'influence (Pan et Xing, 2008).
- ❖ La taille des particules : elle conditionne la vitesse d'adsorption. Les particules les plus petites facilitent l'adsorption et servent à atteindre des vitesses d'adsorption plus importantes (Zheng *et al.*, 2010).
- ❖ Indice d'iode : la performance de la matrice solide est évaluée par sa capacité d'adsorption de l'iode, prise comme substance de référence. L'indice est proportionnel au nombre de micropores. Plus il est grand, meilleur est le niveau d'activation et donc meilleure sera la capacité d'adsorption (Jinyan, 2005).

Utilisation en technique de remédiation (échelle laboratoire)

Plusieurs études ont mis en œuvre l'adsorption des HAP sur des matrices carbonées comme indiqué dans le Tableau I-4. Ces études concernent à la fois la dépollution de sols et des eaux polluées par des HAP, à l'échelle du laboratoire.

En raison de leur structure poreuse, de leur grande surface spécifique et de leur capacité d'adsorption élevée, les adsorbants carbonés ont été largement utilisés dans la sorption des polluants organiques en laboratoire (Zhang *et al.*, 2017). Leurs structures moléculaires contiennent les principaux groupes fonctionnels tels que, carboxyle, carbonyle, phénol et quinone qui sont responsables de l'adsorption des contaminants (Heidarinejad *et al.*, 2020).

Une large variété d'adsorbants carbonés tels que, les charbons actifs, le biochar, les nanotubes de carbone et leurs dérivés ont montré de très bonnes capacités d'adsorption des polluants organiques (Awad *et al.*, 2020 ; Björklund et Li, 2017 ; Dowaidar *et al.*, 2007 ; El Khames Saad *et al.*, 2014 ; Lin et Xing, 2008 ; Liu *et al.*, 2014 ; Walters et Luthy, 1984 ; Yuan *et al.*, 2010). Parmi eux, les charbons actifs et les biochars sont les plus couramment utilisés dans les technologies étudiées de dépollution des sols et des eaux, en raison de leurs valeurs environnementale et économique attractives (Beesley *et al.*, 2011 ; Bianco *et al.*, 2021 ; Gomez-Eyles *et al.*, 2013 ; Oleszczuk *et al.*, 2012). De plus, l'introduction des charbons actifs dans un sol peut avoir le potentiel de favoriser la séquestration de carbone et augmenter la fertilité du sol (Beesley *et al.*, 2010 ; Gomez-Eyles *et al.*, 2011).

Le charbon actif est préparé sous forme de poudre, de granulés ou de briquettes selon son application spécifique (Lamichhane *et al.*, 2016). Cependant, le charbon actif granulaire et le charbon actif en poudre sont les plus couramment utilisés dans la pratique pour la sorption des HAP (Ania *et al.*, 2007 ; Valderrama *et al.*, 2008).

Tableau I-4. Détails des matériaux d'adsorption, type d'expérience et efficacité d'élimination

Matériau	Type d'étude	HAP étudiés	Description de l'étude	HAP adsorbés (%)	Référence
Charbon actif en poudre à base d'anthracite et de noix de coco (répartition de la taille des pores 3,5-10 Å)	Batch	PHE, ANT, FLA, PYR, BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, IcP, BgP	5 g de sol à une concentration totale en HAP égale à 30±6 mg.kg ⁻¹ (sauf pour le PYR : 3,8 mg.kg ⁻¹) en mélange avec une solution de 40 mL contenant 50 mg de charbon actif, agité pour 30 jours	PHE 95% ANT 97,5% FLA 96,5% PYR 98% BaA 94,5% CHR 94,5% BbF 86% BkF 88% BaP 88% IcP 73% BgP 69%	(Amstaetter <i>et al.</i> , 2012)
Charbon actif en poudre à base de coke de pétrole et activé par du dioxyde de carbone : surface spécifique 1 058 m ² .g ⁻¹	Batch	NAPH, FLU	100 mL de solution contenant du NAPH (12 mg.L ⁻¹) et du FLU (1 mg.L ⁻¹) en contact avec 50 mg du charbon actif agitée pendant 15 minutes à 75 tours.min ⁻¹ et à 25°C	NAPH 97% FLU 98%	(Awoyemi, 2011)

Charbon actif en poudre : surface spécifique de 1 050-1 200 m ² .g ⁻¹ , et indice d'iode de 1 150 mg.g ⁻¹ et diamètre des particules 0,43-1,7 mm (<15 µm pour 50% de particules et >150 µm pour 3% de particules)	Batch	16 HAP US-EPA sauf le NAPH	Ajout de 2% de charbon actif à un sol urbain ayant une concentration dissoute en HAP de 38 mg.kg ⁻¹	99 et 64% des HAP aqueux respectivement avec le charbon actif en poudre et en granules	(Brändli <i>et al.</i> , 2008)
Charbon actif granulaire : surface spécifique de 1 300 m ² .g ⁻¹ , indice d'iode de 1 000-1 150 mg.g ⁻¹ et diamètre des particules 0,43-1,7 mm					
Biochar de bois dur, pyrolyse réalisée à 450°C. Propriétés non présentées	Batch	HAP à 2-5 cycles aromatiques	5 g de sol contaminé (concentration totale e HAP de 50 mg.kg ⁻¹) mélange avec le biochar (30% en volume) pendant 60 jours à sec (pas de solution ajoutée).	>50% pour les HAP lourds >40% pour les HAP légers	(Beesley <i>et al.</i> , 2010)
Biochar Trois types étudiés : - Biochar400, pyrolyse à 400°C avec une surface spécifique de 427 m ² .g ⁻¹ - Biochar600, pyrolyse à 600°C avec une surface spécifique de 537 m ² .g ⁻¹ - Biochar800, pyrolyse à 800°C avec une surface spécifique de 652 m ² .g ⁻¹	Batch	PHE, FLU, PYR	Solution contenant de surfactants (augmenter la solubilité des HAP) contaminée avec 9,07 mg.L ⁻¹ PHE, 10,05 mg.L ⁻¹ FLU et 10,57 mg.L ⁻¹ PYR, mélangée avec un des trois biochars étudiés à une concentration allant de 1 à 8 g.L ⁻¹ . Le mélange est agité pendant 48 h à une température de 25°C.	71,8-88,1% pour le biochar400 95,8-98,6% pour le biochar600 95,8-98,6% pour le Biochar800	(Li <i>et al.</i> , 2014)

<p>Biochar à base d'aiguilles de pin. Huit types étudiés dont chacun est produit à une température différente comprise entre 100 et 700°C. Surface spécifique dans l'intervalle 0,65-490,8 m².g⁻¹</p>	<p>Batch</p>	<p>NAPH</p>	<p>40 mL de solution contaminée à une concentration dans l'intervalle 0,95-29,71 mg.L⁻¹ NAPH, agitée avec une masse de biochar : 15 mg Biochar100, 9 mg Biochar200, 7,5 mg Biochar250, 7,5 mg Biochar300, 2,5 mg Biochar400, 3 mg Biochar500, 4 mg Biochar600 et 4 mg Biochar700. Agitation pendant 3 jours à 20 tours.min⁻¹</p>	<p>Adsorption maximale de 47% atteinte avec le Biochar700</p>	<p>(Chen <i>et al.</i>, 2008)</p>
---	--------------	-------------	--	---	-----------------------------------

Néanmoins, dans les études présentées dans ce tableau, les concentrations en HAP dans les sols restent modérées et ne sont pas caractéristiques d'une zone source. L'efficacité de ces matériaux serait donc à évaluer à des concentrations plus élevées.

Potentiel et application à l'échelle du site (*in situ*)

Parmi les différentes méthodes de traitement des HAP, le traitement par sorption sur des matrices carbonées est considéré comme une technique économique, écologique, efficace pour traiter les HAP présents dans les eaux, réduire leur disponibilité et leurs effets toxiques sur l'environnement (Funada *et al.*, 2018 ; Yin *et al.*, 2019).

L'utilisation de ces adsorbants carbonés pour dépolluer des sols est soumise à de fortes contraintes. Malgré le potentiel de cette méthode, à ce jour, la remédiation des sols contaminés par des HAP sur des adsorbants carbonés reste limitée à l'échelle pilote en raison des facteurs limitants rencontrés lors des études réalisées. Parmi eux, la complexité du sol contenant des autres composés qui peuvent entrer en compétition lors de l'adsorption ou bloquer les pores de la matrice adsorbante, ce qui affecte la sélectivité d'adsorption des HAP. De plus, le passage à une plus grande échelle nécessite la définition des paramètres contrôlant le processus d'adsorption ainsi que les conditions optimales telles que le pH, la température, le rapport charbon actif ou biochar/sol, la granulométrie, les processus de fabrications, *etc.* Des études ont montré l'influence importante de la matrice dans laquelle les HAP sont initialement présents (en solution ou dans le sol) ainsi que celle de la matière organique naturelle du sol, sur l'adsorption des HAP sur les matériaux carbonés (Awad *et al.*, 2020 ; Lamichhane *et al.*, 2016). La mobilité très faible de la matière organique dans le sol très pollué (site d'un centre de stockage au Texas, États-Unis), contribue ainsi au piégeage des HAP adsorbés sur les particules du sol (Louchouart *et al.*, 2018). En outre, pour la plupart des études réalisées visant l'adsorption des HAP sur les matrices carbonées, une étape intermédiaire d'extraction des HAP du sol et leur mise en solution est effectuée afin d'assurer un contact efficace entre les HAP et les sites d'adsorption (Li *et al.*, 2020a).

De plus, l'adsorption des HAP présents dans le sol sur des matrices carbonées est plus compliquée qu'en solution. Les adsorbants carbonés mis en contact avec un sol peuvent être soumis à des encrassements provoqués par les matières organiques et des matières colloïdales (carbone organique amorphe, particules minérales, *etc.*) présentes dans le sol. De ce fait, l'adsorption des HAP sur l'adsorbant est fortement impactée par l'obstruction des pores de l'adsorbant (Cornelissen et Gustafsson, 2006). Les coefficients d'adsorption du PYR sur le biochar ont respectivement diminué de 831 556 jusqu'à 313 864 L.kg⁻¹ (60%) et 583 218 L.kg⁻¹ (30%) en introduisant du compost et des argiles au système d'étude (Kah *et al.*, 2018).

On note également que la vitesse d'adsorption des HAP est affectée par la présence du sol comme indiqué par une étude réalisée à l'échelle pilote où le charbon actif a été injecté dans le sol (*in situ*). En effet, l'introduction du charbon actif directement dans le sol nécessite une étape d'incorporation uniforme du charbon actif au système du sol. Cette étape est nécessaire afin de garantir le contact entre les sites d'adsorption et les molécules de polluants (surtout les plus lourdes à mobilité limitée). Elle n'est pas efficacement assurée par les processus naturels. Ceci peut contribuer à une durée de traitement plus longue (quelques mois contre quelques jours à l'échelle laboratoire), ainsi qu'à l'utilisation de concentrations plus élevées en charbon actif (supérieures à 5%, valeur estimée suffisante à l'échelle laboratoire). Par conséquent, le coût de traitement peut également être affecté (Patmont *et al.*, 2015).

Une étude en batch (laboratoire, *ex situ*) concernant l'adsorption des HAP à partir d'un sol (concentrations en HAP de 1,1 mg.kg⁻¹ et 7,5% en matière organique) a été réalisée. Le pourcentage des HAP éliminés du sol a lentement augmenté de 54% (7 jours de contact) jusqu'à 62% (14 jours de contact) même en présence d'une phase aqueuse intermédiaire entre le sol et le charbon actif (Funada *et al.*, 2018). Cette lente cinétique d'adsorption sur le charbon actif a été attribuée majoritairement à l'étape de désorption des HAP initialement sorbés sur la matrice du sol. Cette étape nécessite plus de temps pour libérer les HAP liés aux

particules du sol, en raison de l'énergie de désorption inhomogène due à l'hétérogénéité du sol (Choi *et al.*, 2013 ; Hale *et al.*, 2011).

Cette méthode n'est pas encore arrivée à maturité et ne permet pas son application directe au sol (Gong *et al.*, 2006 ; Li *et al.*, 2014 ; Saha *et al.*, 2001). Par ailleurs, la capacité de régénération de ces types de matrices reste problématique après adsorption des polluants (Sabah et Ouki, 2017). Il est donc nécessaire de compléter ces études.

6.2.2.5. Adsorption sur des matrices minérales

Des matrices adsorbantes de type minéral (zéolithe, silice, argile, bentonite, *etc.*) ont été également utilisées pour éliminer les HAP des matrices environnementales lors d'études réalisées à l'échelle du laboratoire (Lamichhane *et al.*, 2016). En raison de leurs propriétés physico-chimiques (surface spécifique, capacité d'échange d'ions), leur disponibilité et l'absence de sous-produits après adsorption, les argiles naturelles ont reçu beaucoup d'attention en tant qu'adsorbants (Mukherjee, 2013). Comme indiqué dans le Tableau I-5, les matériaux argileux (sépiolite et bentonite) et des zéolithes montrent un grand potentiel pour éliminer les HAP par adsorption (González-Santamaría *et al.*, 2017 ; Lemić *et al.*, 2007 ; Ma et Zhu, 2006 ; Mukherjee, 2013 ; Zhang *et al.*, 2011). Par exemple, González-Santamaria *et al.* ont utilisé deux minéraux argileux (stevensite et sepiolite) ayant des caractères hydrophobes pour adsorber le PHE dans une solution. Les résultats ont montré que la matrice à caractère hydrophobe le plus fort était capable d'interagir avec le PHE (94% d'adsorption contre 82% pour la matrice la moins hydrophobe).

Les argiles minérales peuvent être modifiées spécifiquement afin d'interagir avec un contaminant en particulier. Pendant ce processus, des cations inorganiques présents dans les argiles sont remplacés par des cations organiques (Park *et al.*, 2011). Par exemple, la fonctionnalisation organique de leur surface permet la sorption des contaminants hydrophobes tels que les HAP (Bergaya *et al.*, 2006 ; Sarkar *et al.*, 2012 ; Yuan *et al.*, 2013). Une adsorption de 98% du FLU, FLA, PYR PHe et BaA a été atteinte sur une matrice organo-zéolithe (Lemić *et al.*, 2007). Une étude montre qu'en utilisant de la montmorillonite (argile), l'adsorption des molécules d'ACE, de PHE et de FLU à partir d'une solution aqueuse est possible avec une efficacité proche de 84%. Le processus d'adsorption a été représenté par le modèle de Freundlich, $R^2 > 0,942$ (adsorption multicouches non uniforme-surface énergétiquement hétérogène). De plus, l'hydrophobicité des HAP influence leur adsorption sur la matrice. En effet, la capacité d'adsorption était de l'ordre PHE > ACE > FLU, en accord avec le degré d'hydrophobicité K_{ow} (valeurs de $\log K_{ow}$ respectivement égales à 4,57 ; 4,33 et 4,18) (Dai *et al.*, 2020).

La capacité d'adsorption et de sélectivité des matrices minérales est globalement affectée par les propriétés de leur structure (tailles de pores, surface spécifique, fonctionnalisation de la surface, *etc.*) , la présence ou non de cations échangeables et les conditions du système à traiter (pH, température, force ionique, concentrations des polluants) (Yuan *et al.*, 2013).

Tableau I-5. Détails des matériaux minéraux d'adsorption, type d'expérience et efficacité d'élimination

Matériau	Type d'étude	HAP étudiés	Description de l'étude	HAP adsorbés (%)	Référence
Organo-zéolites Trois échantillons à différentes tailles de particules : <0,4 mm ; entre 0,4 et 0,8 mm ; entre 0,8 et 3 mm	Batch, colonne	FLU, FLA, PYR, PHE, BaA	Batch : 5 g de matrice adsorbante en présence de 31,81 mg.L ⁻¹ de surfactant (chlorure de stéaryl diméthyl-benzyl ammonium) agité avec 500 mL de solution à 50 µg.L ⁻¹ en HAP. Colonne : 2 g de matrice adsorbante, débit d'injection 6 mL.min ⁻¹ , concentration en HAP 50 µg.L ⁻¹	98% pour tous les HAP avec les particules de taille inférieure à 0,4 mm. Jusqu'à 83% pour les autres	(Lemić <i>et al.</i> , 2007)
Bromure de cétyltriméthylammonium (CTMAB)-bentonite : -Taux de carbone organique : 0,04% -Surface spécifique (BET) : 60,9 m ² .g ⁻¹ -CEC : 105 cmol.kg ⁻¹	Batch	PHE, PYR, FLU, ACE	1 à 4 g.L ⁻¹ de CTMAB agité pendant 6 h à 20 ± 1 °C	ACE 50% FLU 55% PHE 63% PYR 65%	(Zhou <i>et al.</i> , 2013)
Bentonite modifiée (HB) : -surface spécifique (BET) : 19,28 m ² .g ⁻¹	Batch	NAPH	Concentration du NAPH : 7,5-20 mg.L ⁻¹ Température : 10 ; 15 et 20 °C 50 mL de solution en contact avec 0,05 de HB	NAPH 30%	(Kaya <i>et al.</i> , 2013)

Organo-bentonite (OB)	Batch	PHE	<p>Adsorbant : 20 mg Solution : 20 mL Concentration du PHE : 0-350 mg.L⁻¹ Température : 25 ± 1 °C Agitation : 180 tours.min⁻¹ pendant 4 h</p>	<p>99% après 30 min 99,63% après 6 h</p>	(Ma et Zhu, 2006)
<p>Quartz recouvert de goethite, mélange quartz montmorillonite : -surface spécifique (BET) : 12,54 m².g⁻¹ -CEC : 204 cmol.kg⁻¹</p>	Batch	PHE, PYR, BaP	<p>L/S : 5 Concentrations des HAP en solution : entre 1 et 50% de la solubilité de chaque HAP Température : 20 ± 1 °C</p>	<p>PHE 4-33% PYR 7-41% BaP 91-97%</p>	(Müller <i>et al.</i> , 2007)
<p>Minéraux argileux modifiés par des cations sodium (Na), potassium (K) et calcium (Ca) :</p> <p>Smectite : -surface spécifique (BET) : 7,6-18,4 m².g⁻¹ -Taille de pores (moyenne) : 11-23 nm -CEC : 89-121 cmol.kg⁻¹</p> <p>Kaolinite : -surface spécifique (BET) : 1,6-1,9 m².g⁻¹ -Taille de pores (moyenne) : 20,8-22,4 nm -CEC : 29-32 cmol.kg⁻¹</p> <p>Vermiculite : -surface spécifique (BET) : 33,6-37,3 m².g⁻¹ -Taille de pores (moyenne) :</p>	Batch	PHE	<p>Concentration du PHE : 0,025-1 mg.L⁻¹ Adsorbants : 0,6 g Solution : 20 mL Agitation : 105 tours.min⁻¹ pendant 48 h Température : 25 ± 1 °C</p>	<p>Jusqu'à 60 ;77 et 84% respectivement pour les minéraux modifiés par les cations de Na, K et Ca.</p>	(Zhang <i>et al.</i> , 2011)

<p>13,1-14,2 nm -CEC : 100-107 cmol.kg⁻¹</p>					
<p>Bentonite modifiée au chlorure de dodécylpyridinium (DPC) (argiles organiques) : -surface spécifique (BET) : 5,9-24,7 m².g⁻¹</p>	Batch	NAPH, PHE	<p>Adsorbant : 50 et 25 mg respectivement pour NAPH et PHE Solution : 25 mL Concentrations des HAP : 1,5-7,5 mg.L⁻¹ (NAPH) et 50-250 mg.L⁻¹ Agitation : 150 tr.min⁻¹ Température : ambiante</p>	<p>NAPH : 23-77% PHE : 30-97%</p>	(Changchai vong et Khaodhiar, 2009)
<p>Nanocomposites d'alginate de sodium de montmorillonite organique -surface spécifique BET : 22-55 m².g⁻¹ -volume total de pores : 0.101-0.113 cm³.g⁻¹ -taille de pores : 1,529-3,426 nm</p>	Batch	ACE, FLU, PHE	<p>L/S : 100 Agitation : 200 tr.min⁻¹ Température : 25 ± 1 °C Concentrations des HAP : 1-9 mg.L⁻¹</p>	<p>ACE : jusqu'à 83% FLU : jusqu'à 80% PHE : jusqu'à 84%</p>	(Dai <i>et al.</i> , 2020)
<p>Minéraux argileux : Stevensite -taille des pores : 2 nm -surface spécifique : 221 m².g⁻¹ Sepiolite -taille des pores : 1-10 µm -surface spécifique : 293 m².g⁻¹</p>	Batch	PHE	<p>L/S : 125 pH : 6 Concentrations du PHE : 0,3-3,6 mg.L⁻¹ Température : 25 ± 3 °C Agitation : 120 tr.min⁻¹ pendant 2 h</p>	<p>Stevensite : 94% Sepiolite : 82%</p>	(González-Santamaría <i>et al.</i> , 2017)

<p>Cinq minéraux argileux modifiés par des surfactants à la base de Clinoptilolite (0,420-0,595 mm) :</p> <p>CPC-MC DDAB-MC HDTMA-MC NC TMA-MC</p>	Batch	ANT, FLA, FLU, PHE, PYR	<p>L/S : 100 pH : 6,5 Concertations des HAP : ANT 50 µg.L⁻¹ ; FLA, FLU, PHE et PYR 100 µg.L⁻¹ Température : 24 ± 2 °C Agitation : 30 tr.min⁻¹ pendant 24 h</p>	<p>CPC-MC : >95% DDAB-MC : >98% HDTMA-MC : 82-98% NC : 5-30% TMA-MC : 20-70%</p>	(Hedayati et Li, 2020)
<p>DAY-Zéolite :</p> <p>-diamètre moyenne de particules : 0,72 mm -surface spécifique BET : 601 m².g⁻¹ -diamètre moyenne de pores : 15,8 Å</p>	Batch	NAPH	<p>L/S : 1 235 Concertations du NAPH : 5-33 mg.L⁻¹ Température : 25 °C Agitation : 800 tr.min⁻¹ pendant 500 min</p>	68-79%	(Chang <i>et al.</i> , 2004)

6.2.3. Situation actuelle

Le choix des méthodes appliquées pour dépolluer les sites contaminés va dépendre de nombreux paramètres : propriétés du sol, type et concentration des polluants, hydrogéologie du sol et réhabilitation du site.

Evidemment, l'application d'une seule méthode de traitement est incapable de traiter efficacement la totalité des sites pollués par des HAP, surtout ceux fortement et/ou anciennement pollués. Des approches intégrant plusieurs méthodes de traitement sont appliquées afin de s'affranchir de ce problème. Par exemple, le traitement d'un sol fortement pollué par des HAP (concentration supérieure à 10 000 mg.kg⁻¹) par une bio-remédiation (méthode la plus utilisée avec une fréquence d'utilisation de 55% pour traiter les sols pollués par des HAP) n'est possible qu'en appliquant une première étape de prétraitement pour réduire la concentration des HAP dans le sol. Dans ce cas, le sol doit être prétraité par l'une des méthodes adaptées à ces conditions telles que, l'incinération, la désorption thermique, le lavage et l'extraction au solvant ou l'oxydation chimique (Khodadoust *et al.*, 2000 ; Kuppusamy *et al.*, 2017).

Chapitre II. Protocoles expérimentaux et matrices d'études

Dans la première partie de ce chapitre sont présentés les différents polluants et matériaux étudiés au cours de la thèse, à savoir les sols et les adsorbants pour la dépollution des eaux. La seconde partie de ce chapitre s'attachera à présenter les différentes techniques d'analyse employées pour déterminer la concentration en CAP dans les solutions analysées. Ensuite dans un second temps seront décrits l'ensemble des dispositifs expérimentaux utilisés au cours de la thèse pour d'une part, étudier le transfert des CAP dans les sols et d'autre part, pour déterminer les capacités de piégeage des matériaux adsorbants utilisés, vis-à-vis des CAP, en vue de développer une nouvelle technique de dépollution des eaux naturelles contaminées, par sorption de ces polluants sur des matériaux poreux régénérables.

1. Présentation des matériaux et solvants utilisés

1.1. Solvants utilisés

Quatre solvants ont été utilisés dans ce travail, à la fois pour préparer les solutions synthétiques contaminées mais aussi pour le dosage des CAP dans lesdites solutions et pour le nettoyage de la verrerie. Ce sont :

- ❖ L'eau ultrapure pour la préparation des solutions et pour l'analyse par HPLC.
- ❖ L'acétone (fournisseur ROTH) avec une pureté de 99,5% pour le nettoyage de la verrerie.
- ❖ L'acétonitrile de "qualité HPLC" (fournisseur ROTH) pour les analyses des CAP par HPLC.
- ❖ Le méthanol de "qualité HPLC" (fournisseur CARLO ERBA) pour la préparation des solutions et pour le nettoyage de l'appareillage d'HPLC.

1.2. CAP étudiés

1.2.1. Choix des CAP étudiés

Parmi les 27 molécules de CAP présentées dans le chapitre I (les 16 HAP US EPA et 11 CAP-O), deux couples HAP/CAP-O ont été sélectionnés pour ce travail de thèse : les couples FLU/FLUone et ACE/DBFUR. Les raisons principales de ce choix sont d'une part, la faisabilité des manipulations à l'échelle laboratoire, en termes de solubilité de ces composés, de leur analyse en solutions et d'autre part, l'existence de données bibliographiques sur ces composés, qui seront utilisées à des fins comparatives.

Le premier couple choisi est composé du CAP-O FLUone et de son HAP parent FLU. Ces composés ont été choisis en raison de leur solubilité qui permet de préparer des solutions étalons de concentrations suffisamment élevées pour la mise en œuvre des expériences en laboratoire et également en raison de la différence importante de solubilité entre ces deux composés. Le deuxième couple choisi est le couple ACE/DBFUR. Le DBFUR a été choisi, quant-à-lui, car d'une part, c'est le seul CAP-O possédant une valeur toxicologique de référence et d'autre part, c'est le CAP-O le plus abondamment détecté dans les eaux souterraines de sites contaminés par des HAP. Il sera comparé à l'ACE, HAP dont la structure est la plus proche.

1.2.2. Préparation des solutions synthétiques contaminées

Les CAP étudiés sont achetés sous forme solide : FLU (Acros Organics, pureté de 98%), FLUone (Acros Organics, pureté de 99+%), ACE (Alfa Aesar, pureté de 97%) et DBFUR (Alfa Aesar, pureté de 98%). Leur dissolution est effectuée dans le méthanol pour préparer des solutions mères contenant chaque composé individuellement à une concentration égale à 1 g.L⁻¹ (en FLU, FLUone, ACE et DBFUR). Les solutions de travail ont ensuite été préparées à

partir de ces solutions mères par dilution dans la matrice de travail correspondant à chaque étude (voir parties 3.1.1.2. et 3.1.2.4.).

1.3. Sols étudiés

1.3.1. Propriétés physico-chimiques des sols

L'étude du **transfert des CAP** sélectionnés dans un sol non contaminé a été réalisée sur deux terres, A et B. La terre A a été prélevée dans le périmètre rapproché d'un captage d'alimentation en eau potable, dans l'horizon supérieur (0-30 cm) en France. La terre B a été prélevée dans l'horizon supérieur d'une zone non-contaminée à proximité d'un ancien site d'usine à gaz en Suisse. Après prélèvement, les terres ont été homogénéisées et séchées à l'air ambiant, puis tamisées avec des tamis en acier inoxydable de taille 2 mm. Deux lieux de prélèvement ont été choisis afin d'étudier des sols de propriétés physico-chimiques différentes, notamment la teneur en matière organique et le rapport carbone/azote. L'analyse de ces propriétés a été réalisée par le laboratoire INRA, à Arras selon les normes françaises AFNOR NF. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le Tableau II-1.

Tableau II-1. Propriétés physico-chimiques des sols étudiés

Constituant	Teneur			Méthodes d'analyse
	Sol A	Sol B		
Argile (particules < 2 µm)	277	136	g.kg ⁻¹	(AFNOR NF X31-107)
Limons fins (particules de 2-20 µm)	291	133	g.kg ⁻¹	(AFNOR NF X31-107)
Limons grossiers (particules de 20-50 µm)	331	100	g.kg ⁻¹	(AFNOR NF X31-107)
Sables fins (particules de 50-200 µm)	67	266	g.kg ⁻¹	(AFNOR NF X31-107)
Sables grossiers (particules de 200-2 000 µm)	34	365	g.kg ⁻¹	(AFNOR NF X31-107)
Argile (< 2 µm)	27,7	13,6	%	(AFNOR NF X31-107)
Limons (2-50 µm)	62,2	23,3	%	(AFNOR NF X31-107)
Sables (50-2 000)	10,1	63,1	%	(AFNOR NF X31-107)
Carbone organique total	64,2	23,4	g.kg ⁻¹	(AFNOR NF EN ISO 10693)
Azote total	4,4	3,3	g.kg ⁻¹	(AFNOR NF ISO 13878)
Calcaire total	9	99	g.kg ⁻¹	(AFNOR NF EN ISO 10693)
Matière organique	111	40,4	g.kg ⁻¹	(AFNOR NF ISO 14235)
Rapport carbone/azote (C/N)	14,7	7,04		(AFNOR NF ISO 10694)/(AFNOR NF ISO 13878)
Fer	2,6	1,6	g pour 100g	(AFNOR NF ISO 22036)
Aluminium	4,6	4,0	g pour 100g	(AFNOR NF ISO 22036)
Plomb	42,0	40,5	mg.kg ⁻¹	(AFNOR NF EN ISO 17294-2)

Cadmium	0,4	0,2	mg.kg ⁻¹	(AFNOR NF EN ISO 17294-2)
Antimoine	3,6	1,0	mg.kg ⁻¹	(AFNOR NF EN ISO 17294-2)
pH	7,6	7,8		(AFNOR NF ISO 10390)
Capacité d'Echange Cationique (CEC)	25	16,5	cmol ⁺ .kg ⁻¹	(AFNOR NF EN ISO 23470)

Les deux sols ont un pH relativement neutre et une faible teneur en argile. Le sol A est principalement composé de limons (62% massique) avec une faible teneur en calcaire (9 g.kg⁻¹) alors que le sol B, constitué majoritairement de sables (63% massique), présente une teneur en calcaire dix fois plus élevée que celle du sol A (99 g.kg⁻¹). La teneur en carbone organique est relativement faible pour les deux sols, représentant respectivement 6,42 et 2,34% massique pour les sols A et B. Il est toutefois important de souligner un rapport carbone sur azote (C/N) très différent pour les deux sols (14,7 et 7,04 respectivement pour les sols A et B) qui indique que le degré de décomposition et de dégradation de la matière organique n'est pas le même. Ce qui met en évidence une différence de la composition de la matière organique des deux sols (Tan, 2014).

1.3.2. Analyse de la teneur en HAP/CAP-O dans les sols étudiés

L'analyse de la teneur en HAP et en CAP-O dans les deux sols (les 16 HAP et les 11 CAP-O) après extraction en ASE (Accelerated Solvent Extraction) a été réalisée par GC-MS suivant la méthode précédemment développée au laboratoire (Trouvé *et al.*, 2021). Le protocole expérimental est présenté en Annexe 1. Les quantités totales en CAP mesurées sont respectivement égales à 1 et 6 mg.kg⁻¹ pour les sols A et B. Ce résultat montre l'absence de contamination des deux terres par ces composés en comparaison avec des sites pollués par des HAP où la concentration peut atteindre plus de 10 000 mg.kg⁻¹ (Lundstedt, 2003). Ces deux terres peuvent donc être utilisées dans le cadre de ces recherches afin de répondre à l'objectif qui est la compréhension du transfert des CAP-O dans un sol non contaminé, après relargage à partir d'une source de pollution.

1.4. Matériaux adsorbants étudiés

Ce paragraphe est consacré à la présentation des différents matériaux adsorbants poreux utilisés dans cette étude pour la mise au point d'une technique de dépollution performante pour l'élimination des HAP et des CAP-O présents dans les eaux souterraines issues de sites pollués. Deux types de matériaux poreux ont été testés, des charbons actifs commerciaux et un matériau minéral de type zéolithe.

1.4.1. Charbons actifs

Deux charbons actifs commerciaux fournis par la société DACARB-France (nommés BC et C) ont été utilisés pour cette étude. Le premier BC est issu de l'activation chimique à haute température de matière première naturelle (origine non précisée). Le charbon actif C a été obtenu par carbonisation de coques de noix de coco suivie d'une activation physique en présence de vapeur d'eau à très haute température. Les propriétés physico-chimiques et texturales de ces deux charbons actifs sont présentées dans le Tableau II-2.

Tableau II-2. Propriétés physico-chimiques et texturales des charbons actifs

	BC	C	Unité	Norme utilisée
Densité apparente	0,25-0,35	0,49-0,53	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	(ASTM, D2854-09)
Taux de cendres	≤ 5	≤ 5	% massique	(ASTM, D2866-11)
Granulométrie	≤ 5 (taille supérieure à 2,36 mm)	≤ 5 (taille supérieure à 2,00 mm)	%	(ASTM, D2862-16)
	≤ 5 (taille inférieure à 0,43 mm)	≤ 5 (taille inférieure à 0,85 mm)	%	
Surface spécifique (méthode BET)	1 770	1 170	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	
V_{micro} (méthode t-Plot)	0,65	0,47	$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	
V_{més}	0,51	0,03	$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	
Diamètre moyen des pores	6,4	5,5	Å	

Les deux charbons actifs commerciaux présentent des taux de cendres similaires et relativement élevés de 5% en masse, ce qui peut éventuellement réduire leurs performances. En effet, certaines impuretés minérales peuvent s'avérer néfastes vis-à-vis de l'adsorption des polluants organiques. En ce qui concerne la surface BET de ces deux charbons actifs, elle est supérieure à $1\ 000\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, ce qui leur confère une grande capacité d'adsorption. Celle-ci est potentiellement plus élevée pour le charbon actif BC activé chimiquement, qui possède une surface BET de plus de $1\ 700\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, par rapport à celle du charbon actif C de $1\ 170\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. L'activation chimique donne lieu également à une mésoporosité plus développée qui pourrait constituer un avantage non négligeable dans le piégeage des molécules organiques de grande taille comme les CAP étudiés. En effet, le volume mésoporeux du charbon actif BC est dix fois supérieur à celui du charbon actif C ($0,51$ pour $0,03\ \text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), avec des pores de $6,4\ \text{nm}$ de diamètre moyen, plus grands que ceux du charbon actif C (diamètre de pores de $5,5\ \text{nm}$).

1.4.2. Matériau minéral poreux de type zéolithe

Une zéolithe bêta purement silicique de type structural BETA, synthétisée à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) a été utilisée pour cette étude. La synthèse de cette zéolithe a été effectuée en milieu fluoré à partir d'un gel composé d'une source de silicium : l'aérosil 200 (Degussa), d'un agent structurant : l'hydroxyde de tétraéthylammonium, d'un agent minéralisant : l'acide fluorhydrique et d'un solvant : l'eau. La composition molaire du gel de synthèse est la suivante : $0,6\ \text{TEAOH}$; $1\ \text{SiO}_2$; $0,6\ \text{HF}$; $5\ \text{H}_2\text{O}$. Après 24 h dans une étuve à $150\ ^\circ\text{C}$, la zéolithe obtenue a été filtrée puis lavée à l'eau jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. La calcination a duré 5 h à l'air avec une montée en température de 7 h dans un four à moufle à $550\ ^\circ\text{C}$.

La Figure II-1 présente le diffractogramme de rayons X de la zéolithe obtenue avant calcination.

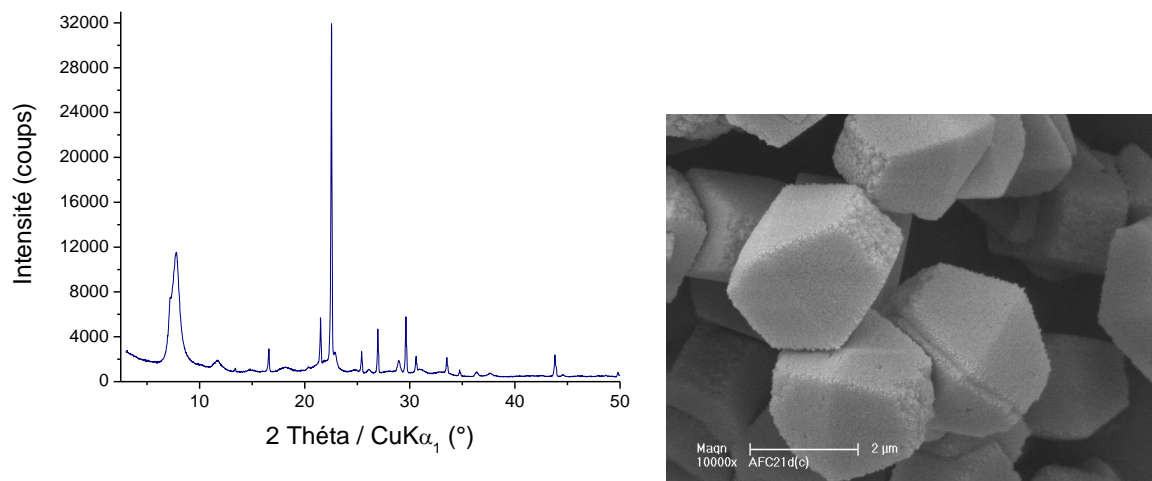


Figure II-1. Diffractogramme de rayons X et cliché MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de la zéolithe BETA purement silicique.

Ce diffractogramme présente des raies larges et des raies fines, qui traduisent la présence de deux polymorphes (A et B) de structures ordonnées. Ces deux polymorphes sont présents en proportion équivalente dans cet échantillon. L'échantillon présente une bonne cristallinité. Ceci est confirmé par la partie droite de la Figure II-1 qui présente un cliché MEB de l'échantillon. Les cristaux de zéolithe bêta se présentent sous forme de bipyramide à base carrée dont les sommets sont tronqués. La longueur moyenne des cristaux est de 3 μm avec un écart type de 0,25 μm .

La surface spécifique de cette zéolithe, déterminée par le modèle BET, est estimée à 493 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le volume microporeux est évalué à 0,19 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Ces valeurs sont inférieures à celles caractérisant les deux charbons actifs BC et C.

2. Méthodes analytiques utilisées pour le dosage des CAP en solution

Deux techniques ont été utilisées pour déterminer les concentrations en CAP dans les solutions étudiées : la fluorimétrie et la chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP ou HPLC pour le terme anglais High Performance Liquid Chromatography). L'avantage de la fluorimétrie est la rapidité des mesures, directement en solution aqueuse, sans préparation préalable de la solution à analyser. Les avantages de l'HPLC sont des limites de détection et de quantification très basses, mais surtout une sélectivité élevée, ce qui n'est pas le cas de la fluorimétrie. La fluorimétrie a ainsi été utilisée pour doser les CAP lors des tests réalisés sur les sols à l'Ineris sur le site d'Aix-en-Provence mais aussi lors de certains essais de piégeage des CAP sur les charbons actifs, lorsque les CAP étaient présents individuellement dans les solutions. L'HPLC a été utilisée, quant-à-elle, lors des expériences en dépollution des eaux contaminées par adsorption sur charbons actifs et zéolithes. En effet, ces essais de dépollution nécessitent une technique d'analyse ayant une limite de détection très basse afin de pouvoir quantifier les traces potentielles de CAP résiduels encore présents dans les solutions dépolluées, afin de mesurer précisément l'efficacité de ces adsorbants.

2.1. La fluorimétrie

2.1.1. Théorie

La spectroscopie de fluorescence ou fluorimétrie, en raison de sa rapidité et facilité de mesure, est une technique très utilisée pour doser de manière directe divers types de composés organiques en solution. C'est une méthode spectroscopique qui consiste en l'interaction matière-lumière. L'absorption d'un photon par la molécule cible permet le passage d'un de ses

électrons d'un état d'énergie fondamentale vers un état d'énergie supérieure dit « excité ». Avant le retour à l'état fondamental, la molécule perd une partie de son énergie par conversion interne. Le retour à l'état fondamental se fait par l'émission d'une lumière, appelée fluorescence (désexcitation radiative). La longueur d'onde du photon émis par fluorescence est toujours supérieure à celle du photon absorbé (excitation) lié au fait que l'énergie lumineuse retransmise est plus faible. La plupart des molécules ne fluorescent pas car leur structure est telle que la relaxation non rayonnante peut se produire plus rapidement que l'émission fluorescente. La partie de la molécule responsable de la fluorescence est appelée fluorophore (Lakowicz, 2006). Les composés qui contiennent des noyaux aromatiques produisent l'émission fluorescente moléculaire la plus intense et donc la plus utilisée. La plupart des hydrocarbures aromatiques non substitués sont fluorescents en solution et le rendement quantique de fluorescence augmente avec le nombre de cycles et leur degré d'oxydation.

La mesure de l'intensité de fluorescence des solutions analysées qui est proportionnelle à la quantité de matière qui fluoresce en solution (dans une certaine gamme de concentration) va permettre le dosage des molécules étudiées en solution par étalonnage externe (tracé de courbes d'étalonnage à l'aide de solutions étalons de concentrations en CAP connues).

2.1.2. Mise au point des conditions opératoires pour l'analyse des HAP et des CAP-O par fluorimétrie

Les HAP et les CAP-O étudiés ayant des fluorophores au sein de leurs structures moléculaires (noyaux aromatiques), peuvent fluorescer en solution aqueuse. Par voie de conséquence, ces CAP suivis lors des expériences sur l'étude de leur transfert dans le sol, seront directement détectés et analysés en solution aqueuse par fluorimétrie, sans une étape préalable d'extraction. L'appareil utilisé lors de ces essais à l'Ineris est un spectrofluorimètre F-2700 de la marque HITACHI, ayant une lampe xénon de 150 W comme source de lumière et permettant d'exciter et de mesurer la fluorescence à une seule longueur d'onde à la fois. Des cellules en quartz sont utilisées pour l'analyse, cellules préalablement rincées avec de l'acétone puis de l'eau déminéralisée entre chaque mesure. Cette procédure de nettoyage a été vérifiée afin de garantir l'élimination de toutes traces de CAP entre les mesures.

Pour chaque composé, il a été nécessaire d'optimiser les paramètres opératoires pour l'analyse, telles que la largeur des fentes des monochromateurs, les longueurs d'onde maximales d'excitation et d'émission (de fluorescence) et la durée de l'analyse (Mauchien, 1990) :

- ❖ Longueur d'onde maximale d'excitation $\lambda_{excitation}$: longueur d'onde pour exciter la molécule, pour laquelle l'absorption de l'énergie par ladite molécule est maximale. Cette valeur est déterminée à l'aide du spectre d'excitation de la molécule. Ce spectre est obtenu en faisant varier la longueur d'onde d'excitation et en mesurant l'émission de fluorescence à la longueur d'onde maximale d'émission de la molécule qui est préalablement déterminée par un spectre d'émission de fluorescence comme obtenu ci-après (Vessigaud, 2007).
- ❖ Longueur d'onde maximale d'émission $\lambda_{émission}$: longueur d'onde pour laquelle la molécule, quand elle est excitée, réémet le maximum de lumière. Un spectre d'émission est utilisé pour déterminer cette valeur. Ce spectre de fluorescence représente les intensités d'émission de la molécule, mesurées à différentes longueurs d'onde pour une longueur d'onde d'excitation constante (Vessigaud, 2007).
Quand elle est excitée, la molécule absorbe une quantité d'énergie et réémet une partie seulement de cette énergie reçue sous forme de lumière. Par voie de conséquence, le spectre de fluorescence est donc décalé vers les longueurs d'onde élevées par rapport au spectre d'excitation (déplacement de Stokes). Ainsi, la longueur d'onde maximale d'émission est supérieure à la longueur d'onde maximale d'excitation.

L'optimisation de ces deux longueurs d'onde va permettre d'analyser les solutions avec une sensibilité maximale.

- ❖ Fente d'excitation : elle permet de sélectionner une gamme de longueur d'onde d'excitation la plus étroite possible.
- ❖ Fente d'émission : elle permet de sélectionner une gamme de longueur d'onde d'émission la plus étroite possible.
Pour les deux paramètres de fentes, quatre valeurs sont éligibles au choix : 2,5 ; 5 ; 10 et 20 nm.
- ❖ Durée d'intégration : elle est déterminée en secondes et représente la durée pendant laquelle l'appareil intègre les intensités détectées. La moyenne des intensités mesurées pendant cette durée représente la mesure fournie par l'appareil. Ce paramètre est compris entre 1 et 10 secondes et est augmenté dans le but d'obtenir des résultats d'intensité homogènes.

La mise au point de la méthode de dosage a débuté par le choix des longueurs d'onde maximales d'émission et d'excitation déterminées à partir des spectres d'émission et d'excitation de chaque molécule étudiée. Ces spectres ont été obtenus avec des largeurs de fente usuelles de 2,5 nm dans un premier temps, pour l'excitation et l'émission, pour tous les CAP. Ces largeurs ont par la suite été optimisées pour chaque composé, afin de garantir une sensibilité de mesure maximale. Le spectre d'émission est obtenu pour une longueur d'onde d'excitation égale à 250 nm (valeur usuelle pour l'excitation des molécules fluorescentes). Les quatre solutions utilisées pour obtenir les spectres ont été préparées dans la matrice de référence correspondant à celle utilisée pour l'étude du transfert des CAP dans le sol (voir partie 3.1) et dont les concentrations sont comme suit :

- ❖ FLU : 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$
- ❖ FLUone : 1 000 $\mu\text{g.L}^{-1}$
- ❖ ACE : 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$
- ❖ DBFUR : 1 000 $\mu\text{g.L}^{-1}$

Les Figures II-2-11 représentent les spectres d'émission et d'excitation pour chacune des solutions contenant le CAP étudié et pour le blanc. Le blanc d'analyse correspond à la matrice d'étude de référence sans CAP (voir Tableau II-8). Cette matrice est composée de chlorure de calcium (2 mmol.L^{-1}) et d'azoture de sodium (0,2 g.L^{-1}) dans l'eau ultra pure. Le tracé noir correspond à l'évolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la longueur d'onde, tandis que la courbe bleue correspond à sa fonction dérivée par rapport à la même variable.

Le cas de la FLUone sera traité séparément, étant donné que cette molécule ne fluoresce pas dans les conditions utilisées lors de ce travail. Néanmoins, il est possible de détecter la fluorescence des agrégats formés par les molécules de la FLUone et dont la fluorescence est directement proportionnelle à la concentration de la FLUone en solution, comme détaillé par la suite (Dontot, 2014).

FLU

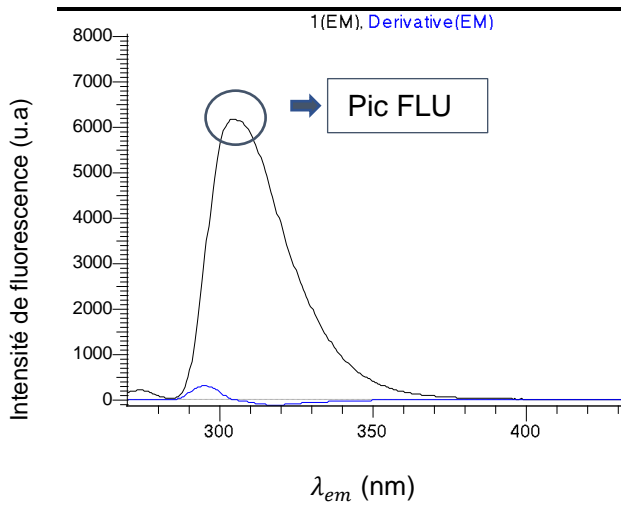


Figure II-2. Spectre d'émission du FLU ($\lambda_{ex} = 250 \text{ nm}$)

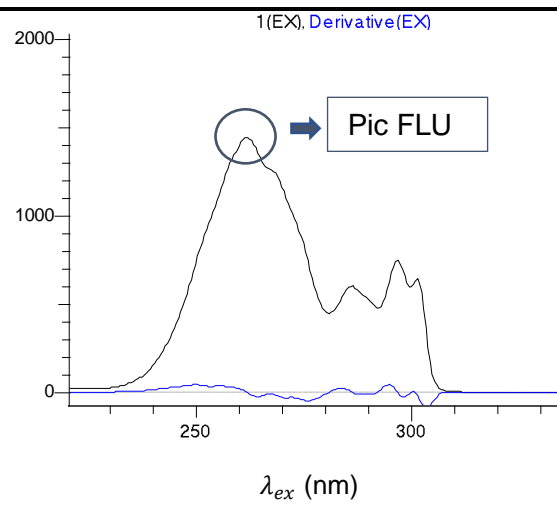


Figure II-3. Spectre d'excitation du FLU ($\lambda_{em} = 302 \text{ nm}$)

FLUone

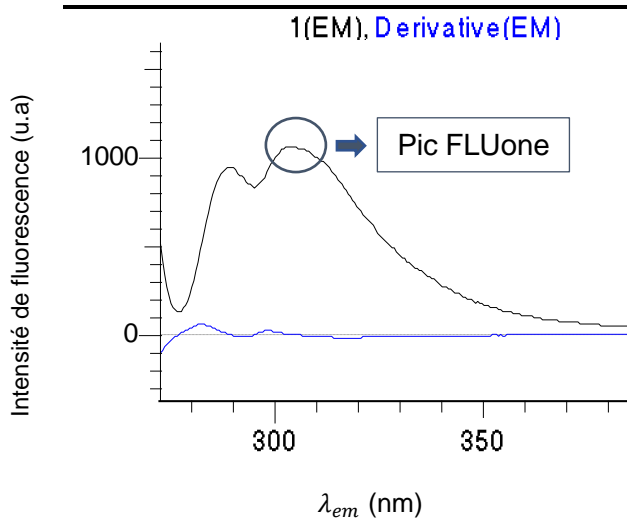


Figure II-4. Spectre d'émission de la solution contenant la FLUone ($\lambda_{ex} = 250 \text{ nm}$)

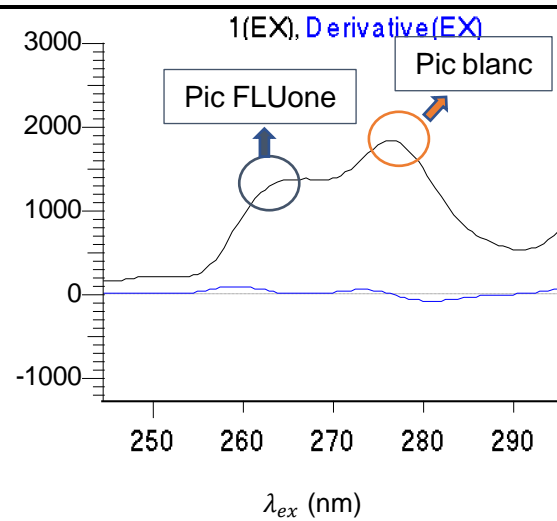


Figure II-5. Spectre d'excitation de la solution contenant la FLUone ($\lambda_{em} = 306 \text{ nm}$)

Blanc

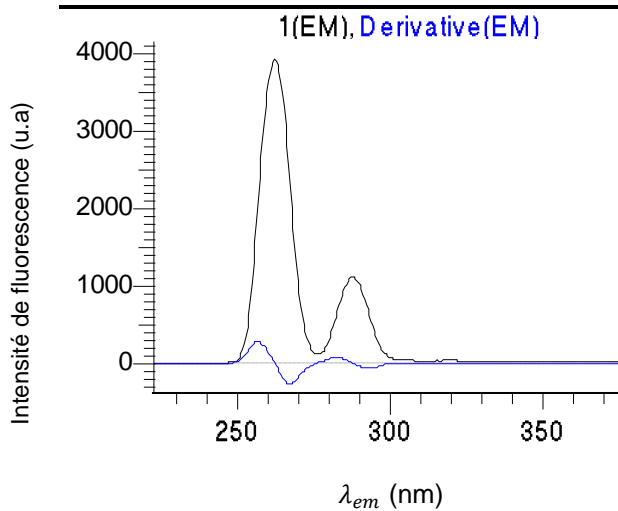


Figure II-6. Spectre d'émission du blanc ($\lambda_{ex} = 262 \text{ nm}$)

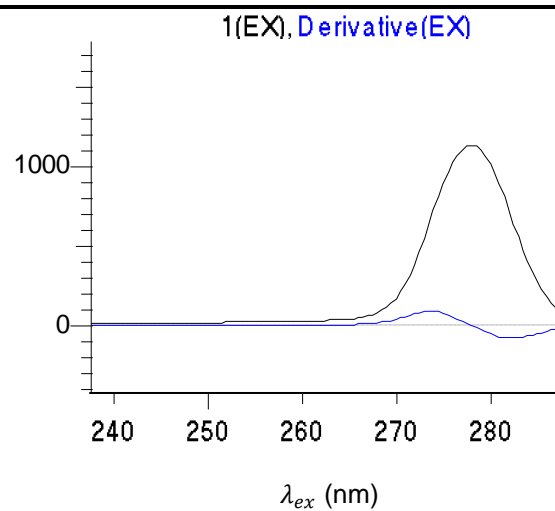


Figure II-7. Spectre d'excitation du blanc ($\lambda_{em} = 306 \text{ nm}$)

ACE

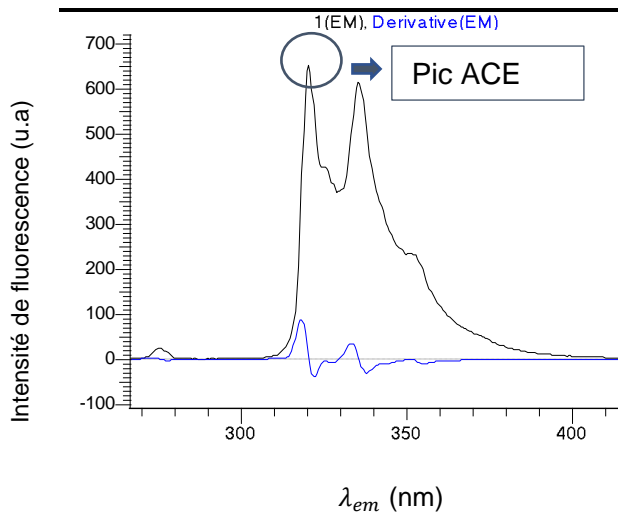


Figure II-8. Spectre d'émission de l'ACE ($\lambda_{ex} = 250 \text{ nm}$)

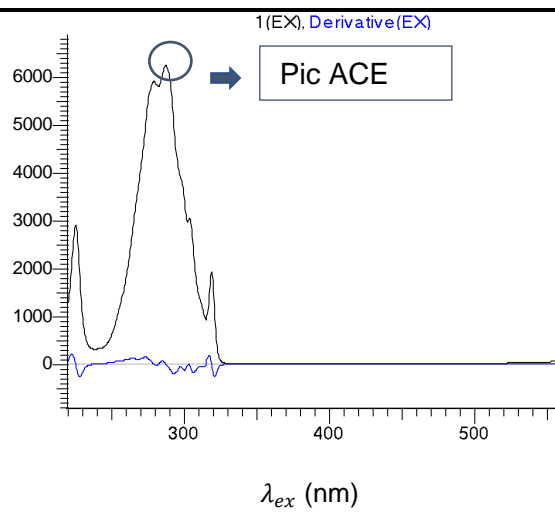


Figure II-9. Spectre d'excitation de l'ACE ($\lambda_{em} = 320 \text{ nm}$)

DBFUR

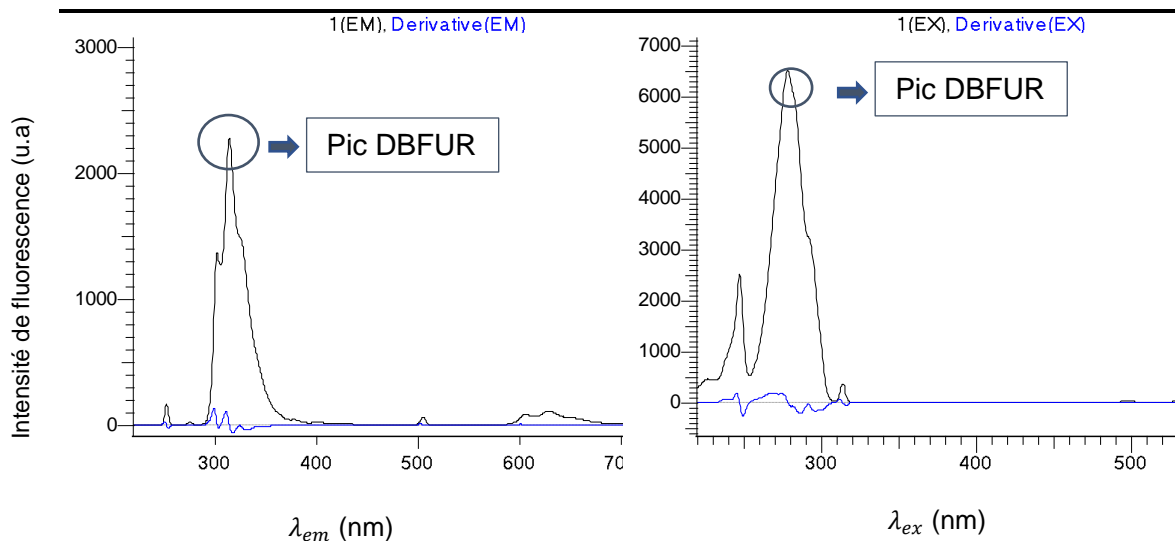


Figure II-10. Spectre d'émission du DBFUR ($\lambda_{ex} = 250$ nm)

Figure II-11. Spectre d'excitation du DBFUR ($\lambda_{em} = 314$ nm)

Les spectres d'émission des trois solutions contenant les CAP FLU, ACE et DBFUR (respectivement les Figure II-2, Figure II-8 et Figure II-10), indiquent que les trois composés fluorescent en solution dans les conditions d'analyse utilisées, à savoir à température ambiante, avec des fentes de 2,5 nm, de façon relativement similaire. En effet, ils fluorescent dans le même domaine de longueurs d'onde, à savoir entre 290 nm et 350 nm en moyenne, avec des longueurs d'onde maximales d'émission de 302, 314 et 320 nm pour respectivement FLU, DBFUR et ACE. Leurs spectres d'excitation (Figure II-3, Figure II-9 et Figure II-11 pour respectivement FLU, ACE et DBFUR) sont également très semblables et indiquent qu'ils absorbent la lumière entre 240 et 310 nm environ, avec des longueurs d'onde maximales d'excitation de 262, 278 et 280 nm pour respectivement FLU, DBFUR et ACE. Au vu de ces résultats, la fluorimétrie ne permettra donc pas de doser des solutions contenant plusieurs de ces CAP, il sera nécessaire dans ce cas, de recourir à l'HPLC, technique permettant leur séparation avant analyse.

Pour la FLUone, l'intensité de fluorescence de la solution contenant cette molécule était très faible avec des fentes de 2,5 nm. Afin d'amplifier le signal de fluorescence, la largeur des fentes a été fortement augmentée (fentes d'excitation et d'émission fixées respectivement à 5 et 10 nm). Dans ces conditions (à une longueur d'onde d'excitation de 250 nm), un spectre de fluorescence a été obtenu et est présenté sur la Figure II-4. Ce spectre présente deux pics très proches, un à 290 nm et le deuxième à 306 nm. Le pic centré à 290 nm est dû à la matrice de référence (diffusion inélastique probable des photons de la source par la matrice de référence). Le deuxième pic centré à 306 nm a une intensité qui augmente linéairement avec la concentration en FLUone dans la solution, comme nous le verrons par la suite sur la courbe d'étalonnage de la FLUone obtenue (Figure II-13). Une hypothèse sur ce phénomène de fluorescence observé lié à la FLUone en solution, est la formation d'agrégats de ces molécules en solution dont la fluorescence serait possible et détectable dans les conditions d'analyse utilisées (Dontot, 2014). Le spectre d'excitation de la solution de FLUone (obtenu à la longueur d'onde d'émission de 306 nm) de la Figure II-5, indique que ces agrégats absorbent principalement à 262 nm et que le pic à 277 nm est dû à l'absorption de la matrice de référence (nommée « blanc »), résultat confirmé par le spectre d'excitation du « blanc » seul de la Figure II-7 avec un seul pic centré à 277 nm. Donc en excitant les solutions contenant de la FLUone à 262 nm, le signal de fluorescence mesuré à 306 nm sera uniquement celui provenant des agrégats de FLUone, comme le montre le spectre d'émission du « blanc » seul sans FLUone

de la Figure II-6, où le signal de fluorescence est négligeable (30 u.a.) à 306 nm, avec une longueur d'onde d'excitation de 262 nm.

Après avoir déterminé les longueurs d'onde maximales d'excitation et d'émission correspondant à chaque composé, une étape d'optimisation des largeurs de fentes pour chaque méthode est réalisée. Elle consiste à choisir la combinaison des largeurs de fentes d'entrée et de sortie sur le monochromateur permettant d'avoir le rapport de l'intensité de la solution contenant le CAP sur celle du « blanc » le plus grand. La dernière étape consiste à optimiser la durée d'intégration en assurant la meilleure répétabilité des mesures par échantillon.

Les paramètres optimisés de réglage du fluorimètre correspondant à chacune des méthodes d'analyse, ainsi que les gammes d'étalonnage, sont donnés dans le Tableau II-3 pour chaque CAP étudié.

Tableau II-3. Paramètres de réglage du fluorimètre et gammes d'étalonnage utilisées pour le dosage des quatre CAP FLU, FLUone, ACE et DBFUR

	$\lambda_{excitation}$ (nm)	$\lambda_{émission}$ (nm)	Largeur des fentes [excitation/émission]	Durée d'intégration (s)	S_w (mg.L ⁻¹) à 25°C	Gamme d'étalonnage (µg.L ⁻¹)
FLU	262	302	2,5/2,5	2	1,69	1-500
FLUone	262	306	5/10	2	25,3	100-1500
ACE	280	320	2,5/2,5	2	3,9	1-1000
DBFUR	278	314	2,5/2,5	2	3,1	1-600

Ces paramètres ont été vérifiés et également utilisés lors des essais de sorption des CAP sur charbons actifs en solution aqueuse avec le deuxième appareil de fluorimétrie de marque PerkinElmer (voir partie 3.2).

Une fois les réglages de l'appareil optimisés pour chaque CAP, les courbes d'étalonnage représentant l'évolution de l'intensité de fluorescence (à la longueur d'onde maximale d'émission) en fonction de la concentration en CAP en solution, ont été tracées (Figure II-12, Figure II-13, Figure II-14 et Figure II-15 pour respectivement FLU, FLUone, ACE et DBFUR). Pour les quatre CAP, l'intensité de fluorescence varie linéairement avec la concentration, dans la gamme de concentrations choisies, avec des coefficients de détermination supérieurs à 0,992 pour la régression linéaire.

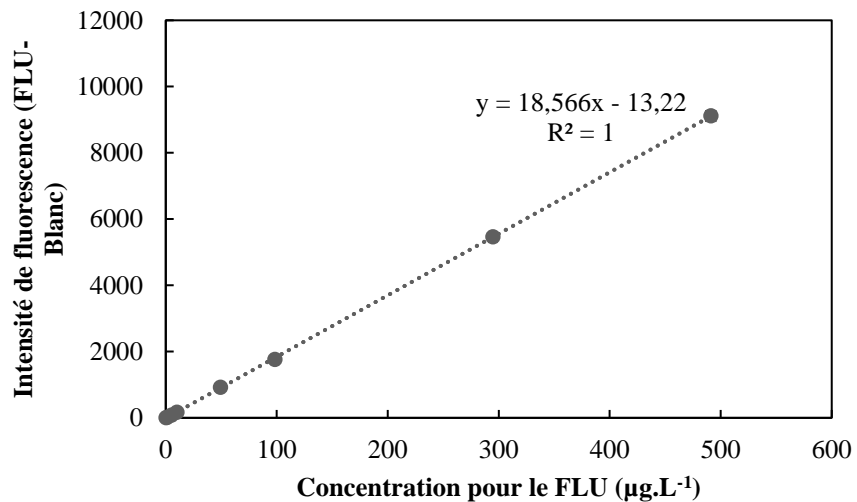


Figure II-12. Courbe d'étalonnage pour le FLU

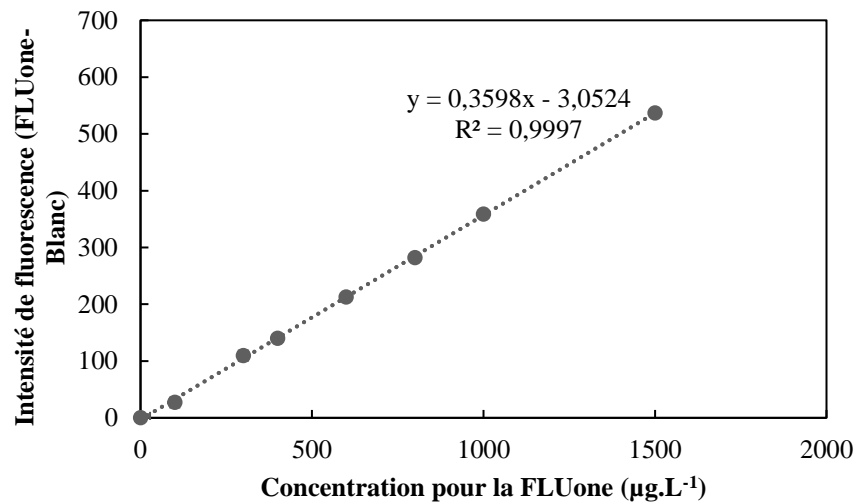


Figure II-13. Courbe d'étalonnage pour la FLUone

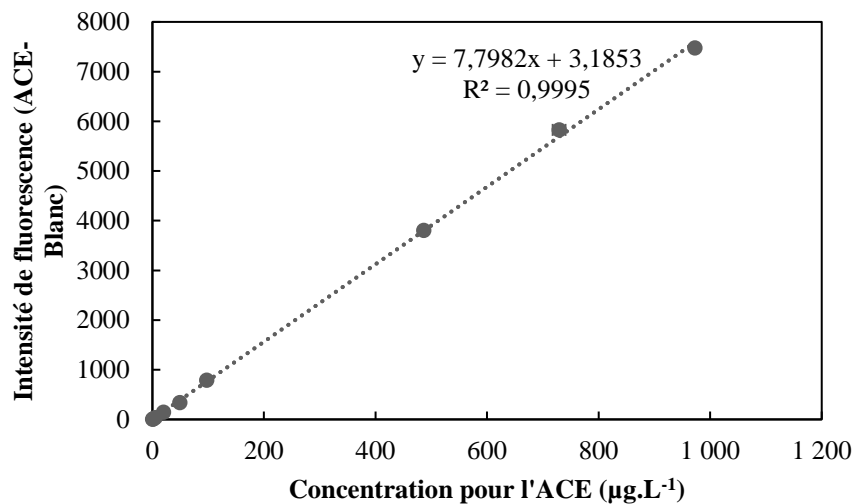


Figure II-14. Courbe d'étalonnage pour l'ACE

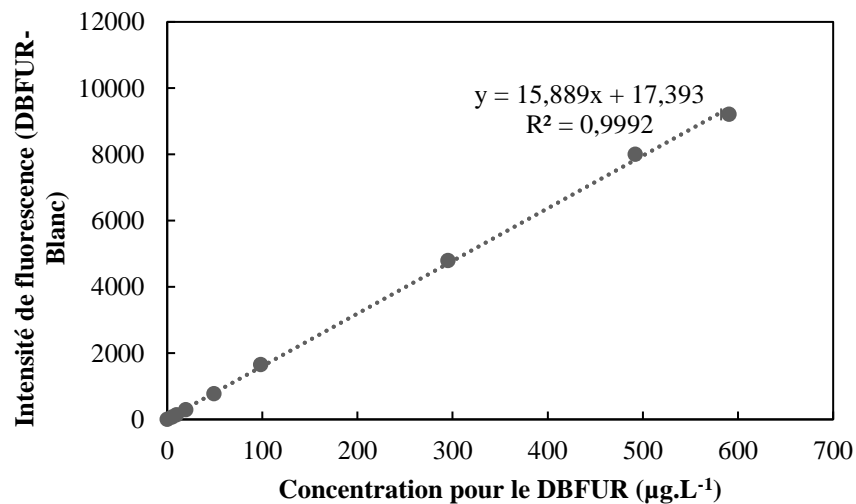


Figure II-15. Courbe d'étalonnage du DBFUR

2.1.3. Reproductibilité des mesures

La reproductibilité des mesures correspondant à chacune des méthodes développées pour le dosage des CAP a été évaluée. Le protocole utilisé consiste à réaliser cinq mesures d'une même solution, contenant le CAP à une concentration comprise dans la gamme d'étalonnage. Pour chaque mesure, la valeur de l'intensité de fluorescence donnée par l'appareil correspond à la moyenne de trois mesures réalisées sur le même échantillon. Entre chaque mesure, la cellule est rincée deux fois à l'acétone et plusieurs fois (au moins trois fois) à l'eau pure. Les résultats sont présentés dans le Tableau II-4. Les mesures sont très reproductibles jusqu'à 99% pour le FLU, ACE, DBFUR et jusqu'à 96% pour la FLUone.

Tableau II-4. Reproductibilité des mesures des analyses avec le fluorimètre HITACHI

	Concentration ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Moyenne d'intensité	Ecart-type d'intensité	Coefficient de variation (%)
FLU	300	5 400	10	0,2
FLUone	800	350	20	4,0
ACE	500	4 000	10	0,2
DBFUR	300	5 000	30	0,6

2.1.4. Limites de détection et de quantification de l'appareil

Une estimation des limites de détection et de quantification a également été réalisée pour chaque composé individuellement pour l'analyse par fluorimétrie.

Les limites de détection ont été estimées à l'aide de la méthode MDL (Method Detection Limit) définie par l'US-EPA : "La MDL est la concentration minimale d'un analyte qui peut être identifiée, mesurée et pouvant être rapportée avec une confiance égale à 99%. Elle est donc exprimée en unité de mesurande" (Rivier et Crozet, 2014).

Cette méthode consiste à préparer sept solutions dopées d'un seul CAP dans la matrice de référence, à une concentration égale à une limite de détection présumée qui est définie en se basant sur la réponse des étalons analysés. L'intensité correspondant à la limite de détection est estimée en utilisant l'Équation II-1 :

$$\text{Intensité MDL} = t_{99\%,6}E(7) \quad \text{Équation II-1}$$

Avec : $t_{99\%,6}$ le coefficient de Student pour un niveau de confiance de 99% et un degré de liberté de 6 (nombre de mesures moins 1). Il est égal à 3,143

$E(7)$ l'écart-type des intensités de fluorescence des 7 échantillons dopés par le CAP

La valeur obtenue est ensuite rapportée sur la droite d'étalonnage correspondante pour estimer la limite de détection en unité de concentration (notamment en $\mu\text{g.L}^{-1}$). La limite de quantification est estimée égale au moins à trois fois la limite de détection.

Le Tableau II-5 montre les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) correspondant à chaque CAP obtenues dans la matrice avec laquelle les expériences sont réalisées.

Les limites obtenues sont très basses pour FLU, inférieures à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$. Pour ACE et DBFUR, les limites sont relativement peu élevées, inférieures à $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la limite de détection et proche de $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la limite de quantification. Pour la FLUone, ces limites sont beaucoup plus élevées, de 75 et $230 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour respectivement LD et LQ. Cela vient du fait que la FLUone ne fluoresce pas à température ambiante, température des mesures de fluorimétrie.

Et que seul le phénomène de fluorescence des agrégats de molécules de FLUone formée, de faible intensité, est observé.

Tableau II-5. Limites de détection et de quantification des quatre CAP en fluorimétrie

	Limite de détection ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Limite de quantification ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
FLU	0,20	0,62
FLUone	75	230
ACE	1,5	4
DBFUR	0,8	3

2.2. Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) couplée aux spectroscopies UV et de fluorescence

Cette méthode analytique a été utilisée pour l'analyse du FLU, de la FLUone, de l'ACE et du DBFUR lors des essais de dépollution d'eaux synthétiques par sorption sur adsorbants de types charbon actif et zéolithes, afin de pouvoir quantifier ces CAP en solution à de très faibles concentrations.

2.2.1. Théorie

La chromatographie en phase liquide à haute performance est une méthode analytique qui permet l'analyse de solutions contenant un mélange de molécules dans une phase liquide. La séparation des composés présents dans une phase mobile a lieu dans une colonne contenant une phase stationnaire en fonction de leur affinité entre les phases stationnaire et mobile. Cette méthode permet notamment de séparer des composés en fonction de leur polarité. Les composés sont séparés et sortent de la colonne à un temps spécifique (temps de rétention). Ils sont ensuite détectés à la sortie de la colonne par des détecteurs appropriés pour leur quantification.

2.2.2. Développement de la méthode de dosage des HAP et des CAP-O par HPLC

L'appareil utilisé est de la marque ThermoFisher scientific UHPLC 3000 et est composé de cinq unités : l'injecteur, le système de pompage, le four contenant la colonne, un détecteur UV visible et un détecteur par fluorescence.

L'injecteur utilisé est une vanne manuelle à boucle externe qui permet d'injecter un volume de 20 μL d'échantillon. Une seringue Hamilton en verre d'un volume de 100 μL est utilisée pour la manipulation et l'injection des échantillons. Un rinçage de la vanne à l'acétone suivi par un rinçage final à l'eau ultra pure est réalisé entre chaque analyse.

La colonne utilisée est de type ZORBAX Eclipse PAH, de la marque Agilent dont les caractéristiques sont les suivantes :

- ❖ Diamètre interne : 3 mm
- ❖ Longueur : 100 mm
- ❖ Phase stationnaire : polymère C18 à base de silice Eclipse
- ❖ Taille de particules : 1,8 μm
- ❖ Taille de pores : 95 Å
- ❖ Surface spécifique 180 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$

La phase mobile est injectée en mode isocratique et est composée d'un mélange d'eau ultra pure (47% volumique) et d'acétonitrile (53% volumique). Le débit est fixé à 0,33 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$.

Le détecteur UV visible mesure l'absorbance de la phase mobile au cours du temps à la sortie de la colonne à la longueur d'onde de 250 nm (longueur d'onde d'absorption des 4 composés CAPs étudiés). Le détecteur de fluorescence est configuré avec les longueurs d'onde d'excitation et d'émission présentées dans le Tableau II-3. Dans ces conditions, les signaux de fluorescence sont élevés pour FLU, ACE et DBFUR et non détectable pour la FLUone qui ne fluoresce pas dans les conditions expérimentales utilisées. Par conséquent, la molécule de FLUone sera uniquement détectée par UV visible dont l'absorbance maximale est obtenue à 250 nm.

Comme montré dans la Figure II-16, l'ordre d'élution des quatre CAP avec la méthode développée est le suivant : FLUone (temps de rétention t_R de 4,9 min), DBFUR (t_R = 9,2 min), ACE (t_R = 10 min) et FLU (t_R = 10,7 min).

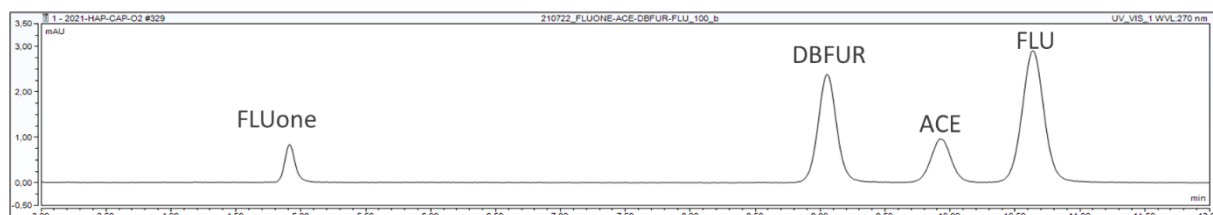


Figure II-16. Chromatogramme d'une solution contenant les quatre CAP étudiés à $100 \mu\text{g.L}^{-1}$

2.2.3. Répétabilité des mesures

La répétabilité des mesures par HPLC a été évaluée. Quatre mesures d'une solution contenant les quatre composés à une concentration égale à $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ ont été effectuées dans les mêmes conditions. Les résultats sont présentés dans le Tableau II-6. Le coefficient de variation est inférieur à 4% pour tous les composés, ce qui traduit une répétabilité élevée de l'analyse par HPLC.

Tableau II-6. Répétabilité des mesures de l'appareil HPLC

	Concentration ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Moyenne d'aire des pics	Ecart-type d'aire	Coefficient de variation (%)
FLU	50	4 200 000	113 000	2,7
FLUone	50	1,2	0,01	0,8
ACE	50	6 650 000	15 000	2,3
DBFUR	50	2 000 000	62 000	3,1

2.2.4. Etalonnage de l'appareil

Une gamme d'étalonnage comprise entre 2 et $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ en CAP a été réalisée pour les différents composés. Les courbes d'étalonnage sont présentées dans les Figures II-17-20. Les résultats indiquent une relation linéaire entre l'aire des pics et la concentration en CAP avec des coefficients de détermination supérieurs à 0,998.

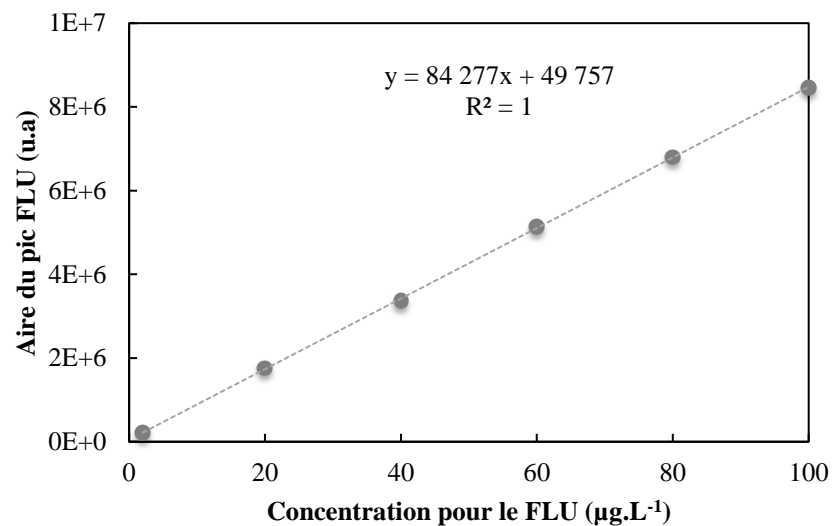


Figure II-17. Courbe d'étalonnage pour le FLU-en HPLC

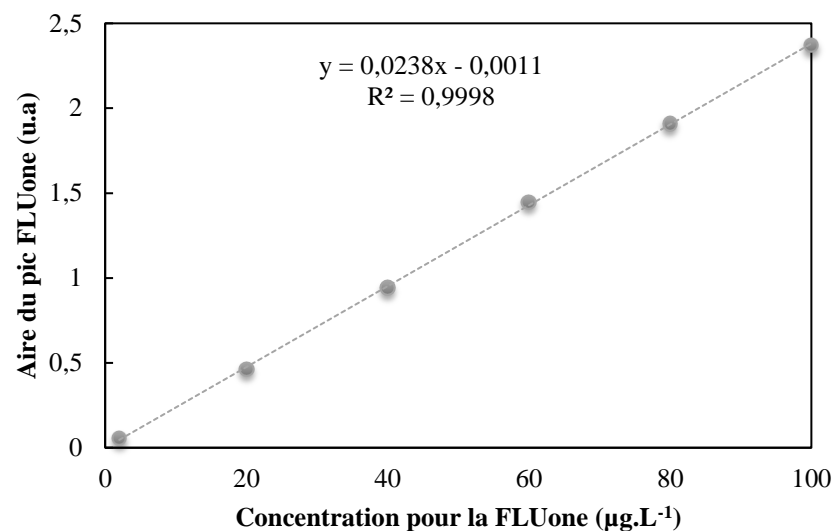


Figure II-18. Courbe d'étalonnage pour la FLUone-en HPLC

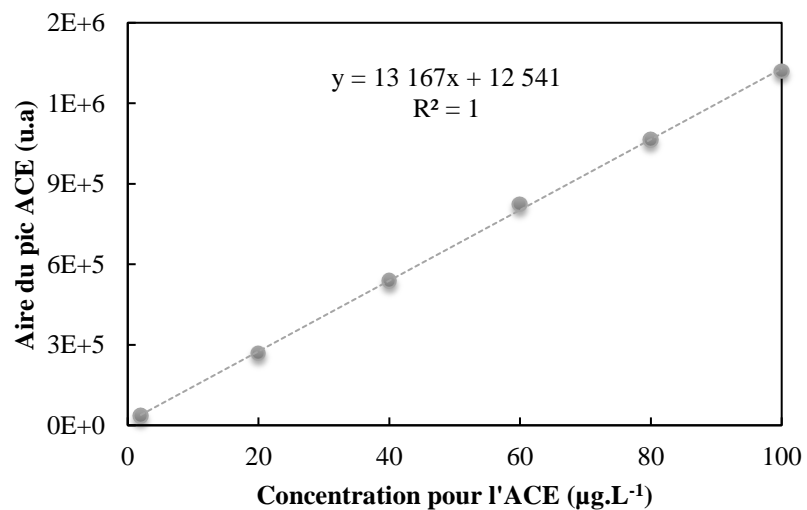


Figure II-19. Courbe d'étalonnage pour l'ACE-en HPLC

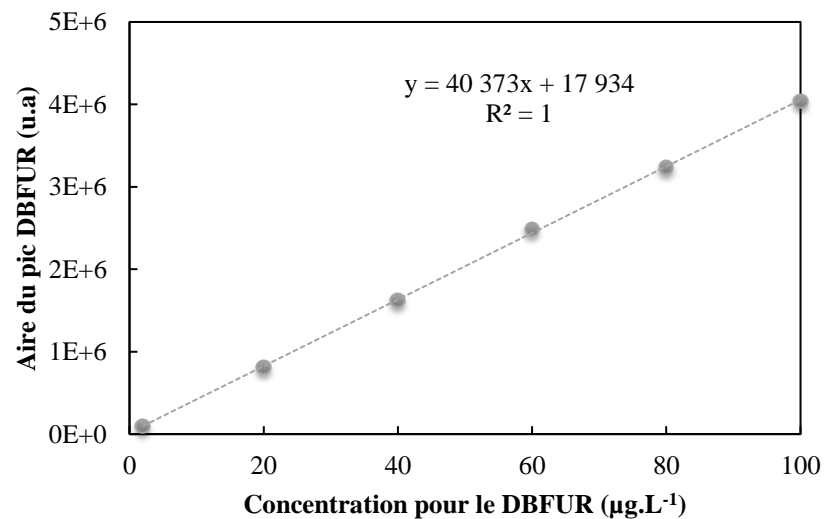


Figure II-20. Courbe d'étalonnage pour le DBFUR-en HPLC

2.2.5. Limites de détection et de quantification de l'appareil

La plupart des instruments analytiques produisent un signal, même lorsqu'un blanc (matrice sans composé) est analysé. Ce signal est désigné par le terme de bruit de fond de l'instrument. La limite de détection d'un instrument (LD) est la concentration d'un composé nécessaire pour produire un signal (ici la hauteur du pic sur le chromatogramme) que l'on peut distinguer du bruit avec une limite de confiance statistique donnée. Ainsi, une estimation approximative de la LD peut être obtenue à partir du rapport signal/bruit (S/B). La Figure II-21 montre la méthode utilisée pour déterminer le rapport S/B.

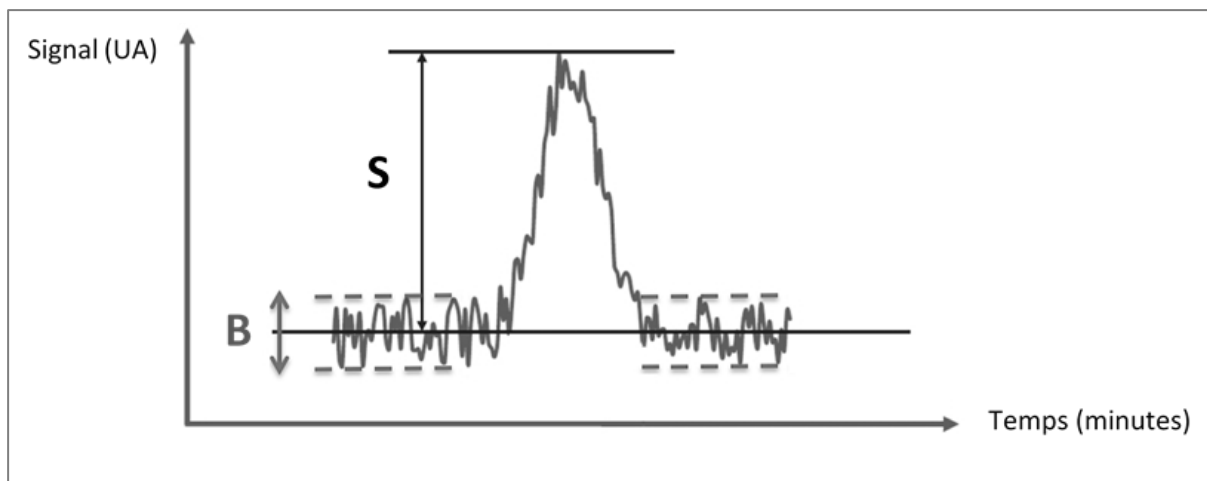


Figure II-21. Schéma explicatif de l'approche signal sur bruit

En pratique, les limites de détection et de quantification sont obtenues avec des rapports S/B respectivement de 3 et de 10. Pour l'estimation du bruit, une norme acceptée est de mesurer la valeur crête à crête (du minimum au maximum) du bruit de la ligne de base (voir Figure II-21). Une série d'injection des solutions à basse concentration ($0,025$ jusqu'à $2 \mu\text{g.L}^{-1}$) des quatre CAP est réalisée. Les solutions capables d'avoir des valeurs du S/B proches de trois et dix pour chacun des composés sont ensuite utilisées pour l'estimation de LD et LQ. Les résultats sont présentés dans le Tableau II-7. Les limites sont beaucoup plus basses que celles obtenues avec le fluorimètre. Les LD sont inférieures à $0,03 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour FLU, ACE et DBFUR analysés par le détecteur de fluorescence beaucoup plus sensible que le détecteur UV visible de l'HPLC. C'est pourquoi les limites pour la FLUone sont plus élevées : $0,5$ et $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour respectivement LD et LQ. Les limites de quantification pour FLU, ACE et DBFUR sont inférieures à $0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$ ce qui va permettre l'analyse de solutions très peu concentrées.

Tableau II-7. Limites de détection et de quantification des HAP et des CAP-O en HPLC

	Limite de détection ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Limite de quantification ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
FLU	0,025	0,05
FLUone	0,5	2
ACE	0,025	0,1
DBFUR	0,025	0,1

3. Protocoles expérimentaux des tests

Ce paragraphe décrit l'ensemble des protocoles expérimentaux utilisés, que ce soit pour l'étude du transfert des CAP dans les sols non contaminés mais aussi pour le développement d'une technique de dépollution des eaux contaminées par des HAP et CAP-O, technique basée sur le piégeage des polluants à l'aide de différents types d'adsorbants.

A noter que dans le cadre de cette étude et pour les différentes expériences réalisées, les verreries utilisées ont été nettoyées en suivant la procédure ci-après :

- ❖ Rinçage avec de l'eau du robinet
- ❖ Rinçage avec de l'acétone
- ❖ Rinçage à l'aide de détergent
- ❖ Rinçage à l'eau du robinet
- ❖ Rinçage finale à l'eau ultra pure

3.1. Tests de sorption des CAP dans les sols non contaminés

L'étude du transfert des CAP dans les sols non contaminés nécessite en premier lieu, de déterminer les mécanismes de sorption de ces polluants dans les sols. Pour ce faire, deux types d'expérimentations de sorption ont été effectués : i. des tests en conditions statiques qui permettent de contrôler les différents paramètres opératoires tels que notamment le rapport liquide/solide, et ii. des tests en conditions dynamiques, effectués afin de conforter les résultats obtenus en conditions statiques ainsi que de déterminer les mécanismes responsables de la sorption/désorption des CAP dans le sol.

3.1.1. Etude en conditions statiques

L'étude de la sorption des HAP et des CAP-O dans les sols non contaminés en conditions statiques (batch) a consisté à mettre en contact une solution (matrice liquide) contenant le CAP avec la matrice solide du sol afin de déterminer les isothermes de sorption de ces composés sur ces sols, en fonction de différents paramètres opératoires, à savoir le rapport liquide/solide (L/S), le taux de matière organique du sol et la force ionique du milieu. Ces isothermes relient à une température donnée et à l'équilibre, la concentration en polluant sorbé dans la terre, à sa concentration en solution.

3.1.1.1. Matrice liquide

La matrice utilisée est une solution d'eau ultra pure contenant du chlorure de calcium (CaCl_2) pour générer une force ionique non nulle et éviter ainsi la formation de colloïdes et de l'azote de sodium (NaN_3) afin d'empêcher toute activité microbienne au cours des expériences qui pourrait entraîner une dégradation éventuelle des polluants étudiés au cours des tests (Javier Rivas et al., 2008).

A cette matrice est ajouté le CAP étudié (HAP ou CAP-O) à partir des solutions mères préparées dans le méthanol, pour préparer des solutions contaminées artificiellement à différentes concentrations en CAP.

3.1.1.2. Conditions opératoires

Les tests ont été réalisés sur les deux sols non contaminés A et B dans différentes conditions en faisant varier le rapport liquide/solide (L/S), le taux de matière organique du sol et la force ionique de la matrice liquide. Les conditions expérimentales de l'ensemble des tests réalisés et les polluants testés sont présentés dans le Tableau II-8 :

- ❖ Rapport L/S exprimé en L.kg^{-1} : différents rapports ont été utilisés compris entre 30 et 100 en faisant varier la quantité de sol introduit dans la solution.

- ❖ Force ionique : la force ionique a varié en ajoutant différentes quantités de CaCl_2 dans la phase aqueuse avec une concentration en CaCl_2 (C_{cal}) comprise entre 2 et 100 mmol.L^{-1} .
- ❖ Matière organique : différents taux de matière organique ont été testés en faisant varier la concentration en acide humique dans la phase aqueuse entre 0 et 300 mg.L^{-1} .
- ❖ Des conditions de référence ont été préalablement définies et correspondent aux essais avec un rapport L/S de 100, une concentration en CaCl_2 (C_{cal}) de 2 mmol.L^{-1} et un taux de matière organique correspondant à celui initialement présent dans la terre, sans ajout d'acides humiques.

Tableau II-8. Conditions expérimentales pour l'étude de la sorption des CAP dans les sols en conditions statiques

	Sol étudié	L/S	C_{cal} (mmol.L^{-1})	Concentration en acide humique (mg.L^{-1})	Concentration en azoture de sodium (g.L^{-1})
Conditions de référence	<i>A¹ et B²</i>	100	2	0	0,2
Influence du rapport L/S	A ²	50	2	0	0,2
		30	2	0	0,2
Influence de la force ionique (C_{cal})	A ²	100	20	0	0,2
		100	100	0	0,2
Influence de la matière organique	A ²	100	2	100	0,2
		100	2	300	0,2

¹ Etudes réalisées sur FLU, FLUone, ACE et DBFUR

² Etudes réalisées seulement sur FLU et FLUone

Les conditions de référence ont été choisies en accord avec les données expérimentales de la littérature en ce qui concerne les concentrations de chlorure de calcium et d'azoture de sodium. Pour le rapport L/S, initialement il avait été choisi égal à 10 conformément à la norme de lixiviation des sols (AFNOR-XP CEN ISO/TS 21268-2, 2009). Dans ces conditions, la dissolution des matières organiques provenant du sol a eu pour conséquence leur interaction avec la FLUone lors de la mesure par fluorimétrie. Il a donc été décidé d'augmenter le rapport L/S.

3.1.1.3. Protocole opératoire des tests

Pour effectuer les isothermes de sorption, une étude sur la cinétique de sorption de chaque CAP est réalisée au préalable afin de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre de sorption dans chacune des conditions présentées dans le Tableau II-8.

Le mode opératoire des tests de cinétique de sorption et pour l'obtention des isothermes de sorption est décrit dans la Figure II-22.

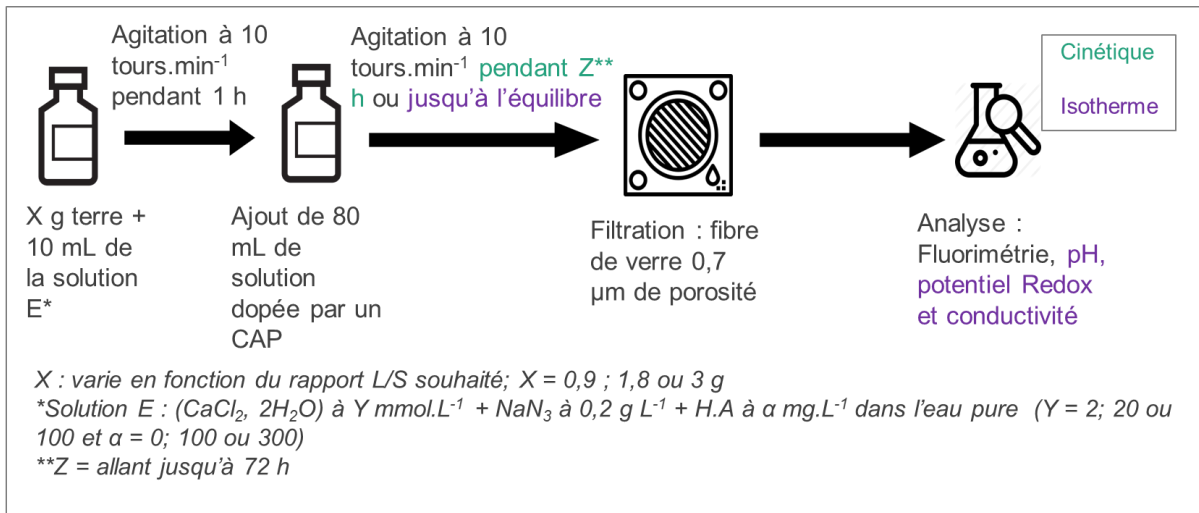


Figure II-22. Mode opératoire pour les tests en batch (étude cinétique et réalisation des isothermes)

Toutes les expériences en batch ont été effectuées en trois réplicas dans des flacons en verre de 125 mL de volume, munis de bouchons à vis en plastique revêtus de téflon pour éviter la sorption des CAP sur le plastique du bouchon.

Le volume total de solution contaminée pour chaque test est fixé à 90 mL et la quantité de sol ajoutée est adaptée afin d'avoir des rapports L/S de 100, 50 et 30, soit des masses de respectivement 0,9, 1,8 et 3 g de terre pour chaque essai. Avant chaque essai de sorption, la terre est préalablement conditionnée en la plaçant dans le flacon en contact avec 10 mL de la matrice d'étude appropriée sans CAP. Le mélange est agité pendant une heure à une vitesse de 10 tours.min⁻¹, afin d'humidifier la terre. Cette durée est estimée suffisante pour éviter la pénétration d'eau entraînée par capillarité au sein du sol sec et de ce fait la pénétration de molécules du composé étudié (Amellal *et al.*, 2006 ; Vessigaud, 2007). Ensuite, un volume de 80 mL de solution contenant le composé à étudier est mis en contact avec le mélange précédent, l'ensemble est agité à une vitesse de 10 tours.min⁻¹ sur toute la durée du test, à l'aide d'un agitateur à retournement (Heidolph™).

Après agitation, le surnageant est filtré sous vide sur un filtre en fibre de verre de 0,7 µm de porosité (Fisherbrand). La solution filtrée est ensuite analysée à l'aide des méthodes d'analyse développées en fluorimétrie correspondant à chaque composé (Tableau II-3) afin de déterminer la concentration en CAP restant en solution. L'étape de filtration a été préalablement contrôlée pour vérifier que les CAP ne sont pas ou très peu retenus sur le filtre et évaluer les pertes en CAP. Le pH, le potentiel d'oxydo-réduction et la conductivité des solutions une fois l'équilibre atteint, sont également mesurés. Toutes les expériences sont effectuées à 20 ± 2 °C.

Afin de quantifier précisément les pertes éventuelles en CAP générées par les différentes étapes, des flacons témoins ont été préparés et sont soumis au même protocole opératoire que les flacons contenant les CAP. Deux types de flacons témoins sont employés :

- ❖ Le témoin sans CAP : pour évaluer le relargage éventuel de matière organique dans la solution pouvant interférer sur le signal de fluorescence du CAP étudié. Ce flacon témoin contient la matrice liquide sans le CAP à laquelle est ajoutée la terre, dans les mêmes proportions L/S que les flacons avec le CAP destinés à l'étude. L'intensité de fluorescence de cette solution est mesurée avec la méthode correspondant au composé étudié et est identifiée par $I_{TMterre}$.

La concentration en CAP étudié dans la solution (C_{CAPt}) au temps t est alors calculée à partir de son intensité de fluorescence I_{CAPt} en utilisant l'Équation II-2 :

$$C_{CAPt}(\mu g \cdot L^{-1}) = \frac{(I_{CAPt} - I_{TMterre} - b)}{a} \quad \text{Équation II-2}$$

Avec : $I_{TMterre}$ l'intensité de fluorescence de la solution témoin sans CAP
 a et b les coefficients de la droite d'étalonnage en fluorimétrie correspondant au CAP étudié

- ❖ Le témoin sans terre : pour évaluer les pertes en CAP sur les surfaces internes des flacons au cours des tests. Ce flacon témoin contient la matrice liquide (90 mL) sans la terre.

Les concentrations en CAP pour ces solutions (C_{TMCAP}) ont été calculées en utilisant l'Équation II-3 :

$$C_{TMCAP}(\mu g \cdot L^{-1}) = \frac{(I_{TMCAP} - I_{Matrice} - b)}{a} \quad \text{Équation II-3}$$

Avec : I_{TMCAP} et $I_{Matrice}$ les intensités de fluorescence respectivement de la solution témoin et de la matrice seule (ne contenant pas le CAP)

a et b les coefficients de la droite d'étalonnage en fluorimétrie correspondant au CAP étudié

Les pertes (C_{pertes}) au cours de l'agitation ont été calculées en utilisant l'Équation II-4 :

$$C_{pertes}(\mu g \cdot L^{-1}) = C_{TMCAPt0} - C_{TMCAPt} \quad \text{Équation II-4}$$

Avec : $C_{TMCAPt0}$ et C_{TMCAPt} respectivement les concentrations des témoins avec CAP sans terre à $t0$ (début de l'expérience) et au temps t (arrêt de l'agitation).

Le mode opératoire est le même pour l'étude cinétique et pour la réalisation des isothermes de sorption. La seule différence est que dans le premier cas, la durée d'agitation varie et dans le second cas, ce sont les concentrations initiales en CAP en solution qui varient. :

- ❖ Etude des cinétiques de sorption : la durée d'agitation varie avec les valeurs suivantes fixées : 1 ; 2 ; 4 ; 8 ; 16 ; 20 ; 24 ; 48 et 72 heures. Les concentrations en CAP initiales des solutions mises en contact avec les sols sont : pour FLU $500 \mu g \cdot L^{-1}$, FLUone $10\,000 \mu g \cdot L^{-1}$, ACE $1\,000 \mu g \cdot L^{-1}$ et pour DBFUR $500 \mu g \cdot L^{-1}$. L'équilibre est supposé atteint lorsque la concentration en solution reste constante, impliquant un pourcentage de sorption dans la terre qui reste constant en fonction du temps.

Le pourcentage de sorption est ensuite calculé en utilisant l'Équation II-5 :

$$\%_{sorption} = \frac{(C_{CAPt0} - C_{CAPt} - C_{pertes})}{C_{CAPt0}} * 100 \quad \text{Équation II-5}$$

Avec : C_{CAPt0} la concentration en CAP au temps $t0$ calculée en utilisant l'Équation II-3

- ❖ Les isothermes de sorption : le paramètre variant est la concentration initiale en CAP de la solution dont les valeurs ont été choisies afin de couvrir la totalité de la gamme de solubilité dans l'eau de chaque composé. Les flacons ont été préparés pour

chacune des concentrations initiales du composé et sont agités pendant une durée suffisante pour atteindre l'équilibre (déterminée à l'aide de l'étude de la cinétique de sorption).

A l'équilibre, la quantité de CAP sorbé par unité de masse dans le sol (q_e) est ensuite déterminée à l'aide de l'Équation II-6 :

$$q_e (\mu g. kg^{-1}) = (C_{CAPt0} - C_{CAPt} - C_{pertes}) * \frac{L}{S} \quad \text{Équation II-6}$$

Les concentrations sont exprimées en $\mu g.L^{-1}$

Le rapport L/S est exprimé en $L.kg^{-1}$

3.1.2. Etude en conditions dynamiques

L'étude du transfert des HAP et des CAP-O en conditions dynamiques (en colonne) repose sur le principe de la **chromatographie éluto-frontale** et consiste à déterminer et interpréter les courbes de percée du composé à étudier. Cette courbe décrit la concentration du composé étudié en sortie de la colonne en fonction du volume moyen de la solution injectée au cours de l'étude. D'une manière générale, une solution contenant le composé à étudier est injectée dans une colonne remplie de terre et la concentration du composé est mesurée en sortie de colonne au cours du temps, ainsi que le pH, la conductivité et le potentiel redox. Le débit d'alimentation est également suivi pendant toute la durée de l'expérience.

3.1.2.1. Dimensions de la colonne

Les dimensions ne doivent pas engager des quantités trop importantes de matrice solide pour travailler avec des temps d'expérience raisonnables, les HAP étant connus pour leur forte affinité pour la matrice solide. Le dosage par fluorimétrie des solutions en sortie de colonne permet le travail sur des petits volumes de solution (le volume d'une cellule de fluorimétrie étant compris entre 2 et 3 mL).

Il faut également limiter les effets de bord en ajustant le rapport hauteur/diamètre qui doit être supérieur à 2 (Martel et Gélinas, 1996). La colonne que nous utilisons a un rapport de 3 (hauteur = 5 cm, diamètre = 1,6 cm). La matrice dans la colonne doit permettre d'obtenir une uniformité du débit au sein de la colonne. Pour cela le rapport entre le diamètre de la colonne et celui des grains doit être supérieur à 10 (Boulangé, 2017). Dans notre cas le diamètre pondéré moyen est de 0,1 mm, ce qui correspond à un rapport entre le diamètre de la colonne et celui des grains de 16. Par voie de conséquence, les effets de paroi peuvent être négligés. Le rapport L/S est compris entre 0,45 et 0,66 selon les masses de terre engagées et les volumes poreux associés.

3.1.2.2. Matériau de la colonne

Les matériaux utilisés sont également un paramètre à considérer durant les expériences. Les CAP peuvent, au contact de certains matériaux, s'adsorber sur ceux-ci et donc fausser les quantités de polluants étudiées. Ainsi pour les flacons de stockage, les colonnes et les tuyaux de raccord, il est important de prendre des matériaux neutres vis-à-vis des CAP ; les matériaux type inox, verre ou PolyTétraFluoroEthylène (PTFE) sont donc à préférer au polyéthylène ou polypropylène (Krüger *et al.*, 2014). Plusieurs études sur les transferts de HAP témoignent de l'usage de ces matériaux pour les colonnes : l'inox est souvent utilisé (Boulangé, 2017 ; Lemaire *et al.*, 2013 ; Michel *et al.*, 2014) mais également le verre (Vessigaud, 2007).

Bien qu'il n'y ait pas (à notre connaissance) de littérature traitant des affinités entre les CAP-O et ces différents matériaux, le montage utilisé pour les études des HAP et CAP-O est strictement identique et ceci à des fins de comparaison.

3.1.2.3. Montage expérimental

Le montage expérimental pour les tests en colonne est composé d'une pompe péristaltique de marque Ismatec alimentant une colonne en verre (XK 16, GE Healthcare Life Sciences, D.I. 1,6 cm) contenant une hauteur de 5 cm de terre, surmontée d'environ 1 g de sable, afin d'éviter le colmatage de la colonne (voir Figure II-23). Les tubes employés sont des tubes en PTFE de 0,75 mm de diamètre. Le tube utilisé dans la pompe péristaltique est de marque Tygon LMT-55 de 1,02 mm de diamètre et de 40 cm de longueur.

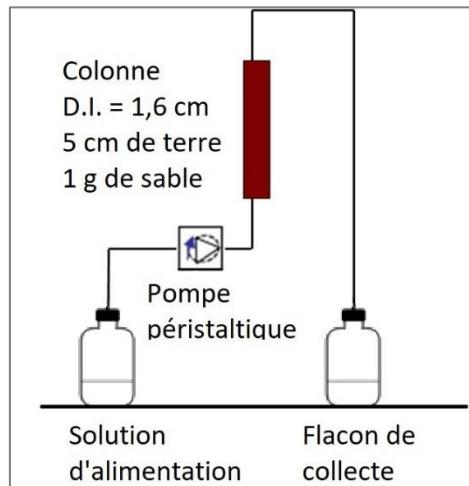


Figure II-23. Montage expérimental pour l'étude du transfert des HAP et des CAP-O en conditions dynamiques

Dans le cadre de cette thèse, le but est d'identifier les mécanismes responsables de la sorption des CAP-O dans le sol en comparaison avec ceux des HAP. Par conséquent, des expériences d'écoulement à débit interrompu (*stop & flow*) ont été réalisées avec le sol A et les composés FLU et FLUone, sans traçage des courbes de percée. Enfin, un traçage de la colonne est réalisé afin d'en déterminer son volume poreux ainsi que la qualité de son remplissage.

3.1.2.4. Expériences d'écoulement à débit interrompu (*Stop & flow*)

Dans la nature, une terre peut subir plusieurs cycles d'écoulement différents, c'est pourquoi des expériences d'écoulement à débit interrompu ont été mises en œuvre. L'objectif de ces expériences est d'évaluer le comportement de la FLUone (CAP-O) au cours de plusieurs cycles d'écoulement et de le comparer à celui bien connu du FLU (HAP) dans les mêmes conditions, afin d'émettre des premières hypothèses sur les mécanismes responsables de la rétention et du relargage des CAP-O dans les sols.

Le mode opératoire a consisté dans un premier temps à préparer la colonne et à la saturer, puis une étape de conditionnement a été réalisée et a consisté à laver la colonne avec la matrice d'étude. Enfin, les expériences de *stop & flow* ont été réalisées en faisant des écoulements et des arrêts successifs sans atteindre la percée complète du CAP en sortie de colonne.

Saturation sans CAP

Cette étape consiste à saturer la colonne pré remplie avec 13 g de terre A (5 cm d'hauteur) en injectant la **même matrice que celle utilisée dans les conditions de référence des essais en batch** (Tableau II-8), de bas en haut à un débit de $0,15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à saturation complète de la colonne. Un faible débit permet d'éviter la formation de chemins préférentiels et donc une saturation totale de la colonne. Cette saturation est permanente au cours de l'expérience grâce à l'écoulement ascendant.

Conditionnement

L'humidification des terres qui avaient été séchées au préalable conduit à une remobilisation d'une grande quantité de carbone organique dissous. En effet, le séchage d'un sol produit de la matière organique soluble dans l'eau due à la lyse des cellules microbiennes (Christ et David, 1994 ; Kaiser et Zech, 1998). Cette matière organique se dissout ensuite rapidement lors de l'humidification de la terre et est lixiviée lors du démarrage de l'écoulement. Comme cette matière organique fluoresce aux mêmes longueurs d'onde que celles utilisées pour le dosage des CAP dans le cadre de cette étude (Coelho, 2009), cette étape indispensable, permet de s'affranchir de cet artefact.

Par conséquent, la colonne est balayée avec la même solution que celle utilisée dans l'étape de saturation sans CAP durant 72 heures à un débit de 1 mL.min⁻¹.

Stop & flow

Une colonne pour chaque composé (FLU et FLUone) a été mise en place. Les programmes d'écoulement et d'arrêt pour chaque colonne sont montrés dans Tableau II-9.

Tableau II-9. Programmes d'écoulements et d'arrêts pour les colonnes FLU et FLUone

	Écoulement 1 (jours)	Arrêt 1 (jours)	Écoulement 2 (jours)	Arrêt 2 (jours)	Écoulement 3 (jours)	Arrêt 3 (jours)	Écoulement 4 (jours)
Débit (mL.min⁻¹)	1	0	1	0	1	0	1
FLU	21	101	11				
FLUone	8	106	8	13	3	19	13

Colonne FLU : la solution injectée a une concentration en FLU égale à 500 µg.L⁻¹ dans la matrice de référence. Le premier écoulement de cette solution à un débit de 1 mL.min⁻¹ a duré 21 jours (écoulement 1). L'alimentation de la colonne est ensuite arrêtée et la colonne laissée remplie de solution pendant 101 jours (arrêt 1). Enfin, l'écoulement est repris pendant 11 jours (écoulement 2) avec la même solution et le même débit que ceux de l'écoulement 1. Les cases en gris indiquent que les cycles d'arrêt et d'écoulement n'ont pas été effectués.

Colonne FLUone : la solution injectée a une concentration en FLUone égale à 1 500 µg.L⁻¹ dans la matrice de référence. Le premier écoulement de cette solution à un débit de 1 mL.min⁻¹ a duré 8 jours (écoulement 1). L'alimentation de la colonne est ensuite arrêtée et la colonne laissée remplie de solution pendant 106 jours (arrêt 1). Ensuite, l'écoulement est repris pendant 8 jours (écoulement 2) avec la même solution et le même débit que ceux de l'écoulement 1. Deux autres cycles d'arrêt/écoulement ont ensuite été réalisés (Tableau II-9).

3.1.2.5. Traçage

Le traçage de la colonne utilisée dans l'étude de sorption en conditions dynamiques du FLU ou de la FLUone est indispensable afin de vérifier **la qualité de remplissage** de la colonne et de calculer son **volume poreux**, la colonne étant considéré comme un réacteur de type piston.

Cette étape est menée à la fin de chaque étude de *stop & flow* sur chaque colonne. La conductivité de la solution en sortie de la colonne est mesurée toutes les minutes (durée totale du traçage égale à 25 minutes) en ramenant le volume récupéré dans 25 mL d'eau ultra pure (afin d'avoir un volume d'analyse suffisant pour la cellule de mesure de la conductivité). Cette méthode est composée de trois étapes principales dans l'ordre :

- ❖ Injection d'une solution de **nettoyage** à travers la colonne : injection d'une solution de CaCl₂ à 2 mmol.L⁻¹ de concentration à un débit de 1 mL.min⁻¹ dans la colonne, afin

d'éliminer NaN_3 de la solution présente dans la colonne (préalablement utilisée dans l'étude de *stop & flow*), pour qu'il n'interfère pas dans le traçage de la colonne (au regard de la conductivité). L'injection est arrêtée quand la conductivité en sortie est égale à celle en entrée de la colonne.

- ❖ Injection échelon **positif** à travers la colonne : en utilisant une solution de CaCl_2 à **10** mmol.L^{-1} de concentration à un débit de 1 mL.min^{-1} jusqu'à atteindre une conductivité en sortie de colonne égale à celle en entrée.
- ❖ Injection échelon **néгатif** à travers la colonne : en utilisant une solution de CaCl_2 à **2** mmol.L^{-1} de concentration à un débit de 1 mL.min^{-1} jusqu'à atteindre une conductivité en sortie de colonne égale à celle en entrée.

Cette méthode s'appuie sur la théorie de la distribution des temps de séjour qui permet l'étude des fluides dans des réacteurs et suppose une hétérogénéité des temps de séjour de portions de fluide dans le réacteur (Danckwerts, 1953). Dans notre cas, la fonction de distribution des temps de séjour représente entre deux fractions de temps une réponse à l'injection d'un échelon à travers la colonne et elle est donc décrite par une courbe représentant l'évolution du rapport conductivité en sortie sur celle en entrée de colonne ($\text{conductivité}_{\text{sortie}}/\text{conductivité}_{\text{entrée}}$) en fonction du temps. Cette courbe est adimensionnelle avec des valeurs en ordonnée comprises entre 0 et 1. L'inverse de cette courbe est ensuite déterminé ($1 - \text{conductivité}_{\text{sortie}}/\text{conductivité}_{\text{entrée}}$) en fonction du temps et le temps de séjour est obtenu en calculant l'aire sous cette courbe. Le volume poreux de la colonne est alors calculé en multipliant le temps de séjour par le débit d'alimentation.

3.2. Expérimentations sur la sorption des CAP sur charbons activés et zéolithe pour la dépollution des eaux contaminées

La première étape dans le développement d'une nouvelle méthode de dépollution des eaux naturelles contaminées, par sorption des CAP dans des adsorbants, est l'étude des performances des matériaux utilisés, pour piéger les polluants. Dans cette thèse, deux types d'adsorbants ont été testés : i. deux charbons actifs, utilisés comme matériaux de référence étant donné les nombreux travaux réalisés qui montrent le potentiel élevé de ces matériaux en dépollution et ii. un matériau minéral poreux de type zéolithes, très prometteur du fait de sa capacité à être régénéré par simple traitement thermique sous air.

Aussi, pour caractériser la capacité de piégeage des adsorbants, des tests de sorption en batch ont été entrepris avec un HAP et deux CAP-O (respectivement le FLU, la FLUone et le DBFUR). Le protocole de ces tests est similaire à celui utilisé pour les expériences en batch avec les sols. Pour les essais avec les deux charbons, les cinétiques de sorption des deux CAP ont été réalisées de chaque composé pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre dans les conditions expérimentales étudiées. De plus, une étude sur la co-sorption du FLU et de la FLUone sur un des charbons actifs (BC) a également été étudiée. Pour les expériences sur une zéolithe, seuls des essais préliminaires pour déterminer la cinétique de sorption de ces deux polluants ont été effectués.

3.2.1. Conditions expérimentales et méthodes d'analyse utilisées

Les conditions expérimentales ont été choisies pour pouvoir assurer l'analyse des solutions par fluorimétrie et HPLC, à savoir :

- ❖ Une concentration en adsorbant égale à $0,1 \text{ g.L}^{-1}$.
- ❖ Une teneur initiale en FLU et FLUone dans les solutions contaminées artificiellement (matrice eau ultra pure) respectivement de $1\,500$ et $10\,000 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'étude cinétique.

Le cas du charbon actif : dans un premier temps et pour l'étude de cinétique, les concentrations en **FLU** et en **FLUone** ont été déterminées par **fluorimétrie**. En raison du

relargage de matière initialement présentes dans les charbons actifs et interférant sur le signal de la FLUone mesuré en fluorimétrie, l'**HPLC a été ensuite** utilisée comme la seule méthode d'analyse pour la détermination des concentrations du **FLU** et de la **FLUone** en solution. Cependant, pour les tests réalisés sur le **DBFUR** (cinétiques et isotherme de sorption), la méthode d'analyse utilisée a été la **fluorimétrie**.

Le cas de la zéolithe : l'analyse du FLU et de la FLUone a été faite par **HPLC**.

Le Tableau II-10 récapitule les conditions expérimentales utilisées pour l'étude de la sorption des CAP dans les charbons actifs C et BC et la zéolithe BETA ainsi que la méthode d'analyse utilisée pour chacune des expériences.

Tableau II-10. Conditions expérimentales pour l'étude de sorption des CAP dans les matériaux adsorbants en conditions statiques

Adsorbant	CAP	Cinétique			Isotherme (DBFUR à l'équilibre) et co-sorption (FLU/FLUone, 2 h d'agitation, équilibre non atteint)		
		Durée (h)	Concentration initiale ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Méthode d'analyse	Concentration initiale ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Méthode d'analyse	
CA : BC et C	FLU	≤48	1 500	Fluorimétrie	-	BC : 250 - 1 500	HPLC
						C : NR*	
	FLUone	≤48	10 000	Fluorimétrie	-	BC : 250 - 1 500	HPLC
						C : NR*	
	DBFUR	≤48	2 800	Fluorimétrie	BC : 500 – 2 800	-	Fluorimétrie
					C : NR*		
Zéolithe : BETA	FLU	≤24	1 000	HPLC	NR*	-	-
	FLUone	≤24	1 000	HPLC	NR*	-	-

*NR : étude non réalisée

Comme pour la sorption dans le sol, le mode opératoire est le même pour l'étude cinétique et l'obtention des isothermes de sorption, mis à part pour deux paramètres (durée d'agitation et concentration initiale en polluant dans l'eau contaminée) qui varient suivant les tests effectués :

- ❖ Cinétique de sorption : la concentration initiale et la durée d'agitation varient pour les essais avec les charbons actifs et pour les tests avec la zéolithe. Pour les charbons actifs, les concentrations initiales des solutions mises en contact jusqu'à 48 h avec les adsorbants sont comme suit : FLU 1 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$, FLUone 10 000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et DBFUR 2 800 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Ces concentrations ont été choisies afin d'avoir des concentrations quantifiables en solution après contact avec la matrice adsorbant. Pour la zéolithe, les concentrations initiales pour le FLU et la FLUone ont été fixées à 1 000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour les deux composés (FLU et FLUone) avec une durée d'agitation allant jusqu'à 24 h.

L'équilibre est supposé atteint lorsque la concentration en solution reste constante en fonction du temps.

- ❖ Isotherme de sorption : pour le DBFUR, le paramètre variant est sa concentration initiale en solution. Les valeurs ont été choisies afin de couvrir la totalité de la gamme de sa solubilité dans l'eau, soit des valeurs comprises entre 500 et 2 800 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Les flacons sont préparés et sont agités pendant une durée suffisante pour atteindre l'équilibre (déterminée à l'aide de l'étude cinétique).
- ❖ Co-sorption FLU/FLUone: le paramètre variant est également la concentration initiale du CAP en solution. Pour l'étude de sorption du mélange FLU/FLUone, les solutions ont été préparées à une concentration identique pour le FLU et la FLUone comprise entre 250 et 1 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et de manière à couvrir la totalité de la gamme de solubilité pour le composé le moins soluble, à savoir le FLU. Les mêmes valeurs de concentrations initiales ont été utilisées pour l'étude de sorption individuelle pour ces composés afin de comparer les résultats pour le même composé en absence et en présence de l'autre composé.

3.2.2. Protocole expérimental pour l'étude cinétique et l'obtention des isothermes de sorption

Les expériences ont été réalisées en batch dans des flacons en verre ayant un volume de 250 mL à une température de 20 ± 2 °C. Le mode opératoire est décrit dans la Figure II-24 pour les études cinétiques et la réalisation des isothermes de sorption.

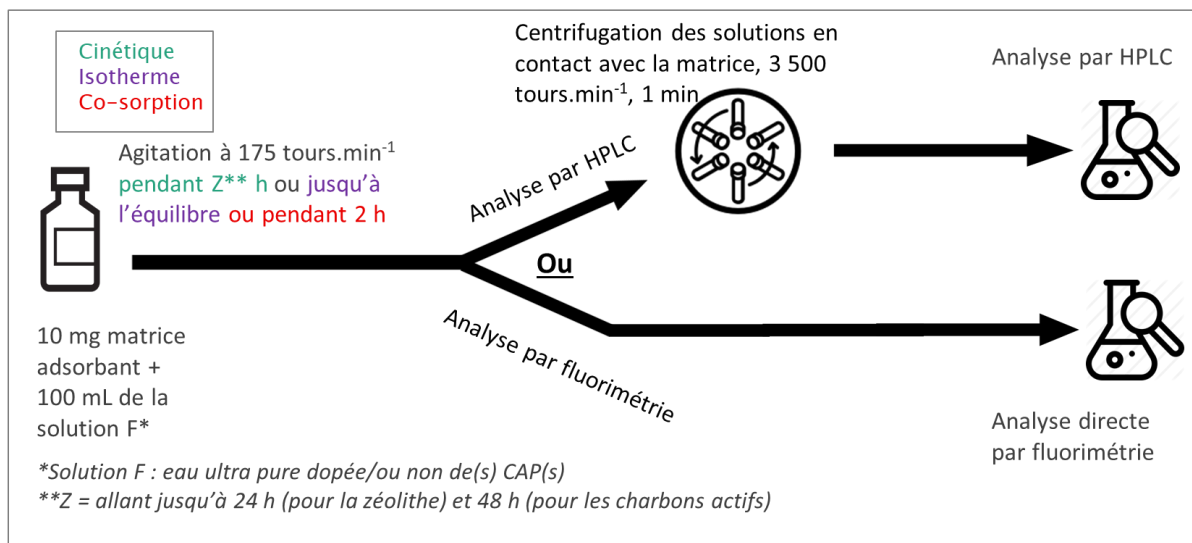


Figure II-24. Mode opératoire pour les tests de sorption des CAP dans les charbons actifs et la zéolithe

Pour chaque essai, 10 mg de la matrice sont introduits dans le flacon et mis en contact avec un volume de 100 mL de solution contenant le(s) composé(s) à étudier. L'ensemble est agité à une vitesse de 175 tours.min⁻¹ pendant une durée qui varie en fonction des essais effectués, à l'aide d'une table d'agitation horizontale (Stuart SSL2).

Après agitation, le surnageant est soit directement analysé par fluorimétrie si celle-là est la méthode utilisée, soit subit une étape de centrifugation dans des tubes en verre à 3 500 tours.min⁻¹ pendant une minute avant d'être analysé par HPLC. Cette étape a été introduite afin de garantir une séparation efficace entre les suspensions et la solution avant injection en HPLC. Les pertes de composé pendant cette étape étaient négligeables à conditions que les tubes soient rincés au préalable deux fois avec la solution à centrifuger. La solution est ensuite analysée à l'aide des méthodes d'analyse développées en fluorimétrie correspondant à chaque composé (Tableau II-3) ou en HPLC.

De plus, des flacons témoins ont également été préparés :

- ❖ **Témoin sans CAP : utilisé uniquement pour les mesures en fluorimétrie.** Cela consiste à introduire le même volume de la solution sans CAP dans le flacon avec l'ajout de l'adsorbant, pour évaluer le relargage éventuel des matières dans la solution qui pourraient interférer sur le signal de fluorescence des CAP étudiés. L'intensité de fluorescence de cette solution obtenue en **fluorimétrie** avec la méthode correspondant au composé étudié est identifiée par I_{TMChar} .

La concentration en solution du CAP étudié (C_{CAPt}) au temps t a été calculée en utilisant l'Équation II-7 :

$$C_{CAPt}(\mu g \cdot L^{-1}) = \frac{(I_{CAPt} - I_{TMsolide} - b)}{a} \quad \text{Équation II-7}$$

Avec : $I_{TMsolide}$ l'intensité de fluorescence de la solution témoin sans CAP obtenue avec la méthode d'analyse en fluorimétrie correspondant au CAP étudié

a et b les coefficients de la droite d'étalonnage en **fluorimétrie** correspondant au CAP étudié (Figures II-12-15)

- ❖ Dans le cas où le dosage a été fait par **HPLC**, (C_{CAPt}) a été calculée à partir de l'aire de son pic A_{CAPt} en utilisant l'Équation II-8 :

$$C_{CAPt}(\mu g \cdot L^{-1}) = \frac{(A_{CAPt} - b)}{a} \quad \text{Équation II-8}$$

Avec : a et b les coefficients de la droite d'étalonnage en **HPLC** correspondant au CAP étudié (Figures II-17-20)

- ❖ **Témoin sans matrice adsorbant :** cela consiste à introduire le même volume de la solution contenant le **CAP** dans le flacon mais sans la matrice solide, pour évaluer les pertes des CAP sur les surfaces internes des flacons au cours du temps de l'expérience.

Les concentrations en CAP pour ces solutions (C_{TMCAP}) sont calculées en utilisant l'Équation II-3 quand les mesures étaient faites par fluorimétrie et en utilisant l'Équation II-9 dans le cas de dosage par HPLC :

$$C_{TMCAP}(\mu g \cdot L^{-1}) = \frac{(A_{TMCAP} - b)}{a} \quad \text{Équation II-9}$$

Avec : A_{TMCAP} l'aire du pic correspondant à la solution témoin sans charbon actif

a et b les coefficients de la droite d'étalonnage en **HPLC** correspondant au CAP étudié

Les pertes (C_{pertes}) au cours de l'agitation sont calculées en utilisant l'Équation II-4.

A l'équilibre, la quantité sorbée par unité de masse dans le sol (q_e) a ensuite été déterminée à l'aide de l'Équation II-10 :

$$q_e(\mu g \cdot g^{-1}) = \frac{C_{CAPt0} - C_{CAPt} - C_{pertes}}{C_{solide}} \quad \text{Équation II-10}$$

Avec : C_{solide} la concentration en charbon actif dans le système exprimée en $g \cdot L^{-1}$

Les concentrations sont exprimées en $\mu g \cdot L^{-1}$

Chapitre III. Étude du transfert des HAP et des CAP-O dans les sols

Afin de comprendre le comportement des CAP-O dans le sol ainsi que les mécanismes impliqués dans leur transfert dans un sol non contaminé, nous avons adopté une stratégie basée sur la comparaison entre les HAP et les CAP-O. En conséquence, nous avons choisi de réaliser les mêmes expériences sur les deux familles de composés et de comparer leurs réponses. Dans un premier temps, afin d'avoir un premier aperçu du comportement des CAP-O dans les sols après relargage à partir d'une source de pollution, nous avons étudié les effets de plusieurs paramètres (rapport liquide/solide, force ionique et taux de matière organique) sur la sorption des HAP et des CAP-O dans les sols à partir de solutions synthétiques contenant un HAP ou un CAP-O, en utilisant la technique d'équilibre en conditions statiques – batch (Kalbe *et al.*, 2008 ; OECD, 2000). Ces expériences présentent l'avantage de pouvoir contrôler les conditions expérimentales et de pouvoir mieux étudier les paramètres d'intérêt de manière isolée. Cependant, ces systèmes expérimentaux présentent des conditions relativement éloignées du terrain, notamment en termes de rapport liquide/solide. C'est pourquoi, dans un deuxième temps et pour aller plus loin dans l'identification des mécanismes responsables de la rétention des CAP-O dans les sols, nous avons réalisé des expériences en colonne, afin de se placer dans des conditions plus proches de celles régnant sur le terrain.

La première partie de ce chapitre présente les expériences réalisées en conditions statiques (batch) sur le FLU, la FLUone, l'ACE et le DBFUR avec les sols A et B. La deuxième partie présente les expériences d'écoulement à débit interrompu réalisées en conditions dynamiques (colonne) sur le FLU et la FLUone pour le sol A.

1. Sorption en conditions statiques

L'étude bibliographique a permis d'identifier les paramètres principaux influant sur le transfert et le comportement des HAP dans le sol, notamment : le taux de matière organique, la force ionique, la température, la biodisponibilité, le pH, la durée de contact et la taille des particules.

Parmi ces paramètres, il a été fait le choix d'étudier en premier lieu l'influence du taux de matière organique puisqu'il s'agit du composant principal du sol responsable de la rétention des HAP. L'objectif est donc d'évaluer si la matière organique correspond également au site principal de sorption des CAP-O dans les sols. Par ailleurs, les CAP-O étant plus polaires que les HAP, une modification de la force ionique du système pourrait avoir une influence sur leur comportement en solution. Ainsi, l'influence de ce paramètre sur la sorption des CAP-O a été étudiée. De plus, étant connu qu'une sorption est fortement dépendante des conditions expérimentales et des méthodes utilisées (Limousin *et al.*, 2007), une modification de ces conditions peut par voie de conséquence avoir une influence sur la sorption des CAP dans un système sol – eau, telle qu'une variation du rapport L/S (Schweich et Sardin, 1981). Néanmoins, la sorption des HAP dans le sol est indépendante du rapport L/S. En effet, la sorption des HAP est contrôlée par le partage, à l'équilibre, entre la matière organique dissoute (dans la phase aqueuse) et celle du sol (phase solide). Par conséquent, afin de mettre en évidence les mécanismes responsables de la sorption des CAP-O et de vérifier s'ils sont les mêmes que ceux responsables de la sorption des HAP dans le sol, une étude de l'influence du rapport L/S sur la sorption des HAP et des CAP-O étudiés a été également réalisée.

Dans le cadre de la première partie de ce chapitre, l'influence de ces paramètres est étudiée à l'aide d'expériences en batch qui sont composées de deux parties : une étude cinétique et la réalisation d'isothermes de sorption. Dans un premier temps, une étude cinétique a été réalisée pour la sorption de FLU et FLUone dans les deux sols A et B et d'ACE et du DBFUR dans le sol A uniquement dans les conditions de référence prédéterminées (Tableau II-8). Une étude cinétique a également été réalisée pour FLU et FLUone dans le sol A dans les autres conditions expérimentales (variation de la force ionique, du rapport L/S et du taux de matière organique dissoute). Cette étude cinétique permet de déterminer le temps de contact nécessaire à l'atteinte d'un équilibre entre le sol non pollué et la solution contaminée. Ensuite, cette durée sera appliquée pour la détermination des isothermes de sorption dans les sols afin de déterminer l'effet de la concentration du composé en solution sur sa quantité sorbée dans le sol. Cette étude permettra également de déterminer les modèles représentant cette

évolution. En effet, ces modèles peuvent permettre d'identifier certains mécanismes de sorption des composés dans le sol.

1.1. Conditions de référence

1.1.1. Cinétique de sorption

Les expériences préliminaires de cinétique de sorption ont été réalisées pour déterminer le temps nécessaire à l'atteinte d'un équilibre pour chaque condition expérimentale. L'étude a consisté à mesurer la concentration en phase aqueuse du HAP ou du CAP-O étudié tout au long de l'expérience (jusqu'à 72 h). Pour rappel, les concentrations en solution contenant chaque HAP/CAP-O ont été les suivantes : 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le FLU et le DBFUR ; 1 000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'ACE et 10 000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour la FLUone. Ces différentes concentrations initiales ont été choisies en fonction de la solubilité du composé et de la quantité restante attendue en solution après le processus de sorption et ceci de façon à être sûr de pouvoir détecter les concentrations restantes en solution après sorption par fluorescence. Il aurait été souhaitable que toutes ces expériences puissent être faites avec la même concentration initiale pour chaque composé mais cela n'a pas pu être le cas car leurs solubilités dans l'eau sont très différentes. Les résultats sont présentés sous forme de pourcentage de sorption de HAP/CAP-O dans le sol en fonction de la durée d'agitation. Les barres d'erreurs représentent les incertitudes analytiques liées aux mesures pour un nombre de répétitions de trois essais au minimum.

La Figure III-1 montre le résultat de la cinétique de sorption des quatre CAP étudiés dans les conditions de référence pour les sols A et B.

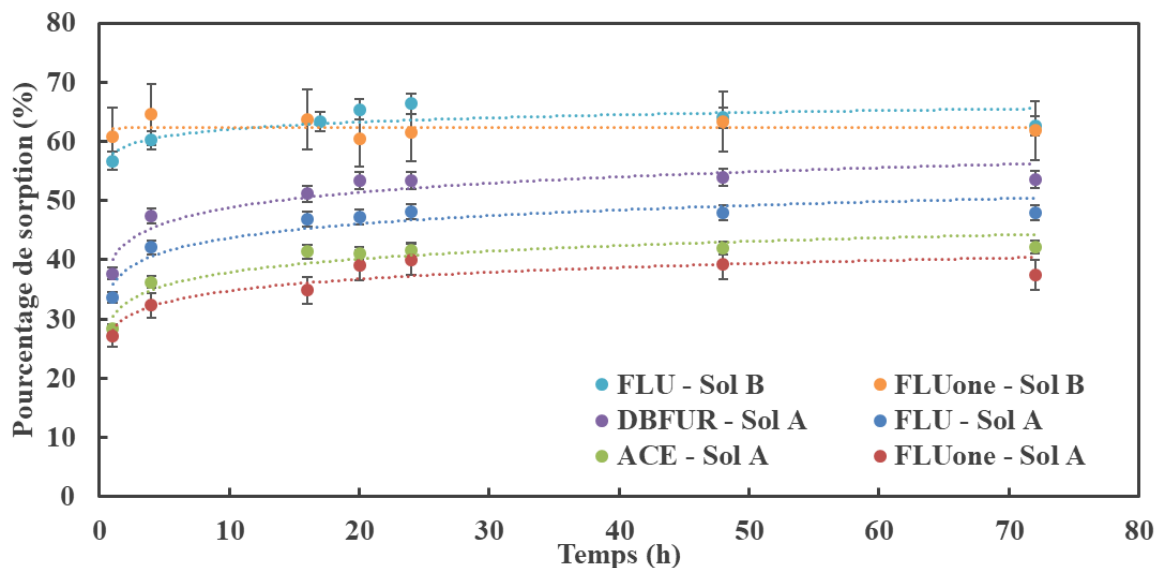


Figure III-1. Cinétiques de sorption dans les conditions de référence pour le FLU (sol A et B), la FLUone (sol A et B), l'ACE (sol A) et le DBFUR (sol A). $C_{ACE(0)} = 1\ 000\ \mu\text{g.L}^{-1}$, $C_{DBFUR(0)} = 500\ \mu\text{g.L}^{-1}$, $C_{FLU(0)} = 500\ \mu\text{g.L}^{-1}$, $C_{FLUone(0)} = 10\ 000\ \mu\text{g.L}^{-1}$

Comme montre cette figure, les quatre CAP présentent un processus de sorption en deux étapes dans les deux sols : une première étape ayant lieu pendant la première heure de contact qui correspond à une sorption rapide des CAP dans les sites les plus accessibles de la matrice du sol, suivie d'une deuxième étape beaucoup plus lente au cours de laquelle la sorption augmente régulièrement avant d'atteindre l'état d'équilibre en moins de 24 h de contact. A partir de ce temps de contact, le pourcentage de sorption des différents composés reste constant, ce qui implique qu'aucune désorption ni dégradation significative n'est

observée. Au regard de ces résultats, le temps d'équilibre a été fixé à 24 h d'agitation dans ces conditions pour réaliser les isothermes de sorption.

Afin d'identifier les mécanismes impliqués dans la sorption des CAP dans le sol, les résultats expérimentaux de l'étude cinétique ont été ajustés aux modèles cinétiques de pseudo premier et second ordre (Équation I-1 et Équation I-2). Les résultats sont présentés dans le Tableau III-1.

Tableau III-1. Paramètres des modèles cinétiques de sorption de pseudo premier et second ordre dans les conditions de référence pour FLU, FLUone, ACE et DBFUR dans le sol A et pour FLU et FLUone dans le sol B

	Sol	Premier ordre				Second ordre		
		$q_e(\text{exp.})$ * 10^{-3} ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$q_e(\text{cal.})$ * 10^{-3} ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	k_1 (h^{-1})	R^2	$q_e(\text{cal.})$ * 10^{-3} ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	k_1 * 10^5 ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	R^2
FLU	A	23	7	0,14	0,969	23	10	0,999
	B	27	4	0,10	0,876	26	-11	0,999
FLUone	A	360	130	0,08	0,328	350	0,14	0,974
	B	560	27	0,02	0,071	540	-4,4	0,999
ACE	A	35	11	0,18	0,911	35	51	0,999
DBFUR	A	24	13	0,32	0,711	25	9	0,999

$q_e(\text{exp.})$: valeur expérimentale de q_e
 $q_e(\text{cal.})$: valeur calculée de q_e

Comme montre ce tableau, le modèle de second ordre correspond le mieux aux données expérimentales pour les quatre CAP et pour les deux sols A et B avec des coefficients de corrélation (R^2) compris entre 0,974 et 0,999 par rapport au premier modèle dont les valeurs de R^2 sont comprises entre 0,071 et 0,969. De plus, les valeurs expérimentales de q_e sont très proches de celles calculées avec ce modèle. Les faibles écarts observés dans les valeurs de q_e ont été attribués aux incertitudes impliquées dans le calcul. Ces observations peuvent également être interprétées comme suit : dans un premier temps, les sites de sorption sont abondants, ce qui favorise l'interaction avec les molécules des CAP et facilite leur sorption. Cette sorption est favorisée par la différence importante de concentration entre la solution aqueuse et l'interface solide – liquide. Cela conduit à des vitesses de sorption plus élevées observées pendant la première heure d'agitation. Ensuite, la sorption est ralentie du fait de l'occupation des sites de surface et probablement de la présence de limitations diffusionnelles au sein des particules de sol (Huang *et al.*, 2003). Néanmoins, à ce stade, l'importance relative de ces mécanismes pour les HAP et les CAP-O reste indéterminée.

Dans la littérature, Olu-Owolabi *et al.* ont réalisé des expériences en batch avec un rapport L/S égal à 20 et une concentration initiale du FLU égale à $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ pour des sols sableux et dont les taux de matière organique étaient compris entre 4,68 et 5,29% et le pH neutre. La sorption a eu lieu en suivant un processus en deux étapes et un équilibre a été atteint après 24 h de contact (Olu-Owolabi *et al.*, 2015). Nos résultats sont donc très proches de ce qui est décrit par ces auteurs. Une autre étude, celle de Javier Rivas *et al.* montre également le même processus en deux étapes mêmes si les conditions expérimentales sont un peu différentes. Javier Rivas *et al.* ont réalisé des études de cinétique de sorption de l'ACE dans un sol ($f_{OC} = 3,2\%$) pour un rapport L/S variant entre 250 et 2 000 et une concentration initiale en solution variant entre $0,89$ et $2,8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Les résultats ont montré que le pourcentage de sorption a atteint 80% pour le rapport L/S de 250 pendant la première heure de contact. Cependant,

l'équilibre a été atteint plus rapidement et en moins de 24 h (Javier Rivas *et al.*, 2008). Ce qui peut être attribué aux valeurs plus élevées du rapport L/S comparé à notre étude.

De plus, la sorption du DBFUR a été étudiée en batch dans quatre sols (pourcentages sable : 68,4%-68,4%-69,8%-47,2% ; limon : 10,4%-18,8%-20,5%-24,7% ; argile : 20,3%-10,4%-6,9%-24,5% ; f_{OC} : 0,56%-1,39%-1,67%-2,09%) avec un rapport L/S de 20. L'étude cinétique a montré que l'équilibre de sorption a également été atteint après 24 h d'agitation pour le DBFUR (Celis *et al.*, 2006b).

1.1.2. Isotherme de sorption

Ayant fixé une durée d'agitation de 24h qui était supposée suffisante pour atteindre l'équilibre de sorption dans les deux sols et pour les différents composés étudiés, l'étude des isothermes de sorption a été réalisée pour chaque composé individuellement et avec des valeurs de concentrations initiales couvrant sa gamme de solubilité dans l'eau. Les résultats sont présentés dans les figures suivantes.

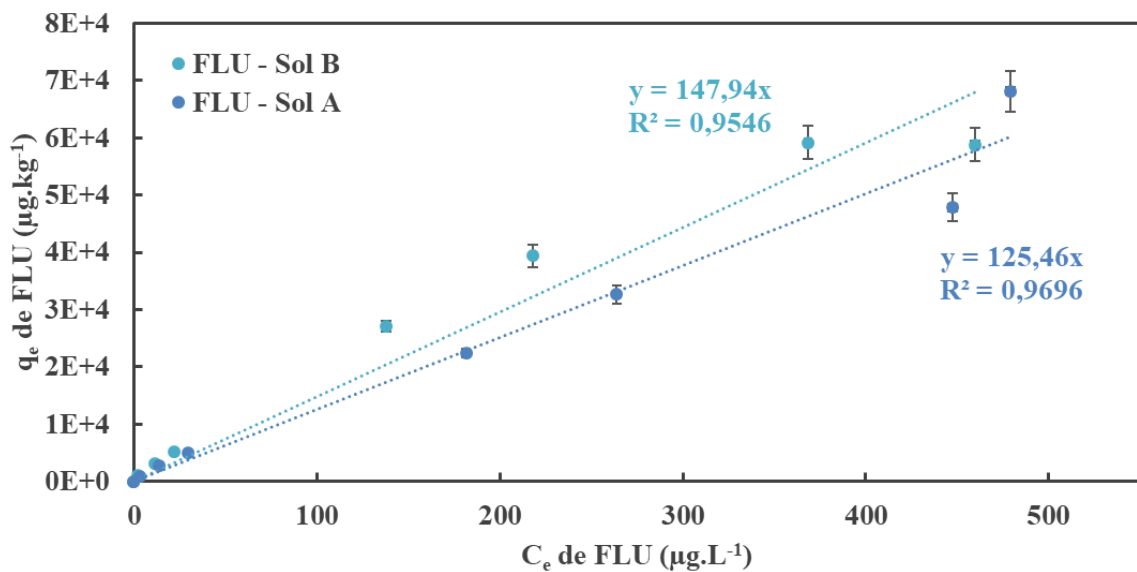


Figure III-2. Isothermes de sorption du FLU dans les sols A et B à l'équilibre et dans les conditions de référence

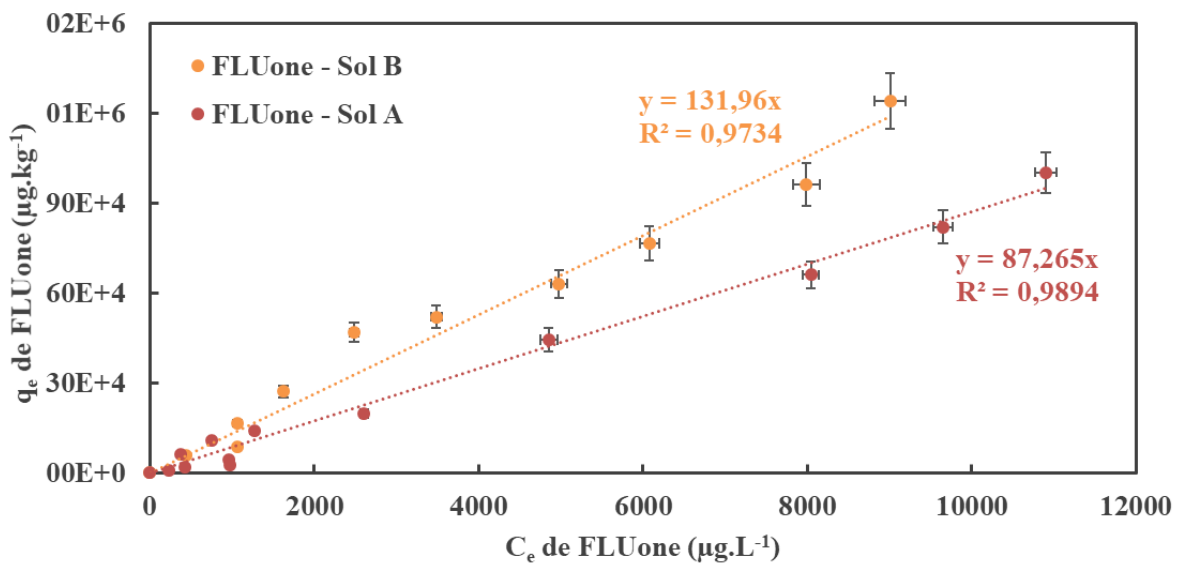


Figure III-3. Isothermes de sorption de la FLUone dans les sols A et B à l'équilibre et dans les conditions de référence

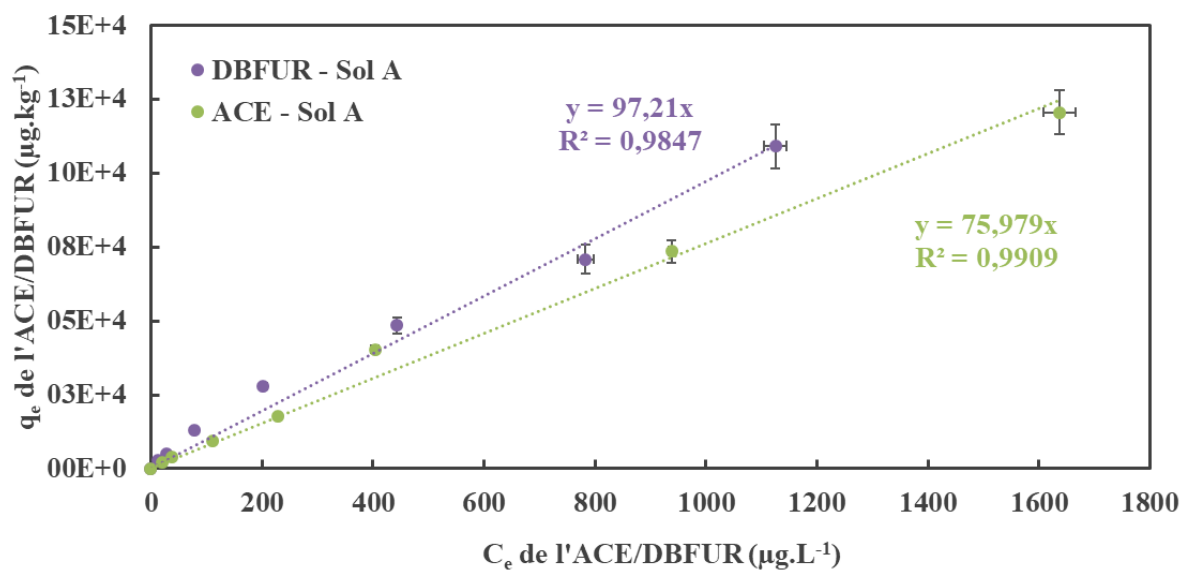


Figure III-4. Isothermes de sorption de l'ACE et du DBFUR dans le sol A à l'équilibre et dans les conditions de référence

Comme le montrent ces figures, pour les différents HAP et CAP-O et pour les deux sols, la sorption augmente avec l'augmentation de la concentration du CAP dans la solution.

Notons que, les valeurs de K_{OC} pour les HAP peuvent varier énormément en fonction des propriétés et des caractéristiques de la matière organique de la matrice solide du sol (Karapanagioti *et al.*, 2000) comme montre le Tableau III-2. Pour le FLU et l'ACE, les valeurs de K_{OC} varient respectivement entre 2 400 et 16 210 L.kg^{-1} et 3 890 et 6 160 L.kg^{-1} dans les études représentées en fonction des propriétés de la matrice solide. Cela met en évidence que la composition de la matière organique (domaines, composition, structures détaillées, *etc.*) du sol (responsable de la sorption des HAP dans le sol) est un paramètre important qui peuvent influencer les valeurs de K_{OC} des HAP.

Tableau III-2. Valeurs mesurées des K_{OC} trouvées dans la littérature à température ambiante

HAP	Matrice solide	K_{OC} (L.kg^{-1})	Référence
FLU	98% sable, 1% limon, 1% argile et 0,02% f_{OC}	2 400	(Abdul et Gibson, 1986)
	87% sable, 12% limon, 1% argile et 1,87% f_{OC}	3 260	(Abdul et Gibson, 1986)
	Matériel humique	8 910	(Carter et Suffet, 1983)
	Acides humiques à 4,7 et 1,7% f_{OC}	14 120 et 16 210 respectivement	(Szabo <i>et al.</i> , 1990)
ACE	Acides humiques à 4,7 et 1,7% f_{OC}	6 160 et 3890 respectivement	(Szabo <i>et al.</i> , 1990)
	Sol, 4,58% de matière organique, taille de particules <1,25 mm	1 800	(Javier Rivas <i>et al.</i> , 2008)

D'autre part, Karickhoff a proposé une approche pour l'estimation du comportement de sorption à l'équilibre des HAP dans le sol (composés à caractère hydrophobe ayant une

solubilité dans l'eau inférieure à 1 mmol.L⁻¹) à partir des valeurs de K_{OW} . En effet, quand l'isotherme de sorption suit le modèle linéaire (hypothèses du modèle linéaire : sorption réversible et rapide, matière organique amorphe et homogène), l'hypothèse est de considérer que les valeurs de K_{OC} sont indépendantes du sol. L'équation proposée par Karickhoff est représentée par l'Équation III-1. Les valeurs estimées par cette équation se situent dans le même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales avec des variations attribuées aux incertitudes liées à la mesure des valeurs de K_{OC} ainsi qu'à la différence de la méthode de sa détermination. En effet, cette corrélation est le produit de combinaison de plusieurs valeurs expérimentales de K_{OC} relatives uniquement aux HAP tirées de différentes études dont chacune a utilisé des méthodes de détermination et de mesure différentes (Karickhoff, 1981).

$$\log K_{OC} (HAP) = a. \log K_{OW} (HAP) + b ; (R^2 = 0,997) \quad \text{Équation III-1}$$

Cette équation est valable uniquement pour les HAP, avec $a = 0,989$ et $b = -0,346$.

Les résultats des isothermes de sorption pour les différents composés de notre étude ont été adaptés aux trois modèles de sorption (Linéaire, Freundlich et Langmuir) et sont présentés dans le Tableau III-3. Les valeurs de K_{OC} des HAP estimées avec l'Équation III-1 (Karickhoff) sont également présentées dans ce tableau.

Tableau III-3. Paramètres des modèles de sorption adaptés aux isothermes de sorption des CAP dans les sols dans les conditions de référence

		Sol	FLU	FLUone	ACE	DBFUR
Karickhoff	$K_{OC} (L. kg^{-1})$		2 600	-	1 500	-
Linéaire	$K_D (L. kg^{-1})$	A	130 ± 7	90 ± 7	80 ± 6	100 ± 8
		B	150 ± 8	130 ± 12	-	-
	R^2	A	0,967	0,989	0,991	0,985
		B	0,955	0,973	-	-
	$K_{OC} (L. kg^{-1})$	A	2 000 ± 100	1 400 ± 100	1 200 ± 90	1 500 ± 200
		B	6 400 ± 300	5 500 ± 500	-	-
Freundlich	K_F	A	300	36	130	370
		B	480	124	-	-
	n	A	1,18	0,91	1,08	1,25
		B	1,25	0,99	-	-
	R^2	A	0,996	0,886	0,996	0,997
		B	0,996	0,951	-	-
Langmuir	$K_L (L. \mu g^{-1})$	A	1.10 ⁻³	-4.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁴	9.10 ⁻⁴
		B	3.10 ⁻³	-1.10 ⁻⁶	-	-
	$q_m (\mu g. kg^{-1})$	A	1.10 ⁺⁵	-1.10 ⁺⁵	5.10 ⁺⁵	2.10 ⁺⁵
		B	1.10 ⁺⁵	-9.10 ⁺⁷	-	-

R^2	A	0,588	0,113	0,535	0,828
	B	0,880	0,576	-	-

Pour le modèle de Langmuir, les coefficients de détermination R^2 variant entre 0,1 et 0,8 impliquent que ce modèle ne représente pas la sorption des quatre CAP dans les deux sols, ce qui était attendu tenant compte du fait que les sols sont des systèmes hétérogènes et que la sorption des HAP et des CAP-O dans un tel système ne peut pas être représentée par une formation monocouche comme le suggère ce modèle.

D'autre part, le modèle linéaire représente le mieux les résultats expérimentaux de la sorption des quatre CAP dans les deux sols avec des valeurs de R^2 variant entre 0,955 et 0,989. Cette linéarité est également mise en évidence par les valeurs de la constante du modèle de Freundlich n , l'ordre de réaction, proches de l'unité (1,08 - 1,25). Les valeurs de K_{OC} obtenues des deux HAP étudiés sont calculées à l'aide de l'Équation I-4.

1.1.2.1. FLU et FLUone

Sorption du FLU dans les sols A et B

La sorption du FLU dans le sol B ($f_{OC} = 2,34\%$; $C/N = 14,7$) est légèrement plus importante comparée à celle dans le sol A ($f_{OC} = 6,42\%$; $C/N = 7,07$). Cela peut être expliqué comme suit :

1-Dans le cas d'un sol à faible teneur en matière organique, d'autres composants du sol tels que la matière minérale argileuse peuvent contribuer à la sorption des HAP (Cao *et al.*, 2008) ce qui est observé pour la sorption dans le sol B.

2-Bien que le principe de normaliser la constante de partage sol/eau des HAP par rapport à la teneur en matière organique repose sur l'hypothèse que sa structure et sa composition n'ont pas d'influence sur sa réactivité avec les molécules sorbées (Means, 1998), les caractéristiques de la matière organique de chacun des sols étudiés (degré de polarité, maturité et composition structurale, *etc.*) sont différentes. En effet, plus la polarité de la matière organique est élevée, plus l'affinité envers des molécules hydrophobes comme les HAP est faible (Delle Site, 2001 ; Guo *et al.*, 2010 ; Hwang *et al.*, 2003 ; Ukalska-Jaruga *et al.*, 2019). Par conséquent, cela affecte les interactions avec les molécules du FLU et également sa sorption dans le sol.

Cette sorption linéaire du FLU dans le sol a été également observée par Abdul et Gibson qui ont étudié en batch la sorption du même composé à 22°C. Les deux sols étudiés avaient un caractère sableux et avaient des f_{OC} égales à 0,2 et 1,87%. L'étude a été réalisée avec des rapports L/S respectivement égaux à 3 et 30 et dont les coefficients K_{OC} obtenus étaient respectivement égaux à 2 400 et 3 260 L.kg⁻¹ (Abdul et Gibson, 1986). Tenant compte des différences entre les modes opératoires utilisées pour la détermination des valeurs de K_{OC} et de la différence de la composition de la matrice solide entre les deux études, ces valeurs normalisées de la teneur en carbone organique du sol sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans notre étude.

De plus, la valeur calculée du K_{OC} pour la sorption du FLU dans le sol A (2 000 L.kg⁻¹) est du même ordre de grandeur que celle estimée par l'équation de Karickhoff (2 600 L.kg⁻¹) avec une valeur de $\log K_{OW}$ égale à 4,18 (Lundstedt *et al.*, 2007). Pour le sol B, la valeur de K_{OC} est plus élevée (6 400 L.kg⁻¹) mais reste également du même ordre de grandeur. Ce résultat met en évidence que la matière organique est principalement responsable de la sorption des HAP dans les sols (Adeola et Forbes, 2021 ; Huang *et al.*, 2003 ; Spasojević *et al.*, 2018 ; Ukalska-Jaruga *et al.*, 2019).

Sorption de la FLUone dans les sols A et B

Bien que le sol A ($f_{OC} = 6,42\%$) soit plus riche en carbone organique que le sol B ($f_{OC} = 2,34\%$), la sorption de la FLUone dans le sol B ($K_D = 130$ L.kg⁻¹) est plus importante que celle

dans le sol A ($K_D = 90 \text{ L.kg}^{-1}$). Ce résultat implique que la matière organique n'est probablement pas le paramètre principal contrôlant la sorption de la FLUone dans le sol. Néanmoins, les mécanismes impliqués dans la sorption de la FLUone (CAP-O) ainsi que les constituants du sol responsables de l'interaction avec ce composé sont toujours inconnus en raison du manque d'études dans la littérature sur la sorption des CAP-O dans des sols. Par conséquent, aucune valeur n'est disponible dans la littérature pour permettre de comparer les données sur les CAP-O obtenues dans le cadre de cette thèse.

Comparaison de la sorption du FLU et de la FLUone dans les deux sols A et B

La FLUone présente un comportement différent de celui du FLU dans le système étudié et dans les mêmes conditions expérimentales. Les valeurs du coefficient de partage K_D pour la FLUone sont respectivement 30 et 13% plus faibles que celles calculées pour le FLU dans les sols A et B. Par conséquent, la FLUone présente une affinité plus faible pour la matrice du sol que le FLU. En comparaison avec le FLU, la quantité de FLUone présente dans la phase aqueuse à l'équilibre de sorption est plus élevée que celle dans la matrice solide. Autrement dit, la FLUone est moins fixée sur le sol que le FLU. Ce résultat est cohérent avec la grande différence de solubilité entre le FLU et la FLUone, respectivement de 1,69 et 25,30 mg.L⁻¹.

De plus, l'augmentation importante de 44% de la sorption de la FLUone comparée à 15% d'augmentation de la sorption du FLU entre les deux sols (130 et 150 L.kg⁻¹ respectivement pour les sols A et B) implique que le CAP-O et son HAP parent présentent deux comportements différents dans notre système, ce qui implique que les mécanismes responsables de leur sorption sont différents. Ces résultats mettent également en évidence l'influence mineure de la matière organique du sol sur la sorption de la FLUone en comparaison avec celle du FLU, dont la sorption est contrôlée principalement par un partage entre la matière organique du sol et la matière organique dissoute (Adeola et Forbes, 2021 ; Huang *et al.*, 2003 ; Spasojević *et al.*, 2018 ; Ukalska-Jaruga *et al.*, 2019). Par conséquent, ce phénomène n'est probablement pas le mécanisme principal contrôlant la sorption de la FLUone dans le sol.

Ces résultats mettent en évidence le comportement différent entre le FLU et la FLUone vis-à-vis de l'interaction avec le sol. La FLUone est moins sorbée dans les deux sols A et B que le FLU. De plus, le FLU montre un comportement bien connu pour un HAP avec une affinité envers la matière organique du sol contrôlant principalement sa sorption. En revanche, la sorption de la FLUone semble être contrôlée par des mécanismes différents que ceux du FLU qui restent inconnus à ce stade des expériences.

1.1.2.2. ACE et DBFUR

En prenant en compte les incertitudes analytiques liées aux valeurs de K_D (Tableau III-3), l'ACE et le DBFUR présentent des sorptions similaires dans le sol A et dans les mêmes conditions expérimentales (voir également Figure III-4). Ce résultat est cohérent avec les solubilités relativement proches entre l'ACE (3,9 mg.L⁻¹) et le DBFUR (3,1 mg.L⁻¹). En comparaison avec les résultats obtenus pour le FLU et la FLUone, ce résultat montre que la solubilité d'un CAP-O peut avoir une influence majeure sur sa sorption dans le sol. En effet, **plus sa solubilité dans l'eau est faible et proche de celle des HAP parents, plus le comportement du CAP-O considéré pourra être proche de celui des HAP.**

De plus, la valeur de K_{OC} obtenue pour l'ACE (Tableau III-3, 1 200 L.kg⁻¹) est du même ordre de grandeur que celle obtenue à l'aide de la corrélation de Karickhoff (1 500 L.kg⁻¹) avec une légère variation attribuée aux différences de méthodes utilisées pour la détermination de la relation de Karickhoff et la mesure des isothermes de sorption dans le cadre de ce travail de thèse. D'autre part, ces valeurs sont inférieures à celles présentées dans le Tableau III-2. Cela peut être attribué à la différence de composition et de caractéristiques de la matrice solide, en particulier la matière organique entre les différentes études. En effet, Rivas *et al.* ont montré que le modèle non-linéaire a représenté le mieux la sorption d'ACE dans les sols étudiés. Ces auteurs ont réalisé des expériences de sorption d'ACE dans des échantillons de sol ayant des

diamètres de particules inférieurs à 1,25 mm à température ambiante, avec des concentrations initiales en solution variant entre 0,89 et 2,8 mg.L⁻¹ et des rapports L/S allant de 250 à 2 000. Les résultats ont montré que l'isotherme de l'ACE était linéaire pour les concentrations en solution à l'équilibre (C_e) inférieures à 0,7 mg.L⁻¹ avec un K_{OC} égal à 1 800 L.kg⁻¹ (Javier Rivas *et al.*, 2008). Cette valeur est de même ordre de grandeur que celle obtenue par notre étude.

De plus, la sorption du DBFUR dans plusieurs sols de caractéristiques différentes a été étudiée par Celis *et al.*. Leurs résultats ont montré que la sorption du DBFUR dans les sols suivait le modèle de Freundlich (n variant entre 0,67 et 0,86) et les valeurs de K_{OC} variaient entre 1 685 et 4 281 L.kg⁻¹. Les auteurs ont proposé que le carbone organique avait un effet important dans la sorption du DBFUR dans le sol, néanmoins la sorption n'était pas exclusivement contrôlée par le carbone organique. En effet, les sols ayant des pourcentages importants en argiles avaient les valeurs les moins élevées de K_{OC} . Ceci était attribué à l'hétérogénéité de la matière organique et le blocage de ses domaines résultant des interactions matière organique-argile (Celis *et al.*, 2006a). Néanmoins, la valeur de K_{OC} obtenue dans notre étude (1 500 L.kg⁻¹) est du même ordre de grandeur. Ainsi, même si d'autres composants du sol, comme les argiles, peuvent indirectement avoir un effet sur la sorption du DBFUR, ces valeurs proches de K_{OC} montrent bien que la matière organique est l'un des composants principaux du sol contrôlant sa sorption. De ce fait, **ceci pourrait confirmer l'hypothèse que la solubilité d'un CAP-O est un facteur majeur influençant son comportement dans le sol : une solubilité proche de celle des HAP pourrait mener à un comportement proche de celui des HAP.**

1.2. Influence de la matière organique dissoute

L'influence de la matière organique a été également étudiée pour la sorption du FLU et de la FLUone dans le sol A en ajoutant des acides humiques (AH) en solution à des concentrations (C_{AH}) égales à 100 et 300 mg.L⁻¹ par rapport aux conditions de référence. Les concentrations en carbone organique total (COT) ont été analysées pour les solutions utilisées par un laboratoire externe (SGS Environmental Analytics, France). Les résultats ont montré que ces solutions préparées et utilisées pour cette étude avaient des concentrations moyennes en COT respectivement égales à 4 et 12 mg.L⁻¹ pour 100 et 300 mg.L⁻¹ d'acide humique introduit. Les cinétiques et les isothermes de sorption ont été réalisées dans ces nouvelles conditions expérimentales.

1.2.1. Cinétique de sorption

Les résultats des études cinétiques réalisées sont présentés pour les différentes valeurs de C_{AH} dans la Figure III-5 pour le FLU et dans la Figure III-6 pour la FLUone.

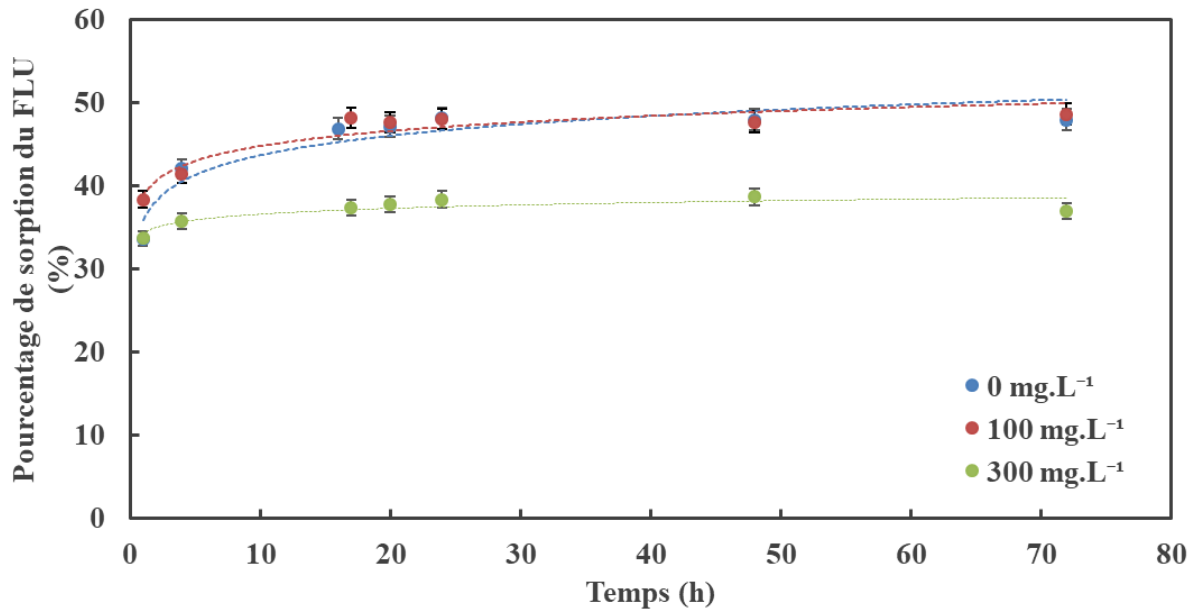


Figure III-5. Cinétiques de sorption du FLU dans le sol A à différentes valeurs de C_{AH} . $C_{FLU(0)} = 500 \mu g.L^{-1}$

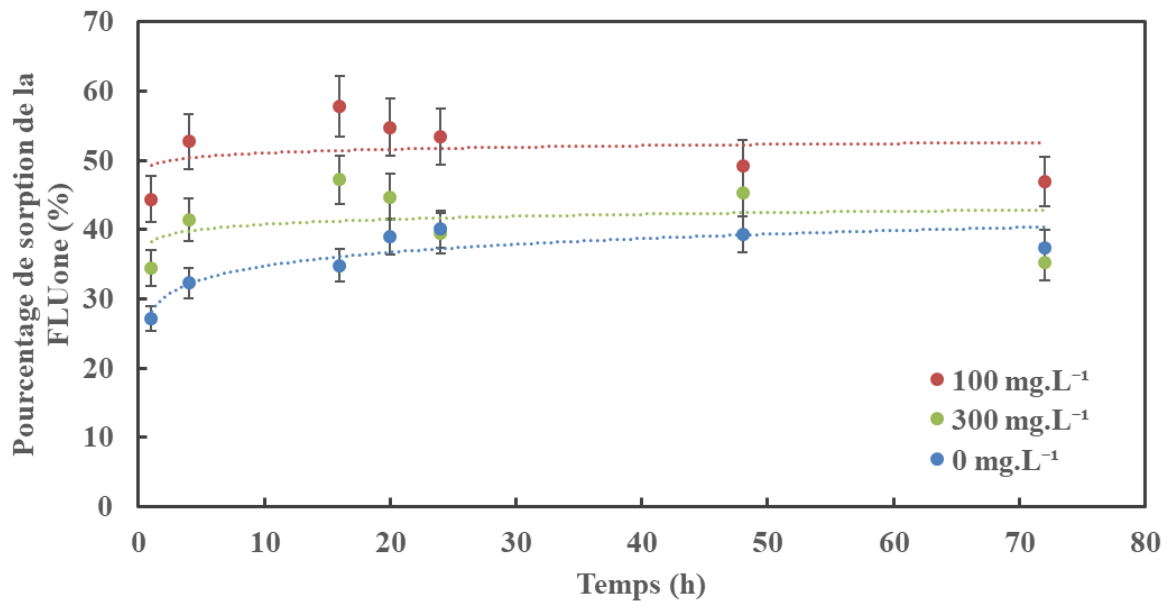


Figure III-6. Cinétiques de sorption de la FLUone dans le sol A à différentes valeurs de C_{AH} . $C_{FLUone(0)} = 10\,000 \mu g.L^{-1}$

Les résultats de ces études montrent que la sorption des deux composés a lieu également en deux étapes dans ces conditions expérimentales, tout comme dans les conditions de référence. L'influence de la présence de la matière organique sur la sorption de chacun des composés sera interprétée au moyen des isothermes de sorption présentées au paragraphe 1.2.2. Les données expérimentales ont été modélisées par des cinétiques de sorption de pseudo-premier et pseudo-second ordre dont les paramètres sont présentés dans le Tableau III-4. Les valeurs soulignées correspondent à celles obtenues dans les conditions de référence pour chaque composé. Comme pour les conditions de référence, le modèle de pseudo-second ordre représente le mieux l'évolution de la sorption au cours du temps avec des valeurs de R^2 supérieures à 0,997 et des valeurs de q_e proches de celles obtenues expérimentalement, ce qui met en évidence que les mécanismes ayant lieu pendant la sorption des deux composés sont les mêmes que ceux observés dans les conditions de référence. L'équilibre a été supposé

atteint après 24 h d'agitation et les isothermes de sorption ont été réalisées avec un temps de contact sol-solution de 24h.

Tableau III-4. Paramètres des cinétiques de sorption à différentes valeurs de C_{AH} pour la sorption du FLU et de la FLUone dans le sol A

	C_{AH} ($mg.L^{-1}$)	Premier ordre				Second ordre		
		$q_e(exp.)$ $* 10^{-3}$ ($\mu g.kg^{-1}$)	$q_e(cal.)$ $* 10^{-3}$ ($\mu g.kg^{-1}$)	k_1 (h^{-1})	R^2	$q_e(cal.)$ $* 10^{-3}$ ($\mu g.kg^{-1}$)	k_1 $* 10^5$ ($\mu g.kg^{-1}.h^{-1}$)	R^2
FLU	<u>0</u>	<u>23</u>	<u>7</u>	<u>0,14</u>	<u>0,969</u>	<u>23</u>	<u>10</u>	<u>0,999</u>
	100	20	5	0,2	0,706	20	11	0,999
	300	15	2	0,1	0,971	14	-36	0,999
FLUone	<u>0</u>	<u>360</u>	<u>130</u>	<u>0,08</u>	<u>0,328</u>	<u>350</u>	<u>0,14</u>	<u>0,974</u>
	100	477	82	0,06	0,725	386	-15	0,997
	300	322	72	0,07	0,882	250	-17	0,978

1.2.2. Isotherme de sorption

Les Figures III-7 et III-8 montrent respectivement les isothermes de sorption pour le FLU et la FLUone pour les différentes valeurs de C_{AH} . La différence d'ordre de grandeur de C_e et de q_e entre le FLU et la FLUone est attribuée à la différence de solubilité entre les deux composés (1,69 et 25,30 $mg.L^{-1}$ respectivement pour le FLU et la FLUone). En effet, les isothermes de sorption ont été réalisées sur une gamme de concentration initiales en solution afin de couvrir la totalité de la gamme de solubilité de chaque composé.

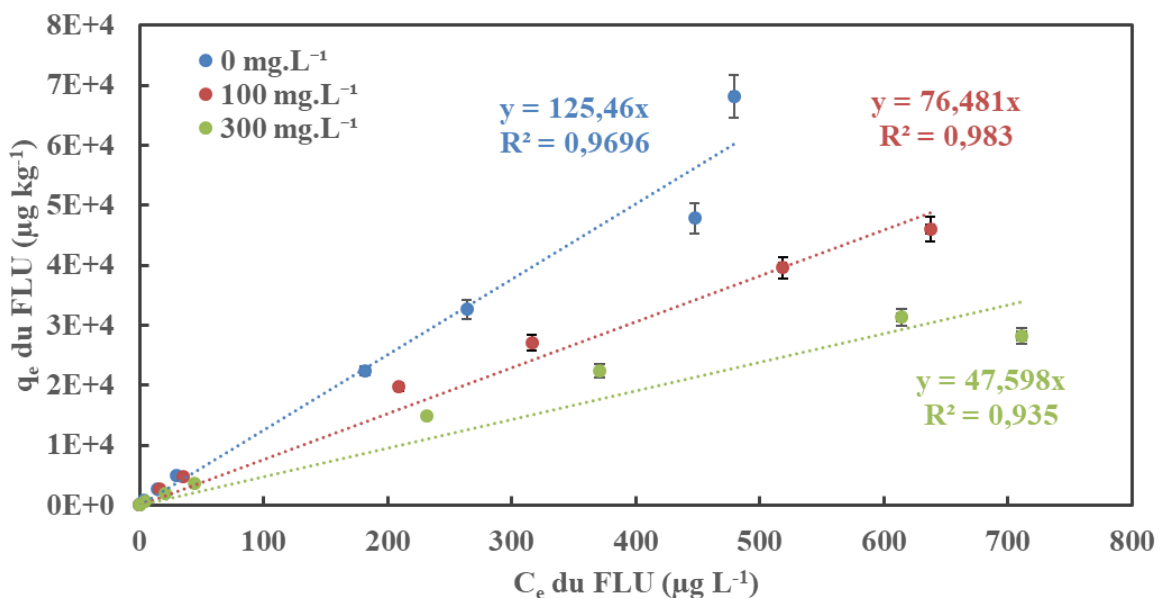


Figure III-7. Isothermes de sorption du FLU à différentes valeurs de C_{AH}

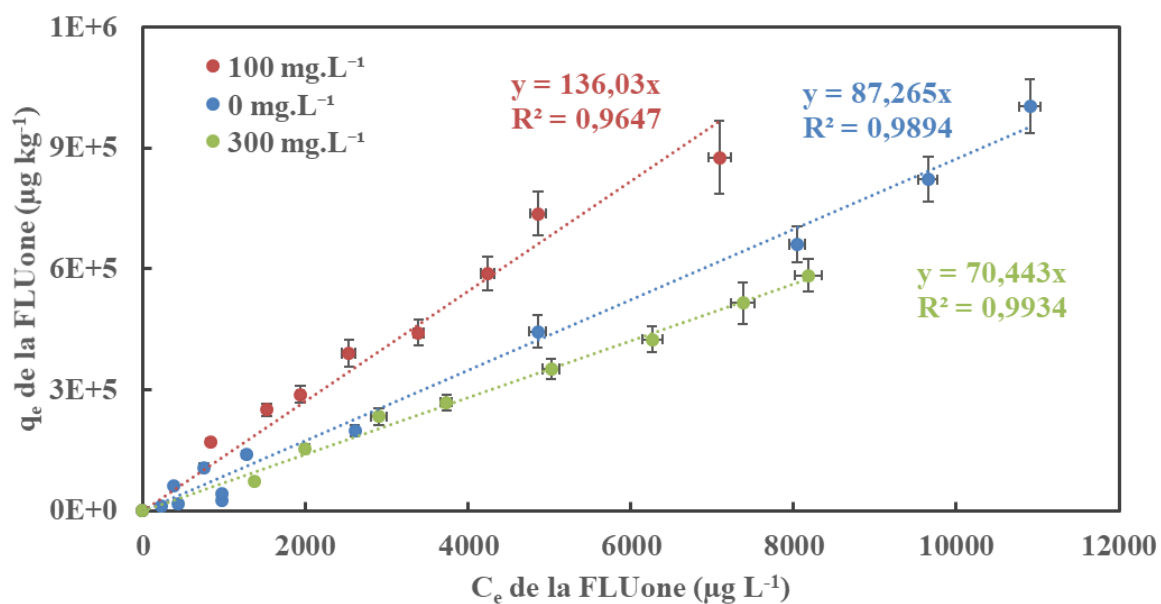


Figure III-8. Isothermes de sorption de la FLUone à différentes valeurs de C_{AH}

Les données expérimentales ont été également modélisées et les paramètres des différents modèles utilisés sont présentés dans le Tableau III-5. Les valeurs soulignées correspondent à celles obtenues dans les conditions de référence pour chaque composé. La sorption des deux composés suit un modèle de sorption linéaire avec des valeurs de R^2 comprises entre 0,965 et 0,994. Cela est également mis en évidence par les valeurs de n relatives au modèle de Freundlich qui sont proches de l'unité (0,94 – 1,29).

Tableau III-5. Paramètres des modèles de sorption utilisés pour représenter les isothermes de sorption de FLU et de la FLUone dans le sol A à différentes valeurs de C_{AH}

		C_{AH} ($mg \cdot L^{-1}$)	FLU	FLUone
Linéaire	K_D ($L \cdot kg^{-1}$)	0	130 ± 7	90 ± 7
		100	80 ± 2	140 ± 15
		300	50 ± 2	70 ± 7
	R^2	100	0,983	0,965
		300	0,935	0,993
	K_{OC} ($L \cdot kg^{-1}$)	0	$2\ 000 \pm 100$	$1\ 400 \pm 100$
		100	$1\ 300 \pm 30$	$2\ 200 \pm 250$
		300	800 ± 30	$1\ 100 \pm 100$
	Variation du K_D (%)	100	-39	+56
		300	-62	-19
Freundlich	K_F	100	300	740
		300	200	40
	n	100	1,28	1,25
		300	1,29	0,94
	R^2	100	0,999	0,982
		300	0,996	0,969
Langmuir	K_L ($L \cdot \mu g^{-1}$)	100	$2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-5}$
		300	$2 \cdot 10^{-3}$	$-2 \cdot 10^{-5}$
	q_m ($\mu g \cdot kg^{-1}$)	100	$9 \cdot 10^{+4}$	$3 \cdot 10^{+6}$
		300	$5 \cdot 10^{+4}$	$-5 \cdot 10^{+6}$
	R^2	100	0,916	0,634
		300	0,913	0,058

Sorption du FLU dans le sol en fonction de la concentration d'acide humique

Le comportement du FLU est conforme à ce qui était attendu. **La sorption du FLU diminue à mesure que la concentration de carbone organique augmente dans la solution.** En effet, c'est principalement la matière organique qui contrôle la rétention des HAP dans les sols (Adeola et Forbes, 2021 ; Raber *et al.*, 1998 ; Spasojević *et al.*, 2018 ; Ukalska-Jaruga *et al.*, 2019). La sorption des HAP correspond à un partage, à l'équilibre, entre la matière organique du sol et la matière organique dissoute. Ainsi, en ajoutant de la matière organique en solution lors de l'ajout d'acides humiques, la sorption du FLU dans le sol est diminuée respectivement de 39 et de 62% quand la concentration en carbone organique en solution augmente dans une plage allant de 0 à 300 $mg \cdot L^{-1}$.

Sorption de la FLUone dans le sol en fonction de la concentration d'acide humique

Le comportement de la FLUone au regard de l'évolution de la teneur en matière organique en solution est totalement différent de celui du FLU. Une première augmentation à 100 mg.L^{-1} contribue à favoriser la sorption dans le sol de 56% par rapport aux conditions de référence. Cela peut être expliqué par la présence des molécules d'acide humique en solution. En effet, étant donné que la FLUone est un composé très soluble dans l'eau ($25,30 \text{ mg.L}^{-1}$), **cette solubilité diminue et sa sorption dans le sol est favorisée**. Néanmoins, pour une augmentation à 300 mg.L^{-1} de matière organique, la sorption de la FLUone est légèrement diminuée de 19% par rapport aux conditions de référence. Cependant au regard des incertitudes analytiques liées aux valeurs de K_D : 90 ± 7 et $70 \pm 7 \text{ L.kg}^{-1}$ respectivement pour 0 et 300 mg.L^{-1} d'acides humiques, cette variation peut être supposée négligeable. Une augmentation de la concentration en AH de 100 à 300 mg.L^{-1} mène donc à une diminution de la sorption de la FLUone. Cela peut être attribué à une compétition de sorption dans le sol ayant lieu entre les molécules de FLUone et celles d'acides humiques au regard de la quantité importante d'acides humiques en solution. En effet, la sorption d'acides humiques a lieu à la surface des particules de sol (Ahangar, 2010). Cela signifie que la sorption de la FLUone dans le sol peut être contrôlée par des mécanismes ayant lieu à la surface des particules du sol.

Ce résultat met de nouveau en évidence que **les mécanismes principaux responsables de la sorption de la FLUone (CAP-O) dans le sol ne sont pas liés à un partage à l'équilibre entre la matière organique dissoute et la matière organique du sol** contrairement à ce qui est connu et observé pour le FLU et les HAP en général. Par ailleurs, **les sites de sorption de la FLUone peuvent être également différents de ceux des HAP**. La sorption de la FLUone pourrait être contrôlée par des mécanismes ayant lieu à la surface des particules de sol.

1.3. Influence du rapport L/S

Pour rappel, le rapport L/S a été modifié en faisant varier la masse de sol introduit pour un même volume de solution dans chaque flacon pour obtenir des valeurs de 50 et 30.

1.3.1. Cinétique de sorption

Les résultats pour le FLU et la FLUone sont respectivement présentés dans les Figures III-9 et III-10 et comparés aux résultats obtenus dans les conditions de référence ($L/S = 100$).

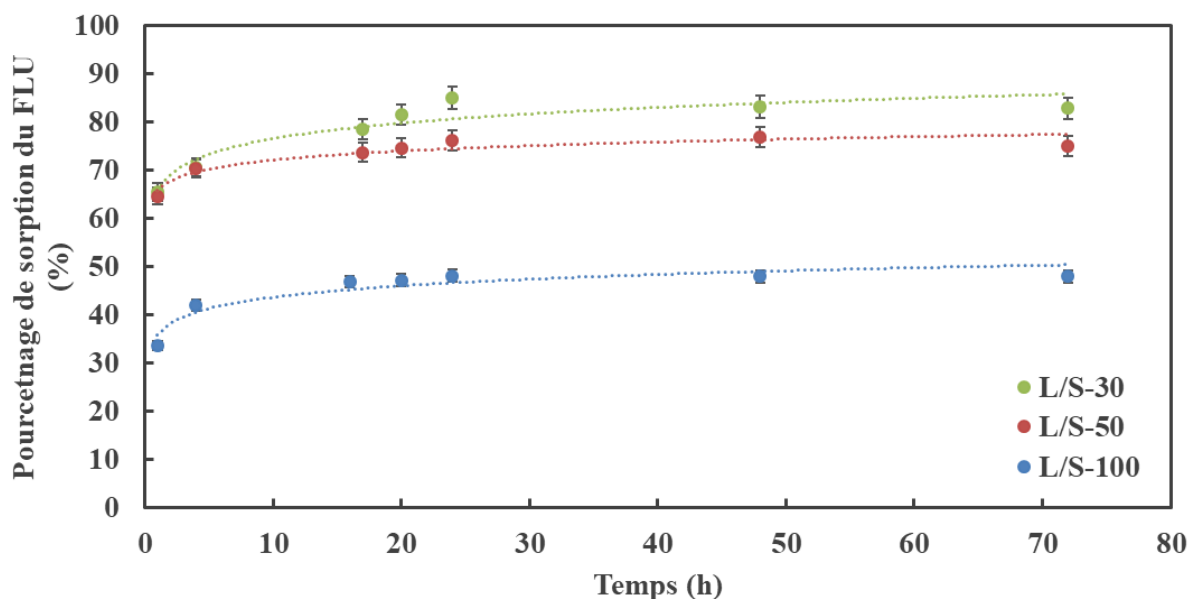


Figure III-9. Cinétiques de sorption du FLU dans le sol A à différentes valeurs de L/S. $C_{FLU(0)} = 500 \mu\text{g.L}^{-1}$

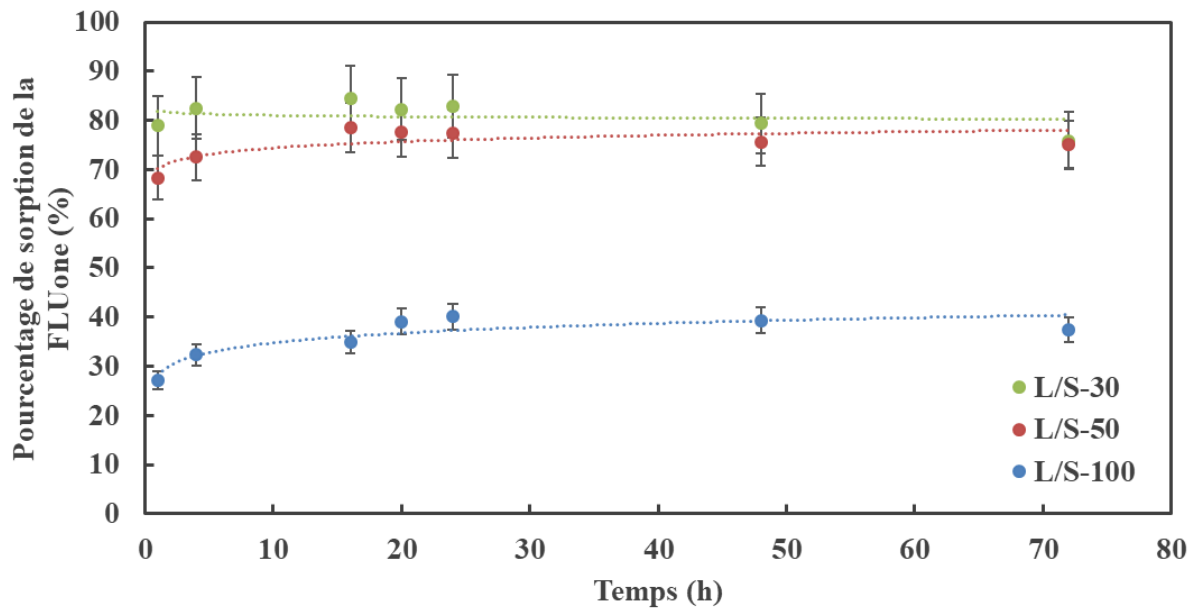


Figure III-10. Cinétiques de sorption de la FLUone dans le sol A à différentes valeurs de L/S. $C_{FLUone(0)} = 10\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Malgré la différence des concentrations initiales pour chacun des deux composés, ils présentent le même comportement de sorption avec deux étapes comme observé dans les conditions de référence quel que soit le rapport L/S considéré. Une comparaison pour chaque durée d'agitation (point par point) des pourcentages de sorption obtenus dans ces conditions par rapport à ceux correspondant au rapport L/S de 100, montre une augmentation importante du pourcentage sorbé pour les deux composés. Plus la concentration du sol dans le système augmente (L/S diminue) plus les sites de sorption sont abondants. De plus, l'équilibre est atteint en moins de 24 h d'agitation pour les différentes valeurs de L/S et pour les deux composés.

Les résultats expérimentaux ont été également adaptés aux modèles de pseudo premier et second ordre. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-6 (les valeurs soulignées correspondent à celles obtenues dans les conditions de référence pour chaque composé) et montrent que les modèles du second ordre représentent le mieux les résultats expérimentaux. En effet, les valeurs modélisées du q_e sont très proches de celles obtenues expérimentalement avec des valeurs de R^2 proches de l'unité (0,999). Par conséquent, les mécanismes responsables de la sorption du FLU et de la FLUone dans ces conditions sont similaires à ceux régnant dans les conditions de référence.

Tableau III-6. Coefficients de la cinétique de sorption à différentes valeurs du rapport L/S pour la sorption de FLU et de FLUone dans le sol A

	L/S	Premier ordre				Second ordre		
		$q_e(exp.)$ $* 10^{-3}$ ($\mu g.kg^{-1}$)	$q_e(cal.)$ $* 10^{-3}$ ($\mu g.kg^{-1}$)	k_1 (h^{-1})	R^2	$q_e(cal.)$ $* 10^{-3}$ ($\mu g.kg^{-1}$)	k_1 $* 10^5$ ($\mu g.kg^{-1}.h^{-1}$)	R^2
		FLU	<u>100</u>	<u>23</u>	<u>7</u>	<u>0,14</u>	<u>0,969</u>	<u>23</u>
	50	17	2	0,09	0,955	17	35	0,999
	30	11	3	0,08	0,961	10	21	0,999
FLUone	<u>100</u>	<u>360</u>	<u>130</u>	<u>0,08</u>	<u>0,328</u>	<u>350</u>	<u>0,14</u>	<u>0,974</u>
	50	280	38	0,13	0,996	270	-1,2	0,999
	30	220	10	0,03	0,289	200	-0,5	0,999

Conformément à ces résultats, les isothermes de sorption ont été réalisées dans ces conditions avec une durée d'agitation fixée à 24 h pour les deux composés FLU et FLUone.

1.3.2. Isotherme de sorption

Les Figures III-11 et III-12 montrent respectivement les résultats des isothermes de sorption pour le FLU et la FLUone à différentes valeurs du rapport L/S. Les isothermes de sorption du FLU et de la FLUone suivent une régression linéaire pour les différentes valeurs de L/S. Il faut noter que la différence en ordre de grandeur des échelles entre les deux graphiques est dû *a priori* à la différence importante de solubilité dans l'eau entre le FLU et la FLUone. En effet, les isothermes de sorption sont déterminées sur la totalité de la gamme de solubilité de chaque composé.

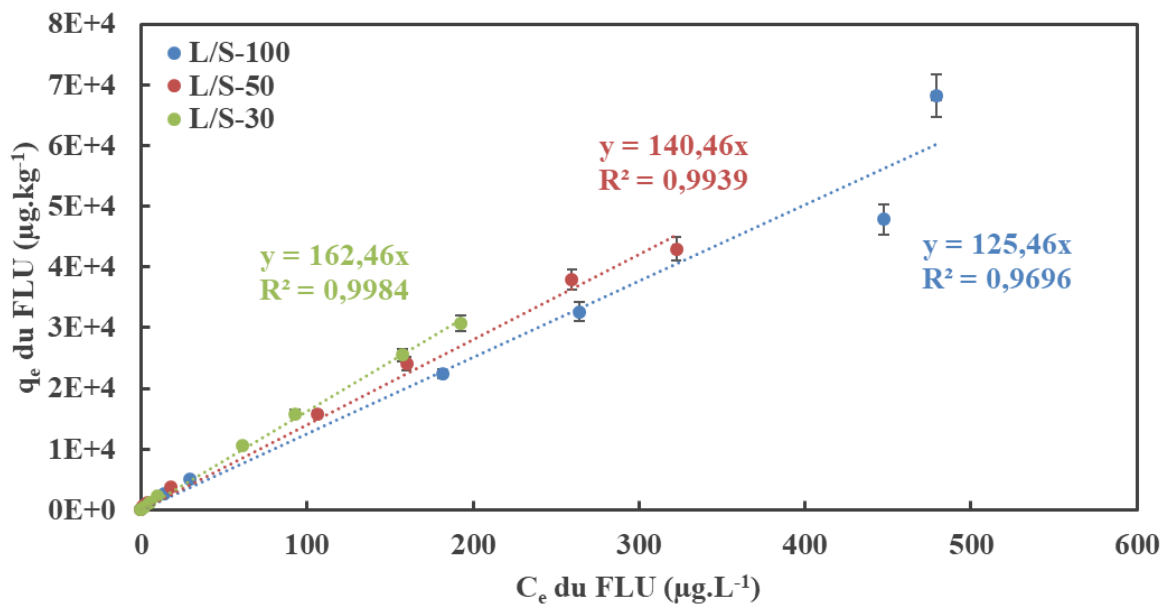


Figure III-11. Isothermes de sorption du FLU à différentes valeurs de L/S

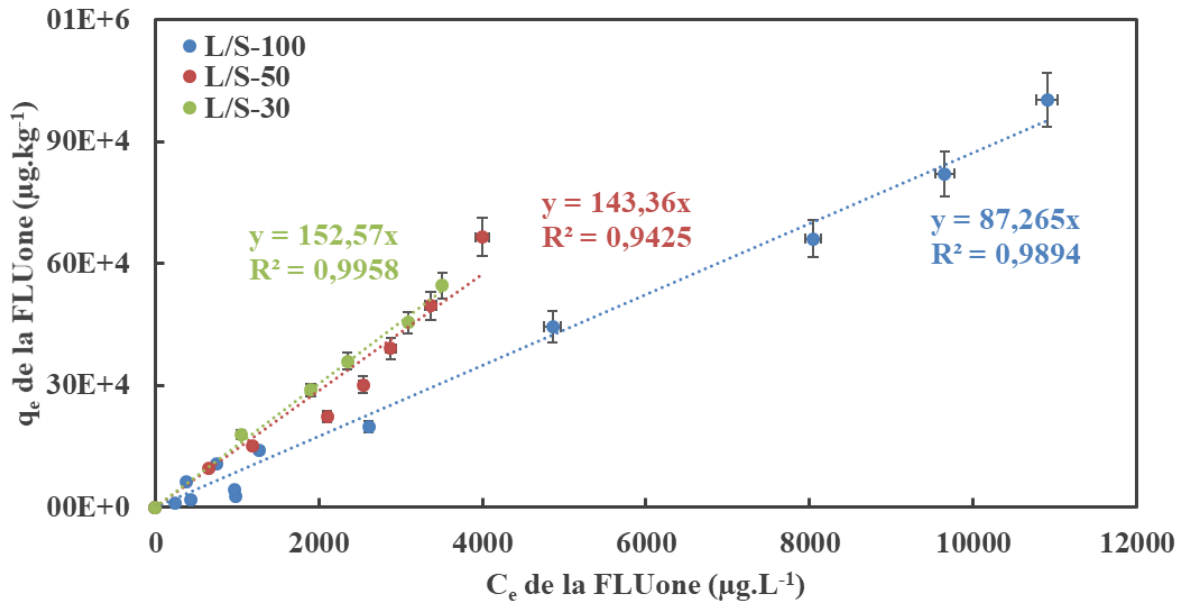


Figure III-12. Isothermes de sorption de la FLUone à différentes valeurs de L/S

Les données expérimentales des isothermes ont été adaptées aux trois modèles de sorption choisis. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-7. Les valeurs soulignées correspondent à celles obtenues dans les conditions de référence pour chaque composé.

Tableau III-7. Paramètres des modèles de sorption adaptés aux isothermes de sorption du FLU et de la FLUone dans le sol A à différentes valeurs de L/S

		L/S	FLU	FLUone
Linéaire	$K_D (L.kg^{-1})$	<u>100</u>	<u>130 ± 7</u>	<u>90 ± 7</u>
		50	140 ± 7	140 ± 10
		30	160 ± 7	150 ± 10
	R^2	50	0,994	0,943
		30	0,998	0,996
	$K_{OC} (L.kg^{-1})$	100	<u>2 000 ± 100</u>	<u>1 400 ± 100</u>
		50	2 200 ± 100	2 200 ± 200
		30	2 500 ± 100	2 400 ± 200
	Variation du K_D (%)	50	+8	+56
		30	+15	+67
Freundlich	K_F	50	390	100
		30	240	330
	n	50	1,23	0,9
		30	1,08	1,1
	R^2	50	0,998	0,953

		30	0,999	0,993
Langmuir	$K_L (L. \mu g^{-1})$	50	3.10^{-3}	-4.10^{-5}
		30	1.10^{+5}	5.10^{-5}
	$q_m (\mu g. kg^{-1})$	50	8.10^{+4}	-3.10^{+6}
		30	1.10^{+5}	4.10^{+6}
	R^2	50	0,742	0,138
		30	0,840	0,479

Le modèle linéaire décrit également le mieux les résultats expérimentaux des isothermes de sorption pour le FLU et la FLUone à différentes valeurs de L/S comme observé dans les conditions de référence. Les variations des coefficients K_D et K_{OC} du modèle linéaire sont calculées par rapport à leur valeur dans les conditions de référence.

Sorption du FLU dans le sol en fonction du rapport L/S

Comme montre le Tableau III-7, **la variation du rapport L/S a un effet négligeable sur la sorption du FLU dans le sol comparé à celui observé pour la FLUone**. En effet, une diminution du rapport L/S de 100 jusqu'à 50 entraîne une faible augmentation de 8% de sorption du FLU dans le sol. Tenant compte des incertitudes analytiques liées aux valeurs de K_D : $130 \pm 7 L.kg^{-1}$ (L/S 100) et $140 \pm 7 L.kg^{-1}$ (L/S 50), cette augmentation n'est pas significative. De plus, en passant au rapport L/S de 30 à partir des conditions de référence, une augmentation de 15% du K_D est observée. Cette augmentation, mise en perspective avec les incertitudes analytiques liées aux valeurs du K_D ($130 \pm 7 L.kg^{-1}$ (L/S 100) et $160 \pm 7 L.kg^{-1}$ (L/S 30)), montre que le K_D reste du même ordre de grandeur. De plus, les valeurs de K_{OC} calculées pour le FLU correspondant aux différentes valeurs de L/S sont du même ordre de grandeur (2 000 – 2 500 $L.kg^{-1}$). Ces valeurs restent également comparables à la valeur obtenue par l'équation de Karickhoff (2 000 $L.kg^{-1}$). Par conséquent, on peut supposer que la sorption du FLU dans le sol n'est pas affectée par la variation du rapport L/S.

Ce résultat est cohérent avec les données disponibles sur les HAP dans la littérature montrant que leur sorption dans les sols repose sur un partage, à l'équilibre, entre la matière organique dissoute et la matière organique du sol (Adeola et Forbes, 2021 ; Karapanagioti *et al.*, 2000 ; Lamichhane *et al.*, 2016 ; Olu-Owolabi *et al.*, 2015). L'indépendance de la sorption du FLU en fonction de l'augmentation de concentration de phase solide est cohérente avec les lois des équilibres thermodynamiques. En effet, dans les conditions thermodynamiques idéales d'un système en état d'équilibre, le rapport de concentrations du composé entre deux phases non miscibles doit être constant et indépendant de la masse ou du volume de chacune des phases (Voice *et al.*, 1983).

Néanmoins, une dépendance de la sorption de composés hydrophobes dans les sols en fonction de la concentration du sol dans le système a été observée dans la littérature, dans certains cas. Les coefficients K_{OC} des HAP obtenus expérimentalement à partir des isothermes de sorption pouvaient dépendre du rapport L/S (Chen *et al.*, 2007). De plus, la sorption des composés hydrophobes, dont le NAPH, a diminué quand la concentration de sol a été augmentée (Voice *et al.*, 1983). Ceci s'explique par le relargage possible de microparticules de sol vers la phase aqueuse capables d'interagir avec les molécules de NAPH. Néanmoins, comparée à l'étude de Voice *et al.*, un comportement opposé a été observé dans notre étude ce qui peut être attribué à la différence de propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés (caractéristiques, taux de carbone organique, taille de particules, *etc.*). En effet, ces auteurs ont utilisé deux échantillons de sol ayant des diamètres de particules inférieurs à 60 μm et des teneurs en carbone organique de 2,9 et de 3,8%. A ces faibles teneurs en carbone organique, il est possible que d'autres constituants du sol tels que

les minéraux argileux, affectent la sorption des HAP dans le sol et donnent accès à de nouveaux sites de sorption.

Sorption de la FLUone dans le sol en fonction du rapport L/S

La sorption de la FLUone dans le sol augmente respectivement de 56 et de 67% lorsque le rapport L/S diminue de 100 jusqu'à 50 puis 30. Par conséquent, l'augmentation de la concentration du sol dans le système a un effet marquant sur la sorption de la FLUone, contrairement à ce qui est observé pour le FLU. Ceci indique que la sorption de la FLUone dans le sol n'est pas régie par des mécanismes ayant lieu à l'équilibre. La sorption de la FLUone pourrait être influencée par le transfert des composés du sol (autres que la matière organique) vers la solution au cours de l'expérience. Ce phénomène est directement lié à la valeur du rapport L/S. La quantité de ces matières est régie par le phénomène de transfert de masse et contrôlée principalement par le gradient de concentration entre les deux phases. Par conséquent, elle est directement proportionnelle à la concentration du sol dans le système (Voice *et al.*, 1983). L'augmentation de la sorption de la FLUone dans le sol peut être attribuée à une compétition en solution entre les molécules de FLUone et les matières transférées du sol vers la solution. En effet, **la solubilité de la FLUone est limitée par la présence de ces matériaux en solution**. Par conséquent, la sorption de la FLUone dans le sol est favorisée. Ce résultat met encore une fois en évidence que la solubilité de la FLUone (CAP-O) en solution est un facteur important contrôlant son comportement dans le sol.

Ces résultats mettent en évidence les deux comportements différents entre le FLU (HAP) et la FLUone (CAP-O) lors de la variation du rapport L/S, ce qui peut être attribué à des mécanismes de rétention et des sites de sorption différents dans le sol entre les HAP et les CAP-O. Ceci montre à nouveau que les mécanismes principaux impliqués dans la sorption de la FLUone dans le sol ne sont pas liés à un partage, à l'équilibre, entre la matière organique dissoute et celle du sol contrairement aux HAP.

1.4. Influence de la force ionique

On rappelle que la force ionique de la phase aqueuse a été modifiée en faisant varier la concentration de chlorure de calcium (C_{cal}). Deux augmentations de cette valeur ont été apportées par rapport aux conditions de référence (2 mmol.L^{-1}), tout d'abord d'un facteur de 10 (20 mmol.L^{-1}) puis d'un facteur 50 (100 mmol.L^{-1}).

1.4.1. Cinétique de sorption

Les études cinétiques ont été réalisées afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre dans les nouvelles conditions expérimentales. Les résultats sont présentés dans la Figure III-13 pour le FLU et dans la Figure III-14 pour la FLUone.

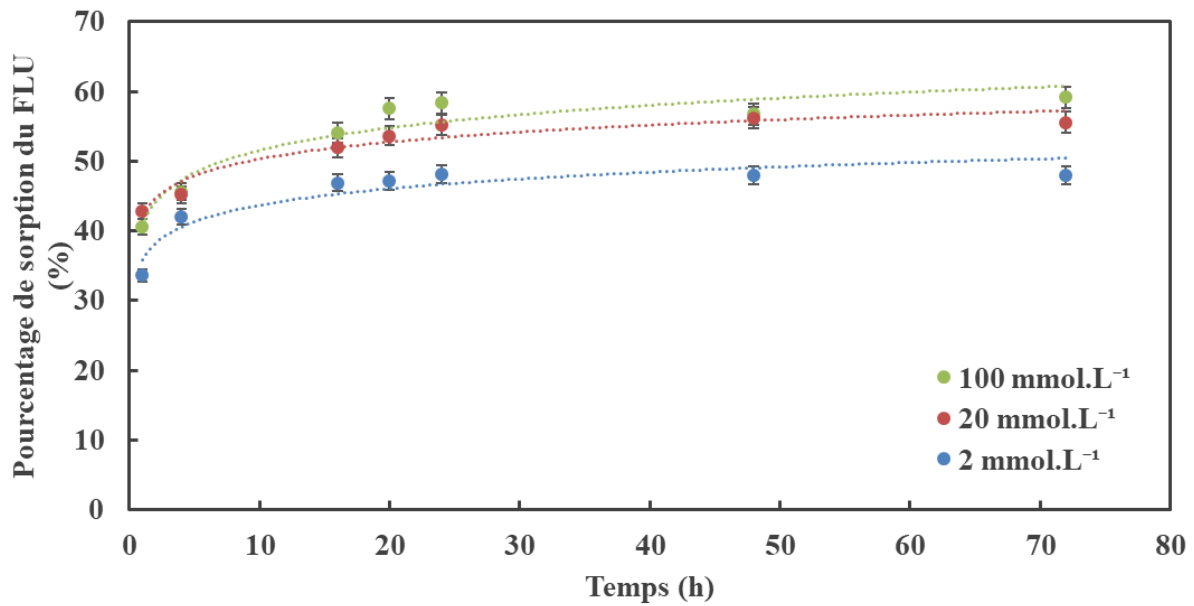


Figure III-13. Cinétiques de sorption du FLU dans le sol A à différentes valeurs de C_{cal} . $C_{FLU(0)} = 500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

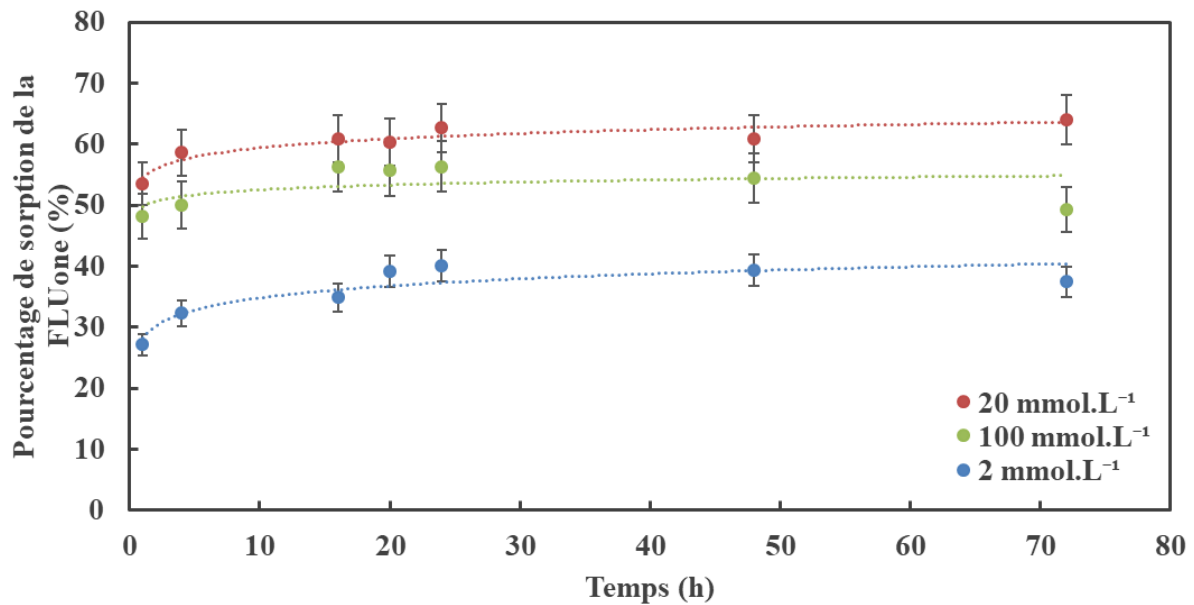


Figure III-14. Cinétiques de sorption de la FLUone dans le sol A à différentes valeurs de C_{cal} . $C_{FLU(0)} = 10\,000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

L'évolution de la sorption des deux composés en fonction du temps est identique à celle observée dans les conditions de référence avec une phase rapide au départ et une phase plus lente en s'approchant de l'équilibre. L'équilibre de sorption est supposé atteint après 24 h d'agitation. A ce stade, l'interprétation de l'effet de la force ionique sur la sorption du FLU et de la FLUone n'est pas réalisée. Elle sera faite après la détermination des isothermes de sorption. Les coefficients des modèles cinétiques de premier et de second ordre sont présentés dans le Tableau III-8. Les valeurs soulignées correspondent à celles obtenues dans les conditions de référence pour chaque composé.

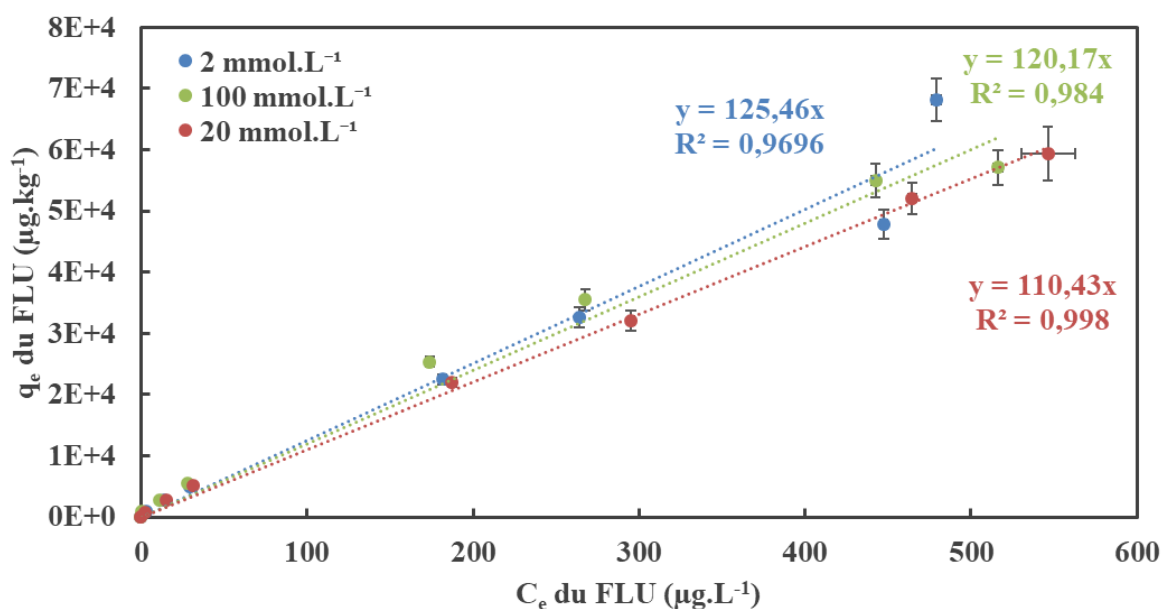
Tableau III-8. Coefficients de la cinétique de sorption à différentes valeurs de C_{cal} pour la sorption du FLU et de la FLUone dans le sol A

	C_{cal}	Premier ordre				Second ordre		
		$q_e(exp.)$ $* 10^{-3}$	$q_e(cal.)$ $* 10^{-3}$	k_1	R^2	$q_e(cal.)$ $* 10^{-3}$	k_1 $* 10^5$	R^2
		($mmol.L^{-1}$) ($\mu g.kg^{-1}$)	($\mu g.kg^{-1}$)	(h^{-1})		($\mu g.kg^{-1}$)	($\mu g.kg^{-1}.h^{-1}$)	
FLU	2	<u>23</u>	<u>7</u>	<u>0,14</u>	<u>0,969</u>	<u>23</u>	<u>10</u>	<u>0,999</u>
	20	25	7	0,11	0,978	25	5	0,999
	100	25	10	0,14	0,891	26	4	0,995
	<u>2</u>	<u>360</u>	<u>130</u>	<u>0,08</u>	<u>0,328</u>	<u>350</u>	<u>0,14</u>	<u>0,974</u>
FLUone	20	280	38	0,13	0,996	270	-1,2	0,999
	100	220	10	0,03	0,289	200	-0,5	0,999

La sorption du FLU et de la FLUone est mieux représentée par le modèle de second ordre avec des valeurs de R^2 comprises entre 0,995 et 0,999. Cela implique que les phénomènes ayant lieu lors de la sorption des deux composés dans le sol à différentes forces ioniques sont les mêmes que ceux ayant lieu dans les conditions de référence.

1.4.2. Isotherme de sorption

Les isothermes de sorption ont été déterminées et sont présentées dans la Figure III-15 pour le FLU et la Figure III-16 pour la FLUone.

Figure III-15. Isothermes de sorption du FLU à différentes valeurs de C_{cal}

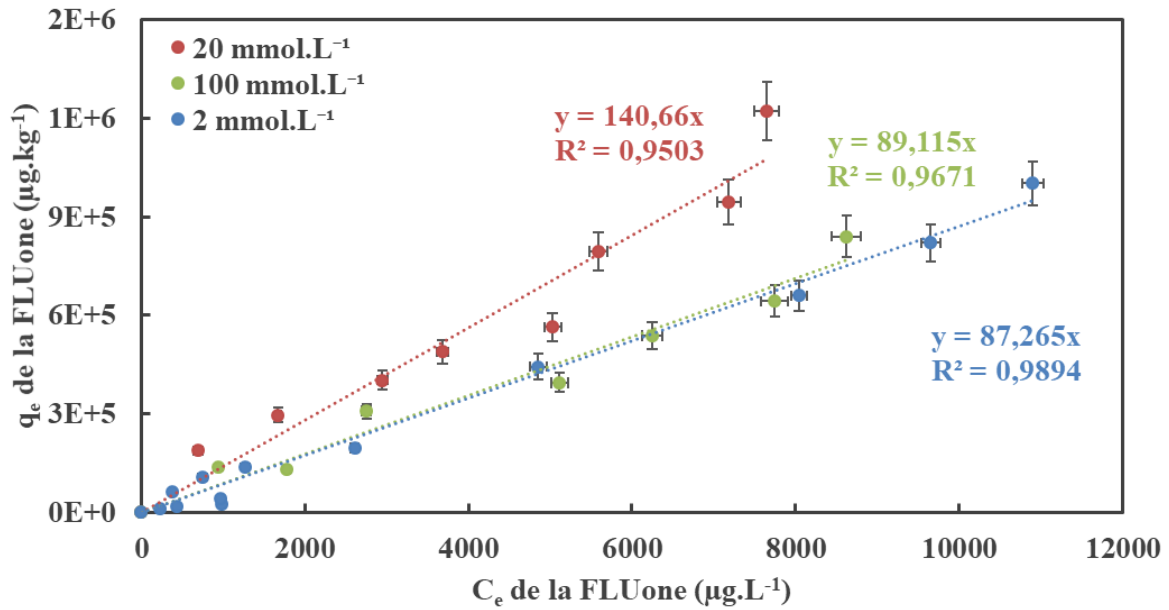


Figure III-16. Isothermes de sorption de la FLUone à différentes valeurs de C_{cal} .

De plus, les données expérimentales ont été modélisées et les coefficients des modèles sont présentés dans le Tableau III-9.

Tableau III-9. Paramètres des modèles de sorption des isothermes de sorption du FLU et de la FLUone dans le sol A à différentes valeurs de force ionique

		C_{cal} (mmol.L ⁻¹)	FLU	FLUone
Linéaire	K_D (L.kg ⁻¹)	<u>2</u>	<u>130 ± 7</u>	<u>90 ± 7</u>
		20	110 ± 9	140 ± 10
		100	120 ± 6	90 ± 8
	R^2	20	0,998	0,950
		100	0,984	0,967
	K_{OC} (L.kg ⁻¹)	<u>2</u>	<u>2 000 ± 100</u>	<u>1 400 ± 100</u>
		20	1 700 ± 100	2 200 ± 200
		100	1 900 ± 100	1 400 ± 100
	Variation du K_D (%)	20	-15	+33
		100	-7	+0
Freundlich	K_F	20	340	1 400
		100	820	330
	n	20	1,24	1,37
		100	1,51	1,18
	R^2	20	0,997	0,933
		100	0,973	0,922

Langmuir	$K_L (L \cdot \mu g^{-1})$	20	$2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-5}$
		100	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$
	$q_m (\mu g \cdot kg^{-1})$	20	$1 \cdot 10^{+5}$	$3 \cdot 10^{+6}$
		100	$9 \cdot 10^{+4}$	$4 \cdot 10^{+6}$
	R^2	20	0,692	0,316
		100	0,733	0,098

Comme montre ce tableau, le modèle de Langmuir est non représentatif des données expérimentales. C'est le modèle linéaire qui décrit le mieux la sorption du FLU et de la FLUone dans le sol A avec des valeurs de R^2 comprises entre 0,950 et 0,998 pour les différentes valeurs de C_{cal} . L'influence de la force ionique sur la sorption des deux composés est représentée dans le Tableau III-9 par la variation du coefficient K_D en pourcentage par rapport aux conditions de référence.

Sorption du FLU dans le sol en fonction de la force ionique

Pour le FLU, les valeurs de K_D obtenues pour C_{cal} de 20 et de 100 mmol.L⁻¹ (respectivement $110 \pm 9 L \cdot kg^{-1}$ et $120 \pm 6 L \cdot kg^{-1}$) sont similaires au regard des incertitudes analytiques. Par rapport aux valeurs de K_D obtenues dans les conditions de référence, on note une légère diminution respectivement de 15 et 7% pour des concentrations C_{cal} de 20 et 100 mmol.L⁻¹. Néanmoins, compte tenu des incertitudes analytiques liées aux valeurs obtenues expérimentalement (Figure III-15) et celles estimées sur les valeurs des K_D (Tableau III-9), on peut conclure que la sorption du FLU dans le sol A n'est pas significativement affectée par la variation appliquée de la force ionique. De plus, les valeurs de K_{OC} calculées restent toujours du même ordre de grandeur que celle estimée par la corrélation de Karickhoff.

Cette indépendance de la force ionique lors de la sorption du FLU peut sembler contradictoire avec ce qui est décrit dans la littérature pour les HAP. En effet, Weston *et al.* ont montré que la sorption des HAP est favorisée par l'augmentation de la force ionique, ce qui s'explique par l'effet de la présence des ions du sel en solution qui ont la capacité de réduire la solubilité des HAP hydrophobes dans la solution et donc de favoriser leur sorption dans la matrice solide du sol (Weston *et al.*, 2010). La présence de ces ions en solution contribue à l'occupation des espaces entre les molécules d'eau. Les espaces d'hydratation disponibles à l'interaction avec les molécules de HAP sont effectivement occupés (Karickhoff *et al.*, 1979 ; Lamichhane *et al.*, 2016 ; Sun *et al.*, 2009). Néanmoins, tenant compte de la valeur élevée du rapport L/S (100) dans les conditions de notre étude comparée à celles utilisées par les études citées (L/S : 20 – 50), on peut supposer que la quantité de matières transférées (relargage) du sol vers la solution est limitée dans notre cas. La solution est donc loin d'être saturée par ces matières transférées du sol. Par conséquent, l'effet d'introduire des ions supplémentaires en solution sur la solubilité du FLU est moindre. De plus, le partage de la matière organique entre les deux phases (responsables de l'interaction avec le FLU) n'est pas affectée par une variation de force ionique (Limousin *et al.*, 2007).

Sorption de la FLUone dans le sol en fonction de la force ionique

L'influence de la force ionique sur la sorption de la FLUone est différente de celle observée pour le FLU. Pour ce qui concerne la FLUone, sa sorption est différente en fonction de la force ionique. L'augmentation de C_{cal} d'un facteur de 10 favorise la sorption de la FLUone dans le sol de 33%. Cependant, pour une augmentation de la force ionique d'un facteur 50, la sorption est défavorisée et malgré la forte concentration en sel, les phénomènes de sorption restent identiques à ceux mis en évidence dans les conditions de référence pour une faible force ionique. Cela peut être expliqué comme suit :

- ❖ Pour une augmentation de C_{cal} d'un facteur de 10 (2 à 20 mmol.L⁻¹), les ions ajoutés à la solution ont occupé les espaces entre les molécules d'eau. Cela contribue à réduire la solubilité de la FLUone en solution et à favoriser sa sorption dans le sol. En effet, la FLUone est plus soluble que le FLU. Les concentrations de la FLUone en solution utilisées dans cette étude afin de couvrir la totalité de la gamme de solubilité de la FLUone sont largement plus importantes que celles du FLU. Ceci rend possible l'apparition de cette influence à cette valeur de C_{cal} dans le cas de la FLUone.
- ❖ Une augmentation supplémentaire de la quantité d'ions en solution ($C_{cal} = 100$ mmol.L⁻¹) contribue à la manifestation d'un phénomène de compétition de sorption dans le sol ayant lieu entre les molécules de FLUone et ces ions pour cette concentration en chlorure de calcium. Une fraction des molécules de FLUone sorbées dans le sol peut être remplacée par une fraction de la quantité importante des ions électrolytes en solution, *i.e.* ions de sel. Ce comportement peut être attribué au phénomène d'échange d'ions pendant lequel les molécules sorbées dans la matrice solide peuvent être facilement remplacées par les ions en solution (Bourg et Sposito, 2011 ; Sposito, 2008). Par conséquent, la quantité des ions en solution, *i.e.* force ionique, est le paramètre contrôlant ce phénomène de compétition. Cela signifie que la sorption de la FLUone dans le sol peut être contrôlée par des mécanismes de type échange d'ions, ayant lieu à la surface des particules du sol.

Ce résultat supporte également l'hypothèse posée précédemment et qui met en évidence que les mécanismes principaux impliqués dans la sorption de la FLUone dans le sol seraient des mécanismes ayant lieu en surface des particules de sol, de type échange d'ions.

Des mesures de pH, de la conductivité et du potentiel redox ont été effectuées lors de ces essais. Les valeurs de pH mesurées restent du même ordre de grandeur (entre 6,9 et 7,5) durant tous les essais et pour toutes les conditions expérimentales. En revanche, les mesures de potentiel redox présentent quelques fluctuations qui sont attribuées à la cellule de mesure pour laquelle nous avons eu un problème de calibration. La conductivité reste également du même ordre de grandeur durant tous les essais et pour toutes les conditions expérimentales, avec des valeurs comprises entre 1,1 et 1,3 mS.cm⁻¹.

Les premières expériences réalisées en conditions statiques ont montré que les mécanismes et les sites de sorption des CAP-O dans les sols sont différents par rapport aux HAP. Les résultats ont mis en évidence que le partage à l'équilibre entre la MOD et la MOS n'est pas le mécanisme principal contrôlant la sorption de la FLUone dans le sol et que des mécanismes en surface des particules, de type échange d'ions, peuvent être responsables de cette sorption. De plus, la solubilité d'un CAP-O peut être un paramètre important contrôlant son comportement dans le sol. Néanmoins, il est nécessaire d'aller plus loin dans l'identification de ces mécanismes en réalisant des études de sorption en conditions dynamiques.

2. Sorption en conditions dynamiques

Les études de sorption en colonne ont été réalisées pour le FLU et la FLUone en utilisant le sol A. Au regard du temps limité pour la réalisation de ce travail, il a été fait le choix d'orienter en priorité les expériences en conditions dynamiques vers un objectif de détermination/confirmation des mécanismes responsables de la sorption des CAP-O dans les sols. Ainsi, des expériences d'écoulement à débit interrompu ont été réalisées, dont les détails sont de nouveau présentés dans le Tableau III-10.

Tableau III-10. Programme d'écoulements et d'arrêts pour les colonnes FLU et FLUone

	Écoulement 1 (jours)	Arrêt 1 (jours)	Écoulement 2 (jours)	Arrêt 2 (jours)	Écoulement 3 (jours)	Arrêt 3 (jours)	Écoulement 4 (jours)
Débit (mL.min⁻¹)	1	0	1	0	1	0	1
FLU	21	101	11				
FLUone	8	106	8	13	3	19	13

Ces expériences permettent de représenter les cycles d'écoulement/séchage ayant lieu dans la nature afin de mettre en évidence les limites diffusionnelles qui peuvent avoir lieu lors de la sorption des HAP et des CAP-O dans les sols (Limousin *et al.*, 2007 ; MacIntyre *et al.*, 1991 ; Weigand *et al.*, 1999). De plus, cela nous permet d'identifier les mécanismes impliqués dans la sorption de la FLUone (CAP-O) dans les sols et de confronter les résultats obtenus à ceux observés en condition statiques.

Pour rappel, cette étude repose sur le principe de la chromatographie éluto-frontale, et consiste à mesurer et interpréter les courbes de percée du composé à étudier. Une solution du composé à étudier est injectée dans une colonne remplie de terre, et la concentration dudit composé est mesurée en sortie de colonne, ainsi que le pH, la conductivité et le potentiel redox.

2.1. Traçage des colonnes

Le traçage des colonnes du FLU et de la FLUone est nécessaire pour déterminer la qualité de remplissage de la colonne utilisée pendant l'étude et permet également de déterminer son volume poreux. Il faut rappeler que le procédé consiste à injecter une solution de chlorure de calcium à 2 mmol.L⁻¹ à travers la colonne pour contrôler la conductivité du système et éliminer les traces d'azoture de sodium. Le traçage est réalisé en mesurant la conductivité en sortie de colonne. Un premier échelon positif en conductivité est réalisé en injectant une solution de chlorure de calcium à travers la colonne à 10 mmol.L⁻¹ jusqu'à obtention, en sortie de la colonne, d'une conductivité égale à celle de la solution injectée en entrée de la colonne. A ce stade, l'injection d'une solution de chlorure de calcium à 2 mmol.L⁻¹ est réalisée jusqu'à rétablir la conductivité de cette solution en sortie de la colonne. Cette étape est réalisée à la fin de l'étude de la sorption et d'écoulement à débit interrompu afin de ne pas affecter les caractéristiques de la colonne suite à la variation de la force ionique dans le système.

Les Figures III-17 et III-18 présentent les courbes de traçage des colonnes respectivement du FLU et de la FLUone. Le rapport de la conductivité en sortie sur celle en entrée de la colonne est représenté en fonction du temps. Pour le traçage aller, ce rapport augmente avec le temps sous l'effet de l'injection d'une solution de conductivité plus importante (10 mmol.L⁻¹). Le cas contraire est observé avec le traçage retour suite à l'injection de la solution de chlorure de calcium à 2 mmol.L⁻¹.

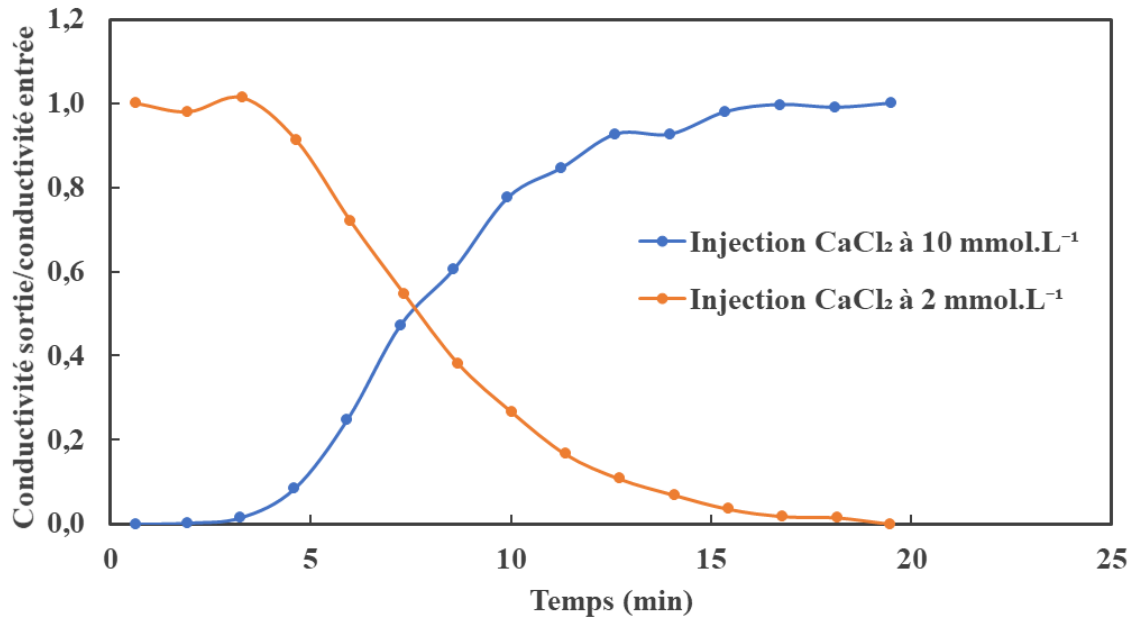


Figure III-17. Traçage de la colonne FLU

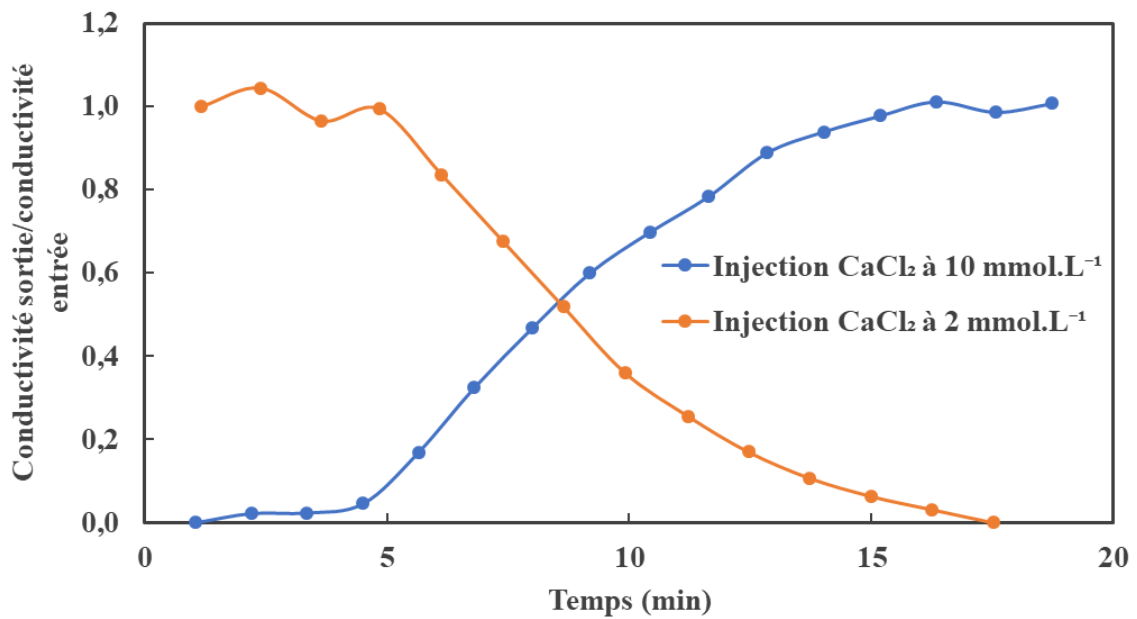


Figure III-18. Traçage de la colonne FLUone

Pour les deux colonnes, on peut noter deux traçages à caractéristiques similaires. Les traçages d'aller et de retour sont symétriques ce qui met en évidence la bonne qualité de remplissage de deux colonnes et l'absence de chemins préférentiels d'écoulement. De plus, l'intégration des courbes donne des valeurs de volume poreux égales à 7,5 et 8,2 mL respectivement pour les colonnes du FLU et de la FLUone.

2.1. Ecoulement à débit interrompu (Stop and Flow)

Dans la nature, une terre subit plusieurs cycles d'écoulement et de séchage, c'est pourquoi nous avons réalisé des expériences d'écoulement à débit interrompu sur le couple FLU/FLUone avec le sol A. Le comportement de chaque composé dans le cadre de cette étude

permet de déterminer les similitudes ou les différences sur les mécanismes responsables de leur rétention dans les sols.

Les figures présentées emploieront comme grandeur d'abscisse le rapport du volume moyen de solution injectée dans la colonne (V_{moy}) sur le volume poreux du sol dans la colonne (V_p). Notons que le volume poreux a une valeur fixe et déterminée. Cette représentation permet de comparer les résultats obtenus avec plusieurs colonnes ayant des volumes poreux différents. De plus, étant connu que le sol est un milieu hétérogène par nature et que le remplissage de colonnes est difficilement répétable, cette représentation des résultats permet de s'affranchir de cela.

2.1.1. FLU

La Figure III-19 présente la courbe de percée du FLU lors de l'expérience de stop & flow.

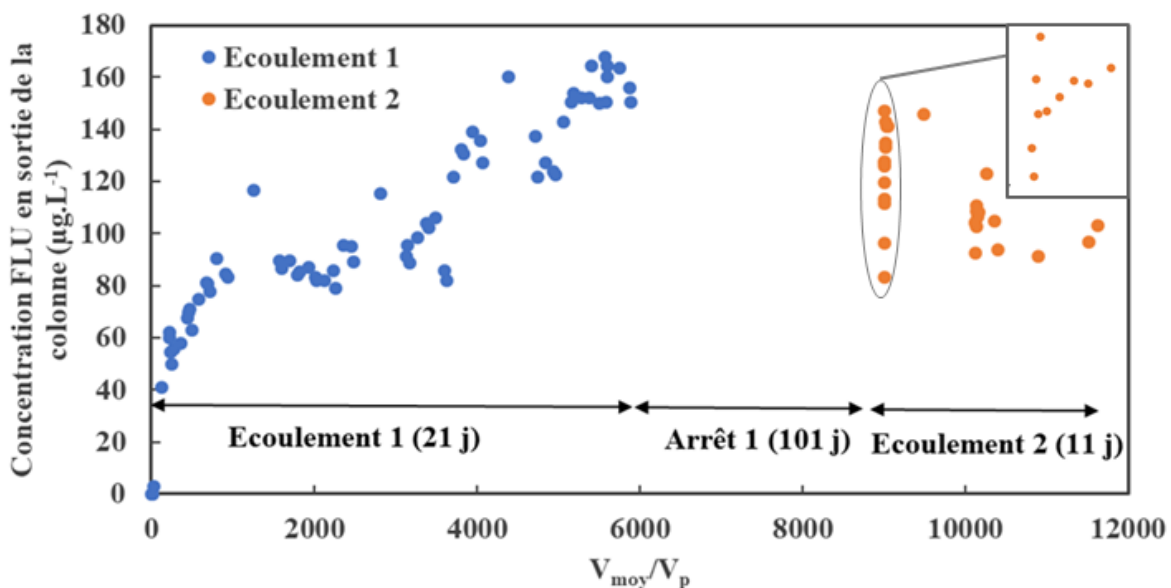


Figure III-19. Courbe de percée du FLU lors de l'expérience de stop & flow

Au démarrage de l'expérience, on observe une percée rapide du FLU sur $800 V_p$ environ. Ensuite, la concentration en sortie de colonne reste constante pendant $2\ 200 V_p$ environ puis augmente à nouveau jusqu'à l'arrêt de l'écoulement.

Ce palier (entre 800 et $2\ 200 V_p$) atteint par les concentrations en sortie de colonne pourrait être expliqué par trois hypothèses (Weigand *et al.*, 1999) : i) une biodégradation du FLU ayant lieu au sein de la colonne, ii) un effet de filtration du HAP à travers les parties du sol qui ne sont pas encore contaminées et iii) un relargage de la matière organique du sol vers l'interface liquide – solide, ce qui augmenterait l'interaction du FLU avec le sol (connu pour avoir une forte affinité vers la matière organique), qui favoriserait sa sorption et diminuerait sa concentration dans la phase aqueuse. Ce relargage est également mis en évidence par la diminution des valeurs de pH en sortie de la colonne entre 800 et $2\ 200 V_p$ (Figure III-20). Cette matière organique serait ensuite totalement relarguée dans la phase liquide ce qui expliquerait la forte augmentation de concentration du FLU dans la phase aqueuse à $2\ 200 V_p$ et ce qui est mis également en évidence par la diminution supplémentaire du pH de la solution en sortie de la colonne.

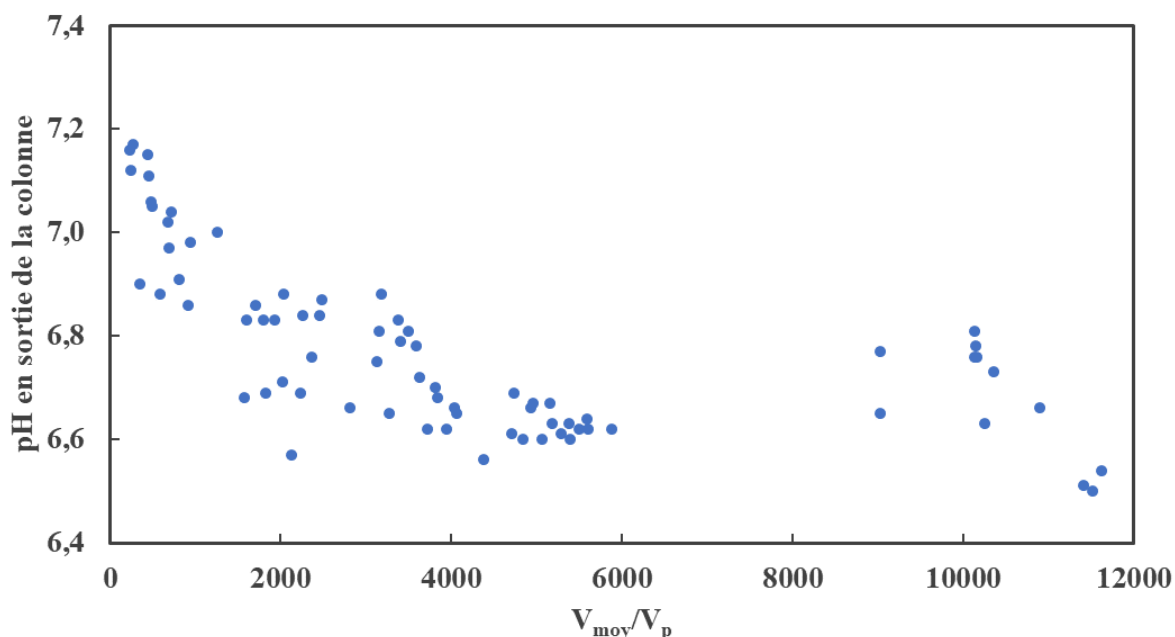


Figure III-20. Evolution du pH de la solution en sortie de la colonne du FLU

Lors de la reprise de l'écoulement (écoulement 2) après un arrêt de 101 jours, la concentration en FLU en sortie de la colonne ($83 \mu\text{g.L}^{-1}$) est inférieure à celle mesurée à l'arrêt de l'écoulement 1 ($150 \mu\text{g.L}^{-1}$). Ce comportement des HAP est bien connu puisque plusieurs auteurs ont montré que la sorption et la désorption des HAP dans un sol était limitée soit par leur diffusion au sein des particules de sol soit par le phénomène de partage à l'équilibre entre les deux phases. Ainsi, l'intensité de ces deux phénomènes dépend principalement du temps de contact entre la solution et la terre (Totsche *et al.*, 2006 ; Wehrer et Totsche, 2005 ; Weigand *et al.*, 1999) :

- ❖ Weigand *et al.* ont étudié l'influence d'écoulements à débit interrompu sur la sorption de l'ANT en colonne. Ces auteurs ont également observé une diminution de la concentration en sortie de colonne après un arrêt d'environ 10 jours. Cela a été attribué au temps de contact prolongé entre les deux phases. En effet, l'interprétation a été faite avec deux hypothèses : une dégradation de HAP ayant lieu au sein de la colonne ou une sorption limitée par les lents phénomènes de diffusion au sein de la porosité du sol (Weigand *et al.*, 1999). Cette deuxième hypothèse a également été envisagée pour d'autres HAP (Carmichael *et al.*, 1997).
- ❖ Wehrer et Totsche ont étudié la désorption des HAP (dont le FLU) en appliquant des écoulements à débit interrompu avec deux débits (rapide et lent). Une telle diminution n'a pas été observée après les arrêts appliqués. La concentration des HAP en sortie de colonne est restée constante après la reprise de l'écoulement. Cela était attribué au temps de contact insuffisant entre les deux phases (Wehrer et Totsche, 2005).

Par conséquent, l'arrêt de l'écoulement, tout en gardant la colonne remplie de solution, a permis un temps de contact plus long entre la solution contenant du FLU et la terre, menant à une diffusion plus importante au sein des particules de terre et donc à des concentrations inférieures en sortie de colonne à la reprise de l'écoulement. Ce phénomène pourrait être aussi couplé à une dégradation du FLU.

Ensuite, une montée rapide en concentration est observée sur environ $50 V_p$ permettant d'atteindre des concentrations proches de celles mesurées à l'arrêt de l'écoulement 1.

Puis, les concentrations en sortie de colonne restent stables pendant environ $500 V_p$. En poursuivant l'écoulement pendant $500 V_p$ supplémentaires, on observe une diminution de la

concentration en FLU en sortie de colonne, jusqu'à atteindre le palier de concentration à $100 \mu\text{g.L}^{-1}$, qui était déjà visible avant l'arrêt de la colonne. Ce palier pourrait être dû à une biodégradation du FLU au sein de la colonne, au regard du temps important de l'expérience (4 mois).

Ce résultat du FLU est compatible avec ceux décrits dans la littérature au sujet des mécanismes responsables de la sorption des HAP dans le sol. Leur sorption est limitée par la diffusion au sein des particules de sol limitant leur rétention (Huang *et al.*, 2003 ; Olu-Owolabi *et al.*, 2015 ; Weigand *et al.*, 1999).

2.1.2. FLUone

La Figure III-21 présente la courbe de percée de la FLUone lors de l'expérience de stop & flow. Les flèches représentent les interruptions d'écoulement (arrêts) avec leurs durées en jours. La Figure III-22 présente un zoom sur la partie inférieure de cette courbe.

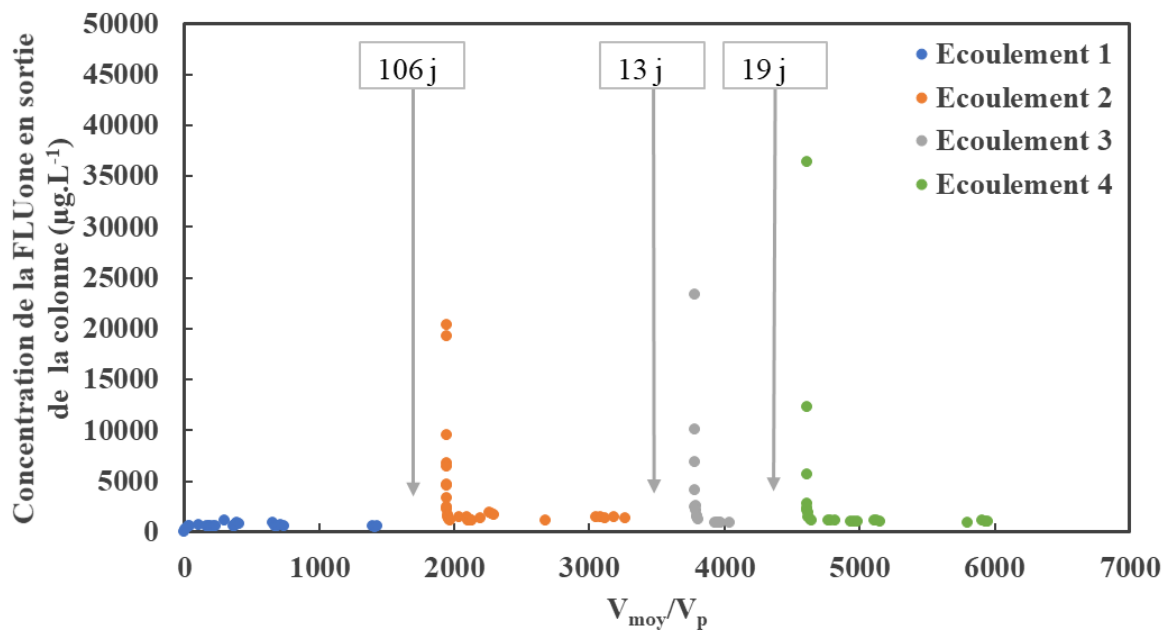


Figure III-21. Courbe de percée de la FLUone lors de l'expérience de stop & flow

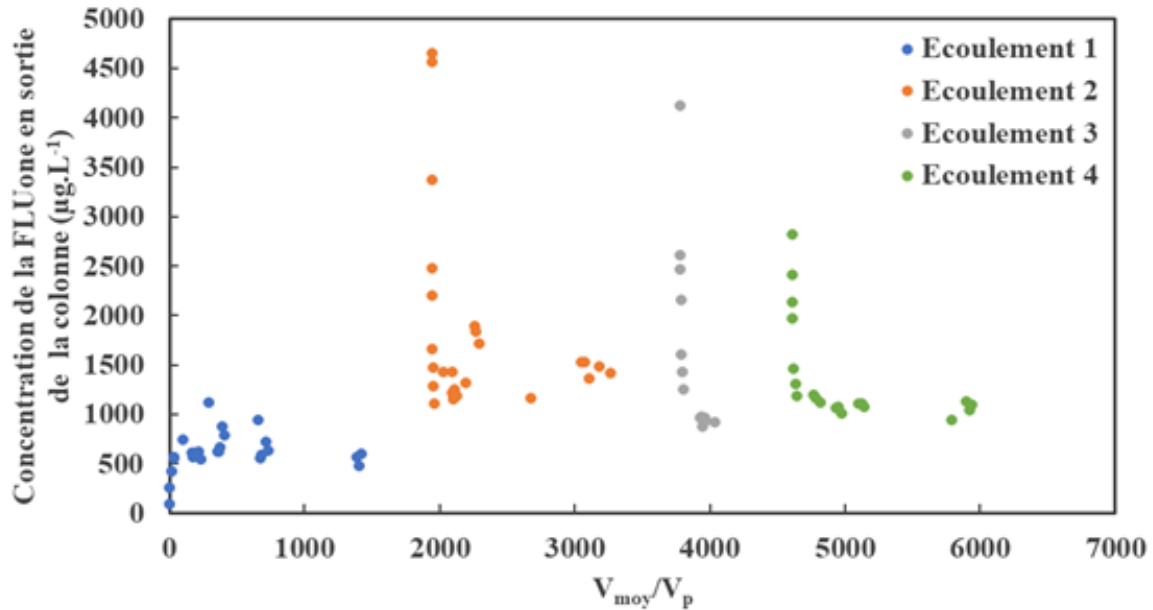


Figure III-22. Courbe de percée de la FLUone lors de l'expérience de stop & flow (zoom sur la partie inférieure de la courbe)

Lors du premier écoulement, on observe une percée rapide de la FLUone sur $40 V_p$ environ, pour atteindre une concentration de $600 \mu\text{g.L}^{-1}$ environ. Ensuite, les concentrations en FLUone en sortie de colonne sont majoritairement comprises entre 600 et $800 \mu\text{g.L}^{-1}$ jusqu'à l'arrêt de l'écoulement.

Le comportement de la FLUone est différent de celui du FLU. En effet, lors de la reprise des écoulements après une période d'arrêt, la concentration en FLUone en sortie de colonne est à chaque fois supérieure à celle mesurée à la fin de l'écoulement précédent quelle que soit la durée d'arrêt. Lors des différentes reprises d'écoulement, les concentrations en FLUone sont comprises entre $19\ 000$ et $36\ 000 \mu\text{g.L}^{-1}$ tandis que les concentrations mesurées avant les arrêts sont comprises entre 600 et $1\ 400 \mu\text{g.L}^{-1}$. La concentration mesurée en sortie de la colonne à la reprise de l'écoulement 4 (est surestimée ($36\ 000 \mu\text{g.L}^{-1}$) supérieure à la solubilité de la FLUone dans l'eau). Ce point est donc un artefact de mesure.

Ensuite, la concentration en sortie de colonne diminue rapidement (sur 20 à $150 V_p$ de solutions injectés en fonction des différents écoulements) pour atteindre un palier jusqu'à la fin de l'écoulement. Au cours de ces expériences, nous n'avons pas cherché à atteindre une valeur de la concentration en sortie égale à celle en entrée (percée complète de la FLUone) étant donné que l'objectif était d'évaluer le comportement de la FLUone lors de cycles d'écoulement/arrêt.

Ainsi, au regard d'une solubilité dans l'eau de la FLUone ($25,3 \text{ mg.L}^{-1}$) supérieure à celle du FLU ($1,69 \text{ mg.L}^{-1}$), ce CAP-O a une affinité pour la matrice solide plus faible que celle des HAP. De plus, lors d'un contact prolongé entre une terre contaminée par la FLUone (terre présente dans la colonne et sur laquelle de la FLUone est fixée) et une solution contenant de la FLUone (solution d'alimentation de la colonne), un relargage de FLUone en solution est observé. Cela confirme également les résultats obtenus par d'autres auteurs (Boulangé, 2017 ; MEMOTRACES, 2017), à savoir un relargage préférentiel dans l'eau de CAP-O par rapport aux HAP, à partir d'un sol contaminé par des HAP et des CAP-O.

Il faut également souligner que ces temps de contact prolongés entre la solution contenant de la FLUone et le sol auraient pu permettre une **diffusion** de la FLUone au sein des particules de terre, **si un tel mécanisme entrain en jeu** lors de la sorption de ce CAP-O. Les résultats montrent que **ce mécanisme n'est pas mis en œuvre** pour la FLUone. La rétention des CAP-

O dans les sols pourrait donc se produire plutôt en **surface des particules**, selon des mécanismes d'adsorption comme l'échange d'ions par exemple. Ainsi Weigand *et al.* ont fait l'hypothèse que le transport des CAP-O dans les sols pourrait être contrôlé par des interactions plus complexes que celles gouvernant la rétention des HAP par la phase solide, comme des interactions hydrophobes, de l'échange d'ions et de ligands (impliquant des groupes fonctionnels carboxyliques du carbone organique dissout) ainsi que de la complexation avec des oxydes d'aluminium et de fer (Weigand *et al.*, 1999). Ces hypothèses ont également été formulées par Obrist *et al.*, 2015. Par ailleurs, il a également été montré lors de la mesure des concentrations en CAP-O dans des sols urbains qu'elles étaient corrélées non seulement aux concentrations en carbone organique, mais également en carbone inorganique, en azote total et au rapport Fe extractible à l'oxalate / Fe extractible au dithionite (Bandowe *et al.*, 2014). De plus, Coelho *et al.* ont également mise en évidence que la rétention du DBFUR (CAP-O) n'était pas uniquement contrôlée par la matière organique du sol, mais aussi par la composition de la texture du sol notamment par la présence d'argiles. En effet, la sorption du DBFUR était inversement proportionnelle au pourcentage d'argiles dans le sol (Celis *et al.*, 2006a). Ces auteurs concluent que la partie minérale du sol joue un rôle plus important dans la rétention des CAP-O que dans la rétention des HAP. Par conséquent, la matière organique du sol n'est pas le composant principal contrôlant la sorption des CAP-O dans le sol mais peut avoir une influence en fonction de la nature et des caractéristiques du sol.

Les valeurs de pH mesurées en sortie de cette colonne diminuent légèrement avec l'injection de la solution à travers la colonne (de 7,2 jusqu'à 6,5). Tandis que celles de potentiel redox présentent quelques fluctuations qui sont attribuées à la cellule de mesure pour laquelle nous avons eu un problème de calibration. La conductivité reste également constante avec des valeurs comprises entre 4 et 5 mS.cm⁻¹. Les résultats ne sont donc pas présentés.

3. Conclusion

Les expérimentations en conditions statiques et en conditions dynamiques mises en œuvre sur les HAP et les CAP-O ont permis d'obtenir des premières données sur le comportement des CAP-O dans les sols, tant en termes d'observation que de compréhension des mécanismes et des paramètres physico-chimiques d'influence.

Les différents résultats obtenus dans ces deux conditions sont complémentaires et cohérents et permettent d'émettre des hypothèses concernant le comportement des CAP-O dans les sols.

Les observations faites sur le comportement des CAP-O suggèrent des mécanismes et des sites de sorption gouvernant leur rétention dans les sols différents de ceux bien connus des HAP. Les constantes de partage sol/eau des CAP-O montrent, notamment pour la FLUone, une affinité pour la matrice solide inférieure à celle des HAP. Ceci implique une possible migration de certains CAP-O dans les eaux souterraines sur de plus longues distances que les HAP et donc la possibilité de former des panaches de pollution plus étendus et d'atteindre des cibles sensibles telles que des captages d'alimentation en eau potable par exemple. De plus, la comparaison de la sorption entre les deux couples étudiés montre que la solubilité d'un CAP-O est un facteur important contrôlant sa rétention dans le sol. Ainsi, plus un CAP-O sera soluble dans l'eau, plus sa capacité à former des panaches de pollution étendus sera importante.

L'influence de la concentration de la matière organique dissoute sur la sorption de la FLUone est complètement différente de celle du FLU et des HAP en général. Cela met en évidence que contrairement aux HAP, la matière organique n'est pas le facteur principal contrôlant la sorption des CAP-O dans le sol. La forte influence de la force ionique de la solution suggère une compétition des CAP-O avec les ions présents en solution lors de la sorption sur la terre, contrairement aux HAP. Ainsi, au regard des différentes expériences réalisées (batch et colonne), le mécanisme principal de fixation des CAP-O sur la matrice solide pourrait être une adsorption en surface des particules de terre.

Chapitre IV. Étude de la sorption des HAP et des CAP-O dans des matériaux adsorbants

Comme montré dans le chapitre I, les technologies utilisées pour le traitement des sites et des sols pollués par des HAP à différentes échelles sont nombreuses et le choix d'application varie en fonction du type du sol et de celui de la pollution (concentrations notamment). Dans ce processus de dépollution, il faut également prendre en compte la fraction de ces composés présente dans la phase aqueuse qui constitue leur vecteur de transfert. De ce fait, de nombreuses études se concentrent sur le traitement des eaux polluées par des HAP, afin de contrôler leur mobilité dans le sol. Parmi ces études, il a été montré que les méthodes, notamment basées sur le principe de sorption des HAP sur des matrices poreuses de type charbons actifs et zéolithes, représentent un potentiel important dans l'élimination de ces composés de l'eau, de par la forte capacité de piégeage de ces adsorbants (Awad *et al.*, 2020 ; Dowaidar *et al.*, 2007 ; Huang *et al.*, 2014 ; Oleszczuk *et al.*, 2012). Cependant, l'emploi de ces deux types de matériaux pour la dépollution des eaux souterraines contaminées par des HAP ne bénéficie pas de la même maturité technique. En effet, alors que les charbons actifs sont, à l'heure actuelle, déjà employés sur des chantiers de dépollution (Awad *et al.*, 2020 ; Kuppusamy *et al.*, 2016a, 2017), les zéolithes ne sont pas encore utilisées sur site et leur capacité à être employées en tant qu'adsorbant à grande échelle pour la décontamination des eaux reste encore étudiée uniquement à l'échelle du laboratoire (Awad *et al.*, 2020 ; Wołowiec *et al.*, 2017).

L'emploi de ces méthodes représente un avantage écologique puisqu'elles ne font pas intervenir de produits chimiques lors du traitement et que les sources utilisées dans la fabrication de ces adsorbants, sont de type naturel. Cependant, la régénération des charbons actifs s'avère coûteuse, énergivore et difficile à mettre en œuvre nécessitant des conditions particulières (sous atmosphère inerte, haute température) (Ma *et al.*, 2021). Cette régénération produit de plus, des composés organiques volatils dont il faut trouver un exutoire. Les zéolithes quant-à-elles, offrent l'avantage d'être régénérables par traitement thermique sous-air (Lamichhane *et al.*, 2016 ; Li *et al.*, 2017b ; Misaelides, 2011), ce qui, d'après la littérature, pourrait en faire un adsorbant intéressant pour la dépollution des eaux souterraines.

Néanmoins, malgré les nombreuses études sur la sorption des polluants organiques et notamment des HAP sur charbon actif, la capacité de ces technologies dans **l'élimination des CAP-O des eaux contaminées n'est pas décrite dans la littérature** et nécessite des études afin de mettre en valeur ce potentiel. Il en est de même pour les zéolithes dont l'application est limitée aux expériences en laboratoire pour l'élimination des HAP (Lamichhane *et al.*, 2016 ; Lemić *et al.*, 2007 ; Li *et al.*, 2017a).

Ainsi, au regard des avantages de ces matériaux qui ressortent de la synthèse bibliographique pour la dépollution des eaux contaminées par des HAP et des CAP-O, l'objectif de ce travail est de mener une **étude exploratoire au laboratoire afin d'évaluer la capacité de sorption vis-à-vis des HAP et des CAP-O** :

- ❖ De deux types d'adsorbants de type charbon actif. Même si la sorption des HAP sur des charbons actifs est bien décrite dans la littérature (Lamichhane *et al.*, 2016), leur étude dans le cadre de ce travail permettra la comparaison aux données qui seront obtenues pour les CAP-O.
- ❖ D'une zéolithe afin de déterminer la faisabilité de cette technique de dépollution par piégeage des polluants sur matrice poreuse, pour éliminer les CAP-O.

L'objectif à long terme est le développement à l'échelle industrielle de cette technologie avec des adsorbants régénérables comme les zéolithes.

Deux couples ont été testés : FLU/FLUone et ACE/DBFUR sur deux charbons actifs et une zéolithe. Néanmoins, les expériences ont été limitées à la réalisation d'études préliminaires qui ont été effectuées principalement sur le couple FLU/FLUone et le DBFUR (le CAP-O du deuxième couple HAP/CAP-O préalablement choisi). **La sorption des HAP sur des charbons actifs est très fournie dans la littérature (voir chapitre I), les expériences avec**

le HAP parent ont été nécessaires à des fins de comparaison avec les expériences sur les CAP-O.

Pour résumer, toutes les expériences ont été réalisées dans l'eau ultra pure à température ambiante avec une concentration de matrice solide (charbon actif ou zéolithe) égale à $0,1 \text{ g.L}^{-1}$. Comme dans le cas de la sorption dans le sol, une étude cinétique de sorption a été réalisée dans un premier temps pour chaque composé et chaque matrice solide, afin de déterminer le temps d'agitation nécessaire pour atteindre l'équilibre. Ensuite, une étude sur la réalisation d'isotherme de sorption a été réalisée uniquement sur le DBFUR, faute de temps.

Une étude sur la co-sorption de deux composés FLU et FLUone avec le charbon actif BC a également été effectuée. La première partie de ce chapitre présente les expériences réalisées sur les deux charbons actifs avec le FLU, la FLUone et le DBFUR. La deuxième partie présente les expériences réalisées sur la zéolithe avec le FLU et la FLUone. Toutes les expériences ont été réalisées en batch (un point sur la figure représente un résultat issu d'un flacon batch). Les barres d'erreurs montrées sur les figures et présentées dans ce chapitre représentent l'incertitude analytique liée à chaque point.

1. Sorption sur les charbons actifs

Les expériences présentées dans cette partie correspondent aux études réalisées sur les deux charbons actifs C et BC, avec les composés FLU, FLUone et le DBFUR. Dans un premier temps, les études cinétiques ont été réalisées pour les différents composés avec les deux charbons actifs. Ensuite l'isotherme de sorption du DBFUR et la co-sorption (entre FLU et FLUone) ont été réalisées avec le charbon actif BC uniquement. En effet, le temps consacré pour cette étude étant limité, il a été décidé de travailler avec le charbon actif ayant la surface spécifique la plus importante.

1.1. Cinétique de sorption

Les expériences préliminaires de cinétique de sorption ont été réalisées pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de sorption. L'étude a consisté à mesurer la concentration en phase aqueuse du HAP ou du CAP-O étudié tout au long de l'expérience (jusqu'à 48 h) de mise en contact avec l'adsorbant. Pour rappel, les concentrations en solution initiales contenant chaque HAP/CAP-O ont été les suivantes : $1\,500 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le FLU ; $10\,000 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la FLUone et $2\,800 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le DBFUR. Ces différentes concentrations ont été choisies après une première phase de tests réalisée pour vérifier la capacité de dosage en solution des polluants résiduels après contact avec les charbons actifs. Les concentrations initiales ont ainsi été choisies afin de garantir une concentration quantifiable en solution après 48 h d'agitation avec la méthode d'analyse de fluorimétrie utilisée pour cette phase d'étude. Les résultats sont présentés sous forme de concentration restante en solution du HAP/CAP-O en fonction de la durée d'agitation de 0,5 ; 1 ; 6 ; 24 et 48 h.

Les Figures IV-1, IV-2 et IV-3 montrent les résultats de la cinétique de sorption respectivement du FLU, de la FLUone et du DBFUR, pour les charbons actifs BC et C. Il s'agit ici de suivre l'évolution de la concentration du composé dans la solution au cours du temps.

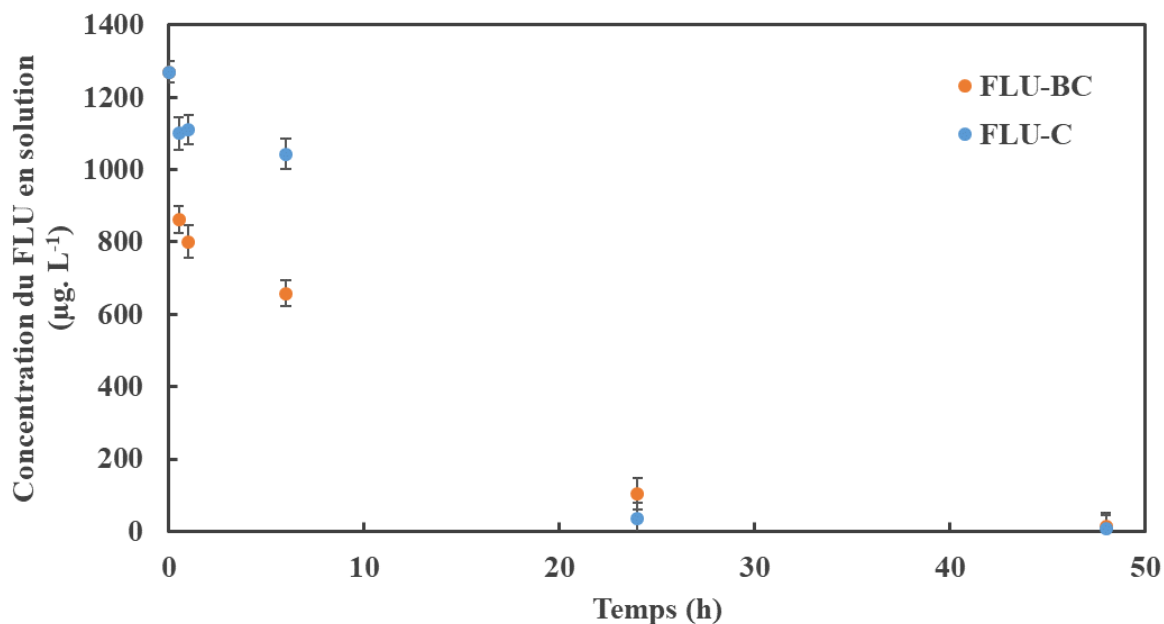


Figure IV-1. Cinétiques de sorption pour le FLU sur les charbons actifs C et BC, $C_{FLU(0)} = 1\,500\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

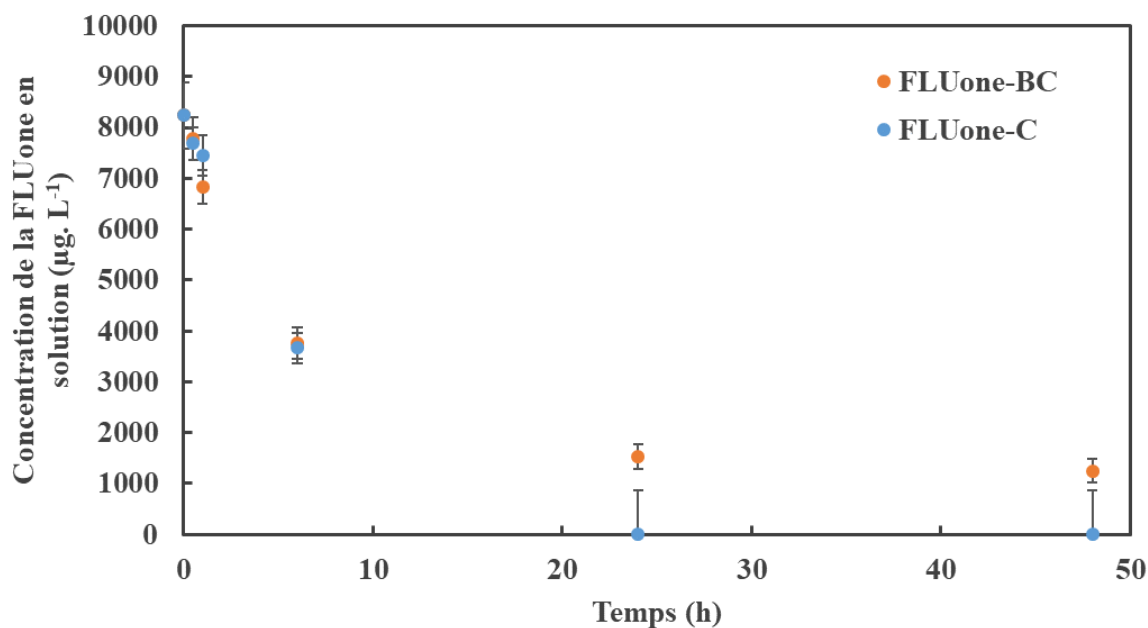


Figure IV-2. Cinétiques de sorption pour la FLUone sur les charbons actifs C et BC, $C_{FLUone(0)} = 10\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

A noter que les points de la Figure IV-2 pour le **charbon actif C** de la FLUone obtenus pour les durées d'agitation de 24 et 48 h représentent des valeurs de concentrations en solution très proches de la limite de quantification de l'appareil de fluorimétrie, donc ces deux valeurs sont associées à des **incertitudes plus élevées** que celles présentées au chapitre II.

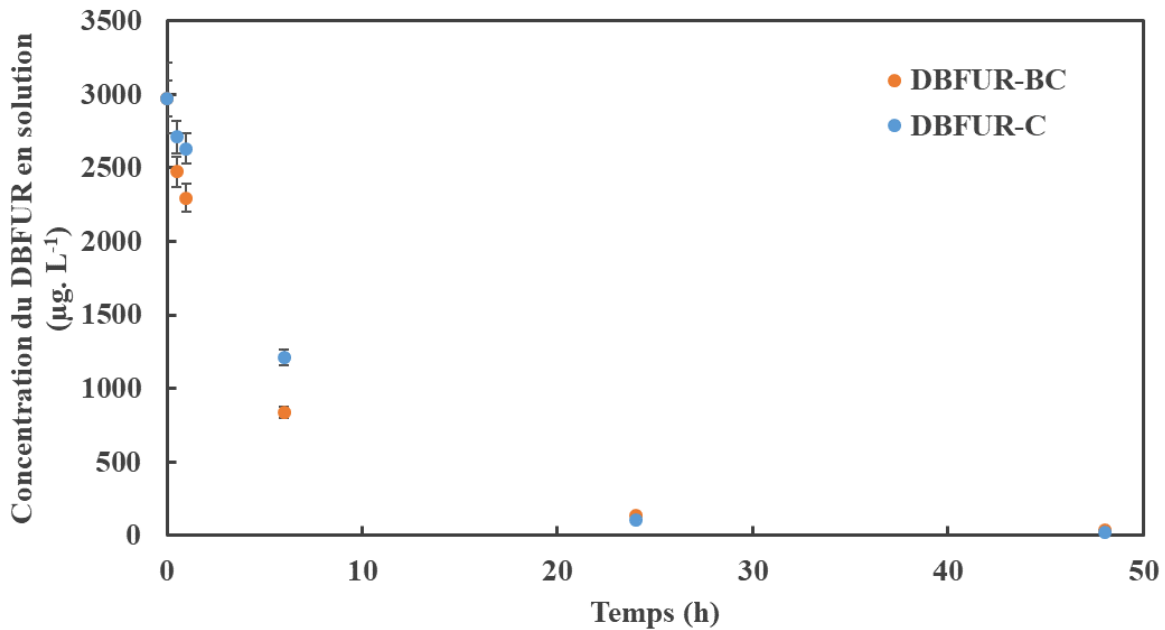


Figure IV-3. Cinétiques de sorption pour le DBFUR sur les charbons actifs C et BC, $C_{DBFUR(0)} = 2\,800\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Comme montré dans les Figures IV-1-3, le FLU, la FLUone et le DBFUR présentent un processus de sorption sur les deux charbons actifs, en deux étapes, avec un pourcentage de sorption qui augmente au cours du temps. Dans la première phase de mise en contact (phase qui dure jusqu'à 6 h d'agitation), les trois CAP sont rapidement sorbés sur les sites facilement accessibles dans la matrice de charbon actif. En effet, dans un tel système bien agité, au cours de cette première étape, le transport des molécules de CAP de la solution vers la surface extérieure des particules poreuses du charbon et la diffusion intra-particulaire des CAP, sont supposés rapides, sans problème de limites diffusionnelles. Ces processus sont régis par les gradients de concentration entre les deux phases. Dans la deuxième étape, la sorption est probablement limitée par la lente diffusion des adsorbats vers des sites moins accessibles associés aux micropores au sein de la matrice du charbon. Après 6 h d'agitation, la sorption des CAP s'approche lentement de l'équilibre. Entre 24 et 48 h, la variation des concentrations en solution des CAP est non significative au regard de incertitudes analytiques, ce qui suggère qu'une durée d'agitation de 24 h est suffisante pour atteindre l'équilibre (Huang *et al.*, 2014 ; Yuan *et al.*, 2010). Ce phénomène de sorption en deux étapes observé pour le FLU a été également obtenu au cours de l'étude de Awoyemi, qui a utilisé une concentration de charbon actif comprise entre 0,25 et 0,5 g.L⁻¹, charbon actif ayant une surface spécifique de 1 058 m².g⁻¹ et une concentration initiale du FLU en solution de 1 mg.L⁻¹ (Awoyemi, 2011).

Les pertes observées dans le système d'étude après 24 h d'agitation ont été estimées à 15% pour le FLU, 18% pour la FLUone et 20% pour le DBFUR. En considérant ces pertes, les pourcentages de sorption estimés à 24 h sont respectivement pour les charbons actifs BC et C : FLU 90 et 96%, FLUone 84 et 100% (surestimation pour ces points qui sont au-dessous de la limite de quantification) et DBFUR 94 et 96%. Toutes ces valeurs sont relativement proches et comparables pour les trois molécules, malgré la différence de solubilité et de leur valeur de K_{OW} . Ces résultats traduisent l'efficacité élevée des deux charbons actifs vis-à-vis du piégeage des polluants HAP et CAP-O en solution. Les capacités totales de sorption de ces charbons actifs sont supérieures à la quantité de CAP sorbés au bout de 48 h, même avec des concentrations initiales en solution relativement importantes utilisées dans le cadre de cette étude cinétique, notamment pour la FLUone (10 000 µg.L⁻¹). Ce qui peut impliquer que les charbons actifs sont loin de leur état de saturation et qu'ils ont la capacité de sorber davantage de composés.

1.2. Isotherme de sorption et compétition de sorption

Une durée d'agitation de 24h a été estimée suffisante pour atteindre l'équilibre de sorption des polluants entre les charbons actifs et la solution. Pour la détermination de l'isotherme de sorption, nous avons décidé de travailler avec le charbon actif BC ayant la surface spécifique la plus importante entre les deux charbons utilisés.

1.2.1. Isotherme de sorption du DBFUR sur le charbon actif BC

L'isotherme de sorption du DBFUR sur le charbon actif BC a été déterminée pour une gamme de concentrations initiales en solution couvrant la totalité de sa gamme de solubilité dans l'eau, tout en tenant compte d'une concentration résiduelle en solution à l'équilibre supérieure à la LQ du fluorimètre utilisé dans cette étude. Ainsi, une gamme de concentrations initiales allant de 500 jusqu'à 2 800 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a été utilisée. L'isotherme de sorption du DBFUR sur le charbon actif BC est présentée dans la Figure IV-4.

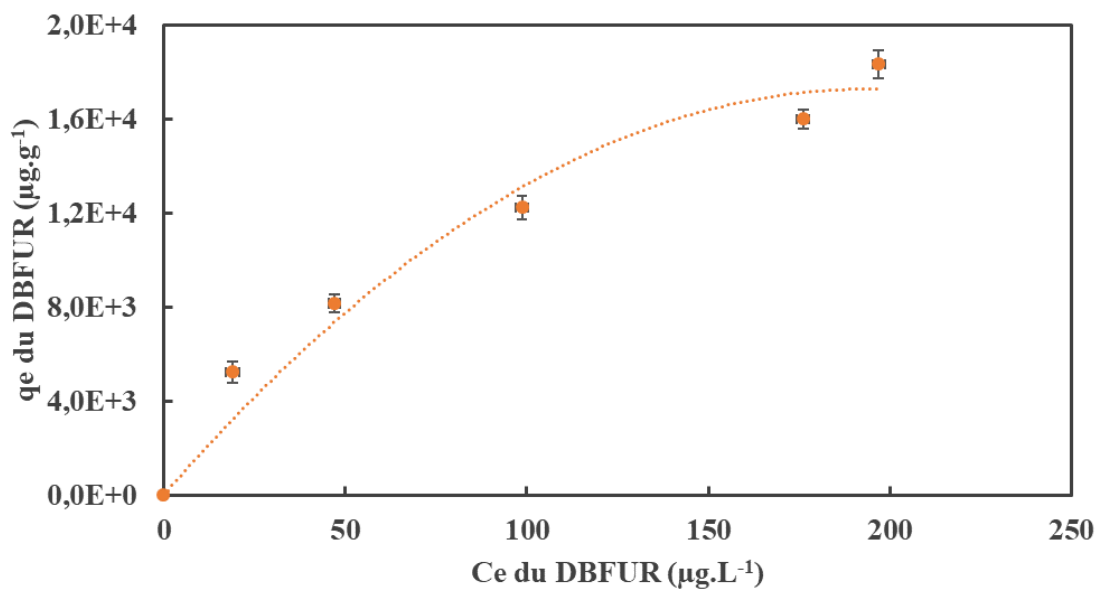


Figure IV-4. Isotherme de sorption du DBFUR sur le charbon actif BC à l'équilibre

Comme le montre cette figure, l'isotherme obtenue n'est pas linéaire. Une représentation de cette isotherme par le modèle non-linéaire de Freundlich est montré dans la Figure IV-5.

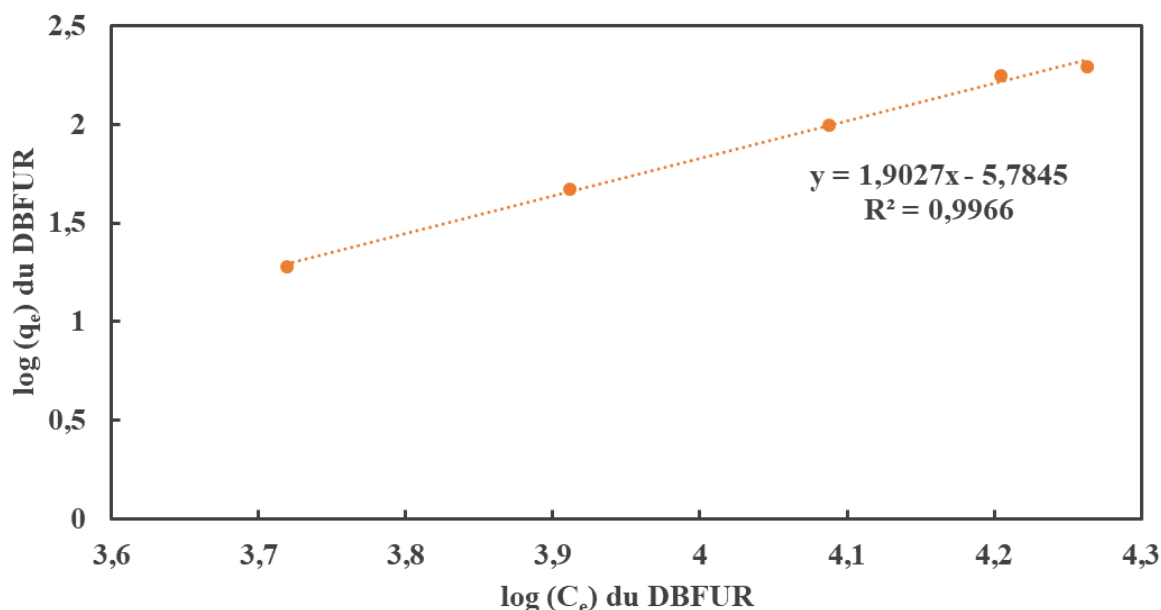


Figure IV-5. Représentation de l'isotherme de sorption du DBFUR sur le charbon actif BC par le modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich représente correctement les données expérimentales avec un coefficient R^2 égal à 0,9966. Les valeurs de $\log K_F$ et de n sont respectivement égales à -5,7845 et 0,525. Les données expérimentales peuvent également être modélisées par le modèle de Langmuir dont la valeur R^2 obtenue est égale à 0,962 avec une capacité maximale de sorption estimée à 25 000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Ce résultat implique qu'une sorption hétérogène sous forme d'une monocouche du DBFUR a lieu dans le charbon actif BC. Néanmoins, malgré les pourcentages de sorption importants associés à cette isotherme (entre 92 et 96%), les concentrations du DBFUR en solution à l'équilibre restent relativement importantes (entre 20 et 200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), car les concentrations initiales de ce polluant à piéger sont très élevées. Pour réduire ces concentrations à l'équilibre et donc la quantité de polluant résiduel en solution, il faudra augmenter la quantité de charbon actif dans le système pour pouvoir piéger davantage de polluants.

1.2.2. Sorption compétitive entre FLU et FLUone sur le charbon actif BC

L'étude de la sorption compétitive entre le FLU et la FLUone avec le charbon actif BC a été réalisée pour une durée d'agitation de deux heures, avant d'atteindre l'équilibre. En effet, une telle durée d'agitation a été choisie afin de garantir une concentration en solution de ces deux composés après test, mesurable par HPLC, au regard de la capacité de sorption importante observée avec le charbon actif durant l'étude cinétique. **Les résultats obtenus ne sont pas des isothermes de sorption vu que les concentrations n'ont pas été mesurées à l'équilibre de sorption.** Cependant, ils sont présentés sous une forme qui est similaire à celle d'une isotherme de sorption, afin d'évaluer l'évolution de la quantité sorbée sur le charbon actif en fonction de la concentration du composé en solution **après deux heures d'agitation.**

Le but est de déterminer l'influence de la présence d'un composé sur la sorption de l'autre et de voir la compétition de sorption éventuelle entre ces deux composés. Pour ce faire, la sorption d'un composé quand il est seul en solution sera comparée à celle mesurée quand il se trouve en présence de l'autre composé.

Cette étude a été réalisée pour une gamme de concentrations initiales en solution comprises entre 250 et 1 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ correspondant à la gamme de solubilité du composé le moins soluble dans l'eau, le FLU. Des solutions contenant le FLU ou la FLUone ou les deux composés à la fois avec des concentrations initiales égales à 250 ; 500 ; 1 000 et 1 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ont été

préparées dans l'eau ultra pure et agitées avec le charbon actif BC pendant deux heures. Les expériences ont été réalisées pour une durée d'agitation inférieure à celle correspondant à l'atteinte de l'état d'équilibre. En effet, le but était d'obtenir des concentrations restantes en solution quantifiables et comparables.

Les Figures IV-6 et IV-7 montrent respectivement les résultats de cette étude pour le FLU et la FLUone. Les données abrégées sous le nom 'CAP-Comp' représentent celles obtenues pour le système contenant les deux composés à la fois.

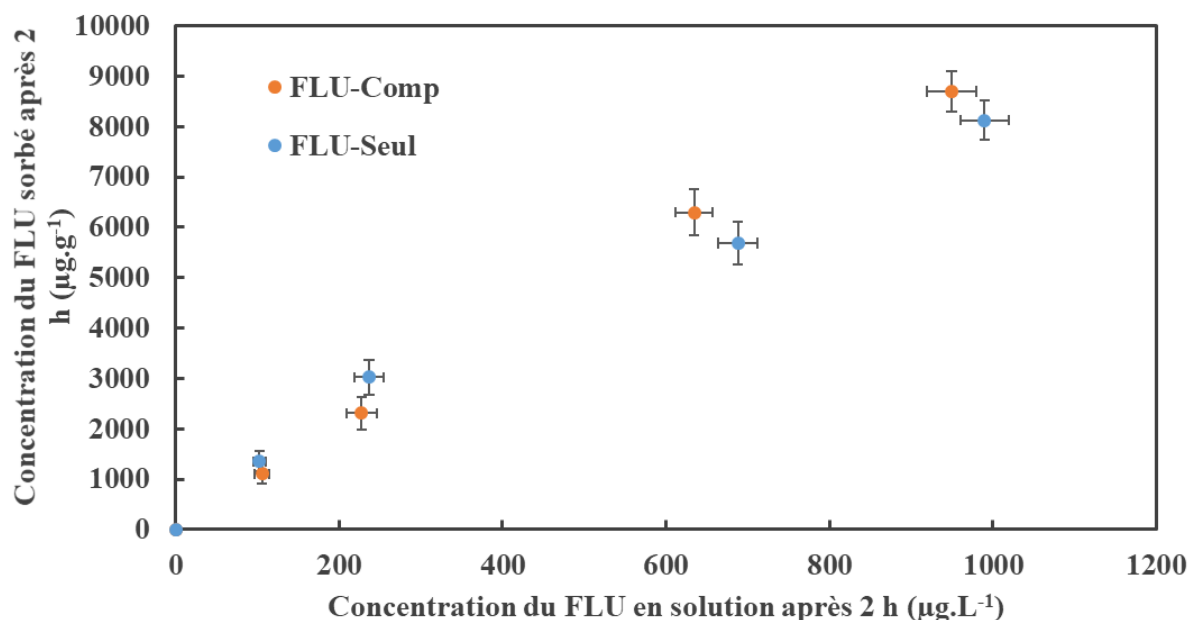


Figure IV-6. Sorptions individuelle et compétitive du FLU sur le charbon actif BC

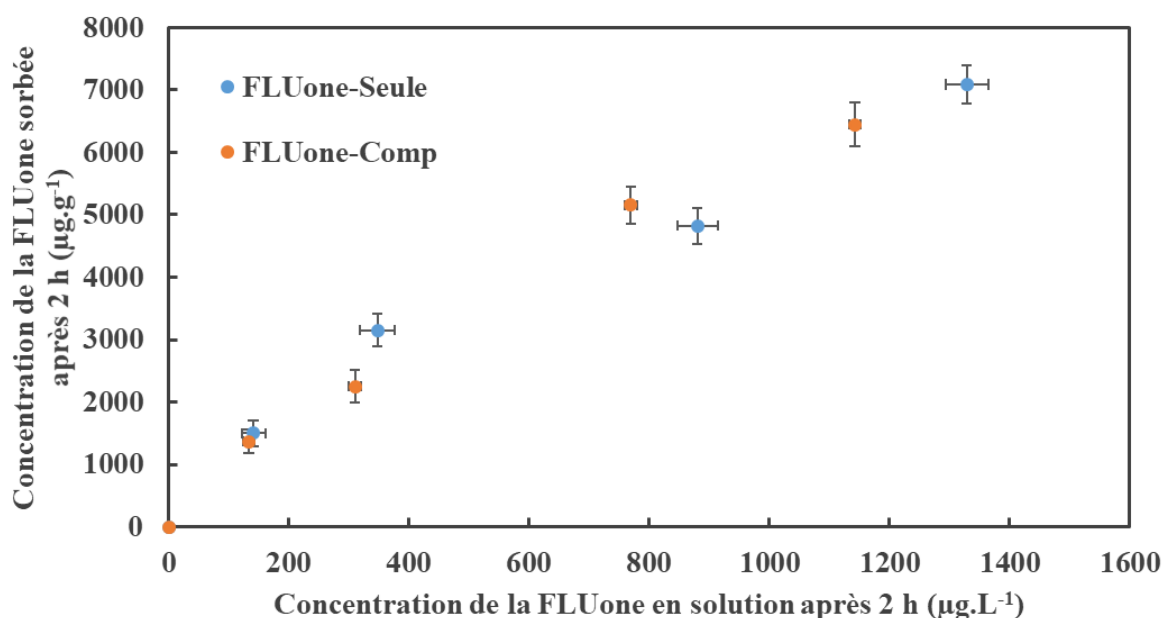


Figure IV-7. Sorptions individuelle et compétitive de la FLUone sur le charbon actif BC

En comparant les données expérimentales obtenues pour chacun des composés entre les deux systèmes d'étude, on peut conclure que la sorption du FLU et de la FLUone dans le charbon actif BC n'est pas affectée par la présence de l'autre composé dans le système, dans la gamme de concentrations étudiée. Pour rappel, ces données ne représentent pas des

isothermes de sorption, par conséquent ces données ne peuvent pas être adaptées aux modèles de sorption à l'équilibre (linéaire, Freundlich, Langmuir, *etc.*).

Ces résultats impliquent que le charbon actif BC est capable d'éliminer les deux composés de la solution après deux heures d'agitation. En effet, les pourcentages d'élimination estimés à ce stade varient entre 35 et 52% pour la FLUone et entre 45 et 57% pour le FLU pour les deux systèmes d'étude. A noter que ces valeurs peuvent encore augmenter si l'agitation est reprise. Si nous comparons les quantités sorbées pour le FLU et la FLUone, les quantités de FLU sorbées sont un peu plus importantes que celle de la FLUone. Ce qui implique qu'à ce stade de la sorption, le FLU présente une affinité vers la matrice du charbon actif supérieure à celle de la FLUone. Cela peut être attribué à la différence importante de solubilité dans l'eau de ces deux composés. Au regard d'une solubilité plus élevée de la FLUone et d'une mobilité supérieure à celle du FLU comme cela a été montré au chapitre III, la sorption compétitive de ces deux composés pourra être évaluée en explorant totalement la gamme de solubilité de la FLUone (donc avec des concentrations en FLUone supérieures à celles du FLU dans le système) afin de confirmer cette hypothèse.

2. Sorption sur la zéolithe BETA

Le but de cette étude est de déterminer la capacité de la zéolithe Bêta à sorber le FLU et la FLUone à partir d'une solution contaminée. Ce type d'adsorbant présente un potentiel élevé d'utilisation dans le domaine des sites et sols pollués de par sa régénéralité par simple traitement thermique sous air. Les expériences ont été limitées par manque de temps, à deux études de cinétique de sorption (réalisées individuellement) pour le FLU et la FLUone pour une concentration initiale en solution égale à $1\ 000\ \mu\text{g.L}^{-1}$. La quantité de zéolithe dans le système utilisé est la même que celle utilisée pour l'étude de la sorption de ces composés sur les charbons actifs, à savoir $0,1\ \text{g.L}^{-1}$. L'étude cinétique a été limitée à une durée d'agitation de 24 h au regard de la sorption rapide observée. Les solutions ont été analysées pour des courtes durées d'agitation : 1 ; 5 ; 10 ; 15 ; 30 ; 60 et 1 440 min. Les résultats seront présentés sous la forme d'une courbe décrivant l'évolution de la concentration du FLU et de la FLUone en solution en fonction du temps d'agitation. Une échelle logarithmique est utilisée pour représenter ces résultats (concentrations en solution et temps d'agitation) afin de rendre compte des ordres de grandeur de leurs valeurs. Cette étude a été répétée trois fois afin de vérifier les résultats obtenus. Les résultats sont présentés dans la Figure IV-8.

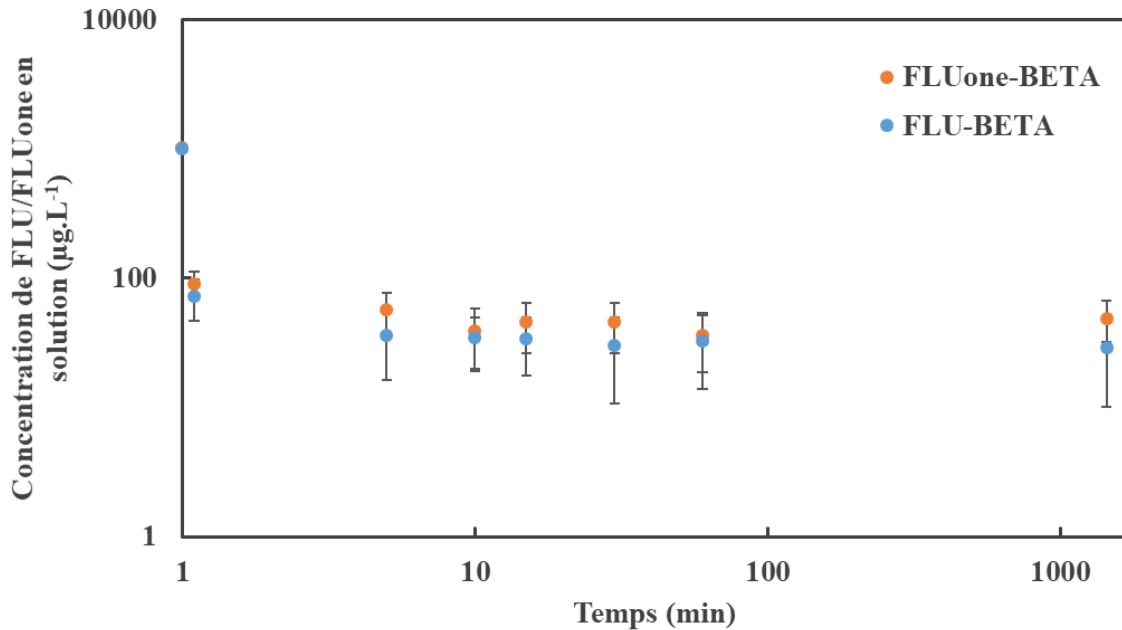


Figure IV-8. Cinétiques de sorption pour le FLU et la FLUone sur la zéolithe BETA, $C_{FLU(0)} = 1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_{FLUone(0)} = 1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Comme le montre ces figures, les processus de sorption du FLU et de la FLUone sont similaires. La sorption de ces composés a lieu instantanément **après une minute de contact** avec la zéolithe. En effet, les concentrations en solutions diminuent rapidement de $1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ jusqu'à 72 et $91\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivement pour le FLU et la FLUone au bout d'une minute seulement de contact avec l'adsorbant. Ce qui correspondent à des pourcentages de sorption respectivement de 93 et 91% . Ensuite, les concentrations du FLU et de la FLUone continuent légèrement à diminuer pour atteindre leurs valeurs les plus basses respectivement de 30 et $39\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ après 60 min d'agitation (correspondant à 97 et 96% de sorption). Ces valeurs restent constantes jusqu'à 24 h d'agitation. Au regard des incertitudes analytiques liées à ces valeurs, un équilibre de sorption peut être supposé atteint après moins de 10 min de contact.

Ces résultats montrent la très bonne capacité de sorption du FLU et de la FLUone sur la zéolithe BETA même avec une concentration initiale de ces polluants en solution relativement élevée ($1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). A noter que cette sorption est quasiment instantanée même en utilisant une faible concentration de matrice solide. Ces résultats mettent en évidence un avantage important de la zéolithe bêta par rapport aux charbons actifs précédemment étudiés : à savoir une capacité de piégeage beaucoup plus rapide, qui permettra probablement de traiter les eaux contaminées en mode dynamique, avec de faible temps de contact.

3. Conclusion

Ces études préliminaires réalisées sur les charbons actifs et la zéolithe montrent un **potentiel très intéressant** de la zéolithe bêta dans **l'élimination des HAP et des CAP-O** des eaux, même avec une **faible** concentration d'adsorbant dans le système, tout comme les charbons actifs. Ces derniers sont caractérisés effectivement par une capacité de sorption importante après **24 h** d'agitation avec la solution contenant les composés à éliminer. De plus, les tests indiquent que le charbon actif BC est capable d'éliminer les CAP même à des concentrations importantes en solution, avec une absence de compétition de sorption entre les composés (FLU et FLUone) dans la gamme de concentrations étudiée ($250 - 1\ 500\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). D'autre part, la zéolithe présente un avantage par rapport aux charbons actifs. En effet, la sorption observée du FLU et de la FLUone dans cette matrice est **quasiment complète** après seulement **10 min** de temps de contact, ce qui montre une capacité de piégeage quasiment instantanée de la zéolithe par rapport à ces polluants organiques.

Néanmoins, ces études préliminaires nécessitent des **expériences supplémentaires** pour mettre en évidence le potentiel de ce type de technique à l'échelle du laboratoire et ensuite à l'échelle industrielle dans une application dans le domaine des sites et sols pollués. Ces études serviront à déterminer les isothermes de sorption des CAP dans ces différentes matrices poreuses et à évaluer l'influence des paramètres opératoires, comme la concentration de la matrice de sorption, la concentration des CAP en solution, l'effet de la présence d'espèces chimiques en solution, *etc.*). Il sera également nécessaire d'étudier la sorption simultanée de polluants.

Conclusion générale et perspectives

Les objectifs de cette thèse étaient de comprendre les mécanismes impliqués dans le transfert des CAP-O dans les sols non contaminés, d'évaluer l'influence des paramètres physico-chimiques et expérimentaux sur leur sorption et également de mettre en valeur le potentiel des technologies de décontamination de type matrices poreuses, dans le piégeage de ces composés.

L'étude du transfert en conditions statiques (batch) a été réalisée en évaluant la sorption de deux couples HAP/CAP-O (FLU /FLUone et ACE/DBFUR) dans deux sols non contaminés (sols A et B) aux propriétés différentes (teneur en carbone organique, granulométrie, rapport C/N). Une étude paramétrique a porté sur l'influence du taux de matière organique, de la force ionique et du rapport liquide sur solide L/S avec le sol A et le couple FLU/FLUone. Le transfert selon un écoulement à débit interrompu en conditions dynamiques (colonne) a été étudié pour le même couple et avec le même sol. L'étude exploratoire de la décontamination des solutions contenant des HAP et des CAP-O a été explorée en étudiant la sorption en batch des molécules FLU, FLUone et DBFUR sur deux charbons actifs (BC et C) et celle du FLU et de la FLUone sur une zéolithe (BETA).

Les résultats présentés dans le chapitre III portant sur l'étude du transfert des HAP et des CAP-O dans les sols montrent que le temps d'agitation pour atteindre l'équilibre de sorption en conditions statiques est le même, soit 24 h, pour les composés étudiés avec les deux sols et dans toutes les conditions expérimentales étudiées. Les isothermes de sorption déterminées dans ces conditions permettent de mettre en évidence des **comportements différents entre les CAP-O et les HAP**. Les CAP-O, notamment la FLUone, montrent une **affinité inférieure à celle des HAP pour la matrice solide**. Ce qui traduit une possible migration dans les eaux souterraines des CAP-O à une distance plus importante que celle des HAP et par conséquent la formation de panaches de pollution plus étendus avec pour conséquences d'atteindre des cibles sensibles telles que des captages d'alimentation en eau potable. Les résultats montrent également que la solubilité d'un CAP-O dans l'eau est un facteur important permettant d'influencer son transfert dans le sol. Au regard des résultats obtenus pour les deux CAP-O étudiés (DBFUR et FLUone), la capacité de formation des panaches de contamination par un CAP-O dans les eaux souterraines est plus importante pour les molécules les plus solubles dans l'eau. Les résultats montrent également que l'influence des paramètres étudiés est différente entre les HAP et les CAP-O. Contrairement à ce qui a été montré pour les HAP, la matière organique n'est pas le composant principal du sol contrôlant la sorption des CAP-O. La variation de la force ionique et son influence sur la sorption des CAP-O dans le sol montrent que l'interaction entre les CAP-O et le sol est impactée par la concentration des ions en solution. Ces ions à faible concentration semblent réduire la solubilité des CAP-O dans l'eau. Cependant, à une concentration supérieure, ces ions se présentent comme des concurrents pour les CAP-O à l'égard de la sorption dans le sol. Enfin, les résultats montrent également que les sites et les mécanismes de sorption des CAP-O dans le sol sont différents que ceux régissant le comportement des HAP. **La rétention des CAP-O dans le sol est principalement régie par des mécanismes d'adsorption en surface des particules de terre.**

Les études exploratoires de dépollution des eaux, réalisées sur les charbons actifs et la zéolithe montrent un potentiel important de ces méthodes pour le piégeage des CAP-O en solution. L'équilibre de sorption du FLU, de la FLUone et du DBFUR sur les charbons actifs étudiés (BC et C) est atteint après 24 h d'agitation. Les pourcentages de sorption obtenus à l'équilibre sont supérieurs à 84%. Cependant, au regard des concentrations résiduelles en solution relativement importantes et de la durée importante nécessaire pour atteindre l'équilibre, la concentration des charbons actifs dans le système peut être augmentée. Cela peut réduire les concentrations résiduelles en solution ainsi qu'atteindre l'équilibre de sorption plus rapidement. Les résultats montrent que dans les conditions expérimentales et dans la gamme de concentrations étudiées (250 – 1 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$), aucune compétition de sorption sur le charbon actif BC n'a lieu entre le FLU et la FLUone. D'autre part, les études réalisées sur la zéolithe BETA montrent que la sorption du FLU et de la FLUone est instantanée (inférieure à

la minute) avec des pourcentages de sorption supérieurs à 90%. Bien que ces études sont exploratoires, elles montrent un potentiel avantageux de ces matériaux et particulièrement des zéolithes dans le piégeage des CAP-O.

Pour conclure, **cette thèse a permis d'obtenir les premières données concernant le transfert des CAP-O dans le sol non contaminé**, en termes de mécanismes et de paramètres physico-chimiques d'influence. Ces études peuvent être approfondies en employant d'autres molécules de CAP-O et d'autres terres aux propriétés diverses afin d'identifier particulièrement les facteurs, les sites et les constituants du sol qui sont responsables de la sorption des CAP-O. Ainsi, la prochaine étape sera la mise en œuvre d'études paramétriques (variation du taux de matière organique, force ionique, etc.) en conditions dynamiques afin de conforter les résultats obtenus à ce jour et d'évaluer plus en détail les mécanismes responsables de leur comportement dans le sol. Afin de répondre à la question de savoir si les CAP-O doivent être inclus dans les diagnostics et programmes de surveillance des sites contaminés par des HAP, les verrous scientifiques suivants doivent être levés :

- ❖ **Leur dégradation lors de leur transport dans les eaux souterraines**, puisque seul le dibenzofurane a été étudié dans la littérature.
- ❖ **Les distances et voies de transfert des CAP-O dans les eaux souterraines, sur site**. La plupart des recherches réalisées sur ces composés à l'heure actuelle à l'échelle d'un site concerne les sols en zone non saturée et ne sont pas très abondantes. À notre connaissance, les études montrant la présence de CAP-O dans les eaux souterraines de sites contaminés par des HAP sont rares dans la littérature. Ainsi, il est nécessaire de fournir des cartographies de panaches de contamination en CAP-O et de les comparer aux panaches de contamination en HAP.
- ❖ **Leur toxicité**. En effet, des recherches sont nécessaires afin de confirmer leur toxicité pour l'Homme et donc un risque potentiel pour ces cibles aux concentrations mesurées dans les eaux souterraines d'un site contaminé par des HAP.

Tous ces éléments permettront de mettre en évidence les risques sanitaires et environnementaux associés à la présence de CAP-O sur les sites contaminés par des HAP.

Bien que la deuxième partie de ces travaux concernant le piégeage des CAP-O dans des matrices poreuses (charbons actifs et zéolithe) s'est limitée à des études exploratoires, elle permet de mettre en valeur le **potentiel intéressant** de ces technologies, notamment pour la zéolithe. Celle-ci a l'avantage d'être facilement régénérable, ce qui peut limiter les coûts et s'inscrit dans une démarche durable et elle permet aussi d'éliminer efficacement et instantanément les CAP-O de la solution. La prochaine étape sera d'optimiser les conditions opératoires de ces deux systèmes, par des études de sorption en fonction de la concentration et des propriétés des matrices poreuses (charbons actifs et zéolithe), par des études de sorption compétitive entre plusieurs composés et des études de sorption avec des échantillons réels d'eaux souterraines.

Valorisation des résultats

Liste des présentations :

- ❖ Congrès Intersol 2021, 7-9 septembre 2021, Paris, présentation orale
 - Auteurs : W. ALMOUALLEM, J. MICHEL, S. DORGE, C. JOYEUX, D. LE NOUEN, G. TROUVÉ
 - Titre : First step towards understanding the behavior of Oxygenated Polycyclic Aromatic Compounds (O-PACs) in soils and groundwater
- ❖ JDD Ineris 2021, 22 juin 2021, en ligne, présentation orale
 - Auteurs : W. ALMOUALLEM, G. TROUVÉ, S. DORGE, D. LE NOUEN, J. MICHEL, C. JOYEUX
 - Titre : Study on the sorption of Oxygenated Polycyclic Aromatic Compounds onto soil: towards a better human risk-oriented remediation of PAH-contaminated sites
- ❖ Congrès AquaConsoil 2021, 15-17 juin 2021, en ligne, présentation orale
 - Auteurs : J. MICHEL, W. ALMOUALLEM, S. DORGE, C. JOYEUX, D. LE NOUEN, G. TROUVÉ
 - Titre : Study on the sorption of Oxygenated Polycyclic Aromatic Compounds onto soil: towards a better human risk-oriented remediation of PAH-contaminated sites
- ❖ JDD SE UHA 2021, 11 juin 2021, en ligne, présentation orale en 180 secondes
 - Auteurs : W. ALMOUALLEM, G. TROUVÉ, S. DORGE, D. LE NOUEN, J. MICHEL, C. JOYEUX
 - Titre : Etude du transfert et de la persistance des Composés Aromatiques Polycycliques Oxygénés (CAP-O) dans les sols et les eaux souterraines issus de sites et sols pollués
- ❖ JDD Ineris 2019, 17 septembre 2019, Ineris-Verneuil en Halatte, présentation d'un poster en 180 secondes
 - Auteurs : W. ALMOUALLEM, G. TROUVÉ, S. DORGE, D. LE NOUEN, J. MICHEL, C. JOYEUX
 - Titre : Etude du transfert et de la persistance des Composés Aromatiques Polycycliques Oxygénés (CAP-O) dans les sols et les eaux souterraines issus de sites et sols pollués
- ❖ JDD ADEME 2019, 11-13 mars 2019, ADEME-Angers, présentation Poster
 - Auteurs : W. ALMOUALLEM, G. TROUVÉ, S. DORGE, D. LE NOUEN, J. MICHEL, C. JOYEUX
 - Titre : Etude du transfert et de la persistance des Composés Aromatiques Polycycliques Oxygénés (CAP-O) dans les sols et les eaux souterraines issus de sites et sols pollués

Liste des publications :

- ❖ A comparative study of the sorption of O-PAHs and PAHs onto soils to understand their transport in soils and groundwater
 - Auteurs : W. ALMOUALLEM, J. MICHEL, S. DORGE, C. JOYEUX, G. TROUVÉ, D. LE NOUEN
 - Journal : Journal of Environmental Sciences, vol 124, 1 février 2023, 14 pages
 - DOI : 10.1016/j.jes.2021.11.001

- ❖ Development of a Liquid/Liquid Extraction Method and GC/MS Analysis Dedicated to the Quantitative Analysis of PAHs and O-PACs in Groundwater from Contaminated Sites and Soils
 - Auteurs : G. TROUVÉ, C. NGO, W. ALMOUALLEM, C. JOYEUX, S. DORGE, J. MICHEL, D. LE NOUEN
 - Journal : Polycyclic Aromatic Compounds, vol 41, 8 février 2021, 19 pages
 - DOI : 10.1080/10406638.2021.1880449

Références bibliographiques

- Abdul, A. S. et Gibson, T. L. (1986). Equilibrium Batch Experiments with Six Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Two Aquifer Materials. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 3(2), 125-137. <https://doi.org/10.1089/hwm.1986.3.125>
- Abdullah, S. R. S., Al-Baldawi, I. A., Almansoori, A. F., Purwanti, I. F., Al-Sbani, N. H. et Sharuddin, S. S. N. (2020). Plant-assisted remediation of hydrocarbons in water and soil: Application, mechanisms, challenges and opportunities. *Chemosphere*, 247, 125932. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125932>
- Acar, Y. B. et Alshawabkeh, A. N. (1993). Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science & Technology*, 27(13), 2638-2647. <https://doi.org/10.1021/es00049a002>
- Acar, Y. B., Li, H. et Gale, R. J. (1992). Phenol Removal from Kaolinite by Electrokinetics. *Journal of Geotechnical Engineering*, world. <https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/%28ASCE%290733-9410%281992%29118%3A11%281837%29>
- Acharya, P. et Ives, P. (1994). Incineration at Bayou Bounfouca remediation project. *Waste Management*, 14(1), 13-26. [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(94\)90017-5](https://doi.org/10.1016/0956-053X(94)90017-5)
- Achten, C. et Andersson, J. T. (2015). Overview of Polycyclic Aromatic Compounds (PAC). *Polycyclic Aromatic Compounds*, 35(2-4), 177-186. <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.994071>
- ADEME. (2009). *Traitabilité des sols pollués - Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances*.
- Adeola, A. O. et Forbes, P. B. C. (2021). Influence of natural organic matter fractions on PAH sorption by stream sediments and a synthetic graphene wool adsorbent. *Environmental Technology & Innovation*, 21, 101202. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101202>
- AFNOR NF EN ISO 10693. *Qualité du sol - Détermination de la teneur en carbonate - Méthode volumétrique*.
- AFNOR NF EN ISO 17294-2. *Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage des éléments sélectionnés...*
- AFNOR NF EN ISO 23470. *Qualité du sol - Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) effective et des cations échangeables à l'aide d'une solution de...*
- AFNOR NF ISO 10390. *Qualité du sol - Détermination du pH*.
- AFNOR NF ISO 10694. *Qualité du sol - Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire)*.
- AFNOR NF ISO 13878. *Qualité du sol - Détermination de la teneur totale en azote par combustion sèche (« analyse élémentaire »)*.
- AFNOR NF ISO 14235. *Qualité du sol - Dosage du carbone organique par oxydation sulfochromique*.

- AFNOR NF ISO 22036. *Qualité du sol - Dosage des éléments traces dans des extraits de sol par spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit par haute fréquence...*
- AFNOR NF X31-107. *Qualité du sol - Détermination de la distribution granulométrique des particules du sol - Méthode à la pipette.*
- AFNOR-XP CEN ISO/TS 21268-2. (2009). *XP CEN ISO/TS 21268-2 -Qualité du sol-Modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol.* Récupéré le 11 septembre 2019 de
- Ahangar, A. G. (2010). Sorption of PAHs in the Soil Environment with Emphasis on the Role of Soil Organic Matter: A Review. *World Applied Sciences Journal*, 11, 759-765.
- Akratanakul, S., Boersma, L. et Klock, G. O. (1983). Sorption processes in soils as influenced by pore water velocity: 1. Theory. *Soil Science*, 135(5), 267-274.
- Alagić, S. Č., Jovanović, V. P. S., Mitić, V. D., Cvetković, J. S., Petrović, G. M. et Stojanović, G. S. (2016). Bioaccumulation of HMW PAHs in the roots of wild blackberry from the Bor region (Serbia): Phytoremediation and biomonitoring aspects. *Science of The Total Environment*, 562, 561-570. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.063>
- Alcántara, T., Pazos, M., Cameselle, C. et Sanromán, M. A. (2008). Electrochemical remediation of phenanthrene from contaminated kaolinite. *Environmental Geochemistry and Health*, 30(2), 89-94. <https://doi.org/10.1007/s10653-008-9151-3>
- Alcantara, T., Pazos, M., Gouveia, S., Cameselle, C. et Sanroman, M. A. (2008). Remediation of phenanthrene from contaminated kaolinite by electroremediation-Fenton technology. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 43(8), 901-906. <https://doi.org/10.1080/10934520801974418>
- Alletto, L. (2021, avril). *Les sols, épiderme fragile aux multiples fonctions et services écosystémiques-Éléments de réflexion sur l'évolution récente de la perception des sols en agronomie.*
- Alves, C. A., Vicente, A. M., Custódio, D., Cerqueira, M., Nunes, T., Pio, C., Lucarelli, F., Calzolari, G., Nava, S., Diapouli, E., Eleftheriadis, K., Querol, X. et Musa Bandowe, B. A. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro-PAHs, oxygenated PAHs, and azaarenes) in PM2.5 from Southern European cities. *The Science of the Total Environment*, 595, 494-504. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.256>
- Amatya, P. L., Hettiaratchi, J. P. A. et Joshi, R. C. (2006). Interaction effects of metals and salinity on biodegradation of a complex hydrocarbon waste. *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)*, 56(2), 197-205.
- Amellal, S., Boivin, A., Perrin Ganier, C. et Schiavon, M. (2006). High sorption of phenanthrene in agricultural soils. *Agronomy for Sustainable Development*, 26(2), 99-106. <https://doi.org/10.1051/agro:2006002>
- Amstaetter, K., Eek, E. et Cornelissen, G. (2012). Sorption of PAHs and PCBs to activated carbon: Coal versus biomass-based quality. *Chemosphere*, 87(5), 573-578. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.007>
- Anderson, N., Jones, J. G., Page-Dumroese, D., McCollum, D., Baker, S., Loeffler, D. et Chung, W. (2013). A Comparison of Producer Gas, Biochar, and Activated Carbon from Two

- Distributed Scale Thermochemical Conversion Systems Used to Process Forest Biomass. *Energies*, 6(1), 164-183. <https://doi.org/10.3390/en6010164>
- Andersson, J. T. et Achten, C. (2015). Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 35(2-4), 330-354. <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.991042>
- Ania, C. O., Cabal, B., Pevida, C., Arenillas, A., Parra, J. B., Rubiera, F. et Pis, J. J. (2007). Effects of activated carbon properties on the adsorption of naphthalene from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, 253(13), 5741-5746. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.036>
- ANSES. (2013). *Valeur toxicologique de référence par inhalation pour le naphthalène* [Rapport d'expertise collective]. Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail. <https://www.anses.fr/system/files/CHIM2009sa0345Ra.pdf>
- Arp, H. P. H., Lundstedt, S., Josefsson, S., Cornelissen, G., Enell, A., Allard, A.-S. et Kleja, D. B. (2014). Native Oxy-PAHs, N-PACs, and PAHs in Historically Contaminated Soils from Sweden, Belgium, and France: Their Soil-Porewater Partitioning Behavior, Bioaccumulation in *Enchytraeus crypticus*, and Bioavailability. *Environmental Science & Technology*, 48(19), 11187-11195. <https://doi.org/10.1021/es5034469>
- Arriagada, R., García, R., Molina-Sabio, M. et Rodriguez-Reinoso, F. (1997). Effect of steam activation on the porosity and chemical nature of activated carbons from *Eucalyptus globulus* and peach stones. *Microporous Materials*, 8(3), 123-130. [https://doi.org/10.1016/S0927-6513\(96\)00078-8](https://doi.org/10.1016/S0927-6513(96)00078-8)
- ASTM. *Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon*. D2854-09. DOI: 10.1520/D2854-09R19
- ASTM. *Test Method for Particle Size Distribution of Granular Activated Carbon*. D2862-16. <https://doi.org/10.1520/D2862-16>
- ASTM. *Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon*. D2866-11. <https://doi.org/10.1520/D2866-11R18>
- Atagana, H. I. (2004). Co-composting of PAH-contaminated soil with poultry manure. *Letters in Applied Microbiology*, 39(2), 163-168. <https://doi.org/10.1111/j.1472-765X.2004.01554.x>
- Awad, A. M., Jalab, R., Benamor, A., Nasser, M. S., Ba-Abbad, M. M., El-Naas, M. et Mohammad, A. W. (2020). Adsorption of organic pollutants by nanomaterial-based adsorbents: An overview. *Journal of Molecular Liquids*, 301, 112335. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112335>
- Awoyemi, A. (2011). *Understanding the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous phase onto activated carbon* [Ph.D Thesis, University of Toronto].
- Baker, R. S., LaChance, J. et Heron, G. (2006). In-pile thermal desorption of PAHs, PCBs and dioxins/furans in soil and sediment. *Land Contamination & Reclamation*, 14(2), 620-624. <https://doi.org/10.2462/09670513.731>
- Balati, A., Shahbazi, A., Amini, M. M. et Hashemi, S. H. (2015). Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from wastewater by using silica-based organic-inorganic nanohybrid

- material. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 5(1), 50-63. <https://doi.org/10.2166/wrd.2014.013>
- Bamforth, S. M. et Singleton, I. (2005). Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80(7), 723-736. <https://doi.org/10.1002/jctb.1276>
- Bandowe, B. A. M., Bigalke, M., Kobza, J. et Wilcke, W. (2018). Sources and fate of polycyclic aromatic compounds (PAHs, oxygenated PAHs and azaarenes) in forest soil profiles opposite of an aluminium plant. *Science of The Total Environment*, 630, 83-95. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.109>
- Bandowe, B. A. M., Lueso, M. G. et Wilcke, W. (2014). Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons and azaarenes in urban soils: A comparison of a tropical city (Bangkok) with two temperate cities (Bratislava and Gothenburg). *Chemosphere*, 107, 407-414. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.017>
- Bandowe, B. A. M. et Nkansah, M. A. (2016). Occurrence, distribution and health risk from polycyclic aromatic compounds (PAHs, oxygenated-PAHs and azaarenes) in street dust from a major West African Metropolis. *Science of The Total Environment*, 553, 439-449. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.142>
- Barbay, J., Hosseini, M. et Harmon, T. (2004). In situ thermal desorption of PAHs from lampblack impacted soil using natural gas combustion: Results from phase II field pilot test. *Proceedings - Natural Gas Technologies II: Ingenuity and Innovation*.
- Barnier, C., Ouvrard, S., Robin, C. et Morel, J. L. (2014). Desorption kinetics of PAHs from aged industrial soils for availability assessment. *Science of The Total Environment*, 470-471, 639-645. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.032>
- Barriuso, E., CALVET, R., Schiavon, M. et Soulas, G. (1996). Les pesticides et les polluants organiques des sols : transformations et dissipation. *Etude et Gestion des Sols*, 3(4), 279-295.
- Barron, M. G. et Holder, E. (2003). Are Exposure and Ecological Risks of PAHs Underestimated at Petroleum Contaminated Sites? *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 9(6), 1533-1545. <https://doi.org/10.1080/10807030390251029>
- BASIAS. (2020). *Pollution des sols, SIS et anciens sites industriels | Géorisques*. <https://www.georisques.gouv.fr/risques/pollutions-sols-sis-anciens-sites-industriels#/>
- BASOL. (2019). *Information de l'administration concernant une pollution suspectée ou avérée (ancienne dénomination : BASOL) | Géorisques*. <https://www.georisques.gouv.fr/articles-risques/basol>
- Beck, A. J., Wilson, S. C., Alcock, R. E. et Jones, K. C. (1995). Kinetic constraints on the loss of organic chemicals from contaminated soils: Implications for soil-quality limits. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25(1), 1-43. <https://doi.org/10.1080/10643389509388473>
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E. et Gomez-Eyles, J. L. (2010). Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution*, 158(6), 2282-2287. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.02.003>

- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J. L., Harris, E., Robinson, B. et Sizmur, T. (2011). A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*, 159(12), 3269-3282. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.023>
- Bekci, Z., Seki, Y. et Yurdakoc, M. (2006). Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1-3), 233-242. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.029>
- Belles, A., Alary, C., Mamindy-Pajany, Y. et Abriak, N.-E. (2016). Relationship between the water-exchangeable fraction of PAH and the organic matter composition of sediments. *Environmental Pollution*, 219, 512-518. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.077>
- Benhabib, K., Simonnot, M.-O., Faure, P. et Sardin, M. (2017). Evidence of colloidal transport of PAHs during column experiments run with contaminated soil samples. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(10), 9220-9228. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8586-4>
- Benhabib, K., Simonnot, M.-O. et Sardin, M. (2006). PAHs and Organic Matter Partitioning and Mass Transfer from Coal Tar Particles to Water. *Environmental Science & Technology*, 40(19), 6038-6043. <https://doi.org/10.1021/es0600431>
- Bergaya, F., Theng, B. et Lagaly, G. (2006). Chapter 7 Modified Clays and Clay Minerals. *Handbook of Clay Science*, 1. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01007-X](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01007-X)
- Besse-Deleaval, J. (2013). *Dynamique des micro-polluants semi-volatils: transferts à l'interface sol-air* [Thèse de doctorat, Université de Grenoble]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00976002>
- Biache, C., Ghislain, T., Faure, P. et Mansuy-Huault, L. (2011). Low temperature oxidation of a coking plant soil organic matter and its major constituents: An experimental approach to simulate a long term evolution. *Journal of Hazardous Materials*, 188(1-3), 221-230. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.102>
- Biache, C., Ouali, S., Cébron, A., Lorgeoux, C., Colombano, S. et Faure, P. (2017). Bioremediation of PAH-contaminated soils: Consequences on formation and degradation of polar-polycyclic aromatic compounds and microbial community abundance. *Journal of Hazardous Materials*, 329, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.01.026>
- Bianco, F., Race, M., Papirio, S., Oleszczuk, P. et Esposito, G. (2021). The addition of biochar as a sustainable strategy for the remediation of PAH-contaminated sediments. *Chemosphere*, 263, 128274. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128274>
- Bisson, M., Granier, E. et Michel, J. (2019). What is the risk of drinking water downstream from sites polluted with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)? Comparative toxicity of oxygenated polycyclic aromatic compounds (O-PACs) to associated PAHs. Dans 55. *Congress of the European Societies of Toxicology (EUROTOX 2019)* (vol. 314, p. S255-S256). <https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-03237784>
- Björklund, K. et Li, L. Y. (2017). Adsorption of organic stormwater pollutants onto activated carbon from sewage sludge. *Journal of Environmental Management*, 197, 490-497. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.011>

- Bleeker, E. A. J., Wiegman, S., de Voogt, P., Kraak, M., Leslie, H. A., de Haas, E. et Admiraal, W. (2002). Toxicity of azaarenes. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 173, 39-83.
- Bogan, B. W., Trbovic, V. et Paterek, J. R. (2003). Inclusion of vegetable oils in Fenton's chemistry for remediation of PAH-contaminated soils. *Chemosphere*, 50(1), 15-21. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00490-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00490-3)
- Bolton, J. L., Trush, M. A., Penning, T. M., Dryhurst, G. et Monks, T. J. (2000). Role of Quinones in Toxicology. *Chemical Research in Toxicology*, 13(3), 135-160. <https://doi.org/10.1021/tx9902082>
- Boulangé, M. (2017). *Mobilisation et transfert des composés aromatiques polycycliques (HAP et CAP polaires) dans les sols historiquement contaminés par des goudrons de houille : expérimentations au laboratoire et in situ* [Thèse de doctorat, Université de Lorraine]. <http://www.theses.fr/2017LORR0138>
- Bourg, I. et Sposito, G. (2011). Ion exchange phenomena. Dans *Handbook of Soil Sciences, Properties and Processes*.
- Bradley, R. H., Sutherland, I. et Sheng, E. (1996). Carbon Surface: Area, Porosity, Chemistry, and Energy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179(2), 561-569. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0250>
- Brändli, R. C., Hartnik, T., Henriksen, T. et Cornelissen, G. (2008). Sorption of native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) to black carbon and amended activated carbon in soil. *Chemosphere*, 73(11), 1805-1810. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.08.034>
- BRGM. (2008). *Guide sur le comportement des polluants dans le sol et les nappes-Applications dans un contexte de gestion des impacts sur les eaux souterraines*. <http://ssp-infoterre.brgm.fr/sites/default/files/upload/documents/doc300comportementpolluants.pdf>
- BRGM. (2010). *Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices* (BRGM RP-58609-FR-V1.0). BRGM. <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-58609-FR.pdf>
- Burczynski, M. E., Lin, H.-K. et Penning, T. M. (1999). Isoform-specific Induction of a Human Aldo-Keto Reductase by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Electrophiles, and Oxidative Stress: Implications for the Alternative Pathway of PAH Activation Catalyzed by Human Dihydrodiol Dehydrogenase. *Cancer Research*, 59(3), 607-614.
- Calvet, R. (1989). Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives*, 83, 145-177.
- Calvet, R., Barriuso, E., Bedos, C., Benoit, P., Charnay, M.-P. et Coquet, Y. (2005). *Les pesticides dans les sols. Conséquences agronomiques et environnementales* (p. 637 p.). France Agricole. <https://hal.inrae.fr/hal-02834096>
- Cao, J., Guo, H., Zhu, H. M., Jiang, L. et Yang, H. (2008). Effects of SOM, surfactant and pH on the sorption-desorption and mobility of prometryne in soils. *Chemosphere*, 70(11), 2127-2134. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.08.062>
- Cappuyns, V. et Rudy, S. (2008). The Use of Leaching Tests to Study the Potential Mobilization of Heavy Metals from Soils and Sediments: A Comparison. *Water, Air, and Soil Pollution*, 191, 95-111. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9609-4>

- Carmichael, L. M., Christman, R. F. et Pfaender, F. K. (1997). Desorption and Mineralization Kinetics of Phenanthrene and Chrysene in Contaminated Soils. *Environmental Science & Technology*, 31(1), 126-132. <https://doi.org/10.1021/es9602105>
- Carter, C. W. et Suffet, I. H. (1983). Interactions Between Dissolved Humic and Fulvic Acids and Pollutants in Aquatic Environments. Dans R. L. Swann et A. Eschenroeder (dir.), *Fate of Chemicals in the Environment* (vol. 225, p. 215-229). AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. <https://doi.org/10.1021/bk-1983-0225.ch011>
- Cazaunau, M. (2009). *Oxydation atmosphérique hétérogène de HAP et de PBDE: cinétique, produits et génotoxicité* [Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I].
- Cébron, A., Faure, P., Lorgeoux, C., Ouvrard, S. et Leyval, C. (2013). Experimental increase in availability of a PAH complex organic contamination from an aged contaminated soil: Consequences on biodegradation. *Environmental Pollution*, 177, 98-105. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.01.043>
- Celis, R., De Jonge, H., De Jonge, L. W., Real, M., Hermosín, M. C. et Cornejo, J. (2006a). The role of mineral and organic components in phenanthrene and dibenzofuran sorption by soil: The role of soil constituents in the sorption of HOCs. *European Journal of Soil Science*, 57(3), 308-319. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2005.00740.x>
- Celis, R., Real, M., Hermosín, M. C. et Cornejo, J. (2006b). Desorption, Persistence, and Leaching of Dibenzofuran in European Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 70(4), 1310-1317. <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0304>
- Chang, C.-F., Chang, C.-Y., Chen, K.-H., Tsai, W.-T., Shie, J.-L. et Chen, Y.-H. (2004). Adsorption of naphthalene on zeolite from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1), 29-34. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.022>
- Changchaivong, S. et Khaodhiar, S. (2009). Adsorption of naphthalene and phenanthrene on dodecylpyridinium-modified bentonite. *Applied Clay Science*, 43(3), 317-321. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.09.012>
- Chaoui, H. I., Zibilske, L. M. et Ohno, T. (2003). Effects of earthworm casts and compost on soil microbial activity and plant nutrient availability. *Soil Biology and Biochemistry*, 35(2), 295-302. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(02\)00279-1](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(02)00279-1)
- Chen, B., Zhou, D. et Zhu, L. (2008). Transitional Adsorption and Partition of Nonpolar and Polar Aromatic Contaminants by Biochars of Pine Needles with Different Pyrolytic Temperatures. *Environmental Science & Technology*, 42(14), 5137-5143. <https://doi.org/10.1021/es8002684>
- Chen, H., Chen, S., Quan, X. et Zhao, Y.-Z. (2007). Effects of solid to solution ratio on sorption of dissolved petroleum hydrocarbons to soils. *Huan Jing Ke Xue*, 28(6), 1295-1299.
- Chen, W., Wang, H., Gao, Q., Chen, Y., Li, S., Yang, Y., Werner, D., Tao, S. et Wang, X. (2017). Association of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons with humic acid and humin fractions in a peat soil and implications for their long-term retention. *Environmental Pollution*, 230, 882-890. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.038>
- Chen, Y., Zhao, R., Xue, J. et Li, J. (2013). Generation and distribution of PAHs in the process of medical waste incineration. *Waste Management*, 33(5), 1165-1173. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.011>

- Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C. et Liu, Y. (2016). Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal*, 284, 582-598. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001>
- Chibwe, L., Davie-Martin, C. L., Aitken, M. D., Hoh, E. et Massey Simonich, S. L. (2017). Identification of polar transformation products and high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soil following bioremediation. *Science of The Total Environment*, 599-600, 1099-1107. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.190>
- Chibwe, L., Geier, M. C., Nakamura, J., Tanguay, R. L., Aitken, M. D. et Simonich, S. L. M. (2015). Aerobic Bioremediation of PAH Contaminated Soil Results in Increased Genotoxicity and Developmental Toxicity. *Environmental Science & Technology*, 49(23), 13889-13898. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00499>
- Chiou, C. T., McGroddy, S. E. et Kile, D. E. (1998). Partition Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Soils and Sediments. *Environmental Science & Technology*, 32(2), 264-269. <https://doi.org/10.1021/es970614c>
- Choi, Y., Cho, Y.-M., Gala, W. R. et Luthy, R. G. (2013). Measurement and Modeling of Activated Carbon Performance for the Sequestration of Parent- and Alkylated-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Petroleum-Impacted Sediments. *Environmental Science & Technology*, 47(2), 1024-1032. <https://doi.org/10.1021/es303770c>
- Christ, M. et David, M. B. (1994). Fractionation of dissolved organic carbon in soil water: Effects of extraction and storage methods. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 25(19-20), 3305-3319. <https://doi.org/10.1080/00103629409369266>
- CITEPA. (2019). *Gaz à effet de serre et polluants atmosphériques - Bilan des émissions en France de 1990 à 2017*. https://www.citepa.org/images/III-1_Rapports_Inventaires/SECTEN/rapport/Citepa_Secten-2019_13_ML.pdf
- Clergé, A., Le Goff, J., Lopez, C., Ledauphin, J. et Delépée, R. (2019). Oxy-PAHs: occurrence in the environment and potential genotoxic/mutagenic risk assessment for human health. *Critical Reviews in Toxicology*, 49(4), 302-328. <https://doi.org/10.1080/10408444.2019.1605333>
- Cochran, R. E., Dongari, N., Jeong, H., Beránek, J., Haddadi, S., Shipp, J. et Kubátová, A. (2012). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxy-, nitro-, and hydroxy-oxidation products. *Analytica Chimica Acta*, 740, 93-103. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.050>
- Coelho, C. (2009). *Fluorescence et propriétés photochimiques des matières organiques naturelles* [Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00724606>
- Collin, F. (2000). *Pollution localisée des sols et sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés* (44). Académie des sciences. <https://www.lavoisier.fr/livre/environnement/pollution-localisee-des-sols-et-sous-sols-par-les-hydrocarbures-et-par-les-solvants-chlores-rapport-de-l-academie-des-sciences-n-44/academie-des-sciences/descriptif-9782743003722>

- Connaughton, D. F., Stedinger, J. R., Lion, L. W. et Shuler, M. L. (1993). Description of time-varying desorption kinetics: release of naphthalene from contaminated soils. *Environmental Science & Technology*, 27(12), 2397-2403. <https://doi.org/10.1021/es00048a013>
- Conte, P., Agretto, A., Spaccini, R. et Piccolo, A. (2005). Soil remediation: humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils. *Environmental Pollution*, 135(3), 515-522. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.10.006>
- Convention de Stockholm. (2001). *Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (POP)*. Récupéré le 16 septembre 2021 de <http://www.pops.int/SearchResults/tabid/37/Default.aspx?Search=stockholm+convention+POP>
- Cornelissen, G. et Gustafsson, Ö. (2006). Effects of added PAHs and precipitated humic acid coatings on phenanthrene sorption to environmental Black carbon. *Environmental Pollution*, 141(3), 526-531. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.08.053>
- Crampon, M. (2015). *Influence des facteurs biogéochimiques et de l'ajout de biosurfactant sur la biodégradation des HAP dans des sols contaminés de manière diffuse* [Thèse de doctorat, Université de Rouen].
- Cunha, V., Vogs, C., Le Bihanic, F. et Dreij, K. (2020). Mixture effects of oxygenated PAHs and benzo[a]pyrene on cardiovascular development and function in zebrafish embryos. *Environment International*, 143, 105913. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105913>
- Cuypers, C., Grotenhuis, T., Nierop, K. G. J., Franco, E. M., de Jager, A. et Rulkens, W. (2002). Amorphous and condensed organic matter domains: the effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter. *Chemosphere*, 48(9), 919-931. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00123-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00123-6)
- Dai, W.-J., Wu, P., Liu, D., Hu, J., Cao, Y., Liu, T.-Z., Okoli, C. P., Wang, B. et Li, L. (2020). Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from aqueous solution by Organic Montmorillonite Sodium Alginate Nanocomposites. *Chemosphere*, 251, 126074. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126074>
- Danckwerts, P. V. (1953). Continuous flow systems: Distribution of residence times. *Chemical Engineering Science*, 2(1), 1-13. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(53\)80001-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(53)80001-1)
- Dasgupta, S., Cao, A., Mauer, B., Yan, B., Uno, S. et McElroy, A. (2014). Genotoxicity of oxy-PAHs to Japanese medaka (*Oryzias latipes*) embryos assessed using the comet assay. *Environmental Science and Pollution Research International*, 21(24), 13867-13876. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2586-4>
- Delle Site, A. (2001). Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 30(1), 187-439. <https://doi.org/10.1063/1.1347984>
- Derudi, M., Venturini, G., Lombardi, G., Nano, G. et Rota, R. (2007). Biodegradation combined with ozone for the remediation of contaminated soils. *European Journal of Soil Biology*, 43(5-6), 297-303. <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2007.03.001>
- Di Gennaro, P., Franzetti, A., Bestetti, G., Lasagni, M., Pitea, D. et Collina, E. (2008). Slurry phase bioremediation of PAHs in industrial landfill samples at laboratory scale. *Waste Management*, 28(8), 1338-1345. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.06.021>

- Dontot, L. (2014). *Propriétés structurales et spectroscopiques des agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques* [Thèse de doctorat, Université de Toulouse III].
- Dowaidar, A. M., El-Shahawi, M. S. et Ashour, I. (2007). Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons onto Activated Carbon from Non-Aqueous Media: 1. The Influence of the Organic Solvent Polarity. *Separation Science and Technology*, 42(16), 3609-3622. <https://doi.org/10.1080/01496390701626537>
- Dreij, K., Seidel, A. et Jernström, B. (2005). Differential Removal of DNA Adducts Derived from anti-Diol Epoxides of Dibenzo[a,l]pyrene and Benzo[a]pyrene in Human Cells. *Chemical Research in Toxicology*, 18(4), 655-664. <https://doi.org/10.1021/tx0497090>
- Du, W., Chen, Y., Shen, G., Wang, W., Zhuo, S., Huang, Y., Pan, X. et Tao, S. (2018). Winter air pollution by and inhalation exposure to nitrated and oxygenated PAHs in rural Shanxi, north China. *Atmospheric Environment*, 187, 210-217. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.06.004>
- Duan, L., Naidu, R., Thavamani, P., Meaklim, J. et Megharaj, M. (2015). Managing long-term polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soils: a risk-based approach. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(12), 8927-8941. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2270-0>
- Durant, J. L., Busby, W. F., Lafleur, A. L., Penman, B. W. et Crespi, C. L. (1996). Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 371(3), 123-157. [https://doi.org/10.1016/S0165-1218\(96\)90103-2](https://doi.org/10.1016/S0165-1218(96)90103-2)
- Durjava, M. K., ter Laak, T. L., Hermens, J. L. M. et Struijs, J. (2007). Distribution of PAHs and PCBs to dissolved organic matter: High distribution coefficients with consequences for environmental fate modeling. *Chemosphere*, 67(5), 990-997. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.059>
- ECHA. *Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006 (Text with EEA relevance)*. OJ L c. 32008R1272 CONSIL, EP. <http://data.europa.eu/eli/reg/2008/1272/oj/eng>
- El Khames Saad, M., Khiari, R., Elaloui, E. et Moussaoui, Y. (2014). Adsorption of anthracene using activated carbon and *Posidonia oceanica*. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(1), 109-113. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.11.002>
- Elie, M. R., Choi, J., Nkrumah-Elie, Y. M., Gonnerman, G. D., Stevens, J. F. et Tanguay, R. L. (2015). Metabolomic analysis to define and compare the effects of PAHs and oxygenated PAHs in developing zebrafish. *Environmental Research*, 140, 502-510. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.05.009>
- Elie, M. R., Williamson, R. E., Clausen, C. A. et Yestrebsky, C. L. (2014). Application of a magnesium/co-solvent system for the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in a spiked soil. *Chemosphere*, 117, 793-800. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.042>

- El-Nahhal, Y. Z. et Safi, J. M. (2004). Adsorption of phenanthrene on organoclays from distilled and saline water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269(2), 265-273. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00607-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00607-6)
- El-Sheikh, A. H., Newman, A. P., Al-Daffae, H., Phull, S., Cresswell, N. et York, S. (2004). Deposition of anatase on the surface of activated carbon. *Surface and Coatings Technology*, 187(2-3), 284-292. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.03.012>
- Enell, A., Lundstedt, S., Arp, H. P. H., Josefsson, S., Cornelissen, G., Wik, O. et Berggren Kleja, D. (2016). Combining Leaching and Passive Sampling To Measure the Mobility and Distribution between Porewater, DOC, and Colloids of Native Oxy-PAHs, N-PACs, and PAHs in Historically Contaminated Soil. *Environmental Science & Technology*, 50(21), 11797-11805. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02774>
- EPA, S. N. (2014). *Best Practice Note: Landfarming* (EPA 2014/0323). Environment Protection Authority. <https://www.epa.nsw.gov.au/-/media/epa/corporate-site/resources/clm/140323landfarmbpn.pdf>
- Freundlich, H. (1907). Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57U(1), 385-470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
- Freundlich, H. (1909). *Kapillarchemie: eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete*. Akademische verlagsgesellschaft m.b.h. https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Kapillarchemie&author=Freundlich%2C+Herbert&publication_year=1909
- Funada, M., Nakano, T. et Moriwaki, H. (2018). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil using a composite material containing iron and activated carbon in the freeze-dried calcium alginate matrix: Novel soil cleanup technique. *Journal of Hazardous Materials*, 351, 232-239. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.02.054>
- Gabriel, U., Gaudet, J.-P., Spadini, L. et Charlet, L. (1998). Reactive transport of uranyl in a goethite column: an experimental and modelling study. *Chemical Geology*, 151(1), 107-128. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00074-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00074-6)
- Gan, S., Lau, E. V. et Ng, H. K. (2009). Remediation of Soils Contaminated with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Journal of hazardous materials*, 172, 532-49. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.118>
- Gao, Y., Xiong, W., Ling, W., Wang, X. et Li, Q. (2007). Impact of exotic and inherent dissolved organic matter on sorption of phenanthrene by soils. *Journal of Hazardous Materials*, 140(1), 138-144. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.053>
- Ghosal, D., Ghosh, S., Dutta, T. K. et Ahn, Y. (2016). Current State of Knowledge in Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A Review. *Frontiers in Microbiology*, 7. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01369>
- Giblin, A. E., Weston, N. B., Banta, G. T., Tucker, J. et Hopkinson, C. S. (2010). The Effects of Salinity on Nitrogen Losses from an Oligohaline Estuarine Sediment. *Estuaries and Coasts*, 33(5), 1054-1068. <https://doi.org/10.1007/s12237-010-9280-7>
- Giles, C. H., Smith, D. et Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755-765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)

- Gómez, J., Alcántara, M. T., Pazos, M. et Sanromán, M. A. (2009). A two-stage process using electrokinetic remediation and electrochemical degradation for treating benzo[a]pyrene spiked kaolin. *Chemosphere*, 74(11), 1516-1521. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.019>
- Gomez-Eyles, J. L., Sizmur, T., Collins, C. D. et Hodson, M. E. (2011). Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements. *Environmental Pollution*, 159(2), 616-622. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.09.037>
- Gomez-Eyles, J. L., Yupanqui, C., Beckingham, B., Riedel, G., Gilmour, C. et Ghosh, U. (2013). Evaluation of Biochars and Activated Carbons for In Situ Remediation Of Sediments Impacted With Organics, Mercury, And Methylmercury. *Environmental Science & Technology*, 47(23), 13721-13729. <https://doi.org/10.1021/es403712q>
- Gong, Z., Alef, K., Wilke, B.-M. et Li, P. (2005). Dissolution and removal of PAHs from a contaminated soil using sunflower oil. *Chemosphere*, 58(3), 291-298. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.07.035>
- Gong, Z., Wang, X., Tu, Y., Wu, J., Sun, Y. et Li, P. (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbon removal from contaminated soils using fatty acid methyl esters. *Chemosphere*, 79(2), 138-143. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.01.037>
- Gong, Z., Wilke, B.-M., Alef, K., Li, P. et Zhou, Q. (2006). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from manufactured gas plant-contaminated soils using sunflower oil: Laboratory column experiments. *Chemosphere*, 62(5), 780-787. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.078>
- González-Santamaría, D. E., López, E., Ruiz, A., Fernández, R., Ortega, A. et Cuevas, J. (2017). Adsorption of phenanthrene by stevensite and sepiolite. *Clay Minerals*, 52(3), 341-350. <https://doi.org/10.1180/claymin.2017.052.3.05>
- Gourdon, R. (1997). *Etude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les sols. Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques* (RECORD 94-0404/3A) [Rapport d'étude]. RERCOR - CNRS.
- Groisman, L. (2004). Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and short-chain organoclays. *Applied Clay Science*, 24(3-4), 159-166. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.02.001>
- Grolimund, D., Borkovec, M., Federer, P. et Sticher, H. (1995). Measurement of sorption isotherms with flow-through reactors. *Environmental Science & Technology*, 29(9), 2317-2321. <https://doi.org/10.1021/es00009a025>
- Guerin, T. F. (2000). The differential removal of aged polycyclic aromatic hydrocarbons from soil during bioremediation. *Environmental Science and Pollution Research*, 7(1), 19-26. <https://doi.org/10.1065/espr199910.004>
- Gujisaité, V. (2008). *Transport réactif en milieux poreux non saturés* [Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine]. <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752999>
- Guo, X., Luo, L., Ma, Y. et Zhang, S. (2010). Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on particulate organic matters. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1), 130-136. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.065>

- Gupta, H. (2015). Removal of Phenanthrene from Water Using Activated Carbon Developed from Orange Rind. *International Journal of Scientific Research in Environmental Sciences*, 3(7), 248-255. <https://doi.org/10.12983/ijres-2015-p0248-0255>
- Haapea, P. et Tuhkanen, T. (2006). Integrated treatment of PAH contaminated soil by soil washing, ozonation and biological treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), 244-250. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.033>
- Haftka, J. J. H., Parsons, J. R., Govers, H. A. J. et Ortega-Calvo, J.-J. (2008). Enhanced kinetics of solid-phase microextraction and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of dissolved organic matter. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(7), 1526-1532. <https://doi.org/10.1897/07-544.1>
- Hale, Sarah E., Hanley, K., Lehmann, J., Zimmerman, Andrew R. et Cornelissen, G. (2011). Effects of Chemical, Biological, and Physical Aging As Well As Soil Addition on the Sorption of Pyrene to Activated Carbon and Biochar. *Environmental Science & Technology*, 45(24), 10445-10453. <https://doi.org/10.1021/es202970x>
- Haleyur, N., Shahsavari, E., Taha, M., Khudur, L. S., Koshlaf, E., Osborn, A. M. et Ball, A. S. (2018). Assessing the degradation efficacy of native PAH-degrading bacteria from aged, weathered soils in an Australian former gasworks site. *Geoderma*, 321, 110-117. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.02.004>
- Hameed, B. H., Din, A. T. M. et Ahmad, A. L. (2007). Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 819-825. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.049>
- Hansen, L. D., Nestler, C., Ringelberg, D. et Bajpai, R. (2004). Extended bioremediation of PAH/PCP contaminated soils from the POPILE wood treatment facility. *Chemosphere*, 54(10), 1481-1493. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.09.046>
- Hansson, K., Kleja, D. B., Kalbitz, K. et Larsson, H. (2010). Amounts of carbon mineralised and leached as DOC during decomposition of Norway spruce needles and fine roots. *Soil Biology and Biochemistry*, 42(2), 178-185. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2009.10.013>
- Haritash, A. K. et Kaushik, C. P. (2009). Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.137>
- Hatzinger, P. B. et Alexander, Martin. (1995). Effect of Aging of Chemicals in Soil on Their Biodegradability and Extractability. *Environmental Science & Technology*, 29(2), 537-545. <https://doi.org/10.1021/es00002a033>
- He, Y., Yediler, A., Sun, T. et Kettrup, A. (1995). Adsorption of fluoranthene on soil and lava: Effects of the organic carbon contents of adsorbents and temperature. *Chemosphere*, 30(1), 141-150. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)00396-C](https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)00396-C)
- Hedayati, M. S. et Li, L. Y. (2020). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous media using modified clinoptilolite. *Journal of Environmental Management*, 273, 111113. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111113>
- Hegeman, W. J. M., Van Der Weijden, C. H. et Loch, J. P. Gustav. (1995). Sorption of Benzo[a]pyrene and Phenanthrene on Suspended Harbor Sediment as a Function of Suspended Sediment Concentration and Salinity: A Laboratory Study Using the Cosolvent Partition Coefficient.

Environmental Science & Technology, 29(2), 363-371.
<https://doi.org/10.1021/es00002a012>

- Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I. et Sillanpää, M. (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(2), 393-415. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>
- Hesbach, P., Burgers, C., Greiner, A., Hassett, D. J., Heebink, L. V., Beck, M., Eick, M. et Daniels, W. L. (2005). *Inter-laboratory Comparison of Leaching Methods*, 27.
- Hiller, E., Jurkovič, L. et Bartal, M. (2008). Effect of temperature on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and sediment. *Soil and Water Research*, 3(No. 4), 231-240. <https://doi.org/10.17221/28/2008-SWR>
- Ho, Y. S. et McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Holtzapple, M. T., Torget (auth.), R., Davison, B. H., Wyman, C. E. et Finkelstein (eds.), M. (1997). *Biotechnology for Fuels and Chemicals: Proceedings of the Eighteenth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals Held May 5-9, 1996, at Gatlinburg, Tennessee* (1^{re} éd.). Humana Press. <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=559ab9e0135e64d338708842e60f6b0a>
- Hu, J., Nakamura, J., Richardson, S. D. et Aitken, M. D. (2012). Evaluating the effects of bioremediation on genotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soil using genetically engineered, higher eukaryotic cell lines. *Environmental Science & Technology*, 46(8), 4607-4613. <https://doi.org/10.1021/es300020e>
- Hu, X., Liu, J., Mayer, P. et Jiang, G. (2008). Impacts of some environmentally relevant parameters on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to aqueous suspensions of fullerene. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(9), 1868-1874.
- Huang, F.-C., Lee, C.-K., Han, Y.-L., Chao, W.-C. et Chao, H.-P. (2014). Preparation of activated carbon using micro-nano carbon spheres through chemical activation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(5), 2805-2812. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.08.004>
- Huang, W., Peng, P., Yu, Z. et Fu, J. (2003). Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry*, 18(7), 955-972. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00205-6](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00205-6)
- Huang, W. et Weber, W. J. (1997). A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 10. Relationships between Desorption, Hysteresis, and the Chemical Characteristics of Organic Domains. *Environmental Science & Technology*, 31(9), 2562-2569. <https://doi.org/10.1021/es960995e>
- Huang, W., Yu, H. et Weber, W. J. (1998). Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments: 1. A comparative analysis of experimental protocols. *Journal of Contaminant Hydrology*, 31(1), 129-148. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(97\)00056-9](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(97)00056-9)
- Huang, X.-D., El-Alawi, Y., Penrose, D. M., Glick, B. R. et Greenberg, B. M. (2004a). A multi-process phytoremediation system for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from

- contaminated soils. *Environmental Pollution*, 130(3), 465-476. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.09.031>
- Huang, X.-D., El-Alawi, Y., Penrose, D. M., Glick, B. R. et Greenberg, B. M. (2004b). Responses of three grass species to creosote during phytoremediation. *Environmental Pollution*, 130(3), 453-463. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.12.018>
- Hwang, S., Ramirez, N., Cutright, T. J. et Ju, L.-K. (2003). The Role of Soil Properties in Pyrene Sorption and Desorption. *Water, Air, and Soil Pollution*, 143(1), 65-80. <https://doi.org/10.1023/A:1022863015709>
- IARC. (2010). Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. *Iarc Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, 92, 1-853.
- IARC. (2013). *Some Chemicals Present in Industrial and Consumer Products, Food and Drinking-Water*. International Agency for Research on Cancer. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK373192/>
- Idowu, O., Semple, K. T., Ramadass, K., O'Connor, W., Hansbro, P. et Thavamani, P. (2019). Beyond the obvious: Environmental health implications of polar polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environment International*, 123, 543-557. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.051>
- Idowu, O., Semple, K. T., Ramadass, K., O'Connor, W., Hansbro, P. et Thavamani, P. (2020). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their polar derivatives in soils of an industrial heritage city of Australia. *Science of The Total Environment*, 699, 134303. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134303>
- INERIS. (2018). *Emission et transfert de CAP-O (composés aromatiques polycycliques oxygénés) dans les sols et les eaux souterraines. Premiers résultats de recherche* (DRC-18-173310-01653A). Institut national de l'environnement industriel et des risques.
- INERIS. (2019, mai). *Choix de valeur toxicologique de référence - Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)* (DRC-20-180728-00256A). Institut national de l'environnement industriel et des risques.
- Islam, M. N., Jo, Y.-T. et Park, J.-H. (2012). Remediation of PAHs contaminated soil by extraction using subcritical water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(5), 1689-1693. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.03.013>
- Isosaari, P., Piskonen, R., Ojala, P., Voipio, S., Eilola, K., Lehmus, E. et Itävaara, M. (2007). Integration of electrokinetics and chemical oxidation for the remediation of creosote-contaminated clay. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1-2), 538-548. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.068>
- Javier Rivas, F., García de la Calle, R., Álvarez, P. et Acedo, B. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons sorption on soils: Some anomalous isotherms. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2), 375-383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.083>
- Jinyan, L. (2005). *Etude comparative sur les charbons actifs*. ENGREF Centre de Montpellier.
- Johansen, S. S., Hansen, A. B., Mosbæk, H. et Arvin, E. (1997). Identification of Heteroaromatic and other Organic Compounds in Ground Water at Creosote-Contaminated Sites in Denmark. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 17(2), 106-115. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.1997.tb01283.x>

- Jonker, M. T. O., van der Heijden, S. A., Kreitinger, J. P. et Hawthorne, S. B. (2007). Predicting PAH Bioaccumulation and Toxicity in Earthworms Exposed to Manufactured Gas Plant Soils with Solid-Phase Microextraction. *Environmental Science & Technology*, 41(21), 7472-7478. <https://doi.org/10.1021/es070404s>
- Jouannin, F. (2004). *Etude de la mobilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) contenus dans un sol industriel pollué.*
- Kah, M., Sigmund, G., Chavez, P. L. M., Bielská, L. et Hofmann, T. (2018). Sorption to soil, biochar and compost: is prediction to multicomponent mixtures possible based on single sorbent measurements? *PeerJ*, 6, e4996. <https://doi.org/10.7717/peerj.4996>
- Kaiser, K. et Kalbitz, K. (2012). Cycling downwards – dissolved organic matter in soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 52, 29-32. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2012.04.002>
- Kaiser, K. et Zech, W. (1998). Rates of dissolved organic matter release and sorption in forest soils. *Soil Science*, 163(9), 714-725.
- Kalbe, U., Berger, W., Eckardt, J. et Simon, F.-G. (2008). Evaluation of leaching and extraction procedures for soil and waste. *Waste Management*, 28(6), 1027-1038. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.03.008>
- Karapanagioti, H. K., Kleinedam, S., Sabatini, D. A., Grathwohl, P. et Ligouis, B. (2000). Impacts of Heterogeneous Organic Matter on Phenanthrene Sorption: Equilibrium and Kinetic Studies with Aquifer Material. *Environmental Science & Technology*, 34(3), 406-414. <https://doi.org/10.1021/es9902219>
- Karickhoff, S. W. (1981). Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, 10(8), 833-846. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(81\)90083-7](https://doi.org/10.1016/0045-6535(81)90083-7)
- Karickhoff, S. W., Brown, D. S. et Scott, T. A. (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, 13(3), 241-248. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(79\)90201-X](https://doi.org/10.1016/0043-1354(79)90201-X)
- Kaya, E. M. Ö., Özcan, A. S., Gök, Ö. et Özcan, A. (2013). Adsorption kinetics and isotherm parameters of naphthalene onto natural- and chemically modified bentonite from aqueous solutions. *Adsorption*, 19(2), 879-888. <https://doi.org/10.1007/s10450-013-9542-3>
- Keith, L. H. (2015). The Source of U.S. EPA's Sixteen PAH Priority Pollutants. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 35(2-4), 147-160. <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.892886>
- Keith, L. et Telliard, W. (1979). ES&T Special Report: Priority pollutants: I-a perspective view. *Environmental Science & Technology*, 13(4), 416-423. <https://doi.org/10.1021/es60152a601>
- Keyte, I. J., Harrison, R. M. et Lammel, G. (2013). Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons – a review. *Chemical Society Reviews*, 42(24), 9333. <https://doi.org/10.1039/c3cs60147a>
- Khodadoust, A. P., Bagchi, R., Suidan, M. T., Brenner, R. C. et Sellers, N. G. (2000). Removal of PAHs from highly contaminated soils found at prior manufactured gas operations. *Journal of Hazardous Materials*, 80(1-3), 159-174. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00286-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00286-7)

- Kile, D. E., Chiou, C. T., Zhou, Huaidong, Li, Hui. et Xu, Ouyong. (1995). Partition of Nonpolar Organic Pollutants from Water to Soil and Sediment Organic Matters. *Environmental Science & Technology*, 29(5), 1401-1406. <https://doi.org/10.1021/es00005a037>
- Killian, P. F., Bruell, C. J., Liang, C. et Marley, M. C. (2007). Iron (II) Activated Persulfate Oxidation of MGP Contaminated Soil. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 16(6), 523-537. <https://doi.org/10.1080/15320380701623206>
- Kim, A. G. (2003). *Leaching methods applied to the characterization of coal utilization by-products*. ORISE, National Energy Technology Laboratory, US Department of Energy.
- Kim, S.-S., Kim, J.-H. et Han, S.-J. (2005). Application of the electrokinetic-Fenton process for the remediation of kaolinite contaminated with phenanthrene. *Journal of Hazardous Materials*, 118(1), 121-131. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.10.005>
- Kotzias, D. et Brussol, C. (1999). Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air. *Fresenius Environmental Bulletin*, 8, 518-522.
- Kowanga, K. D., Gatebe, E., Mauti, G. O. et Mauti, E. M. (2016). Kinetic, sorption isotherms, pseudo-first-order model and pseudo-second-order model studies of Cu(II) and Pb(II) using defatted Moringa oleifera seed powder. *The Journal of Phytopharmacology*, 5(2), 71-78.
- Kreit, J.-F. (2019). Les notions de sols pollués et la décontamination des sols sur le plan technique. Dans CÉDRE (Centre d'étude du droit de l'environnement) et SERES (Séminaire de droit de l'urbanisme et de l'environnement) - UCL (dir.), *Sols contaminés, sols à décontaminer* (p. 7-33). Presses de l'Université Saint-Louis. <http://books.openedition.org/pusl/12701>
- Krüger, O., Kalbe, U., Meißner, K. et Sobottka, S. (2014). Sorption effects interfering with the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in aqueous samples. *Talanta*, 122, 151-156. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.01.038>
- Krzyszczak, A. et Czech, B. (2021). Occurrence and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons derivatives in environmental matrices. *Science of The Total Environment*, 788, 147738. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147738>
- Kundu, S. et Gupta, A. K. (2006). Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. *Chemical Engineering Journal*, 122(1), 93-106. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.06.002>
- Kuppusamy, S., Palanisami, T., Megharaj, M., Venkateswarlu, K. et Naidu, R. (2016a). In-Situ Remediation Approaches for the Management of Contaminated Sites: A Comprehensive Overview. Dans P. de Voogt (dir.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 236* (vol. 236, p. 1-115). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-20013-2_1
- Kuppusamy, S., Thavamani, P., Megharaj, M., Venkateswarlu, K., Lee, Y. B. et Naidu, R. (2016b). Pyrosequencing analysis of bacterial diversity in soils contaminated long-term with PAHs and heavy metals: Implications to bioremediation. *Journal of Hazardous Materials*, 317, 169-179. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.066>
- Kuppusamy, S., Thavamani, P., Venkateswarlu, K., Lee, Y. B., Naidu, R. et Megharaj, M. (2017). Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated

- soils: Technological constraints, emerging trends and future directions. *Chemosphere*, 168, 944-968. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.115>
- Lagergren, S. K. (1898). About the Theory of So-called Adsorption of Soluble Substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.
- Lakowicz, J. R. (dir.). (2006). *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (3^e éd.). Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>
- Lamichhane, S., Bal Krishna, K. C. et Sarukkalige, R. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review. *Chemosphere*, 148, 336-353. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.036>
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Larsson, M., Lam, M. M., van Hees, P., Giesy, J. P. et Engwall, M. (2018). Occurrence and leachability of polycyclic aromatic compounds in contaminated soils: Chemical and bioanalytical characterization. *Science of The Total Environment*, 622-623, 1476-1484. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.015>
- Layshock, J. A., Wilson, G. et Anderson, K. A. (2010). Ketone and quinone-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in mussel tissue, sediment, urban dust, and diesel particulate matrices. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(11), 2450-2460. <https://doi.org/10.1002/etc.301>
- Lee, P.-H., Ong, S. K., Golchin, J. et Nelson, G. L. (Sam). (2001). Use of solvents to enhance PAH biodegradation of coal tar-. *Water Research*, 35(16), 3941-3949. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00115-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00115-4)
- Lemaire, J. (2011). *Traitement par oxydation chimique de sols de friches industrielles contaminés par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques* [Thèse de doctorat, Université de Lorraine]. http://docnum.univ-lorraine.fr/public/INPL_2011_LEMAIRE_J.pdf
- Lemaire, J., Buès, M., Kabeche, T., Hanna, K. et Simonnot, M.-O. (2013). Oxidant selection to treat an aged PAH contaminated soil by in situ chemical oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 1261-1268. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.018>
- Lemić, J., Tomašević-Čanović, M., Adamović, M., Kovačević, D. et Milićević, S. (2007). Competitive adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on organo-zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 3(105), 317-323. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.04.014>
- Lemière, B., Seguin, J. J., Le Guern, C., Guyonnet, D. et Baranger, Ph. (2001, février). *Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes, Applications dans un contexte d'Evaluation Détaillée de Risques pour les ressources en eau.*
- Lemieux, C. L., Lambert, I. B., Lundstedt, S., Tysklind, M. et White, P. A. (2008). Mutagenic hazards of complex polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in contaminated soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(4), 978. <https://doi.org/10.1897/07-157.1>
- Leonardi, V., Šašek, V., Petruccioli, M., D'Annibale, A., Erbanová, P. et Cajthaml, T. (2007). Bioavailability modification and fungal biodegradation of PAHs in aged industrial soils.

International Biodeterioration & Biodegradation, 60(3), 165-170.
<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2007.02.004>

Lew, D. (2019, 19 septembre). *Introduction On Organic Pollutant - Organic Pollutants*. Dr. Darrin Lew. <https://www.drdarrinlew.us/organic-pollutants/introduction-1.html>

Lewis, Sr. et Richard, J. (1998). *Sax's Dangerous properties of industrial materials. Ninth edition* (9^e éd.). Wiley-Interscience.

Li An, Cheung Kent A. et Reddy Krishna R. (2000). Cosolvent-Enhanced Electrokinetic Remediation of Soils Contaminated with Phenanthrene. *Journal of Environmental Engineering*, 126(6), 527-533. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2000\)126:6\(527\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2000)126:6(527))

Li, F., Chen, J., Hu, X., He, F., Bean, E., Tsang, D. C. W., Ok, Y. S. et Gao, B. (2020a). Applications of carbonaceous adsorbents in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated sediments: A review. *Journal of Cleaner Production*, 255, 120263. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120263>

Li, F., Zhang, Y., Wang, S., Li, G., Yue, X., Zhong, D., Chen, C. et Shen, K. (2020b). Insight into ex-situ thermal desorption of soils contaminated with petroleum via carbon number-based fraction approach. *Chemical Engineering Journal*, 385, 123946. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123946>

Li, H., Qu, R., Li, C., Guo, W., Han, X., He, F., Ma, Y. et Xing, B. (2014). Selective removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil washing effluents using biochars produced at different pyrolytic temperatures. *Bioresource Technology*, 163, 193-198. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.042>

Li, N., Cheng, W.-Y. et Pan, Y.-Z. (2017a). Adsorption of Naphthalene on Modified Zeolite from Aqueous Solution. *Journal of Environmental Protection*, 08(04), 416-425. <https://doi.org/10.4236/jep.2017.84030>

Li, X., Li, P., Lin, X., Zhang, C., Li, Q. et Gong, Z. (2008). Biodegradation of aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by microbial consortia in soil and slurry phases. *Journal of Hazardous Materials*, 150(1), 21-26. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.040>

Li, Y., Li, L. et Yu, J. (2017b). Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry. *Chem*, 3(6), 928-949. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.10.009>

Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V. et Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22(2), 249-275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>

Lin, D. et Xing, B. (2008). Adsorption of Phenolic Compounds by Carbon Nanotubes: Role of Aromaticity and Substitution of Hydroxyl Groups. *Environmental Science & Technology*, 42(19), 7254-7259. <https://doi.org/10.1021/es801297u>

Liu, J., Chen, J., Jiang, L. et Yin, X. (2014). Adsorption of mixed polycyclic aromatic hydrocarbons in surfactant solutions by activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2), 616-623. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.05.024>

Liu, Q., Xu, X., Lin, L., Yang, G. et Wang, D. (2021). Occurrence, health risk assessment and regional impact of parent, halogenated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in tap

- water. *Journal of Hazardous Materials*, 413, 125360.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125360>
- Liu, Y., Gao, P., Su, J., da Silva, E. B., de Oliveira, L. M., Townsend, T., Xiang, P. et Ma, L. Q. (2019). PAHs in urban soils of two Florida cities: Background concentrations, distribution, and sources. *Chemosphere*, 214, 220-227.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.119>
- LOI n° 2014-366 du 24 mars 2014 pour l'accès au logement et un urbanisme rénové (1). 2014-366.
- Louchouart, P., Seward, S. M., Cornelissen, G., Arp, H. P. H., Yeager, K. M., Brinkmeyer, R. et Santschi, P. H. (2018). Limited mobility of dioxins near San Jacinto super fund site (waste pit) in the Houston Ship Channel, Texas due to strong sediment sorption. *Environmental Pollution*, 238, 988-998. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.003>
- Lüers, F. et ten Hulscher, Th. E. M. (1996). Temperature effect on the partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons between natural organic carbon and water. *Chemosphere*, 33(4), 643-657. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00217-2](https://doi.org/10.1016/0045-6535(96)00217-2)
- Lui, K. H., Bandowe, B. A. M., Tian, L., Chan, C.-S., Cao, J.-J., Ning, Z., Lee, S. C. et Ho, K. F. (2017). Cancer risk from polycyclic aromatic compounds in fine particulate matter generated from household coal combustion in Xuanwei, China. *Chemosphere*, 169, 660-668.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.112>
- Lundstedt, S. (2003). *Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes*. Umea University.
- Lundstedt, S., Bandowe, B. A. M., Wilcke, W., Boll, E., Christensen, J. H., Vila, J., Grifoll, M., Faure, P., Biache, C., Lorgeoux, C., Larsson, M., Frech Irgum, K., Ivarsson, P. et Ricci, M. (2014). First intercomparison study on the analysis of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (oxy-PAHs) and nitrogen heterocyclic polycyclic aromatic compounds (N-PACs) in contaminated soil. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 57, 83-92.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.01.007>
- Lundstedt, S., Persson, Y. et Öberg, L. (2006). Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil. *Chemosphere*, 65(8), 1288-1294.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.031>
- Lundstedt, S., White, P. A., Lemieux, C. L., Lynes, K. D., Lambert, I. B., Öberg, L., Haglund, P. et Tysklind, M. (2007). Sources, Fate, and Toxic Hazards of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at PAH- contaminated Sites. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 36(6), 475-485. [https://doi.org/10.1579/0044-7447\(2007\)36\[475:SFATHO\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1579/0044-7447(2007)36[475:SFATHO]2.0.CO;2)
- Luo, L., Lin, S., Huang, H. et Zhang, S. (2012). Relationships between aging of PAHs and soil properties. *Environmental Pollution*, 170, 177-182.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.07.003>
- Ma, J. et Zhu, L. (2006). Simultaneous sorption of phosphate and phenanthrene to inorgano- organo-bentonite from water. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 982-988.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.046>
- Ma, W. C., Immerzeel, J. et Bodt, J. (1995). Earthworm and Food Interactions on Bioaccumulation and Disappearance in Soil of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Studies on Phenanthrene

- and Fluoranthene. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 32(3), 226-232. <https://doi.org/10.1006/eesa.1995.1108>
- Ma, Y., Zhang, X. et Wen, J. (2021). Study on the Harm of Waste Activated Carbon and Novel Regeneration Technology of it. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 769(2), 022047. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/769/2/022047>
- Mackay, D. et Mackay, D. (dir.). (2006). *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals* (2nd ed). CRC/Taylor & Francis.
- MacIntyre, W. G., Stauffer, T. B. et Antworth, C. P. (1991). A Comparison of Sorption Coefficients Determined by Batch, Column, and Box Methods on a Low Organic Carbon Aquifer Material. *Groundwater*, 29(6), 908-913. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1991.tb00578.x>
- Mader, B. T., Uwe-Goss, K. et Eisenreich, S. J. (1997). Sorption of Nonionic, Hydrophobic Organic Chemicals to Mineral Surfaces. *Environmental Science & Technology*, 31(4), 1079-1086. <https://doi.org/10.1021/es960606g>
- Madrid, F., Ballesteros, R., Lacorte, S., Villaverde, J. et Morillo, E. (2019). Extraction of PAHS from an aged creosote-polluted soil by cyclodextrins and rhamnolipids. Side effects on removal and availability of potentially toxic elements. *Science of The Total Environment*, 653, 384-392. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.316>
- Mahadevan, B., Luch, A., Bravo, C. F., Atkin, J., Steppan, L. B., Pereira, C., Kerkvliet, N. I. et Baird, W. M. (2005). Dibenzo[a,l]pyrene induced DNA adduct formation in lung tissue in vivo. *Cancer Letters*, 227(1), 25-32. <https://doi.org/10.1016/j.canlet.2004.11.056>
- Mahjoub, B. (2000). Phase partition of organic pollutants between coal tar and water under variable experimental conditions. *Water Research*, 34(14), 3551-3560. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00100-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00100-7)
- Maini, G., Sharman, A. K., Knowles, C. J., Sunderland, G. et Jackman, S. A. (2000). Electrokinetic remediation of metals and organics from historically contaminated soil. *J Chem Technol Biotechnol*, 8.
- Maletić, S., Dalmacija, B., Rončević, S., Agbaba, J. et Petrović, O. (2009). Degradation Kinetics of an Aged Hydrocarbon-Contaminated Soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 202(1-4), 149-159. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9965-8>
- Maletić, S. P., Beljin, J. M., Rončević, S. D., Grgić, M. G. et Dalmacija, B. D. (2019). State of the art and future challenges for polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: sources, fate, bioavailability and remediation techniques. *Journal of Hazardous Materials*, 365, 467-482. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.020>
- Malvault, G. (2013). *Détermination expérimentale de la distribution de taille de pores d'un milieu poreux par l'injection d'un fluide à seuil ou analyse harmonique* [Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM]. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00913035>
- Mancera-López, M. E., Esparza-García, F., Chávez-Gómez, B., Rodríguez-Vázquez, R., Saucedo-Castañeda, G. et Barrera-Cortés, J. (2008). Bioremediation of an aged hydrocarbon-contaminated soil by a combined system of biostimulation-bioaugmentation with

- filamentous fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 61(2), 151-160. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2007.05.012>
- Maraqa, M. A., B. Wallace, R. et C. Voice, T. (1997). Effects of degree of water saturation on dispersivity and immobile water in sandy soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 25(3), 199-218. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(96\)00032-0](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(96)00032-0)
- Martel, R. et Gélinas, P. J. (1996). Surfactant Solutions Developed for NAPL Recovery in Contaminated Aquifers. *Ground Water*, 34(1), 143-154. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1996.tb01874.x>
- Martin, L., Alizadeh, V. et Meegoda, J. (2019). Electro-osmosis treatment techniques and their effect on dewatering of soils, sediments, and sludge: A review. *Soils and Foundations*, 59(2), 407-418. <https://doi.org/10.1016/j.sandf.2018.12.015>
- Martins, M., Costa, P. M., Ferreira, A. M. et Costa, M. H. (2013). Comparative DNA damage and oxidative effects of carcinogenic and non-carcinogenic sediment-bound PAHs in the gills of a bivalve. *Aquatic Toxicology (Amsterdam, Netherlands)*, 142-143, 85-95. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2013.07.019>
- Mauchien, P. (1990). Spectrofluorimétrie moléculaire et spectrométrie de fluorescence atomique. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 4(P2835), 15.
- McCarrick, S., Cunha, V., Zapletal, O., Vondráček, J. et Dreij, K. (2019). In vitro and in vivo genotoxicity of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Pollution*, 246, 678-687. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.12.092>
- McCarthy, J. F. et Zachara, J. M. (1989). Subsurface transport of contaminants. *Environmental Science & Technology*, 23(5), 496-502. <https://doi.org/10.1021/es00063a001>
- McDonough, A., Baker, S., Grimm, E., Todd, A., Luciani, M. et Terry, D. (2019). Accumulation of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soil after additions of street sediment in southern Ontario. *Journal of Environmental Management*, 232, 545-553. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.049>
- McDougall, G. J. (1991). The physical nature and manufacture of activated carbon. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 91(4), 109-120. https://doi.org/10.10520/AJA0038223X_2042
- Means, J. C. (Western M. U. (1998). Compound-specific gas chromatographic/mass spectrometric analysis of alkylated and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in waters, sediments, and aquatic organisms. *Journal of AOAC International (USA)*. <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US1997091127>
- Mechati, F., Roth, E., Renault, V., Risoul, V., Trouvé, G. et Gilot, P. (2004). Pilot Scale and Theoretical Study of Thermal Remediation of Soils. *Environmental Engineering Science*, 21(3), 361-370. <https://doi.org/10.1089/109287504323067003>
- MEEM. (2017, avril). *Introduction à la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués*. Ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer (MEEM), Direction générale de la Prévention des Risques, Bureau du Sol et du Sous-Sol. http://ssp-infoterre.brgm.fr/sites/default/files/upload/documents/intro_methodo_ssp_2017.pdf
- MEMOTRACES. (2017). *Evaluation de la mobilité des CAP oxygénés dans les eaux souterraines sur site atelier-Projet MEMOTRACES*. ADEME-INERIS.

- Meng, L., Qiao, M. et Arp, H. P. H. (2011). Phytoremediation efficiency of a PAH-contaminated industrial soil using ryegrass, white clover, and celery as mono- and mixed cultures. *Journal of Soils and Sediments*, 11(3), 482-490. <https://doi.org/10.1007/s11368-010-0319-y>
- Merhaby, D., Rabodonirina, S., Net, S., Ouddane, B. et Halwani, J. (2019). Overview of sediments pollution by PAHs and PCBs in mediterranean basin: Transport, fate, occurrence, and distribution. *Marine Pollution Bulletin*, 149, 110646. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110646>
- Meyer, S. et Steinhart, H. (2001). Fate of PAHs and Hetero-PAHs during Biodegradation in a Model Soil/Compost-System: Formation of Extractable Metabolites. *Water, Air, and Soil Pollution*, 132, 215-231.
- Michel, J., Gujsaite, V., Ouvrard, S., Denys, S. et Simonnot, M.-O. (2014). *Les expériences de laboratoire permettent-elles de prévoir le transport de HAP et de métaux à l'échelle du lysimètre de terrain ?* (ineris-00973355). Rencontres Nationales de la Recherche sur les Sites et Sols Pollués. Pollutions locales et diffuses. <https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-00973355>
- Miller, D. M., Sumner, M. E. et Miller, W. P. (1989). A Comparison of Batch- and Flow-Generated Anion Adsorption Isotherms. *Soil Science Society of America Journal*, 53(2), 373-380. <https://doi.org/10.2136/sssaj1989.03615995005300020010x>
- Millero, F. J., Feistel, R., Wright, D. G. et McDougall, T. J. (2008). The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 55(1), 50-72. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2007.10.001>
- Misaelides, P. (2011). Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144(1-3), 15-18. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.03.024>
- Misaki, K., Takamura-Enya, T., Ogawa, H., Takamori, K. et Yanagida, M. (2016). Tumour-promoting activity of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated or nitrated derivatives. *Mutagenesis*, 31(2), 205-213. <https://doi.org/10.1093/mutage/gev076>
- Mizwar, A., Sari, G. L., Juliastuti, S. R. et Trihadiningrum, Y. (2016). Bioremediation of soil contaminated with native polycyclic aromatic hydrocarbons from unburnt coal using an in-vessel composting method. *Bioremediation Journal*, 20(2), 98-107. <https://doi.org/10.1080/10889868.2015.1124064>
- Moeckel, C., Nizzetto, L., Guardo, A. D., Steinnes, E., Freppaz, M., Filippa, G., Camporini, P., Benner, J. et Jones, K. C. (2008). Persistent Organic Pollutants in Boreal and Montane Soil Profiles: Distribution, Evidence of Processes and Implications for Global Cycling. *Environmental Science & Technology*, 42(22), 8374-8380. <https://doi.org/10.1021/es801703k>
- Mohan, S. V., Kisa, T., Ohkuma, T., Kanaly, R. A. et Shimizu, Y. (2006). Bioremediation technologies for treatment of PAH-contaminated soil and strategies to enhance process efficiency. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 5(4), 347-374. <https://doi.org/10.1007/s11157-006-0004-1>

- Mojiri, A., Zhou, J. L., Ohashi, A., Ozaki, N. et Kindaichi, T. (2019). Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments. *Science of The Total Environment*, 696, 133971. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133971>
- Moorthy, B., Chu, C. et Carlin, D. J. (2015). Polycyclic aromatic hydrocarbons: from metabolism to lung cancer. *Toxicological Sciences: An Official Journal of the Society of Toxicology*, 145(1), 5-15. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfv040>
- Moretto, L. M., Silvestri, S., Ugo, P., Zorzi, G., Abbondanzi, F., Baiocchi, C. et Iacondini, A. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons degradation by composting in a soot-contaminated alkaline soil. *Journal of Hazardous Materials*, 126(1-3), 141-148. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.020>
- Mukherjee, S. (2013). Clays as Neutralizers against Environmental Protection. Dans S. Mukherjee (dir.), *The Science of Clays: Applications in Industry, Engineering and Environment* (p. 250-263). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-007-6683-9_17
- Müller, S., Totsche, K. U. et Kögel-Knabner, I. (2007). Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces. *European Journal of Soil Science*, 58(4), 918-931. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2007.00930.x>
- Musa Bandowe, B. A., Sobocka, J. et Wilcke, W. (2011). Oxygen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs) in urban soils of Bratislava, Slovakia: Patterns, relation to PAHs and vertical distribution. *Environmental Pollution*, 159(2), 539-549. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.10.011>
- Musa Bandowe, B. A., Wei, C., Han, Y., Cao, J., Zhan, C. et Wilcke, W. (2019). Polycyclic aromatic compounds (PAHs, oxygenated PAHs, nitrated PAHs and azaarenes) in soils from China and their relationship with geographic location, land use and soil carbon fractions. *Science of The Total Environment*, 690, 1268-1276. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.022>
- Naeem, A., Westerhoff, P. et Mustafa, S. (2007). Vanadium removal by metal (hydr)oxide adsorbents. *Water Research*, 41(7), 1596-1602. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.002>
- Nimmo, J. R. et Park, M. (2004). Porosity and Pore Size Distribution. *Encyclopedia of Soils in the Environment*, 3(1), 295-303.
- Nowicki, P., Kuszyńska, I., Przepiórski, J. et Pietrzak, R. (2013). The effect of chemical activation method on properties of activated carbons obtained from pine cones. *Open Chemistry*, 11(1), 78-85. <https://doi.org/10.2478/s11532-012-0140-0>
- Obrist, D., Zielinska, B. et Perlinger, J. A. (2015). Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and oxygenated PAHs (OPAHs) in organic and mineral soil horizons from four U.S. remote forests. *Chemosphere*, 134, 98-105. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.087>
- O'Connor, D. et Connolly, J. (1980). The Effect of Concentration of Adsorbing Solids on the Partition Coefficient. *Water Research*, 14, 1517-1523. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90018-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90018-4)
- OECD. (2000). *Test No. 106: Adsorption -- Desorption Using a Batch Equilibrium Method*. OECD. <https://doi.org/10.1787/9789264069602-en>

- OEHHA. (2011). *Appendix B: Chemical-Specific Summaries of the Information Used to Derive Unit Risk and Cancer Potency Values Office of Environmental Health Hazard Assessment*. <https://oehha.ca.gov/media/downloads/crnrr/appendixb.pdf>
- Okere, U. V., Cabrerizo, A., Dachs, J., Jones, K. C. et Semple, K. T. (2012). Biodegradation of phenanthrene by indigenous microorganisms in soils from Livingstone Island, Antarctica. *FEMS Microbiology Letters*, 329(1), 69-77. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2012.02501.x>
- Okere, U. V. et Semple, K. T. (2011). Biodegradation of PAHs in Pristine Soils from Different Climatic Regions. *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, s1. <https://doi.org/10.4172/2155-6199.S1-006>
- Oleszczuk, P., Hale, S. E., Lehmann, J. et Cornelissen, G. (2012). Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge. *Bioresource Technology*, 111, 84-91. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.030>
- Olu-Owolabi, B. I., Diagboya, P. N. et Adebawale, K. O. (2014). Evaluation of pyrene sorption-desorption on tropical soils. *Journal of Environmental Management*, 137, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.01.048>
- Olu-Owolabi, B. I., Diagboya, P. N. et Adebawale, K. O. (2015). Sorption and desorption of fluorene on five tropical soils from different climates. *Geoderma*, 239-240, 179-185. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.10.012>
- Oosterbaan-Eritzpokhoff, J. (2000). *Utilisation des méthodes de l'analyse exploratoire de données environnementales pour l'établissement de descripteurs macroscopiques de la dynamique des termes sources polluants dans la géosphère : application à la caractérisation de la pollution par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) de sites industriels anciens ayant utilisé la pyrolyse de la houille (usines à gaz et cokeries)* [Thèse de doctorat, Paris, ENMP]. <http://www.theses.fr/2000ENMP0905>
- Ouvrard, S., Chenot, E.-D., Masfarau, J.-F. et Schwartz, C. (2013). Long-term assessment of natural attenuation: statistical approach on soils with aged PAH contamination. *Biodegradation*, 24(4), 539-548. <https://doi.org/10.1007/s10532-013-9618-5>
- Pallier, V. (2008). *Élimination de l'arsenic par coagulation floculation et électrocoagulation d'eaux faiblement minéralisées* [Thèse de doctorat, Limoges]. <http://www.theses.fr/2008LIMO4062>
- Palmroth, M. R., Langwaldt, J. H., Aunola, T. A., Goi, A., Puhakka, J. A. et Tuhkanen, T. A. (2006). Treatment of PAH-contaminated soil by combination of Fenton's reaction and biodegradation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 81(4), 598-607. <https://doi.org/10.1002/jctb.1476>
- Pan, B. et Xing, B. (2008). Adsorption Mechanisms of Organic Chemicals on Carbon Nanotubes. *Environmental Science & Technology*, 42(24), 9005-9013. <https://doi.org/10.1021/es801777n>
- Park, Y., Ayoko, G. A. et Frost, R. L. (2011). Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354(1), 292-305. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.09.068>

- Parrish, Z. D., Banks, M. K. et Schwab, A. P. (2004). Effectiveness of Phytoremediation as a Secondary Treatment for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Composted Soil. *International Journal of Phytoremediation*, 6(2), 119-137. <https://doi.org/10.1080/16226510490454803>
- Parrish, Z. D., White, J. C., Isleyen, M., Gent, M. P. N., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B. D., Kelsey, J. W. et Mattina, M. I. (2006). Accumulation of weathered polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by plant and earthworm species. *Chemosphere*, 64(4), 609-618. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.11.003>
- Patmont, C. R., Ghosh, U., LaRosa, P., Menzie, C. A., Luthy, R. G., Greenberg, M. S., Cornelissen, G., Eek, E., Collins, J., Hull, J., Hjartland, T., Glaza, E., Bleiler, J. et Quadrini, J. (2015). In situ sediment treatment using activated carbon: A demonstrated sediment cleanup technology. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 11(2), 195-207. <https://doi.org/10.1002/ieam.1589>
- Pazos, M., Cameselle, C. et Sanromán, M. a. (2008). Remediation of Dye-Polluted Kaolinite by Combination of Electrokinetic Remediation and Electrochemical Treatment. *Environmental Engineering Science*, 25(3), 419-428. <https://doi.org/10.1089/ees.2007.0068>
- Pazos, M., Rosales, E., Alcántara, T., Gómez, J. et Sanromán, M. A. (2010). Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.055>
- Pedersen, D. U., Durant, J. L., Taghizadeh, K., Hemond, H. F., Lafleur, A. L. et Cass, G. R. (2005). Human Cell Mutagens in Respirable Airborne Particles from the Northeastern United States. 2. Quantification of Mutagens and Other Organic Compounds. *Environmental Science & Technology*, 39(24), 9547-9560. <https://doi.org/10.1021/es050886c>
- Pereira, W. E., Rostad, C. E., Updegraff, D. M. et Bennett, J. L. (1987). Fate and movement of azaarenes and their anaerobic biotransformation products in an aquifer contaminated by wood-treatment chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 6(3), 163-176. <https://doi.org/10.1002/etc.5620060302>
- Petruzzelli, G., Pedron, F., Rosellini, I., Grifoni, M. et Barbafieri, M. (2016). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heavy Metal Contaminated Sites: Phytoremediation as a Strategy for Addressing the Complexity of Pollution. Dans A. A. Ansari, S. S. Gill, R. Gill, G. R. Lanza et L. Newman (dir.), *Phytoremediation* (p. 61-90). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-41811-7_5
- Piatt, J. J., Backhus, D. A., Capel, P. D. et Eisenreich, S. J. (1996). Temperature-Dependent Sorption of Naphthalene, Phenanthrene, and Pyrene to Low Organic Carbon Aquifer Sediments. *Environmental Science & Technology*, 30(3), 751-760. <https://doi.org/10.1021/es9406288>
- Picado, A., Nogueira, A., Baeta-Hall, L., Mendonça, E., de Fátima Rodrigues, M., do Céu Sàágua, M., Martins, A. et Anselmo, A. M. (2001). LANDFARMING IN A PAH-CONTAMINATED SOIL. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 36(9), 1579-1588. <https://doi.org/10.1081/ESE-100106243>
- Pignatello, J. J. (2013). Adsorption of Dissolved Organic Compounds by Black Carbon. Dans J. Xu et D. L. Sparks (dir.), *Molecular Environmental Soil Science* (p. 359-385). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-007-4177-5_12

- Pinelli, D., Fava, F., Nocentini, M. et Pasquali, G. (1997). Bioremediation of a polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soil by using different aerobic batch bioreactor systems. *Journal of Soil Contamination*, 6(3), 243-256. <https://doi.org/10.1080/15320389709383563>
- Ping, L., Luo, Y., Wu, L., Qian, W., Song, J. et Christie, P. (2006). Phenanthrene adsorption by soils treated with humic substances under different pH and temperature conditions. *Environmental Geochemistry and Health*, 28(1-2), 189-195. <https://doi.org/10.1007/s10653-005-9030-0>
- Porro, I., Newman, M. E. et Dunnivant, F. M. (2000). Comparison of Batch and Column Methods for Determining Strontium Distribution Coefficients for Unsaturated Transport in Basalt. *Environmental Science & Technology*, 34(9), 1679-1686. <https://doi.org/10.1021/es9901361>
- Putra, E. K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N. et Ismadji, S. (2009). Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research*, 43(9), 2419-2430. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.039>
- Qiao, M., Qi, W., Liu, H. et Qu, J. (2013). Simultaneous determination of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in water and solid matrix by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1291, 129-136. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.03.044>
- Raber, B., Kögel-Knabner, I., Stein, C. et Klem, D. (1998). Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to dissolved organic matter from different soils. *Chemosphere*, 36(1), 79-97. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00352-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00352-4)
- Ren, X., Zeng, G., Tang, L., Wang, J., Wan, J., Liu, Y., Yu, J., Yi, H., Ye, S. et Deng, R. (2018a). Sorption, transport and biodegradation – An insight into bioavailability of persistent organic pollutants in soil. *Science of The Total Environment*, 610-611, 1154-1163. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.089>
- Ren, X., Zeng, G., Tang, L., Wang, J., Wan, J., Wang, J., Deng, Y., Liu, Y. et Peng, B. (2018b). The potential impact on the biodegradation of organic pollutants from composting technology for soil remediation. *Waste Management*, 72, 138-149. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.032>
- Rezek, J., in der Wiesche, C., Mackova, M., Zadrazil, F. et Macek, T. (2008). The effect of ryegrass (*Lolium perenne*) on decrease of PAH content in long term contaminated soil. *Chemosphere*, 70(9), 1603-1608. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.08.003>
- Risoul, V., Renauld, V., Trouvé, G. et Gilot, P. (2002). A laboratory pilot study of thermal decontamination of soils polluted by PCBs. Comparison with thermogravimetric analysis. *Waste Management*, 22(1), 61-72. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00051-4](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00051-4)
- Rivier, C. et Crozet, M. (2014). Limite de détection de méthodes d'analyse et termes apparentés. *Techniques de l'ingénieur*, 2(P262), 19.
- RIVM. (2001). *Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels* (711701 025). National institute of Public Health and the Environment. <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/711701025.pdf>143-152

- Rodriguez-Campos, J., Dendooven, L., Alvarez-Bernal, D. et Contreras-Ramos, S. M. (2014). Potential of earthworms to accelerate removal of organic contaminants from soil: A review. *Applied Soil Ecology*, 79, 10-25. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2014.02.010>
- Roy, S. B. et Dzombak, D. A. (1998). Sorption nonequilibrium effects on colloid-enhanced transport of hydrophobic organic compounds in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 30, 179-200. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(97\)00040-5](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(97)00040-5)
- Roychand, P. et Marschner, P. (2014). Respiration and Sorption of Water-Extractable Organic Carbon as Affected by Addition of Ca²⁺, Isolated Clay or Clay-Rich Subsoil to Sand. *Pedosphere*, 24(1), 98-106. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(13\)60084-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(13)60084-3)
- Ruffini Castiglione, M., Giorgetti, L., Becarelli, S., Siracusa, G., Lorenzi, R. et Di Gregorio, S. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soils: bioaugmentation of autochthonous bacteria and toxicological assessment of the bioremediation process by means of *Vicia faba* L. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(8), 7930-7941. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6049-y>
- Sabah, E. et Ouki, S. (2017). Adsorption of Pyrene from Aqueous Solutions onto Sepiolite. *Clays and Clay Minerals*, 65(1), 14-26. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2016.064046>
- Saber, A. N., Zhang, H., Islam, A. et Yang, M. (2021). Occurrence, fates, and carcinogenic risks of substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in two coking wastewater treatment systems. *Science of The Total Environment*, 789, 147808. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147808>
- Sabljić, A. et Peijnenburg, W. (2001). Modeling lifetime and degradability of organic compounds in air, soil, and water systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry - PURE APPL CHEM*, 73, 1331-1348. <https://doi.org/10.1351/pac200173081331>
- Saha, B., Tai, M. H. et Streat, M. (2001). Study of Activated Carbon After Oxidation and Subsequent Treatment: Characterization. *Process Safety and Environmental Protection*, 79(4), 211-217. <https://doi.org/10.1205/095758201750362253>
- Saichek, R. E. et Reddy, K. R. (2003). Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil. *Chemosphere*, 51(4), 273-287. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00849-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00849-4)
- Saichek, R. E. et Reddy, K. R. (2004). Evaluation of surfactants/cosolvents for desorption/solubilization of Phenanthrene in clayey soils. *International Journal of Environmental Studies*, 61(5), 587-604. <https://doi.org/10.1080/0020723042000212636>
- Salomon, J.-N. (2019). Chapitre II. La pollution des sols et des eaux. Dans *Danger pollutions!* (p. 37-61). Presses Universitaires de Bordeaux. <http://books.openedition.org/pub/1335>
- Santé Canada. (2010). *L'évaluation des risques pour les sites contaminés fédéraux au Canada. Partie II : valeurs toxicologiques de référence (VTR) de Santé Canada et paramètres de substances chimiques sélectionnées, version 2.0.* Santé Canada. http://publications.gc.ca/collections/collection_2012/sc-hc/H128-1-11-638-fra.pdf
- Saponaro, S., Bonomo, L., Petruzzelli, G., Romele, L. et Barbaferi, M. (2002). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Slurry Phase Bioremediation of a Manufacturing Gas Plant (MGP)

- Site Aged Soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 135(1/4), 219-236. <https://doi.org/10.1023/A:1014716502484>
- Sarkar, B., XI, Y., MEGHARAJ, M., KRISHNAMURTI, G. S. R., BOWMAN, M., ROSE, H. et NAIDU, R. (2012). Bioreactive Organoclay: A New Technology for Environmental Remediation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(5), 435-488. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.518524>
- Sasek, V., Bhatt, M., Cajthaml, T., Malachová, K. et Lednická, D. (2003). Compost-Mediated Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Contaminated Soil. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 44(3), 336-342. <https://doi.org/10.1007/s00244-002-2037-y>
- Schlanges, I., Meyer, D., Palm, W.-U. et Ruck, W. (2008). Identification, quantification and distribution of PAC-metabolites, heterocyclic PAC and substituted PAC in groundwater samples of tar-contaminated sites from Germany. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 28(4-5), 320-338. <https://doi.org/10.1080/10406630802377807>
- Schmidt, N., Boll, E. S., Malmquist, L. M. V. et Christensen, J. H. (2017). PAH metabolism in the earthworm *Eisenia fetida* – identification of phase II metabolites of phenanthrene and pyrene. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 97(12), 1151-1162. <https://doi.org/10.1080/03067319.2017.1393537>
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. et Imboden, D. M. (2002). *Environmental Organic Chemistry: Schwarzenbach/Environmental*. John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/0471649643>
- Schweich, D. et Sardin, M. (1981). Adsorption, partition, ion exchange and chemical reaction in batch reactors or in columns — A review. *Journal of Hydrology*, 50, 1-33. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(81\)90059-7](https://doi.org/10.1016/0022-1694(81)90059-7)
- SelecDEPOL. (2020). *Outil interactif de préselection des techniques de dépollution et des mesures constructives*. Récupéré le 3 avril 2020 de <http://www.selecdepoll.fr/techniques-de-depollution>
- Semple, K. T., Doick, K. J., Wick, L. Y. et Harms, H. (2007). Microbial interactions with organic contaminants in soil: Definitions, processes and measurement. *Environmental Pollution*, 150(1), 166-176. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.07.023>
- Semple, K. T., Morriss, A. W. J. et Paton, G. I. (2003). Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis. *European Journal of Soil Science*, 54(4), 809-818. <https://doi.org/10.1046/j.1351-0754.2003.0564.x>
- Shi, Z., Liu, J., Tang, Z., Zhao, Y. et Wang, C. (2020). Vermiremediation of organically contaminated soils: Concepts, current status, and future perspectives. *Applied Soil Ecology*, 147, 103377. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2019.103377>
- Silva, A., Deleruematos, C. et Fiuza, A. (2005). Use of solvent extraction to remediate soils contaminated with hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials*, 124(1-3), 224-229. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.022>
- Sinha, R. K., Bharambe, G. et Ryan, D. (2008). Converting wasteland into wonderland by earthworms—a low-cost nature's technology for soil remediation: a case study of

- vermiremediation of PAHs contaminated soil. *The Environmentalist*, 28(4), 466-475. <https://doi.org/10.1007/s10669-008-9171-7>
- Spasojević, J., Maletić, S., Rončević, S., Grgić, M., Krčmar, D., Varga, N. et Dalmacija, B. (2018). The role of organic matter and clay content in sediments for bioavailability of pyrene. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 77(1-2), 439-447. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.551>
- Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils* (Second Edition). Oxford University Press.
- Spurgeon, D. J., Svendsen, C., Lister, L. J., Hankard, P. K. et Kille, P. (2005). Earthworm responses to Cd and Cu under fluctuating environmental conditions: a comparison with results from laboratory exposures. *Environmental Pollution*, 136(3), 443-452. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.01.013>
- Srivastava, V. J., Kelley, R. L., Paterek, J. R., Hayes, T. D., Nelson, G. L. et Golchin, J. (1994). A field-scale demonstration of a novel bioremediation process for MGP sites. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 45-46(1), 741-756. <https://doi.org/10.1007/BF02941846>
- Straube, W. L., Nestler, C. C., Hansen, L. D., Ringleberg, D., Pritchard, P. H. et Jones-Meehan, J. (2003). Remediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) through Landfarming with Biostimulation and Bioaugmentation. *Acta Biotechnologica*, 23(23), 179-196. <https://doi.org/10.1002/abio.200390025>
- Sun, H., Wu, W. et Wang, L. (2009). Phenanthrene partitioning in sediment-surfactant-fresh/saline water systems. *Environmental Pollution*, 157(8), 2520-2528. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.03.012>
- Sun, M., Fu, D., Teng, Y., Shen, Y., Luo, Y., Li, Z. et Christie, P. (2011). In situ phytoremediation of PAH-contaminated soil by intercropping alfalfa (*Medicago sativa* L.) with tall fescue (*Festuca arundinacea* Schreb.) and associated soil microbial activity. *Journal of Soils and Sediments*, 11(6), 980-989. <https://doi.org/10.1007/s11368-011-0382-z>
- Sun, Z., Zhu, Y., Zhuo, S., Liu, W., Zeng, E. Y., Wang, X., Xing, B. et Tao, S. (2017). Occurrence of nitro- and oxy-PAHs in agricultural soils in eastern China and excess lifetime cancer risks from human exposure through soil ingestion. *Environment International*, 108, 261-270. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.09.001>
- Szabo, G., Prosser, S. L. et Bulman, R. A. (1990). Determination of the adsorption coefficient (KOC) of some aromatics for soil by RP-HPLC on two immobilized humic acid phases. *Chemosphere*, 21(6), 777-788. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(90\)90265-U](https://doi.org/10.1016/0045-6535(90)90265-U)
- Tan, K. H. (2014). *Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies, Second Edition*. Routledge & CRC Press. <https://www.routledge.com/Humic-Matter-in-Soil-and-the-Environment-Principles-and-Controversies/Tan/p/book/9781482234459>
- Taylor, L. T. et Jones, D. M. (2001). Bioremediation of coal tar PAH in soils using biodiesel. *Chemosphere*, 44(5), 1131-1136. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00344-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00344-1)
- Teng, Y., Shen, Y., Luo, Y., Sun, X., Sun, M., Fu, D., Li, Z. et Christie, P. (2011). Influence of *Rhizobium meliloti* on phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons by alfalfa in an aged contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 1271-1276. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.126>

- Thavamani, P., Megharaj, M. et Naidu, R. (2012). Bioremediation of high molecular weight polyaromatic hydrocarbons co-contaminated with metals in liquid and soil slurries by metal tolerant PAHs degrading bacterial consortium. *Biodegradation*, 23(6), 823-835. <https://doi.org/10.1007/s10532-012-9572-7>
- Totsche, K. U., Jann, S. et Kögel-Knabner, I. (2006). Release of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Dissolved Organic Carbon, and Suspended Matter from Disturbed NAPL-Contaminated Gravelly Soil Material. *Vadose Zone Journal*, 5(1), 469. <https://doi.org/10.2136/vzj2005.0057>
- Trouvé, G., Ngo, C., Almouallem, W., Joyeux, C., Dorge, S., Michel, J. et Nouen, D. L. (2021). Development of a Liquid/Liquid Extraction Method and GC/MS Analysis Dedicated to the Quantitative Analysis of PAHs and O-PACs in Groundwater from Contaminated Sites and Soils. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 0(0), 1-19. <https://doi.org/10.1080/10406638.2021.1880449>
- Tsai, W. T., Lai, C. W. et Hsien, K. J. (2003). The effects of pH and salinity on kinetics of paraquat sorption onto activated clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 224(1), 99-105. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00258-9](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00258-9)
- UBA. (2019). *Protecting the sources of our drinking water: The criteria for identifying persistent, mobile and toxic (PMT) substances and very persistent and very mobile (vPvM) substances under EU Regulation REACH (EC) No 1907/2006*. Umweltbundesamt. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/protecting-the-sources-of-our-drinking-water-the>
- Ukalska-Jaruga, A., Smreczak, B. et Klimkowicz-Pawlas, A. (2019). Soil organic matter composition as a factor affecting the accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Soils and Sediments*, 19(4), 1890-1900. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2214-x>
- US EPA. (1990a). *Acenaphthene - Reference dose for chronic oral exposure (RfD)*. U.S. Environmental Protection Agency. https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?&substance_nmbr=442
- US EPA. (1990b). *Anthracene - Reference dose for chronic oral exposure (RfD)*. U.S. Environmental Protection Agency. https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?&substance_nmbr=434
- US EPA. (1990c). *Fluoranthene - Reference Dose for Chronic Oral Exposure (RfD)*. U.S. Environmental Protection Agency. https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?&substance_nmbr=444
- US EPA. (1990d). *Fluorene - Reference dose for chronic oral exposure (RfD)*. https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?&substance_nmbr=435
- US EPA. (1998). *Naphthalene - Reference dose for chronic oral exposure (RfD)*. U.S. Environmental Protection Agency. https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?&substance_nmbr=436
- US EPA. (2011). *Provisional Peer-Reviewed Toxicity Values for 9,10-Anthraquinone (CASRN 84-65-1)*. 55.EPA/690/R-11/007F, 55.
- US EPA. (2017). *Benzo(a)pyrene - Toxicological review*. http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/toxreviews/0136tr.pdf

- Usman, M., Faure, P., Lorgeoux, C., Ruby, C. et Hanna, K. (2013). Treatment of hydrocarbon contamination under flow through conditions by using magnetite catalyzed chemical oxidation. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(1), 22-30. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1016-8>
- Usman, M., Faure, P., Ruby, C. et Hanna, K. (2012). Application of magnetite-activated persulfate oxidation for the degradation of PAHs in contaminated soils. *Chemosphere*, 87(3), 234-240. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.001>
- Usman, M., Hanna, K. et Haderlein, S. (2016). Fenton oxidation to remediate PAHs in contaminated soils: A critical review of major limitations and counter-strategies. *Science of The Total Environment*, 569-570, 179-190. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.135>
- Valderrama, C., Gamisans, X., de las Heras, X., Farrán, A. et Cortina, J. L. (2008). Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: Intraparticle diffusion coefficients. *Journal of Hazardous Materials*, 157(2), 386-396. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.119>
- van der Sloot, H. A., heasman, L. et Quevauviller, P. (1996). *Harmonization of leaching/extraction tests*.
- Vessigaud, S. (2007). *Re-mobilisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques de terres industrielles de cokerie et mécanismes impliqués dans le « vieillissement » du fluoranthène* [Université de Lorraine].
- Vicente, E. D., Vicente, A. M., Musa Bandowe, B. A. et Alves, C. A. (2016). Particulate phase emission of parent polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives (alkyl-PAHs, oxygenated-PAHs, azaarenes and nitrated PAHs) from manually and automatically fired combustion appliances. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 9(6), 653-668. <https://doi.org/10.1007/s11869-015-0364-1>
- Viglianti, C., Hanna, K., de Brauer, C. et Germain, P. (2006). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged-contaminated soil using cyclodextrins: Experimental study. *Environmental Pollution*, 140(3), 427-435. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.08.002>
- Vilar, V. J. P., Botelho, C. M. S. et Boaventura, R. A. R. (2005). Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by *Gelidium* and agar extraction algal waste. *Process Biochemistry*, 40(10), 3267-3275. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.03.023>
- Voice, T. C., Rice, C. P. et Weber, W. J. (1983). Effect of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems. *Environmental Science & Technology*, 17(9), 513-518. <https://doi.org/10.1021/es00115a004>
- Walgraeve, C., Demeestere, K., Dewulf, J., Zimmermann, R. et Van Langenhove, H. (2010). Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence. *Atmospheric Environment*, 44(15), 1831-1846. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.12.004>
- Walling, C. (1975). Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8(4), 125-131. <https://doi.org/10.1021/ar50088a003>
- Walters, R. W. et Luthy, R. G. (1984). Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon. *Environmental Science & Technology*, 18(6), 395-403. <https://doi.org/10.1021/es00124a002>

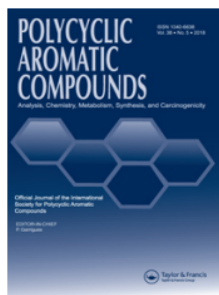
- Wang, A., Li, S., Teng, Y., Liu, W., Wu, L., Zhang, H., Huang, Y., Luo, Y. et Christie, P. (2013). Adsorption and desorption characteristics of diphenylarsenicals in two contrasting soils. *Journal of Environmental Sciences*, 25(6), 1172-1179. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60148-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60148-X)
- Wang, J., Wang, C., Huang, Q., Ding, F. et He, X. (2015). Adsorption of PAHs on the Sediments from the Yellow River Delta as a Function of Particle Size and Salinity. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 24(2), 103-115. <https://doi.org/10.1080/15320383.2014.920292>
- Wang, S.-Y., Kuo, Y.-C., Hong, A., Chang, Y.-M. et Kao, C.-M. (2016). Bioremediation of diesel and lubricant oil-contaminated soils using enhanced landfarming system. *Chemosphere*, 164, 558-567. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.128>
- Wang, W., Jariyasopit, N., Schrlau, J., Jia, Y., Tao, S., Yu, T.-W., Dashwood, R. H., Zhang, W., Wang, X. et Simonich, S. L. M. (2011). Concentration and photochemistry of PAHs, NPAHs, and OPAHs and toxicity of PM_{2.5} during the Beijing Olympic Games. *Environmental Science & Technology*, 45(16), 6887-6895. <https://doi.org/10.1021/es201443z>
- Wang, Z., Chen, S., Xu, Y. et Tang, J. (2012). Aging effects on sorption–desorption behaviors of PAHs in different natural organic matters. *Journal of Colloid and Interface Science*, 382(1), 117-122. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.06.003>
- Weber, W. J. et Huang, W. (1996). A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 4. Intraparticle Heterogeneity and Phase-Distribution Relationships under Nonequilibrium Conditions. *Environmental Science & Technology*, 30(3), 881-888. <https://doi.org/10.1021/es950329y>
- Weber, W. J., Huang, W. et LeBoeuf, E. J. (1999). Geosorbent organic matter and its relationship to the binding and sequestration of organic contaminants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 151(1), 167-179. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00820-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00820-6)
- Weber, W. J., McGinley, P. M. et Katz, L. E. (1992). A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environmental Science & Technology*, 26(10), 1955-1962. <https://doi.org/10.1021/es00034a012>
- Wehrer, M., Rennert, T., Mansfeldt, T. et Totsche, K. U. (2011). Contaminants at Former Manufactured Gas Plants: Sources, Properties, and Processes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41(21), 1883-1969. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.481597>
- Wehrer, M. et Totsche, K. U. (2005). Determination of effective release rates of polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved organic carbon by column outflow experiments. *European Journal of Soil Science*, 56(6), 803-813. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2005.00716.x>
- Wei, C., Bandowe, B. A. M., Han, Y., Cao, J., Zhan, C. et Wilcke, W. (2015). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives (alkyl-PAHs, oxygenated-PAHs, nitrated-PAHs and azaarenes) in urban road dusts from Xi'an, Central China. *Chemosphere*, 134, 512-520. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.11.052>
- Weigand, H., Totsche, K. U., Kögel-Knabner, I., Annweiler, E., Richnow, H. H. et Michaelis, W. (1999). Desorption controlled mobility and intrinsic biodegradation of anthracene in unsaturated

- soil. *Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere*, 24(6), 549-555. [https://doi.org/10.1016/S1464-1909\(99\)00043-X](https://doi.org/10.1016/S1464-1909(99)00043-X)
- Weigand, H., Totsche, K. U., Kogel-Knabner, I., Annweiler, E., Richnow, H. H. et Michaelis, W. (2002). Fate of anthracene in contaminated soil: transport and biochemical transformation under unsaturated flow conditions. *European Journal of Soil Science*, 53(1), 71-81. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2002.00427.x>
- West, C., Sedo, G. et van Wijngaarden, J. (2017). Newly assigned microwave transitions and a global analysis of the combined microwave/millimeter wave rotational spectra of 9-fluorenone and benzophenone. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 335, 43-48. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2016.12.002>
- Weston, N. B., Giblin, A. E., Banta, G. T., Hopkinson, C. S. et Tucker, J. (2010). The Effects of Varying Salinity on Ammonium Exchange in Estuarine Sediments of the Parker River, Massachusetts. *Estuaries and Coasts*, 33(4), 985-1003. <https://doi.org/10.1007/s12237-010-9282-5>
- Wilcke, W. (2000). SYNOPSIS Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil — a Review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 163(3), 229-248. [https://doi.org/10.1002/1522-2624\(200006\)163:3<229::AID-JPLN229>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1522-2624(200006)163:3<229::AID-JPLN229>3.0.CO;2-6)
- Wilcke, W., Bandowe, B. A. M., Lueso, M. G., Ruppenthal, M., del Valle, H. et Oelmann, Y. (2014). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their polar derivatives (oxygenated PAHs, azaarenes) in soils along a climosequence in Argentina. *Science of The Total Environment*, 473-474, 317-325. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.037>
- Wilcke, W., Krauss, M. et Amelung, W. (2002). Carbon Isotope Signature of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): Evidence for Different Sources in Tropical and Temperate Environments? *Environmental Science & Technology*, 36(16), 3530-3535. <https://doi.org/10.1021/es020032h>
- Wilson, S. C. et Jones, K. C. (1993). Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 81(3), 229-249.
- Wise, D. L. (2000). *Remediation Engineering of Contaminated Soils*. CRC Press.
- Witter, A. E. et Nguyen, M. H. (2016). Determination of oxygen, nitrogen, and sulfur-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban stream sediments. *Environmental Pollution*, 209, 186-196. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.10.037>
- Wołowiec, M., Muir, B., Zięba, K., Bajda, T., Kowalik, M. et Franus, W. (2017). Experimental Study on the Removal of VOCs and PAHs by Zeolites and Surfactant-Modified Zeolites. *Energy & Fuels*, 31(8), 8803-8812. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01124>
- Wu, Y., Teng, Y., Li, Z., Liao, X. et Luo, Y. (2008). Potential role of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) oxidation by fungal laccase in the remediation of an aged contaminated soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 40(3), 789-796. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2007.10.013>
- Xu, X., Xiao, R., Dionysiou, D. D., Spinney, R., Fu, T., Li, Q., Wang, Z., Wang, D. et Wei, Z. (2018). Kinetics and mechanisms of the formation of chlorinated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons during chlorination. *Chemical Engineering Journal*, 351, 248-257. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.075>

- Xue, W. et Warshawsky, D. (2005). Metabolic activation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons and DNA damage: A review. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 206(1), 73-93. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2004.11.006>
- Yadav, I. C. et Devi, N. L. (2021). Nitrated- and oxygenated-polycyclic aromatic hydrocarbon in urban soil from Nepal: Source assessment, air-soil exchange, and soil-air partitioning. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 211, 111951. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.111951>
- Yakout, S. M., Daifullah, A. A. M. et El-Reefy, S. A. (2013). Adsorption of Naphthalene, Phenanthrene and Pyrene from Aqueous Solution Using Low-Cost Activated Carbon Derived from Agricultural Wastes. *Adsorption Science & Technology*, 31(4), 293-302. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.31.4.293>
- Yang, G. C. C. et Long, Y.-W. (1999). Removal and degradation of phenol in a saturated flow by in-situ electrokinetic remediation and Fenton-like process. *Journal of Hazardous Materials*, 69(3), 259-271. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00059-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00059-X)
- Yang, L., Jin, M., Tong, C. et Xie, S. (2013). Study of dynamic sorption and desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons in silty-clay soil. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, 77-85. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.029>
- Yang, X.-H., Garnier, P., Wang, S.-Z., Bergheaud, V., Huang, X.-F. et Qiu, R.-L. (2014). PAHs Sorption and Desorption on Soil Influenced by Pine Needle Litter-Derived Dissolved Organic Matter. *Pedosphere*, 24(5), 575-584. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(14\)60043-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(14)60043-6)
- Yin, L., Hu, Q., Mondal, S., Xu, J. et Ouyang, G. (2019). Peanut shell-derived biochar materials for effective solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental waters. *Talanta*, 202, 90-95. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.04.020>
- You, C., Jia, C. et Pan, G. (2010). Effect of salinity and sediment characteristics on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate at sediment-water interface. *Environmental Pollution*, 158(5), 1343-1347. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.009>
- Yu, H., Huang, G., An, C. et Wei, J. (2011). Combined effects of DOM extracted from site soil/compost and biosurfactant on the sorption and desorption of PAHs in a soil-water system. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1), 883-890. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.026>
- Yuan, G. D., Theng, B. K. G., Churchman, G. J. et Gates, W. P. (2013). Chapter 5.1 - Clays and Clay Minerals for Pollution Control. Dans F. Bergaya et G. Lagaly (dir.), *Developments in Clay Science* (vol. 5, p. 587-644). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00021-4>
- Yuan, M., Tong, S., Zhao, S. et Jia, C. Q. (2010). Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using petroleum coke-derived porous carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 1115-1120. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.130>
- Zamfirescu, D. et Grathwohl, P. (2001). Occurrence and attenuation of specific organic compounds in the groundwater plume at a former gasworks site. *Journal of Contaminant Hydrology*, 53(3-4), 407-427. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(01\)00176-0](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(01)00176-0)

- Zeledón-Toruño, Z. C., Lao-Luque, C., de las Heras, F. X. C. et Sole-Sardans, M. (2007). Removal of PAHs from water using an immature coal (leonardite). *Chemosphere*, 67(3), 505-512. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.047>
- Zeneli, A., Kastanaki, E., Simantiraki, F. et Gidarakos, E. (2019). Monitoring the biodegradation of TPH and PAHs in refinery solid waste by biostimulation and bioaugmentation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103054. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103054>
- Zeng, F., He, Y., Lian, Z. et Xu, J. (2014). The impact of solution chemistry of electrolyte on the sorption of pentachlorophenol and phenanthrene by natural hematite nanoparticles. *Science of The Total Environment*, 466-467, 577-585. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.072>
- Zhang, L., Luo, L. et Zhang, S. (2011). Adsorption of phenanthrene and 1,3-dinitrobenzene on cation-modified clay minerals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 377(1), 278-283. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.01.017>
- Zhang, X., Gao, B., Creamer, A. E., Cao, C. et Li, Y. (2017). Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 338, 102-123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.013>
- Zhang, Y., Pignatello, J. J. et Tao, S. (2018). Bioaccessibility of PAHs and PAH derivatives in a fuel soot assessed by an in vitro digestive model with absorptive sink: Effects of aging the soot in a soil-water mixture. *Science of The Total Environment*, 615, 169-176. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.227>
- Zhao, X., Qin, L., Gatheru Waigi, M., Cheng, P., Yang, B., Wang, J. et Ling, W. (2019). Removal of Bound PAH Residues in Contaminated Soils by Fenton Oxidation. *Catalysts*, 9(7), 619. <https://doi.org/10.3390/catal9070619>
- Zheng, W., Guo, M., Chow, T., Bennett, D. N. et Rajagopalan, N. (2010). Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1), 121-126. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.103>
- Zhou, W., Wang, X., Chen, C. et Zhu, L. (2013). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from surfactant solutions by selective sorption with organo-bentonite. *Chemical Engineering Journal*, 233, 251-257. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.040>

Annexe 1



Polycyclic Aromatic Compounds




ISSN: (Print) (Online) Journal homepage: <https://www.tandfonline.com/loi/gpol20>


Development of a Liquid/Liquid Extraction Method and GC/MS Analysis Dedicated to the Quantitative Analysis of PAHs and O-PACs in Groundwater from Contaminated Sites and Soils

G. Trouvé , C. Ngo , W. Almouallem , C. Joyeux , S. Dorge , J. Michel & D. Le Nouen


To cite this article: G. Trouvé , C. Ngo , W. Almouallem , C. Joyeux , S. Dorge , J. Michel & D. Le Nouen (2021): Development of a Liquid/Liquid Extraction Method and GC/MS Analysis Dedicated to the Quantitative Analysis of PAHs and O-PACs in Groundwater from Contaminated Sites and Soils, Polycyclic Aromatic Compounds


To link to this article: <https://doi.org/10.1080/10406638.2021.1880449>

 View supplementary material [↗](#)

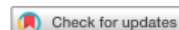
 Published online: 08 Feb 2021.

 Submit your article to this journal [↗](#)

 View related articles [↗](#)

 View Crossmark data [↗](#)

Full Terms & Conditions of access and use can be found at
<https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=gpol20>



Development of a Liquid/Liquid Extraction Method and GC/MS Analysis Dedicated to the Quantitative Analysis of PAHs and O-PACs in Groundwater from Contaminated Sites and Soils

G. Trouvé^a, C. Ngo^{a,b}, W. Almouallem^{a,b,c,d}, C. Joyeux^b, S. Dorge^a, J. Michel^c, and D. Le Nouen^b

^aLaboratoire Gestion des Risques et Environnement, Université de Haute Alsace, Mulhouse, France;

^bLaboratoire d'Innovation Moléculaire et Applications, Université de Haute Alsace, Mulhouse, France; ^cInstitut National de l'Environnement Industriel et des Risques, Verneuil en Halatte, France; ^dAgence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, Angers, France

ABSTRACT

A liquid/liquid extraction method coupled with a GC/MS analysis was optimized to quantify 27 polycyclic aromatic compounds in groundwater from contaminated sites. The aim was to optimize an analytical method to determine Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Oxygenated Polycyclic Aromatic Compounds (O-PACs) in water and for apply the method to ground water samples collected from contaminated sites. The analysis takes place in one run, including dissolved as well as colloid and particle-associated compounds. Artificially contaminated waters were prepared with two concentration ranges from 0.01 to 1 µg L⁻¹ and 0.5 to 50 µg L⁻¹. This method proceeds with two main steps. The first step is a liquid/liquid extraction with dichloromethane followed by a concentration procedure. The second step is the injection for separation and quantification in a gas chromatograph coupled with a mass spectrometer. The novelty of this work concerns the control of each step by the introduction of deuterated standards in order to estimate the recoveries during the extraction, concentration and injection in the process as well as the possibility of quantifying PAC total concentrations in water. This method leads to very good quantification limits ranging from 1 to 60 ng L⁻¹ for PAHs and from 10 to 1,200 ng L⁻¹ for O-PACs, respectively. High sensitivity has been achieved with some of the PAHs with a good *R*² factor higher than 0.994 in the concentration range 0.01 to 1 µg L⁻¹.

ARTICLE HISTORY



Received 6 July 2020
Accepted 13 January 2021

KEYWORDS

Contaminated water; GC-MS quantification; liquid/liquid extraction; O-PACs; PAHs; Persistent Organic Pollutants

Introduction

In industrialized countries, huge areas of soils are contaminated by PAHs.¹⁻⁷ These contaminants can come from former manufactured gas plants, coking plants as well as wood preservation facilities.⁸⁻¹⁰ Some of them are carcinogenic and/or mutagenic.¹¹ PAHs are ubiquitous contaminants in soils: they are sorbed to the solid phase, especially to soil organic matter¹²; they are present in the aqueous phase, associated with dissolved organic matter¹³ and the most volatile ones (such as naphthalene) may be present in the gas phase.³ Their fate and transport in soils have been extensively studied.¹⁴⁻²² However, it has been documented that other Polycyclic Aromatic Compounds

CONTACT G. Trouvé  gwenaelle.trouve@uha.fr  Laboratoire Gestion des Risques et Environnement, Université de Haute Alsace, Mulhouse, France

 Supplemental data for this article is available online at <https://doi.org/10.1080/10406638.2021.1880449>.

© 2021 Taylor & Francis Group, LLC

(PACs) can be found at these sites and may contribute to the risk for humans and the environment.^{23–26} Particularly, oxygenated PACs (O-PACs) should be considered.^{26–28} They are emitted from the same sources as PAHs and therefore can be also found in soils of former coking plants, gasworks or wood preservation facilities.²⁹

Qualitative and quantitative analyses of PAHs in several matrices (soils, sewage sluges, waste, waste waters, groundwater, drinking waters, etc.) have been well developed since the 1980s and thousands of data are now available in different formats as technical notes, standards and scientific publications. Most of the research and development works focused on trace analyses in waters since the end of the 1990s.^{30–41} Two extraction techniques are generally used: solid-phase extraction and liquid/liquid extraction. These techniques are combined with liquid or gas chromatography coupled with fluorescence and mass detection, respectively. Solid-phase micro-extraction (SPME) and liquid/liquid extraction were devoted to GC/MS while the use of PolyUrethane Foams (PUF) cartridges was coupled with HPLC.^{32,33,41–44} Application of the headspace GC/MS for analysis of PAH was also developed by Zwiener in groundwater.³⁶

Polycyclic Aromatic Compounds (PACs), such as PAHs, are products of incomplete combustion of organic matter.^{45–47} In comparison with parent PAHs, the presence of oxygenated functional groups in O-PACs structures results in different properties, especially in terms of polarity, having an effect on O-PACs partitioning between soil phases and in terms of toxicological activity.^{48,49} Moreover, these compounds can also be produced during the oxidation of PAHs already present in the environment through chemical oxidation occurring naturally or during the remediation of soils polluted with PAHs, in the presence of oxidants such as oxygen or radical oxygen groups (peroxides, hydroxides, etc.).^{50–52} Thus, O-PACs can as well be produced by PAH biological transformation generally catalyzed by enzyme systems such as bacteria and fungi in the environment^{26,53,54} and by photo-oxidation by absorbing light and reacting with oxygen.^{29,55} Other products than O-PACs can be formed during these transformations, such as aliphatic carboxylic acids and aldehydes.^{53,56,57} O-PACs study at PAHs-contaminated sites could be relevant because: (i) they are more persistent than PAHs,^{28,56} (ii) their ecotoxicity is proved and they may be more toxic than PAHs,^{26,58–61} and (iii) O-PACs are more polar than PAHs and therefore more water soluble, leading probably to a higher mobility in soils and to a higher risk for human health and environment.^{26,62} Indeed, previous studies at the laboratory scale showed a preferential release of O-PACs in water from contaminated soils comparing to PAHs.⁶² Despite all these concerning properties and their behavior in soils, O-PACs are not yet included in characterization or monitoring programs of PAHs-contaminated sites in France. On these sites, among polycyclic aromatic compounds, only the 16 US EPA PAHs are monitored. In order to decide if these compounds may be included in the management of polluted sites and soils, their migration in soils should be evaluated. To reach this objective, qualitative and quantitative analyses of O-PACs and mixtures of O-PACs in presence of their parent PAHs should firstly be developed. However, chemical analysis data dedicated to O-PACs are not well described in the literature.

SPME and the use of PUF do not allow the quantification of the total fraction of PAHs (including dissolved as well as colloid and particle-associated compounds). Nevertheless, it is well known that PAHs can move in association with colloids and particles in water.^{20,63} In addition, when human health risks are assessed, total concentrations are needed in order to estimate people exposition. Therefore, in the field of polluted sites and soils, PAHs analyses are done on the total sample, including dissolved as well as colloid and particle-associated PAHs and liquid/liquid extraction is used.

In 2013, a consortium of laboratories under the direction of the French BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) carried out a comparative work of groundwater analyses. Different extraction methods were tested and in the case of a PAH such as naphthalene, liquid/liquid extraction was recommended in order to extract the maximum possible concentration.⁶⁴ This study aims to develop a qualitative and quantitative analytical method for the determination

Table 1. Standards characterization.

Name	Formula	<i>m/z</i> ion (uma)	Abbreviation
<i>16 PAH Standards</i>			
Naphthalene	C ₁₀ H ₈	128	NAPH
Acenaphthylene	C ₁₂ H ₈	152	ACY
Acenaphthene	C ₁₂ H ₁₀	154	ACE
Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	166	FLU
Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	178	PHE
Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	178	ANT
Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	202	FLA
Pyrene	C ₁₆ H ₁₀	202	PYR
Benzo(a)anthracene	C ₁₈ H ₁₂	228	BaA
Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	228	CHRY
Benzo(a)pyrene	C ₂₀ H ₁₂	252	BaP
Benzo(b)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252	BbF
Benzo(k)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252	BkF
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	C ₂₂ H ₁₂	276	IcdPYR
Benzo(g,h,i)perylene	C ₂₂ H ₁₂	276	BghiP
Dibenzo(a,h)anthracene	C ₂₂ H ₁₄	278	DBahANT
<i>11 O-CAP Standards</i>			
Dibenzofuran	C ₁₂ H ₈ O	168	DBFUR
9H-Fluorenone	C ₁₃ H ₈ O	180	FLUone
Perinaphtenone	C ₁₃ H ₈ O	180; 152	PERIone
Anthraquinone	C ₁₄ H ₈ O ₂	208; 152	ANTone
4H-cyclopenta(d,e,f) phenanthren-4-one	C ₁₅ H ₈ O	204	CdefPHE
2-Methylanthracene-9,10-dione	C ₁₅ H ₁₀ O ₂	222 ; 165	MetANT
Benzo(a)fluorenone	C ₁₇ H ₁₀ O	230	BaFLUone
Benzanthrone	C ₁₇ H ₁₀ O	230	BANTone
Benzo(c,d)pyrenone	C ₁₉ H ₁₀ O	254	BcdPYRone
Naphthacene-5,12-dione	C ₁₈ H ₁₀ O ₂	258	NAPone
Benz(a)anthracene-7,12-dione	C ₁₈ H ₁₀ O ₂	258	BaANTone
<i>Deuterated Standards</i>			
Naphthalene-d8	C ₁₀ D ₈	136	NAPH-d8
Dibenzofuran-d8	C ₁₂ D ₈ O	176	DBFUR-d8
Anthracene-d10	C ₁₄ D ₁₀	188	ANT-d10
Benzo(a)anthracene-d12	C ₁₈ D ₁₂	240	BaA-d12
Antraquinone-d8	C ₁₄ D ₈ O ₂		ANTone-d8

of mixtures of both 16 US EPA PAHs and 11O-PACs (including dissolved as well as colloid and particle-associated compounds) in groundwater from contaminated soils and sites, which is based on liquid/liquid extraction and GC/MS analysis. This technique allows to limit the number of intermediate steps and thus to reduce losses and uncertainties.

Materials and methods

Chemicals

The characteristics of studied chemical compounds are given in Table 1. Reference standard solutions in acetonitrile containing the mixture of the 16 US EPA PAHs at the same concentration of 100 mg L⁻¹ were purchased from CIL-CLOUZEAU (3 ampoules of 1.1 mL). Series of 100 µL in silanized vials were stored at -18 °C and in a light-free environment before use. Reference standard solutions in acetonitrile and or acetone containing individual O-PAC molecules at a concentration of 100 mg L⁻¹ were purchased from CIL-CLOUZEAU (11 ampoules of 1.1 mL). Series of 100 µL in silanized vials were also stored at -18 °C and in a light-free environment before use. Deuterated compounds were purchased from CIL-CLOUZEAU in solid forms at purity of at least 99.5%. Three solvents (dichloromethane, acetone, and isooctane) were used for several steps of this study (standard solutions for qualitative and quantitative analyses; extraction of PAHs and

O-PACs from artificially and natural contaminated water; final concentration step before analysis by GC/MS). Dichloromethane RPE for analysis stabilized with ethanol was purchased from VWR (purity of at least 99.7%) and was distilled before use. Acetone for synthesis was purchased from SIGMA-ALDRICH (purity of at least 99.5%) and was distilled before use. Isooctane for analysis was purchased from MERCK with a purity of at least 99.5%. Deionized water was used for artificial contamination and the development of the extraction/concentration protocols.

Standard solutions with a mixture of 16 PAHs and 11O-PACs were prepared in a concentration range of 0.01–50 $\mu\text{g L}^{-1}$ for each compound in dichloromethane using reference standards by cumulative dilutions. A solution containing NAPH-d8 and DBFUR-d8 at a concentration of 6 mg L^{-1} was prepared from reference standards by cumulative dilutions in acetone and used as Internal Standard of Extraction (IS_{ext}). A solution containing ANToNE-d8 and BaA-d12 at a concentration of 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ was prepared from reference standards by cumulative dilutions in dichloromethane and used as Internal Standard of Concentration (IS_{conc}). A solution containing ANT-d10 at a concentration of 125 $\mu\text{g L}^{-1}$ was prepared from the reference standard by cumulative dilutions in dichloromethane and used as Internal Standard of Injection (IS_{inj}) in order to minimize the error related to the injected volume in the gas chromatograph. Before each injection in the chromatograph, 20 μL of this IS_{inj} solution was added to all samples (quantitative standards of PAHs/O-PACs, extracts from waters).

Artificially contaminated water preparation

The present method was first developed on artificially contaminated water, to validate the analytical protocol for PAHs and O-PACs quantification by GC/MS by liquid/liquid extraction. Nevertheless, this protocol does not take into account possible matrix effects that could be encountered when analyzing natural samples. However, the matrix can have a considerable effect on the quality of the results.

Artificially contaminated water was prepared according the following protocol: 250 μL of a mixture of 16 US EPA PAHs and 11O-PACs (27 molecules) at a concentration of 1 mg L^{-1} in acetone were added in a 50 mL volumetric flask and completed with deionized water. The final concentration of each compound was equal to 5 $\mu\text{g L}^{-1}$. This solution was devoted to the extraction and concentration protocols.

Extraction and concentration protocols

General principle

PAHs and O-PACs present in artificially or real contaminated waters were extracted from the aqueous matrix by liquid/liquid extraction in a separatory funnel with dichloromethane. Internal deuterated standards for both families (PAHs and O-PACs) were added in order to determine the yield of extraction. After extraction, depending on the expected concentrations, the extract was either directly injected in the GC/MS or concentrated by controlled evaporation under nitrogen flow. If applicable, internal deuterated standards for both families (PAHs and O-PACs) were added at this stage in order to determine the yield of the concentration step. Before injection in the gas chromatograph, an internal deuterated standard was added to the sample. All details are given in the following paragraphs.

In order to see if our method was able to overcome possible matrix effects and was therefore applicable to natural waters, ground waters were sampled from six groundwater wells, named GW1–GW6 at a former site producing anodes for aluminum electrolysis. On this site, the aquifer consisted of alluvium (sandy to sandy loam gravels) and soils were contaminated by fluoride, PAHs, aliphatic hydrocarbons, copper, barium, and arsenic. PAHs and O-PACs were extracted

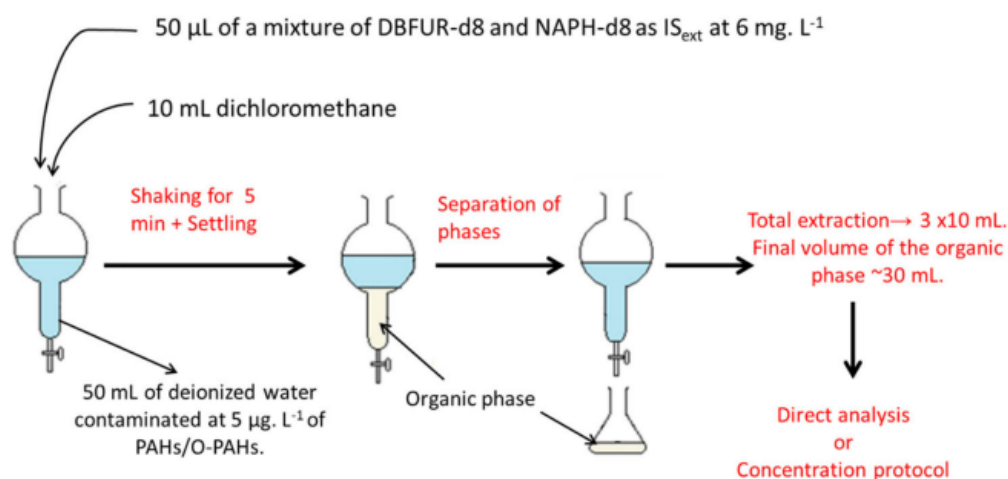


Figure 1. Extraction protocol for waters (synthetic or natural) contaminated at $5 \mu\text{g L}^{-1}$ with a mixture of PAHs/O-PACs.

from these groundwater samples and analyzed according to the analytical procedure presented in this paper.

Extraction protocol

The extraction protocol is described in Figure 1 for both an artificially water contaminated by a mixture of 16 US EPA PAHs and 11O-PACs at a concentration of $5 \mu\text{g L}^{-1}$ for each compound and for natural waters coming from a contaminated site. In case of natural contaminated water, the sample was homogenized by a gentle shaking before use. A volume of 50 mL of contaminated sample was added in the separatory funnel. Volumes of 10 mL of dichloromethane and 50 μL of a mixture of DBFUR-d8 and NAPH-d8 were added as extraction solvent and IS_{ext} , respectively. The mixture was shaken for 5 min and then settled. Phases were separated and the procedure was repeated twice again. The total organic phase with a volume close to 30 mL can be directly analyzed or concentrated depending on PAHs/O-PACs expected concentrations.

Concentration protocol

The concentration protocol is described in Figure 2 for both an artificially water contaminated by a mixture of 16 US EPA PAHs and 11O-PACs at a concentration of $5 \mu\text{g L}^{-1}$ for each compound and for natural waters coming from a contaminated site. Five milliliters of the extract was placed in a sample tube. Twenty-five microliters of a mixture of ANTone-d8 and BaA-d12 used as IS_{conc} at a concentration of $200 \mu\text{g L}^{-1}$ were added. Ten drops of isoctane were added with a Pasteur Pipette to slow the evaporation. Evaporation takes place under controlled nitrogen flow for 30 min up to a volume of 1 mL. The nitrogen flow of 0.3 mL min^{-1} is controlled by a rotameter. Volumes of 1 and 5 mL in the sample tube were previously standardized with exact volumes of dichloromethane. Walls of the tube were rinsed and the solution was transferred in a volumetric flask of 1 mL. Twenty microliters $20 \mu\text{L}$ of ANT-d10 used as IS_{inj} at a concentration of $125 \mu\text{g L}^{-1}$ were added and then the solution was completed to 1 mL with dichloromethane.

Injection standard addition

Before to be injected into the gas chromatograph, $20 \mu\text{L}$ of ANT-d10 (IS_{inj}) at a concentration of $125 \mu\text{g L}^{-1}$ were added in 1 mL of all analyzed solutions (extracts and quantitative standards).

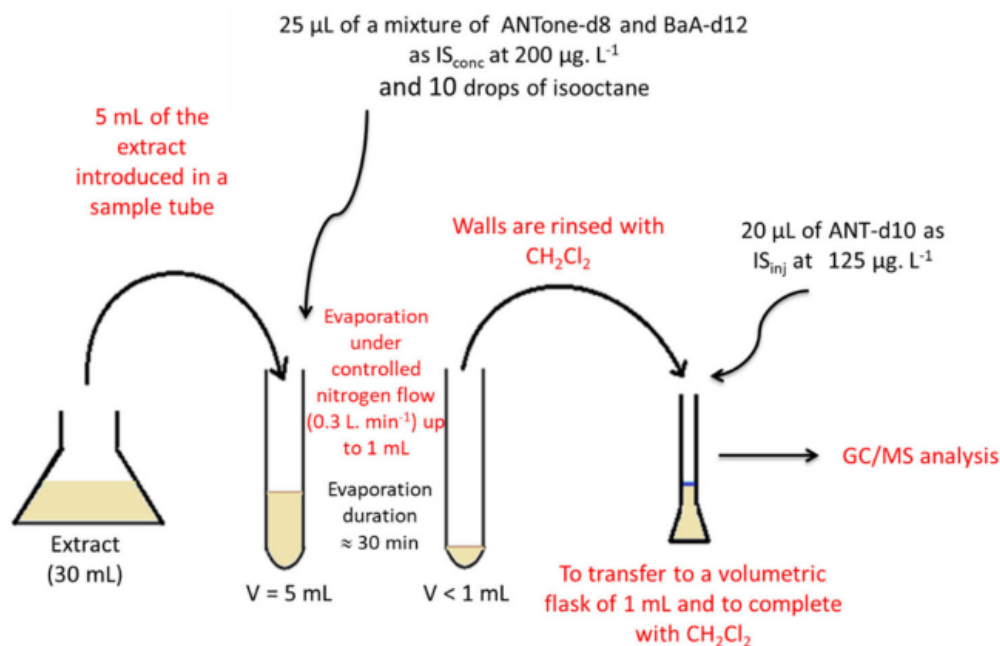


Figure 2. Concentration protocol for waters (synthetic or natural) contaminated at $5 \mu\text{g L}^{-1}$ with a mixture of PAHs/O-PACs.

Qualitative and quantitative analysis by GC/MS

GC/MS conditions

The analyses were carried out with a GC/MS ISQ LT from ThermoFisher Scientific, using a DB-5MS column ($60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm id} \times 0.25 \mu\text{m}$ film thickness). The column was maintained at 90°C for 2 min and ramped at $15^\circ\text{C min}^{-1}$ to 130°C for 15 min, ramped at $10^\circ\text{C min}^{-1}$ to 25°C and ramped at 4°C min^{-1} to 315°C . The column was finally maintained at 315°C for 7 min. The injector temperature was 280°C and $2 \mu\text{L}$ of sample was injected in the splitless mode. The vector gas helium velocity was maintained to 32.1 cm s^{-1} .

Detection was carried out with a simple quadrupole using electron impact ionization mode (EI+) in Selected Ion Monitoring (SIM) mode. The transfer line and the volume of ions were maintained at 300°C and 200°C , respectively. One or two main ions for each compound were selected (see Table 1).

Quantitative analysis

Principle. For each detected compound named i (PAH/O-PAC standards, PAH/O-PAC contained in water extracts), the area of the chromatographic peak A_i is proportional to the amount of i injected according the equations (1) and (2):

$$A_i = k_i \times n_i = k_i \times C_i \times V \quad (1)$$

$$A_{IS_{inj}} = k_{IS_{inj}} \times n_{IS_{inj}} = k_{IS_{inj}} \times C_{IS_{inj}} \times V \quad (2)$$

with

A_i , the area of compound i (PAH/O-PAC),

$A_{IS_{inj}}$, the area of IS_{inj} , ANT-d10,

n_i , mole of compound i injected,

$n_{IS_{inj}}$, mole of IS_{inj} injected,

V , the injected volume in L (equal to $2 \mu\text{L} = 2 \times 10^{-6} \text{ L}$),

C_i , the concentration of compound i in the injected sample solution in $\mu\text{g L}^{-1}$,

C_{ISinj} , the concentration of IS_{inj} in the injected solution in $\mu\text{g L}^{-1}$,

K_i and k_{ISinj} , response factors of the compound I and IS_{inj} , respectively.

In order to maximize the reproducibility of the injection, the area of compound i is compared to the area of IS_{inj} according to equation (3):

$$A_i/A_{ISinj} = a_i \times (C_i/C_{ISinj}) \quad (3)$$

with a_i , the response factor equal to $a_i = k_i/k_{ISinj}$. In this case, the ratio A_i/A_{ISinj} is independent of the injected volume and proportional to the concentration C_i . The linear regression $A_i/A_{ISinj} = f(C_i)$ from standards PAH/O-PACs could be drawn with a slope being a_i/C_{ISinj} .

In case only the extraction step was performed, the mass concentration of the compound i in the initial water sample needs to be divided by a factor 1.67. This value corresponds to the ratio of volume V_{sample} (50 mL)/ $V_{\text{dichloromethane}}$ ($3 \times 10 = 30$ mL). In case both extraction and concentration steps took place, the mass concentration of the compound I in the initial water sample needs to be divided by 8.35. This value is equal to 1.67×5 . The ratio of the volumes during the concentration has a value of 5 (5 mL concentrated to 1 mL under controlled nitrogen flow).

Procedure controls. Extraction and concentration steps were controlled and their yields estimated, τ_{ext} and τ_{conc} , respectively. τ_{ext} and τ_{conc} are calculated according equations (4) and (5):

$$t_{\text{ext}} = (A_{ISext}/A_{ISinj})_{\text{water extract}} / (A_{ISext}/A_{ISinj}) \quad (4)$$

$$t_{\text{conc}} = (A_{ISconc}/A_{ISinj})_{\text{water extract}} / (A_{ISconc}/A_{ISinj}) \quad (5)$$

with,

A_{ISext} (water extract), A_{ISinj} (water extract), and A_{ISconc} (water extract), the areas of IS of extraction, concentration and injection for the water extract.

A_{ISext} , A_{ISinj} , and A_{ISconc} , the areas of IS of extraction, concentration, and injection of reference deuterated solutions. A solution containing NAPH-d8 and DBFUR-d8 at a concentration of $5 \mu\text{g L}^{-1}$ used as Internal Standard of Extraction (IS_{ext}) was prepared from reference standards by cumulative dilutions in acetone. A solution containing ANTo-ne-d8 and BaA-d12 and at a concentration of $5 \mu\text{g L}^{-1}$ used as Internal Standard of Concentration (IS_{conc}) was prepared from reference standards by cumulative dilutions in dichloromethane. A solution containing ANT-d10 at a concentration of $5 \mu\text{g L}^{-1}$ used as Internal Standard of Injection (IS_{inj}) was prepared from the reference standard by cumulative dilutions in dichloromethane. These three solutions were injected in the GC/MS and the areas of the five deuterated standards correspond to the maxima areas for a yield of 100%.

When τ_{ext} and τ_{conc} values were in the range 0.9–1, the procedure was validated and the concentrations of each PAH/O-PAC molecule were divided by the exact value of the yield since the uncertainties are close to 10% of Relative Deviation Standard (RSD) (see below). When τ_{ext} and τ_{conc} were below 0.9, total procedure was started again.

Washing protocol

Before use, laboratory glasswares were rinsed three times with dichloromethane. After use, they were cleaned with the following protocol: they were rinsed twice with acetone and then submerged in a water detergent solution for 15 min. They were rinsed with tap water and twice with deionized water. The final step was three rinses with acetone.

Results and discussion

Role of deuterated standards in the procedure

Extraction and concentration steps were performed for the five deuterated molecules in order to determine both their τ_{ext} and τ_{conc} and to define which ones would be chosen for each step. A sample of water was contaminated by the deuterated molecules at $5 \mu\text{g L}^{-1}$ and the total procedure was applied and repeated three times. τ_{ext} for deuterated standards are very good with mean values close to 100% except for ANTone-d8 and BaA-d12. Their percentages of extraction range with relative high deviations. They were extracted with a yield of 95%. For this reason, these two molecules were not dedicated to be internal standards for the extraction step. NAPH-d8 and DFUR-d8 were chosen to be the internal standards for the extraction step. The concentration step by a factor 5 is validated as regard to the mean τ_{conc} close to 100%. ANTone-d8 and BaA-d12 were chosen to be the internal standards for the concentration step and the last deuterated compound ANT-d10 as internal standard of injection in the chromatogram.

Analytical uncertainties for the total procedure including both extraction, concentration, injection, and repeatability were assessed to be around 10% of RSD. Therefore, this procedure was validated.

Domain of linearity

Linearity tests were performed for two concentration ranges and for both chemicals families HAP and O-PAC: high concentration range from 0.5 to $50 \mu\text{g L}^{-1}$, and low concentration range from 0.01 to $1 \mu\text{g L}^{-1}$ respectively. Both Figures 3 and 4 present a choice of four selected molecules (2 PAH and 2O-PAC) for both concentration ranges. The remaining curves are given in Supplementary materials (i.e., Figures A and B). Equations of linear regressions and their R^2 coefficients are given in Tables A and B in the supplementary materials for both concentration ranges.

All the 27 molecules present a very good linearity for the high concentration range with values of regression coefficient R^2 being between 0.9973 and 0.9996 for PAHs and between 0.9977 and 0.9994 for O-PACs, respectively. For example, in Figure 3a–d, linear correlations for two PAHs (ACY and DBahANT) and two O-PACs (DBFUR and BaFLUone) are given for the $0.5\text{--}50 \mu\text{g L}^{-1}$ concentration range. These results previously accord to standardized curves from water spiked solutions got from Zhu et al. in larger concentration ranges $1.5\text{--}1,000 \mu\text{g L}^{-1}$.⁶⁵

For the low concentration range, among the 16 US EPA PAHs, very good linear curves are obtained for five of them in the total range of $0.01\text{--}1 \mu\text{g L}^{-1}$ (ACE, ACY, CHRY, FLU, and NAPH) with R^2 factors higher than 0.9940. Figure 4a and b gives the examples of ACY and CHRY, respectively. For four of them, good linear curves are found in a limited concentration range from 0.05 to $1 \mu\text{g L}^{-1}$ (BaA, FLA, PHE, and PYR) with R^2 factors close to 0.995. For ANT, the concentration range is limited to $0.1\text{--}1 \mu\text{g L}^{-1}$ but with also a high R^2 factor higher than 0.995. Linear curves are given in the supplementary materials (i.e., Figure C). For the six PAHs left (BaP, BbF, BkF, BghiP, DBahANT, and IcdPYR), linear correlation is not obtained in this low concentration range even if their LQ (Limit of Quantification) are lower (i.e., Table 2). Linearity tests were only performed once and in slightly different conditions compared to conditions in which detection and quantification limits (LD and LQ, respectively) were done. LQ and LD tests were performed with a clean ionic source in the mass spectrometer. Only two concentration points (0.5 and $1 \mu\text{g L}^{-1}$) could be aligned. Havenga et al. already showed the linearity in the concentration range of $0.2\text{--}0.8 \mu\text{g L}^{-1}$ with R^2 close to 0.99 for the 16 US EPA PAHs using SPME GC/MS for spiked PAH water samples.³⁹ With more than two concentration points in the range of $0.5\text{--}1$, it could be assumed that our results are comparable with those of Havenga's. Compared to a SPME GC/MS method as performed by Havenga et al. for the 16 US EPA PAHs, the method

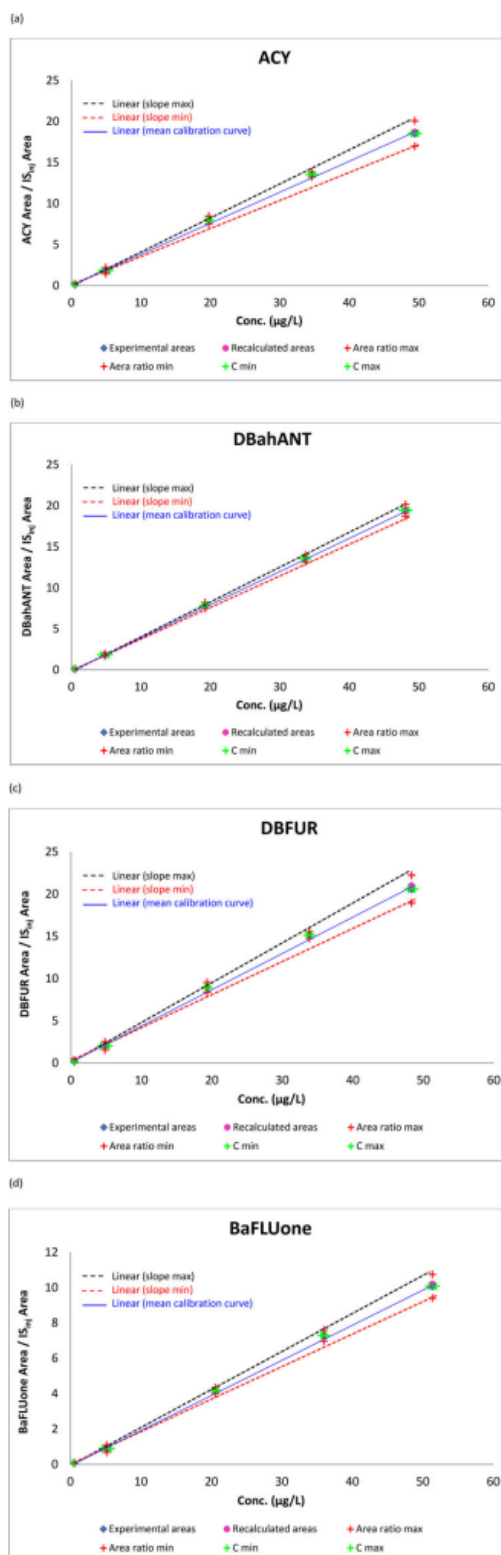


Figure 3. Linearity for both PAHs and O-PACs at a concentration range of 0.5–50 µg L⁻¹. (Recalculated areas were calculated applying the linear regression to standard concentrations. Area ratios (min and max) correspond to the uncertainties applied to the linear regression. Max and min slopes are the linear regression from max and min areas, respectively. Cmax and Cmin are maximal and minimal concentrations, respectively.)

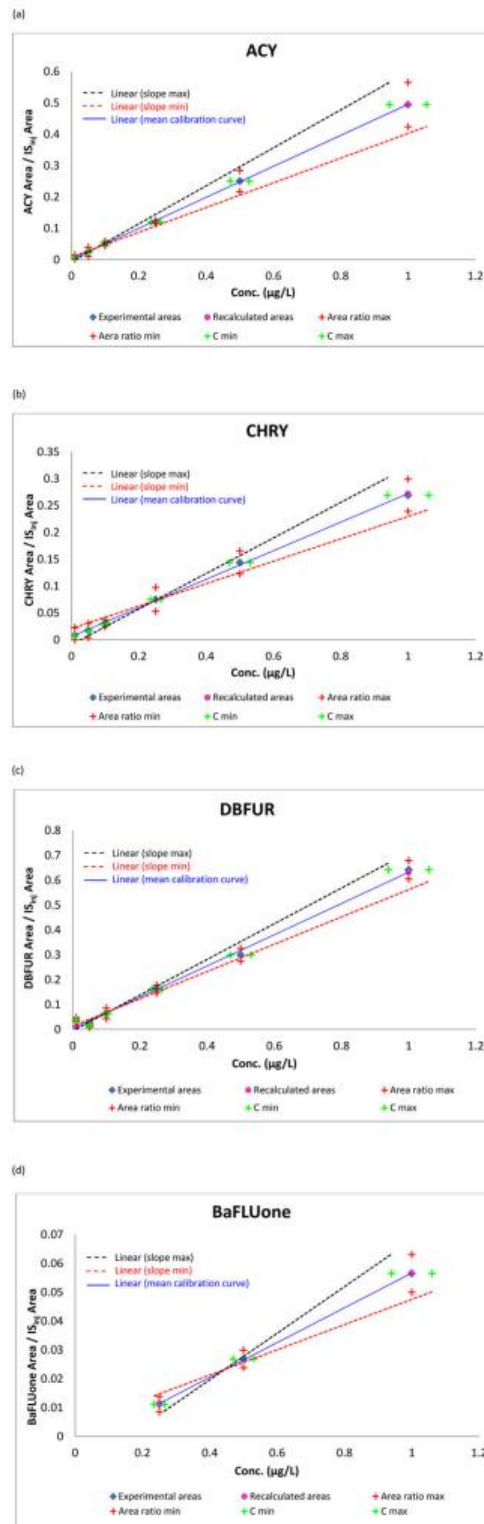


Figure 4. Linearity for both PAHs and O-PACs at a concentration range of $0.01\text{--}1\ \mu\text{g L}^{-1}$. (Recalculated areas were calculated applying the linear regression to standard concentrations. Area ratios (min and max) correspond to the uncertainties applied to the linear regression. Max and min slopes are the linear regression from max and min areas, respectively. Cmax and Cmin are maximal and minimal concentrations, respectively.)

Table 2. Total sequence detection and quantification limits for all compounds.

Abbreviation	LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)
<i>16 PAH</i>		
NAPH	0.3	1
ACY	0.3	1
ACE	1.8	6
FLU	0.3	1
PHE	0.3	1
ANT	1.8	6
FLA	0.3	1
PYR	0.3	1
BaA	1.8	6
CHRY	0.3	1
BaP	18.0	60
BbF	9.0	30
BkF	9.0	30
IcdPYR	9.0	30
BghiP	3.0	10
DBahANT	9.0	30
<i>11 O-CAP Standards</i>		
DBFUR	0.3	1
FLUone	3.0	10
PERlone	360.0	1200
ANTone	180.0	600
CdefPHE	3.0	10
MetANT	18.0	60
BaFLUone	3.0	10
BANTone	30.0	100
BcdPYRone	360.0	1200
NAPone	30.0	100
BaANTone	18.0	60

developed here allows the total quantification of PAHs and is more sensitive than results shown by Havanga et al.³⁹

Concerning, O-PACs, linear curves in this low concentration range are only observed for DBFUR and BaFLUone as shown in Figure 4c and d. Nevertheless, for BaFLUone the low concentration range is limited to 0.25–1 µg L⁻¹ but with a R^2 close to 0.995.

Determination of the detection and quantification limits

Limits of detection (LD) and quantification (LQ) for the total sequence of this analytical method (extraction + concentration + injection) were performed for the 27 compounds in the concentration range of 0.01–1 µg L⁻¹. LD is defined to be equal to 3 times the signal-to-noise ratio (S/R) and LQ being equal to 10 times the signal-to-noise ratio. S/R ratios were first estimated from chromatograms of standard solutions in dichloromethane. LD and LQ were then calculated for individual molecules in standard solutions. Taking into account that extraction and concentration steps (see Figures 1 and 2) finally concentrate the initial water sample concentration of compounds by a factor $50/30 \times 5/1 = 8.33$ starting from contaminated waters, individual LD and LQ applied for the total sequence (extraction + concentration + injection) were divided by this factor. Both LD and LQ are given in Table 2. With our protocol (extraction/concentration and GC/MS analysis), for the 16 US EPA PAHs, the detection limits are very low, in the range of 0.3–18.0 ng L⁻¹ and the quantification limits are in the range of 1–60 ng L⁻¹. For the 11O-PACs, the obtained values are higher, expected for DBFUR, characterized by very lower LD and LQ (0.3 and 1 ng L⁻¹, respectively). For the 11O-PACs, the detection limits are in the range of 0.3–360 ng L⁻¹ and the quantification limits are in the range of 1–1,200 ng L⁻¹.

LD and LQ strongly depend on both extraction/concentration procedures (liquid/liquid extraction; SPME, etc.) and analytical and detection techniques (GC/MS; GC/FID; HPLC/Fluorescence, etc.). The age of detectors is also to be taken into account because on the recent market from the 2010s are found detectors with high sensitivity and low detection limits. Literature data is well documented on detection and quantification limits for PAHs in several types of waters from the 1980s. EPA method 625% the quantification of 47 micro-organic pollutants from municipal and industrial wastewater by base/neutral and acids liquid/liquid extraction.⁴² This technique consists of consecutive liquid extractions with methylene chloride at pH greater than 11 and then at pH less than 2 using a separatory funnel. The methylene chloride is then dried and concentrated to a volume of 1 mL and analyzed by GC/MS. Among the 27 studied molecules, six PAHs were present in municipal and industrial wastewaters as NAPH, FLU, FLA, PHE, PYR, and IcdPYR. Compared to this procedure quite similar to the one presented in this paper, their detection limits were higher, in the range of 1.9–5.4 $\mu\text{g L}^{-1}$. Guidotti et al. also analyzed micro-pollutants (PAHs, pesticides, polychlorobipenyls) from rainwaters after extraction/concentration by SPME and detection by MS.⁴¹ For PAHs, their LQ were in the range of 3–18 ng L^{-1} . For light molecular weight PAHs having less than five aromatic rings, our procedure gives the same order of magnitude for LQ than Guidotti's. Our procedure is less sensitive for high molecular weight having 5–6 aromatic rings. Quantification data for O-PACs are not easily nowadays available and each author use different methods of calculation leading comparisons difficult to interpret. Zhu et al. have determined the detection limits of 32 PAC using gas chromatography coupled with mass spectrometry from spiked solutions with concentrations ranging from 0.2 to 1,000 $\mu\text{g L}^{-1}$.⁶⁵ They also obtained good linearity with R^2 values ranging from 0.9967 to 0.9999. Their detection limits for their instrument were ranging from 1.7 to 13.2 ng L^{-1} . Excepted for BaP, our LD values are in the same order of magnitude. Nevertheless, our method shows a better sensitivity for light PAHS as ACE, ACY, FLU and NAPH. Among the common three O-PACs studied, Zhu et al. got lower LD for ANTone, BANTone with values of 5.1 and 3.7 ng L^{-1} , respectively. However, our value of 0.3 got for DBFUR is 10 times lower.

Gmeiner et al. quantified several hydroxyl-naphthalenes from urine using derivatization solid-phase micro-extraction and GC/MS analysis.³⁵ Their LD ranged from 3 to 230 ng L^{-1} . These values are very close to ours and in the same order of magnitude. From water and urine, Algarra et al. got detection limits for hydroxyl-naphthalene in the range of 0.1–15 $\mu\text{g L}^{-1}$ depending both of the initial concentration and immersion time in the water during adsorption on C18 fiberglass disk by liquid-solid extraction and quantification by synchronous fluorescence.³⁷ Our LD are 1000 times lower than Algarra's values. For naphthalene, Havenga et al. obtained a LD of 0.6 ng L^{-1} from aqueous environmental waters extracted by SMPE and analyzed by GC/MS using SIM quantification method.³⁹ Regards to this data, our extraction protocol gives similar value without the use of a derivatization method of extraction.

Application on an artificially contaminated water

In Figure 5a and b extraction yields and total yields of the procedure including both extraction and concentration steps from the artificially water contaminated with 16 USE EPA PAHs/and 11O-PACs at a theoretical concentration of 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ are given. The applied procedure described in Figure 1 was repeated three times. Regards to standard deviations, for both families of molecules, the values of τ are very good with mean values close to 100% showing that this liquid/liquid procedure is well adapted to extract traces of PAHs/O-PACs from waters. Baltussen carried out the concentration step on a solid sorbent made of 100% of polydimethylsiloxane from a large volume of 100 mL of water spiked to a level of 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ with only five light molecular weight PAHs (NAPH, ACE, ANT, FLU, PYR). Recovery yields for FLU and PYR were very good and close to 100% but decreased for ANT, ACE, and NAPH with values of 83%, 50%, and 25%,

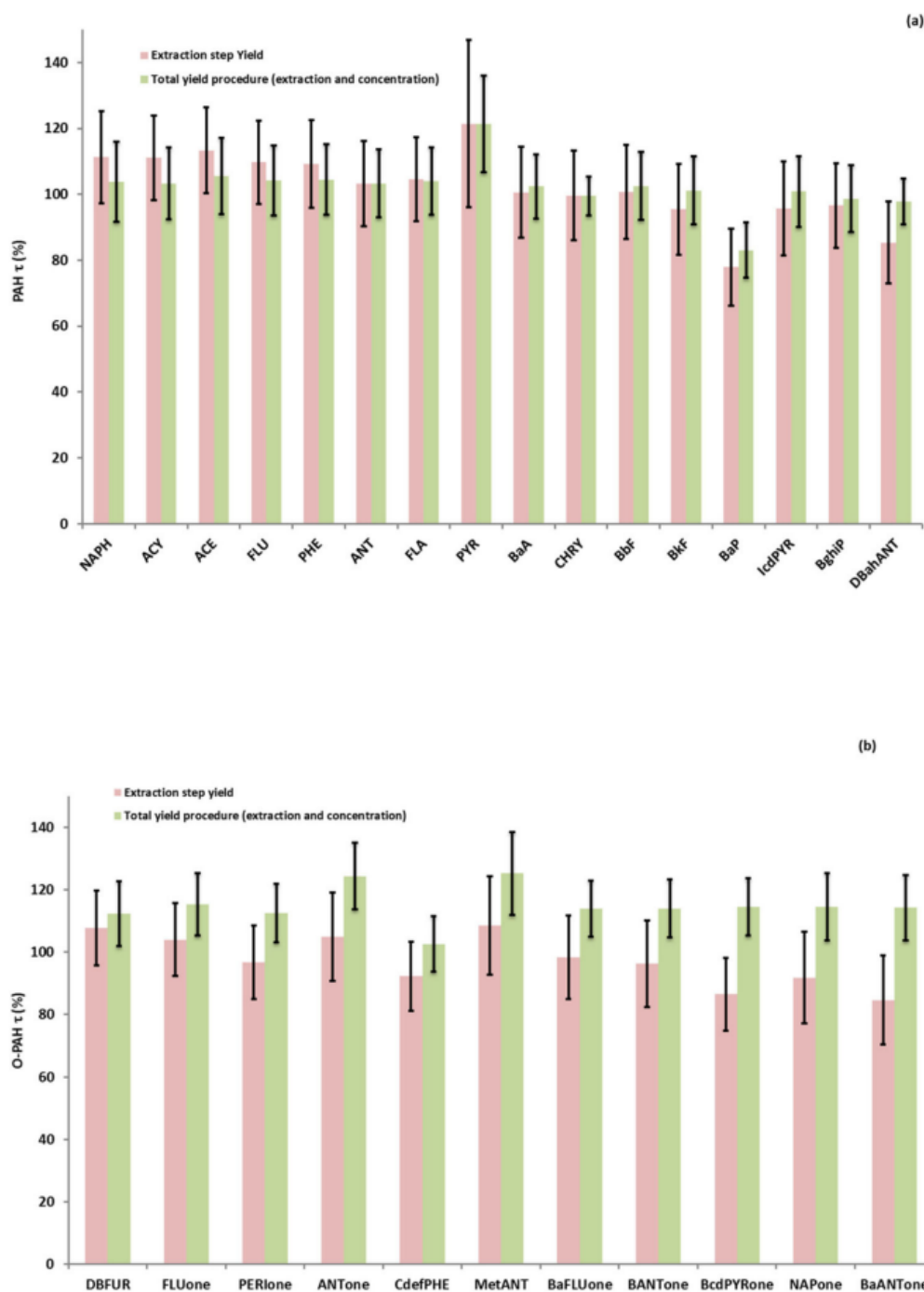


Figure 5. PAHs and O-PACs extraction yields from an artificially contaminated water at a concentration of $5 \mu\text{g L}^{-1}$. (Recalculated areas were calculated applying the linear regression to standard concentrations. Area ratios (min and max) correspond to the uncertainties applied to the linear regression. Max and min slopes are the linear regression from max and min areas, respectively. Cmax and Cmin are maximal and minimal concentrations, respectively.)

respectively. In this study, one PAH (BaP) presents a different behavior with a total τ close to 86%.³² For PACs, mean total τ are mainly higher than 100% and were probably due to a default of the washing procedure. Concerning the PYR, both the total yield and uncertainties are higher than those for PACs because of a contamination by PYR in the splitless/split injector that was

very difficult to remove. Consequently, this contamination slightly increases both total yield and uncertainty. Therefore, this procedure is validated.

Zhu et al. had developed an analytical method for the quantification of 32 PAC compounds containing PAH and substituted PAH as O, Cl, N, S-PAH.⁶⁵ Spiked recoveries were studied through the LLE method by using groundwater samples spiked with analytes at 20, 100, and 500 ng L⁻¹. The recoveries of 16 EPA PAHs ranged from 79.6% to 127.0% and are exactly in the same order of magnitude than ours. The recoveries of PAH derivatives as O-PAH are not detailed for these authors but ranged from 54.3% to 115.1%, and only the recoveries of quinoline (54.3%) and acridine (59.0%) at 500 ng L⁻¹ were less 60%. Authors assume that for these molecules of O-PAC, their extraction yields are very close to their own.

Zaugg et al. from the US Geological Survey National Water Quality Laboratory had developed an analytical method for the quantification of traces of 67 compounds typically found in domestic and industrial wastewaters.⁶⁶ Three types of water (artificially, ground, and surface) were spiked with standards in a concentration range of 0.5–80 µg L⁻¹. Filtered 1-L water samples were extracted with disposable, polypropylene SPE cartridges containing polystyrene-divinylbenzene phase. After the SPE cartridges had been dried, the sample bottles were rinsed thoroughly with a mixture of 15 mL of dichloromethane and diethyl ether, at 4:1. The rinsing solvent was used to elute sorbed compounds from the corresponding SPE cartridges. Extracts were evaporated by using a gentle stream of nitrogen to a final volume of 0.4 mL. Concentrated extracts were quantified by GC/MS working in the IE-scan range mode. Among the seven compounds, five PAHs (ANT, BaP, FLU, PHE, PYR), and one O-PAC (ANTone) were analyzed and quantified. For PAHs, mean recovery of eight tests were in the range of 65–76% for an initial contaminated concentration of 4 µg L⁻¹ whatever the nature of the water, lower than the present results. Mean recovery of ANTone was in the range of 77–84% for a spiked concentration of 4 µg L⁻¹. Zaugg et al. could achieve a mean recovery rate of at least 94% for this molecule at the initial contaminated concentration of 0.5 µg L⁻¹. This value is in the same order of magnitude comparing to what we obtained in this study, taking into account analytical uncertainties.

Application on real contaminated groundwater

The extraction/concentration procedure was then applied to six groundwater samples (GW1–GW6) coming from a former site producing anodes for aluminum electrolysis. The results are given in Table 3. In each sample, PAHs and O-PACs total concentrations are of the same order of magnitude, except in GW1 where O-PAC total concentrations are 9 times higher than PAH total concentrations. Highest PAH and O-PAC concentrations are measured in GW5 (respectively, 347 and 180 µg L⁻¹). In GW2 to GW6 samples, light molecular weight PAHs (NAPH to PYR) were the most abundant PAHs, representing between 76% and 99.8% of the 16 US EPA PAH total concentrations, with mainly ACE, FLU, and PHE. In GW1, the proportion of high molecular weight PAHs was higher, representing 42% of the 16 US EPA total concentrations. In GW3–GW5, DBFUR was the most abundant O-PAC, representing between 46% and 98% of the O-PAC total concentrations. In GW4, FLUone was almost as abundant as DBFUR, representing 45% of the O-PAC total concentration. In GW1 and GW2, BcdPYRone was the most abundant O-PAC (respectively, 83% and 50% of the O-PAC total concentrations). Because these samples characterized an industrial site, their concentrations were very high and point out a large pollution of the soils around this site. The 16 EPA PAH concentrations of 64 groundwater samples from 14 big cities from China ranged from 1 to 45 ng L⁻¹.⁶⁷ Excepted for some molecules as BaA, BbF, and CHRY that are in the same order of magnitude, all others concentrations are 100–1,000 times higher than Chinese values in our groundwater samples. For O-PAC, ours mean concentrations in GW samples are 5–7,000 times more than those found by Zhu et al., depending of individual molecules.⁶⁵ For examples, DBFUR concentrations are closed to 3 ng L⁻¹

Table 3. Concentrations of PAH and O-PAC in groundwater in $\mu\text{g L}^{-1}$.

	Compounds	WG1	WG2	WG3	WG4	WG5	WG6
PAH	NAPH	0.13	0.14	0.1	0.13	0.2	0.12
	ACY	0.002	1.4	0.07	0.04	5.6	0.13
	ACE	0.02	35.98	0.8	0.22	82.6	1.68
	FLU	0.05	26.08	1.31	0.25	125	1.24
	PHE	0.14	0.37	0.65	0.19	96.2	0.14
	ANT	0.11	2.34	0.03	0.05	7.9	0.07
	FLA	0.01	2.22	0.09	0.03	19.7	0.08
	PYR	0.02	0.85	0.04	0.02	8.1	0.04
	BaA	0.005	0.01	<0.006	0.01	0.18	0.003
	CHRY	0.01	0.01	0.006	<0.001	0.09	0.01
	BbF	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
	BkF	0.32	0.89	<0.06	0.21	0.92	<0.06
	BaP	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
	IcdPYR	0.02	0.16	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
	DBahANT	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
	BghiP	<0.03	0.07	<0.03	0.07	<0.03	<0.03
	Sum	0.84	70.52	3.10	1.22	347.00	3.51
O-PAC	DBFUR	0.33	21.25	2.1	0.44	171	3.03
	FLUone	0.48	1.77	0.05	0.43	0.43	0.24
	PERlone	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12
	ANTone	<1.2	0.99	<1.2	<1.2	5.91	<1.2
	NAPone	0.22	1.04	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6
	MetANT	0.22	1.43	<0.6	<0.6	0.79	0.93
	BaFLUone	0.008	0.01	<0.03	0.002	<0.03	<0.03
	BANTone	<0.6	0.45	<0.6	<0.6	0.67	<0.6
	BaANTone	<0.12	0.05	<0.12	<0.12	0.3	<0.12
	BcdPYRone	6.36	27.06	<2.4	<2.4	<2.4	<2.4
	CdefPHE	0.02	0.39	<0.06	0.08	0.22	0.04
	Sum	7.64	54.44	2.15	0.95	180.00	4.24

in Chinese samples while ours ranged from 330 to 171,000 ng L^{-1} . FLUone concentrations ranged from 5 to 14 ng L^{-1} in Chinese samples while ours ranged from 50 to 480 ng L^{-1} . Groundwater concentrations well depend of both physical and chemical properties of the soil and pollutants that act on transfer mechanisms from the soil to the groundwater.^{48,68,69}

These results clearly show that this method is applicable for both PAHs and O-PACs extraction and analysis from groundwater samples coming from contaminated sites with high quantification and detection levels, with a high efficiency and sensibility.

Conclusions

A method for the quantification of a mixture of the 16 US EPA PAHs associated with 11 of their degradation compounds, O-PACs, was developed using liquid/liquid extraction followed by a concentration step and a GC/MS analysis. The novelty of this method is to quantify the total concentration of these molecules in water, which comprises soluble forms as well as colloidal and particle-associated compounds in one run without the use of derivatization methods with adsorbents. Separation and quantification were performed by GC/MS using the SIM method. Each step was controlled by the addition of deuterated standards in order to assess the yields of these steps.

Since liquid/liquid extraction was largely used due to stability, low costs and easy practicality for a long time, this technique was replaced since the middle of the twentieth century by derivatization techniques (SPE, SBSE, etc.) using several adsorbents (XAD resins, C18 cartridges, etc.) as pretreatments required to separate phases (dissolved, colloids, and particles) from groundwater. If these techniques have advantages (low organic solvent consumption, rapid operation, and automation), they work at low flowrate and are time-consuming to enrich large volumes of waters. They are also expensive with high prices of columns. The present method allows the use of

reasonable volumes of both water and solvents (a few tens of milliliters) without pretreatment. Volume samples of 50 mL were extracted with a total of 30 mL of dichloromethane. It limits the number of intermediate steps and thus reduce losses and uncertainties with high percentages of recovery greater than 80% for all of the 27 studied molecules. Excepted for BaP, BcdPYRone, NaPone, and BaANTone, extraction yields were close to 100%.

High sensitivity was achieved for three and four aromatic ring PAHs with a good linearity factor R^2 higher than 0.994 in both concentrations ranges tested (0.01–1 and 0.5–1 $\mu\text{g L}^{-1}$). High molecular weight PAHs with five to six aromatic rings and O-PACs excepted DBFUR and BaFLUone show a lower but sufficient sensitivity. Detection limits reach values close to the ones found in literature for techniques using derivatization. For PAHs, LD values are very low and range from 0.3 ng L^{-1} (0.3 ppt) to 18 ng L^{-1} (18 ppt). O-PACs show higher LD values ranging from 0.3 ng L^{-1} (0.3 ppt) to 360 ng L^{-1} (0.36 ppb).

This method is applicable to contaminated natural waters and allows a major advance in the understanding of both the transfer and the transformation of the initial pollution from soil to groundwater.

Funding

Funded by French Institut National de l'Environnement et des RISques (INERIS) and the French Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) for their financial support.

References

1. N. T. Edwards, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH's) in the Terrestrial Environment – A Review," *Journal of Environmental Quality* 12, no. 4 (1983): 427–41. doi: 10.2134/jeq1983.00472425001200040001x
2. S. R. Wild, and K. C. Jones, "Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the United Kingdom Environment: A Preliminary Source Inventory and Budget," *Environmental Pollution* 88, no. 1 (1995): 91–108. doi: 10.1016/0269-7491(95)91052-M
3. W. Wilcke, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Soils – A Review," *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 163, no. 3 (2000): 229–48. doi: 10.1002/1522-2624(200006)163:3<229::AID-JPLN229>3.0.CO;2-6
4. S. Pongpiachan, M. Hattayanone, O. Pinyakong, V. Viyakarn, S. A. Chavanich, C. Bo, C. Khumsup, I. Kittikoon, and P. Hirunyatrakul, "Quantitative Ecological Risk Assessment of Inhabitants Exposed to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Terrestrial Soils of King George Island," *Polar Science* 11 (2017): 19–29. doi: 10.1016/j.polar.2016.12.001
5. P. Zhang, and Y. Chen, 2017. "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Contamination in Surface Soil of China: A Review," *The Science of the Total Environment* 605–606 (2017): 1011–20. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.06.247
6. M. Fabri de Resende, T. F. Brasil, B. E. Madari, A. D. P. Netto, and E. H. Novotny, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Biochar Amended Soils: Long-Term Experiments in Brazilian Tropical Areas," *Chemosphere* 200 (2018): 641–8. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.02.139
7. W. Deelman, S. Pongpiachan, D. Tipmanee, C. Choochuay, N. Iadtem, O. Suttinun, Q. Wang, L. Xing, G. Li, Y. Han, et al. "Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Terrestrial Soils in Chile," *Journal of South American Earth Sciences* 99 (2020): 102514–1. doi: 10.1016/j.jsames.2020.102514
8. K. Elgh-Dalgren, Z. Arwidsson, A. Camdzija, R. Sjöberg, V. Ribé, S. Waara, B. Allard, T. von Kronhelm, and P. A. W. van Hees, "Laboratory and Pilot Scale Soil Washing of PAH and Arsenic from a Wood Preservation Site: Changes in Concentration and Toxicity," *Journal of Hazardous Materials* 172, no. 2–3 (2009): 1033–40. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.092
9. S. Orecchio, "Contamination from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Soil of a Botanic Garden Localized Next to a Former Manufacturing Gas Plant in Palermo (Italy)," *Journal of Hazardous Materials* 180, no. 1–3 (2010): 590–601. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.04
10. F. Li, S. Guo, B. Wu, and S. Wang, "Pilot-Scale Electro-Bioremediation of Heavily PAH-Contaminated Soil from an Abandoned Coking Plant site," *Chemosphere* 244, (2020): 125467. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125467
11. P. A. White, and L. D. Claxton, "Mutagens in Contaminated Soil: A Review Mutation 16 Research." *Reviews in Mutation Research* 567, no. 2–3 (2004): 227–345. doi: 10.1016/j.mrrev.2004.09.003

12. S. W. Karickhoff, D. S. Brown, and T. A. Scott, "Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments," *Water Research* 13, no. 3 (1979): 241–8.
13. G. Cornelissen, G. Okkenhaug, G. D. Breedveld, and J.-E. Sorlie, "Transport of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in a Landfill: A Novel Equilibrium Passive Sampler to Determine Free and Total Dissolved Concentrations in Leachate Water," *Journal of Hydrology* 369, no. 3–4 (2009): 253–9. doi: [10.1016/j.jhydrol.2009.02.017](https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.02.017)
14. J. C. Means, S. G. Wood, J. J. Hassett, and W. L. Banwart, "Sorption of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Sediments and Soils," *Environmental Science & Technology* 14, no. 12 (1980): 1524–8. doi: [10.1021/es60172a005](https://doi.org/10.1021/es60172a005)
15. M. A. Schlautman, and J. J. Morgan, "Effects of Aqueous Chemistry on the Binding of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Dissolved Humic Materials," *Environmental Science & Technology* 27, no. 5 (1993): 961–9.
16. C. T. Chiou, S. E. McGroddy, and D. E. Kile, "Partition Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Soils and Sediments," *Environmental Science and Technology* 32 (1998): 269. doi: [10.1021/es970614c](https://doi.org/10.1021/es970614c)
17. B. Marschner, "Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Polychlorinated Biphenyls (PCB) in Soil," *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 162, no. 1 (1999): 1–14. doi: [10.1007/s10532-005-9022-x](https://doi.org/10.1007/s10532-005-9022-x)
18. A. Enell, F. Reichenberg, P. Warfvinge, and G. Ewald, "A Column Method for Determination of Leaching of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Aged Contaminated Soil," *Chemosphere* 54, no. 6 (2004): 707–15. doi: [10.1016/j.chemosphere.2003.08.026](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.08.026)
19. M. Wehrer, and K. U. Totsche, "Determination of Effective Release Rates of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Dissolved Organic Carbon by Column Outflow Experiments," *European Journal of Soil Science* 56 (2005) 803–13. doi: [10.1111/j.1365-2389.2005.00716.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2005.00716.x)
20. K. U. Totsche, S. Jann, and I. Kögel-Knabner, "Release of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Dissolved Organic Carbon, and Suspended Matter from Disturbed NAPL-Contaminated Gravelly Soil Material," *Vadose Zone Journal* 5, no. 1 (2006): 469–79. doi: [10.2136/vzj2005.0057](https://doi.org/10.2136/vzj2005.0057)
21. M. Wehrer, T. Rennert, and K. U. Totsche, "Kinetic Control of Contaminant Release from NAPLs-experimental evidence," *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)* 179 (2013): 315–25. doi: [10.1016/j.envpol.2013.03.041](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.041)
22. T. Cai, Y. Ding, Z. Zhang, X. Wang, T. Wang, Y. Ren, and Y. Dong, "Effects of Total Organic Carbon Content and Leaching Water Volume on Migration Behavior of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils by Column Leaching Tests," *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)* 254, no. Pt A (2019): 112981. doi: [10.1016/j.envpol.2019.112981](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.112981)
23. T. Ramdahl, "Polycyclic Aromatic Ketones in Environmental samples," *Environmental Science & Technology* 17, no. 11 (1983): 666–70. doi: [10.1021/es00117a008](https://doi.org/10.1021/es00117a008)
24. S. Meyer, and H. Steinhart, "Fate of PAH and hetero-PAH during Biodegradation in a Model Soil/Compost-System: Formation of Extractible Metabolites," *Water, Air, and Soil Pollution* 132, no. 3/4 (2001): 215–31. doi: [10.1023/A:1013252021388](https://doi.org/10.1023/A:1013252021388)
25. S. Lundstedt, P. Haglund, and L. Öberg, "Degradation and Formation of Polycyclic Aromatic Compounds during Bioslurry Treatment of an Aged Gasworks Soil," *Environmental Toxicology and Chemistry* 22, no. 7 (2003): 1413–20. doi: [10.1002/etc.5620220701](https://doi.org/10.1002/etc.5620220701)
26. S. Lundstedt, P. A. White, C. L. Lemieux, K. D. Lynes, I. B. Lambert, L. Öberg, P. Haglund, and M. Tysklind, "Sources, Fate, and Toxic Hazards of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) at PAH-Contaminated Sites," *Ambio* 36, no. 6 (2007): 475–85. doi: [10.1579/0044-7447\(2007\)36\[475:SFATHO\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1579/0044-7447(2007)36[475:SFATHO]2.0.CO;2)
27. W. Wilcke, B. A. M. Bandowe, M. G. Lueso, M. Ruppenthal, H. del Valle, and Y. Oelmann, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Their Polar Derivatives (Oxygenated PAHs, Azaarenes) in Soils Along a Climosequence in Argentina," *The Science of the Total Environment* 473–474, (2014): 317–25. doi: [10.1016/j.scitotenv.2013.12.037](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.037)
28. B. A. M. Bandowe, M. Bigalke, J. Kobza, and W. Wilcke, "Sources and Fate of Polycyclic Aromatic Compounds (PAHs, Oxygenated PAHs and Azaarenes) in Forest Soil Profiles Opposite of an Aluminium Plant," *The Science of the Total Environment* 630 (2018): 83–95. doi: [10.1016/j.scitotenv.2018.02.109](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.109)
29. B. A. M. Bandowe, J. Sobocka, and W. Wilcke, "Oxygen-Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (OPAHs) in Urban Soils of Bratislava, Slovakia: Patterns, Relation to PAHs and Vertical Distribution," *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)* 159, no. 2 (2011): 539–49. doi: [10.1016/j.envpol.2010.10.011](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.10.011)
30. Mueller, W. and Smith, D. "Compilation of EPA's." in *Sampling and Analysis Methods*, edited by Keith, L. H. (New York: Lewis Publishers Inc., 1997).
31. O. M. Saether, G. Storroe, D. Segar, and R. Krog, "Contamination of Soil and Groundwater at a Former Industrial Site in Trondheim," *Applied Geochemistry* 12, no. 3 (1997): 327–32. doi: [10.1016/S0883-2927\(97\)00003-6](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00003-6)
32. E. Baltussen, H. G. Janssen, P. Sandra, and C. A. Cramers, "A Novel Type of Liquid/Liquid Extraction for the Preconcentration of Organic Micropollutants from Aqueous Samples: Application to the Analysis of

- PAH's and OCP's in Water," *Journal of High Resolution Chromatography* 20, no. 7 (1997): 395–99. doi: 10.1002/jhrc.1240200710
33. Y. R. Wang, X. R. Wang, and F. S. C. Lee, "Development of Sampling Techniques for Trace Organic Pollutants in water – Analysis of PAH in Water by PUF," *Chemical Journal of Chinese Universities* 18, no. 1997 (1997): 1022–26.
 34. I. Urbe, and J. Ruana, "Application of Solid-Phase Extraction Discs with a Glass Fiber Matrix to Fast Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water," *Journal of Chromatography A* 778, no. 1–2 (1997): 337–45. doi: 10.1016/S0021-9673(97)00539-6
 35. G. Gmeiner, C. Krassnig, E. Schmid, and H. Tausch, "Fast Screening Method for the Profile Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Metabolites in Urine Using Derivatisation – Solid-Phase Microextraction," *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications* 705, no. 1 (1998): 132–38. doi: 10.1016/S0378-4347(97)00526-4
 36. C. Zwiener, and F. H. Frimmel, "Application of Headspace GC/MS Screening and General Parameters for the Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Groundwater Samples," *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 360, no. 7–8 (1998): 820–23. doi: 10.1016/S0378-4347(97)00526-4
 37. M. Algarra, C. Radin, P. F. de Violet, M. Lamotte, P. Garrigues, M. Hardy, and R. Gillard, "Direct Fluorometric Analysis of PAH in Water and in Urine following Liquid Solid Extraction," *Journal of Fluorescence* 10, no. 4 (2000): 355–59. doi: 10.1023/A:1009474312620
 38. Y. P. P. Turov, and M. Goozjaeva, "Polycyclic Aromatic Compounds in West Siberia Environment," *Polycyclic Aromatic Compounds* 20, no. 1–4 (2000): 155–58. doi: 10.1080/10406630008034782
 39. W. J. Havenga, and E. R. Rohwer, "The Use of SPME and GC-MS for the Chemical Characterisation and Assessment of PAH Pollution in Aqueous Environmental Samples," *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 78, no. 3–4 (2006): 205–11. doi: 10.1080/03067310008041342
 40. A. Jiries, H. Hussain, and J. Lintelmann, "Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Wastewater, Sediments, Sludge and Plants in Karak Province Jordan," *Water, Air, and Soil Pollution* 121, no. 1/4 (2000): 217–28. doi: 10.1023/A:1005257207607
 41. M. Guidotti, R. Giovinazzo, O. Cedrone, and M. Vitali, "Determination of Organic Micropollutants in Rain Water for Laboratory Screening of Air Quality in Urban Environment," *Environment International* 26, no. 1–2 (2000): 23–8. doi: 10.1016/S0160-4120(00)00074-X
 42. EPA. *Method 625 Base/Neutral and acids* (Washington, DC: Environmental Protection Agency, 1984). https://19january2017snapshot.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/method_625_1984.pdf
 43. EPA. *Method 610: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons* (Washington, DC: Environmental Protection Agency, 1984). https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/method_610_1984.pdf
 44. E. Manoli, and C. Samara, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Waste Waters and Sewage Sludge: Extraction and Cleanup for HPLC Analysis with Fluorescence Detection," *Chromatographia* 43, no. 3–4 (1996): 135–42.
 45. Ana Lúcia C. Lima, John W. Farrington, and Christopher M. Reddy, "Combustion-Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment – A Review," *Environmental Forensics* 6, no. 2 (2005): 109–31. doi: 10.1080/15275920590952739
 46. S. Nicol, J. Dugay, and M.-C. Hennion, "Determination of Oxygenated Polycyclic Aromatic Compounds in Airborne Particulate Organic Matter Using Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry," *Chromatographia* 53, no. S1 (2001): S464–S69. doi: 10.1007/BF02490379
 47. C. Schauer, R. Niessner, and U. Pöschl, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Air Particulate Matter: Decadal and Seasonal Trends, Chemical Degradation, and Sampling Artifacts," *Environmental Science & Technology* 37, no. 13 (2003): 2861–68. doi: 10.1021/es034059s
 48. J. T. Andersson, and C. Achten, "Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes," *Polycyclic Aromatic Compounds* 35, no. 2–4 (2015): 330–54. doi: 10.1080/10406638.2014.991042
 49. Lemièrre, B., Seguin, J.J., Le Guern, C., Guyonnet, D. and Baranger, P. "Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes, Applications dans un contexte d'Évaluation Détaillée de Risques pour les ressources en eau" [Guide on the behaviour of pollutants in soils and aquifers, Applications in the context of Detailed Risk Assessment for Water Resources] (Paris: BRGM/RP-50662-FR, 2001).
 50. J. Kochany, and R. J. Maguire, "Abiotic Transformations of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons and Polynuclear Aromatic Nitrogen Heterocycles in Aquatic Environments," *Science of the Total Environment* 144, no. 1–3 (1994): 17–31. doi: 10.1016/0048-9697(94)90424-3
 51. D. Kotzias, and C. Brussol, "Fate of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Ambient Air," *Fresenius Environmental Bulletin* 8 (1999): 518–522.
 52. M. Usman, P. Faure, C. Lorgeoux, C. Ruby, and K. Hanna, "Treatment of Hydrocarbon Contamination under Flow through Conditions by Using Magnetite Catalyzed Chemical Oxidation," *Environmental Science and Pollution Research International* 20, no. 1 (2013): 22–30. doi: 10.1007/s11356-012-1016-8

53. C. E. Cerniglia, "Fungal Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Past, Present and Future Applications in Bioremediation," *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 19, no. 5–6 (1997): 324–33. doi: 10.1038/sj.jim.2900459
54. C. Moeckel, L. Nizzetto, A. D. Guardo, E. Steinnes, M. Freppaz, G. Filippa, P. Camporini, J. Benner, and K. C. Jones, "Persistent Organic Pollutants in Boreal and Montane Soil Profiles: Distribution, Evidence of Processes and Implications for Global Cycling," *Environmental Science & Technology* 42, no. 22 (2008): 8374–80. doi: 10.1021/es801703k
55. E. Perraudin, H. Budzinski, and E. Villenave, "Identification and Quantification of Ozonation Products of Anthracene and Phenanthrene Adsorbed on Silica Particles," *Atmospheric Environment* 41, no. 28 (2007): 6005–17. doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.03.010
56. A. Mallakin, D. G. Dixon, and B. M. Greenberg, "Pathway of Anthracene Modification under Simulated Solar Radiation," *Chemosphere* 40, no. 12 (2000): 1435–41. doi: 10.1016/s0045-6535(99)00331-8
57. C. Walgraeve, K. Demeestere, J. Dewulf, R. Zimmermann, and H. Van Langenhove, "Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particulate Matter: Molecular Characterization and Occurrence," *Atmospheric Environment* 44, no. 15 (2010): 1831–46. doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.12.004
58. J. L. Durant, W. F. Busby, A. L. Lafleur, B. W. Penman, and C. L. Crespi, "Human Cell Mutagenicity of Oxygenated, Nitrate and Unsubstituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Urban Aerosols," *Mutation Research* 371, no. 3–4 (1996): 123–57. doi: 10.1016/S0165-1218(96)90103-2
59. B. J. McConkey, C. L. Duxbury, D. G. Dixon, and B. M. Greenberg, "Toxicity of a PAH Photooxidation Product to the Bacteria *Photobacterium phosphoreum* and the Duckweed *Lemna gibba*: Effects of Phenanthrene and its Primary Photoproduct, Phenanthrenequinone," *Environmental Toxicology and Chemistry* 16, no. 5 (1997): 892–99. doi: 10.1002/etc.5620160508
60. J. L. Bolton, M. A. Trush, T. M. Penning, G. Dryhurst, and T. J. Monks, "Role of Quinones in Toxicology," *Chemical Research in Toxicology* 13, no. 3 (2000): 135–60. doi: 10.1021/tx9902082
61. R. Kurihara, F. Shiraishi, N. Tanaka, and S. Hashimoto, "Presence and Estrogenicity of Anthracene Derivatives in Coastal Japanese Waters," *Environmental Toxicology and Chemistry* 24, no. 8 (2005): 1984–93. doi: 10.1897/04-310r.1
62. M. Boulangé, C. Lorgeoux, C. Biache, J. Michel, R. Michels, and P. Faure, "Aging as the Main Factor Controlling PAH and Polar-PAC (Polycyclic Aromatic Compound) Release Mechanisms in Historically Coal-Tar-Contaminated Soils," *Environmental Science and Pollution Research International* 26, no. 2 (2019): 1693–705. doi: 10.1007/s11356-018-3708-1
63. K. U. Totsche, S. Jann, and I. Kögel-Knabner, "Single Event-Driven Export of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Suspended Matter from Coal Tar Contaminated Soil," *Vadose Zone Journal* 6, no. 2 (2007): 233–43. doi: 10.2136/vzj2006.0083
64. Amalric L. and S. Favereaux. "Analyse des eaux en contexte sites et sols pollués. Synthèse des réunions du groupe de travail des laboratoires". (2018). Rapport final BRGM/RP – 68202 FR.
65. T. Zhu, Z. Rao, F. Guo, N. Zhan, Y. Wang, H. Arandiyani, and X.-j. Li, "Simultaneous Determination of 32 Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Derivatives and Parent PAHs Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry: Application in Groundwater Screening," *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 101, no. 5 (2018): 664–71. doi: 10.1007/s00128-018-2462-x
66. Zaugg, S. D., Smith, S. T., Schroeder, M. P., Barber, L. B. and Burkhardt, M. R. "Methods of Analysis by the U.S. Geological Survey National Water Quality Laboratory—Determination of Wastewater Compounds by Polystyrene-Divinylbenzene Solid-Phase Extraction and Capillary-Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry," *Water-Resources Investigations Report* 01–4186. (Denver, Colorado, USA, 2002).
67. Q. Meng, W. Qi, H. Liu, and J. Qu, "Simultaneous Determination of Typical Substituted and Parent Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Solid Matrix by Gas Chromatography-Mass Spectrometry," *Journal of Chromatography A* 1291 (2013): 129–36. doi: 10.1016/j.chroma.2013.03.044
68. A. E. Witter, and M. H. Nguyen, "Determination of Oxygen, Nitrogen, and Sulfur-Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Stream Sediments," *Environmental Pollution* 209 (2016): 186–96. doi: 10.1016/j.envpol.2015.10.037
69. O. Idowu, K. T. Semple, K. Ramadass, W. O'Connor, P. Hansbro, and P. Thavamani, "Beyond the Obvious: Environmental Health Implications of Polar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons," *Environment International* 123 (2019): 543–57. doi: 10.1016/j.envint.2018.12.051



Wassim ALMOUALLEM

Étude du transfert et de la persistance des Composés Aromatiques Polycycliques Oxygénés (CAP-O) dans les sols et les eaux souterraines issus de sites et sols pollués

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude du transfert et de la persistance des Composés Aromatiques Polycycliques Oxygénés (CAP-O) dans les eaux souterraines issues de sites et sols pollués par les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Les CAP-O ne sont pas suivis sur les sites contaminés, mais connaissant leur potentiel toxique, il est important de comprendre leur comportement dans les sols et d'évaluer la capacité des traitements des eaux contaminées par des CAP-O. Une évaluation du transfert des CAP-O dans le sol a été réalisée par des études en conditions statiques et dynamiques par des expériences de sorption de la fluorénone et du dibenzofurane sur deux terres non contaminées. Les CAP-O présentent un potentiel de migration plus important dans les eaux souterraines que les HAP. Les expériences montrent que les mécanismes et les sites de sorption des CAP-O sont différents de ceux des HAP. La persistance des CAP-O a également été étudiée à partir de tests de sorption sur matrices poreuses, deux charbons actifs et une zéolithe. Les résultats ont montré que ces matrices sont capables d'éliminer efficacement la fluorénone et le dibenzofurane en solution.

Mots-clés : composés aromatiques polycycliques oxygénés, sorption, sol, charbon actif, zéolithe, fluorénone, dibenzofurane, transfert, matière organique, force ionique.

Abstract

This thesis focuses on the study of Oxygenated Polycyclic Aromatic Compound (O-PAC) transfer and persistence in groundwater from sites and soils polluted by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Although O-PACs are not monitored on contaminated sites, it is crucial to understand their behavior in soils and to assess the treatment capacity of porous media as regard to water contaminated with O-PACs due to their potential toxicity. Fluorenone and dibenzofuran sorption assays onto two uncontaminated soils were carried out to assess O-PAC transfer in soil under static and dynamic conditions. O-PACs show a higher migration potential in groundwater than PAHs. The tests revealed that O-PAC sorption sites and underlying mechanisms are different from those of PAHs. Sorption tests on porous matrices (two activated carbons and a zeolite) were also carried out to study the persistence of O-PACs. The results showed that these matrices are able to remove efficiently fluorenone and dibenzofuran from contaminated water.

Keywords: oxygenated polycyclic aromatic compounds, sorption, soil, activated carbon, zeolite, fluorenone, dibenzofuran, transfer, organic matter, ionic strength.