

(ID Modèle = 454913)

Ineris - 227088 - 2820313 - v1.0

29/01/2025

Comportement des composés aromatiques polycycliques oxygénés (CAP-O) dans les sols et les eaux souterraines

Rapport d'avancement : résultats des travaux menés par l'Ineris en 2024

PRÉAMBULE

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu de ses missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

Nom de la Direction en charge du rapport : DIRECTION SITES ET TERRITOIRES

Rédaction : MICHEL-MALFAIT Julien

Vérification : CHARMOILLE ARNAUD; BOUR OLIVIER

Approbation : DUPLANTIER STEPHANE - le 29/01/2025

Liste des personnes ayant participé à l'étude : Selim AIT-AISSA, Michèle BISSON, François BRION, Abd-El-Rahman EL-MAIS, Justin FOURNIER, Lucie MONCORPS, Nicolas PILCH, Laure KHOURY (PREDITOX), Marc AUDEBERT (PREDITOX)

Table des matières

1	Contexte et objet du rapport.....	6
2	Synthèse des travaux menés par l’Ineris sur le sujet des CAP-O dans les sols en 2024	10
2.1	Contribution à la mise à jour de la base de données ActiviPoll.....	10
2.2	Etude du transfert des CAP-O dans les sols	10
2.2.1	Objectifs.....	10
2.2.2	Matériel et méthodes	10
2.2.3	Résultats.....	13
2.3	Toxicité des CAP-O	15
2.3.1	Travaux menés sur site atelier.....	16
2.3.2	Toxicité des CAP-O	22
3	Conclusion.....	23
4	Perspectives	24
5	Références	25
6	Annexes.....	27

Table des figures

Figure 1 : Schéma de principe du montage expérimental pour l’étude du transfert des CAP en conditions dynamiques	11
Figure 2 : Plan de situation du site atelier (d’après scan 25 IGN©)	17
Figure 3 : Carte piézométrique correspondant aux relevés du 10 juin 2024.....	19
Figure 4 : Evolution des niveaux statiques des eaux souterraines.....	19
Figure 5 : Carte piézométrique correspondant aux relevés d’octobre 2022.....	20
Figure 6 : Concentrations en HAP dans les piézomètres suivis.....	21

Table des illustrations

Tableau 1 : Les CAP-O étudiés par l’Ineris	7
Tableau 2 : Les 16 HAP US EPA	8
Tableau 3 : Synthèse des expérimentations menées en 2024.....	12
Tableau 4 : Longueurs d’onde d’excitation et d’émission utilisées pour le dosage des CAP.....	12
Tableau 5 : Mesures piézométriques réalisées le 10 juin 2024.....	18

Résumé

Sur les sites pollués par des HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques), d'autres familles de composés aromatiques polycycliques pourraient contribuer à l'impact et donc au risque pour l'Homme et l'Environnement, comme les CAP-O (composés aromatiques polycycliques oxygénés). Les CAP-O sont d'un intérêt grandissant puisqu'ils sont présents, au même titre que les HAP, dans les mêmes sources de pollution. Ils sont également persistants, au moins aussi toxiques que les HAP et potentiellement plus mobiles que les HAP dans les sols au regard de leur solubilité plus élevée.

Dans l'objectif d'évaluer le comportement des CAP-O dans les sols et *in fine* de répondre à la question de savoir si ces composés doivent être inclus dans les diagnostics et programmes de surveillance des sites pollués par des HAP, les travaux menés en 2024 ont consisté en la réalisation d'expériences en colonne de laboratoire sur un HAP modèle (le fluorène) et un CAP-O modèle (la fluorénone). Les résultats de ces expériences ont été mis en perspective avec ceux des expériences menées depuis le démarrage des travaux de l'Ineris sur les CAP-O, afin de mettre en évidence les mécanismes impliqués dans le comportement des CAP-O dans les sols.

Les mécanismes responsables de la rétention des CAP-O dans les sols ont principalement lieu en surface des particules de sol. Il s'agit d'échange d'ions ou de ligands ou encore de complexation de surface avec des oxydes d'aluminium et de fer. Néanmoins, des mécanismes de diffusion au sein des particules de sol, limités cinétiquement, peuvent également entrer en jeu dans la sorption des CAP-O dans les sols. Ces mécanismes représentent cependant une part minoritaire des mécanismes responsables de la sorption des CAP-O dans les sols, contrairement aux HAP. La proportion relative de ces deux types de mécanismes dans la sorption des CAP-O dans les sols est dépendante de la concentration et de la vitesse d'écoulement. Plus la concentration en CAP-O en solution et la vitesse d'écoulement sont élevées, plus la part de mécanismes limités cinétiquement est minoritaire. La modélisation du transport du FLU et de la FLUone confirme cette hypothèse, puisque la proportion de sites de sorption instantanée augmente lors d'une augmentation de débit. Les modélisations ont ainsi montré une grande sensibilité de la proportion de sites de sorption instantanée au débit d'alimentation de la colonne, donc à la vitesse d'écoulement des eaux souterraines.

Par ailleurs, les CAP-O sont relargués de manière préférentielle à partir des sources de pollution, par rapport aux HAP. De plus, l'affinité des CAP-O pour le sol est inférieure à l'affinité des HAP pour le sol. Ceci implique une migration des CAP-O vers les eaux souterraines plus rapide que les HAP. Les CAP-O sont de ce fait plus mobiles dans les sols et les eaux souterraines que les HAP et pourront former des panaches de pollution plus étendus, pouvant ainsi atteindre plus facilement des cibles sensibles telles que des captages d'alimentation en eau potable.

En termes de toxicité des CAP-O, les données recueillies en 2024 au cours d'une revue de la littérature couplée à l'utilisation des outils de prédiction des effets SwissADME et Endocrine disruptome ont montré que l'absorption intestinale passive et le passage de la barrière hématoencéphalique sont possibles pour chacun des 11 CAP-O testés. Les CAP-O présentant le plus grand nombre de cycles (MetANT, NAPone, CdefPHE, BaFLUone, BANTone et BcdPYRone) sont les plus susceptibles de se fixer sur certains récepteurs impliqués dans la perturbation endocrinienne, à savoir les récepteurs des androgènes et anti-androgènes, des estrogènes et anti-estrogènes. Dans chacun des cas, les affinités du CAP-O et de son HAP parent sont proches, ce qui suggère une probabilité de liaison similaire pour les deux familles de substances.

De plus, un site atelier a été identifié en 2024 et des prélèvements d'eaux souterraines ont été réalisés. Les mêmes bioessais que ceux mis en œuvre sur des échantillons d'eau dopés en CAP-O (voir rapport Ineris-213291-2760502 du 21/03/2023) ont été conduits sur ces échantillons afin d'évaluer l'activité HAP-like et dioxin-like, l'activité oestrogénique (ER) et les activités androgénique (AR) et anti-androgénique (anti-AR). Les résultats sont en cours d'interprétation et de consolidation.

Ces résultats montrent que les CAP-O devraient être inclus dans les diagnostics et programmes de surveillance des sites pollués par des HAP. Pour encourager cela, ces molécules seront incluses dans la base de données ActiviPoll en 2025 par le BRGM, selon les données transmises par l'Ineris en 2024. L'offre analytique doit également continuer à se développer afin d'accompagner cette évolution.

Pour citer ce document, utilisez le lien ci-après :

Institut national de l'environnement industriel et des risques, Comportement des composés aromatiques polycycliques oxygénés (CAP-O) dans les sols et les eaux souterraines, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 227088 - v1.0, 29/01/2025.

Mots-clés :

Composés aromatiques polycycliques oxygénés, transfert, sol, toxicité

1 Contexte et objet du rapport

Dans les pays à forte tradition industrielle, on recense de nombreux sites pollués par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Les HAP font l'objet d'une attention particulière lors d'études de risque sanitaire puisque certains ont des effets **toxiques** (par exemple, des effets systémiques ou cancérogènes (White et Claxton 2004)). Dès 1976, l'US EPA a listé un ensemble de 16 HAP comme polluants prioritaires en lien avec les techniques d'analyses disponibles, leur occurrence et leurs dangers (Keith et Telliard 1979). Mais ces 16 HAP prioritaires ne sont pas les seuls contaminants présents sur ces sites et d'autres familles de composés aromatiques polycycliques pourraient contribuer à l'impact et donc au risque pour l'Homme et l'Environnement (Yadav et Devi 2021 ; Lundstedt *et al.*, 2014 ; Lundstedt *et al.*, 2007 ; Lundstedt *et al.*, 2003). Ces sites sont contaminés par des mélanges complexes de CAP, qui incluent, en plus des HAP, des CAP alkylés et des CAP contenant un ou plusieurs hétéroatomes (CAP polaires) (Lundstedt *et al.*, 2014). Ces composés sont d'un intérêt grandissant puisque :

- ils sont **initialement présents** au même titre que les HAP dans certaines sources de pollution telles que le goudron de houille, ou encore la créosote,
- certains d'entre eux sont 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,
- ils 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),
- ils seraient au moins aussi toxiques que les HAP (Bisson *et al.*, 2019 ; McCarrick *et al.*, 2019 ; Dasgupta *et al.*, 2014 ; Dreij *et al.*, 2005 ; Bolton *et al.*, 2000 ; Durant *et al.*, 1996).

Les CAP polaires peuvent donc être considérés comme des composés PMT (persistants, mobiles et toxiques (Rüdel *et al.*, 2020)). L'évaluation des substances PMT est proposée par l'Agence allemande de protection de l'environnement (UBA), en lien avec celle des substances préoccupantes selon la réglementation REACH, pour assurer la protection des ressources en eau (douce et potable) en tenant compte notamment de la voie d'exposition et du transfert des substances spécifiques à ce milieu.

Parmi les CAP polaires, les travaux de recherche de l'Ineris sont actuellement focalisés sur 11 CAP-O (voir Tableau 1). Les 16 HAP US EPA sont présentés en complément Tableau 2. Ces 11 CAP-O ont été sélectionnés d'une part, parce qu'ils sont rencontrés fréquemment et en quantité importante dans les sols issus de sites contaminés par les sous-produits du charbon (coke, goudron de houille) (Arp *et al.*, 2014 ; Lundstedt *et al.*, 2007) et d'autre part, parce qu'ils comprennent des molécules présentant une large gamme de poids moléculaires (de 2 à 5 noyaux aromatiques), à l'instar des 16 HAP US EPA. De plus, les CAP-O sélectionnés sont presque exclusivement des cétones puisqu'il s'agit de la catégorie de CAP-O la plus mutagène (Pedersen *et al.*, 2005 ; Pedersen *et al.*, 2004 ; Casellas *et al.*, 1995b ; Casellas *et al.*, 1995a ; Alsberg *et al.*, 1985).

Actuellement, lors de la caractérisation d'un site potentiellement pollué par des HAP ou lors de suivis réglementaires de la qualité des eaux souterraines, **seuls les 16 HAP US EPA sont considérés**. Les risques associés aux CAP polaires ne sont pas pris en compte, parce que leur comportement dans les sols et leur toxicité pour l'Homme et l'environnement ne sont pas bien connus. En ne suivant que les HAP, le potentiel de risque d'un site peut être mésestimé, c'est pourquoi l'Ineris s'est engagé depuis 2013 dans l'amélioration de la connaissance **du comportement des CAP polaires dans les sols et les eaux souterraines**, ainsi que de leur toxicité vis-à-vis de l'Homme et de l'environnement.

Tableau 1 : Les CAP-O étudiés par l'Ineris

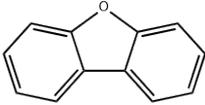
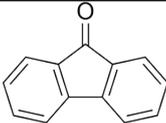
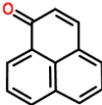
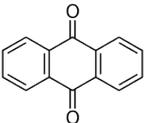
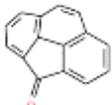
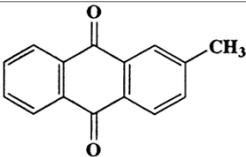
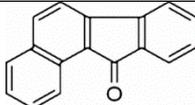
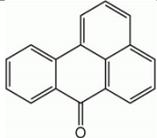
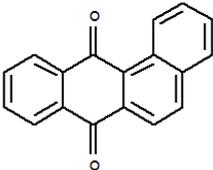
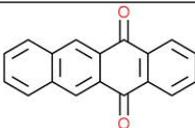
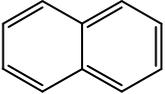
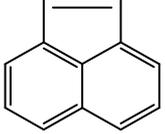
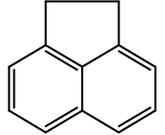
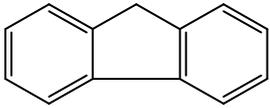
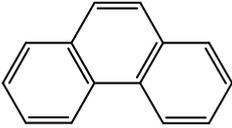
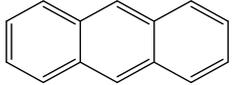
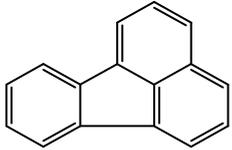
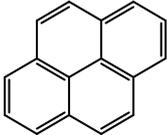
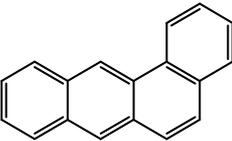
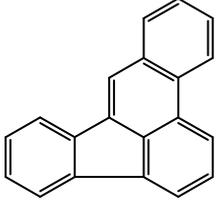
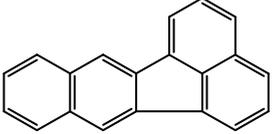
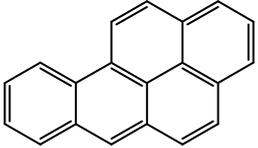
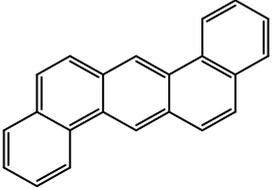
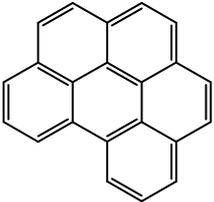
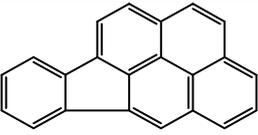
Formule	Nom	Abréviation
	Dibenzofurane	DBFUR
	9H-fluorénone	FLUone
	Perinaphténone	PERlone
	Anthraquinone	ANTone
	4H-cyclopenta[def]phenanthren-4-one	CdefPHE
	2-méthylanthracène-9,10-dione	MetANT
	Benzo(a)fluorénone	BaFLUone
	Benzanthrone	BANTone
	Benz(a)anthracène-7,12-dione	BaANTone
	Naphtacene-5,12-dione	NAPone
	Benzo(cd)pyrenone	BcdPYRone

Tableau 2 : Les 16 HAP US EPA

Formule	Nom	Abréviation
	Naphtalène	NAPH
	Acénaphtylène	ACY
	Acénaphène	ACE
	Fluorène	FLU
	Phénanthrène	PHE
	Anthracène	ANT
	Fluoranthène	FLA
	Pyrène	PYR
	Benzo(a)anthracène	BaA
	Chrysène	Chry
	Benzo(b)fluoranthène	BbF

	Benzo(k)fluoranthène	BkF
	Benzo(a)pyrène	BaP
	Dibenzo(a,h)anthracène	DhA
	Benzo(ghi)pérylène	BgP
	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	IcP

La compréhension du comportement des CAP-O dans les sols progresse notamment en lien avec les travaux de l'Ineris depuis 2013 mais la littérature internationale sur ce sujet reste peu abondante. Les recherches s'attachant à comprendre les interactions de ces composés avec le sol sont très rares. Quelques études ont cependant été menées dans certains pays européens, comme la France, l'Allemagne, la Suisse ou encore en Suède. A ce jour et à notre connaissance, seulement deux projets impliquant des équipes françaises ont été menés sur le sujet du comportement des CAP-O dans les sols (projets PACMAN et MEMOTRACES (Ademe et Ineris 2017)). Les premiers résultats de recherche acquis dans le cadre de ces deux projets ont confirmé la **nécessité de poursuivre l'étude de ces composés afin d'acquérir des données scientifiques solides sur leur devenir dans les sols**. Afin de répondre à la question de savoir si les CAP-O (et plus généralement les CAP polaires) doivent être inclus dans les diagnostics et programmes de surveillance des sites pollués par des HAP, des verrous scientifiques restent à lever.

L'objet de ce rapport est de présenter les travaux menés par l'Ineris en 2024 sur le sujet des CAP-O dans les sols ainsi que les résultats obtenus. Ces recherches s'inscrivent dans la continuité des travaux de recherche pilotés par l'Ineris sur ce sujet depuis 2013. Dans ce document, les expériences de laboratoires conduites en 2024 sont brièvement présentées. Les résultats de ces expériences sont ensuite mis en perspectives avec ceux des expériences menées depuis le démarrage des travaux sur les CAP-O dans les sols par l'Ineris, pour en déduire les mécanismes responsables de leur comportement dans les sols. Pour appuyer ces résultats, des premiers travaux de modélisation ont été initiés en 2023 par l'Ineris sur son budget de recherche P190. Ces travaux se sont poursuivis grâce à un financement complémentaire en 2024 et sont synthétisés dans ce document. Ensuite, les travaux réalisés par l'Ineris, en 2024, dans le cadre du projet ADEME CAP-ORAL, concernant l'évaluation de leur toxicité et les premiers travaux sur site atelier, sont présentés.

2 Synthèse des travaux menés par l’Ineris sur le sujet des CAP-O dans les sols en 2024

2.1 Contribution à la mise à jour de la base de données ActiviPoll

Au moyen d’une étude bibliographique (consultation de 180 publications scientifiques) et du retour d’expérience de l’Ineris sur 2 sites ateliers (ancienne cokerie et ancienne usine à gaz), les données d’occurrence des CAP dans les sols et les eaux souterraines ont été collectées. Cette collecte a concerné tous les CAP polaires et non uniquement les CAP-O. Ces données ont été classées avec, pour chaque activité recensée, son code NAF, les CAP mesurés (code Sandre lorsqu’il existe, numéro CAS, nom et groupe), le nombre de points avec quantification, le milieu dans lequel la molécule a été quantifiée (sol et/ou eaux souterraines) ainsi que la référence bibliographique. Un extrait (début et fin) des deux onglets de la base de données ainsi constituée dans le cadre de cette recherche bibliographique est présenté en Annexe 2. Ces données ont été envoyées au BRGM pour alimentation de la base de données ActiviPoll.

Cette mise à jour de la base de données sera réalisée en 2025 par le BRGM. L’ajout des CAP polaires dans la base de données Activipoll pourrait en effet inciter les bureaux d’étude à la prise en compte de ces molécules lors des diagnostics et programme de surveillance de sites pollués par des HAP.

2.2 Etude du transfert des CAP-O dans les sols

2.2.1 Objectifs

Dans la continuité des travaux de l’Ineris sur le comportement des CAP-O dans les sols, l’objectif des travaux concernant l’étude du transfert des CAP-O dans les sols était d’approfondir la compréhension des mécanismes et des paramètres physico-chimiques gouvernant le devenir des CAP-O dans les sols, comparativement aux HAP, au moyen d’expériences à l’échelle du laboratoire.

Pour ce faire, des expériences en colonne ont été mises en œuvre afin de comparer le transfert des HAP et des CAP-O dans un sol non pollué et d’évaluer les facteurs physico-chimiques des sols contrôlant leur transfert. Ces expériences sont complémentaires aux expériences en colonne présentées dans les rapports Ineris - 213291 - 2760502 - v1.0 du 21/03/2023 et Ineris - 227088 - 2790326 - v1.0 du 04/06/2024, synthétisant les travaux de l’Ineris sur les CAP-O dans les sols de 2021 à 2023 et avaient pour but de compléter et de consolider les résultats précédemment acquis.

2.2.2 Matériel et méthodes

Sol étudié

Le sol étudié dans le cadre de ces travaux a été prélevé en novembre 2018 dans le périmètre de protection rapprochée d’un captage d’alimentation en eau potable, dans l’horizon supérieur (0-30 cm). Après prélèvement, il a été homogénéisé et séché à l’air à température ambiante, puis tamisé à 2 mm. La composition de ce sol a été déterminée par l’INRAE Arras et a été présentée dans le rapport Ineris-213291-2760502 du 21/03/2023 (sol A).

Composés étudiés

Dans la continuité des travaux menés précédemment, les expériences ont été conduites sur 1 couple HAP/CAP-O. Il s’agit du couple fluorène / 9H-fluorénone (FLU / FLUone)

Principe

Les expériences mises en œuvre ont consisté en l’injection d’une solution contenant le composé à étudier (FLU ou FLUone) dans une colonne contenant un sol non contaminé. La solution contient du chlorure de calcium (CaCl_2) et un inhibiteur bactérien (NaN_3).

La concentration du composé est mesurée en sortie de colonne au cours du temps, ainsi que le pH, la conductivité et le potentiel redox. Cette injection est réalisée jusqu’à l’obtention d’une concentration en

sortie de colonne égale à celle d'entrée. Cette première étape correspond à la sorption du composé. Dans un second temps, la désorption du composé est étudiée, en injectant la solution contenant uniquement CaCl_2 et NaN_3 . Le débit d'alimentation est également suivi pendant toute la durée de l'expérience. Ces expériences reposent sur le principe de la chromatographie éluoto-frontale et consistent à déterminer et interpréter la courbe 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.

Protocole expérimental

Le protocole expérimental est présenté en détail dans le rapport Ineris - 227088 - 2790326 - v1.0 du 04/06/2024. Le montage expérimental est présenté Figure 1.

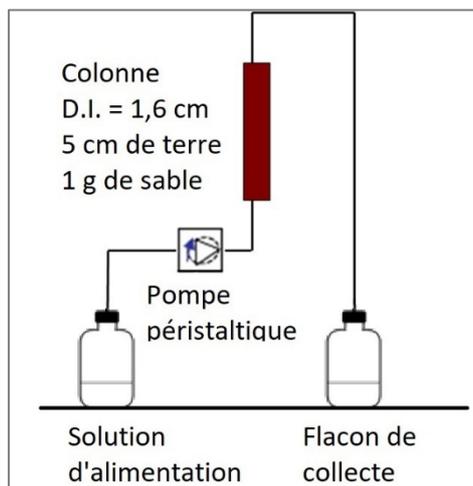


Figure 1 : Schéma de principe du montage expérimental pour l'étude du transfert des CAP en conditions dynamiques

Les expériences mises en œuvre en 2024 sont les suivantes :

- **sorption/désorption du fluorène – influence du débit d'alimentation de la colonne (colonne FLU6¹ - Alimentation : 1,5 mL/min - $\text{C}(\text{CaCl}_2) = 2.10^{-3}$ mol/L)** : cette colonne a été mise en œuvre afin d'évaluer l'influence du débit d'alimentation (donc de la vitesse d'écoulement des eaux souterraines) sur le transfert des HAP dans les sols, par comparaison aux expériences menées à des débits d'alimentation de 0,5 et 1 mL/min, présentées dans le rapport Ineris - 213291 - 2760502 - v1.0 du 21/03/2023 (colonne FLU1 et FLU2),
- **sorption/désorption du fluorène – influence de la force ionique (colonne FLU7 - Alimentation : 1 mL/min - $\text{C}(\text{CaCl}_2) = 10^{-1}$ mol/L)** : cette colonne a été mise en œuvre afin d'évaluer l'influence de la force ionique de la solution (donc des eaux souterraines) sur le transfert des HAP dans les sols, par comparaison aux expériences menées à des forces ioniques inférieures ($\text{C}(\text{CaCl}_2) = 2.10^{-3}$ mol/L et $\text{C}(\text{CaCl}_2) = 2.10^{-2}$ mol/L), présentées dans les rapports Ineris - 213291 - 2760502 - v1.0 du 21/03/2023 (colonne FLU1) et Ineris - 227088 - 2790326 - v1.0 du 04/06/2024 (colonne FLU3),
- **sorption/désorption de la fluorénone – influence de la concentration d'alimentation (colonne FLUone15 - $\text{C}(\text{FLUone}) = 750$ µg/L - Alimentation : 1 mL/min - $\text{C}(\text{CaCl}_2) = 2.10^{-3}$ mol/L)** : il s'agit d'une répétition de la colonne FLUone12 présentée dans le rapport Ineris - 227088 - 2790326 - v1.0 du 04/06/2024. Les résultats sont cohérents avec ceux obtenus précédemment,
- **sorption/désorption de la fluorénone – influence du débit d'alimentation de la colonne (colonnes FLUone18A et 18B - $\text{C}(\text{FLUone}) = 4\ 500$ µg/L – 1,5 mL/min - $\text{C}(\text{CaCl}_2) = 2.10^{-3}$ mol/L)** : ces deux colonnes ont été mises en œuvre afin d'évaluer l'influence du débit d'alimentation (donc de la vitesse d'écoulement des eaux souterraines) sur le transfert des

¹ La numérotation des expériences ne démarre pas par le numéro 1, puisqu'il s'agit d'expériences qui complètent celles présentées dans les rapports Ineris-213291-2760502 du 21/03/2023 et Ineris - 227088 - 2790326 - v1.0 du 04/06/2024.

CAP-O dans les sols, par comparaison aux expériences menées à des débits d'alimentation de 0,5 et 1 mL/min, présentées dans le rapport Ineris - 213291 - 2760502 - v1.0 du 21/03/2023 (colonnes FLUone 1 à 4),

- **sorption/désorption de la fluorénone – influence de la force ionique (colonnes FLUone19 et FLUone22 - C(FLUone) = 4 500 µg/L – 1 mL/min - C(CaCl₂) = 2.10⁻² mol/L) :** la colonne FLUone 19 est une répétition de la colonne FLUone7, présentée dans le rapport Ineris - 227088 - 2790326 - v1.0 du 04/06/2024. Les résultats donnés par cette colonne étant significativement différents de ceux donnés par la colonne FLUone7, une autre répétition (FLUone22) a été mise en œuvre. Par comparaison aux colonnes FLUone1 et 2 (C(CaCl₂) = 2.10⁻³ mol/L) et FLUone10 et 11 (C(CaCl₂) = 10⁻¹ mol/L) présentées dans les rapports Ineris-213291-2760502 du 21/03/2023 et Ineris - 227088 - 2790326 - v1.0 du 04/06/2024, l'influence de la force ionique sur le comportement de la FLUone peut être mise en évidence.

Le Tableau 3 présente une synthèse des expérimentations menées. Les paramètres en gras sont ceux dont l'influence a été évaluée au cours de l'expérience.

Tableau 3 : Synthèse des expérimentations menées en 2024

Colonne	Concentration d'alimentation (µg/L)	Concentration de CaCl ₂ (mol/L)	Débit d'alimentation (mL/min)
FLU6	750	2.10 ⁻³	1,5
FLU7	750	10⁻¹	1
FLUone15	750	2.10 ⁻³	1
FLUone18A	4 500	2.10 ⁻³	1,5
FLUone18B	4 500	2.10 ⁻³	1,5
FLUone19	4 500	2.10⁻²	1
FLUone22	4 500	2.10⁻²	1

Dosage des CAP en solution

Les CAP en solution ont été analysés directement par spectroscopie de fluorescence. Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission utilisées pour le dosage du FLU et de la FLUone sont présentées Tableau 4.

Tableau 4 : Longueurs d'onde d'excitation et d'émission utilisées pour le dosage des CAP

CAP	λ _{excitation} (nm)	λ _{émission} (nm)
FLU	262	302
FLUone	262	306

Modélisation du transport du FLU et de la FLUone

Dans le cadre de ces travaux, la modélisation du transport du FLU et de la FLUone lors des expériences de laboratoire en colonne a été réalisée avec le modèle HYDRUS (Šimůnek *et al.*, 1998). Le transport de soluté peut être décrit par l'équation de convection-dispersion. Le modèle HYDRUS utilise la méthode des éléments finis pour résoudre cette équation, avec la sorption et la dégradation :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \rho \frac{\partial (S)}{\theta \partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \mu_1 C - \frac{\rho}{\theta} \mu_s S$$

- avec
- C la concentration moyenne en solution (M.L⁻³)
 - θ la teneur en eau volumique (L³. L⁻³)
 - ρ la densité apparente du solide (M.L⁻³)
 - S la quantité sorbée sur la phase solide (M.M⁻¹)
 - D le coefficient de dispersion dans la phase liquide (L².T⁻¹)
 - v la vitesse d'écoulement de l'eau (L.T⁻¹)
 - μ₁ la constante de vitesse de dégradation du premier ordre pour la phase liquide (T⁻¹)
 - μ_s la constante de vitesse de dégradation du premier ordre pour la phase solide (T⁻¹)
 - t le temps (T)

Il est possible de modéliser deux types de sorption : une sorption instantanée, ayant lieu à l'équilibre sur un premier type de sites de sorption (type 1), avec une quantité sorbée S1 et une sorption ayant lieu selon une cinétique de premier ordre, sur un second type de sites de sorption (type 2), avec une quantité

sorbée S2. La quantité totale sorbée de manière réversible est la somme des quantités S1 et S2, qui sont décrites comme suit :

$$S_1 = fK_1 \frac{C^\beta}{1+\eta C^\beta}$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = \alpha((1-f)S_1 - S_2) - \mu_s S_1$$

avec f la fraction de sites de sorption instantanée (-)
 K_1 , β et η des coefficients empiriques utilisés pour décrire l'isotherme de sorption
 α la constante cinétique de premier ordre (T⁻¹)

Les vitesses d'écoulement des eaux utilisées pour la modélisation correspondent aux différents débits d'alimentation des colonnes. La dispersivité a été ajustée au cours de travaux précédents à l'aide d'une expérience de traçage et de l'application d'interprétation de traçage TRAC (Guitierrez *et al.*, 2012). Pour les sites de sorption à l'équilibre, les constantes de partage sol/eau (K_D) pour le FLU et la FLUone pour le sol étudié ont été extraites de travaux précédents (Almouallem *et al.*, 2023). Puisqu'il a été montré au cours des expériences de laboratoire que des phénomènes de sorption irréversible pouvaient entrer en jeu lors de la rétention du FLU et de la FLUone dans les sols, 3 paramètres ont été utilisés pour la sorption : une sorption instantanée, ayant lieu à l'équilibre (site de type 1), une sorption selon une cinétique de premier ordre, pour représenter la sorption moins rapide au cours de laquelle une diffusion au sein des particules de terre a lieu (site de type 2) et une sorption irréversible (mimant un type 3) étant modélisée par une cinétique de dégradation pour représenter un terme puits, permettant la sortie du modèle de cette part de composés

Afin d'ajuster les paramètres de transport de soluté et de réaction, une méthode inverse a été utilisée. La méthode inverse consiste à déduire un jeu de paramètres à partir de données expérimentales. L'algorithme inverse d'HYDRUS utilise la méthode des moindres carrés pour minimiser une fonction objectif qui représente la différence entre les valeurs observées et les valeurs calculées. Cet algorithme inverse a été utilisé pour ajuster la proportion de sites sur lesquels la sorption était instantanée (site de type 1), le paramètre d'adsorption cinétique de premier ordre α (site de type 2) et la constante de réaction de premier ordre dans la phase solide μ_s utilisée pour mimer l'adsorption irréversible. Cette procédure limite la variabilité des solutions proposées par l'ajustement le mieux adapté.

Ces modélisations ont été menées sur 7 colonnes au total : les colonnes FLU1, FLU2, FLUone1, FLUone3, FLUone12 présentées dans les rapports Ineris-213291-2760502 du 21/03/2023 et Ineris - 227088 - 2790326 - v1.0 du 04/06/2024 et les colonnes FLU6 et FLUone 18A présentés dans ce rapport.

2.2.3 Résultats

Une publication, présentant les mécanismes régissant le comportement des CAP-O dans les sols, comparativement aux HAP, ainsi que la modélisation du transfert des HAP et CAP-O en colonne de laboratoire, est en cours de préparation. Puisque les expérimentations menées en 2024 consistaient d'une part en des répétitions de certaines expériences conduites précédemment et d'autre part en des compléments permettant de valider les premières tendances observées en termes d'influence des paramètres physico-chimiques, une synthèse de la mise en perspective des résultats obtenus en 2024 avec ceux obtenus depuis le démarrage des travaux sur les CAP-O (expérimentations en batch et en colonne) est présentée dans le cadre de ce rapport.

Mécanismes contrôlant la sorption des HAP et des CAP-O dans les sols

Les expériences mises en œuvre ont confirmé les mécanismes de sorption des HAP déjà connus. La sorption des HAP dans les sols repose sur un partage entre la matière organique solide et la matière organique dissoute. La sorption des HAP sur la matière organique solide met en jeu un mécanisme de diffusion à l'intérieur des particules de sol, limité cinétiquement (Olu-Owolabi *et al.*, 2015 ; Huang *et al.*, 2003 ; Weigand *et al.*, 1999).

En revanche, la sorption des CAP-O est principalement due à des mécanismes ayant lieu en surface des particules de sol, incluant de l'échange d'ions ou de ligands, ou encore de la complexation de surface, avec des oxydes de fer et d'aluminium. Des mécanismes de diffusion à l'intérieur des particules de sol, limités cinétiquement, peuvent également avoir lieu mais restent minoritaires. Ainsi, en plus de la matière organique, les composants minéraux du sol jouent un rôle significatif dans la sorption des CAP-O. L'importance des mécanismes limités cinétiquement dans la sorption des CAP-O dans les sols est inversement proportionnelle à la concentration de CAP-O en solution. Ceci affecte la réversibilité de la sorption : plus la concentration en CAP-O en solution est élevée, plus la sorption est réversible. D'une manière générale, le contrôle de la sorption des CAP-O par des mécanismes de surface implique également une plus grande réversibilité de la sorption par rapport aux HAP et donc un plus grand risque de relargage des sols vers les eaux souterraines.

Par ailleurs, les CAP-O ont moins d'affinité que les HAP pour la matrice solide. Ceci signifie qu'après relargage à partir des sources de pollution, les CAP-O peuvent atteindre les eaux souterraines plus rapidement que les HAP. De plus, dans les eaux souterraines, les CAP-O peuvent migrer à des distances plus élevées que les HAP, donc former des panaches de pollution plus étendus et atteindre plus facilement des cibles sensibles telles que des captages d'alimentation en eau potable. De même, la séquestration des CAP-O au sein des particules de sol au cours du temps est un mécanisme d'importance mineure, en comparaison aux HAP. Ils pourront donc être relargués plus facilement dans les eaux souterraines que les HAP.

Influence du débit d'alimentation de la colonne sur la sorption des HAP et des CAP-O

Les résultats de l'expérience menée à un débit de 1,5 mL/min (FLU6), confirment les conclusions apportées au regard de l'influence du débit d'alimentation de la colonne sur la sorption du fluorène, présentées dans le rapport Ineris - 213291 - 2760502 - v1.0 du 21/03/2023. Ainsi, les expériences montrent que la capacité de sorption du sol est inversement proportionnelle au débit d'alimentation. Ce résultat est cohérent avec les données de la littérature, à savoir des mécanismes de sorption des HAP dans les sols limités cinétiquement par la diffusion à l'intérieur des particules de sol (Olu-Owolabi *et al.*, 2015 ; Sabbah *et al.*, 2004 ; Huang *et al.*, 2003 ; Weigand *et al.*, 1999). Ceci implique également une irréversibilité de la sorption plus élevée lorsque le débit diminue.

La variation du débit d'alimentation a également une influence sur la désorption du FLU. Lors d'une augmentation de débit, la désorption du FLU précédemment sorbé sur le sol au même débit est favorisée, en raison d'une plus grande réversibilité de la sorption. Ceci signifie qu'après relargage à partir des sources de pollution, les HAP présents dans les eaux souterraines, auront moins d'affinité pour la matrice solide lorsque la vitesse d'écoulement des eaux souterraines est élevée et pourront migrer dans les eaux souterraines. De plus, les HAP sorbés sur la matrice solide lors du contact avec ces eaux souterraines pollués auront tendance à se désorber lors d'une diminution de concentration dans les eaux souterraines, favorisant ainsi leur migration.

La réponse de la FLUone à une modification de débit d'alimentation est différente. Les résultats confirment que la sorption de la FLUone peut être contrôlée par des mécanismes de sorption limités cinétiquement, plutôt à faible débit et dans une moindre mesure que pour la sorption du FLU. La modélisation du transport du FLU et de la FLUone confirme cette hypothèse, puisque la proportion de sites de sorption instantanée augmente lors d'une augmentation de débit. Les modélisations ont ainsi montré une grande sensibilité de la proportion de sites de sorption instantanée au débit d'alimentation de la colonne, donc à la vitesse d'écoulement des eaux souterraines. En revanche, contrairement à ce qui a été observé pour le FLU, la capacité de sorption du sol augmente pour la FLUone lors d'une augmentation de débit, ce qui peut être attribué à une augmentation du transfert de masse lors de l'augmentation du débit (Smaranda *et al.*, 2017).

Influence de la force ionique de la solution sur la sorption des HAP et des CAP-O

Dans le cadre des expériences mises en œuvre (batch et colonne), la force ionique de la solution a été modifiée en faisant varier la concentration en CaCl_2 dans la solution d'alimentation. Dans les conditions de référence, une concentration de 2×10^{-3} mol/L en CaCl_2 a été utilisée. Deux autres concentrations supérieures ont ensuite été testées : 2×10^{-2} mol/L et 10^{-1} mol/L.

Les expériences menées à différentes échelles (batch et colonne) afin d'évaluer l'influence de la force ionique de la solution (donc des eaux souterraines) sur la sorption du FLU sont cohérentes entre elles. Une première augmentation de la force ionique mène à une diminution de la quantité de FLU fixé sur le sol. En revanche, une seconde augmentation de la force ionique n'amène aucune modification de la quantité de FLU fixée sur la terre. Ces résultats s'expliquent par deux mécanismes différents. D'une part, lors d'une première augmentation de force ionique, une compétition entre les ions en solution et le FLU, peu soluble dans l'eau, a lieu lors de leur sorption sur la terre. Il s'agit d'une compétition sur des sites de sorption autres que la matière organique et mettant en jeu d'autres mécanismes qu'un partage au sein de la matière organique (mécanismes de type échange d'ions sur les surfaces minérales du sol), donc minoritaires pour le FLU. Ainsi, dès que ces sites sont saturés par les ions, une seconde augmentation de la force ionique ne modifie pas la sorption du FLU.

L'effet de la force ionique de la solution sur la sorption de la FLUone est différent. Une première augmentation de la concentration de CaCl_2 en solution d'un facteur 10 augmente significativement la quantité de FLUone fixée sur la terre. Ceci peut être expliqué par une diminution de la solubilité apparente de la FLUone en solution, favorisant ainsi sa sorption sur le sol (Almouallem *et al.*, 2023). Ce mécanisme a lieu pour la FLUone contrairement au FLU, puisqu'elle est beaucoup plus soluble dans l'eau que le FLU. Sa solubilité peut donc être affectée de manière plus significative que celle du FLU. En revanche, en augmentant de nouveau la concentration de CaCl_2 en solution d'un facteur 5, la quantité de FLUone fixée sur le sol n'est pas affectée. Ceci peut être expliqué par la compétition de deux mécanismes antagonistes : d'une part, la diminution de la solubilité de la FLUone en solution, pouvant mener à une plus forte sorption et d'autre part, une compétition entre la FLUone et les ions en solution pour les mêmes sites de sorption, puisque les mécanismes responsables de la fixation de la FLUone dans le sol sont principalement des mécanismes de surface de type échange d'ions.

2.3 Toxicité des CAP-O

Les travaux relatifs à la toxicité des CAP-O ont été menés dans le cadre du projet CAP-ORAL (caractérisation des dangers des CAP-O et occurrence environnementale), cofinancé par l'ADEME dans le cadre de l'appel à projets de recherche Impacts 2021. Ce projet a pour objectif principal de mieux caractériser les dangers des 11 CAP-O présentés dans le Tableau 1 **Error! Reference source not found.**, identifiés en aval de sites industriels pollués par des HAP.

Ce projet s'appuie sur une démarche intégrative combinant outils analytiques et bioanalytiques *in vitro* et *in vivo*, pour apporter des informations nouvelles sur 1) le danger de ces substances pour la santé humaine et 2) l'identification des CAP-O les plus à risque dans les eaux souterraines. *In fine*, le projet CAP-ORAL ambitionne de proposer des recommandations en termes de suivi et de gestion associés à la présence de ces molécules dans les eaux souterraines.

Ce projet vise deux objectifs complémentaires et interdépendants. En premier lieu, il s'agit d'améliorer les connaissances relatives aux dangers toxiques des CAP-O les plus préoccupants par la mise en œuvre d'une batterie de tests *in vitro* mesurant des effets représentatifs de l'activité toxique des HAP : les effets génotoxiques et les interactions avec le récepteur des hydrocarbures arylés (AhR) et une première investigation sur des effets perturbateurs endocriniens (activité oestrogénique). En complément, les effets sur le développement embryonnaire du poisson zèbre de certains CAP-O ont été investigués. Les résultats de cette première partie ont été présentés dans les rapports Ineris - 213291 - 2760502 - v1.0 du 21/03/2023 et Ineris - 227088 - 2790326 - v1.0 du 04/06/2024. Dans un second temps, il s'agit de vérifier sur des échantillons environnementaux d'eaux souterraines, représentatifs de mélanges de CAP-O et HAP, la présence de ces effets à partir des mêmes tests et de les corrélés à la présence de ces molécules.

En 2024, les travaux ont permis d'identifier un site atelier pour mettre en œuvre le second axe de travail. Des prélèvements d'eaux souterraines ont été menés sur ce site et les mêmes tests *in vitro* que ceux mis en œuvre sur des échantillons d'eau dopés en CAP-O (voir rapport Ineris-213291-2760502 du 21/03/2023) ont été conduits sur ces échantillons d'eaux souterraines, extraits avec deux solvants : de l'hexane, pour prendre en compte les molécules plutôt apolaires, comme les HAP, et du dichlorométhane, pour une extraction plus large prenant en compte également les CAP-O. D'autre part, la première synthèse des données existantes dans la littérature concernant la toxicité des CAP-O qui avait été menée en 2019 a été complétée et une analyse de données complémentaires comprenant les études plus récentes et celles relatives au modèle poisson zèbre ont été intégrées. Ces analyses bibliographiques ont été complétées par l'utilisation de deux outils de prédiction des effets SwissADME et Endocrine disruptome.

2.3.1 Travaux menés sur site atelier

Présentation du site atelier

Le site atelier sélectionné dans le cadre du projet CAP-ORAL est une ancienne cokerie dont les activités ont démarré en 1900 et se sont arrêtées en 1962. Les installations ont été démantelées entre la fin des années 1960 et le début des années 1970. Le site a ensuite été occupé par une société de ferrailage de locomotives et de wagons jusqu'en 1991. La localisation exacte de ce site n'est pas mentionnée pour des raisons de confidentialité. Le site fait actuellement l'objet d'une surveillance de la qualité des eaux souterraines.

Une vue aérienne schématique du site atelier est présentée en Figure 2. Le site y est entouré en rouge. Il est situé en bordure d'un cours d'eau. D'après les coupes des différents forages réalisés au droit du site, les sols sont constitués :

- de remblais en surface, composés de matériaux de démolition de la cokerie, dont l'épaisseur varie de 1 à 4 m,
- d'une formation alluvio-sableuse constituée de limons sablo-argileux plus ou moins tourbeux d'épaisseur variable (quelques mètres),
- de sables, d'une épaisseur variant entre 4 m (bord du cours d'eau) et 7 m sur le reste du site,
- des argiles, sur une épaisseur de 5 m environ,
- de craie blanche, rencontrée entre 9,5 et 17 m de profondeur sur le site, d'une épaisseur d'environ 50 m.

Deux nappes sont présentes au droit du site :

- la nappe superficielle libre siégeant dans les alluvions et les sables, dont le toit est rencontré entre 1 et 3 m de profondeur selon les données du suivi piézométrique réalisé sur ce site depuis 1996. Au droit du site, cette nappe s'écoule vers le nord-est voire vers le nord. Les ouvrages Pzs5, Pzs6, Pzs7 et Pzs11 installés sur le site captent cette nappe et ont fait l'objet de prélèvements dans le cadre de cette étude. Leurs coupes techniques sont présentées en annexe 1. Au regard de sa faible profondeur, cette nappe est considérée comme particulièrement vulnérable aux pollutions de surface,
- la nappe de la craie, dont le toit est rencontré au-delà de 10 m de profondeur. Sur site, des piézomètres sont également installés pour capter cette nappe. En première approche, ils n'ont pas fait l'objet de prélèvements dans le cadre de cette étude, au regard de l'absence de HAP ou de concentrations faibles généralement inférieures à 0,5 µg/L dans les eaux souterraines au droit de ces ouvrages, identifiées dans le cadre du suivi réglementaire de la qualité des eaux souterraines.

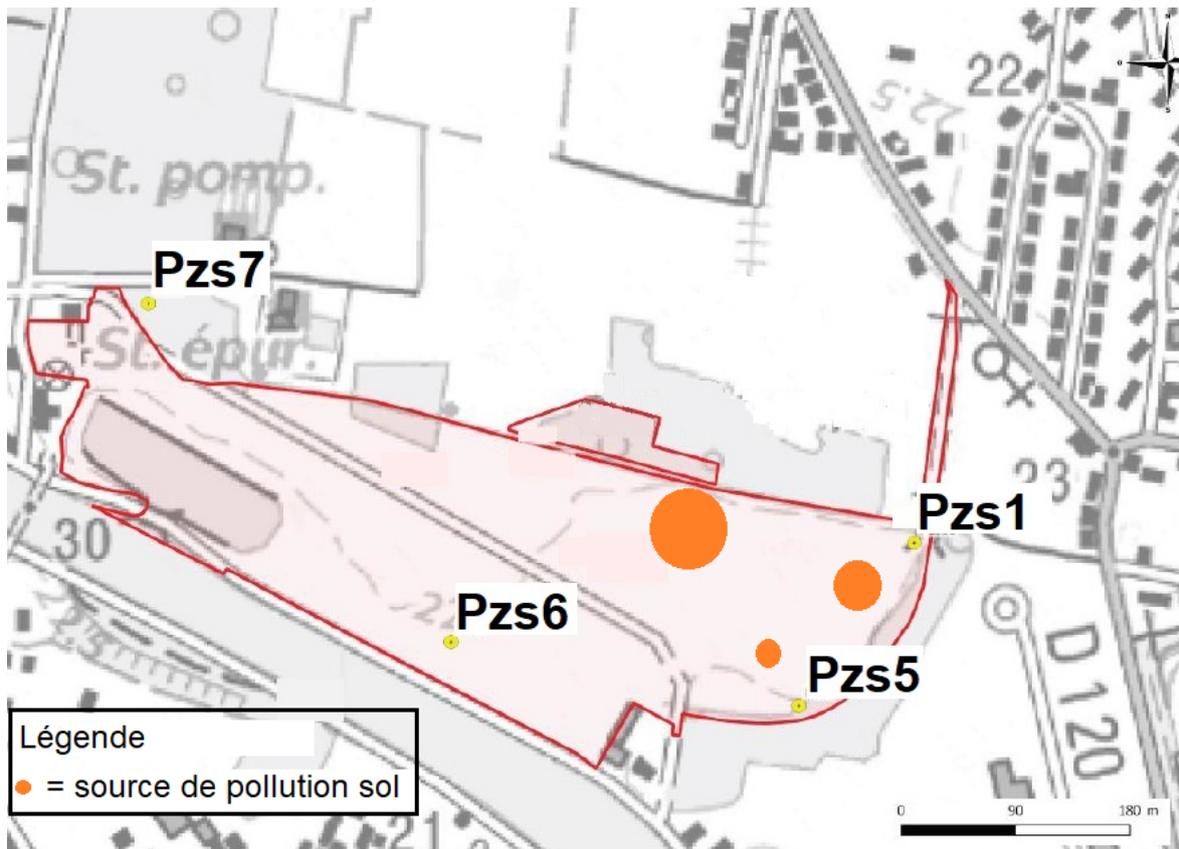


Figure 2 : Plan de situation du site atelier (d'après scan 25 IGN©)

La majorité de la surface du site est enherbée et arborée. Une voirie en enrobé ou graviers y est présente également. Au droit du site, la pente est faible. Les altimétries varient entre 22,5 et 22,9 m NGF en direction de l'ouest. Ces deux points impliquent un potentiel important d'infiltration des eaux de précipitations. Actuellement, le site est un espace vert pouvant accueillir des promeneurs.

Sur ce site, les sources principales de pollution mises en évidence dans les sols (HAP, BTEX et métaux lourds) étaient situées en partie est / sud-est. Elles sont matérialisées schématiquement par des points orange sur la Figure 2. Des travaux de dépollution (excavation) ont eu lieu en 1997 et ont généré une remobilisation de polluants, notamment de HAP. De ce fait, en décembre 1998, une barrière étanche sur toute la hauteur de la nappe superficielle avec 3 portes filtrantes contenant du charbon actif, a été mise en place. Cette barrière consiste en une paroi de confinement de 437 m de long ancrée sur au moins 1 m dans les argiles, entre 6 et 7 m de profondeur et perpendiculaire au sens d'écoulement des eaux souterraines. Les investigations menées ultérieurement sur les eaux de la nappe superficielle en aval du site ont ainsi montré que celui-ci n'a pas d'impact sur leur qualité. En 2002 et 2003, d'autres travaux de dépollution ont été menés (excavation, tri et traitement par désorption thermique des terres polluées). En 2007, les 3 portes filtrantes de la barrière étanche ont été neutralisées et remplacées par un matériau drainant mis en place de manière permanente.

Cependant, en 2015, il a été constaté la remontée de goudron sur la bordure sud-est de l'ancienne cokerie. Ces résurgences ont été recouvertes par un merlon de terre. Les campagnes de prélèvement des eaux souterraines montrent par ailleurs une pollution de la nappe superficielle par le benzène, l'arsenic, les sulfates et l'ammonium et un impact sur les eaux de la nappe de la craie est également observé pour les HAP, le benzène et l'ammonium. Il a donc été conclu que le site n'avait pas été entièrement dépollué. En effet, dans les zones où les sols ont été traités, ceux-ci n'ont pas été excavés jusqu'à la couche des argiles (aquifère de la nappe).

Prélèvements d'eaux souterraines

En 2024, une campagne de prélèvements d'eaux souterraines a été mise en œuvre sur ce site. Les échantillons d'eaux souterraines ont été prélevés par pompage à l'aide d'une pompe immergée dans les piézomètres Pzs5, Pzs6, Pzs7 et PZs11. Le niveau de la nappe a été mesuré préalablement à l'introduction de la pompe. Le débit de pompage a été ajusté en fonction des caractéristiques de la nappe pour éviter tout risque d'assèchement des ouvrages. Les échantillons d'eau ont été prélevés après renouvellement du volume d'eau (purge) et stabilisation des paramètres physico-chimiques (pH, température, conductivité, potentiel rédox) afin de garantir la représentativité des échantillons. La purge représentait entre 1 et 3 fois le volume d'eau contenu dans les piézomètres et le massif filtrant. Puisque certains des composés à analyser sont volatils, le débit de purge est resté modéré (environ 4 L/min) et le débit de prélèvement a été réduit afin de limiter la perte par volatilisation au cours de cette opération (environ 1 L/min au maximum).

Afin de ne pas altérer la qualité chimique des échantillons prélevés, les paramètres physico-chimiques (pH, température, conductivité, potentiel rédox) n'ont pas été mesurés directement dans les échantillons mais en sortie de pompe juste avant le prélèvement. Les paramètres organoleptiques (aspect de l'eau, teinte, odeur) ont été également relevés au cours de ces opérations. A la fin des interventions, une nouvelle mesure du niveau piézométrique a été réalisée. Les prélèvements ont été réalisés du piézomètre supposé le moins pollué au piézomètre supposé le plus pollué.

Les échantillons ont été conditionnés dans les flacons fournis par le laboratoire d'analyse, à l'abri de la lumière, stockés sur site en contenant réfrigéré (glacière) puis au réfrigérateur à l'Ineris jusqu'à l'envoi au laboratoire d'analyse le lendemain des opérations de prélèvements. Un blanc de terrain a également été constitué. De l'eau minérale a été apportée sur le site et les flacons d'analyse ont été remplis par cette eau. Ce blanc permet également de mettre en évidence une éventuelle contamination lors du transport des échantillons au laboratoire d'analyse.

Dans tous les échantillons d'eaux souterraines prélevés, les analyses suivantes ont été menées :

- 16 HAP US EPA et 11 CAP-O présentés au Tableau 1 et au Tableau 2,
- cations : Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ ,
- anions : SO_4^{2-} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , F^- , PO_4^{3-} , CN^-
- métaux et métalloïdes : As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn.

Les analyses ont été réalisées par le laboratoire Eurofins, excepté les analyses de CAP-O, en cours de réalisation par le laboratoire GRE (Gestion des Risques et Environnement) de l'Université de Haute-Alsace (Mulhouse) selon la méthode développée au cours d'une précédente collaboration avec l'Ineris, conformément aux pratiques usuelles en sites et sols pollués, à savoir une analyse sur l'échantillon d'eau brut, sans filtration préalable.

Résultats

- Piézométrie

Les résultats des mesures piézométriques réalisées le 10 juin 2024 sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Mesures piézométriques réalisées le 10 juin 2024

Piézomètre	Niveau statique (m)	Niveau statique (m NGF)
Pzs5	1,93	20,95
Pzs6	2,52	21,58
Pzs7	2,40	20,78
Pzs11	2,70	20,61

Une interprétation sous forme de carte piézométrique a été réalisée en utilisant les données du Tableau 5 (voir Figure 3). La carte piézométrique a été réalisée sous Surfer 8 en utilisant la méthode d'interpolation par krigeage.

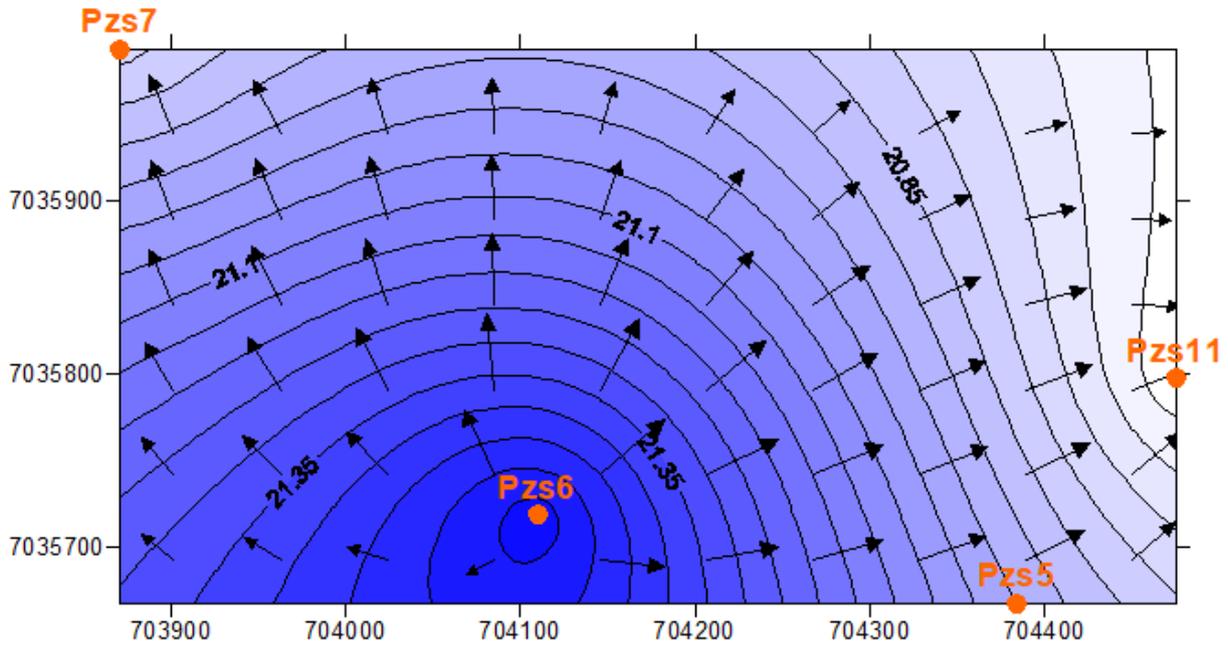


Figure 3 : Carte piézométrique correspondant aux relevés du 10 juin 2024

Conformément à l'écoulement général de la nappe superficielle, la Figure 3 montre un écoulement des eaux souterraines vers le nord voire vers le nord-est. L'amont hydraulique du site est représenté par Pzs6 et marque l'alimentation de la nappe par le cours d'eau qui borde le site au sud à quelques mètres du Pzs 6. Les piézomètres Pzs7 et Pzs11 se situent en aval hydraulique et le piézomètre Pzs5 en latéral hydraulique.

La Figure 4 présente l'évolution des niveaux statiques des eaux souterraines d'octobre 2021 à octobre 2024.



Figure 4 : Evolution des niveaux statiques des eaux souterraines

En période de hautes-eaux, les directions et sens d'écoulement des eaux souterraines sont donc similaires à ceux mis en évidence lors de la campagne menée en juin 2024. En revanche, ils sont différents en période de basses-eaux. La Figure 5 présente une interprétation sous forme de carte piézométrique pour les données d'octobre 2022. Ainsi, en période de basses-eaux, le cours d'eau draine la nappe superficielle au droit du site. L'amont hydraulique est alors plutôt représenté par Pzs11.

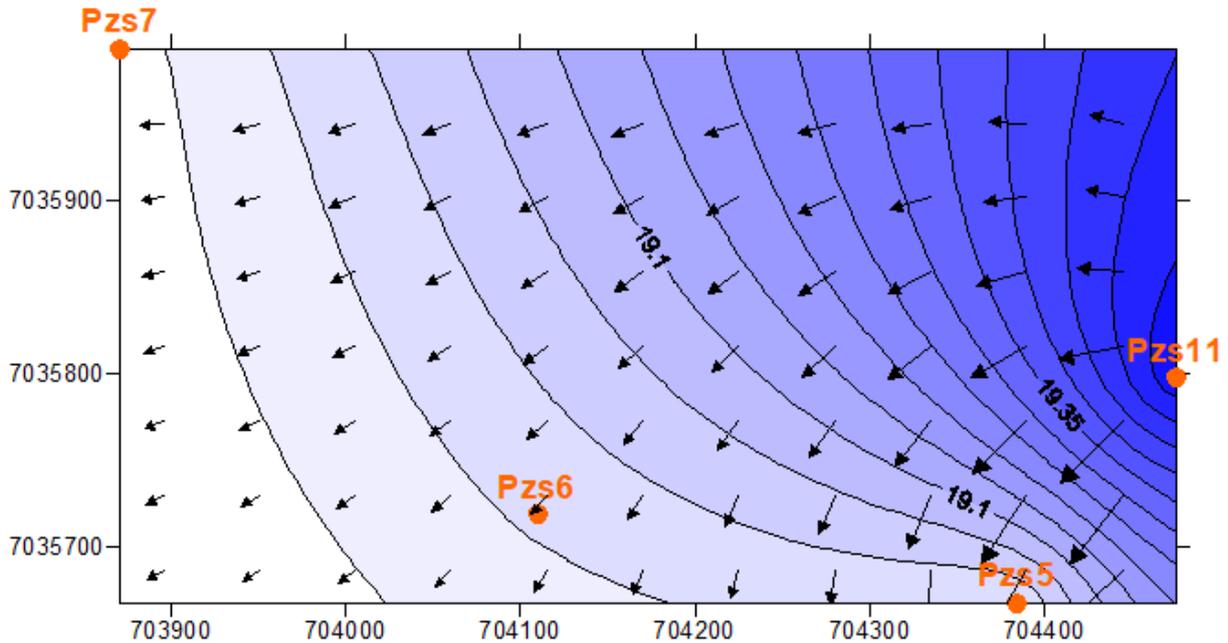


Figure 5 : Carte piézométrique correspondant aux relevés d'octobre 2022

- *Concentrations en HAP dans les eaux souterraines*

La Figure 6 présente les chroniques de concentrations en HAP (somme des 16 HAP de l'US EPA) dans les piézomètres suivis (Pzs5, Pzs6, Pzs7 et Pzs11). Il s'agit des données du suivi réglementaire de la qualité des eaux souterraines sur ce site transmises à l'Ineris (d'octobre 2021 à octobre 2024), auxquelles les résultats de la campagne de juin 2024, menée dans le cadre du projet CAP-ORAL par l'Ineris, a été ajoutée.

Au cours de toutes les campagnes, les concentrations les plus élevées en HAP ont été mesurées en Pzs11. En période de hautes-eaux, ce résultat est cohérent avec d'une part la localisation des sources de pollution, en partie est / sud-est du site, et d'autre part le sens d'écoulement des eaux souterraines. En période de basses-eaux, ce résultat pourrait être indicateur de la présence d'une source de pollution dans le sol en amont de Pzs11. Dans cet ouvrage, les concentrations totales des 16 HAP de l'US EPA sont comprises entre 122 et 1 690 µg/L. Les concentrations sont restées du même ordre de grandeur au cours de toutes les campagnes de prélèvements dans cet ouvrage, excepté lors de la campagne de novembre 2022 au cours de laquelle elles étaient plus élevées (1 690 µg/L). Les concentrations sont inférieures dans les autres ouvrages.

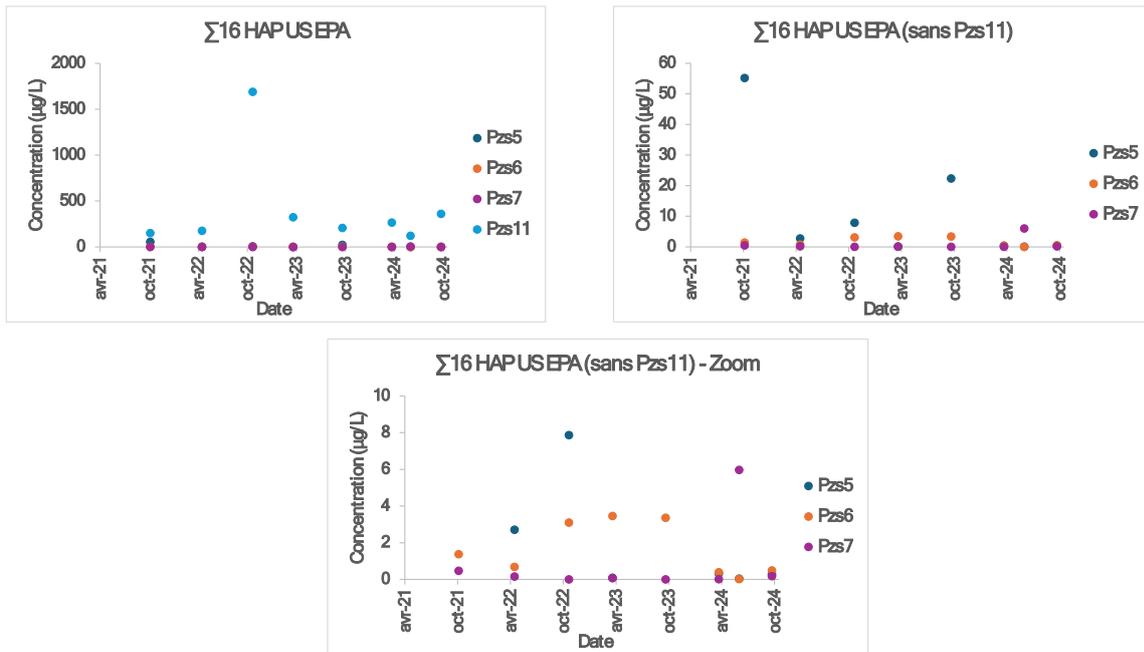


Figure 6 : Concentrations en HAP dans les piézomètres suivis

Les concentrations totales en HAP les moins élevées ont été mesurées en Pzs7, excepté lors de la campagne de prélèvements menée par l'Ineris en juin 2024. Elles étaient inférieures à 0,5 µg/L et sont restées du même ordre de grandeur pendant tout le suivi, excepté lors de la campagne de prélèvements de juin 2024 au cours de laquelle les concentrations totales en HAP étaient de 6 µg/L dans cet ouvrage.

Les concentrations totales en HAP sont plus élevées en Pzs6 (entre 0,4 et 3,5 µg/L), excepté lors de la campagne de juin 2024 pendant laquelle les concentrations les plus faibles en HAP ont été mesurées dans cet ouvrage (0,02 µg/L). D'octobre 2021 à octobre 2023, les concentrations totales en HAP ont montré une tendance globale à la hausse dans cet ouvrage. Elles sont plus faibles lors des 3 dernières campagnes.

Les concentrations totales en HAP sont encore supérieures en Pzs5 (comprises entre 2,7 et 55 µg/L), excepté en avril 2023, où les 16 HAP U EPA ont été mesurés à une concentration totale de 0,1 µg/L dans cet ouvrage et lors des trois dernières campagnes, où ils ont été mesurés à des concentrations de 0,3 ; 0,04 et 0,3 µg/L. Ces concentrations sont du même ordre de grandeur que celles mesurées en Pzs6 lors de ces trois campagnes et du même ordre de grandeur que celles mesurées en Pzs7 lors des campagnes d'avril 2024 et d'octobre 2024. Les concentrations sont globalement en baisse sur l'ensemble des campagnes de prélèvements dans cet ouvrage. En Pzs5, les concentrations mesurées en période de basses-eaux sont supérieures à celles mesurées en période de hautes-eaux, ce qui est cohérent avec un écoulement de Pzs11 vers Pzs5 en période de basses-eaux, les sources de pollution étant localisées entre ces deux ouvrages.

En Pzs11, les 16 HAP de l'US EPA ont tous été quantifiés au cours de toutes les campagnes de prélèvements. Dans cet ouvrage, les HAP légers sont majoritaires puisqu'ils représentent entre 87 et 99 % de la somme des 16 HAP de l'US EPA.

En Pzs7, seuls des HAP légers ont été quantifiés, excepté lors de la campagne d'octobre 2021 au cours de laquelle du dibenzo(ah)anthracène (DahA) a été mesuré à une concentration de 0,1 µg/L. Parmi les HAP légers, le naphthalène (NAPH) a été quantifié au cours de toutes les campagnes, à des concentrations comprises entre 0,01 et 2,3 µg/L. Il en est de même pour l'acénaphthène (ACE), quantifié à des concentrations comprises entre 0,02 et 1,8 µg/L, excepté lors de la campagne d'avril 2024 au cours de laquelle il n'a pas été quantifié. Le FLU a été quantifié lors de la campagne menée par l'Ineris en juin 2024 et lors de la campagne d'octobre 2024, à des concentrations de 1,2 et 0,02 µg/L respectivement. L'acénaphthylène (ACY), l'anthracène (ANT), le phénanthrène (PHE), le fluoranthène (FLA) et le pyrène (PYR) ont été quantifiés lors de la campagne menée par l'Ineris en juin 2024, à des concentrations de 0,08 ; 0,04 ; 0,5 ; 0,03 et 0,02 µg/L respectivement.

En Pzs6, seul du PYR a été quantifié à une concentration de 0,02 µg/L lors de la campagne de juin 2024. Au cours des campagnes d'avril 2023 et d'octobre 2023, les 16 HAP ont tous été quantifiés. Il en est de même au cours des campagnes précédentes et de la campagne d'avril 2024, excepté le DahA. Le benzo(b)fluoranthène (BbF), le benzo(k)fluoranthène (BkF), l'indéno(1,2,3-cd)pyrène (IcdP) et le benzo(ghi)pérlène (BghiP) n'ont pas été quantifiés lors de la campagne d'avril 2022. Lors de la campagne d'octobre 2024, seuls 7 HAP ont été quantifiés : le NAPH, l'ACE, le FLU, l'ANT, le FLA, le PYR et le BbF, à des concentrations comprises entre 0,01 et 0,2 µg/L. Les HAP légers et les HAP lourds sont présents en proportions similaires par rapport à la somme des 16 HAP de l'US EPA au cours de la campagne d'avril 2023. En revanche, pour les autres campagnes, les HAP légers sont majoritaires, puisqu'ils représentent entre 64 et 100 % de la somme des 16 HAP de l'US EPA.

En Pzs5, les 16 HAP de l'US EPA ont été quantifiés au cours des campagnes d'octobre 2021, avril 2022, novembre 2022 et octobre 2023. En revanche, en avril 2023, seuls 4 HAP ont été quantifiés : le NAPH, l'ACE, le PHE et le FLA, à des concentrations de 0,05 µg/L pour le NAPH et 0,01 µg/L pour les 3 autres HAP. En avril 2024, le chrysène (CHRY), le BkF, le benzo(a)pyrène (BaP), le DahA, l'IcdP et le BghiP n'ont pas été quantifiés. Dans cet ouvrage, seul du PHE a été quantifié au cours de la campagne de juin 2024, à une concentration de 0,04 µg/L. En octobre 2024, seuls 4 HAP n'ont pas été quantifiés : l'ACY, l'ACE, le FLU et le DahA. Au cours des trois premières campagnes, les HAP lourds sont majoritaires, représentant entre 55 et 59 % de la somme des 16 HAP de l'US EPA. Les proportions des deux familles de HAP (légers et lourds) restent cependant proches. Lors de la campagne d'octobre 2024, les proportions de HAP légers d'une part et de HAP lourds d'autre part, par rapport à la somme des 16 HAP, sont du même ordre de grandeur. Au cours des autres campagnes, les HAP légers sont majoritaires, représentant entre 71 et 100 % de la somme des 16 HAP de l'US EPA.

Les CAP-O sont en cours d'analyses dans les extraits organiques.

2.3.2 Toxicité des CAP-O

La première synthèse de la littérature menée en 2019 sur la toxicité des CAP-O avait mis en évidence la disponibilité limitée des données pour l'ensemble des 11 CAP-O, ne permettant pas d'établir un profil toxicologique. Les données recueillies en 2024 au cours d'une revue complémentaire de la littérature permettent d'apporter des éléments supplémentaires mais ne couvrent pas l'ensemble des substances sur l'activation du récepteur AhR (10/11 CAP-O), la génotoxicité (5/11 CAP-O), le développement chez le poisson zèbre (10/11 CAP-O) et les effets perturbateurs endocriniens (6/11 CAP-O).

Les outils de prédiction des effets SwissADME et Endocrine disruptome utilisés pour compléter cette synthèse bibliographique ont montré que l'absorption intestinale passive et le passage de la barrière hématoencéphalique sont possibles pour chacun des 11 CAP-O testés. Les CAP-O présentant le plus grand nombre de cycles (MetANT, NAPone, CdefPHE, BaFLUone, BANTone et BcdPYRone) sont les plus susceptibles de se fixer sur certains récepteurs impliqués dans la perturbation endocrinienne, à savoir les récepteurs des androgènes et anti-androgènes, des estrogènes et anti-estrogènes. Dans chacun des cas, les affinités du CAP-O et de son HAP parent sont proches, ce qui suggère une probabilité de liaison similaire pour les deux familles de substances.

Ces résultats sont cohérents avec ceux issus de la littérature et ceux mesurés *in vitro* et expérimentalement sur le poisson zèbre dans le cadre du projet CAP-ORAL (voir rapports Ineris-213291-2760502 du 21/03/2023 et Ineris - 227088 - 2790326 - v1.0).

Les résultats des tests menés *in vitro* sur les échantillons d'eaux souterraines prélevés sont en cours d'interprétation et de consolidation. D'une manière générale, les premiers résultats montrent que tous les échantillons présentent une activité HAP-like et que cette activité HAP-like est plus forte dans les extraits réalisés avec le dichlorométhane. Tous les échantillons extraits avec le dichlorométhane présentent également une activité dioxine-like. Ce résultat est cohérent, le DCM permettant l'extraction de substances (apolaires à semi-polaires) avec un spectre de polarité plus large que l'hexane (substances essentiellement apolaires). Ce résultat illustre également la présence de composés de type HAP dans les échantillons, à une concentration plus forte en Pzs6 et Pzs11, en accord avec les résultats d'analyses des 16 HAP. Une analyse dite par « mass-balance » permettra d'estimer la contribution des HAP et des CAP-O dans l'activité mesurée par le bioessai lorsque les résultats d'analyse des CAP-O dans les eaux souterraines seront disponibles. En parallèle des activités HAP-like, d'autres activités en lien avec des effets endocriniens ont été détectées.

3 Conclusion

Les mécanismes responsables de la rétention des CAP-O dans les sols ont principalement lieu en surface des particules de sol. Il s'agit d'échange d'ions ou de ligands ou encore de complexation de surface avec des oxydes d'aluminium et de fer. Néanmoins, des mécanismes de diffusion au sein des particules de sol, limités cinétiquement, peuvent également entrer en jeu dans la sorption des CAP-O dans les sols. Ces mécanismes représentent cependant une part minoritaire des mécanismes responsables de la sorption des CAP-O dans les sols, contrairement aux HAP. La proportion relative de ces deux types de mécanismes dans la sorption des CAP-O dans les sols est dépendante de la concentration et de la vitesse d'écoulement. Plus la concentration en CAP-O en solution et la vitesse d'écoulement sont élevées, plus la part de mécanismes limités cinétiquement est minoritaire. La modélisation du transport du FLu et de la FLUone confirme cette hypothèse, puisque la proportion de sites de sorption instantanée augmente lors d'une augmentation de débit. Les modélisations ont ainsi montré une grande sensibilité de la proportion de sites de sorption instantanée au débit d'alimentation de la colonne, donc à la vitesse d'écoulement des eaux souterraines.

Par ailleurs, les CAP-O sont relargués de manière préférentielle à partir des sources de pollution, par rapport aux HAP. De plus, l'affinité des CAP-O pour le sol est inférieure à l'affinité des HAP pour le sol. Ceci implique une migration des CAP-O vers les eaux souterraines plus rapide que les HAP. Les CAP-O sont de ce fait plus mobiles dans les sols et les eaux souterraines que les HAP et pourront former des panaches de pollution plus étendus, pouvant ainsi atteindre plus facilement des cibles sensibles telles que des captages d'alimentation en eau potable.

En termes de toxicité des CAP-O, l'absorption intestinale passive et le passage de la barrière hématoencéphalique sont possibles pour chacun des 11 CAP-O testés. Les CAP-O présentant le plus grand nombre de cycles (MetANT, NAPone, CdefPHE, BaFLUone, BANTone et BcdPYRone) sont les plus susceptibles de se fixer sur certains récepteurs impliqués dans la perturbation endocrinienne, à savoir les récepteurs des androgènes et anti-androgènes, des estrogènes et anti-estrogènes. Dans chacun des cas, les affinités du CAP-O et de son HAP parent sont proches, ce qui suggère une probabilité de liaison similaire pour les deux familles de substances.

De plus, un site atelier a été identifié en 2024 et des prélèvements d'eaux souterraines ont été réalisés. Les mêmes bioessais que ceux mis en œuvre sur des échantillons d'eau dopés en CAP-O (voir rapport Ineris-213291-2760502 du 21/03/2023) ont été conduits sur ces échantillons afin d'évaluer l'activité HAP-like et dioxin-like, l'activité oestrogénique (ER) et les activités androgénique (AR) et anti-androgénique (anti-AR). Les résultats sont en cours d'interprétation et de consolidation.

Ces résultats montrent que les CAP-O devraient être inclus dans les diagnostics et programmes de surveillance des sites pollués par des HAP. Pour encourager cela, ces molécules seront incluses dans la base de données ActiviPoll en 2025 par le BRGM, selon les données transmises par l'Ineris en octobre 2024. L'offre analytique doit également continuer à se développer afin d'accompagner cette évolution.

4 Perspectives

Dans le cadre du projet CAP-ORAL (caractérisation des dangers des CAP-O et occurrence environnementale), une nouvelle campagne de prélèvements d'eaux souterraines sur le site atelier du projet sera menée en 2025 et les tests *in vitro* mesurant des effets représentatifs de l'activité toxique des HAP seront mis en œuvre sur ces échantillons. L'objectif est de confirmer les résultats obtenus suite à la première campagne de prélèvements.

Dans le cadre de l'appel à projets de recherche GESIPOL de l'ADEME en 2023, le projet ARMANDE (**A**dsorption sur **MA**tériaux **M**inéraux pour la **D**épollution des **E**aux souterraines vis-à-vis des Composés Aromatiques Polycycliques Oxygénés (CAP-O)) a été déposé et retenu pour financement. Ce projet est coordonné par le laboratoire GRE (Gestion des Risques et Environnement) de l'Université de Haute-Alsace (UHA) et sera mené en partenariat entre le laboratoire LIMA (Laboratoire d'Innovation Moléculaire et Applications, UHA), l'IS2M (Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, UHA), la société VALGO et l'Ineris. Les travaux démarreront en 2025.

Le projet s'articule autour de 4 phases :

- les tests d'adsorption des CAP-O/HAP sur des zéolithes à l'échelle laboratoire (GRE / IS2M / LIMA) : l'objectif est de sélectionner les adsorbants les plus performants, en termes de capacité de piégeage et de régénération. Les tests d'adsorption seront effectués en mode statique en batch sur les zéolithes (à l'état de poudre et sous forme de billes) et leur régénération, par simple traitement thermique sous air (en thermogravimétrie et en lit fixe traversé),
- la caractérisation et la modélisation du transfert des HAP et des CAP-O (Ineris) : l'objectif principal est de compléter les connaissances sur les mécanismes gouvernant le comportement des CAP-O dans les sols non contaminés, notamment en étudiant d'autres CAP-O (ceux ayant montré les profils de toxicité les plus marqués) et d'autres sols.
- les tests de dépollution à l'échelle pilote (Valgo) : la zéolithe sélectionnée sera testée à l'échelle pilote sur des eaux artificiellement polluées et des eaux souterraines polluées.
- l'analyse coût/efficacité de la technique de traitement testée à l'échelle pilote (Ineris) : l'objectif est de réaliser une analyse comparative technico-économique de la technique, prenant en considération son coût et son efficacité pour éliminer la pollution, ainsi que les autres effets environnementaux.

5 Références

- Ademe et Ineris (2017). MEMOTRACES : Evaluation du potentiel de migration et des voies de transfert des HAP et des CAP oxygénés dans les eaux souterraines sur site atelier: 68.
- Almouallem, W., J. Michel, S. Dorge, C. Joyeux, G. Trouvé et D. Le Nouen (2023). "A comparative study of the sorption of O-PAHs and PAHs onto soils to understand their transport in soils and groundwater." Journal of Environmental Sciences **124**: 61-75.
- Alsberg, T., U. Stenberg, R. Westerholm, M. Strandell, U. Rannug, A. Sundvall, L. Romert, V. Bernson, B. Pettersson et al. (1985). "Chemical and biological characterization of organic material from gasoline exhaust particles." Environmental Science & Technology **19**(1): 43-50.
- Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A. Enell, A.-S. Allard et D. B. Kleja (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.
- Bisson, M., E. Granier et J. Michel (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. Eurotox, Helsinki (Finlande).
- Bolton, J. L., M. A. Trush, T. M. Penning, G. Dryhurst et T. J. Monks (2000). "Role of quinones in toxicology." Chem Res Toxicol **13**(3): 135-160.
- Casellas, M., P. Fernandez, J. M. Bayona et A. M. Solanas (1995a). "Bioassay-directed chemical analysis of genotoxic components in urban airborne particulate matter from Barcelona (Spain)." Chemosphere **30**(4): 725-740.
- Casellas, M., P. Fernández, J. M. Bayona et A. M. Solanast (1995b). "Bioassay-directed chemical analysis of genotoxic components in urban airborne particulate matter from Barcelona (Spain)." Chemosphere **30**(4): 725-740.
- Dasgupta, S., A. Cao, B. Mauer, B. Yan, S. Uno et A. McElroy (2014). "Genotoxicity of oxy-PAHs to Japanese medaka (*Oryzias latipes*) embryos assessed using the comet assay." Environ Sci Pollut Res Int **21**(24): 13867-13876.
- Dreij, K., A. Seidel et B. Jernström (2005). "Differential removal of DNA adducts derived from anti-diol epoxides of dibenzo[a,l]pyrene and benzo[a]pyrene in human cells." Chem Res Toxicol **18**(4): 655-664.
- Durant, J. L., W. F. Busby, A. L. Lafleur, B. W. Penman et C. L. Crespi (1996). "Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols." Mutation Research/Genetic Toxicology **371**(3): 123-157.
- Guitierrez, A., T. Klinka et D. Thierry (2012). Manuel d'utilisation de TRAC : Aide à l'interprétation de traçage en milieux poreux, BRGM.
- Huang, W., P. Peng, Z. Yu et J. Fu (2003). "Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments." Applied Geochemistry **18**(7): 955-972.
- Keith, L. et W. Telliard (1979). "ES&T Special Report: Priority pollutants: I-a perspective view." Environmental Science & Technology **13**(4): 416-423.
- Lundstedt, S., B. A. M. Bandowe, W. Wilcke, E. Boll, J. H. Christensen, J. Vila, M. Grifoll, P. Faure, C. Biache, C. Lorgeoux, M. Larsson, K. Frech Irgum, P. Ivarsson et M. Ricci (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.
- Lundstedt, S., P. Haglund et L. Öberg (2003). "Degradation and formation of polycyclic aromatic compounds during bioslurry treatment of an aged gasworks soil." Environmental Toxicology and Chemistry **22**(7): 1413-1420.
- Lundstedt, S., P. A. White, C. L. Lemieux, K. D. Lynes, I. B. Lambert, L. Öberg, P. Haglund et M. Tysklind (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, 411.
- McCarrick, S., V. Cunha, O. Zapletal, J. Vondráček et K. Dreij (2019). "In vitro and in vivo genotoxicity of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons." Environ Pollut **246**: 678-687.
- Olu-Owolabi, B. I., P. N. Diagboya et K. O. Adebowale (2015). "Sorption and desorption of fluorene on five tropical soils from different climates." Geoderma **239-240**: 179-185.
- Pedersen, D. U., J. L. Durant, B. W. Penman, C. L. Crespi, H. F. Hemond, A. L. Lafleur et G. R. Cass (2004). "Human-cell mutagens in respirable airborne particles in the northeastern United States. 1. Mutagenicity of fractionated samples." Environ Sci Technol **38**(3): 682-689.
- Pedersen, D. U., J. L. Durant, K. Taghizadeh, H. F. Hemond, A. L. Lafleur et G. R. Cass (2005). "Human cell mutagens in respirable airborne particles from the northeastern United States. 2. Quantification of mutagens and other organic compounds." Environ Sci Technol **39**(24): 9547-9560.

Rüdel, H., W. Körner, T. Letzel, M. Neumann, K. Nödler et T. Reemtsma (2020). "Persistent, mobile and toxic substances in the environment: a spotlight on current research and regulatory activities." Environmental Sciences Europe **32**(1): 5.

Sabbah, I., M. Rebhun et Z. Gerstl (2004). "An independent prediction of the effect of dissolved organic matter on the transport of polycyclic aromatic hydrocarbons." Journal of Contaminant Hydrology **75**(1): 55-70.

Šimůnek, J., R. Angulo-Jaramillo, M. G. Schaap, J.-P. Vandervaere et M. T. v. Genuchten (1998). "Using an inverse method to estimate the hydraulic properties of crusted soils from tension-disc infiltrometer data." Geoderma **86**: 61-81.

Smaranda, C., M.-C. Popescu, D. Bulgariu, T. Măluțan et M. Gavrilesco (2017). "Adsorption of organic pollutants onto a Romanian soil: Column dynamics and transport." Process Safety and Environmental Protection **108**: 108-120.

Weigand, H., K. U. Totsche, I. Kögel-Knabner, E. Annweiler, H. H. Richnow et W. Michaelis (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.

White, P. A. et L. D. Claxton (2004). "Mutagens in contaminated soil: a review." Mutation Research/Reviews in Mutation Research **567**(2): 227-345.

Yadav, I. C. et N. L. Devi (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.

6 Annexes

Liste des annexes :

- Annexe 1 : Coupes techniques des piézomètres utilisés
- Annexe 2 : Extrait des deux onglets de la base de données constituée pour la mise à jour d'ActiviPoll

Annexe 1 : Coupes techniques des 4 piézomètres utilisés

Pzs5

PROF. (m)	DESCRIPTION DES TERRAINS	EQUIPEMENT INSTALLE	COMMENTAIRES
0			Tête de protection en fonte hors sol, cadenassée Altitude 50,46m (local) 0m
0,5	Cendres et Scories	Tube plein	Ciment 0,2m Bentonite 0,4m
1	Remblais : terres + ballast + graviers Humides		
1,5	Sable argileux		
2	Marron		
2,5	Sable argileux vert avec passées jaunes et quelques inclusions de craie	Tube crepiné	
3			AUCUNE TRACE DE POLLUANT DURANT LE SONDAGE
3,5	Sable argileux bleu/vert humide		
4	avec quelques inclusions de craie		
4,5			
5	Argile grise/verte plastique		
5,5			5,5m - Fond du piézomètre
6			6m - Fin du forage
6,5			

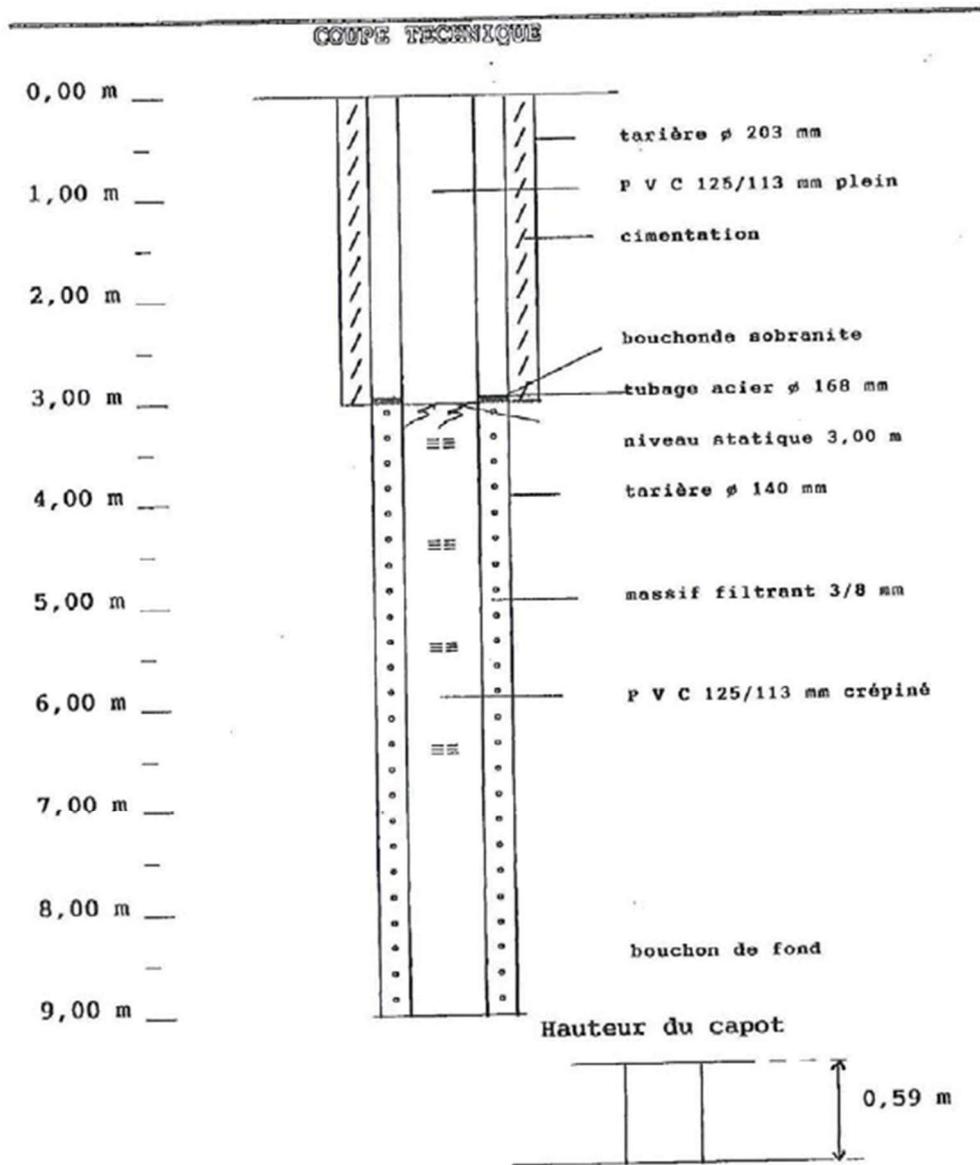
Pzs6

PROF. (m)	DESCRIPTION DES TERRAINS	EQUIPEMENT INSTALLE	COMMENTAIRES
0			Tête de protection en fonte hors sol, cadcnassés Altitude 51,57m (local) 0m
0,5	Remblais hétérogènes (blocs)	Tube plein	Ciment 0,5m
1			Bentonite 1m
1,5	Argile tourbeuse	Tube crepiné	Massif filtrant
2			
2,5			
3	Sable fin vert		
3,5			
3,8			
4			
4,5	Sable argileux vert		
5			
5,5			
6	Argile plastique		
6,5			
			6,6m - Fond du piézomètre 7m - Fin du forage

Pzs7

PROP. (m)	DESCRIPTION DES TERRAINS	EQUIPEMENT INSTALLE	COMMENTAIRES
0			Tête de protection en fonte hors sol, cadénassée Altitude 50,98m (local) 0m
0,5	Remblais (briques)		
	Sable vert/jaune/noir	Ciment	0,6m
1	Sable argileux marron	Bentonite	1,2m
1,5	Sable gris/vert/noir + passées jaunes	TUBE plein	AUCUNE TRACE DE POLLUANT DURANT LE SONDAGE
2	Sable bleu/vert avec passées vertes et jaunes		
2,5	Sable argileux vert	TUBE crépiné	Masse filtrant
3	Sable argileux gris/vert		
3,5	Sable argileux gris/vert avec quelques passages de ornie		
4,5	Sable fin vert humide		
5,5	Sable argileux gris/vert		
6			6m - Fond du piézomètre
6,5			6,5m - Fin du forage

Pzs11



Annexe 2 : Extrait des deux onglets de la base de données constituée pour la mise à jour d'ActiviPoll

Activités			Substances				Données bibliographiques	
Libellé de l'activité	Commentaires sur libellé activité	Code NAF activité	Code Sandre composé	Code CAS composé	nom composé	groupe de composé	Nom de la référence bibliographique (référence article, revue, ...)	fiabilité de la référence bibliographique : faible ou bonne
4	Usine à gaz 1	D35	NA	83-33-0	1-Indanone	CAP-O	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
5	Usine à gaz 1	D35	NA	2235-15-6	1-Acenaphthenone	CAP-O	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
6	Usine à gaz 1	D35	7944	486-25-9	9-Fluorenone	CAP-O	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
7	Usine à gaz 1	D35	2013	84-65-1	Anthracene-9,10-dione	CAP-O	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
8	Usine à gaz 1	D35	NA	5737-13-3	4H-Cyclopenta(def)Phenanthrenon	CAP-O	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
9	Usine à gaz 1	D35	NA	84-54-8	2-Methylanthracene-9,10-dione	CAP-O	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
10	Usine à gaz 1	D35	NA	479-79-8	Benzo(a)fluorenone	CAP-O	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
11	Usine à gaz 1	D35	NA	82-05-3	7H-Benz(de)anthracene-7-one	CAP-O	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
12	Usine à gaz 1	D35	NA	2498-66-0	Benz(a)anthracene-7,12-dione	CAP-O	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
13	Usine à gaz 1	D35	NA	1090-13-7	Naphthacene-5,12-dione	CAP-O	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
14	Usine à gaz 1	D35	NA	3074-00-8	6H-Benzo(cd)pyrene-6-one	CAP-O	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
15	Usine à gaz 1	D35	6154	91-22-5	Quinoline	CAP-N	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
16	Usine à gaz 1	D35	NA	230-27-3	Benzo(h)quinoline	CAP-N	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
17	Usine à gaz 1	D35	6119	260-94-6	Acridine	CAP-N	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
18	Usine à gaz 1	D35	6024	86-74-8	Carbazole	CAP-N	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
19	Usine à gaz 2	D35	NA	83-33-0	1-Indanone	CAP-O	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
20	Usine à gaz 2	D35	NA	2235-15-6	1-Acenaphthenone	CAP-O	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
21	Usine à gaz 2	D35	7944	486-25-9	9-Fluorenone	CAP-O	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
22	Usine à gaz 2	D35	2013	84-65-1	Anthracene-9,10-dione	CAP-O	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
23	Usine à gaz 2	D35	NA	5737-13-3	4H-Cyclopenta(def)Phenanthrenon	CAP-O	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
24	Usine à gaz 2	D35	NA	84-54-8	2-Methylanthracene-9,10-dione	CAP-O	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
25	Usine à gaz 2	D35	NA	479-79-8	Benzo(a)fluorenone	CAP-O	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
26	Usine à gaz 2	D35	NA	82-05-3	7H-Benz(de)anthracene-7-one	CAP-O	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
27	Usine à gaz 2	D35	NA	2498-66-0	Benz(a)anthracene-7,12-dione	CAP-O	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
28	Usine à gaz 2	D35	NA	1090-13-7	Naphthacene-5,12-dione	CAP-O	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
29	Usine à gaz 2	D35	NA	3074-00-8	6H-Benzo(cd)pyrene-6-one	CAP-O	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
30	Usine à gaz 2	D35	6154	91-22-5	Quinoline	CAP-N	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
31	Usine à gaz 2	D35	NA	230-27-3	Benzo(h)quinoline	CAP-N	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
32	Usine à gaz 2	D35	6119	260-94-6	Acridine	CAP-N	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
33	Usine à gaz 2	D35	6024	86-74-8	Carbazole	CAP-N	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelissen, A.	Bonne
694	Usine à gaz	D45	6113	4265-25-2	Methylbenzofurane	CAP-O	Zamfirescu, D. et P. Grathwohl (2001). "Occurrence and attenu	Bonne
695	Usine à gaz	D46	NA	3782-00-1	Dimethyl-benzofuran	CAP-O	Zamfirescu, D. et P. Grathwohl (2001). "Occurrence and attenu	Bonne
696	Usine à gaz	D47	6119	260-94-6	Acridine	CAP-N	Zamfirescu, D. et P. Grathwohl (2001). "Occurrence and attenu	Bonne
697	Usine à gaz	D48	NA	92-83-1	Xanthène	CAP-O	Zamfirescu, D. et P. Grathwohl (2001). "Occurrence and attenu	Bonne
698	Usine à gaz	D49	NA	261-31-4	Thioxanthène	CAP-S	Zamfirescu, D. et P. Grathwohl (2001). "Occurrence and attenu	Bonne
699	Usine à gaz	D50	NA	54789-22-9	Tetramethyl-indanone	CAP-O	Zamfirescu, D. et P. Grathwohl (2001). "Occurrence and attenu	Bonne
700	Usine à gaz	D51	NA	7469-77-4	Methyl-naphthol	CAP-O	Zamfirescu, D. et P. Grathwohl (2001). "Occurrence and attenu	Bonne
701	Usine à gaz	D52	NA	578-95-0	9(10H)acridinone	CAP-NO	Zamfirescu, D. et P. Grathwohl (2001). "Occurrence and attenu	Bonne

Activités			Substances				Données analytiques		
Libellé de l'activité	Commentaires sur libellé activité	Code NAF activité	Code Sandre composé	Code CAS composé	nom composé	groupe de composé	nombre de point avec quantification (toutes campagnes confondues)	milieu concerné (sols / eaux)	remarque concernant la source bibliographique
Usine à gaz 1		035	NA	83-33-0	1-Indanone	CAP-O		5 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 1		035	NA	2235-15-6	1-Acenaphthenone	CAP-O		5 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 1		035	7944	486-25-9	9-Fluorenone	CAP-O		5 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 1		035	2013	84-65-1	Anthracene-9,10-dione	CAP-O		5 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 1		035	NA	5737-13-3	4H-Cyclopenta(def)Phenanthrene	CAP-O		5 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 1		035	NA	84-54-8	2-Methylanthracene-9,10-dione	CAP-O		5 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 1		035	NA	479-79-8	Benzo(a)fluorenone	CAP-O		5 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 1		035	NA	82-05-3	7H-Benz(De)anthracene-7-one	CAP-O		5 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 1		035	NA	2498-66-0	Benzo(a)anthracene-7,12-dione	CAP-O		5 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 1		035	NA	1090-13-7	Naphthacene-5,12-dione	CAP-O		5 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 1		035	NA	3074-00-8	6H-Benzo(cd)pyrene-6-one	CAP-O		5 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 1		035	6154	91-22-5	Quinoline	CAP-N		5 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 1		035	NA	230-27-3	Benzo(h)quinoline	CAP-N		5 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 1		035	6119	260-94-6	Acridine	CAP-N		5 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 1		035	6024	86-74-8	Carbazole	CAP-N		5 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 2		035	NA	83-33-0	1-Indanone	CAP-O		1 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 2		035	NA	2235-15-6	1-Acenaphthenone	CAP-O		1 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 2		035	7944	486-25-9	9-Fluorenone	CAP-O		1 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 2		035	2013	84-65-1	Anthracene-9,10-dione	CAP-O		1 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 2		035	NA	5737-13-3	4H-Cyclopenta(def)Phenanthrene	CAP-O		1 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 2		035	NA	84-54-8	2-Methylanthracene-9,10-dione	CAP-O		1 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 2		035	NA	479-79-8	Benzo(a)fluorenone	CAP-O		1 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 2		035	NA	82-05-3	7H-Benz(De)anthracene-7-one	CAP-O		1 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 2		035	NA	2498-66-0	Benzo(a)anthracene-7,12-dione	CAP-O		1 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 2		035	NA	1090-13-7	Naphthacene-5,12-dione	CAP-O		1 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 2		035	NA	3074-00-8	6H-Benzo(cd)pyrene-6-one	CAP-O		1 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 2		035	6154	91-22-5	Quinoline	CAP-N		1 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 2		035	NA	230-27-3	Benzo(h)quinoline	CAP-N		1 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 2		035	6119	260-94-6	Acridine	CAP-N		1 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
Usine à gaz 2		035	6024	86-74-8	Carbazole	CAP-N		1 Sols	Arp, H. P. H., S. Lundstedt, S. Josefsson, G. Cornelis
676 Usine à gaz		045	6113	4265-25-2	Methylbenzofurane	CAP-O		3 Eaux souterraines	Zamfrescu, D. et P. Grathwohl (2001). "Occurrence and
677 Usine à gaz		046	NA	3782-00-1	Dimethyl-benzofuran	CAP-O		3 Eaux souterraines	Zamfrescu, D. et P. Grathwohl (2001). "Occurrence and
678 Usine à gaz		047	6119	260-94-6	Acridine	CAP-N		3 Eaux souterraines	Zamfrescu, D. et P. Grathwohl (2001). "Occurrence and
679 Usine à gaz		048	NA	92-83-1	Xanthene	CAP-O		3 Eaux souterraines	Zamfrescu, D. et P. Grathwohl (2001). "Occurrence and
680 Usine à gaz		049	NA	261-31-4	Thioxanthene	CAP-S		3 Eaux souterraines	Zamfrescu, D. et P. Grathwohl (2001). "Occurrence and
681 Usine à gaz		050	NA	54789-22-9	Tetramethyl-indanone	CAP-O		3 Eaux souterraines	Zamfrescu, D. et P. Grathwohl (2001). "Occurrence and
682 Usine à gaz		051	NA	7469-77-4	Methyl-naphthol	CAP-O		1 Eaux souterraines	Zamfrescu, D. et P. Grathwohl (2001). "Occurrence and
683 Usine à gaz		052	NA	578-95-0	9(10)Hacridinone	CAP-NO		3 Eaux souterraines	Zamfrescu, D. et P. Grathwohl (2001). "Occurrence and

