

# Identification des sources d'hydrocarbures en milieu urbain : approche automatisée

Vincent ROCHER et Régis MOILLERON (Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement, Université Paris XII-Val de Marne, Créteil)

## 1. Introduction

Au sein des zones urbaines, on dénombre une quantité très importante de sources de pollution en hydrocarbures. Mais, plus encore que la multiplicité, c'est leur diversité qui constitue leur caractéristique essentielle. Elle est liée au caractère hétéroclite des activités génératrices d'hydrocarbures. Cependant, on distingue deux principaux types d'activités : le transport (circulation automobile) et l'industrie. A ces activités anthropiques, responsables de la majorité des émissions, viennent s'ajouter les pollutions biologiques. En milieu urbain, il s'agit principalement de la pollution liée à la chute cyclique d'organes végétaux.

Une partie substantielle de ces polluants se retrouve au sein du réseau d'assainissement engendrant des problèmes de gestion (station épuration), particulièrement lors des événements pluvieux (Rejet Urbain par Temps Pluie ou RUTP). Afin de résoudre ces problèmes, la politique, mise en place actuellement, consiste à suppléer la gestion dite en aval (bassin de pollution, déversoir d'orage) par une gestion préventive exercée plus en amont. Ce type de gestion suppose que l'on dispose de données précises sur la contribution de chacune des sources à la pollution en fonction de l'échelle spatiale. Ces connaissances sont un support nécessaire à la mise en place d'un système de prévention puisqu'elles permettront aux gestionnaires de se focaliser sur les sources ayant les impacts les plus notables.

C'est dans ce contexte qu'il est possible d'apprécier l'intérêt de l'étude entreprise dans le cadre de notre travail. Notre projet de recherche consiste en une étude des émissions d'hydrocarbures des principales sources urbaines. La finalité de ce travail est la constitution d'une "boîte à outils" utilisable pour l'identification de l'origine des polluants.

## 2. Les hydrocarbures dans notre environnement.

### 2.1. Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques

Les micropolluants organiques (hydrocarbures aliphatiques, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), chlorofluorocarbone (CFC), biphenylpolychlorés (BPC), dioxines, furannes ainsi que les produits phytosanitaires (fongicides, herbicides, insecticides) sont omniprésents dans la biosphère. Parmi ces micropolluants, figure le groupe des hydrocarbures qui se subdivise en deux sous catégories : les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. Les hydrocarbures de chacune de ces deux catégories ont des propriétés physico-chimiques différentes et proviennent généralement de sources distinctes.

Les HAPs sont des molécules principalement formées par la condensation de cycles benzéniques. Cette condensation peut être linéaire (ex : anthracène) ou bien angulaire (ex : phénanthrène). Certains auteurs ont même subdivisé ce groupe d'HAPs en deux catégories en fonction de la disposition relative des cycles condensés. Ils ont ainsi défini les systèmes kata-annelés et péri-condensés qui correspondent respectivement aux molécules dont le carbone tertiaire est engagé dans une liaison entre deux cycles (ex : anthracène) et dans une liaison entre trois cycles (ex : pyrène) (Bjorseth A. et Beche G., 1986). Cependant, bien que la plupart des molécules soit formée par condensation, certains HAPs ont leurs cycles liés par les sommets ou même grâce à des chaînes

aliphatiques (Arnaud P., 1984). La majorité des HAPs est constituée de deux à six cycles et les poids moléculaires varient approximativement entre 130 et 280 g / mole. Quelque que soit le milieu (atmosphérique, aqueux), ces HAPs sont généralement associés à des particules en suspension (Lucas N., 1995). L'intérêt porté aux HAPs est lié à la toxicité de certaines molécules auxquelles l'homme est susceptible d'être exposé via l'air, l'eau et les aliments. Les HAPs étant solubles dans les tissus gras, ils pourront être adsorbés par les tissus organiques tels que les poumons, l'intestin ou même demeurer au niveau de la peau. La toxicité dépend très fortement de la molécule et de la dose considérée (Aboukassim T. A. T. et Simoneit B. R. T., 1995). Certaines molécules telles que le dibenzo[ah]Anthracène (D[ah]A), le benzo[a]Pyrène (B[a]P), l'indéno[1,2,3-cd]pyrène (IP) et le benzo[a]Anthracène (B[a]A) sont particulièrement toxiques et ont des effets cancérigènes et mutagènes. Devant l'impossibilité de mesurer l'ensemble des HAPs, the « Environmental Protection Agency » (EPA) a établi une liste de 16 HAPs regroupant les polluants prioritaires.

Les hydrocarbures aliphatiques sont constitués d'une chaîne carbonée linéaire saturée. Ce sont les composants principaux des gaz de combustion (gaz naturel et gaz de pétrole liquéfié), essence et huile de moteur (Wade L. G., 1991). La toxicité de ces composés est moindre par rapport à celle des HAPs, et, une fois émis dans l'environnement, ils sont plus sensibles aux phénomènes d'altération et persistent donc moins dans le milieu. Cependant, les flux de composés aliphatiques observés sont plus important que ceux des composés aromatiques.

## **2.2. Les sources d'hydrocarbures**

Les hydrocarbures sont émis dans l'environnement par des processus naturels ou anthropiques. Il apparaît que les hydrocarbures d'origine anthropique prennent progressivement le pas sur ceux d'origine naturelle. Cette évolution a été mise en évidence grâce à la réalisation de carottes tout autour du globe. Ce phénomène est logiquement accentué aux endroits où l'industrialisation et l'urbanisation sont le plus développées. Les processus naturels de génération des hydrocarbures sont divers. Parmi eux, les feux de forêt et de prairie sont considérés comme les plus importants (Jumeau S., 1999). Mais, il existe d'autres processus tels que les éruptions volcaniques, l'érosion des roches, les fuites de réservoirs naturels ainsi que la production d'hydrocarbures par les végétaux supérieurs (cires) ou par les algues. La contribution de cette dernière semble, au regard de la littérature, importante. La production de ces végétaux est marquée par la prédominance des n-alcanes. Deux sources anthropiques sont généralement distinguées : d'une part les sources pétrolières correspondant à une pétrogenèse à basse température et d'autre part les sources pyrolytiques correspondant à des processus de combustion à haute température. La circulation automobile constitue l'une des principales sources d'hydrocarbures puisqu'elle combine les deux processus. Les véhicules émettent des gaz d'échappement provenant de la combustion incomplète des carburants et sont aussi à l'origine de déversements de produits variés (carburants, huiles lubrifiantes, débris de pneu, etc.). Le chauffage urbain et les diverses industries employant des processus pyrolytiques (production de coke, craquage catalytique, etc.) constituent aussi des sources importantes d'hydrocarbures en milieu urbain.

## **3. Présentation du travail de recherche**

### **3.1. Composés analysés**

A travers notre protocole analytique, nous nous intéressons à deux types de composés: les composés linéaires (hydrocarbures aliphatiques, biomarqueurs) et les composés cycliques (hydrocarbures aromatiques). L'intervalle des hydrocarbures aliphatiques analysés est compris entre C10 et C40. Les HAPs mesurés sont ceux préconisés par l'EPA ainsi que 5 composés supplémentaires sélectionnés pour leurs spécificités à certaines sources (4,5 méthylène phénanthrène, dibenzothiophène, coronène, benzo[e]pyrène, pérylène). De plus, une quantification des dérivés substitués de chacun de ces HAPs est effectuée.

### 3.2. Présentation des échantillons analysés

Le Tableau 1 présente les échantillons représentatifs de sources utilisés lors de notre travail de prospection. Les échantillons biologiques (feuilles et épines) ont été prélevés en milieu rural afin d'éviter toute contamination en hydrocarbures (dépôt d'aérosols sur les feuilles). Par ailleurs, nous avons émis l'hypothèse que les poussières prélevées au milieu d'un tunnel (autoroute A86), sont représentatives de la pollution émise par la circulation automobile.

Échantillons	Caractéristiques
Feuilles	Lieu de collecte : Morvan et Haute Marne
Épines de résineux	Lieu de collecte : Morvan
Huiles lubrifiantes neuves	1.Minérale-15W40-essence-Mobil 2.Minérale-15W40-essence-BP 3.Minérale-15W40-diesel-Carrefour
Huiles lubrifiantes brûlées	1.Demisynthèse-20W50-Esso 2.Minérale-15W40-essence-BP
Carburants	1. Super avec plomb Total 2. Super sans plomb Leclerc 3.Gasoil Continent
Pneus	1.Michelin 2.Goodyear
Poussière de tunnel	1. Tunnel A 86 2. Tunnel A 86
Poussière de parking	1.Parking sous terrain

**Tableau 1** : Différents types d'échantillons

### 3.3. Méthode d'analyse des hydrocarbures

#### 3.3.1. Préparation des échantillons

Les protocoles de préparation d'échantillons diffèrent sensiblement selon qu'il s'agit d'échantillons liquides (huiles moteurs neuves ou usées, huiles ménagères, liquide de frein, ainsi que les divers carburants) ou solides (poussières de tunnel, végétaux, résidus de pneus). Dans ce dernier cas, une extraction solide/liquide est nécessaire, alors que pour les échantillons liquides nous ne réalisons qu'une simple dilution dans l'hexane. L'extraction des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques de la matrice est assistée par micro-onde (Soxwave, Prolabo).

La séparation des composés aliphatiques et aromatiques est ensuite réalisée grâce au passage de l'extrait sur une colonne de gel de silice. Si les échantillons destinés à être élués sur la colonne sont susceptibles de contenir des composés sulfurés, une étape de désulfuration est adjointe. Cette adjonction est justifiée par les éventuelles interférences qu'est susceptible de provoquer le soufre avec la plupart des composés analysés

#### 3.3.2. Analyse en CPG-SM

Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques sont injectés (1 $\mu$ L) dans un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse : CG-SM (Hewlett Packard, HP G1800A). L'appareillage décrit ici est assisté par le logiciel Chemstation (Hewlett Packard) qui permet d'intégrer la surface des pics obtenus. Cette surface, comparée à celle du pic obtenu pour un composé deutérié de concentration connue, permet de déterminer la concentration des différents hydrocarbures. En effet, trois étalons internes aliphatiques (dodecane D26, tetracosane D50 et triacontane D62) et quatre étalons internes aromatiques (naphtalène D8, phénanthrène D10, pyrène D10 et benzo[a]pyrène D12) sont ajoutés aux échantillons liquides après dilution et aux échantillons solides avant extraction. Ils permettent de s'affranchir des pertes occasionnées lors de la préparation des échantillons (Barrick, 1982). Chaque composé deutérié est représentatif de la partie du chromatogramme dont il est issu prenant ainsi en compte la diminution de sensibilité des composés en fonction de l'augmentation de la chaîne carbonée ou du nombre de cycles.

## 4. Informations apportées par les hydrocarbures

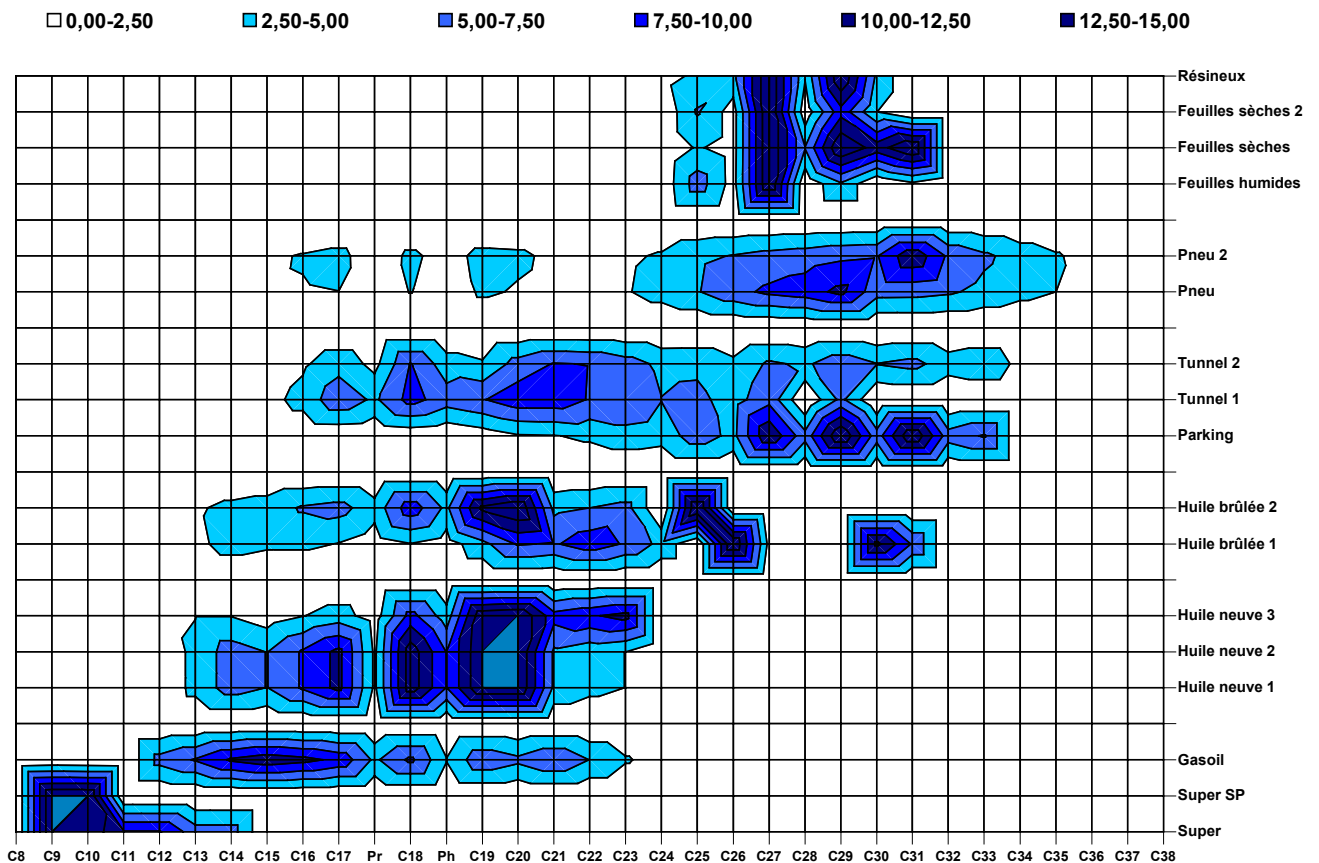
Les diverses sources anthropiques ou biologiques ont des distributions en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques différentes. Chaque source est caractérisée par une distribution spécifique : une signature. L'objectif est ici d'étudier les "signatures aliphatiques et aromatiques" des principales sources urbaines, et ainsi de mettre en place un panel d'outils permettant de déterminer l'origine de la pollution en hydrocarbures présente dans des échantillons inconnus (Rocher V., 2000).

### 4.1. Les alcanes comme source d'informations

#### 4.1.1. Allure du spectre

L'analyse de l'allure du spectre correspond à une description fine de la distribution en n-alcanes. La distribution semble être un vecteur d'informations intéressant puisqu'elle diffère notablement selon le type d'échantillon considéré. Afin de caractériser au mieux la distribution, une combinaison de 2 paramètres est prise en compte : l'intervalle du spectre et l'hydrocarbure majoritaire.

L'illustration de l'allure des distributions peut se faire par le biais de figures telles que celle présentée ci-dessous qui représente, pour chacune des sources, la concentration relative des différents alcanes (C8 à C38).

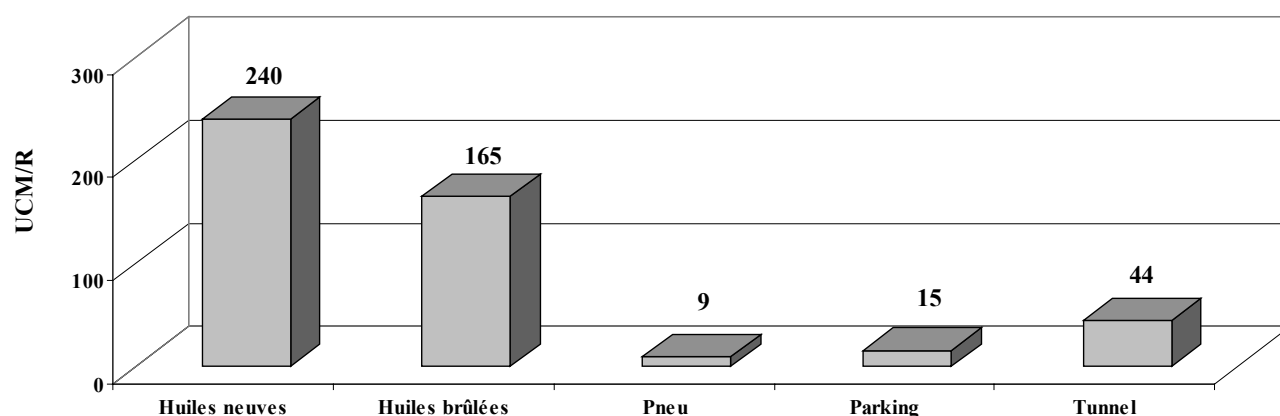


**Figure 1.** *Distribution relative des hydrocarbures aliphatiques*

Premièrement, on constate une grande hétérogénéité des longueurs de chaînes des hydrocarbures majoritaires selon les sources considérées. Cette caractéristique confère à cet outil une efficacité dans l'identification des sources. Deuxièmement, cette représentation met en relief la variabilité de la taille des intervalles de distribution, et de leurs positions respectives par rapport à l'axe des abscisses (nombre de carbones de la chaîne carbonée linéaire).

#### 4.1.2. Quantification des pics non résolus : UCM et UCM/R

L'absence d'UCM sur les spectres de végétaux est un signe distinctif utilisable pour l'identification des origines biologiques. Ce constat concorde avec celui de Wang (1999) qui affirme, lui aussi, que les chromatogrammes d'hydrocarbures végétaux sont caractérisés par l'absence de bosse (Wang Z. *et al.*, 1999). Par ailleurs, outre la mise en évidence d'origine biologique, l'UCM peut constituer un support pour la distinction entre les sources pétrolières et les sources pyrolytiques. En effet, notre étude, tout comme celle de Gough et Rowland (Gough M. A. et Rowland S. J., 1990), montre que l'UCM est particulièrement prononcé pour les échantillons d'origines pétrolières et notamment pour les huiles lubrifiantes. Alors que dans le cas d'échantillons pyrolytiques (poussières de tunnel, parking), l'UCM est peu prononcé. Cette variation de l'UCM entre les sources pétrolières et pyrolytiques est illustrée par le graphique ci-dessous qui représente les diverses valeurs du rapport UCM/R en fonction des sources.



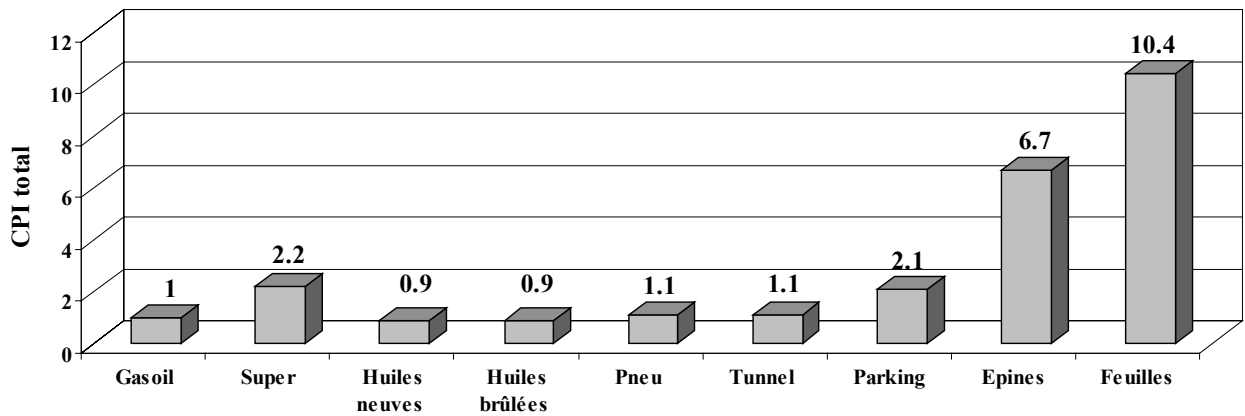
**Figure 2.** Rapport hydrocarbures non résolus / résolus (UCM/R) selon les sources

Cette quantification relative confirme la possible utilisation de l'importance de l'UCM pour la distinction des sources pétrolières et pyrolytiques. En effet, les valeurs des UCM/R de l'ensemble constitué par les huiles lubrifiantes sont sensiblement supérieures à celles de l'ensemble constitué par les poussières liées aux activités pyrolytiques (facteur d'environ 7). La valeur seuil que l'on peut établir au regard des résultats est 100. Nous pouvons supposer, qu'au-delà de cette limite, nous sommes en présence d'échantillons d'origine pétrolière et, qu'en deçà, il s'agit de sources pyrolytiques.

#### 4.1.3. Indices globaux : CPI, indices massiques et $\Sigma n$ -alcanes/C16

##### 4.1.3.1. Le Carbon Preference Index (CPI)

Le CPI est un indicateur aliphatique très utilisé (Bence A. E. et Burns W. A., 1995). Il correspond au rapport entre les hydrocarbures aliphatiques dont le nombre de carbones de la chaîne carbonée est impair et les mêmes hydrocarbures dont le nombre de carbones de la chaîne carbonée est pair (Wang Z. *et al.*, 1999). Les CPIs des échantillons biologiques et anthropiques ont des ordres de grandeur différents. Si l'on considère les CPIs totaux, on constate que la moyenne des CPIs des sources anthropiques est approximativement de 1,3 alors que celle des CPIs des sources biologiques est de 8,6.

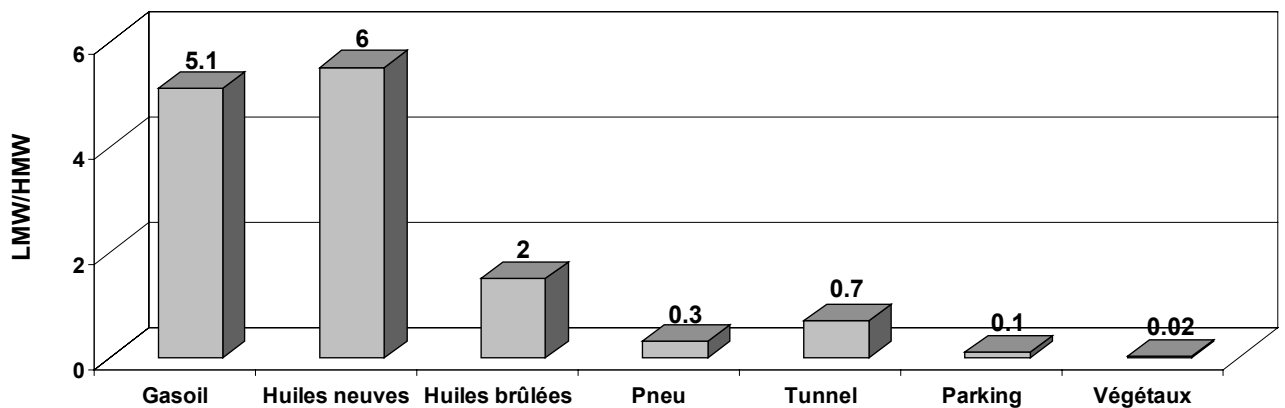


**Figure 3** Valeurs des indice de préférence du nombre de carbone (CPIs) totaux

En conclusion, nous pouvons estimer que, dans ces 2 cas, un CPI inférieur à 3 est le témoin d'une origine anthropique (pétrolière et / ou pyrolytique) et, qu'au-delà de ce seuil, nous sommes en présence d'une contamination par des sources biologiques.

#### 4.1.3.2. Rapport massique

Il s'agit d'un rapport entre hydrocarbures aliphatiques de faibles et hauts poids moléculaires. Les hydrocarbures ayant des chaînes carbonées inférieures ou égales à 20 atomes de carbone appartiennent à la classe des composés de faibles poids moléculaires (Light Molecular Weight ou LMW) tandis que ceux présentant des chaînes de plus de 20 C sont considérés comme des composés de hauts poids moléculaires (Hight Molecular Weight ou HMW).

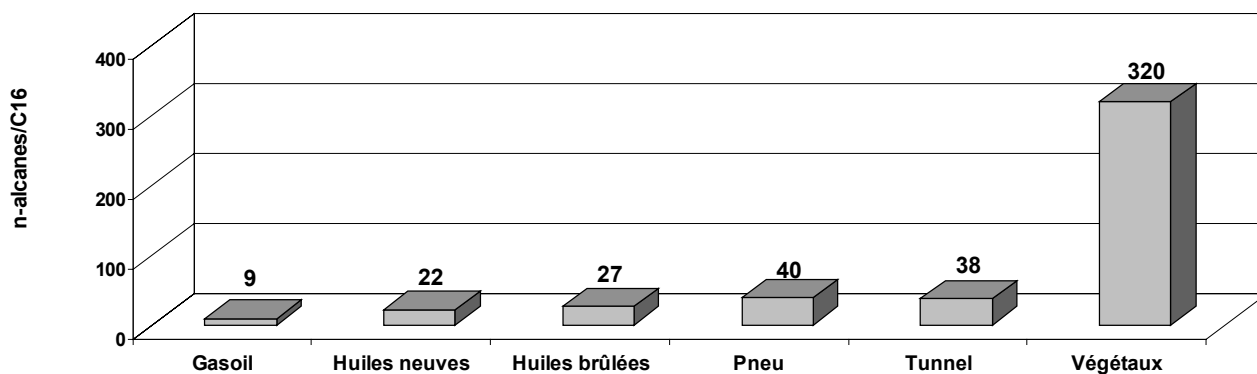


**Figure 4.** Rapport des hydrocarbures légers / lourds (LMW/HMW)

Les valeurs moyennes de ce rapport pour les échantillons pétroliers, pyrolytiques et biologiques sont respectivement de 4, 0,5 et 0. Ces valeurs très contrastées, en font un outil idéal de distinction entre ces trois sources.

#### 4.1.3.3. Rapport $\Sigma$ -alcanes/C16

Ce rapport est fondé sur le même principe que le CPI. Par le biais de ce rapports, va être estimée l'importance relative des chaînes carbonées paires et impaires. Cet indice est principalement utilisé afin d'identifier les échantillons biologiques (Colombo J. C. *et al.*, 1989). Le graphique ci-dessous présente les valeurs du rapport  $\Sigma$ -alcanes/C16 en fonction de la source considérée. L'information principale apportée par ce graphique réside dans l'émergence très importante de la valeur de l'échantillon biologique. Les valeurs des échantillons anthropiques sont comprises entre 9 et 40 alors que celle de l'échantillon biologique est supérieure à 300. Une telle différence nous conforte dans l'idée d'utiliser cet indice pour identifier les origines biologiques.



**Figure 5.** Rapport de la somme des n-alcane / alcane C16

#### 4.1.3.4. Conclusions sur les alcanes comme outils d'identification

Les spectres de la fraction aliphatique constituent une source d'informations très intéressante dans l'optique de l'identification de l'origine. L'analyse fine du spectre nous apporte, en effet, des éléments nous permettant, d'une part, de distinguer les sources biologiques et anthropiques, et, d'autre part, d'initier une différenciation entre les origines pétrolières et pyrolytiques.

## **4.2. Les HAPs comme source d'informations**

L'étude de la distribution en composés aromatiques constitue une source d'informations intéressante dans l'optique de l'identification de l'origine des échantillons. L'analyse de la répartition des HAPs se fonde sur un certain nombre d'outils. Ils peuvent être classés au sein des 4 catégories suivantes : les composés caractéristiques, les ratios composés parents/ composés substitués, les ratios particuliers faisant intervenir des composés parents prédéfinis et les ratios massiques.

### **4.2.1. Les composés caractéristiques**

Notre travail de recherche nous a permis d'aboutir à des conclusions sur la spécificité de certains composés à certaines sources. Ainsi, nous avons mis en évidence la spécificité du naphthalène (N) et du fluorène (F) aux sources pétrolières. Inversement, le chrysène (Chry) et le Fluoranthène (Fluo) semblent être des traceurs des origines pyrolytiques. Nos résultats concordent avec ceux de la littérature où il est affirmé que les échantillons contaminés par des hydrocarbures émanant de processus de combustion présentent une abondance de Chry et Fluo (Colombo J. C. *et al.*, 1989 ; Wang Z. *et al.*, 1999 ; Zeng E. Y. *et al.*, 1997). Le pyrène (Pyr) peut, lui aussi, être utilisé pour mettre en évidence les sources pyrolytiques car il est le composé majoritaire des émanations gazeuses. Cependant, il convient de noter que cette molécule est non spécifique à ce type de source.

### **4.2.2. Les ratios substitués/parents**

La Figure 6 met en relief la prédominance des composés substitués pour les sources pétrolières. En effet, si l'on excepte le super carburant qui présente une quasi parité entre HAPs parents et substitués, on constate que, pour ces sources, la proportion de composés substitués est très importante. Ils représentent plus de 70% des HAPs totaux. Si l'on considère les sources pyrolytiques, on s'aperçoit que la tendance est inverse. Les composés parents sont très majoritaires et représentent approximativement 80% des HAPs totaux.

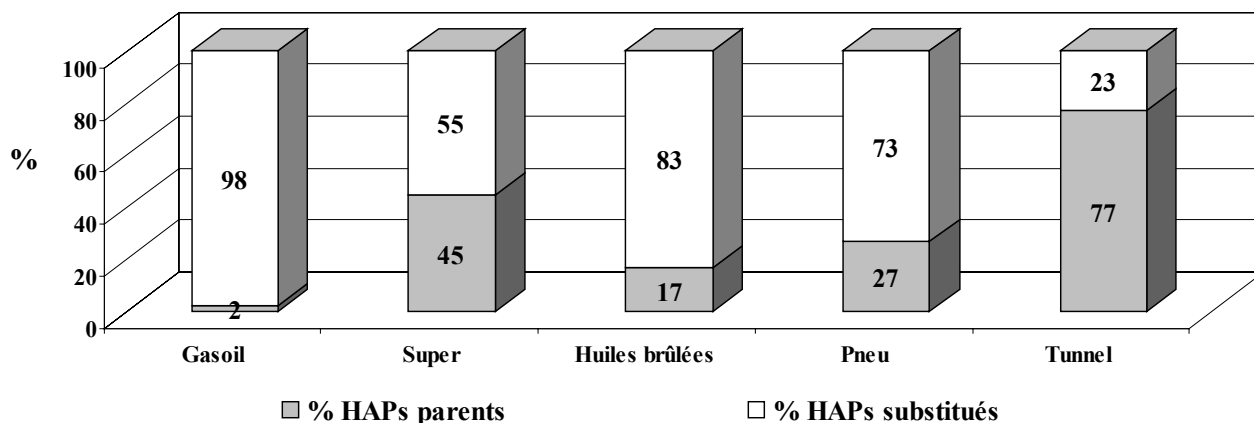


Figure 6. Proportion entre les HAPs parents et leurs homologues substitués

#### 4.2.3. Les rapports massiques

La Figure 7 met en évidence une variation de la répartition en fonction du type de source considéré.

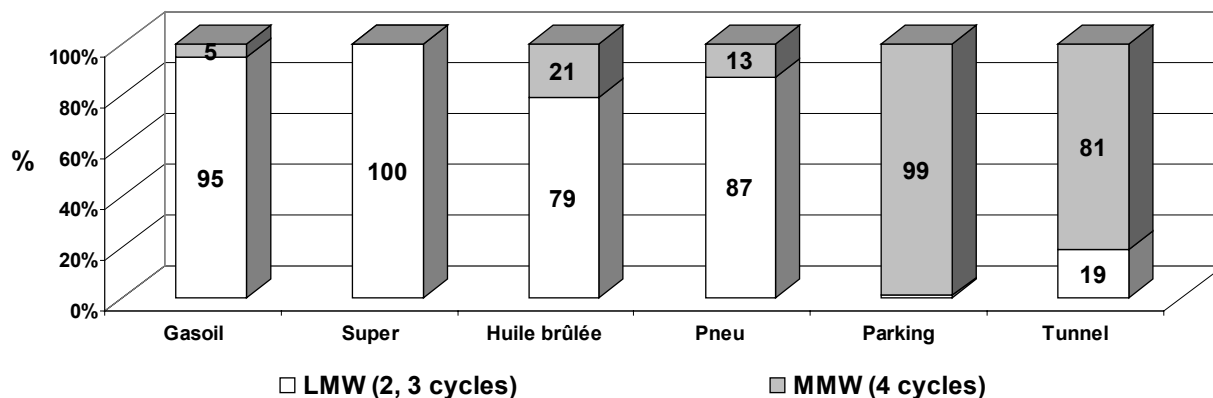


Figure 7. Distribution massique des HAP de faible (LMW) et moyenne (MMW) masse molaire

Les sources pétrolières sont caractérisées par la prédominance d'HAPs légers. On observe, en effet, une majorité d'HAPs de faible PM pour les carburants (gasoil et super), les huiles lubrifiantes et les débris de pneus. Inversement, les HAPs émanant des sources pyrolytiques sont majoritairement constitués de 4 cycles. Nos résultats convergent vers ceux de la littérature qui font état d'une domination d'HAPs lourds (4 à 7 cycles) pour les sources pyrolytiques et d'HAPs légers (2 à 3 cycles) pour les sources pétrolières.

#### 4.2.4. Conclusion

Les spectres de la fraction aromatique constituent une source d'informations très intéressante dans l'optique de l'identification de l'origine. En effet, si la fraction aliphatique permet principalement de différencier les origines biologiques et anthropiques, la fraction aromatique constitue un support idéal pour la distinction des sources pétrolières et pyrolytiques.

## 5. Mise en place d'un mode de traitement des données adapté à la détermination de l'origine des hydrocarbures

### 5.1. Conception de fiches modèles

Sous le vocable « traitement des données » nous incluons l'ensemble des étapes post-analytiques dont la finalité est la constitution d'un support adapté à l'interprétation des résultats. Dans



la mesure où notre travail revêt un caractère prospectif, cette réflexion sur la méthode à appliquer pour traiter les données est primordiale. En effet, notre projet de recherche différait sensiblement de la plupart des études environnementales dont l'objectif est de mesurer des concentrations ou des flux de molécules préalablement sélectionnées en fonction de leur toxicité intrinsèque. Dans le cadre de notre étude, il ne s'agissait pas de quantifier les « molécules cibles », mais au contraire d'élargir au maximum le spectre d'investigation. Cela se concrétise par une exploitation complète du spectre qui génère une quantité de données importante et nous assure l'obtention de la plénitude des informations présentes sur le spectre.

La gestion des données, issues de l'analyse du spectre, constitue le second point clé de l'exploitation des résultats. L'établissement du mode de gestion est principalement le fruit d'une recherche bibliographique qui a consisté à répertorier les principaux outils utilisés pour identifier les sources. Cependant, ce premier mode de gestion, né d'études bibliographiques, a subi une évolution au fur et à mesure que l'étude progressait. Des outils semblant être de probables vecteurs d'informations ont été mis en évidence et donc ajoutés (rapport massique pour les composés aliphatiques), alors que d'autres, issus de la littérature, se sont avérés ne pas être adaptés à notre protocole analytique et ont donc été supprimés (rapports fondés sur les isomères). Un tel traitement des données nous assure de disposer, pour chaque source considérée, d'une véritable fiche signalétique. L'application de ce système de fiches aux principales sources urbaines nous permettra de constituer une base de données utilisable pour identifier l'origine de la pollution en hydrocarbures.

## **5.2. Application de ce mode de gestion aux études environnementales**

La première partie de notre travail a consisté à mettre en évidence les spécificités des signatures aromatiques et aliphatiques des différentes sources ; et à associer à chacune d'entre elles une fiche de référence. La continuité de ce travail est l'élargissement du champ d'application de ce mode de gestion. En effet, l'application de ce mode de traitement dans le cadre d'études environnementales permettrait une interprétation approfondie systématique pour chaque échantillon. Ainsi, tout au long de l'établissement de la procédure, nos deux leitmotivs furent : standardisation et automatisation. Ce dernier critère est indispensable dans la mesure où l'on souhaite appliquer ce mode de gestion à des études environnementales caractérisées par leur grand nombre d'analyses. Le système mis en place est fondé sur l'utilisation de fiches standardisées présentant la totalité des informations de manière homogène (spectres, distributions, ensemble de tous les outils). Outre le caractère complet et homogène, ce type de fiche, réalisé sous le tableur Excel, présente l'avantage d'être en grande partie automatisé et, par conséquent, d'être à l'origine d'un gain de temps. Pour chaque échantillon, une fiche subdivisée en deux sous parties est réalisée.

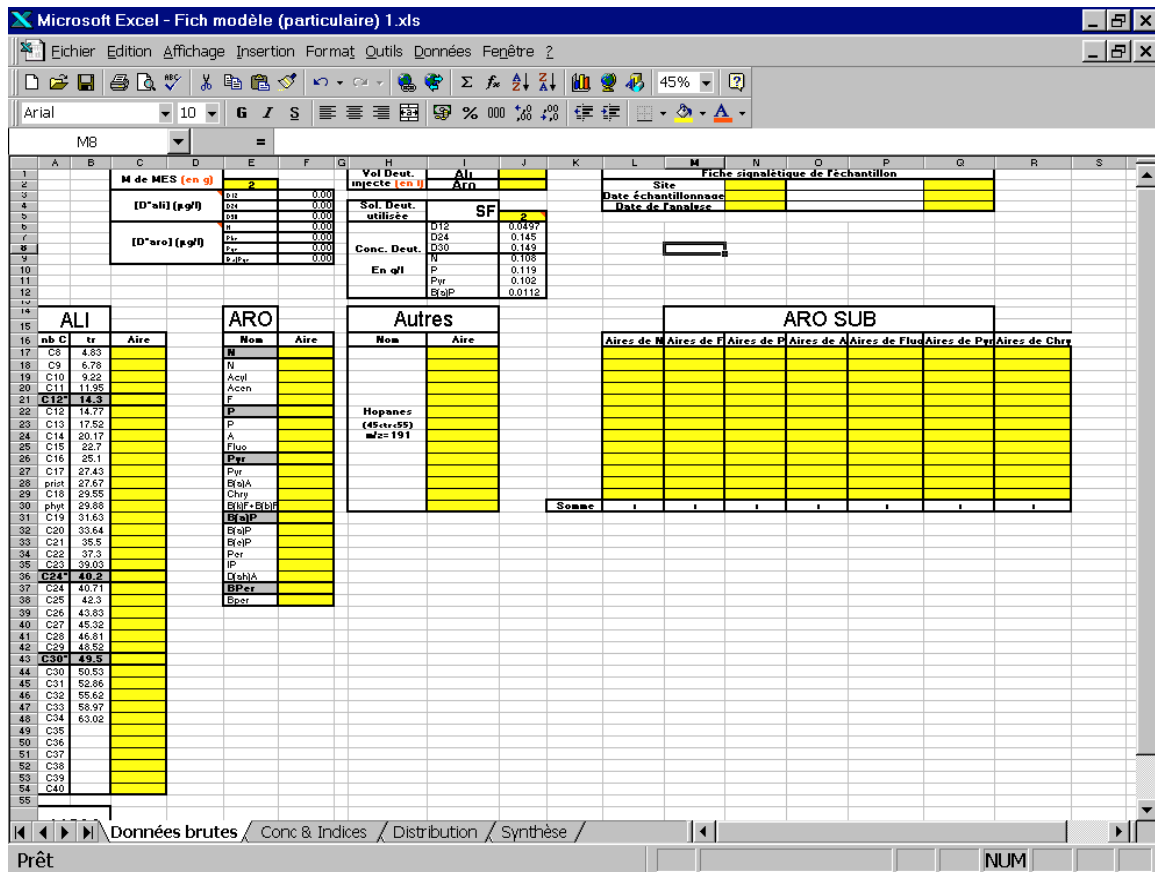


Figure 8. Fiche de traitement des données brutes

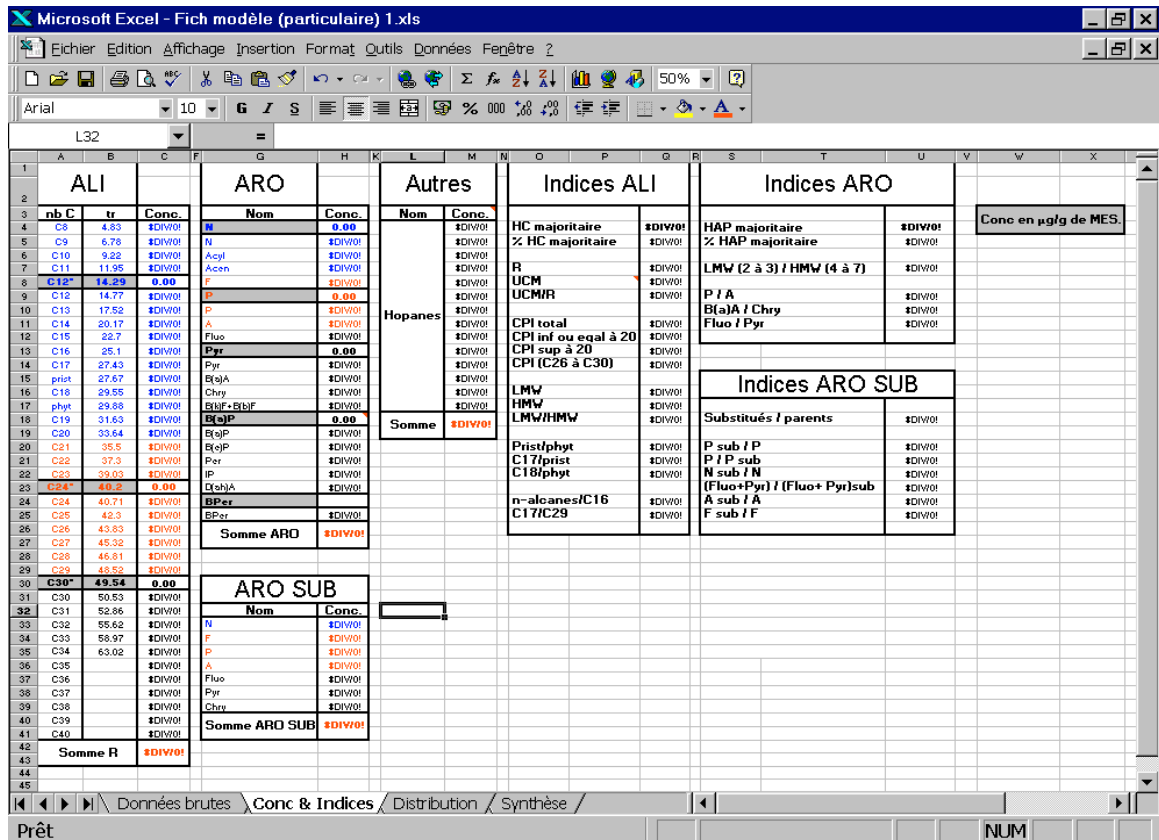


Figure 9. Feuille de calcul automatique des concentrations et de l'ensemble des indices

La première fiche comporte les spectres des fractions aliphatiques et aromatiques permettant ainsi à l'utilisateur des fiches de visualiser leur allure générale. La suivante comprend l'ensemble des informations propres à chacune des deux fractions (Figure 8 et Figure 9). Pour la fraction aliphatique, outre la distribution générale, figurent des parties réservées à l'analyse de l'allure du spectre (HC majeur, % de l'HC majoritaire), à la quantification des pics non résolus (UCM, R, UCM/R), , aux indices globaux (CPIs, indices massiques) et aux indices particuliers (biomarqueurs ou n-alcanes spécifiques). Pour la fraction aromatique, sont présentes les distributions générales en composés parents et substitués. Sont juxtaposées à ces distributions, les parties concernant l'analyse de l'allure de spectre (HAP majoritaire, % de l'HAP majoritaire), le ratio massique (LMW/HMW), les ratios particuliers (P/A, B(a)A/Chry, etc.), et les ratios entre parents et substitués. De plus, sur cette même fiche, sont notées les concentrations en composés divers (essentiellement les composés hopeniques).

Ces fiches ainsi réalisées constituent un support parfaitement adapté à l'interprétation des résultats. Nous souhaiterions compléter notre mode de gestion des données en instaurant un couplage entre ce support et une approche probabiliste. Dans cette optique, nous avons sélectionné, au sein des deux familles d'hydrocarbures, les outils les plus fiables pour la détermination de l'origine des sources. L'objectif est la création d'un programme simple qui recoupera automatiquement les informations données par chacun des outils. Ce programme donnera de façon systématique des estimations sur l'origine de la pollution. Compte tenu de la difficulté d'une telle approche, nous souhaitons, dans un premier temps, paramétrer le programme de telle manière que la distinction des origine se limite aux trois types de sources : biologique, pyrolytique et pétrolière.

## 6. Conclusion

Nous avons montré que la distinction entre les sources biologiques et anthropiques est fondée sur l'analyse de la fraction aliphatique. Les principaux outils utilisés sont l'hydrocarbure majeur, l'UCM, le CPI, le rapport massique (LMW/HMW) ainsi que les indices tels que  $\Sigma n$ -alcane/C16. Outre la distinction biologique / anthropique, l'étude de la fraction aliphatique permet d'initier une différenciation entre les sources pétrolières et pyrolytiques. Cependant, il ne s'agit que de prémices puisque cette distinction s'appuie très largement sur l'analyse de la fraction aromatique. Les outils, spécifiques à cette fraction, sont principalement l'identification de composés caractéristiques et le calcul de ratios massiques et d'indices fondés sur le degré de substitution.

Les informations apportées par ces diverses familles de molécules nous ont permis d'apprécier l'importance du rôle joué par les alcanes dans la détermination de l'origine des échantillons. Pourtant, nombreux sont les auteurs qui s'appuient exclusivement sur les HAPs négligeant l'étude des n-alcanes. Cette éviction, justifiée par leur persistance et leur toxicité moindres comparées à celles des HAPs, nous apparaît regrettable puisque cette famille s'est affirmée comme un probable vecteur d'informations.

La mise en place d'une bibliothèque contenant les spectres et les fiches signalétiques des principales sources urbaines est très intéressante dans la mesure où elle constitue une base de données utilisable dans le cadre d'études environnementales. Mais, l'exploitation efficace de ce panel de données, nécessite une adaptation des méthodes de travail. En effet, au sein des études environnementales, l'importance du nombre d'échantillons implique généralement une restriction du champ de prospection. Cela se concrétise par l'établissement de listes de « molécules cibles » préalablement sélectionnées en fonction de leur toxicité intrinsèque. Cette manière de procéder engendre inévitablement une perte d'informations. Pour résoudre ce problème, une des solutions consisterait à traiter tous les échantillons issus des campagnes de collectes selon la même procédure que celle établie pour les sources. Cependant, l'application de notre méthode suppose la réalisation d'une analyse plus approfondie des spectres (intégration des pics correspondants notamment aux composés substitués). Hormis ce dernier point, l'adoption de cette procédure n'implique pas de complications notables. En effet, afin de permettre l'extension de ce type d'approche aux études environnementales, la méthode de traitement des données que nous avons instaurée est fortement automatisée. L'ensemble des outils est calculé à partir de la seule saisie des aires de pics.

## 7. Bibliographie

Aboukassim T. A. T. et Simoneit B. R. T. (1995). Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Particulate Fallout of Alexandria, Egypt - Sources and Implications, *Environmental Science & Technology*, **29** (10), 2473-2483.

Arnaud P. (1984). *Cours de chimie organique*.

Bence A. E. et Burns W. A. (1995). Fingerprinting hydrocarbons in the biological resources of Exxon Valdez spill area, *Exxon Valdez oil spill: fate and effects in Alaskan waters*, *ASTM STP 1219*.

Bence A. E., Kvenvolden K. A. et Kennicutt M. C. (1996). Organic geochemistry applied to environmental assessments of Prince William Sound, Alaska, after Valdez oil spill- A review [Review], *Organic Geochemistry*, **24** (1), 7-42.

Bjorseth A. et Beche G. (1986). PAH in work atmospheres occurrence and determination. CRC Press, 21-28.

Colombo J. C., Pelletier E., Brochu C. et Khalil M. (1989). Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology*, **23**, 888-894.

Gough M. A. et Rowland S. J. (1990). Characterisation of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum, *Nature*, **344**, 648-650.

Jumeau S. (1999). Devenir de la contamination en hydrocarbures lors de la mise en dépôt des produits de dragage. *Rapport de DEA Sciences et Techniques de l'Environnement*, Université Paris XII-Val de Marne.

Lucas N. (1995). Contamination des eaux souterraines de la Seine-Maritime par les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, *Thèse de doctorat*, Ecole Nationale de la Santé Publique.

Rocher V. (2000). Identification des sources d'hydrocarbures en milieu urbain, *Rapport de DEA Sciences et Techniques de l'Environnement*, Université Paris XII-Val de Marne, 45 p.

Schroder B. et Dannecker W. (1994). Vehicle Emissions As the Major Source of Gaseous Aromatic Hydrocarbons At Different Locations in Germany, *Science of the Total Environment*, **147**, 275-279.

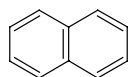
Wang Z., Fingas M. et Page D. S. (1999). Oil spill identification, *Journal of chromatography*, **843**, 369-411.

Zeng E. Y., Khan A. R. et Tran K. (1997). Organic Pollutants in the Coastal Marine Environment Off San Diego, California .3. Using Linear Alkylbenzenes to Trace Sewage-Derived Organic Materials, *Environmental Toxicology & Chemistry*, **16** (2), 196-201.

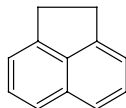
Zeng E. Y. et Vista C. L. (1997). Organic Pollutants in the Coastal Environment Off San Diego, California .1. Source Identification and Assessment By Compositional Indices of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Environmental Toxicology & Chemistry*, **16** (2), 179-188.

## 8. Annexes : Identification des sources d'hydrocarbures en milieu urbain : approche automatisée

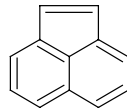
### Annexe 5.1.B.1. Hydrocarbures aromatiques polycycliques de l'US EPA



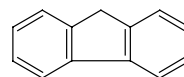
naphthalene (N)



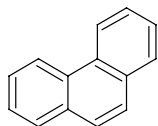
acenaphthene (Acen)



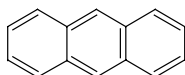
acenaphthylene (Acyl)



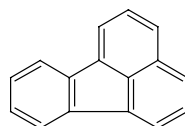
fluorene (F)



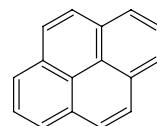
phenanthrene (P)



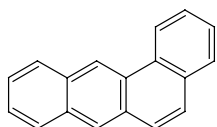
anthracene (A)



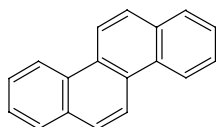
fluoranthene (Fluo)



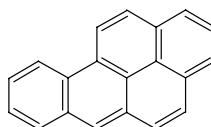
pyrene (Pyr)



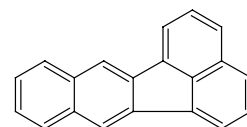
benzo(a)anthracene (BaA)



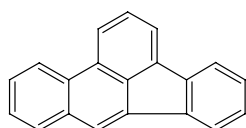
chrysene (Chry)



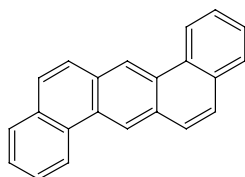
benzo(a)pyrene (BaP)



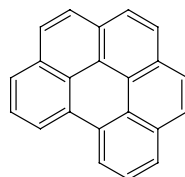
benzo(k)fluoranthene (BkF)



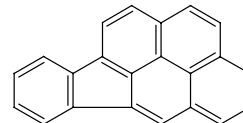
benzo(b)fluoranthene (BbF)



dibenz(a,h)anthracene (D(ah)A)



benzo(ghi)perylene (BPer)



indeno(1,2,3-cd)pyrene (IP)

Annexe 5.1.B.2. Distribution en hydrocarbures aliphatiques

nC	Carburants (g/L)			Huiles lubrifiantes (g/L)			Pneumatiques (µg/g)		Gaz d'échappement (µg/g)		Végétaux (µg/g)						
	Sfb	SSPb	G	HN1	HN2	HN3	HU1	HU2	P1	P2	Park.	Tun.1	Tun.2	FH	FS1	FS2	Epine
C8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C9	0,26	0,36	0,36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,30	0,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C10	0,07	0,17	0,17	0,00	0,00	0,00	0,01	2,60	5,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,66	0,00	0,00
C11	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	1,40	1,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C12	0,05	0,00	6,81	0,01	0,01	0,01	0,03	3,30	6,30	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	0,21	0,00	0,00
C13	0,03	0,00	8,92	0,08	0,08	0,02	0,03	6,70	15,30	0,00	0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
C14	0,03	0,00	11,97	0,15	0,15	0,02	0,06	10,20	30,20	0,00	0,20	1,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C15	0,00	0,00	13,46	0,12	0,12	0,01	0,05	11,90	56,80	0,30	0,30	2,00	0,00	0,00	0,71	0,00	0,00
C16	0,00	0,00	12,47	0,19	0,19	0,02	0,05	12,80	72,70	0,30	0,60	4,60	0,00	0,00	0,37	0,00	0,00
C17	0,00	0,00	10,86	0,26	0,26	0,03	0,04	13,60	86,40	0,40	1,20	8,90	1,75	0,57	0,57	0,00	0,00
Pr	0,00	0,00	5,21	0,05	0,05	0,01	0,02	6,20	28,20	0,20	0,80	3,80	0,00	0,22	0,22	0,00	0,00
C18	0,00	0,00	9,33	0,34	0,34	0,07	0,04	14,20	80,60	0,60	1,50	16,60	1,14	0,38	0,38	0,00	0,00
Ph	0,00	0,00	3,04	0,18	0,18	0,03	0,02	4,50	43,00	0,20	1,10	7,90	0,00	0,17	0,17	0,00	0,00
C19	0,00	0,00	7,96	0,40	0,40	0,12	0,07	16,00	86,40	0,90	1,30	6,10	1,53	0,60	0,60	0,60	0,00
C20	0,00	0,00	6,47	0,40	0,40	0,25	0,13	12,30	82,20	1,80	1,60	13,20	1,64	0,35	0,35	0,93	0,00
C21	0,00	0,00	8,38	0,11	0,11	0,07	0,12	9,10	50,90	1,90	1,6	16,7	0,27	0,15	0,42	0,42	0,00
C22	0,00	0,00	5,72	0,08	0,08	0,08	0,15	9,50	52,60	2,40	1,30	16,20	0,13	0,11	0,22	0,22	0,00
C23	0,00	0,00	3,23	0,06	0,06	0,09	0,12	12,50	56,30	3,20	1,30	13,50	0,55	0,53	1,26	0,54	0,96
C24	0,00	0,00	1,51	0,00	0,00	0,00	0,07	19,30	76,00	2,80	0,9	9,6	0,46	0,35	0,87	0,87	0,96
C25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	26,50	122,40	5,10	1	9,8	5,00	3,40	11,44	11,44	2,65
C26	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,27	36,80	139,10	3,40	0,7	6,7	1,15	1,58	2,87	2,87	2,65
C27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	43,80	159,20	9,80	1,2	11,8	60,00	28,35	172,47	41,26	41,26
C28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	48,30	171,00	4,70	0	10	0,26	6,19	1,65	1,74	1,74
C29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	58,40	189,80	13,40	1,00	14,40	3,68	36,11	19,82	11,13	11,13
C30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	32,40	198,10	4,90	0,00	11,10	0,00	13,80	5,50	2,86	2,86
C31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	32,10	324,60	11,90	0,00	12,60	1,54	24,89	0,00	0,00	0,00
C32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	29,30	191,90	4,90	0,00	8,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	23,60	149,60	6,20	0,00	9,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	17,90	104,70	0,00	0,00	3,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,70	75,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,60	40,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,90	22,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
RAH	0,49	0,53	115,99	2,43	2,43	0,83	1,67	547,90	2719,70	80,10	17,80	218,80	79,10	121,70	218,05	63,04	63,04
UCM	0	0	0	440	343	341	310	4198	27434	1227	1244	3667	0	0	0	0	0

Annexe 5.1.B.3. Distribution en composés aromatiques

Nom	Carburants (g/L)			Huiles lubrifiantes (g/L)		Pneumatiques (µg/g)		Gaz d'échappement (µg/g)	
	SPb	SSPb	G	HU1	HU2	P1	P2	Park.	Tun.1
<b>N</b>	0,65	1,16	0,67	0,25	0,24	3,00	3,41	0,00	0,00
<b>Acyl</b>	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	1,47	0,00	0,00	0,00
<b>Acen</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,94	0,00	0,00
<b>F</b>	0,00	0,00	0,59	0,11	0,12	4,00	0,00	0,06	0,00
<b>P</b>	0,00	0,00	0,20	0,16	0,17	5,00	3,47	0,05	1,60
<b>A</b>	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,14
<b>Fluo</b>	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	5,76	1,36
<b>Pyr</b>	0,00	0,00	0,08	0,11	0,09	4,25	0,00	7,84	6,10
<b>BaA</b>	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Chry</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	1,74	0,00
<b>BbF</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>BkF</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>BaP</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>BeP</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Per</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>DahA</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Bper</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>IP</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
<b>Somme</b>	<b>0,65</b>	<b>1,16</b>	<b>1,54</b>	<b>0,76</b>	<b>0,70</b>	<b>17,72</b>	<b>9,82</b>	<b>15,45</b>	<b>9,20</b>