



PROBLEMATIQUE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES :
SYNTHESE DES INVESTIGATIONS ET CONNAISSANCES ACQUISES

2021

1. Qu'est-ce que les HAP ?

Les **Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)** forment une famille d'une centaine de substances organiques identifiées largement répandues dans notre environnement. Ils existent à l'état naturel dans les pétroles par exemple (origine pétrogénique), ou peuvent être produits lors de la combustion incomplète de la matière organique (origine pyrolytique : combustion de carburant essence ou de biomasse). Les activités humaines telles que le transport, l'industrie ou l'urbanisation en général (chauffage résidentiel) représentent donc autant de sources de HAP.

Leurs propriétés physico-chimiques (forte hydrophobicité notamment) permettent aux HAP de se fixer facilement sur la matière organique et les particules en général, favorisant ainsi grandement leur diffusion dans tous les compartiments environnementaux (air, eau, sol, sédiments des fonds marins, compartiment biologique). Ils constituent donc des composés ubiquistes.

Leur toxicité reconnue les rend également susceptibles d'induire de nombreux effets délétères sur les organismes : effets systémiques, cancérigènes, ou mutagènes ; le CIRC (Centre international de recherche sur le cancer) les a notamment classés en fonction de leur potentiel cancérigène pour l'Homme. Pour ces raisons, les HAP font l'objet d'une réglementation importante au niveau européen comme national :

- (1) 8 sont classés comme « substances prioritaires » par la Directive Cadre sur l'Eau (décision n°2455/2001/CE) qui établit pour ces molécules des normes de qualités environnementales à ne pas dépasser dans les organismes aquatiques ou la phase aqueuse ;
- (2) 4 font l'objet d'une surveillance dans les denrées alimentaires (règlement UE n°835/2011) ;
- (3) 4 sont particulièrement surveillés dans la phase atmosphérique dans le cadre du protocole Aarhus de 1998 qui engage les signataires à en réduire les émissions ;

(4) 8 sont systématiquement mesurés dans les émissions des ICPE.

Ils sont de ce fait surveillés annuellement dans les huîtres du Bassin d'Arcachon par le réseau de surveillance de l'IFREMER « ROCCH » (anciennement RNO) depuis 1996. Les HAP sont également au cœur de nombreux travaux de recherche¹ ou d'expertise², tous contributeurs depuis les années 90 à l'amélioration des connaissances quant à leur présence, leurs sources et leur cycle biogéochimique dans le Bassin.

2. Un enjeu sur le Bassin d'Arcachon : bilan des acquis

En 2013, le ROCCH mit en évidence une augmentation des niveaux de HAP dans les huîtres sauvages pour la somme de 12 composés (voir figure ci-dessous). Certains de ces composés présentaient des concentrations se rapprochant des seuils réglementaires européens³ pour les stations de Comprian et des Jacquets.

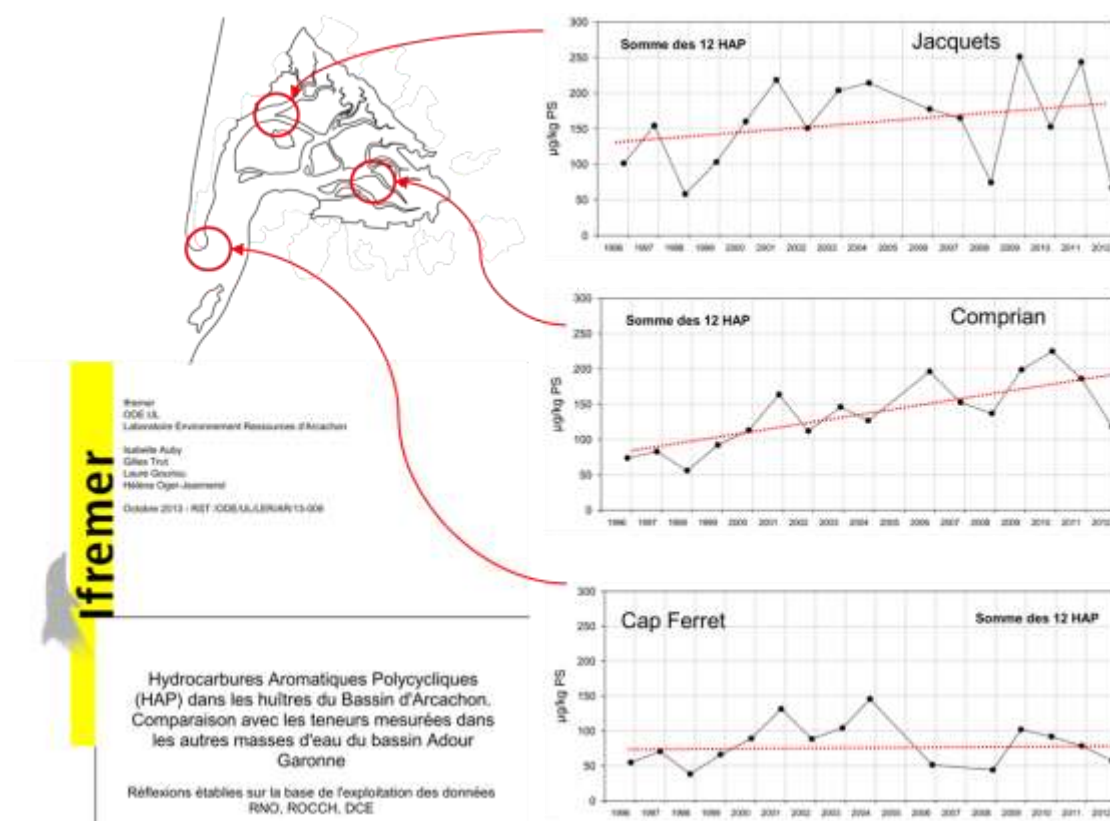


Figure 1 : Résultats principaux de l'étude IFREMER de 2013

Ces observations furent à l'origine d'un travail de synthèse copiloté par l'Université de Bordeaux et le SIBA (Bijoux, 2017) visant d'une part à compiler la totalité des données acquises par ces institutions et l'IFREMER⁴,

¹ Thèses de doctorat de Pascale Baumard (1997), Olivier Geffard (2001), Marie-Hélène Devier (2003), Alexia Crespo (2009), Ninette Abou-Mrad (2011), Hugues Bijoux (2014).

² « Suivi Prestige » (IFREMER 2003 et LPTC 2004), Projet FéLiBa (Ismaël Bernard, 2013), Suivi DCE (IFREMER, 2008), Suivi dragages (SIBA et CCG33).

³ Règlement (UE) n° 835/2011 de la Commission du 19 août 2011 : 5 µg/kg de poids frais (pf) pour le benzo(a)pyrene (BaP), et 30 µg/kg (pf) pour la somme de 4 HAP (Benzo(a)pyrène-benzo(a)anthracène-benzo(b)fluoranthène-chrysène). La correspondance en « poids sec » est supérieur d'un facteur 5 environ (25 µg/g, ps pour le BaP et 150 µg/g, ps pour la somme).

⁴ Plus de 350 analyses réalisées dans des huîtres, plus de 450 dans des matrices sédimentaires, plus de 250 dans l'eau (phases dissoutes et particulaires).

et d'autre part à quantifier les sources le plus précisément possible. L'objectif final était d'établir un socle commun de connaissances sur le sujet et de dégager le cas échéant, des perspectives de gestion pour limiter les intrants dans l'écosystème.

La grande quantité de données exploitables pour le compartiment biologique (huîtres) permet de consolider le diagnostic réalisé par l'IFREMER en confirmant :

- (1) la hausse des niveaux de HAP dans les mollusques entre 1995 et 2013 ;**
- (2) les niveaux supérieurs retrouvés dans les organismes issus des secteurs orientaux de la lagune ;**
- (3) la spécificité du Bassin d'Arcachon avec des niveaux moyens en HAP dans les mollusques supérieurs au reste du littoral Atlantique⁵.**

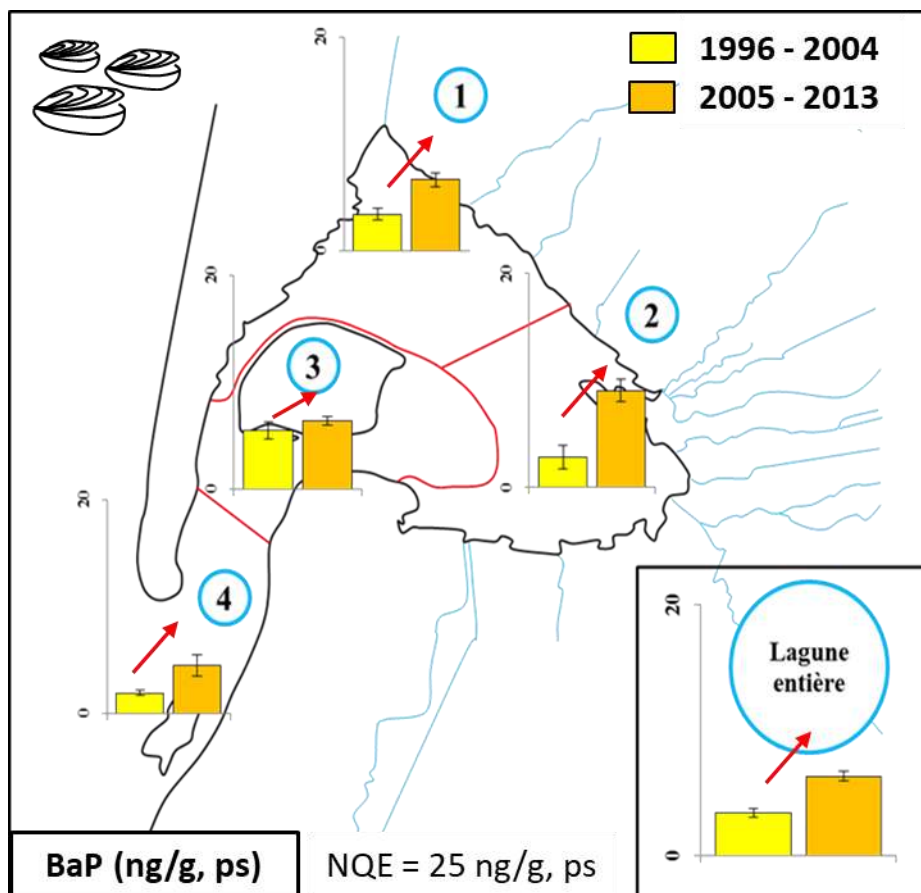


Figure 2 : Principales conclusions de l'étude bilan concernant le benzo(a)pyrène représentatif des HAP dans les huîtres cultivées sur le Bassin d'Arcachon.

Concernant les sédiments, les mesures de HAP réalisées⁶ entre 2005 et 2014 qui présentaient initialement de fortes disparités géographiques, firent l'objet d'une normalisation par la concentration en matière organique⁷ et par la fraction granulométrique fine⁸. Cette approche permit d'effacer la variabilité observée entre les différents secteurs de la lagune ce qui confirme que les HAP se répartissent dans les sédiments du Bassin d'Arcachon sous l'influence de facteurs naturels inhérents au fonctionnement de l'écosystème (beaucoup de

⁵ Les teneurs médianes mesurées dans les huîtres prélevées sur le Bassin d'Arcachon restent 1.5 à 2 fois supérieures à celles mesurées sur les autres points de prélèvement littoraux au niveau national.

⁶ Voir l'étude bilan (Bijoux, 2017) : plus d'une centaine de prélèvements.

⁷ Carbone Organique Total (COT).

⁸ La fraction inférieure à 65 µm.

vases fines riches en matières organiques dans les secteurs orientaux et plus de sables grossiers minéraux dans les zones sous influence océanique).

La contamination de la colonne d'eau fut également adressée dans l'étude bilan de 2017 ; l'analyse statistique réalisée sur 125 échantillons prélevés entre 2002 et 2010 indique des niveaux de HAP plus importants dans les particules issues des secteurs orientaux de la lagune ce qui fait écho aux observations faites dans les huîtres et peut être mis en lien avec des niveaux plus importants de matières en suspension (MES) dans ces secteurs (100 mg/L en moyenne au nord du Bassin contre environ 50 mg/L en sortie de Bassin).

La nature et les proportions relatives des HAP suivis dans les différentes études compilées ont par ailleurs confirmé une « signature pyrolytique » typique⁹.

Bien que les niveaux mesurés dans les huîtres par le ROCCH¹⁰ (issues de Comprian, Jacquets et Ferret) semblent se stabiliser depuis ce bilan, ils invitent néanmoins à s'interroger sur les sources locales de ces contaminants et sur les raisons de leur prévalence supérieure à la médiane nationale dans le Bassin d'Arcachon.

3. Sources et apports au plan d'eau : bilan des acquis

❖ Estimation des émissions

Cette question, abordée dans la seconde partie de l'étude bilan (Bijoux, 2017), fut adressée en réalisant un diagnostic aussi complet que possible sur les sources principales de HAP identifiées sur le territoire : résidentielles (chauffage au bois), liées aux transports (émission routière), aux feux de forêts, aux activités nautiques motorisées, aux activités industrielles ou au ruissellement pluvial.

La méthodologie employée pour la réalisation de ces estimations se base sur celle utilisée par les organismes spécialisés dans la réalisation des inventaires d'émissions atmosphérique (ATMO, CITEPA).

Les émissions atmosphériques de HAP liées au chauffage au bois furent ainsi estimées en quantifiant l'utilisation de ce combustible par les habitants du Bassin d'Arcachon (enquête réalisée dans cet objectif à la demande du SIBA par BVA). De la même manière, un inventaire des surfaces forestières incendiées fut réalisé en s'appuyant sur les recensements de la DFCI. Les émissions routières furent directement calculées par ATMO qui dispose des outils nécessaires et les apports liés au ruissellement furent estimés par extrapolation de mesures *in-situ*. Les émissions liées au nautisme et à l'industrie se basent enfin sur des informations d'usage obtenues auprès des professionnels concernés.

Ces calculs ont permis d'établir une première hiérarchisation des sources d'émission atmosphérique des HAP (Figure 3) : Les tendances nationales déjà identifiées par le CITEPA s'observent localement avec une prédominance de l'émission résidentielle et donc une forte saisonnalité de ces émissions (hivernale principalement).

⁹ Présence majoritaire de composés de masse intermédiaire à lourde, et faible représentation des formes méthylées typiques des assemblages pétrogéniques tels que les pétroles.

¹⁰ Indiquer le nb de composés

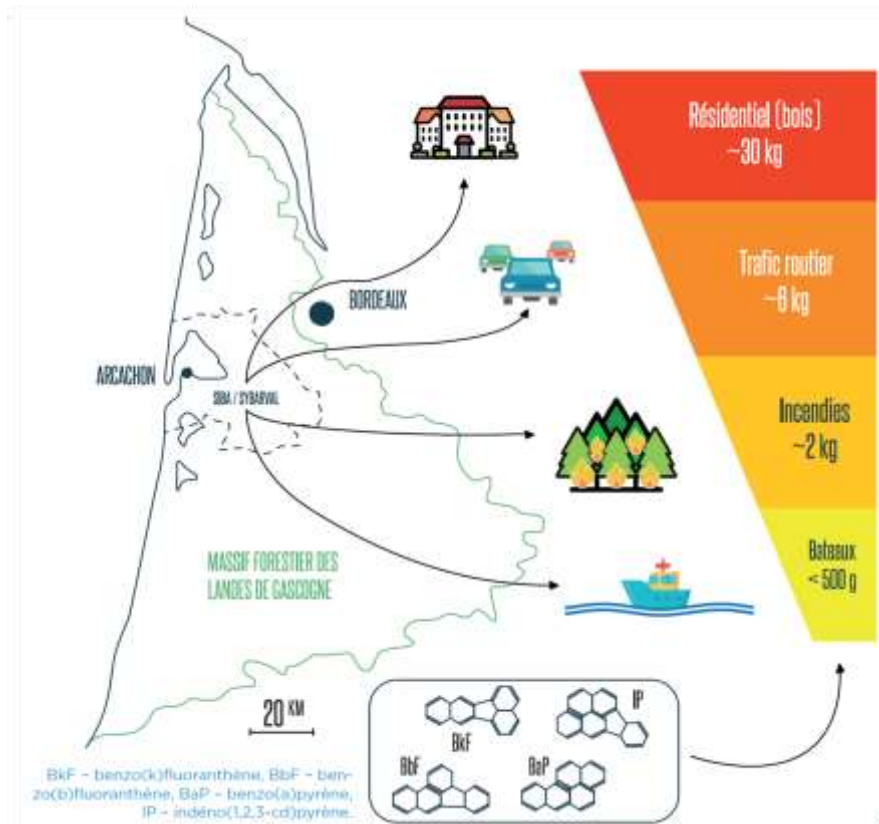


Figure 3 : Bilan de l'étude des sources d'émission de HAP sur le territoire.

Ces chiffres bien qu'instructifs, demeurent néanmoins des estimations dont la précision dépend de celle avec laquelle l'activité d'intérêt a pu être caractérisée. De plus, ils ne présagent pas des retombées réelles de HAP sur le plan d'eau (Figure 4) via la diffusion gaz-eau et surtout via le dépôt des particules contaminées (dépôts secs par gravité ou dépôts humides entraînés par les pluies).

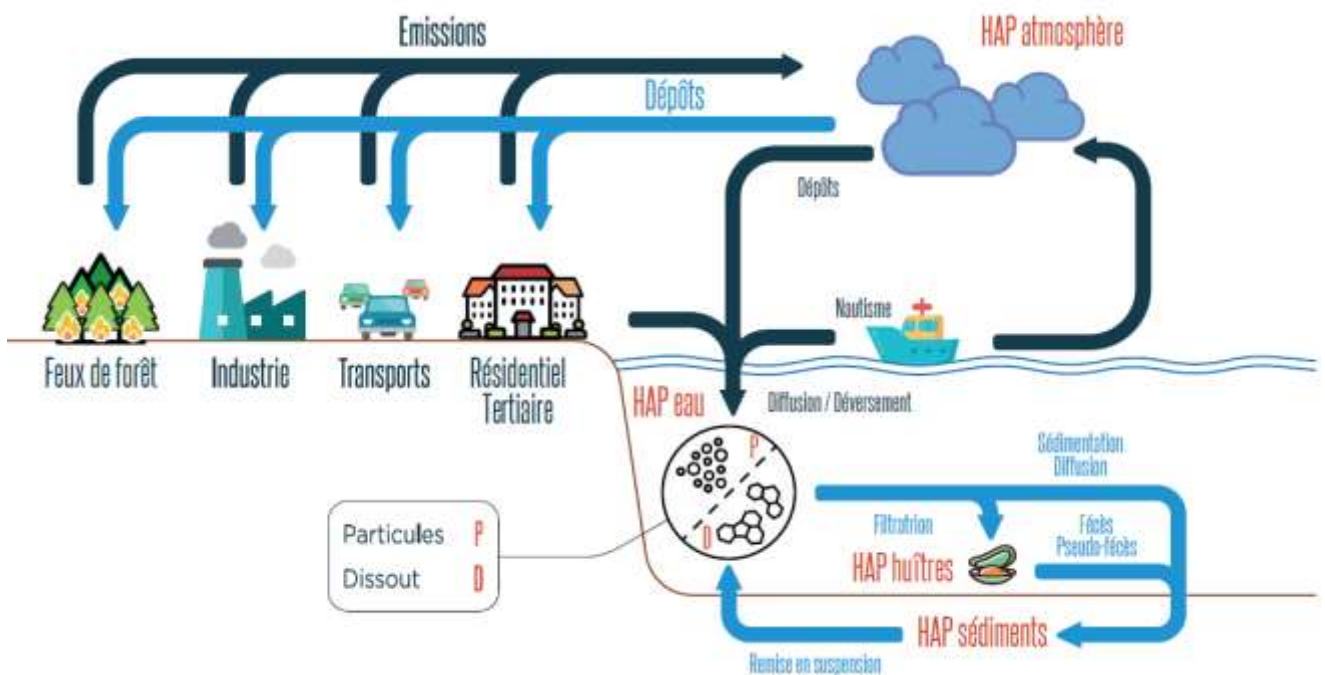


Figure 4 : Schéma simplifié du cycle des HAP dans le Bassin d'Arcachon.

❖ Apports au plan d'eau

Une première étude réalisée en **2013** dans le cadre du projet OSQUAR par **l'Université de Bordeaux et le SIBA**, permet de caractériser la contamination de l'air par les HAP. Pour cela un véhicule équipé d'un **préleveur d'air haut débit** (30m³/h) était déplacé sur le territoire du Bassin d'Arcachon afin de filtrer les particules (PM 2,5 qui adsorbent les HAP) et d'analyser la phase gazeuse (HAP, ozone et oxydes d'azotes). Le préleveur restait une semaine par site et les stations concernées étaient de diverses typologies : péri-urbaines (Andernos, Arcachon), sous influence industrielle (Biganos), routières (Gujan-Mestras, Lège-Cap Ferret) et rurale (le Temple).

En se basant sur ces mesures de concentrations en HAP atmosphériques autour du Bassin d'Arcachon et sur la vitesse de dépôt des particules calculée dans de précédents travaux (Anne Motelay-Massei, 2003), le dépôt (humide ou sec) des HAP sur le plan d'eau fut estimé. Ce modèle fournissait un ordre de grandeur de 10 à 50 kg de HAP déposés sur le plan d'eau chaque année (pour 32 molécules). **Ces valeurs sont de 0,5 kg à 12 kg de HAP si l'on considère les 4 composés du protocole Aarhus.**

Une expérimentation, portée par le **SIBA** en **2018**, visait à mesurer les retombées atmosphériques réelles de HAP par l'utilisation d'une « **jauge** » exposée en plein air permettant de prélever les dépôts (secs et humides) durant un mois (du 18/01/2018 au 15/02/2018). L'extrapolation de cette mesure unique à toute la surface du Bassin d'Arcachon (environ 155 km²) est approximative mais permet de confirmer l'ordre de grandeur précédemment établi avec un dépôt annuel d'environ 12 kg pour le plan d'eau total et sur une année entière (en considérant les 18 composés recherchés lors de cette expérimentation). **On estime ainsi pour les 4 HAP du protocole Aarhus seuls, un dépôt annuel de 2,2 kg/an.**

Concernant **les apports de HAP par le réseau pluvial et les eaux de ruissellement**, de premiers travaux ont été réalisés, entre 2014 et 2018, dans le cadre du projet REMPLAR, lauréat de l'appel à projets national « Innovation et changements de pratiques : lutte contre les micropolluants des eaux urbaines » (Besse et al., 2019). Des analyses ont été réalisées sur les eaux de ruissellement prélevées au niveau de quatre sites : le ruisseau du Bourg (Gujan-Mestras), les bassins d'infiltration des Hirondelles et de l'avenue du Banc d'Arguin (La Teste – Pyla), et le passe-débit de Montaut (Arcachon). Les résultats indiquent des niveaux allant de 0,1 µg/L à 10 µg/L de HAP (somme de 15 composés) sans saisonnalité marquée, mais caractérisés par une origine pyrolytique. L'extrapolation de ces valeurs à la totalité du territoire donne un apport au Bassin de 4 kg de HAP pour la somme des 15 composés¹¹ étudiés ou de **1,6 kg pour les 4 HAP du protocole Aarhus**. Ces valeurs restent cependant discutables compte-tenu de la variabilité importante des bassins versants (surfaces totales, surfaces imperméabilisées, typologie d'occupation du sol...).

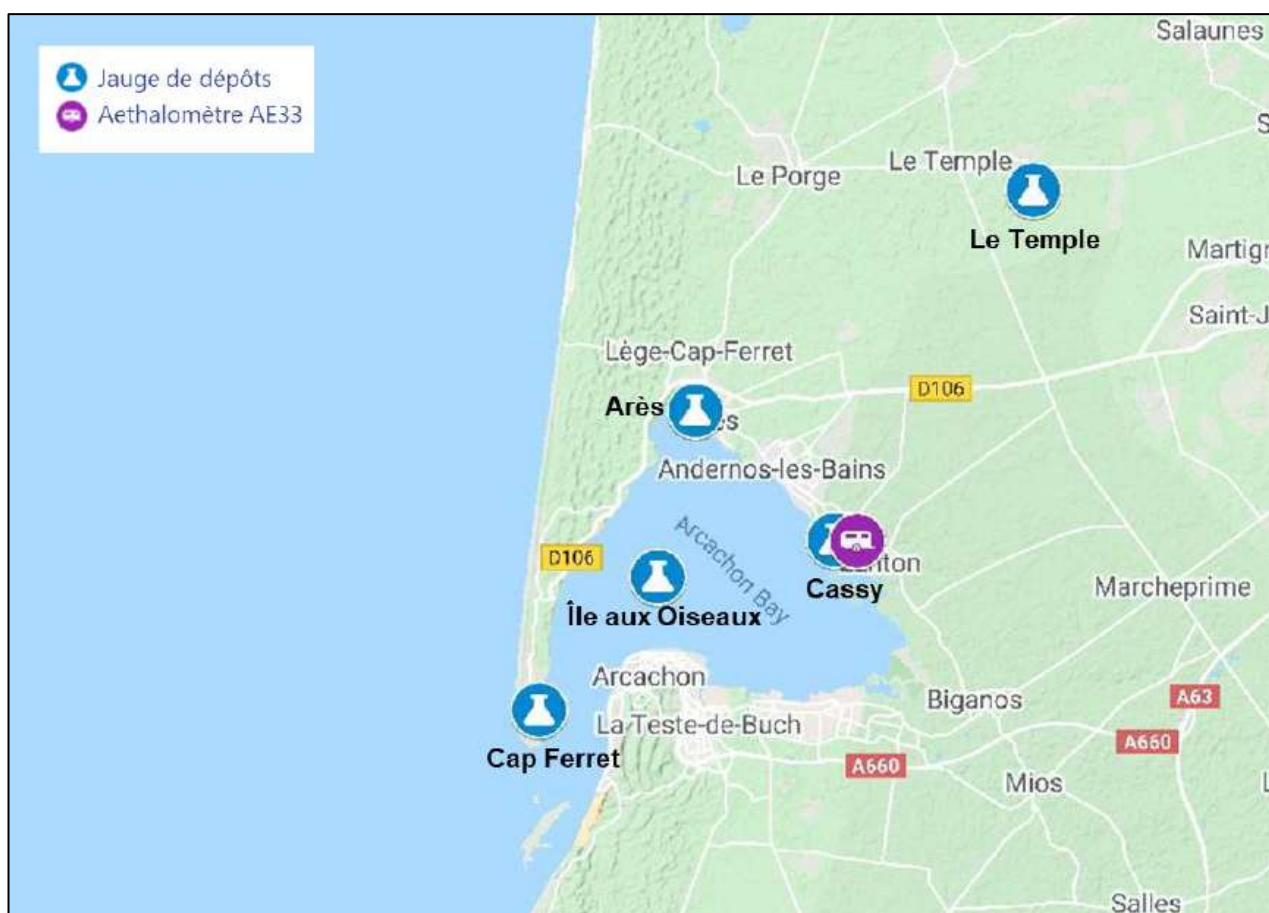
¹¹ Les 16 HAP US EPA moins le naphthalène.

4. Poursuite des investigations

Les travaux présentés ci-avant permirent de faire le point sur l'état des connaissances concernant la présence des HAP dans les différents compartiments du Bassin d'Arcachon (sédiments, colonne d'eau, organismes, atmosphère) et rendent compte d'une vingtaine d'années de recherche avec un partenariat étroit entre scientifiques et gestionnaires du territoire tels que le SIBA. Les calculs réalisés sur les différentes sources d'émissions permirent également, pour la première fois sur ce territoire, de les hiérarchiser les unes par rapport aux autres. Ces estimations ne présagent cependant pas de leurs contributions réelles à la contamination du plan d'eau. De plus, les extrapolations concernant les apports au plan d'eau (dépôts et ruissellement) se basent sur un nombre restreint de mesures.

Le SIBA propose donc de poursuivre ses investigations, en particulier concernant 2 axes :

- (1) la quantification des dépôts de HAP sur le plan d'eau à l'aide de « jauges » mises en place sur différents sites autour du Bassin d'Arcachon (Pointe du Cap Ferret, Arès, Cassy, Île aux oiseaux et le Temple) et durant différentes saisons :
 - o Cette action fait déjà l'objet d'un partenariat avec ATMO Nouvelle Aquitaine.



- (2) la qualification et le devenir des émissions de HAP issues des moteurs de bateaux à échappement humide utilisés sur le Bassin d'Arcachon tant par les professionnels que les plaisanciers.
 - o Cette action n'est pas réalisée à l'heure actuelle.

❖ Résultats

(1) L'analyse des 5 jauges déposées en été du 30/06/2020 au 19/08/2020 et en hiver du 08/12/2020 au 19/01/2021 indiquent que les différentes stations étudiées présentent systématiquement des niveaux équivalents entre elles à l'exception de la jauge Cap Ferret en été 2020 dont les niveaux sont anormalement élevés.

Si l'on ne tient pas compte de ce dernier point, les extrapolations réalisées pour estimer le dépôt moyen annuel sur le plan d'eau sont les suivantes :

- ❖ **Pour la campagne hivernale** environ 14 kg pour les 18 HAP suivis ou **2.1 kg pour les 4 HAP Aarhus** (calcul réalisé à partir des 4 sites du Bassin)
- ❖ **Pour la campagne estivale** environ 4 kg pour les 18 HAP suivis ou **1,1 kg pour les 4 HAP Aarhus** (calcul réalisé à partir des sites Arès, Île aux oiseaux et Cassy)
 - La prise en compte du site du Cap Ferret durant cette campagne conduit à une estimation de 4,3 kg de HAP pour les 4 composés Aarhus.

Une variation saisonnière est observable avec des **dépôts estimés environ 2 fois plus élevés en hiver qu'en été.**

(L'ensemble des résultats sont présentés dans le livrable Atmo- 2021)

❖ Discussion

Les variations saisonnières observées font écho à celles réalisées en 2013 par l'université de Bordeaux dans le cadre du projet OSQUAR : **les niveaux de HAP mesurés dans l'air en hiver dépassaient déjà largement ceux mesurés en été.** Les usages (chauffage au bois en hiver) et les conditions climatiques (l'ensoleillement estival favorise la dégradation des HAP) expliquent ces différences et **reflètent bien les tendances nationales** identifiées annuellement lors de la réalisation des inventaires d'émissions par le CITEPA¹².

L'extrapolation du dépôt total basé sur la campagne hivernale est par ailleurs du même ordre de grandeur que celle calculée pour la campagne hivernale de 2018 (2,2 kg pour les 4 HAP Aarhus). En réalité il n'est cependant pas juste d'extrapoler à une année entière les dépôts mesurés en été (sous-évaluation) ou en hiver (surévaluation). Il paraît plus pertinent de considérer la moyenne de ces dépôts pour se faire une idée plus fine des dépôts réels : cette valeur est d'environ **1,7 kg de HAP par an déposés sur le plan d'eau pour les 4 HAP Aarhus.**

Les mesures réalisées en été bien que globalement homogènes invitent à réaliser une nouvelle campagne estivale au Cap Ferret en déplaçant la jauge sur un autre site (flèche du Mimbeau par exemple). Il convient de s'assurer que la valeur anormale observée dans la jauge de cette station en 2020 est bien le résultat d'une contamination extérieure du dispositif (barbecue, feu de broussaille, etc...) et non une empreinte caractéristique du secteur.

¹² Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique.

5. Bibliographie

Décision n° 2455/2001/CE du Parlement européen et du Conseil du 20 novembre 2001 établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE.

Règlement (UE) n° 835/2011 de la Commission du 19 août 2011 modifiant le règlement (CE) n° 1881/2006 en ce qui concerne les teneurs maximales pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les denrées alimentaires.

Protocole à la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, de 1979, relatif aux polluants organiques persistants. Nations Unies, 1998, Aarhus (Danemark).

Lien vérifié le 29/06/2021 : https://treaties.un.org/doc/Treaties/1998/06/19980624%2004-19%20PM/Ch_XXVII_01_gp.pdf

Auby, I., Trut, G., Gouriou, L., Oger-Jeanneret, H., 2013. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les huîtres du Bassin d'Arcachon. Comparaison avec les teneurs mesurées dans les autres masses d'eau du bassin Adour Garonne. Réflexions établies sur la base de l'exploitation des données RNO, ROCCH, DCE.

Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western mediterranean sea. Environ. Toxicol. Chem. 17, 765-776.

Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., 1998. PAHs in Arcachon Bay, France: origin and biomonitoring with caged organisms. Mar. Pollut. Bull. 36, 577-586.

Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Narbonne, J.F., Burgeot, T., Michel, X., Bellocq, J., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) burden of mussels (*Mytilus* sp.) in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability. Mar. Environ. Res. 47, 415-439.

Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Raoux, C., Bellocq, J., Thompson, S., Barth, H., Walker, C.H., Narbonne, J.F., Bellocq, J., 2001. Comparative study of sediment and mussel aromatic compound content in European coastal environments. Relationship with specific biomarkers, in: Biomarkers in Marine Organisms: A practical Approach. p. 131-177.

Bernard, I., 2011. Écologie de la reproduction de l'huître creuse, *Crassostrea gigas*, sur les côtes atlantiques françaises : vers une explication de la variabilité du captage. Thèse Univ. la Rochelle 198 p.

Bernard, I., De Kermoisan, G., Pouvreau, S., 2011. Effect of phytoplankton and temperature on the reproduction of the Pacific oyster *Crassostrea gigas*: Investigation through DEB theory. J. Sea

Res. 66, 349-360.

Bijoux, H., 2017. Les HAP dans le Bassin d'Arcachon – Etat des lieux de la contamination et bilan des sources. Rapport techniques SIBA / Université de Bordeaux (LabEx COTE).

Bijoux, H., 2014. Etude de l'impact toxique des contaminants chimiques du Bassin d'Arcachon sur l'huître creuse *Crassostrea gigas* ; Approche in situ et expérimentale. Thèse Dr. l'université Bordeaux 391 p.

Crespo, A., 2009. Présence et sources des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le Bassin d'Arcachon. PhD thesis, Univ. Bordeaux I. 458 p.

De Perre, C., 2009. Etude des interactions matière organique dissoute - contaminants organiques dans l'environnement aquatique.

Devier, M.-H., Augagneur, S., Budzinski, H., Le Menach, K., Mora, P., Narbonne, J.F., Garrigues, P., 2005. One-year monitoring survey of organic compounds (PAHs, PCBs, TBT), heavy metals and biomarkers in blue mussels from the Arcachon Bay, France. J. Environ. Monit. 7, 224-240.

Ganthy, F., 2011. Rôle des herbiers de zostères (*Zostera noltii*) sur la dynamique sédimentaire du Bassin d'Arcachon. Thèse Dr. l'université Bordeaux 1. 1-284.

Geffard, O., Budzinski, H., Augagneur, S., Seaman, M.N.L., His, E., 2001. Assessment of sediment contamination by spermiotoxicity and embryotoxicity bioassays with sea urchins (*Paracentrotus lividus*) and oysters (*Crassostrea gigas*). Environ. Toxicol. Chem. 20, 1605-1611.

Geffard, O., Budzinski, H., His, E., 2004. The effects of decanted sediments on embryogenesis in oysters (*Crassostrea gigas*). Environ. Toxicol. Chem. 23, 1655.

Geffard, O., Geffard, A., His, E., Budzinski, H., 2003. Assessment of the bioavailability and toxicity of sediment-associated polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals applied to *Crassostrea gigas* embryos and larvae. Mar. Pollut. Bull. 46, 481-490.

Motelay-Massei, A. 2003. Contribution du compartiment atmosphérique au transfert des HAP dans le bassin versant aval de la Seine : bilan à l'échelle de deux bassins versants expérimentaux. Thèse Univ. Paris 6.

Villenave, E., 2013. Apports atmosphériques en Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) à l'écosystème aquatique du Bassin d'Arcachon - Rapport final.