



## **LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES DANS LES EAUX CONVENTIONNELLES ET NON CONVENTIONNELLES DESTINEES A L'IRRIGATION EN TUNISIE**

### **POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN CONVENTIONAL AND NON-CONVENTIONAL WATER RESOURCES USED FOR IRRIGATION IN TUNISIA**

**HADDAOUI I.<sup>1</sup>, MAHJOUB O.<sup>2</sup>, MAHJOUB B.<sup>1</sup>,  
BOUJELBEN A.<sup>1</sup>, BAHADIR M.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Département du Génie des Systèmes Horticoles et Milieu Naturel, Institut Supérieur Agronomique de Chott-Mériem, Université de Sousse, BP. 47, 4042 Sousse, Tunisie,

<sup>2</sup> Institut National de Recherche en Génie Rural, Eaux et Forêts, Université de Carthage, BP 10, 2080, Ariana, Tunisie.

<sup>3</sup> Université Technique du Braunschweig, Institut de Chimie Environnementale et Durable, Hagering BP 30,38106 Braunschweig, Allemagne

*haddaoui.i@hotmail.com,*

#### **RESUME**

Les stations d'épuration (STEPS) sont des sources majeures de contaminants des ressources en eaux et de l'environnement. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) sont persistants, bioaccumulables, toxiques, cancérogènes, mutagènes, et certains sont dotés d'un pouvoir perturbateur endocrinien.

La présence et la distribution des 16 HAPs de l'USEPA ont été étudiées dans des ressources en eau utilisées pour l'irrigation en Tunisie (des eaux usées traitées (EUT), des eaux de surface et des eaux souterraines).

L'analyse a montré que la somme des HAPs varie entre 0,47 et 2,47 µg/l dans les EUT, entre 0,30 et 3,93 µg/l dans les eaux de surface et entre 0,12 et 2,80 µg/l dans les eaux souterraines. Les concentrations des HAPs dans les ressources en eau a montré une distribution temporelle et spatiale en faveur de la saison sèche et des points de rejets des effluents des EUT.

Les résultats montrent que les HAPs ayant un faible poids moléculaires (HAPs FPM) étaient les plus abondants dans tous les échantillons d'eau suggérant une source pyrolytique de leur formation et leur émission.

Les résultats de cette étude suscitent des questions sur le potentiel d'accumulation des HAPs et leurs effets sur les sols et les plantes irriguées avec les EUT.

**Mots clés :** HAP, eaux de surface, eaux souterraines, eaux usées traitées, irrigation

## **ABSTRACT**

Wastewater treatment plants (WWTPs) are considered major sources of pollution in water resources and in the environment. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are of particular interest since they are persistent, bioaccumulative, toxic, carcinogenic, mutagenic, and some of them are listed as potential endocrine disruptors' compounds.

The occurrence and distribution of 16 priority PAHs of the USEPA were investigated in water resources used for irrigation in Tunisia (treated wastewater (TWW), surface water and groundwater).

The analysis showed that the sum of PAHs ranged from 0.47 to 2.47 µg/L in TWW, from 0.30 to 3.93 µg/L in surface water, and from 0.12 to 2.80 µg/L in groundwater. PAHs accumulation in water resources showed a temporal and spatial distribution in favor of dry weather and WWTP effluents discharge point. The results show that low molecular weight (LMW) PAHs are the most abundant in all water samples compared to high molecular weight (HMW) PAHs, suggesting pyrolytic sources of production and emission.

The result of this investigation highlights the potential accumulation and effects of PAHs on soils and plants irrigated with TWW.

**Key words:** PAH, surface water, groundwater, wastewater, irrigation.

## **INTRODUCTION**

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) sont des polluants connus par leur toxicité et leur distribution. Vu leur mutagénicité et leur toxicité parfois cancérigène (cas du Benzo[a]pyrène), le ministère de protection de

l'environnement des Etats Unies (USEPA) a consigné 16 HAPs comme des polluants prioritaires (Chen et al., 2007). Les stations d'épuration (STEPS) sont conçu pour traiter les micropolluants cependant les HAPs sont parmi les substances dangereuses qui ne sont pas efficacement éliminées par le processus de traitement et sont par la suite disséminé dans l'environnement.

Les ressources en eaux en Tunisie sont limitées. Selon l'organisation météorologique mondiale la Tunisie est classée comme étant un pays sous stress hydrique (Lebane, 2002), voire déjà en état de pénurie. D'ailleurs, les EUT sont incorporés depuis 1965 dans une politique intégré de gestion des ressources en eau en Tunisie.

Avec l'utilisation des EUT à des fin agricoles (irrigation, recharge artificielle des nappes, etc) (Benabdallah, 2003; UNEP, 2003) cette option pourrait avoir des effets nuisibles sur la qualité des ressources en eaux (eaux de surface, eaux souterraines, etc) tel que la dégradation de leur qualité et l'accumulation des HAPs suite à l'utilisation à long terme des EUT.

Les ressources d'approvisionnement en eaux en Tunisie à savoir les EUT, eaux de surface et les eaux souterraines sont majoritairement contrôlée pour la salinité, la teneur en nitrate et en métaux lourds (Anane et al., 2012) alors que ces ressources en eau pourrait accumuler les HAPs. Les études sur l'occurrence des HAPs dans les ressources en eau sont avancées dans le monde en retour d'un nombre limité de travaux menés sur les ressources en eau Tunisiennes incluant les EUT, les eaux de surface et les eaux souterraines (Mahjoub et Haddaoui., 2015).

Les HAPs ont déjà été détectés dans les EUT dans le monde (Buseti et al., 2006; Sánchez-Avila et al., 2009; Wolf et al., 2013). Ces derniers sont même considéré comme les sources majeures des HAPs dans l'environnement (Buseti et al., 2006). En Tunisie, peu de travaux sont dédiés à l'étude de la présence des HAPs dans les EUT. Le pyrène était le seul composé quantifié parmi les 16 de l'USEPA recherchés dans les EUT utilisé pour l'irrigation dans la Zone d'Oued Souhil (Nabeul) (Mahjoub et al., 2011).

Les eaux de surface ont étaient aussi largement étudié dans le monde (Shi et al., 2012; Xu et al., 2012; Song et al., 2013; Wolf et al., 2013; Zhang et al., 2013; Lv et al., 2014; Qiao et al., 2014; Zhao et al., 2015) par contre il semble qu' aucune recherche a eu lieu pour contrôler les teneurs en HAPs dans les eaux de surfaces en Tunisie, incluant les rivières et les fleuves, les cours d'eau et les lacs ,bien que ces ressources en eaux sont menacé par la contamination par les

HAPs par les voies de déposition atmosphérique ou les rejets des EUT dans les rivières (rejets contrôlé ou non contrôlé).

Les HAPs ont été détectés dans les eaux souterraines (Saba et al., 2012; Mansilha et al., 2014; Masih et al., 2014) et à notre connaissance aucune études n'est disponibles pour la contamination des eaux souterraines tunisienne par les HAPs bien que les EUT ont été utilisés pour la recharge artificielle en Tunisie, les HAPs pouvant par la suite atteindre les eaux souterraines via le phénomène d'infiltration (Jellali et d'autres., 2005).

Le fait que les études menés pour le suivie des teneurs en HAPs dans les ressources en eaux destinés à l'irrigation en Tunisie étaient très limité fait de ce thème de recherche un travail unique et important.

L'objectif de ce travail est de connaitre les niveaux et la distribution des 16 HAP de l'USEPA dans des ressources en eau (EUT, eaux de surface et des eaux souterraines) utilisées pour l'irrigation en Tunisie pour en connaitre les origines.

## **MATERIEL ET METHODES**

### **Description des sites d'étude**

Deux sites expérimentaux font l'objet de cette étude, la zone de Oued Souhil et le cours d'eau de l'Oued Méliane.

#### ***Oued Souhil***

La zone de Oued Souhil (Nabeul) est située dans le nord-est de la Tunisie, elle est irriguée par les EUT des STEPs SE3 et SE4. La superficie irriguée avec les EUT dans la zone de Oued Souhil couvre 263 ha (Groupements de développement agricole de Oued Souhil, 2014). La station d'épuration SE3 est mise en eau en 1981. Le procédé de traitement utilisé est le chenal d'oxydation. La capacité nominale de traitement est de l'ordre de 3500 m<sup>3</sup>/j. Elle traite une eau usée essentiellement touristique avec des faibles apports industriels. SE3 n'est utilisée pour l'irrigation que depuis 2004, avec un volume de 1,19.106 m<sup>3</sup> par an (Bahri, 1998 ; ONAS, 2008). La station SE4 est mise en eau en 1979 utilisant le procédé de traitement de la boue activée à moyenne charge avec un débit nominal de 9585 m<sup>3</sup>/j (Bahari., 1998; ONAS., 2008; SERAH., 2002). La station SE4 est d'une capacité de 14000m<sup>3</sup>/j. Les eaux traitées sont refoulées dans un bassin étanche de stockage et de répartition d'une capacité de 4500m<sup>3</sup>.

La station SE4 reçoit des effluents domestiques et industriels de trois villes (Nabeul, Beni Khair et Dar Châabane El Fehri) d'environ 18750 maisons, 27 hôtels et 117 unités industrielles (ONAS, 2004). Les effluents de cette station d'épuration sont par la suite utilisés pour l'irrigation pendant la période sèche, la recharge artificielle de la nappe a été pratiquée aussi (Plata Bedmar et Rekaya, 1987) pendant longtemps.

La zone de Oued Souhil est irriguée aussi par des eaux souterraines depuis des fermes agricoles, ces eaux souterraines sont utilisés pour l'irrigation en état brut ou en coupage avec les EUT.

### ***Oued Méliane***

Oued Méliane est le deuxième oued pérenne de la Tunisie après Oued Medjerda (Meinhard et al., 1973). L'Oued Méliane draine un bassin versant d'une superficie de 2283 km<sup>2</sup>, sa longueur est de 160 km et sa largeur varie entre 8 et 35 m. Il a un apport hydrique d'environ 50 millions de m<sup>3</sup>/an, avec une charge solide de l'ordre de 20400 T/an (Ben Mammou, 1998). Les principales origines probables de pollution de Oued Méliane sont de nature industrielle (Industries textile et habillement, activité métallique et métallurgique, industrie des matériaux de construction céramique et verre) ou urbaine (des rejets des EUT, des rejets des EU brutes).

### **Produits chimiques et réactifs**

Les solvants utilisés sont tous de qualité CLHP fournie par Lab-Scan. L'hexane, le méthanol et l'acétate d'éthyle sont fournis par Carlo Erba (Val de Reuil, France). L'acétone est fournie par Merck (Nogent/Marne, France) et Carlo Erba (Val de Reuil, France). L'acétonitrile est obtenu chez Merck (Nogent/Marne, France). Le n-hexane est obtenu chez Fluka (Sigma-Aldrich, Steinheim, Allemagne). Le sulfate de sodium anhydre (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) provient de Carlo Erba (Val de Reuil, France).

Les 16 HAPs de l'US EPA : Naphtalène (Nap), Acénaphthylène (Any), Acénaphthène (Ace), Fluorène (Flu), Phénanthrène (Phe), Anthracène (Ant), Fluoranthène (Flt), Pyrène (Pyr), Benzo(a)anthracène (BaA), Chrysène (Chr), Benzo(b)fluoranthène (BbF), Benzo(k)fluoranthène (BkF), Benzo(a)pyrène (BaP), Indéno(1,2,3-cd)pyrène (IcdP), Benzo(g,h,i)pérylène (BghiP) et Dibenzo(ah)anthracène (DahA) sont fournis en mélange (DE-PROM 16. 040) de la part de LGC Standards GmbH, (Allemagne) sous forme d'ampoule avec

une concentration de 100 µg/ml pour chaque isomères individuel dans le toluène. Les cartouches C18 (500 mg, 8 ml) utilisées pour l'extraction sont fournies par Alltech (Carquefou, France). L'anthracène-d10, utilisé comme standard interne est fourni par Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Allemagne) à une concentration de 10 µg/l dans le cyclohexane. Tous les standards analytiques et les solutions étalons sont conservées à l'obscurité au congélateur à -20°C.

### **Echantillonnage et traitement des échantillons**

Les échantillons d'EUT et d'eaux souterraines ont été pris de la zone de Oued Souhil, les EUT dérivent des deux STEPs SE3 et SE4 et les échantillons d'eaux souterraines dérivent des 3 puits de ferme. Les échantillons d'eau de surface à partir de l'Oued Méliane sont issues de différents points (Rades estuaire, Rades, Naassen, M'hamdia, Jbel Ouest, Barrage Bir'Mcherga, Fahs, Oued El Kbir) le long d'Oued Méliane (amont et aval de l'Oued) au cours de la campagne d'échantillonnage. Une description des points de prélèvements, des sources de pollutions ainsi que leurs localisations sont donnés dans le tableau 1.

Un lavage du matériel de filtration et d'extraction est effectué en premier lieu. Les filtres ont été préalablement rincés à l'eau distillée et au méthanol et séchés à l'étuve puis conservés emballés dans du papier aluminium jusqu'à utilisation. Le système de filtration et toute la verrerie ont été lavés et rincés avec l'eau de robinet, l'eau distillée et deux solvants organiques (acétone ou méthanol et dichlorométhane) avant et après chaque utilisation. Après le prélèvement dans des flacons en verre ambrés préalablement lavés, tous les échantillons d'eau ont été transportés dans des glacières à 4°C aux laboratoires d'analyse respectifs et conservés à cette température à l'obscurité jusqu'au moment du traitement.

Les EUT et les eaux de surface ont été préalablement filtrées avant extraction. Les cartouches C18 ont été utilisées pour l'extraction. Les extractions ont été réalisées dans les 24 heures et au plus dans une semaine en fonction du nombre d'échantillons à traiter. L'extraction des HAPs a été faite selon les étapes suivantes:

- Conditionnement des cartouches par 3 ml d'eau pure et 3 ml méthanol. La cartouche ne devrait pas être desséchée. Avant passage sur la cartouche, 100 ml de méthanol sont rajoutés au volume d'eau préalablement filtrée pour réduire l'adsorption des composés sur les parois de l'ampoule.

**Tableau 1 : Description des sites d'échantillonnage par type d'eau**

Type d'eau	Description des sources de pollution	Positions
<b>Eaux usées traitées</b>	- STEP SE3: touristiques, hôpital et industrielles	36°26'15.21"N / 10°40'42.16"E
	- STEP SE4: Industriel (particulièrement textile, hôpital, abattoir,...)	36°27'6.94"N / 10°46'3.03"E
<b>Eaux de surface</b>	Oued Méliane :	
	- Radés estuaire (EUT, activité métallique et métallurgique, industries textile,...)	36°75'54.25"N / 10°28'01.76"E
	- Radés (STEPS Rades-Méliane dont les effluents sont d'origine domestique, industrielle et touristique.activité métallique et métallurgique, industries textile,...)	36°74'01.72"N / 10°27'14.48"E
	- Naassen (usine de fabrication de céramique et de carreaux, industries textile et habillement,...)	36°71'63.37"N / 10°24'84.24"E 36°65'31.93"N / 10°20'34.20"E
	- Mhamdia (EUT domestiques et industrielles, industries textile et habillement, ...)	36°55'72.95"N / 10°04'01.91"E
	- Jbel Ouest (Exploitation des carrières, industries pharmaceutiques, semoulerie, usine de peinture, usine de POLYBETON, industrie des matériaux de Construction Céramique et Verre, station géothermique,...)	36°51'11.50"N / 10°01'03.89"E 36°39'30.87"N / 9°90'53.91"E 36°36'74.32"N / 9°87'68.40"E
	- Barrage Bir mcherga (EUT, industrie chimique,...)	
	- Fahs (EUT domestique, abattoir,...)	
	- Oued El Kbir (EUT,...)	
	<b>Eaux souterraines</b>	- 3 puits localisés dans la zone de Oued Souhil : La recharge artificielle des eaux souterraines avec les EUT

- Percolation des échantillons d'eau (250 ml) à un débit voisin de 20 ml/min, puis la cartouche a été rincée avec 5 ml d'eau qualité CLHP. Les cartouches ont été enveloppées dans du papier aluminium et congelées à -20°C. Deux répétitions par échantillon ont été effectuées.

- L'élution a été faite avec 9 ml de dichlorométhane. Après élution, le volume obtenu a été évaporé à sec en utilisant un faible courant d'azote puis récupéré dans l'étalon interne (Anthracène d10) et 0,9 ml d'hexane pour avoir un volume total de 1 ml.

### Validation de la méthode d'extraction et d'analyse

La méthode d'analyse par GC-MS a été mise au point à partir de 3 ions majoritaires et un ion de quantification et a été validé pour la limite de détection, la limite de quantification, la linéarité et le taux de récupération (%). Les données sont présentées dans les tableaux 2 et 3.

**Tableau 2 : Temps de rétention, ions caractéristiques, équation de la courbe de calibration, coefficient de détermination, les limites de détection (LD) et les limite de quantification (LQ) des 16 HAPs**

	Temps de rétention (min)	Ions caractéristiques	R <sup>2</sup>	LD (µg/kg)	LQ (µg/kg)
Nap	11,30	<u>128</u> , 127, 129	1	0,010	0,03
Any	15,19	<u>152</u> , 151, 153	0,9995	0,010	0,03
Ace	16,62	<u>154</u> , 153, 152, 151	0,9995	0,010	0,03
Flu	16,88	<u>166</u> , 165, 164	0,9993	0,010	0,03
Phe	19,18	<u>178</u> , 176, 152, 179	0,9992	0,013	0,04
Ant	19,30	<u>178</u> , 176, 152, 179	0,9985	0,016	0,05
Flt	22,03	<u>202</u> , 200, 203	0,9986	0,016	0,05
Py	22,55	<u>202</u> , 200, 203	0,9985	0,016	0,05
BaA	25,45	<u>228</u> , 226, 229	0,9989	0,016	0,05
Chr	25,53	<u>228</u> , 226, 229	0,9986	0,016	0,05
Bbf	27,85	<u>252</u> , 250, 253	0,9997	0,010	0,03
Bkf	27,91	<u>252</u> , 250, 253	0,9997	0,010	0,03
BaP	28,53	<u>252</u> , 250, 253	0,9993	0,013	0,04
IcdP	31,40	<u>276</u> , 274, 277	0,9997	0,010	0,03
DahA	31,51	<u>278</u> , 276, 279	0,9996	0,016	0,05
BghiP	32,19	<u>276</u> , 274, 277	0,9999	0,010	0,03

Souligné : ion de quantification



**Tableau 3 : Rendements d'extraction des HAPs (%) dans des échantillons d'eau distillée et des échantillons réels dopés par les 16 HAPs**

	<b>Eau distillée (n=8)</b>	<b>Echantillons réels (n=10)</b>
	Rendements d'extraction (%) ± écart-type	Rendements d'extraction (%) ± écart-type
Nap	27,30 ± 8,9	23,99 ± 7,9
Any	55,49 ± 2,69	49,62 ± 0,20
Ace	60,10 ± 6,15	50,81 ± 1,85
Flu	90,10 ± 13,05	61,24 ± 2,27
Phe	117,52 ± 6,69	101,85 ± 8,47
Ant	119,34 ± 6,42	90,63 ± 3,08
Flt	85,33 ± 11,77	62,18 ± 2,37
Py	85,56 ± 5,91	59,95 ± 12,99
BaA	113,11 ± 18,11	81,85 ± 12,56
Chr	88,92 ± 12,73	55,39 ± 12,91
Bbf	103,55 ± 14,39	66,85 ± 10,47
Bkf	90,75 ± 17,70	90,91 ± 12,92
BaP	109,77 ± 17,10	81,47 ± 12,03
DahA	124,19 ± 0,14	78,79 ± 6,65
BghiP	104,22 ± 13,39	88,19 ± 10,17
IcdP	84,45 ± 14,11	70,96 ± 12,79

Pour la linéarité, les courbes de calibrations montrent un coefficient  $R^2 > 0,995$ . Les rendements d'extraction de la méthode d'analyse sont obtenus sur des échantillons dopés: des échantillons d'eau distillée (n=8) et des échantillons réels (des EUT et des eaux souterraines) (n=10). Les résultats montrent que les rendements d'extraction étaient acceptables pour tous les HAP sauf le cas du naphtalène. Ceci est dû au fait que les HAPs ayant un faible poids moléculaire, i.e. le naphtalène et l'acénaphthylène risquent d'être volatilisés durant les procédures d'extraction (ATSDR 2011).

### **Analyse chromatographique**

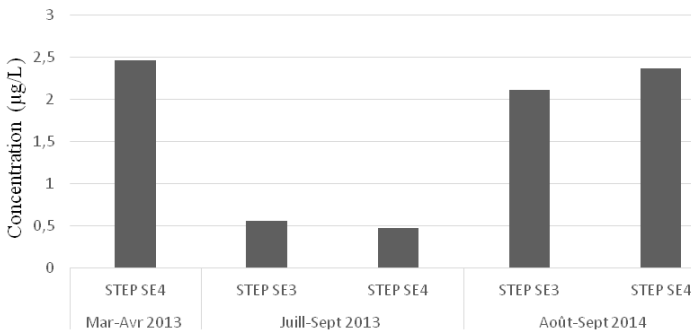
Les analyses des HAPs ont été réalisées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS). Les conditions chromatographiques appliquées sont les suivantes:

L'hélium est utilisé comme gaz vecteur à un débit de 1 ml/min et l'azote comme gaz d'appoint (make-up). La technique d'injection est Split/Splitless. La colonne capillaire utilisée est en silice fondue : DB-5 (5% phényl-méthylsiloxane épaisseur de film 0,25  $\mu\text{m}$ , 30 m de longueur x 0,25 mm de diamètre interne. La température de l'injecteur en mode splitless été fixée à 285 °C et la température du détecteur est fixée à 300 °C. La température du four est programmée comme suit: température initiale de 50 °C (0,8 min) puis augmentée à 30 °C/min jusqu'à 140 °C pendant 2 min, puis augmentée à 5 °C/min jusqu'à 280 °C, la température finale étant maintenue pendant 12 min.

## RESULTATS ET DISCUSSION

### Les HAPs dans les eaux usées traitées

Les concentrations en HAPs dans les STEPs SE3 et SE4 pour la période mars 2013-septembre 2014 sont données dans la figure 1. Les concentrations sont comprises entre 0,47 à 2,45  $\mu\text{g/l}$ .



**Figure 1 : Distribution saisonnière des HAPs au niveau des deux STEP SE3 et SE4 entre mars 2013 et septembre 2014**

Les concentrations des HAPs retrouvées dans les EUT à Nabeul étaient dans les mêmes ordres de grandeur de celles enregistrées dans des STEPs dans d'autres pays. Dans une STEP de la région parisienne, les teneurs en HAPs variait de 0,2 à 5,2  $\mu\text{g/l}$  (Blanchard et al., 2004). Les valeurs qu'on a retrouvé étaient inférieures aux concentrations enregistrées dans une STEP en Italie où les teneurs de HAPs variait de 3,56 à 4,62  $\mu\text{g/L}$  (Buseti et al., 2006) ainsi que celles d'une STEP dans la région du Maresme (Catalogne, Espagne) où les

concentrations en HAPs variait de 1,21 à 94,9 µg/L (Sánchez-Avila et al., 2009).

Les HAPs sont caractérisés par des coefficients de partage octanol-eau ( $K_{ow}$ ) élevé. En effet, plus le  $K_{ow}$  est élevé, plus le micropolluant est hydrophobe et plus il engagera facilement des interactions hydrophobes avec la matière organique (Citeau, 2006). De ce fait les HAPs sont connus par leur adsorption sur les particules en suspension et les sédiments des cours d'eaux contaminés. Par la suite, leurs concentrations dans la fraction aqueuse sont généralement faibles par rapport aux matrices solide tel que la matière en suspension (MES), sédiment et les sols (Li et al., 2010; Rodenburg et al., 2006). Busetti et al, (2006) ont démontré que les teneurs en HAPs dans les EUT non filtrés sont supérieures aux niveaux enregistrés dans les EUT filtrés, Ceci est attribué au coefficient d'adsorption des HAPs qui est plus important pour les matrices solide. On rappelle que les EUT analysés dans notre étude ont été préalablement filtrés et la MES est par la suite écarté, il est donc prévue de trouver de faibles teneurs en HAPs dans les échantillons analysés.

La toxicité des HAPs dépend de leur structure et elle varie du « non toxique » (aucun HAPs parmi les 16 de l'USEPA n'est classé comme non toxique) à « extrêmement toxique » (BaA) (INERIS, 2005). Les HAPs connus par leurs effets toxiques, carcinogènes, mutagènes et tératogènes incluent les BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DahA et IP. Les niveaux enregistrés pour ces composés individuels étaient inférieurs à 1 µg/l dans notre cas et étaient inférieurs à 2 µg/l pour la somme des 7 HAPs toxiques (Luch, 2005).

Nap, Acy, Ace, Phe, Flt, Pyr et Chr étaient des congénères omniprésents dans les échantillons d'EUT analysées pendant toute la période d'échantillonnage. IP, DahA et BghiP étaient le plus souvent au-dessus de la limite de détection (LD) les autres HAPs ont été détectés au moins une fois.

Pour la STEP SE4, l'Ace suivi par le BaA étaient parmi les composés les plus abondants particulièrement pendant l'échantillonnage effectué en mars-avril 2013 où l'Ace enregistre une concentration de l'ordre de 1,98 µg/l. L'Ace est un HAP ayant 3 cycles benzéniques. Il est trouvé dans l'environnement particulièrement dans le goudron de houille (Finar, 2005) et l'émission majeure de l'Ace se fait par les moteurs diesel (Qiao et al., 2014). L'Ace a enregistré aussi la concentration la plus élevée dans des effluents de STEP à Tianjin (Chine) et deux STEPs de la Lombardie (Italie) où ces STEPs appliquaient le processus de traitement de boue activée (Cao et al., 2005, Mezzanotte et al., 2015).

Pour la STEP SE3, BaA, Phe et Pyr ont enregistré les concentrations les plus élevées pendant l'échantillonnage entre juillet-septembre 2013 avec l'ordre suivant : BaA>Phe>Pyr. Phe était aussi parmi les HAPs les plus abondant dans les EUT à Tianjin (Chine) (Cao et al., 2005) et une STEP à la Seine Aval (France) (Blanchard et al., 2004). Pendant la période août-septembre 2014, BaA, BbF et BaP ont enregistré les niveaux les plus élevés avec une augmentation générale des concentrations des HAPs ayant un HPM pendant cette période suggérant que les sources des HAPs rejetés au niveau de la STEP SE3 sont variables, ce qui est évident. En effet, les concentrations des HAPs varient en fonction des sources de pollutions.

La variation saisonnière est le seul paramètre qui a eu un impact significatif sur la variabilité de distribution des HAPs selon Greenberg et al., (1985); Manoli et Samara., (1999); et Pham et al., (1999). Sur cette base on note que les concentrations les plus élevées ont été observées pendant la saison humide pour les EUT de la STEP SE4 en comparaison avec la saison sèche. Ce modèle de variation saisonnière est différent de celui enregistré par Blanchard et al., (2004) où les concentrations en HAPs dans les EUT étaient plus faibles pendant la saison humide (mars) en comparaison avec les niveaux enregistrées pendant la saison sèche (septembre). La variation observée entre les saisons et pendant la même saison dans notre travail pourrait être liée aux événements pluvieux particulièrement s'ils ont lieu après une longue période de sécheresse vu que ceci va avoir un impact sur les apports en HAPs aux eaux usées au contraire des périodes où les évènements pluvieux sont fréquents et les apports en HAPs aux eaux usées vont être moins important (Blanchard et al., 2004), ceci peut créer une variation en teneurs en HAPs entre les saisons et pendant une même saison.

Le ratio des HAPs à faible poids moléculaire et ceux à haut poids moléculaires (FPM/HPM) est utilisé pour l'identification des sources des HAPs. Les termes du ratio sont calculés comme suit :

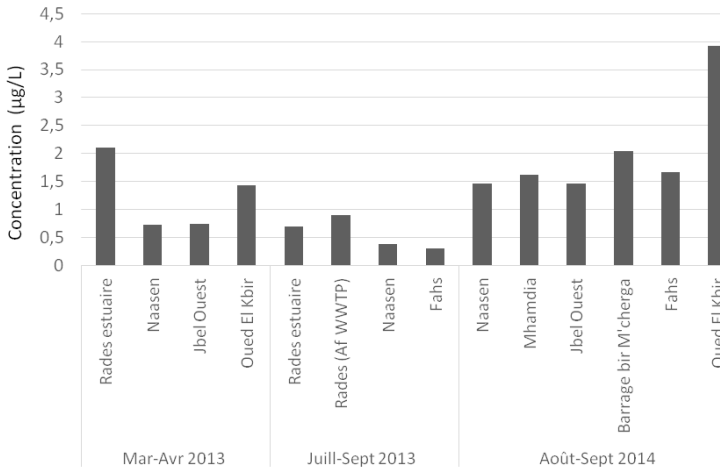
$$\text{FPM} = \text{Naph} + \text{Acy} + \text{Ace} + \text{Flu} + \text{Phen} + \text{Anth} + \text{Flt} + \text{Pyr} + \text{BaA} + \text{Chr}$$
$$\text{HPM} = \text{B[b+k]F} + \text{BaP} + \text{IcdP} + \text{DBahA} + \text{BghiP}.$$

Un ratio <1 indique une origine pyrolytique et un ratio >1 indique une origine pétrogénique. Les ratios FPM/HPM calculés dans notre cas variaient de 1,12 à 18,60 indiquant une origine pétrogénique des contaminants (FPM > HPM). Pour les HAPs ayant un FPM, il est rapporté que les HAPs ayant plus de 4 cycles benzéniques dérivent majoritairement de la combustion incomplète des fossiles alors que les HAPs avec deux ou trois cycles benzéniques proviennent principalement de la pollution pétrolières (Hu et al., 2014). On peut conclure

que les HAPs détectés dans les EUT provenait principalement de la pollution pétrolières pour les effluents du STEP SE4 et sont d'origine mixte pour les effluents du STEP SE3. Ceci est en accordance avec les sources de pollution des deux STEP en effet les sources de pollutions de la STEP SE4 sont purement industrielles alors que les sources de pollution de la STEP SE3 sont mixte (domestique, touristiques, hôpital et industrielles).

### Les HAPs dans les eaux de surface

Les 16 HAPs de l'USEPA ont été quantifiés dans les eaux de l'Oued Méliane. Les concentrations en HAPs variaient entre 0,30 à El Fahs entre juillet et septembre 2013 et 3,93  $\mu\text{g/l}$  à Oued El Kbir entre août et septembre 2014 (Figure 2).



**Figure 2 : Distribution des concentrations en HAPs le long d'Oued Méliane**

Les concentrations les plus élevées en HAPs dans les eaux de l'Oued Méliane ont été enregistrées au niveau du point Radés estuaire. La charge polluante dérive probablement des effluents de la STEP de Rades-Méliane et des effluents des industries rejetés dans l'Oued. Les effluents des STEPs sont connus comme étant la source majeure des HAPs dans les eaux de surfaces. En effet, les analyses des teneurs en HAPs dans la rivière Haihe (Chine) et les STEPs connectés à ce derniers montrent que les effluents des STEPs sont la source majeure des HAPs acheminés vers la rivière (Qiao et al., 2014).

Les niveaux les plus élevés en HAPs ont été enregistrés pendant la période août-septembre 2014 suivie par la période mars-avril 2013, les niveaux les plus faibles ont été enregistrés entre juillet-septembre 2013. La distribution saisonnière des HAPs dans les eaux de surface de la rivière Liaohe (Chine) montre des niveaux élevés pendant la saison sèche en comparaison avec la saison humide (Lv et al., 2014) ceci est en concordance avec nos résultats de 2014. La différence enregistrée en teneurs en HAPs pendant la même saison pourrait être expliquée par la variation des éventuels événements pluvieux et engendrer par la suite une différence dans les teneurs en HAPs pendant la même saison.

L'Ace a enregistré les concentrations élevées pendant les deux période mars-avril 2013 et août-septembre 2014; le même constat a été enregistré par Son et al., (2014) pour des eaux de surface de la rivière Dongjin (Korea). En effet, pendant la période juillet-septembre 2013, Nap suivie par Phe enregistrent les concentrations les plus élevés au niveau de Radés estuaire (Figure 5). Les HAP ayant un FPM étaient les composés dominants. dans les eaux de l'Oued Méliane ce qui est en concordance avec d'autre résultats obtenus sur des eaux des rivières (Nagy et al., 2014; Zhang et al., 2012; Zhang et al., 2014 ; Zhao et al., 2015). Ceci pourrait être expliqué par la solubilité élevée des HAPs légers (HAP FPM) dans l'eau par rapport au HAP HPM (Al-Dabbas et al., 2014).

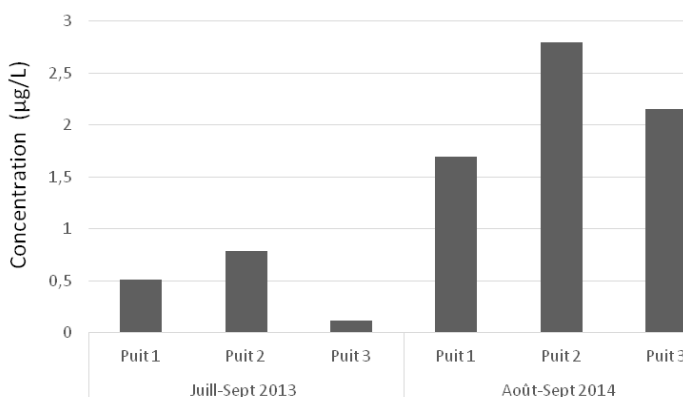
Le ratio des HAPs FPM/HPM pour les échantillons d'eau de surface variaient de 0,33 à 14,40 indiquant une origine mixte (pyrolytique et pétrogénique) des HAPs. Toutefois, les indices moléculaires calculés, à savoir le ratio Phe/Ant et le ratio Flt/Pyr pour les échantillons de l'oued Méliane indiquent plus clairement une source pyrolytique (les ratios Phe/Ant et flt/Pyr étaient respectivement  $< 10$  et  $> 1$ ) (Yunker et al., 2002). Ainsi, les résultats suggèrent que les HAPs détectés dans l'Oued Méliane provenaient principalement de sources pyrolytiques où leur formation est effectuée par voie de combustion, ces HAPs détectés pourraient atteindre l'Oued Méliane plus probablement depuis les effluents des STEPs et des rejets industriels.

Les niveaux de contaminations en HAPs enregistrés dans l'Oued Méliane étaient dans le même ordre de grandeur des niveaux détectés au niveau de la fleuve Jaune (Chine) où les concentrations en HAPs variaient de 0,54 à 2,59  $\mu\text{g/l}$  (Zhao et al., 2015). Des concentrations plus faibles en HAPs ont été enregistrées dans des eaux de surface (eaux de rivière) utilisées pour l'irrigation

au nord de la Chine et les concentrations variaient de 0,16 à 1,20  $\mu\text{g/l}$  (Qiao et al., 2014). Des niveaux de contaminations plus faibles ont été notés dans des eaux de surface depuis la fleuve Danube (Hongrie) où les concentrations variaient de 67 à 96 ng/l (Nagy et al., 2014).

### **Les HAPs dans les eaux souterraines**

Les résultats présentés dans la Figure 3 donnent les teneurs en HAPs dans les eaux des 3 puits agricoles analysés. Les concentrations des HAPs dans ces puits variaient de 0,11 à 2,80  $\mu\text{g/l}$ .



**Figure 3 : Concentrations des HAPs dans les eaux des puits 1, 2 et 3 à Oued Souhil**

Les teneurs en HAPs étaient plus élevées entre août-septembre 2014 en comparaison avec la période juillet-septembre 2013. Le puit 2 a enregistré les niveaux les plus élevés en HAPs pendant toute la campagne d'échantillonnage. Nous remarquons une variation des niveaux de HAPs semblable à celles enregistrées pour les EUT, ceci pourrait être dû à l'usage des EUT pour la pratique de recharge artificielle au niveau de Oued Souhil . .

Les HAPs de faible poids moléculaire étaient les composés les plus détectés dans les eaux souterraines. Ceci est conforme aux résultats de Saba et al., (2012) où les HAPs ayant 2 à 3 cycles benzéniques ont été les plus détectés dans les eaux souterraines de Rawalpindi, Pakistan. Dans notre cas d'étude, le ratio FPM/HPM variait entre 0,62 et 1,39 indiquant une source mixte des contaminants (pyrolytique et pétrogéniques) en conformité avec les résultats

enregistrés pour la STEP SE4, on signale que les effluents des deux STEP s SE3 et SE4 sont acheminés vers un bassin de stockage et utilisé par la suite pour l'irrigation dans la zone de Oued Souhil.

La distribution des HAPs révèle la dominance du BaA dans les deux puits 1 et 2 et du BghiP dans le puits 3 . Le BaA enregistre les niveaux les plus élevés dans les EUT et les eaux souterraines ceci nécessite un suivie plus particulier pour étudier la possibilité du transfert des HAPs depuis les EUT vers les eaux souterraines via l'utilisation des EUT en recharge artificielles. Une tendance d'accumulation des HAP de HPM a été montrée dans les eaux souterraines (Villemur et al., 2000), probablement lié à la haute persistance dans l'environnement de ces molécules ainsi que les propriétés physico-chimiques par exemple le pH du sol et de la solution du sol ont un rôle prépondérant dans les processus d'adsorption des HAPs.

Les concentrations enregistrées pour les eaux souterraines dans cette étude étaient inférieures aux concentrations enregistrés pour des eaux des puits situés à proximité d'une usine pétrochimique à Rawalpindi (Pakistan) où les concentrations variaient de 0,2 à 1,63 µg/l (Saba et al., 2012) et inférieures aux concentrations en HAPs détectées dans des eaux souterraines dans une zone forestière après un incendie ;les concentrations en HAPs variaient de 23,1 à 95,1 ng/l (Mansilha et al., 2014). Les niveaux enregistrés en HAPs dans notre cas d'étude été aussi inférieur au niveaux notés dans des eaux souterraines à Gorakhpur (Inde) dans des sites résidentiels et agricoles ; les teneurs en HAPs enregistrées variaient de 10,24 à 43,85 ng/l (Masih et al., 2014). Tous ces cas d'étude montrent des contaminations suite à différents sources de contaminations (rejets d'usine pétrochimique, des incendies forestiers et des pratiques agricoles) mais les niveaux de contamination en HAPs sont inférieurs aux niveaux enregistrés dans notre cas d'étude. Ce qui met en évidence l'impact élevé des EUT sur la dégradation de la qualité des eaux souterraines en terme d'accumulation et de transfert des EUT.

## **CONCLUSION**

Les HAPs ont été détectés dans les EUT, les eaux de surfaces et les eaux souterraines. Les concentrations en BaA, l'Ace et Phe étaient les plus élevés dans les EUT. Le BaA et l'Ace ont enregistré les concentrations les plus importantes dans les eaux souterraines en plus de certain HAP de HPM comme le BghiP. On peut dire que l'utilisation des EUT pour la recharge artificielle dans la zone d'Oued Souhil affecte la qualité des eaux souterraines. Dans les



eaux de surface les concentrations de l'Ace et du Phe étaient les plus élevées, l'origine des HAPs dans les eaux de surface est attribuée aux rejets des eaux usées de différentes sources dans l'Oued Méliane (STEP de Rades-Méliane) en plus des autres sources. La détection des HAPs dans les eaux de surface et les eaux souterraines montre bien la grande pression des activités anthropiques (les rejets contrôlé ou non, la recharge artificielle des EUT). La détection des HAPs dans les eaux de surface et les eaux souterraines pourrait être liée à la faible élimination et la persistance de ces molécules et leur dissémination par la suite vers l'environnement récepteur. Les eaux évaluées pour leur teneur en HAPs dans ce travail étaient tous destinés à l'irrigation ou à la recharge artificielle, il est nécessaire par conséquent de donner plus d'intérêt au contrôle de la distribution de ces molécules toxiques dans l'environnement récepteur à savoir les sols et les plantes.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- AL-DABBAS M.A., ALI L.A., AFAJ A.H. (2014). Comparison of the polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metal concentrations in soil and leaves of eucalyptus plants at Kirkuk, Iraq. Arab. J. Geosci. Volume 8, Issue 7, pp 4755-4763.
- ANANE M., BOUZIRI L., LIMAM A., JELLALI S. (2012). Ranking suitable sites for irrigation with reclaimed water in the Nabeul-Hammamet region (Tunisia) using GIS and AHP-multicriteria decision analysis. Resources, Conservation and Recycling 65, 36-46.
- ATSDR., 2011 - Toxicological profile of polyaromic hydrocarbona. Available from [www.atsdr.gov](http://www.atsdr.gov).
- BAHRI A. (1998). Wastewater reclamation and reuse in Tunisia, In: Wastewater Reclamation and Reuse, Water Quality Management Library, Vol. 10, ed. T. Asano, Technomic Publishing Co., Inc., 877-916.
- BENABDALLAH S. (2003). La réutilisation des eaux usées traitées en Tunisie. 1ère Partie: Point de départ, conditions-cadres et stratégie politique d'eau. CITET.
- BUSETTI F., HEITZ A., CUOMO M., BADOER S., TRAVERSO P. (2006). Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous and solid samples from an Italian wastewater treatment plant. Journal of Chromatography A 1102: 104-115.
- CAO Z., WANG Y., MA Y., XU Z., SHI G., ZHUANG Y., ZHU T. (2005). Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in reclaimed water and surface water of Tianjin, China. Journal of Hazardous Materials. 122, 51-59.
- CHEN Y.Y., ZHU L.Z., ZHOU R.B. (2007). Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface water and sediment from Qiantang River, China. J Hazard Mater. 141, 148-155.

- CITEAU L. (2006). Transfert eaux-sols-plantes de micropolluants : état des connaissances et application aux eaux de ruissellement urbaines. Rapport définitif Agence de l'Eau Seine Normandie, 2008.
- FINAR I.L. (2005). Pearson Education. Singapore Pte Limited. Organic Chemistry. 6th Ed., 1, 793.
- GREENBERG A., DARACK F., HARKOV R., LIOU P., DAISY J. (1985). Polycyclic aromatic hydrocarbons in New Jersey: A comparison of winter and summer concentrations over a two-year period. *Atmos. Environ.* 19, 1325-1339.
- Groupements de développement agricole de Oued Souhil (2014). Rapport annuel. Nabeul, Tunisie
- HU Y., LI G., YAN M., PING C., REN J. (2014). Investigation into the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wastewater sewage sludge and its resulting pyrolysis bio-oils. *Science of The Total Environment.* 473-474, 459-464.
- INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques), 2005. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Version N°1-3.
- JELLALI S., BEN NACEUR S., KALLALI H., SOUISSI A., BELAYOUNI H., JEDIDI N. (2005). Laboratory ammonium sorption quantification in groundwater during soil aquifer treatment. *Tunisian Japanese seminar on culture, sciences and technology.* 6th edition, Sousse, 7-12.
- JIRIES A., RIMAWI O., LINTELMANN J., BATARSEH M. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in top soil, leachate and groundwater from Ruseifa solid waste landfill, Jordan. *International Journal of Environment and Pollution.* 23, 179-188.
- KALLALI H., ANANE M., JELLALI S., TARHOUNI J. (2007). GIS-based multi-criteria analysis for potential wastewater aquifer recharge sites. *Desalination.* 215, 111-119.
- KOWALCZYK D., ŚWIETLIK R., DOJLIDO J.R. (2000). Contamination of surface waters with polycyclic aromatic hydrocarbons in Radomka River Basin, presented at Conference on the Micropollutants in the Human Environment with Respect to EU Regulations, Conference 39, Czestochowa University of Technology, Czestochowa. 60-66.
- LABANE Y. (2002). Climate change and water resources in Tunisia. IUCN Center for Mediterranean Cooperation, Mediterranean Regional Roundtable, Athens.
- LI, J., SHANG X., ZHAO Z., TANGUAY R.L., DONG Q., HUANG C. (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment, soil, and plants of the Aojiang River waterway in Wenzhou, China, *J. Hazard. Mater.* 173, 75-81.
- LUCH A., BAIRD W.M. (2005). Metabomoc activation of polycyclic aromatic hydrocarbons. In: Luch A (ed): *The carcinogenic effects of polycyclic aromatic hydrocarbons.* Imperial College Press, London. 19-96.

- LV J., XU J., GUO C., ZHANG Y., BAI Y., MENG W. (2014). Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface water from Liaohe River Basin, northeast China. *Environmental Science and Pollution Research*. 21, 7088-7096.
- MANOLI E., SAMARA C. (1999). Occurrence and mass balance of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Thessaloniki sewage treatment plant. *Journal of environmental quality*. 28.
- MAHJOUB O., HADDAOUI I. (2015). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Resources and Environmental Matrices in Tunisia. In: A. J. Forsgren (ed.) pp 71-90. *Wastewater Treatment: Occurrence and Fate of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*, Taylor and Francis. ISBN-13 978-1482243178. 216 pages.
- MANSILHA C., CARVALHO A., GUIMARÃES P., ESPINHA MARQUES J. (2014). Water quality concerns due to forest fires: polycyclic aromatic Hydrocarbons (PAH) contamination of groundwater from Mountain areas. *Journal of Toxicology and Environmental Health*. 77, 806-815.
- MASIH A., LAL J.K., PATEL D.K. (2014). Contamination and Exposure Profiles of Persistent Organic Pollutants (PAHs and OCPs) in groundwater at a Terai Belt of North India. *Water Qual Expo Health*. 6, 178-198.
- MEZZANOTTE V., ANZANO M., COLLINA E., MARAZZI F.A., LASAGNI M. (2014). Distribution and removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in two municipal wastewater plants in 2011-2013. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 0: 1-16.
- NAGY A.S., SZABO J., VASS, I. (2014). Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water and sediments of the Danube River and its tributaries, Hungary. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 49, 1134-1141.
- PHAM T.T., PROULX S., BROCHU C., MOORE S. (1999). Composition of PCBs and PAHs in the Montreal urban community wastewater and in the surface water of the St. Lawrence river (Canada). *Water, Air Soil Pollut*. 111, 251-270.
- PLATA BEDMAR A., REKAYA M. (1987). Application des techniques nucléaires aux études de recharge artificielle d'un aquifère côtier en Tunisie.
- QIAO M., QI W., LIU H., QU J. (2014). Oxygenated, nitrated, methyl and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers of Haihe River System, China: Occurrence, possible formation, and source and fate in a water-shortage area. *Science of the Total Environment*. 481, 78-185.
- RODENBURG L.A. (2006). *Mass Balances on Selected Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the NY/NJ Harbor Estuary*, The New York Academy of Sciences, USA.
- SABA B., HASHMI I., AWAN M.A., NASIR H., KHAN S.J. (2012). Distribution, toxicity level, and concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in

- surface soil and groundwater of Rawalpindi, Pakistan. *Desalination and Water Treatment*. 49, 240-247.
- SANCHEZ-AVILA J., BONET J., VELASCO G., LACORTE S. (2009). Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant. *Science of the Total Environment*. 407, 4157-4167.
- SHI G.L., TIAN Y.Z., GUO C.S., FENG Y.C., XU J., ZHANG Y. (2012). Sediment–pore water partition of PAH source contributions to the Yellow River using two receptor models. *Journal of Soils and Sediments*.12, 1154-1163.
- SON J.K., CHUNG B.Y. (2014). Jeongryeol Jang. Jae Young Cho. Occurrence, Distribution, and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Water of the Dongjin River, Republic of Korea. *J Korean Soc Appl Biol Chem*. 57, 581-589.
- SONG X., HU X., HE M., LIANG R., LI Y., LI F. (2013). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface water of Taizi River, Northeast of China. *Environ Monit Assess*. 185, 8375-82.
- UNEP., 2003 - Récupération et réutilisation des eaux usées dans la région Méditerranéenne. UNEP(DEC)/MED WG.231/Inf.5, 77 p.
- VILLEMUR R., DEZIEL E., BENACHENHO A., MARCOUX J., GAUTHIER E., LEPINE F., BEAUDET R., COMEAU Y. (2012). Two-Liquid-Phase Slurry Bioreactors to enhance the Degradation of High-Molecular-Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil. 16, 966-972.
- WOLF A., BERGMANN A., WILKEN R.D., GAO X., BI Y., CHEN H., SCHÜTH C. (2013). Occurrence and distribution of organic trace substances in waters from the Three Gorges Reservoir, China. *Environ Sci Pollut Res Int*. 20, 7124-7139.
- XU X.Y, JIANG Z.Y., WANG J.H, ZHU H., DOU J.F., NARRES H.D., HOFMANN D., KLUMPP E. (2012). Distribution and characterizing sources of polycyclic aromatic hydrocarbons of surface water from Jialing River. *Journal of Central South University*.19, 850-854.
- YUNKER M.B., MACDONALD R.W., VINGARZAN R., MITCHELL R.H., GOYETTE D., SYLVESTRE S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org Geochem*. 33, 489-515.
- ZHANG H., SUN L., SUN T., LI H., LUO Q. (2013). Spatial distribution and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminations in surface water from the Hun River, Northeast China. *Environ Monit Assess*. 185, 1451-1462.
- ZHANG W., WEI C., CHAI X., HE J., CAI Y., REN M., YAN B., PENG P., FU J. (2012). The behaviors and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a coking wastewater treatment plant. 88, 174-182.

- ZHANG Y., YU, H., XI, B., HOU, H., GAO, R., LIANG, Q., ZHANG, H., XU, F. (2014). Levels, sources, and potential ecological risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a typical effluents-receiving river (Wangyang River), North China. *Arab. J. Geosci.* 8, 6535-6543.
- ZHAO X., QUI H., ZHAO Y., SHEN J., CHEN Z., CHEN J. (2015). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water from the upper reach of the Yellow River, Northwestern China. *Environ Sci Pollut Res.* 22, 6950-6956.