

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université Abou Bekr Belkaid  
Tlemcen Algérie



جامعة أبي بكر بلقايد

تلمسان الجزائر

Faculté des Sciences  
Département de Chimie

Laboratoire de Recherche  
Spectrochimie et Pharmacologie Structurale

**MEMOIRE DU MASTER EN CHIMIE**

**Option : Chimie Physique et Analytique**

**Académique**

**Sujet : Investigation des taux de HAP dans les sols avoisinant les centres de stockage et/ou de distribution des hydrocarbures.**

Présentée par : OULD AMAR Badra

Date: 12/09/2013

Membres de Jury :

Noms et Prénoms	Grade	Université ABB Tlemcen
-----------------	-------	------------------------

Président : NEGADI Latifa	Professeur	Université ABB Tlemcen
---------------------------	------------	------------------------

Examineur : ABDELOUAHID D.E	Professeur	Université ABB Tlemcen
-----------------------------	------------	------------------------

Examineur : HAREK Yahia	Professeur	Université ABB Tlemcen
-------------------------	------------	------------------------

Encadreur : BENSAOULA A	Maitre de conférences	Université ABB Tlemcen
-------------------------	-----------------------	------------------------

Année Universitaire 2012/2013

UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID TLEMCEN

---

**Investigation des taux de HAP dans les  
sols avoisinant les centres de stockage  
et/ou de distribution des hydrocarbures.**

© Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen  
Département de Chimie  
Faculté des Science

## *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire :*

*A ma chère maman qui n'a jamais cessé de ménager ses efforts pour que j'atteigne ce niveau. Ses sacrifices et privations ne l'ont pas empêché d'accomplir son devoir de mère soucieuse de l'avenir de ses enfants.*

*A mon cher papa qui a su se montrer patient, compréhensif et encourageant, sa chaleur paternelle a été et sera toujours pour moi d'un grand réconfort.*

*A mes frères Mohammed, Baghdad et mes sœurs Kheira, Fatima et Zahra qui étaient toujours à mes côtés et qui n'ont jamais cessé de me soutenir et de m'encourager: Jamais de simples mots ne me permettront de vous exprimer mes remerciements.*

*A l'épouse de mon frère Mohammed Assia et son bon fils Amdjad Rayan qui est la joie de la maison*

*A ma grande famille, grande et petite.*

*A mes chères copines d'enfance.*

*A mon cher ami Mohammed kharouba qui me tient beaucoup*

*A tous mes ami(e)s de la promotion durant mes années universitaires  
De 2007 à maintenant*

# REMERCIEMENTS

*Je tiens tout d'abord à remercier le bon Dieu tout puissant de m'avoir aidé à réaliser ce discret travail.*

*Le présent travail a été réalisé au Laboratoire Spectrochimie et Pharmacologie Structurale « LSPS » à l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen. Mes remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur DAHMANI Benamar pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire.*

*Je remercie très chaleureusement mon encadreur monsieur BENSAOULA Abdelhakim. Maître de conférence à l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, qui a ménagé effort pour que ce mémoire puisse voir le jour. Je lui exprime ma gratitude de m'avoir dirigé, encouragé et surtout aidé afin de réaliser ce travail.*

*J'adresse également mes remerciements à Melle NEGADI Latifa Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse.*

*Je remercie les membres du jury, Monsieur HAREK Yahia et Monsieur ABDELOUAHID Djamel Eddine professeurs à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen qui ont bien voulu examiner ce travail.*

*Je remercie tous les enseignants de mon cursus universitaire qui ont contribué à ma formation.*

*Je suis reconnaissante à toute l'équipe du Laboratoire LSPS qui s'est toujours intéressée à mon travail qu'elle a agréementé de conseils judicieux et très appréciés. Je remercie à ce titre tous qui mon permis l'accès au matériel.*

*Je tiens finalement à exprimer mes profonds sentiments pour la personne qui m'aide gentiment à prendre les bonnes décisions dans ma vie.*

## **Résumé :**

Le sol c'est la surface de la terre et la source de nourriture, il est recommandé de se protéger contre les contaminants. Parmi ces contaminants les Hydrocarbures aromatique polycycliques aromatiques (HAPs) contenu dans les carburants (essence et gazole) dans les stations-service au voisinant des espaces vertes qui contiennent les plantes, les eaux souterrains qui passera le sol.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) sont produits au cours de processus de pyrolyse et de combustion. Ils se retrouvent dans les sols, souvent à des concentrations importantes.

Ces polluants ont des effets cancérogènes sur les écosystèmes et les êtres humains en particulier.

Une revue bibliographique présente certains aspects de la problématique des sols contaminés par des HAPs. A la suite du rappel des propriétés physicochimiques des HAPs, un état des lieux de la gestion des sols concernés par ce type de polluants est réalisé. Il se poursuit par une présentation des méthodes d'analyse des HAPs dans les sols, disponibles au laboratoire.

La présentation de la méthodologie développée au laboratoire pour réaliser la caractérisation des sols pollués par des HAPs fait l'objet de la deuxième partie. En préambule, une étude de l'absorption des HAPs dans le domaine UV-Visible est proposée compare avec des mesure par chromatographie en phase liquide RP-HPLC. Puis, les différentes étapes de la procédure expérimentales sont détaillées. A l'issue de cette partie, la démarche analytique mise en œuvre au cours de ce travail sera dégagée.

## **Abstract:**

The soil is the surface of the earth and the source of food, it is recommended to protect against contaminants. These contaminants polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contained in the fuel (petrol and diesel) in service stations near green spaces that contain plants, underground waters that pass the ground.

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are produced during the process of pyrolysis and combustion. They are found in soil, often in high concentrations.

These pollutants have carcinogenic effects on ecosystems and human beings in particular.

A literature review presents some aspects of the problem of soil contaminated with PAHs. Following the recall of the physicochemical properties of PAHs, an inventory of soil management affected by this type of pollution is produced. It continues with a presentation of the methods of analysis of PAHs in the soil available to the laboratory.

The presentation of the methodology developed in the laboratory to perform the characterization of soils contaminated with PAHs is the subject of the second part. As a preamble, a study l'absorption of PAHs in the UV-Visible is proposed compared with measured by liquid chromatography RP-HPLC. Then the different steps of the experimental procedure are detailed. At the end of this part, the analytical approach adopted in this work will be released.

# Sommaire

LISTE DE FIGURES :	8
LISTE DE TABLEAUX.....	11
LISTE D'ABREVIATIONS.....	12
ABREVIATIONS (HAPs) .....	14
<i>INTRODUCTION GÉNÉRALE</i> .....	16
<i>SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE</i> .....	19
1. DEFINITIONS .....	19
1.1 Pollution diffuse :	19
1.2 Pollutions ponctuelles:.....	19
2. SOURCES DE POLLUTION PONCTUELLE EN MILIEU URBAIN	19
Cas particulière des stations-service.....	20
3. LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES	23
3.1 Définitions et caractéristiques.....	23
3.2 Origine .....	26
4. DISTRIBUTION DES HAP .....	27
4.1 Eau.....	27
4.2 Atmosphère .....	28
4.3 Sédiment.....	28
4.4 Sol.....	29
5. TOXICITE.....	29
6. EFFETS DES HAP SUR LA SANTE HUMAINE .....	31
7. IMPACTS DES HAP SUR L'ENVIRONNEMENT.....	31
8. CONCLUSION .....	32
<i>ECHANTILLONNAGE ET MÉTHODES D'ANALYSE</i> .....	35
1. PLAN GÉNÉRAL D'UNE ANALYSE DE SOL .....	35
Site choisies .....	36
2. CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS .....	36
Objectifs.....	36
Conditions de stockage .....	37
3. PRÉPARATION DE L'ECHANTILLON.....	37
4. EXTRACTION .....	37
Extraction de composés organiques dans les sols et sédiments.....	37
Un extracteur de Soxhlet .....	38
Principe de soxhlet : .....	39
5. ÉVAPORATION DE SOLVANT : .....	39
Principe de l'évaporateur rotatif.....	40
6. PURIFICATION .....	41

7.	ANALYSE INSTRUMENTALE .....	42
	Chromatographie liquide haute performance (HPLC) .....	42
	La spectrophotométrie UV.....	44
8.	PARTIE EXPERIMENTALE .....	45
	➤ Produits utilisés .....	45
	➤ Matériel et Verrerie .....	47
	➤ Mode opératoire .....	47
9.	Conclusion.....	50
	<b><i>RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....</i></b>	<b>52</b>
1.	Introduction.....	52
2.	Résultats .....	52
3.	Discussions .....	68
4.	Conclusion.....	69
	<b><i>CONCLUSIONS GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES .....</i></b>	<b>71</b>
	<b><i>BIBLIOGRAPHIE.....</i></b>	<b>72</b>

## **LISTE DE FIGURES :**

Figure 1 : Schéma station-service.

Figure 2 : Composants de l'essence.

Figure 3 : Composants du gazole.

Figure 4 : Les structures des 16 HAPs prioritaires dans la liste de l'EPA.

Figure 5 : Schéma d'activation métabolique du Benzo[a]pyrène chez les mammifères.

Figure 6 : site choisis Maghnia.

Figure 7 : schéma d'un Soxhlet.

Figure 8 : Équipement d'extraction soxhlet.

Figure 9 : Évaporateur rotatif.

Figure 10 : Schéma de rotavapor.

Figure 11 : Schéma représentant la purification des solutions d'extraits sur cartouche.

Figure 12 : chromatographie liquide HPLC.

Figure 13 : Principe de fonctionnement de l'HPLC.

Figure 14 : Principe du détecteur UV.

Figure 15 : Spectromètre UV.

Figure 16 : chromatogramme livré avec la solution commerciale.

Figure 17 : Chromatogramme d'étalon de HAP.



Figure 18 : chromatogramme d'extrait de sol S1.

Figure 19 : Chromatogramme d'extrait de sol S2.

Figure 20 : Chromatogramme d'extrait de sol S3.

Figure 21 : Spectres UV de l'étalon 1.

Figure 22 : Spectres UV de l'étalon 2.

Figure 23 : Spectres UV de l'étalon 3.

Figure 24 : Spectres UV de l'étalon 4.

Figure 25: Courbe d'étalonnage Naphtalène.

Figure 26 : Courbe d'étalonnage Acénaphène.

Figure 27 : Courbe d'étalonnage acénaphthylène.

Figure 28 : Courbe d'étalonnage Fluorène.

Figure 29 : Courbe d'étalonnage Phénanthrène.

Figure 30 : Courbe d'étalonnage Anthracène.

Figure 31 : Courbe d'étalonnage Fluoranthène.

Figure 32 : Courbe d'étalonnage Pyrène.

Figure 33 : Courbe d'étalonnage Benzo[a]anthracène.

Figure 34 : Courbe d'étalonnage Chrysène.

Figure 35 : Courbe d'étalonnage Benzo[b]fluoranthène.

Figure 36 : Courbe d'étalonnage Benzo[k]fluoranthène.

Figure 37 : Courbe d'étalonnage Benzo[a]pyrène.

Figure 38: Courbe d'étalonnage Dibenzo [ah] anthracène.

Figure 39 : Courbe d'étalonnage Benzo [ghi] pérylène.

Figure 40: Courbe d'étalonnage Indéno [123,-cd] pyrène.

Figure 41 : Spectres UV de l'extrait 1.

Figure 42 : Spectres UV de l'extrait 2.

Figure 43 : Spectres UV de l'extrait 3.

Figure 44 : Spectres UV de l'extrait S1 S2 S3.

## **LISTE DE TABLEAUX**

Tableau 1 : Sources urbaines de pollution ponctuelle de sols.

Tableau 2 : Propriétés physiques des HAPs.

Tableau 3 : concentration de l'étalon.

Tableau 4 : concentration des étalons préparés.

Tableau 5 : Longueur d'onde maximale d'absorption des 16 HAP dans l'UV.

Tableau 6 : Concentration des HAPs dans chaque extrait.

## **LISTE D'ABREVIATIONS**

**ASE:** Accelerated Solvent Extraction (Extraction Accélérée Par Solvant).

**BOFAS:** Fonds D'assainissement Des Sols Des Stations-Service.

**BRGM:** Bureau De Recherches Géologiques Et Minières.

**BTEX:** Benzène, Toluène, Ethylbenzene, Xylènes.

**CCM :** Chromatographie En Couche Mince.

**CPG :** Chromatographie En Phase Gazeuse.

**E :** Energie Du Rayonnement.

**EPA :** Environmental Protection Agency.

**GC :** Chromatographie Gazeuse.

**h :** Constante De Planck ( $6,63.10^{-34}$  J.S).

**HAPs:** Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.

**HPLC :** Chromatographie en Phase Liquide A Haute Performance.

**IARC:** International Agency for Cancer Research.

**IPCS:** International Program on Chemical Safety.

**ICP/MS :** Plasma A Couplage Inductif / Spectrométrie De Masse.

**LC :** Chromatographie Liquide.

**Log  $K_{ow}$  :** Coefficient De Partage Octanol /Eau.

**LSE :** Liquid-Solid Extraction (Extraction Liquide-Solide).

**MAE:** Microwave Assisted Extraction (Extraction Assistée Par Micro-Ondes).

**NF ISO** : Norme Française International Standard Organisation.

**OMS** : l'Organisation Mondiale de la Santé.

***Pe*** : Point Ebullition.

***Pf*** : Point Fusion.

**PHA** : polycyclic hydrocarbon aromatic

**RP-HPLC** : Reversed Phase- Chromatographie En Phase Liquide A Haute Performance.

**SFE**: Supercritical Fluid Extraction (Extraction Par Fluide Supercritique).

**UV** : Détecteur Ultraviolet.

$\nu$  : Fréquence Du Rayonnement (**S<sup>-1</sup>**).

**$\epsilon$** : Coefficient D'absorption.

**°C** : Degrés Celsius.

## **ABREVIATIONS (HAPs)**

<b>Ant</b>	Anthracène.
<b>B[a]A</b>	Benzo[a]anthracène.
<b>B[a]P</b>	Benzo[a]pyrène.
<b>B[b]F</b>	Benzo[b]fluoranthène.
<b>B[ghi]P</b>	Benzo[ghi]pérylène.
<b>B[k]F</b>	Benzo[k]fluoranthène.
<b>Chr</b>	Chrysène.
<b>DB</b>	Dibenzo [ah] anthracène.
<b>Fluo</b>	Fluorène.
<b>Fluor</b>	Fluoranthène.
<b>Ind</b>	Indéno [1,2,3cd] pyrène.
<b>Phé</b>	Phénanthrène.
<b>Pyr</b>	Pyrène.

## ***INTRODUCTION GÉNÉRALE***

## *INTRODUCTION GÉNÉRALE*

L'état du sol n'a fait l'objet d'une prise de conscience que depuis les années 90. Principalement base de la ressource alimentaire, le sol était autrefois considéré comme une simple ressource économique. L'homme s'est alors comporté comme si le sol était capable de supporter une pollution infinie ; est destiné à accueillir nos déchets et les polluants générés par nos activités industrielles ou urbaines. Autrement dit ; ces pressions de plus en plus fortes (sur-exploitation agricole, pollutions industrielles, enfouissement des déchets, épandage de boues, etc.) ont révélé ses limites (rétention des pollutions, capacité d'épuration limitée, de réparation très lente, etc). Ressource non renouvelable, le sol constitue un patrimoine à préserver des dégradations.

On sait bien que les sols évoluent en permanence sous l'effet des facteurs naturels, mais les actions de l'homme, la manière dont il utilise et exploite les sols, peuvent avoir pour conséquence d'accélérer considérablement ces évolutions et de provoquer des dégradations difficilement réversibles, voire totalement irréversibles. (Pierre Rainelli, 1996).

Actuellement, on reconnaît que le sol est un milieu écologiquement sensible, au même titre que le milieu « air » ou le milieu « eau ». En plus, le sol constitue le point d'intersection des domaines appartenant à l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère et détermine directement la qualité de l'air que nous respirons, l'eau que nous buvons. C'est pourquoi de plus en plus d'instruments destinés à la gestion de la pollution des sols se développent. (Facultés universitaires Saint-Louis, 1996). (Piedrafita Carnicer, María-Victoria, 2007).

Les polluants organiques sont largement répandus dans les sols dont la persistance, représente un risque néfaste d'une importance capitale pour la protection de l'environnement et l'utilisation future des sites pollués. Ils renferment une large gamme de composés qui peuvent être classés selon leur origine, leur structure chimique ou selon leur propriétés chimiques ou physiques. En plus de ces polluants d'origine industrielle, d'autres résidus organiques d'activité humaine peuvent également constituer des sources de problèmes environnementaux. (Amellal N., Berthelin J., Porta J-M. (2001).

En Algérie, les polluants qui inquiètent le plus les chercheurs scientifiques sont les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). Ils sont au cœur des préoccupations à cause du



caractère cancérigène et mutagène de certains d'entre eux et d'autre part à cause du nombre important de sites pollués. La prédiction du comportement et du devenir des HAPs est un des problèmes auxquels se confrontent de nombreux scientifiques.

Dans une première partie, une revue bibliographique présente certains aspects de la problématique des sols contaminés par des HAPs. A la suite du rappel des propriétés physicochimiques des HAPs, un état des lieux de la gestion des sols concernés par ce type de polluants est réalisé. Il se poursuit par une présentation des méthodes d'analyse des HAPs dans les sols, disponibles au laboratoire.

La présentation de la méthodologie développée au laboratoire pour réaliser la caractérisation des sols pollués par des HAPs fait l'objet de la deuxième partie. En préambule, une étude de l'absorption des HAPs dans le domaine UV-Visible est proposée comparée avec des mesure par chromatographie en phase liquide RP-HPLC. Puis, les différentes étapes de la procédure expérimentale (prétraitement, extraction et analyse par spectrophotométrie UV et HPLC) sont détaillées. A l'issue de cette partie, la démarche analytique mise en œuvre au cours de ce travail sera dégagée.

Le dernier chapitre expose les résultats obtenus par spectrophotométrie UV et la chromatographie liquide HPLC. Différentes méthodes d'exploitation des spectres UV et chromatogrammes ont été mises en œuvre et ont conduit à la définition d'outils simples pour l'intermédiaire de sols pollués par des HAPs. Enfin, une discussion sur les spectres UV et les chromatogrammes HPLC.

**Mots clé:** pollution, Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), sol, extraction, chromatographie HPLC, spectrométrie UV,



***CHAPITRE 1 :SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE***

## *SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE*

Pour mieux saisir l'étude de cas des stations-service, il est essentiel d'analyser le phénomène en soi de la pollution ponctuelle des sols.

Dans ce sens le but de ce chapitre est de comprendre les mécanismes qui provoquent la pollution des sols des stations-service ainsi que ses conséquences sur la santé et l'environnement.

D'abord nous ferons la distinction entre pollution diffuse et ponctuelle et nous verrons que l'environnement urbain est à l'origine de plusieurs foyers de pollution ponctuelle des sols.

Ensuite, dans le cas particulier des stations-service, nous expliquerons d'une part le type de liquides contaminants : les carburants (essence et diesel) et leurs composants (ex. BTEX, HAPs).

D'une autre part nous verrons comment certaines propriétés physico-chimiques de ces substances jouent un rôle essentiel dans la pollution de sols.

### **1. DEFINITIONS**

Deux principaux types de pollution de sol sont connues ; pollution diffuse et pollution ponctuelle. Cette dernière fait l'objet de notre étude.

#### **1.1 Pollution diffuse :**

Se développant sur de grandes surfaces de sols, elles proviennent généralement d'épandages de produits solides ou liquides (emploi d'engrais ou de pesticides en agriculture) ou de retombées atmosphériques. La dispersion puis l'accumulation de substances dangereuses sur ces sols donne ainsi des « sites uniformément contaminés » (NF ISO 11074-1,1997).

#### **1.2 Pollutions ponctuelles:**

À l'inverse des pollutions diffuses, elles se distinguent par la présence ponctuelle dans les sols et sous-sols de substances dangereuses provenant généralement de déversements, de fuites ou de dépôt de déchets. Non confinées et en fortes concentrations, ces substances donnent naissance à des « sites localement contaminés » (NF ISO 11074 -1, 1997).

### **2. SOURCES DE POLLUTION PONCTUELLE EN MILIEU URBAIN**

Aujourd'hui, la majeure partie de la population d'Europe occidentale vit en ville et cela provoque l'addition d'un très grand nombre de pollutions.

La pollution des sols est une composante épineuse du développement urbain à laquelle se trouvent confrontées les collectivités locales, et les institutions en charge, tant pour garantir la santé des populations que pour accompagner le développement économique. Les pouvoirs publics n'ont le plus souvent pas de légitimité, ni de moyens propres pour intervenir. Mais ils peuvent jouer un rôle important d'information, de facilitateurs et de coordinateurs pour trouver des solutions acceptables (ADEME, 2006). Le milieu urbain est en effet à l'origine de plusieurs sources de pollution des sols.

**Tableau 1 : Sources urbaines de pollution ponctuelle de sols.**

<b>Sources urbaines de pollution ponctuelle de sols.</b>	
<b>Stations-service</b>	<b>Ilots de pompes</b>
	<b>Cuves de stockage</b>
	<b>Points de remplissage</b>
	<b>Events des citernes</b>
	<b>Séparateurs d'hydrocarbures</b>
	<b>Canalisation entre les citernes et les îlots de pompes</b>
<b>Maisons familiales</b>	<b>Jardin (produits dés herbants ou anti-ravageurs)</b>
	<b>Garage (vidanges automobiles, produits d'entretien et bricolages ...)</b>
	<b>Citernes mazouts</b>
	<b>Fosse septique mal conçue</b>
<b>Anciennes décharges</b>	
<b>Dépôts clandestins</b>	
<b>Stations d'épuration</b>	

**Source :** (Directive BOFAS: assainissement des sols des stations-service en Belgique, BOFAS, 2004 et Bureau de recherches géologiques et minières - BRGM)

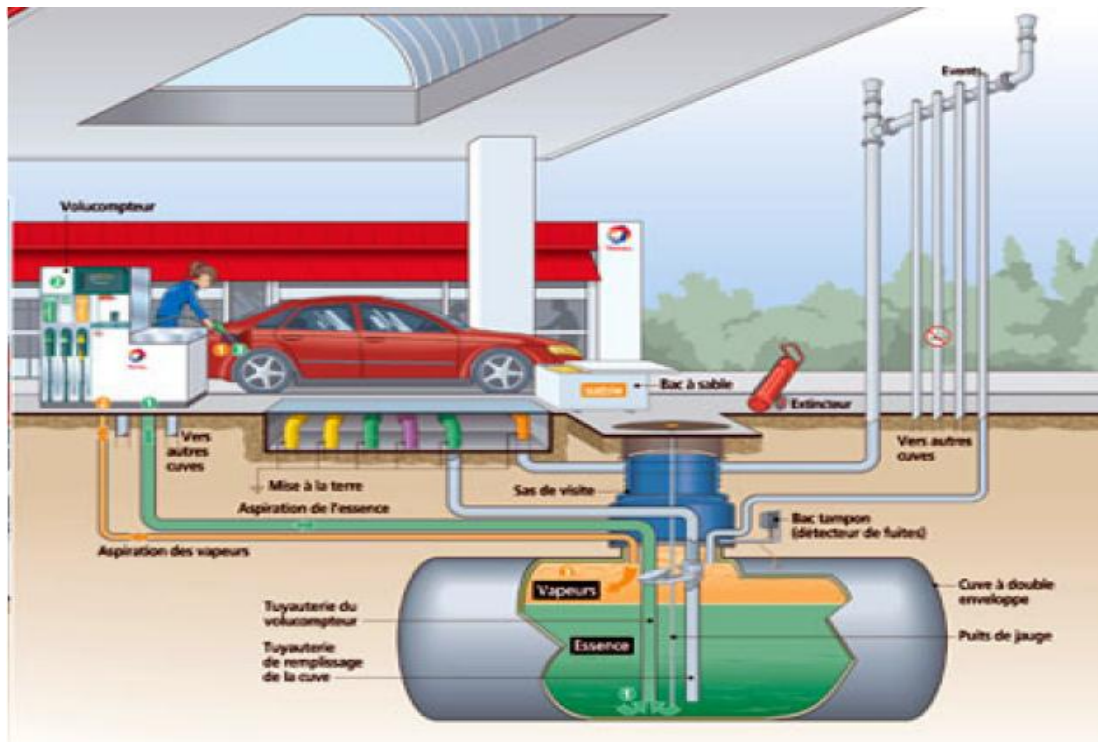
### **Cas particulière des stations-service**

Les stations-service sont une source importante de pollution urbaine. L'exploitation de ce type d'activité représente une source potentielle de nuisances (trafic, bruit, pollution atmosphérique, pollution du sol et des eaux) pour le voisinage direct, mais aussi pour

l'environnement en général. Mais la contamination des sols par les carburants constitue un des risques majeurs pour l'environnement. Le phénomène de pollution des sols et sous-sols provenant des stations-service se décline en deux catégories:

D'un côté, une pollution chronique se produisant sur une longue période et étant due le plus souvent à la corrosion des cuves et des canalisations enterrées. De l'autre côté la pollution accidentelle due au déversement d'hydrocarbure lors du remplissage des stockages de la station ou de la distribution de carburant.

Ce schéma d'une station-service nous aidera à visualiser les sources de pollution potentielle des sols.



*Fig 1 : Schéma station-service*

Source : Total

La caractérisation des pollutions est la première question abordée lors de l'évaluation des risques d'un site pollué. De petites quantités de carburant diesel ou d'essence peuvent entraîner des conséquences négatives pour l'homme et l'environnement comme nous verrons plus tard.

La présence d'un type ou autre de polluant n'a pas du tout la même signification en terme d'évaluation des risques. Par exemple concernant les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques HAPs, polluants caractéristiques des stations-service, des travaux récents montrent que les HAPs

responsables de la toxicité des HAPs sont les HAPs nitrés qui ne représentent qu'une petite partie des HAPs (INRS, 2006). C'est pourquoi il est très important d'établir une caractérisation des polluants provenant des stations-service.

Les principaux liquides qui peuvent se trouver dans une station-service et susceptibles de provoquer une pollution du sol et/ou des eaux souterraines sont les carburants (essence, gazole) et les lubrifiants (huiles, graisses, liquides de freins).

Nous intéressons des carburants :

### **ESSENCE ET GAZOLE**

Les carburants tels que l'essence et le gazole sont stockés et vendus dans les stations-service.

Il s'agit des mélanges complexes d'hydrocarbures pétroliers. La composition en hydrocarbures dépend de facteurs comme l'origine du pétrole brut soumis au raffinage et les conditions de raffinage.

En outre, divers additifs sont ajoutés en petites quantités (voire en traces) pour améliorer les propriétés techniques des carburants: produits antidétonants, anti-oxydants, antigels, substituts du plomb et colorants. Le choix et la concentration de l'additif varient par ailleurs en fonction de la compagnie pétrolière. Il est impossible de dresser une liste exhaustive des additifs. (Muck Jean-Claude, 2007).

#### ***L'ESSENCE :***

Est un liquide incolore ayant une odeur caractéristique. Elle peut être colorée en jaune.

#### ***LE DIESEL :***

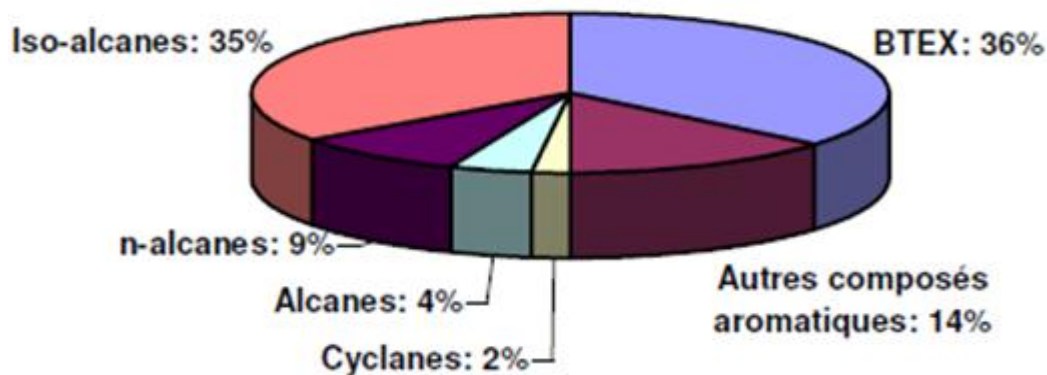
Elle se compose principalement de chaînes d'hydrocarbures de 4 à 12 atomes de carbone. Se compose de fractions plus lourdes, principalement de chaînes d'hydrocarbures de 10 à 28 atomes de carbone (INRS, 2006).

Tant l'essence que le gazole sont composés des quatre structures principales d'hydrocarbures (Marchal R., Penet S., Solano-Serena F. Et Vandecasteele J.P, 2003) :

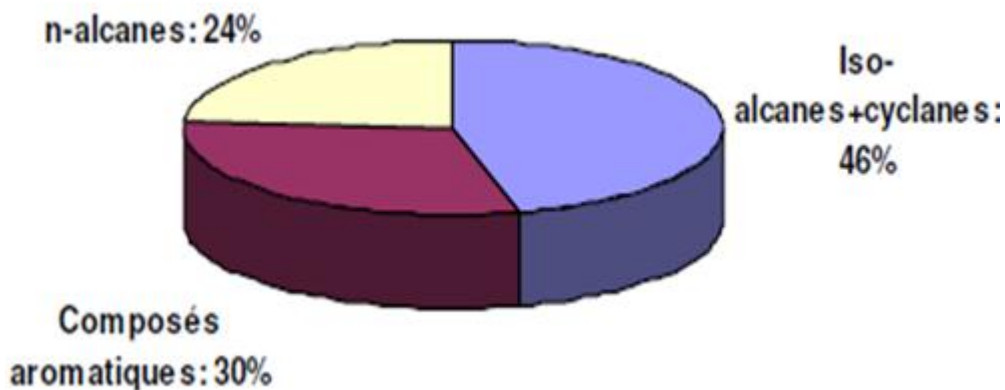
- n-alcanes ou n-paraffines (l'octane et l'heptane jouent un rôle particulier)
- iso-alcanes ou isoparaffines
- cyclanes ou cycloparaffines
- composés aromatiques (BTEX et HAPs)

Toutefois, l'essence contient autour de 230 hydrocarbures individuels et le gazole entre 2000 et 4000 hydrocarbures que sauf pour le cas des n-alcanes et quelques branches d'hydrocarbures ne peuvent pas être identifiés comme des composants séparés.

La proportion que les composants mentionnés représentent dans l'essence et le gazole est différente comme nous pouvons constater dans les graphiques ci-dessous.



*Fig 2 : Composants de l'essence*



*Fig 3: Composants du gazole*

Source : Marchal R., Penet S., Solano-Serena F. Et Vandecasteele J.P, 2003.

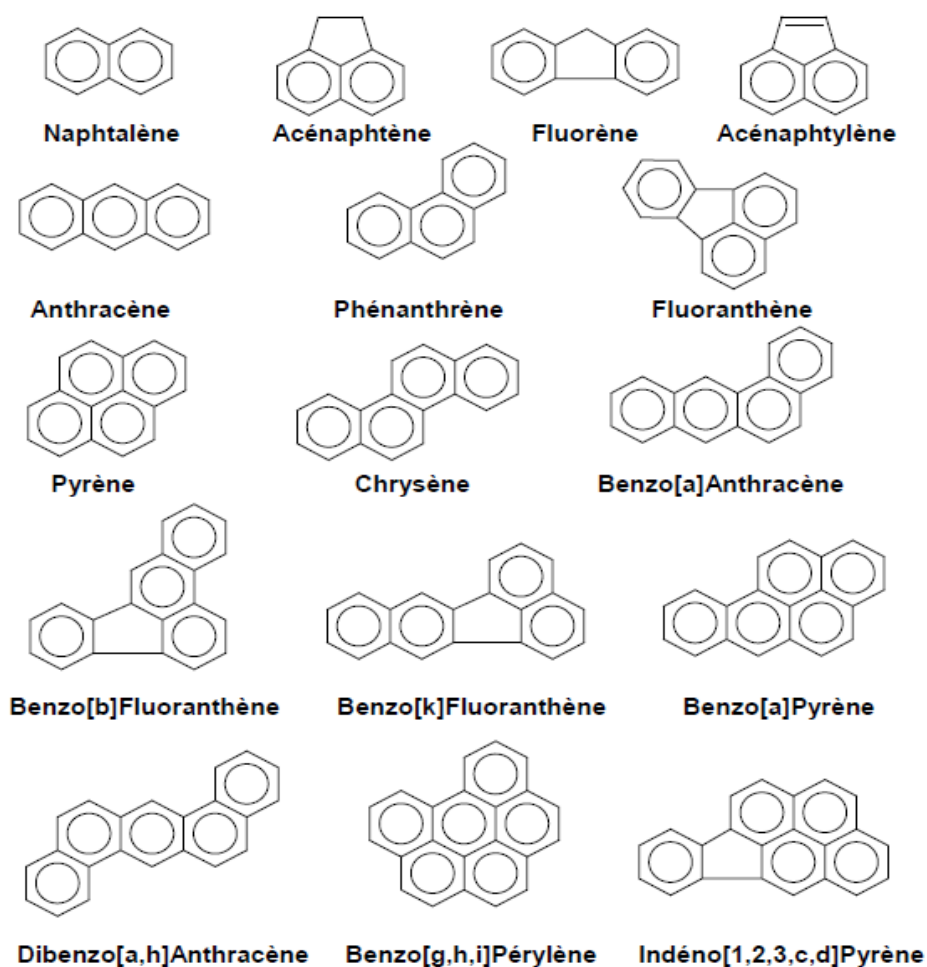
### 3. LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES

#### 3.1 Définitions et caractéristiques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) sont des composés organiques constitués de plusieurs cycles aromatiques (2 à 10) non substitués et condensés. Ce sont des molécules planes dont la structure se rapproche de celle en feuillet du graphite pour les hauts

poinds moléculaires. La condensation de plusieurs cycles benzéniques implique qu'il existe une liaison commune entre chaque cycle et que le rapport H/C de la molécule diminue avec le poids moléculaire.

Les HAPs sont donc des molécules neutres et très réduites.



*Fig 4 : Les structures des 16 HAPs prioritaires dans la liste de l'EPA.*

Excepté le naphtalène, les HAPs sont peu volatils et se présentent à l'état pur sous forme de solide ou de liquide plus ou moins visqueux (Miège et al., 1999). Le tableau présente les propriétés physiques des HAPs (Shuttleworth and Cerniglia, 1995).



Les caractéristiques communes de ces composés sont : des points de fusion et d'ébullition élevés, la solubilité dans l'eau faible. Cette dernière diminue lorsque le poids moléculaire augmente. Les HAPs présentent également des coefficients de partage octanol/eau très élevés.

Ces composés sont donc lipophiles et solubles dans de nombreux solvants organiques. Ainsi, ils sont potentiellement bioaccumulés et concentrés dans les sédiments et les sols. La persistance des HAPs augmente avec le nombre de cycles de la molécule. Par exemple, le naphthalène et les composés de faible poids moléculaire, étant plus solubles et plus volatiles sont peu persistants et donc peu bioaccumulables (Kanaly et Harayama, 2000). En revanche, les composés de poids moléculaires élevés sont très persistants et par conséquent bioaccumulables.

**Tableau 2 : Propriétés physiques des HAPs (Shuttleworth and Cerniglia, 1995; Feix et al. 1995).**

HAP	Masse molaire g.mol <sup>-1</sup>	Solubilité dans l'eau à 25°C (mg/l)	Pf (°C)	Pe (°C)	Densité g·cm <sup>-3</sup>	Coefficient de partage octanol/eau (log k <sub>ow</sub> )	Potentiel carcinogène
Naphtalène	128.2	31.7	80	218	1.02	3.37	2B
Acénaphène	152.2	3.7	93,4	279	1,19	3.92	3
Acénaphylène	153.2	3.91	91,8	280	1,02	4.1	N.E
Fluorène	166.2	1.68	114	298	1.20	4.18	3
Phénanthrène	178.2	1.0	101	338	1.18	4.46	3
Anthracène	178.2	0.045	215	340	1.25	4.5	3
Fluoranthène	202.3	0.206	107	384	1.20	4.9	3
Pyrène	202.3	0.132	151	396	1.27	4.88	3
Benzo[a]anthracène	228.3	0.0094	435	438	1.27	5.63	2A/ B2
Chrysène	228.3	0.0018	258	441	1.27	5.63	3/ B2
Benzo[b]fluoranthène	252.3	0.0015	167	487	1.27	6.04	2B/B2
Benzo[k]fluoranthène	252.3	0.0080	217	481	1,28	6.21	2B
Benzo[a]pyrène	252.3	0.0016	178	496	1.35	6.06	2A/B2
Dibenzo[ah]anthracène	278.3	0.0050	263	498	1.28	6.86	2B/B2
Benzo [ghi] pérylène	276.3	0.0007	278	500	1.3	6.78	3
Indéno [123,-cd] pyrène	276.4	0.0002	164	505	1.07	6.58	2A/B2

**IARC:** International Agency for Cancer Research,  
2A/B2 : probablement carcinogène pour l'homme.  
2B : potentiellement carcinogène pour l'homme.  
3 : non classifiable en tant que carcinogène pour l'homme.

### 3.2 Origine

Les HAPs sont en général présents dans l'environnement sous forme de mélanges. Ils sont généralement produits lors de la combustion incomplète des matières organiques ou des processus de pyrolyse (Costes and Druelle, 1997 ; Ineris, 2000).

Ils peuvent être d'origine naturelle et sont notamment produits lors des feux de forêts et des éruptions volcaniques (Edwards, 1983). Mais les principales sources de pollution par les HAPs sont anthropiques: combustion des matières fossiles (charbon, fuel, pétrole), transport routier et fluvial, certaines activités industrielles, fuites de produits pétroliers, fumée de cigarette, produits alimentaires fumés (poissons, viandes)... (Dennis et al., 1983 ; Wild et al., 1990, Feix et al., 1995).

#### A. LES SOURCES NATURELLES

Les molécules présentes dans l'atmosphère et dans l'environnement terrestre peuvent être issues d'émissions naturelles. Les principaux événements sont les éruptions volcaniques, les feux de forêt et de broussailles ou encore la formation de combustibles fossiles. Une part des HAPs formés naturellement provient également de réactions se produisant dans les microorganismes et les végétaux (Wilson et Jones, 1992). Dans le sol, la genèse de HAPs est possible en conditions anaérobies. Elle résulterait de processus biologiques transformant divers précurseurs aromatiques (lignine) en HAPs, sous l'action d'enzymes issues de bactéries anaérobies. Ces précurseurs des réactions enzymatiques sont présents respectivement dans les plantes et dans le sol (Thiele et al., 2002). Ils peuvent également être formés par des organismes vivants : insectes, organismes marins, termites (Wilcke et al., 2000).

#### B. LES SOURCES ANTHROPIQUES

L'émission de HAPs par les sources anthropiques est la voie majoritaire de contamination de l'environnement. Les sources sont nombreuses et peuvent être caractérisées de la façon suivante :

**Les sources fixes :**

Elles participent à hauteur de 90% de la production de HAP. Les principales sources fixes sont :

- le chauffage résidentiel (charbon et fioul ; 37% des émissions en France) produisant des composés à 4 cycles,
- les industries (en particulier les activités industrielles liées aux énergies fossiles ; 18% en France et près de 70% en Norvège),
- toutes les formes d'incinération.

Ces activités en développement constant depuis plusieurs décennies (100 à 150 ans) ont favorisé la production de HAPs et l'augmentation de leur concentration dans les différents compartiments terrestres. La hausse régulière de ces taux dans l'environnement a contribué à l'établissement de normes de rejet visant à limiter les émissions (Wilson et Jones, 1992 ; Juhasz et Naidu, 2000).

**Les sources mobiles :**

La circulation automobile contribue à la diffusion des molécules dans l'atmosphère, notamment dans les régions urbaines et suburbaines. Les émissions dues à ces sources ne représentent qu'une faible part de l'émission totale dans les pays nordiques (moins de 10% en Norvège et Suède par exemple). En France, en revanche, elles avoisinent 40% du total des émissions. Le fluoranthène et le pyrène constituent entre 70 et 80% des émissions dues aux véhicules (IPCS, 1998). La proportion de HAP provenant des voies aériennes, ferroviaires et fluviales est faible (Baek et al., 1991 ; Wild et Jones, 1995).

**4. DISTRIBUTION DES HAP****4.1 Eau**

Par leur nature hydrophobe, les HAPs contenus dans les milieux aquatiques sont principalement liés aux particules organiques et minérales en suspension dans l'eau (Herbes, 1977). Le dépôt de ces particules transfère la contamination en HAPs vers les sédiments.

Les HAPs peuvent s'accumuler dans les organismes marins selon la contamination de l'eau, des sédiments ou de la chaîne alimentaire, mais aussi selon la physiologie de l'organisme (Meador et al., 1995). La taille de l'organisme, le taux d'ingestion, la perméabilité membranaire, le temps de résidence et l'osmorégulation affectent la contamination des organismes marins par les HAPs (Juhasz et Naidu, 2000). La température, la teneur en oxygène, le pH et la salinité, quant à eux, influencent la biodisponibilité des HAPs dans le milieu aquatique.

## 4.2 Atmosphère

L'atmosphère est le compartiment de l'écosystème où les rejets en HAPs sont les plus importants ce qui constitue leur voie de contamination majoritaire. (Wild et Jones, 1995) estiment que les émissions de 11 HAPs dans l'atmosphère britannique atteignent  $700 \text{ t.a}^{-1}$  pour un taux de dépôt moyen de  $8,4 \text{ g.ha}^{-1}.\text{a}^{-1}$ . La taille des HAPs, leur pression de vapeur, les conditions météorologiques (précipitations) déterminent la localisation et l'état des molécules dans l'atmosphère (phase gazeuse ou phase particulaire) (Back et al., 1991) et leur temps de résidence dans celle-ci. Les concentrations des HAPs atmosphériques sont variables selon le lieu concerné, de quelques dizaines de  $\text{pg.m}^{-3}$  de HAPs en Antarctique à  $2\text{-}300 \text{ ng.m}^{-3}$  de HAPs en milieu urbain (Ramadahl et al., 1982).

On remarque également une variabilité saisonnière marquée par des concentrations plus importantes en hiver (augmentation des émissions dues au chauffage domestique, moins de photo dégradation, tendance des HAPs à rester en phase particulaire à basses températures, limitation des phénomènes dispersifs) (Greenberg et al., 1985 ; Halsall et al., 1997 ; Motelay-Massei et al., 2004). Cette variation saisonnière peut atteindre, pour le benzo [a] pyrène,  $0,23 \text{ ng.m}^{-3}$  en été à  $1,63 \text{ ng.m}^{-3}$  en hiver (Greenberg et al., 1985).

## 4.3 Sédiment

Bien que la majorité des HAPs soit émise dans l'atmosphère, le sol et les sédiments constituent le principal point de fuite environnemental de ces polluants (Wilcke, 2000). Les HAPs, molécules hydrophobes, se lient aux particules organiques des sédiments où ils s'accumulent (Meador et al., 1995). Les sources des HAPs sédimentaires marins sont atmosphériques, liées à l'industrie pétrolière en haute mer, au transport fluvial ou maritime, aux contaminations issues du littoral (Shiaris et Jambard-Sweet, 1986 ; Yunker et al., 1993 ; Baumard et al., 1998). La concentration des HAPs dans les sédiments est variable (du  $\mu\text{g.Kg}^{-1}$  au  $\text{g.Kg}^{-1}$ ).

Par exemple, Shiaris et Jambard-Sweet (1986) ont mesuré  $718 \text{ mg.Kg}^{-1}$  de HAPs dans les sédiments se trouvant à proximité du port de Boston. Cependant, la contamination en HAPs des sédiments peut s'avérer être plus importante, puisque Johnson et al., (1985) ont montré la présence de plus de  $100 \text{ mg.g}^{-1}$  de HAPs dans les sédiments d'estuaires urbanisés.

#### **4.4 Sol**

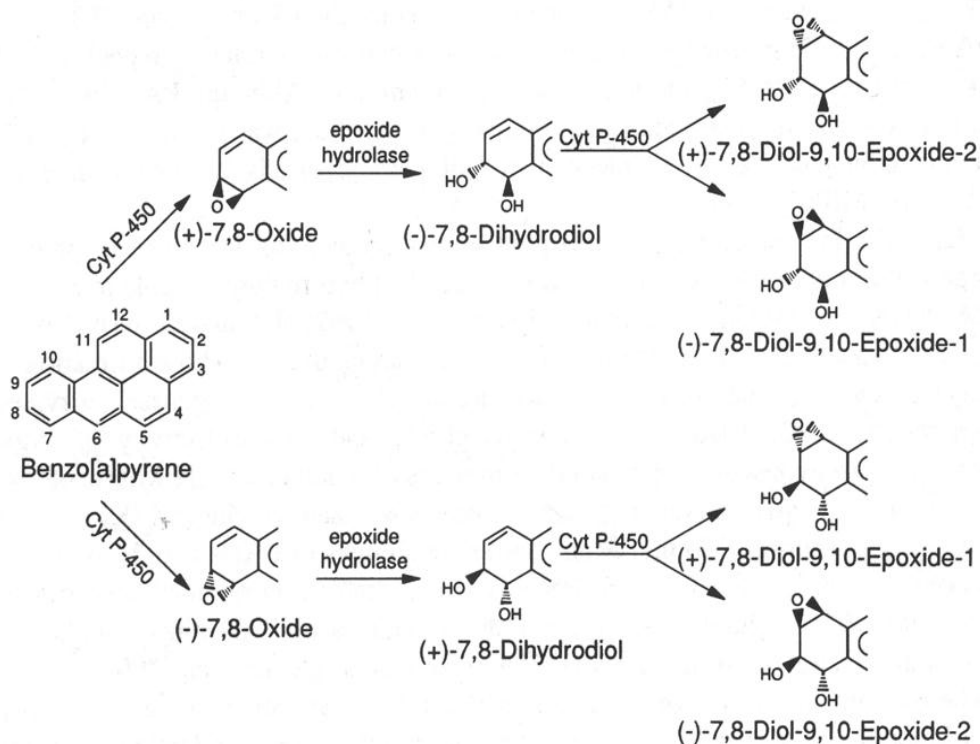
C'est au cours du XIX<sup>ème</sup> siècle que les concentrations en HAPs dans les sols industrialisés ont commencé à augmenter avec un maximum vers 1950-1960 (Juhasz et Naidu, 2000), constituant une source importante de pollution de ce compartiment de l'écosystème (Trapido, 1999 ; Motelay-Massei et al., 2004). Jones et al., (1989) estiment qu'un sol sans contamination a des teneurs en HAPs de l'ordre de  $0,1$  à  $55 \text{ mg.Kg}^{-1}$ . Wild et Jones (1995) estiment que 90 % des HAPs émis dans l'environnement sont stockés dans les sols, sans comptabiliser ceux des sites industriels. En effet, la contamination des sols à proximité des sites industriels est importante. Elle diminue de façon exponentielle en s'éloignant de la source émettrice (Crépineau et al., 2003) et dépend du mode de transport et de la concentration en polluants. Les teneurs en HAPs trouvés dans les sols dépendent également du type d'industrie. Juhasz et Naidu (2000) montrent que le stockage du bois représente la plus importante source de contamination en HAPs apportant aux sols  $18700 \text{ mg.Kg}^{-1}$ , contre plus de  $7000 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour les usines à gaz. Les sols agricoles peuvent également être contaminés par les HAPs via l'épandage des boues de stations d'épuration (Wild et al., 1992).

### **5. TOXICITE**

Le principal risque que présentent ces composés sur la santé, est leur capacité à induire le développement de cancer dans les organismes exposés. L'induction du cancer chez les mammifères par les HAPs passe par la participation d'un groupe d'enzymes capables de transformer les composés xénobiotiques en produits solubles dans l'eau. Ces enzymes sont des mono oxygénases qui appartiennent au groupe cytochrome. Les HAPs sont transformés en HAPs diol époxyde qui sont alors particulièrement réactif avec l'ADN, l'ARN et les protéines cellulaires, créant ainsi de nombreuses mutations irréversibles et induisant la formation de tumeur. Ce système enzymatique est stimulé dans un organisme par exposition aux composés lipophiles persistants.

Les expositions répétées à ces composés induisent de grandes quantités d'enzymes. La capacité d'induction de ces enzymes dépend de chaque organisme.

Les mammifères par exemple, ont une grande capacité d'adaptation à ces agents mutagènes et une exposition chronique aux HAPs provoque à terme la production d'anticorps dégradant les composés lipophiles persistants. Par contre, les poissons ont une capacité limitée de dégradation (Sutherland et al., 1995).



**Fig 5 : Schéma d'activation métabolique du Benzo[a]pyrène chez les mammifères (Sutherland et al., 1995).**

Le benzo[a]pyrène est potentiellement le plus cancérigène (Phillips et Boffetta, 1994). D'autres HAPs sont également reconnus comme étant fortement génotoxiques et cancérigènes, comme le fluoranthène, le benzo[b]fluoranthène, le benzo[k]fluoranthène, le chrysène, le benzo [g,h,i]pérylène et l'indéno[123cd]pyrène (Feix et al., 1995).

Le naphthalène est peu toxique car, en général, l'ingestion d'une dose correspondant à une boule d'antimite (4 grammes) n'entraîne qu'une irritation des muqueuses et éventuellement quelques troubles neurobiologiques réversibles.

Les HAPs sont absorbés par l'homme par (Boffeta et al, 1997; Wornat et al., 2001):

- les voies respiratoires via l'inhalation de particules atmosphériques contaminées ou de fumées de cigarettes. Le taux d'absorption par les poumons dépend du type d'HAPs, de la taille et de la composition des particules sur lesquelles ils sont adsorbés.
- le système digestif via l'ingestion de produits alimentaires contaminés, notamment les produits grillés ou fumés. Le poisson fumé peut contenir jusqu'à 80µg d'HAPs par kilogramme.
- la peau. Les personnes travaillant dans l'industrie du bois, dans des locaux confinés contenant des fourneaux ou utilisant du goudron ou de l'asphalte présentent un risque accru de cancer des poumons, de l'oesophage et de la peau (Boffetta et al., 1997; Partanen et Boffetta, 1994; Wornat et al., 2001).

La valeur limite moyenne d'exposition indicative fixée par le Ministère du Travail en France dans l'air des locaux de travail est de 10 ppm (50 mg/m<sup>3</sup>) pour le naphthalène (Sutherland et al., 1995).

## **6. EFFETS DES HAP SUR LA SANTE HUMAINE**

Les HAPs constituent un risque potentiel et croissant pour la santé humaine avec leur résistance à la dégradation naturelle. (Thiele-Bruhn and Brümmer, 2005; Eibes et al., 2006). Les données expérimentales disponibles chez l'animal ont montré que certains hydrocarbures pouvaient induire spécifiquement de nombreux effets sur la santé, des effets systémiques (hépathiques, hématologiques, immunologiques et développement d'athéroscléroses), et/ou des effets sur la reproduction ainsi que des effets génotoxiques et cancérigènes. D'après une étude menée en 2001 par le Bureau de contrôle du Canton de ZURICH sur des poules nourries avec des aliments pollués par des huiles usagées, la plupart des fractions retrouvées dans le jaune de l'œuf appartiennent aux HAPs le plus toxiques, et auront très probablement quelques effets négatifs sur les animaux et par conséquent sur l'homme (Koni Grob, et al., 2001).

## **7. IMPACTS DES HAP SUR L'ENVIRONNEMENT**

La contamination des sols et des eaux souterraines par les hydrocarbures pétroliers constitue assurément l'un des principaux problèmes environnementaux. La pollution par les HAPs de pétrole se traduit par la modification du milieu naturel et des conséquences dangereuses pour

tout organisme vivant (Mendoza, 1998; Andreoni et al., 2004), le pétrole brut étant et de loin le plus dangereux.

Cependant, la toxicité d'un polluant organique dépend également des caractéristiques du sol. Plus sa capacité d'échange cationique est élevée (sols argileux ou riche en matières organiques), plus grande sera l'adsorption du polluant organique et plus faible sera son effet sur l'écosystème (McBride, 1994). Parmi tous les impacts recensés et étudiés, les plus significatifs sont :

- ❖ Les risques d'accidents (Samanta et al, 2002).
- ❖ Les effets sur la croissance de la végétation et sur le fonctionnement et la productivité de l'écosystème (Bauer et al. 1991; Ladd et al. 1996).
- ❖ Les effets sur la biomasse et l'activité bactérienne (Xu and Johnson, 1995).

Les sols ne peuvent pas dégrader d'une manière naturelle tous les produits pétroliers. Lorsque ces substances les traversent, on les retrouve dans les eaux de surface et dans les nappes phréatiques sans modification (Henri J. Schoeller, 1971). Aussi, les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) imposent dans l'eau potable une teneur limite de 0,2µg/l pour les fluoranthène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3,cd)pyrène, et une valeur limite pour le benzo(a)pyrène de 0,7µg/l.

## 8. CONCLUSION

Nous avons vu que même si la pollution ponctuelle des sols provenant des stations-service se produit dans des sites localement contaminés, elle peut prendre de grandes dimensions à cause des caractéristiques de polluants et des vecteurs à travers lesquels ils sont transportés.

Les polluants des stations-service sont des substances pour la plupart mobiles ou volatiles qui peuvent atteindre les eaux souterraines et superficielles avec de subséquents impacts pour la santé et l'environnement.

Comme nous avons vu la plupart de ces substances sont assez toxiques en soi. Néanmoins pour que le risque pour la santé et l'environnement soit réel il faut que ces composants atteignent les cibles et que les doses soient suffisamment importantes pour avoir des effets nocifs.

Il est très difficile d'estimer la quantité des polluants provenant spécifiquement des stations-service ayant un impact sur la santé et l'environnement car comme nous avons indiqué, on ne



retrouve pas souvent les carburants proprement dits mais certains de leurs composants comme les HAPs.

Peut-être les quantités de polluants versés dans les sols par ce secteur ne sont-elles pas si élevées que dans d'autres activités, toutefois le grand nombre des stations-service dans le tissu urbain est un motif suffisant pour appliquer le principe de précaution.

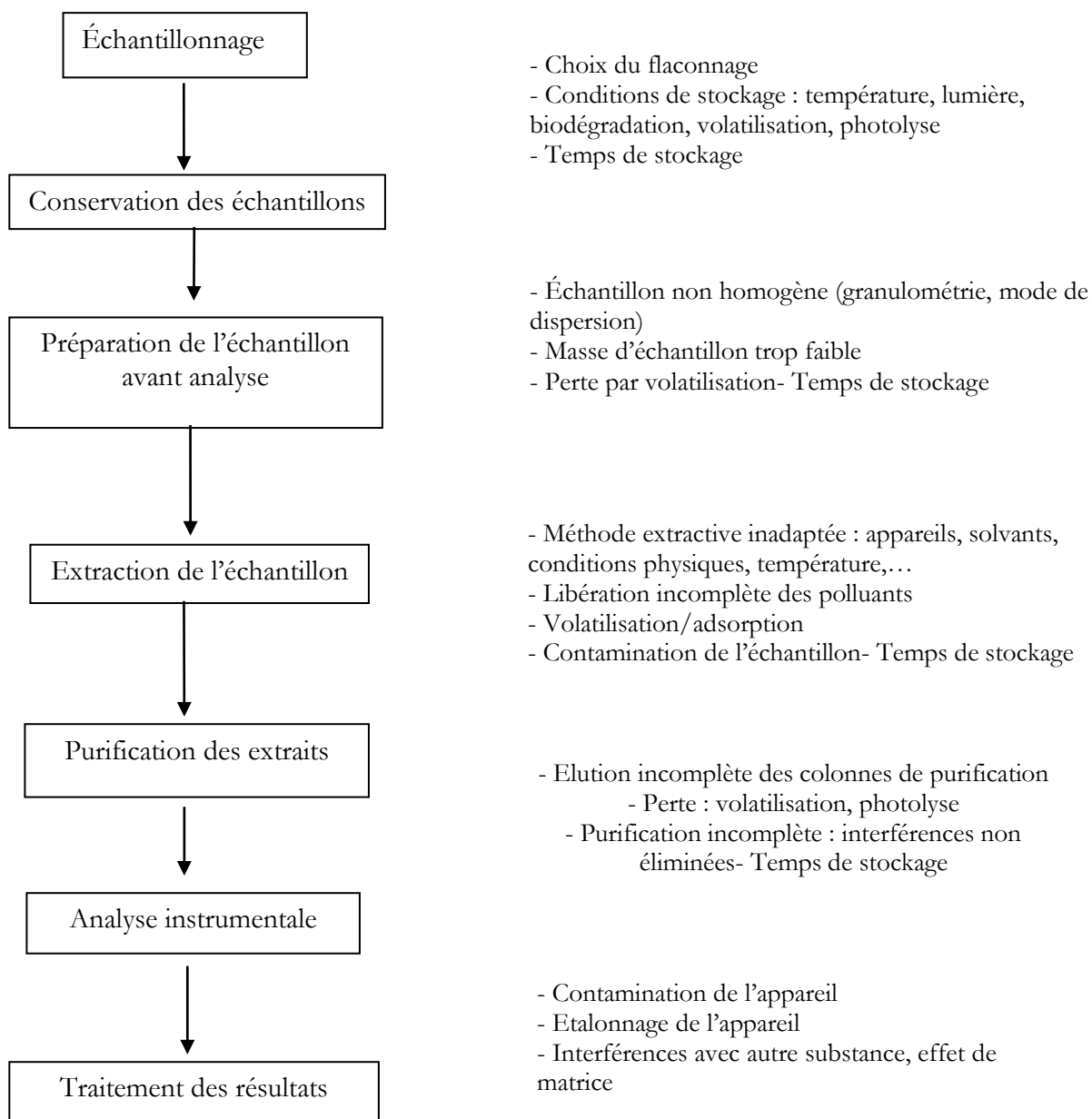
Enfin il ne faut pas oublier que ces substances vont se rajouter à des polluants d'une autre origine accroissant ainsi les risques pour la santé et l'environnement.



***CHAPITRE 2 : ECHANTILLONNAGE ET MÉTHODES  
D'ANALYSE***

*ECHANTILLONNAGE ET MÉTHODES D'ANALYSE*

Dans cette partie nous présenterons successivement les produits et réactifs utilisés au cours de notre étude, les méthodes de traitement des échantillons de sol, les conditions de prélèvement, stockage, préparation de l'échantillon avant être extraire ces polluants et les méthodes analytiques mises en œuvre.

**1. PLAN GÉNÉRAL D'UNE ANALYSE DE SOL**

## Site choisies

Dans le cadre de cette étude, différents sites ont été choisis en fonction de leur potentiel d'émission de HAPs dans le sol. Ces activités humaines fondées sur la combustion de matériaux (essence, diesel, charbon) génèrent des HAPs rejetés dans le sol comme l'ont démontré Khalili et al. (1995). Le caractère industriel de ces activités implique une production à grande échelle associée avec le dégagement conséquent de polluants dans le sol. Les HAPs émis par ces activités industrielles sont susceptibles de se déposer dans l'environnement plus ou moins proche, leur transport dépendant essentiellement de leur volatilité. Les échantillons prélevés étaient issus d'une station-service de Maghnia



Fig 6: site choisies Maghnia

Google earth 1/09/2013

## 2. CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS

### Objectifs

Durant le stockage des échantillons (pendant le transport, lors de son arrivée au laboratoire avant le lancement des analyses ou après les dosages pour d'éventuelles vérifications), il est indispensable de minimiser toutes les causes de pertes liées aux propriétés physico-chimiques des micropolluants recherchés, au conditionnement et aux conditions de stockage :

- adsorption des polluants sur les parois des flacons de prélèvement ;
- volatilisation des polluants ayant un point d'ébullition inférieur à 300 °C ;
- transformations physiques et photochimiques ;
- transformations chimiques : oxydation, réduction ;
- transformations biologiques pour les substances biodégradables.

### **Conditions de stockage**

Les échantillons doivent être conservés à une température inférieure à 10 °C à l'abri de la lumière jusqu'à l'analyse.

## **3. PREPARATION DE L'ECHANTILLON**

L'échantillon (sol) sèche à température ambiante afin de faciliter son broyage dans le mortier et tamiser par un tamis de diamètre 2 mm.

## **4. EXTRACTION**

### **Extraction de composés organiques dans les sols et sédiments**

Il existe une grande variété de méthodes pour l'extraction de composés organiques dans les sols et sédiments ; elles peuvent être classées en cinq groupes principaux :

- La technique d'extraction la plus simple consiste à mélanger ou agiter par ultrasons un échantillon avec un solvant organique approprié à température ambiante. En plus de la polarité du solvant, l'efficacité de l'extraction dépend de l'homogénéité de l'échantillon et du temps total agitation/ultrasonication/mélange.
- **Extraction liquide-solide** (LSE : Liquid-Solid Extraction) : les procédures classiques sont basées sur ce type d'extraction, qui comprend l'extraction Soxhlet, les distillations d'échantillons de boues diluées, ou l'agitation par ultrasons.
- **Extraction assistée par micro-ondes** (MAE : Microwave Assisted Extraction) : elle réduit la manipulation de l'échantillon, ainsi que les durées d'extraction. Les paramètres critiques sont la sélection du solvant approprié, la durée et la puissance d'extraction.

• **Extraction accélérée par solvant** (ASE : Accelerated Solvent Extraction) : ces techniques utilisent des températures et pressions élevées pour réduire la viscosité des solvants mis en œuvre en améliorant leur pénétrabilité et en conséquence l'extraction.

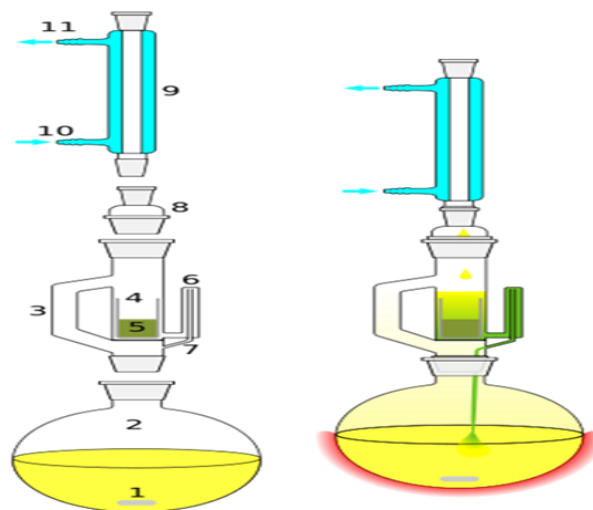
• **Extraction par fluide supercritique** (SFE : Supercritical Fluid Extraction) : c'est une méthode permettant d'extraire des composants complexes, en se basant sur une augmentation de la puissance de solvatation de certains fluides (tels que CO<sub>2</sub>) sous certaines conditions de pression et de température proches du point critique.

Les méthodes les plus conventionnelles pour l'extraction de composés organiques dans des échantillons solides sont basées sur une extraction solide-liquide. La plus classique est l'Extraction Soxhlet.

### Un extracteur de Soxhlet

Ou appareil de Soxhlet est une pièce de verrerie utilisée en chimie analytique et en chimie organique qui permet de faire l'extraction par solvant continue d'une espèce chimique contenue dans une poudre solide. Cet appareil porte le nom de son inventeur : **Franz von Soxhlet**.

- 1- Agitateur magnétique
- 2- Ballon à col rodé
- 3- Retour de distillation (tube d'adduction)
- 4- Corps en verre
- 5- Filtre
- 6- Haut du siphon
- 7- Sortie du siphon
- 8- Adaptateur d'expansion
- 10- Entrée de l'eau de refroidissement



*Fig 7 : schéma d'un Soxhlet*

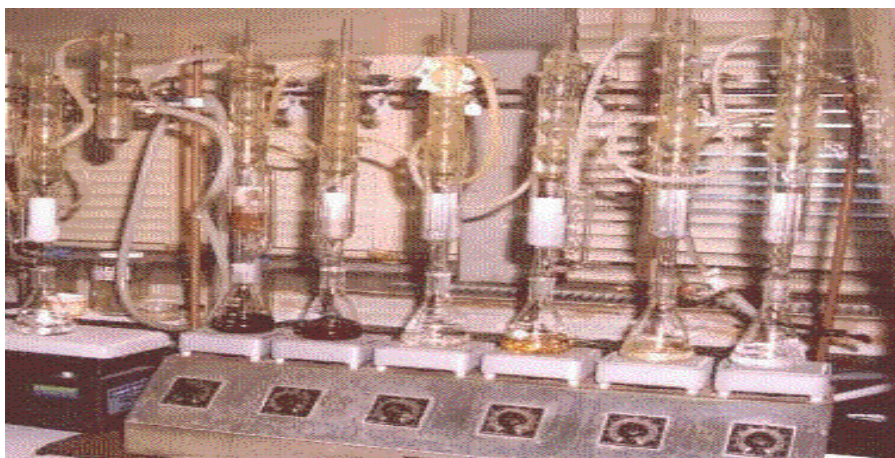
- 9- Condenseur
- 11- Sortie de l'eau de refroidissement

### **Principe de soxhlet :**

L'extraction de type soxhlet est décrite par la méthode 3540 de l'EPA, et les méthodes spécifiques ISO. Le principe du soxhlet est basé sur l'extraction liquide solide par recirculation continue sur l'échantillon de sol de solvant porté à ébullition et recondensé.

L'échantillon est placé dans une cartouche en acétate de cellulose qui est régulièrement remplie par un solvant, porté à ébullition dans un ballon de distillation, et qui en se recondensant redescend et imprègne l'échantillon. Quand le liquide atteint un certain niveau, un siphon l'aspire dans le récipient de distillation. Ceci assure une extraction progressive des polluants et une régénération en continu du solvant.

Cette technique requiert des volumes importants en solvant (200 ml à 300 ml par échantillon) et un temps d'extraction d'au moins 16 heures. Cette méthode est appliquée pour l'extraction des HAP de sols fortement contaminés (ISO/FDIS 13877).



*Fig 7 ; Équipement d'extraction soxhlet.*

### **5. EVAPORATION DE SOLVANT :**

Une étape qui suit l'extraction afin d'évaporer le solvant utilisé pour l'extraction et pour faire cet évaporation on utilise le rota vapeur (l'évaporateur rotatif).

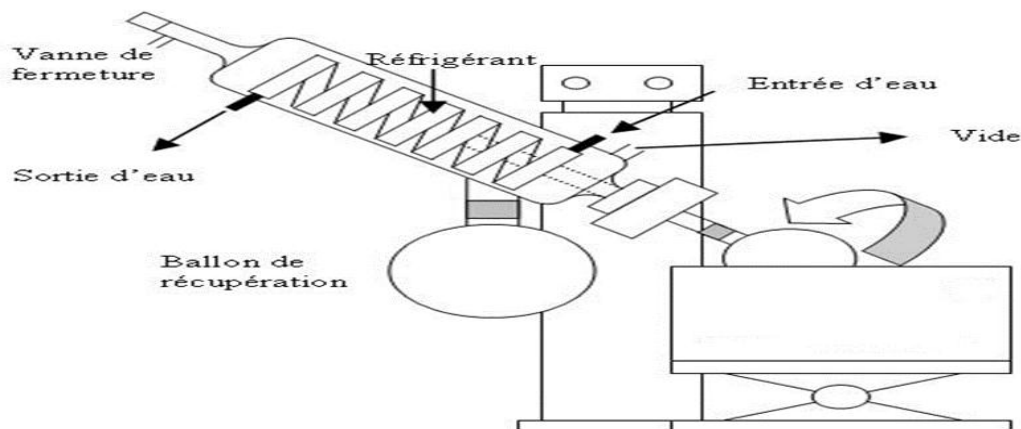




*Fig 9 : évaporateur rotatif*

### Principe de l'évaporateur rotatif

Un appareil couramment utilisé pour éliminer un solvant d'un mélange, est l'évaporateur rotatif (appelé souvent "rotavapor"). Le mélange de solvant et de soluté est placé dans le ballon de droite. Celui-ci est plongé dans un bain-marie. Il est incliné et animé d'un mouvement de rotation de manière à créer un film de liquide et ainsi accroître la surface d'évaporation du solvant. La pression à l'intérieur du montage est abaissée au moyen d'une trompe à eau ce qui augmente la vitesse d'évaporation. Après condensation dans le réfrigérant, le solvant est récupéré dans le ballon de gauche.



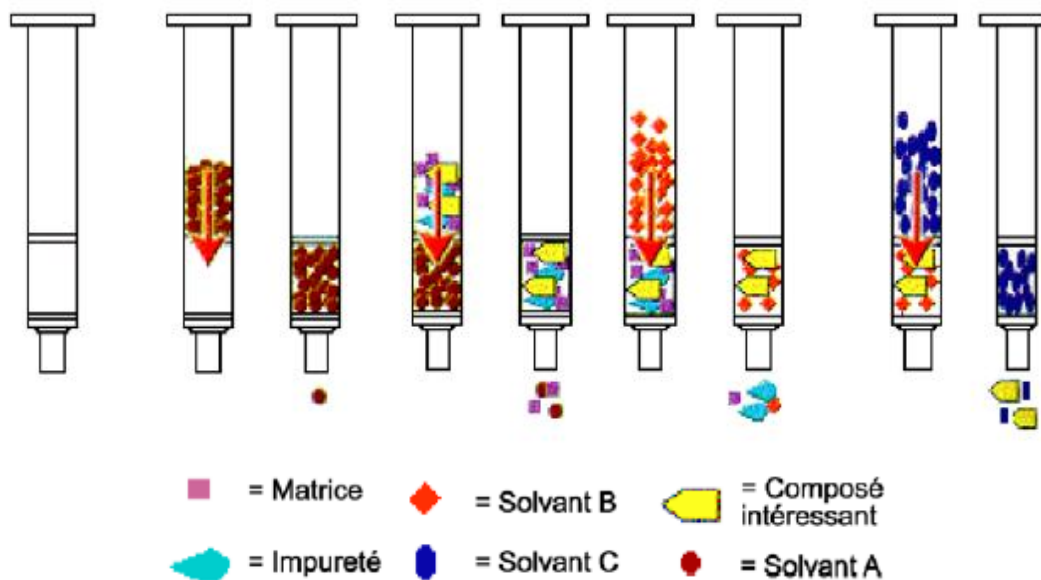
*Fig 10 : Schéma de rotavapor*



## 6. PURIFICATION

La purification (clean-up), étape suivant l'extraction, a pour objectif d'éliminer les substances co-extraites avec les polluants, qui peuvent interférer lors de l'analyse instrumentale. L'autre rôle de la purification est de protéger les colonnes chromatographiques et d'augmenter leur durée de vie en éliminant des échantillons des interférences (matières organiques souvent polaires). Comme pour les étapes précédentes, la méthode à suivre dépend de la nature du polluant recherché et de celle des constituants de l'échantillon co-extraits. On procède généralement par chromatographie d'adsorption sur alumine, silice ou Florisil, et plus rarement par chromatographie de perméation de gel (en fonction de la taille des molécules).

Les opérations de purification sont suivies de la concentration des extraits par évaporation du solvant sous flux d'azote. Une fraction non négligeable des composés les plus volatils peut être perdue lors de cette étape, si des précautions importantes de manipulation ne sont pas suivies, entraînant une sous-estimation des concentrations mesurées.



*Fig. 11 : Schéma représentant la purification des solutions d'extraits sur cartouche.*

## **7. ANALYSE INSTRUMENTALE**

L'analyse instrumentale a pour but d'effectuer une quantification directe par des méthodes spectroscopiques (Absorption atomique, ICP/ émission optique, ICP/MS) ou une séparation préalable des polluants, généralement par chromatographie ionique, par chromatographie liquide (LC) ou par chromatographie gazeuse (GC) suivie d'une détection quantitative et (ou) de l'identification des polluants.

### **Chromatographie liquide haute performance (HPLC)**

#### **PRINCIPE DE LA CHROMATOGRAPHIE**

La chromatographie est une méthode de séparation des constituants d'un mélange même très complexe.

Il existe trois principaux types de chromatographie:

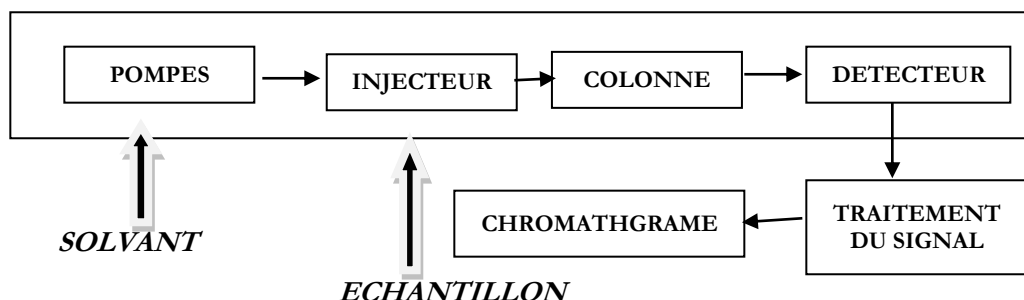
- la chromatographie en phase gazeuse  
(CPG)
- la chromatographie en phase liquide à  
haute performance (HPLC)
- la chromatographie en couche mince  
(CCM).



*Fig 12 : chromatographie liquide HPLC*

## LA CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE LC

La chromatographie liquide permet de séparer, à température ambiante des composés polaires en utilisant une phase mobile de type eau-méthanol ou Acétonitrile-eau. Par conséquent, la LC est complémentaire de la GC, car elle permet l'analyse de composés polaires, non volatils et/ou thermolabiles qui ne peuvent pas être directement analysés en GC.



*Fig 13 : principe de fonctionnement de l'HPLC*

Elle contient les composants qui sont responsable de cette séparation telle que :

### **Colonne**

Les colonnes analytiques les plus utilisées contiennent une phase inverse de type silice greffée avec des groupements alkyl C-18, de longueur 15-25 cm et de diamètre interne de 4 à 5 mm.

### **Injecteur**

L'injecteur universel est la vanne d'injection à six entrées qui permet l'injection de volumes reproductibles sans arrêter le débit de la phase mobile. Le volume d'injection est de 10 à 100  $\mu\text{l}$ .

### **Détecteur**

Les détecteurs les plus utilisés en LC sont : le détecteur ultraviolet (UV), le détecteur de fluorescence et le spectromètre de masse.

**Détecteur UV-visible** (celui que nous utilisons) : il mesure l'absorption de la lumière par le produit à la sortie de la colonne. E opère à longueur d'onde constante, celle-ci ayant été fixée par l'opérateur. La lampe Deutérium est utilisée pour des longueurs d'ondes variant de 190-350 nm et la lampe à vapeur de mercure est utilisée à la longueur d'onde non variable de 254 nm. Pour que ce type de détecteur soit utilisable, il faut que :

- le produit à détecter absorbe la lumière à une longueur **d'onde accessible à l'appareil**, et que son coefficient d'absorption  $\epsilon$  soit suffisamment grand.
- la phase mobile n'absorbe pas la lumière à la longueur d'onde choisie par l'opérateur.

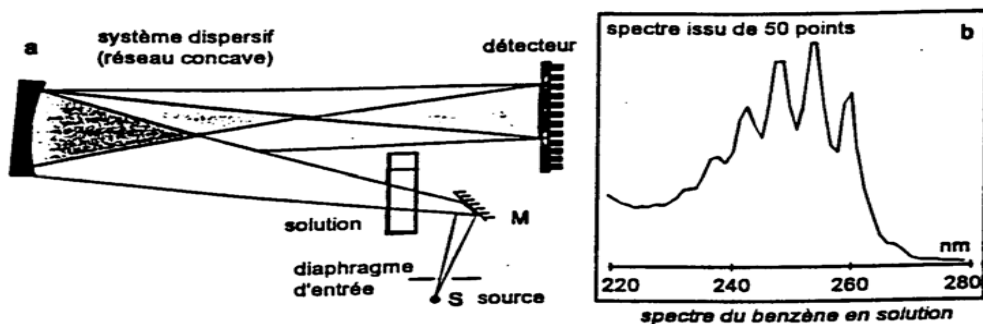


Fig 14 : Principe du détecteur UV

## La spectrophotométrie UV

La spectrophotométrie ultraviolette (200-350 nm) est basée sur l'absorption du rayonnement lumineux par la matière. Cette absorption est occasionnée par un transfert d'énergie du rayonnement vers la structure électronique de la molécule.

Cette énergie ( $E$ ) dépend de la fréquence du rayonnement ( $\nu$ ) et est quantifiée par la relation suivante :

$$E = h \cdot \nu$$

$h$  est la constante de Planck ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s).

$\nu$  la fréquence de la radiation ( $s^{-1}$ ).



Fig 15 : spectromètre UV

Comme nous avons déjà mentionné tous les étapes de notre travail voici notre partie expérimentale qui se base généralement sur les types de sol et de différent site et surface de la station-service de Maghnia

Avant d'effectuer chaque prélèvement ont prend compte au équipement de prélèvement, de flaconnage, stockage et transport.

## 8. PARTIE EXPERIMENTALE

Après avoir les échantillons dans le laboratoire on les stocke dans le réfrigérant à température 4 °C.

### ➤ Produits utilisés

#### ❖ Activation et désactivation de l'alumine

- Chauffer l'alumine basique pendant huit heures dans l'étuve à 150 °C.
- Laisser refroidir dans un dessiccateur.
- Peser 11 g d'eau dé ionisée pour 89 g d'alumine activée.
- Agiter jusqu'à dispersion de tous les agrégats en flacon hermétique et laisser reposer l'alumine ainsi désactivée au moins 16 heures.

#### ❖ Sulfate de sodium anhydre

- chauffer à 600°C pendant 6 heures.

#### ❖ Coton

- Laver par l'Acétone et sèche.

#### ❖ Acetone

L'acétone est un liquide transparent, inflammable, d'odeur caractéristique, de formule chimique  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , c'est un isomère du propanal. Son nom officiel IUPAC est **propanone** mais elle est aussi connue sous les noms de **diméthylcétone**, **2-propanone**, **propan-2-one** et **béta-cétopropane**.

#### ○ Propriété chimique et physique de l'Acétone :

<i>Masse molaire</i>	58,0791 ± 0,0031 g/mol
<i>Température de fusion</i>	-94,6°C
<i>Température d'ébullition</i>	56,05°C
<i>Densité du liquide</i>	0,783
<i>Solubilité Dans l'eau à 20°C</i>	miscible

❖ **Dichloromethane**

Le dichlorométhane est un composé chimique se présentant à température ambiante comme un liquide incolore et volatil émettant une odeur douceâtre relativement forte pouvant mettre certaines personnes mal à l'aise. De formule brute  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Son odeur est perceptible. Connue sous le nom **chlorure de méthylène DCM**.

○ **Propriété chimique et physique de Dichlorométhane :**

<i>Masse molaire</i>	84,933 ± 0,005 g/mol
<i>Température de fusion</i>	-95,1 °C
<i>Température d'ébullition</i>	40 °C
<i>Densité du liquide</i>	1,328
<i>Solubilité Dans l'eau à 20°C</i>	13 à 20 g.l <sup>-1</sup>

❖ **Cyclohexane**

Le cyclohexane est un hydrocarbure cyclique non éthylénique de la famille des monocycloalcanes de formule brute  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ . Le cyclohexane est utilisé comme solvant apolaire dans l'industrie chimique, est un liquide incolore et mobile, d'odeur âcre.

○ **Propriété chimique et physique de cyclohexane :**

<i>Masse molaire</i>	84,1595 ± 0,0056 g/mol
<i>Température de fusion</i>	6,47 °C
<i>Température d'ébullition</i>	80,75 °C
<i>Densité du liquide</i>	0,7786
<i>Solubilité Dans l'eau à 25°C</i>	58 mg/l

❖ **Acétonitrile pour HPLC**

L'**Acétonitrile** est un composé chimique de formule  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Ce liquide incolore, d'odeur sucrée, est le nitrile organique le plus simple, et très souvent utilisé en tant que solvant. Connue aussi sous les noms **cyanure de méthyl, Cyanométhane, Ethanenitrile**

○ **Propriété chimique et physique de l'Acétonitrile :**

<i>Masse molaire</i>	41,0519 ± 0,002 g/mol
<i>Température de fusion</i>	-46 °C
<i>Température d'ébullition</i>	82 °C
<i>Densité du liquide</i>	0,8
<i>Solubilité Dans l'eau à 20°C</i>	Miscible

La procédure de caractérisation des sols pollués par des HAPs, présentée précédemment, a été appliquée à l'étude de sols naturellement contaminés de différents sites.

### ➤ **Matériel et Verrerie**

Afin d'éviter toute contamination par des HAPs résiduels, la verrerie et le matériel sont soumis à un lavage poussé. Après un lavage avec de l'acétone, les récipients sont abondamment rincés à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée, avant d'être rincés à nouveau à l'acétone et séchés.

- Extracteur de type soxhlet de 500 ml.
- Chromatographe en phase liquide à haute performance, équipé d'un détecteur UV-VISIBLE.
- Détecteur UV-VISIBLE.
- Mortier en céramique.
- Pêchers de différents volumes.
- Fioles jauges.
- Eprouvettes.
- Burettes (colonne de purifications de longueur 25 cm et diamètre 1cm).
- Tamis.
- Balance analytique.
- Papier filtre.

### ➤ **Mode opératoire**

#### **PRESENTATION DES SOLS ETUDIÉS :**

Trois sites ont été étudiés de différentes surfaces et de différentes côtes de la station-service afin de réaliser une carte de déversement de ses polluants et leur mobilité dans le sol avoisinant de la station.

#### **Site 1: S1**

**N34 50 320 W 001 46 676 Maghnia TLEMCEN**

#### **Site 2: S2**

**N34 50 318 W 001 46 690 Maghnia TLEMCEN**

#### **Site 3: S3**

**N 34 50 333 W 001 46 689 Maghnia TLEMCEN**

**Remarque:**

- S1 et S2 Sont à égales distances des pompes de distributions à élévations différentes.
- S3 se trouve proche des bacs de stockage sous terrains.

Chaque échantillon est passé par les étapes d'analyse suivantes :

#### **EXTRACTION DE TYPE SOXHLET:**

Prendre 10 g de sol tamisé avec 10 g sulfate de sodium et laisser pendant 15 minute pour le sèche et remplir le mélange dans la cartouche soxhlet, dans le ballon on met 600 ml de Dichlorométhane comme étant solvant d'extraction. A température d'extraction 45 °C (température d'ébullition du Dichlorométhane).

Après 10 cycles on récupère le solvant du ballon.

Filtrer la phase organique sur du sulfate de sodium anhydre et récupérer dans un tube pour concentrer l'échantillon. Rincer les flacons et le sulfate avec quelques millilitres de Dichlorométhane.

Évaporer l'extrait obtenu à l'évaporateur rotatif jusqu'à 2 ml d'extrait a température 50 °C.

#### **PURIFICATION :**

Faire glisser un petit tampon de coton jusqu'à l'extrémité d'une colonne de purification.

Remplir la colonne de purification avec 5 g d'alumine désactivée puis 1 cm de sulfate de sodium anhydre.

Rincer la colonne avec environ 10 ml de cyclohexane.

Lorsque le solvant touche la surface du sulfate de sodium, ajouter l'extrait.

Rincer le tube ayant contenu l'extrait et transférer sur la colonne. Eluer avec 40 ml de cyclohexane.

Concentrer l'extrait purifié à l'évaporateur jusqu'à 1 à 2 ml.

#### **ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE (HPLC)**

##### **Préparation des étalons**

Etalon commercial préparé dans l'Acétonitrile-Méthanol (90:10) contient les 16 HAP de concentrations suivantes :



Tableau 3 : concentration de l'étalon

<i>HAP</i>	<i>CONCENTRATIONS</i> <i>ug/ml</i>
<i>Naphtalène</i>	500
<i>Acénaphène</i>	500
<i>Acénaphylène</i>	1000
<i>Fluorène</i>	100
<i>Phénanthrène</i>	40
<i>Anthracène</i>	20
<i>Fluoranthène</i>	50
<i>Pyrène</i>	100
<i>Benzo[a]anthracène</i>	50
<i>Chrysène</i>	50
<i>Benzo[b]fluoranthène</i>	20
<i>Benzo[k]fluoranthène</i>	20
<i>Benzo[a]pyrène</i>	50
<i>Dibenzo [ah] anthracène</i>	200
<i>Benzo [ghi] pérylène</i>	80
<i>Indéno [123,-cd] pyrène</i>	50

**Conditions chromatographiques :**

Colonne Agilent silice C18, 5 µm, 25 cm x 4,6 mm I.D.

Phase mobile : Acétonitrile/Méthanol

Mode gradient

<i>Temps</i> <i>min</i>	<i>Méthanol</i> <i>%</i>	<i>Acétonitrile</i> <i>%</i>
2	60	40
20	0	100
30	0	100
31	60	40

Volume injecté : 20 µl.

Débit : 1 ml /min.

Température : 25°C.

Détecteur UV à la longueur d'onde 254.

**SPECTROMETRE UV****Préparations des étalons**

A partir de la solution commerciale précédente on prépare des solutions filles de différentes concentrations, à partir de dilution de l'étalon commercial.

Tableau 4 : concentration des étalons préparés

<i>HAP</i>	<i>Etalon 1</i>	<i>Etalon 2</i>	<i>Etalon 3</i>	<i>Etalon 4</i>
	CONC ug/ml	CONC ug/ml	CONC ug/ml	CONC ug/ml
<i>Naphtalène</i>	5	2,5	0,05	0,025
<i>Acénaphène</i>	5	2,5	0,05	0,025
<i>Acénaphylène</i>	10	5	0,1	0,05
<i>Fluorène</i>	1	0,5	0,01	5*10 <sup>-3</sup>
<i>Phénanthrène</i>	0,4	0,2	4*10 <sup>-3</sup>	2*10 <sup>-3</sup>
<i>Anthracène</i>	0,2	0,1	2*10 <sup>-3</sup>	1*10 <sup>-3</sup>
<i>Fluoranthène</i>	0,5	0,25	5*10 <sup>-3</sup>	2,5*10 <sup>-3</sup>
<i>Pyrène</i>	1	0,5	0,01	5*10 <sup>-3</sup>
<i>Benzo[a]anthracène</i>	0,5	0,25	5*10 <sup>-3</sup>	2,5*10 <sup>-3</sup>
<i>Chrysène</i>	0,5	0,25	5*10 <sup>-3</sup>	2,5*10 <sup>-3</sup>
<i>Benzo[b]fluoranthène</i>	0,2	0,1	2*10 <sup>-3</sup>	1*10 <sup>-3</sup>
<i>Benzo[k]fluoranthène</i>	0,2	0,1	2*10 <sup>-3</sup>	1*10 <sup>-3</sup>
<i>Benzo[a]pyrène</i>	0,5	0,25	5*10 <sup>-3</sup>	2,5*10 <sup>-3</sup>
<i>Dibenzo [ah] anthracène</i>	2	1	0,02	0,01
<i>Benzo [ghi] pérylène</i>	0,8	0,4	8*10 <sup>-3</sup>	4*10 <sup>-3</sup>
<i>Indéno [123,-cd] pyrène</i>	0,5	0,25	5*10 <sup>-3</sup>	2,5*10 <sup>-3</sup>

## 9. Conclusion

La démarche générale suivie pour les analyses des polluants dans les sols est discutée; on précise comment le conditionnement des échantillons, leurs conditions de stockage et de conservation sont susceptibles d'influer sur les résultats. Les différents modes de préparation des échantillons au laboratoire sont présentés, afin d'orienter leur choix en fonction des objectifs de l'analyse.

Les techniques d'analyse applicables à l'étude environnementale des sols sont présentées (analyse les hydrocarbures aromatiques polycycliques) par chromatographie liquide et spectromètre UV.



***CHAPITRE 3: RÉSULTATS ET DISCUSSIONS***

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### 1. Introduction

Ce chapitre présente les résultats obtenus au cours des expérimentations en laboratoire sur le sol exposés aux HAPs au cours de ces travaux de ce mémoire.

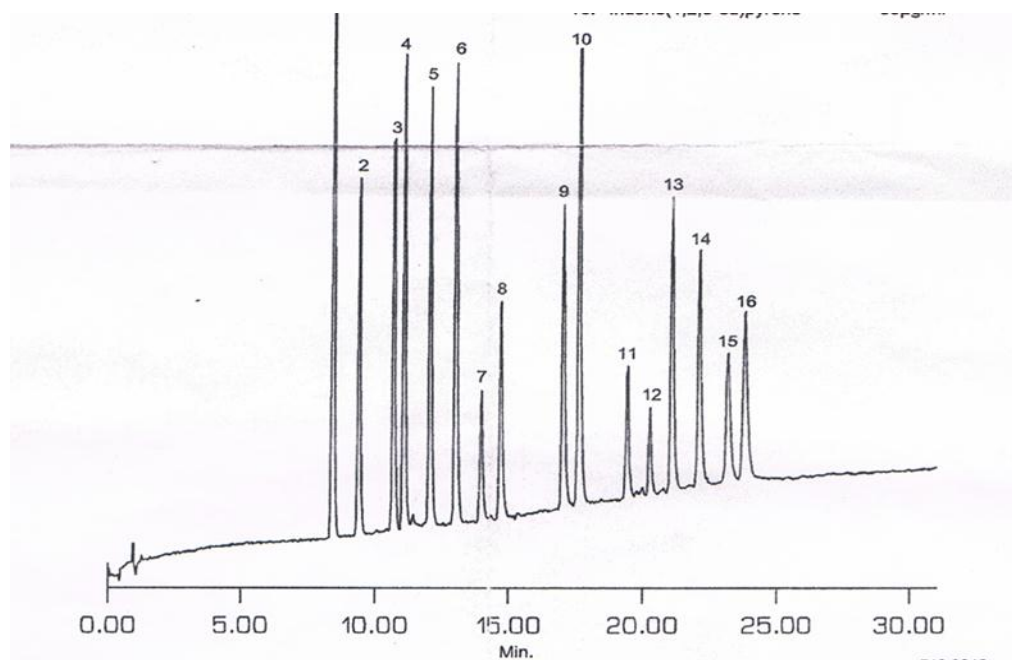
Ces expérimentations consistant à exposer de sol aux HAPs en laboratoire ont été réalisées afin d'étudier le comportement de ces contaminants dans un milieu simplifié et de mieux comprendre leur devenir dans l'environnement.

### 2. Résultats

Après être extraire ces polluants on va représenter des chromatogrammes et spectres UV de l'étalon standard, de l'étalon après changements des conditions et les extraits à partir de :

#### RP-HPLC.

#### Etalon Commercial



*Fig 16 : chromatogramme livré avec la solution commerciale*

1-naphtalène 2-acenaphthylène 3-acenaphthène 4-fluorène 5-phenanthrène 6-anthracène  
 7-fluoranthène 8-pyrène 9-benzo[a]anthracène 10-chrysène 11-benzo[b]fluoranthène  
 12- benzo[k]fluoranthène 13-benzo[a]pyrène 14-dibenzo [a,h]anthracène

15-benzo [g,h,i]pérylène 16-indeno[1,2,3-cd]pyrène.

Chromatogramme d'étalon standard injecte HPLC-UV 254 nm

Colonne : SUPELCOSIL™ LC-PAH 5um 15 cm X 4,6 mm L.D

Phase mobile : Acétonitrile/eau (90/10)

Mode gradient

Temps min	Eau %	Acétonitrile %
0	60	40
2	60	40
20	0	100
30	0	100
31	60	40

Débit : 1,5 ml/min

Température : ambiante

Volume injecte : 10 ul

On n'a pas obtenue les mêmes chromatogrammes à cause des changements :

- phase stationnaire.
- phase mobile.
- Volume injecte.

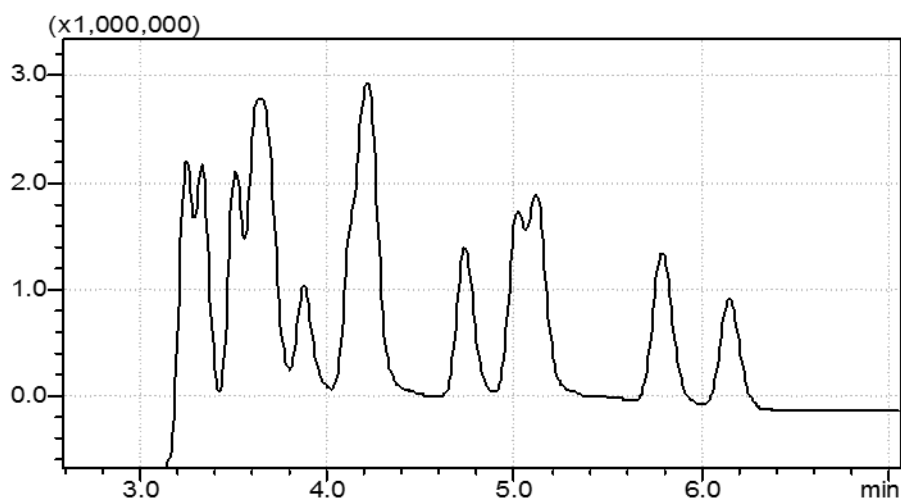


Fig17: chromatogramme d'étalon de HAP

$T_R$	3.2	3.3	3.5	3.7	3.9	4.2	4.8	5	5.1	5.8	6.2
-------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	---	-----	-----	-----

Chromatogrammes des extraits

Extrait 1 :

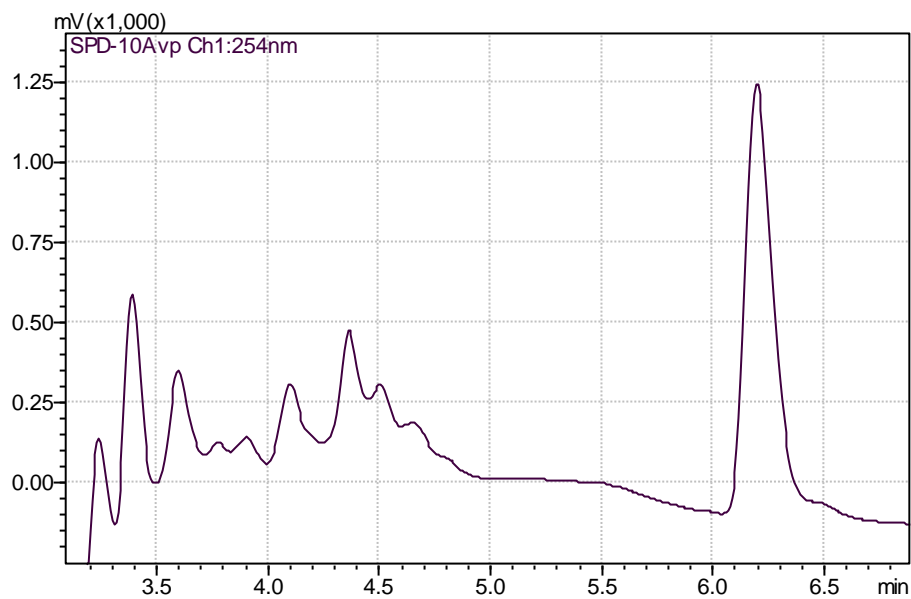


Fig 18 : chromatogramme d'extrait de sol S1

$T_R$	3,2	3,4	3,6	3,8	3,9	4,1	4,4	4,5	4,6	6,2
-------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Extrait 2 :

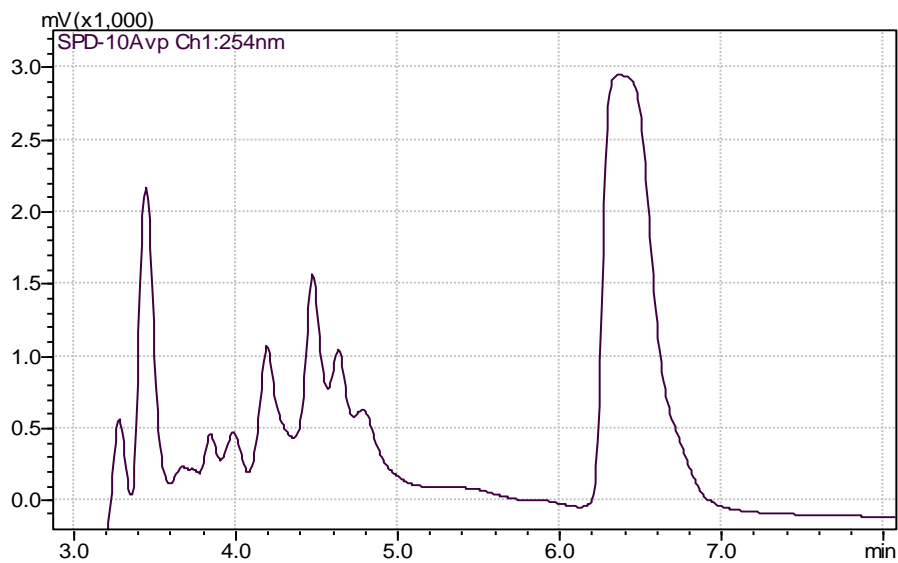


Fig 19 : chromatogramme d'extrait de sol S2

$T_R$	3,3	3,5	3,7	3,8	4	4,2	4,4	4,6	4,8	6,4
-------	-----	-----	-----	-----	---	-----	-----	-----	-----	-----

Extrait 3 :

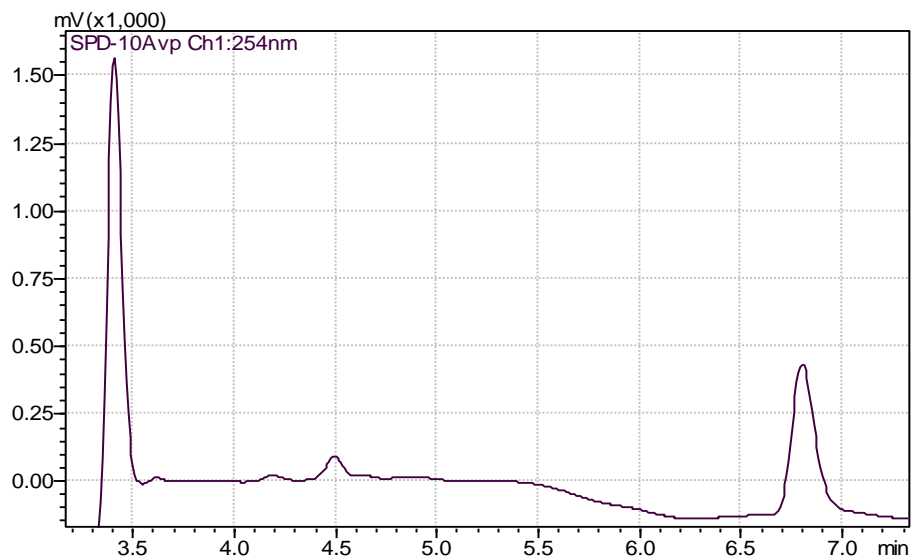


Fig 20 : chromatogramme d'extrait de sol S3

$T_R$	3,4	3,6	4,5	6,8
-------	-----	-----	-----	-----

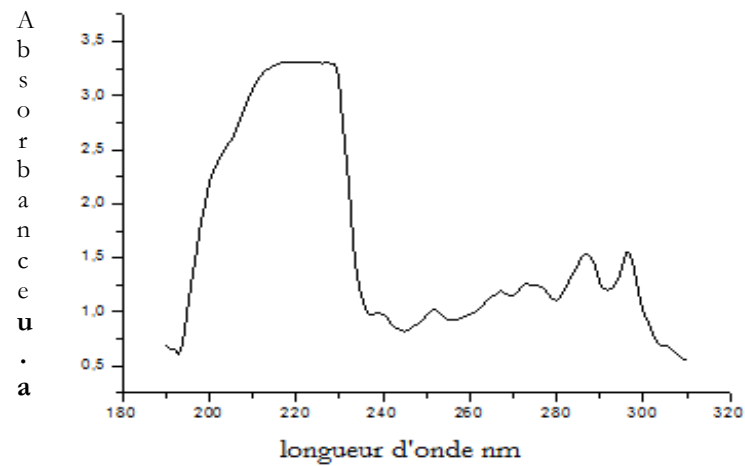
## SPECTROMETRE UV

Tableau 5 : Longueur d'onde maximale d'absorption des 16 HAP dans l'UV

Composé	$\lambda_{max}$ (nm)	Composé	$\lambda_{max}$ (nm)
Naphtalène	220	Benz[a]anthracène	287
Acénaphthylène	229	Chrysène	267
Acénaphène	229	Benzo[b]fluoranthène	256
Fluorène	261	Benzo[k]fluoranthène	307
Phénanthrène	251	Benzo[a]pyrène	296
Anthracène	252	Benzo[ghi]pérylène	300
Fluoranthène	236	Dibenz[a,h]anthracène	297
Pyrène	240	Indéno[1,2,3-cd]pyrène	250

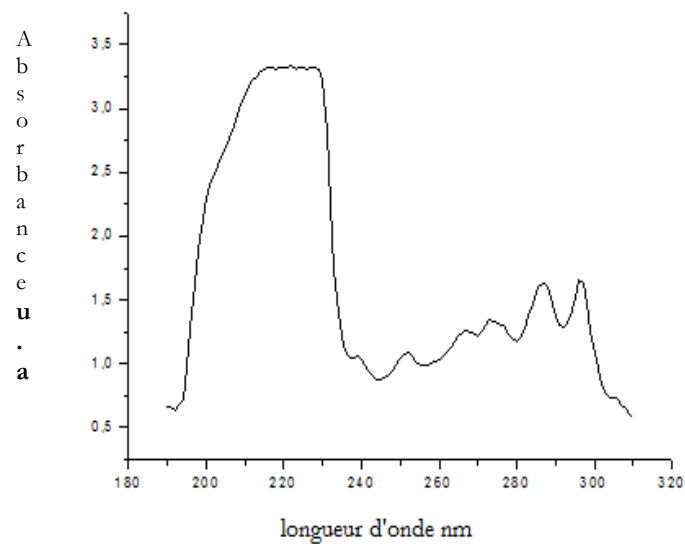
Les spectres suivants montrent les absorbances des 4 étalons de différentes concentrations cités dans tableau 4 :

**Etalons 1**



*Fig 21 : Spectres UV de l'étalon 1*

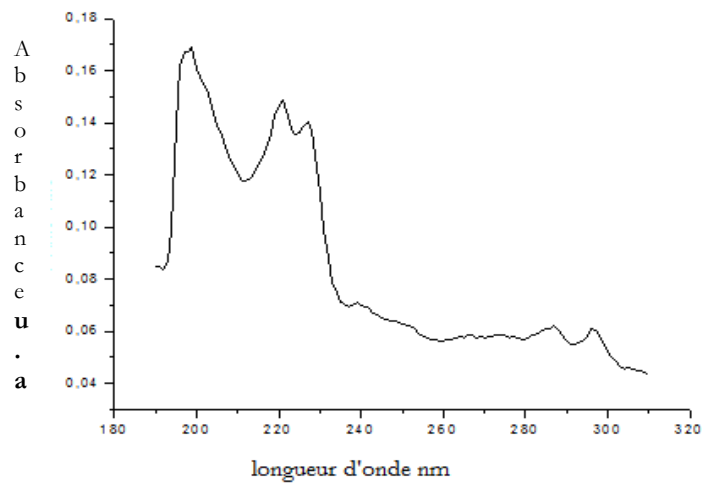
**Etalon 2**



*Fig 22 : Spectres UV de l'étalon 2*

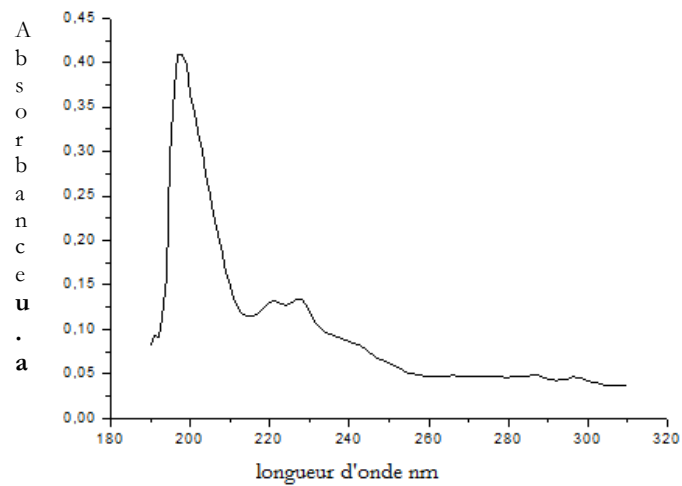


**Etalon 3**



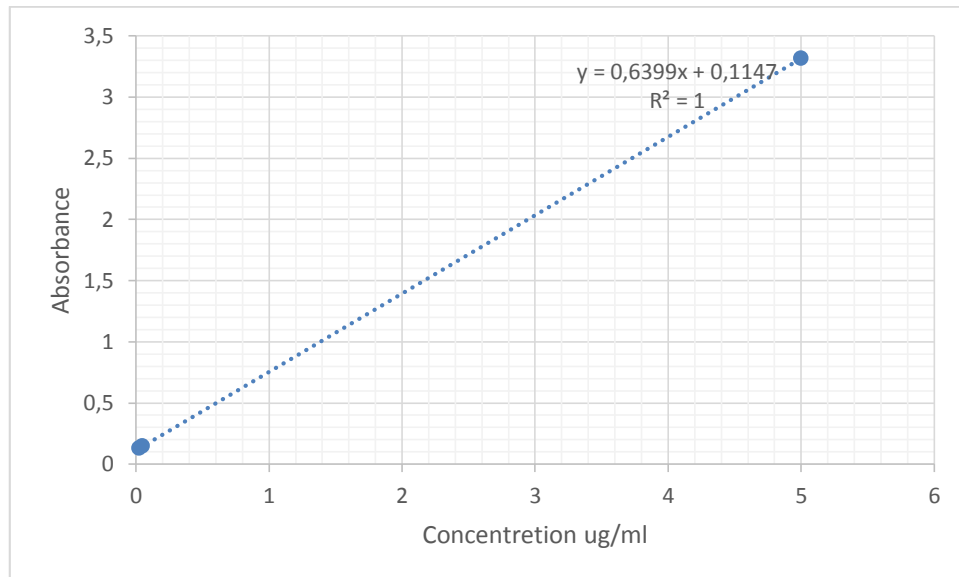
*Fig 23 : Spectres UV de l'étalon 3*

**Etalon 4**

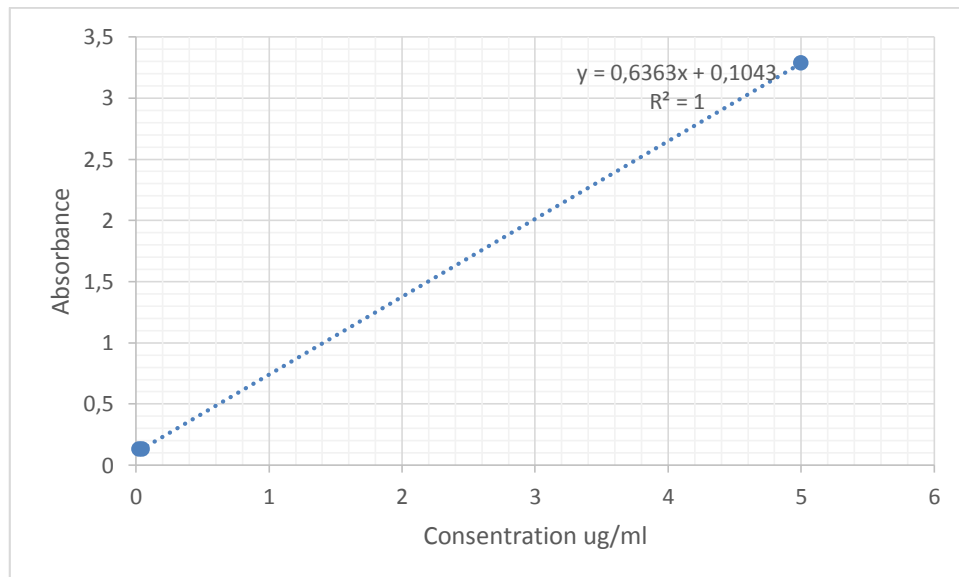


*Fig 24 : Spectres UV de l'étalon 4*

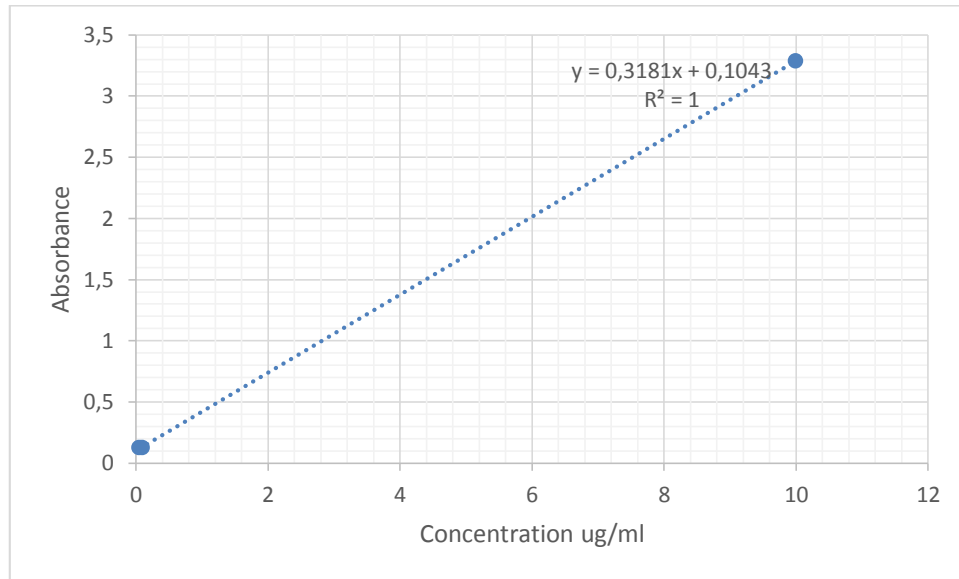
Les courbes d'étalonnages :



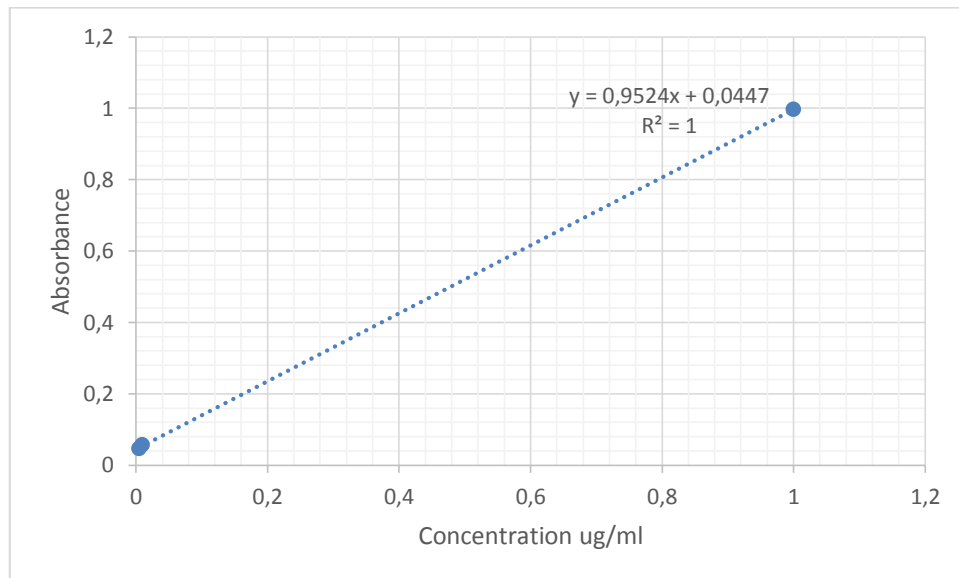
*Fig 25: Courbe d'étalonnage Naphtalène*



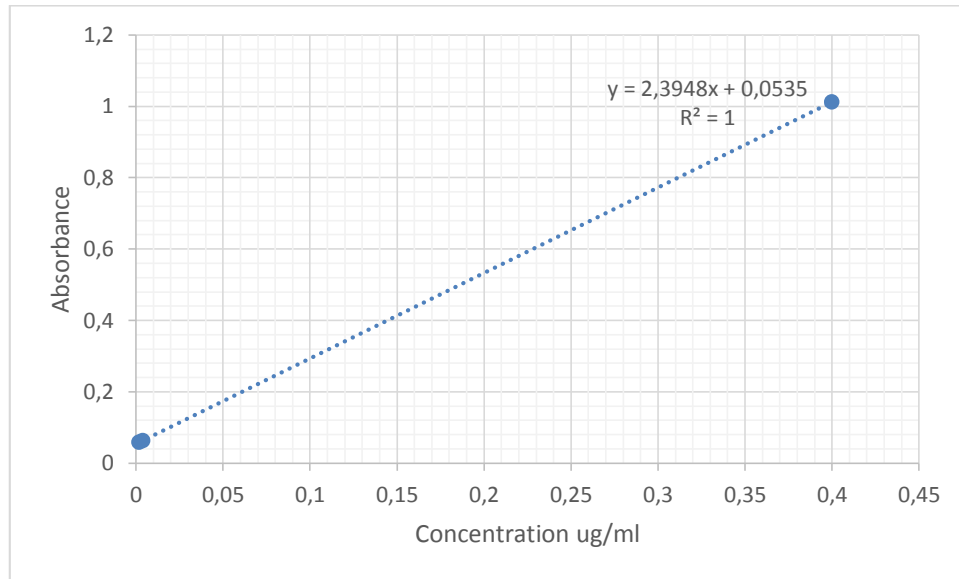
*Fig 26 : Courbe d'étalonnage Acénaphthène*



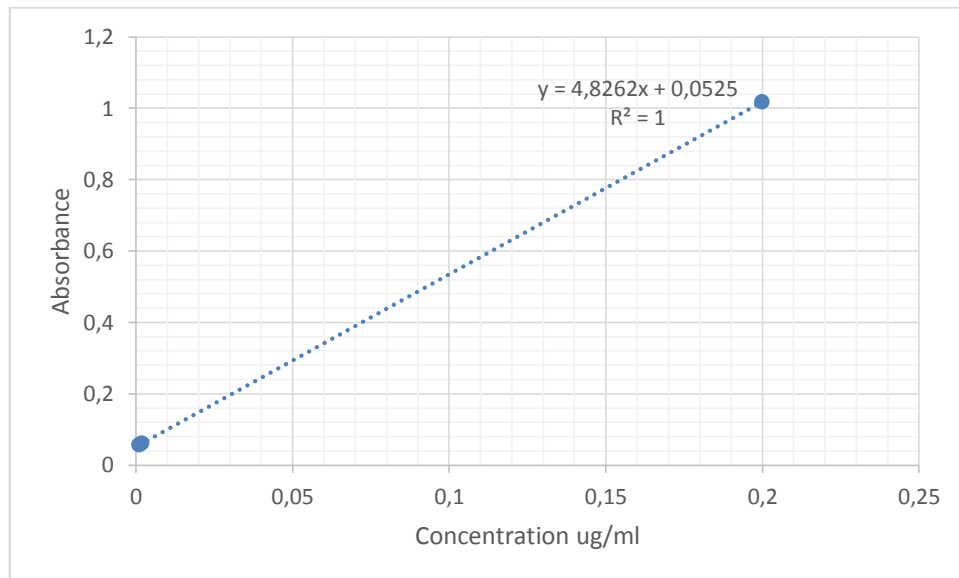
*Fig 27 : Courbe d'étalonnage acénaphtylène*



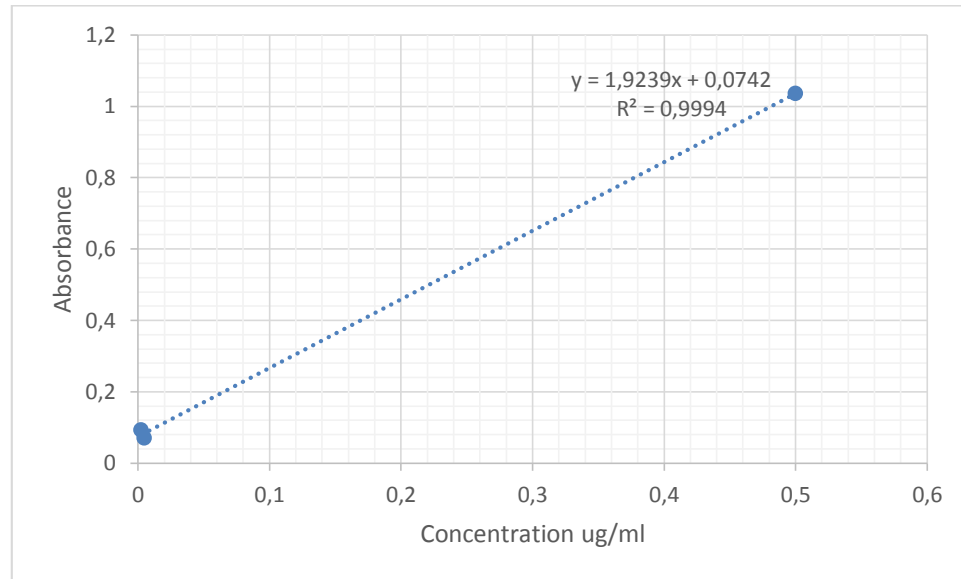
*Fig 28 : Courbe d'étalonnage Fluorène*



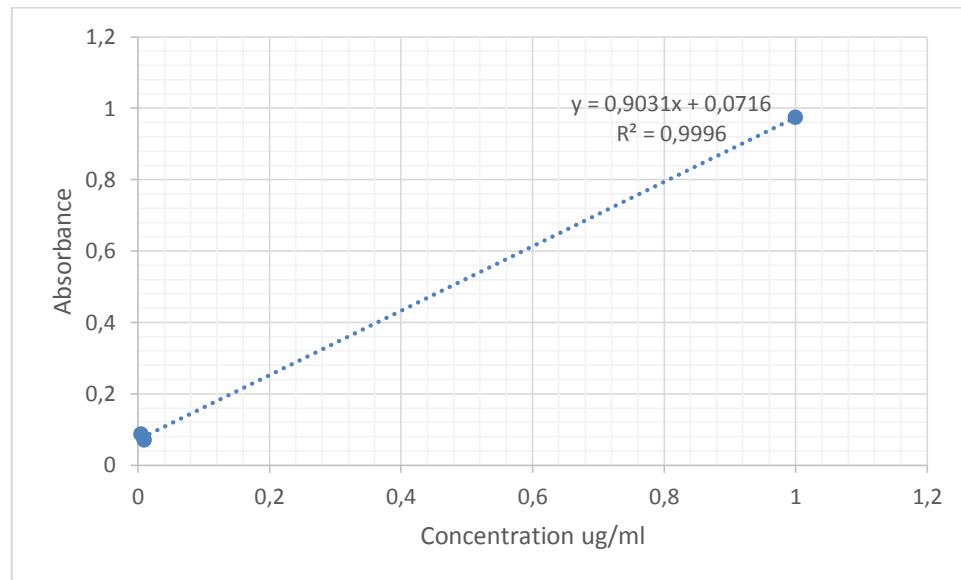
*Fig 29 : Courbe d'étalonnage Phénanthrène*



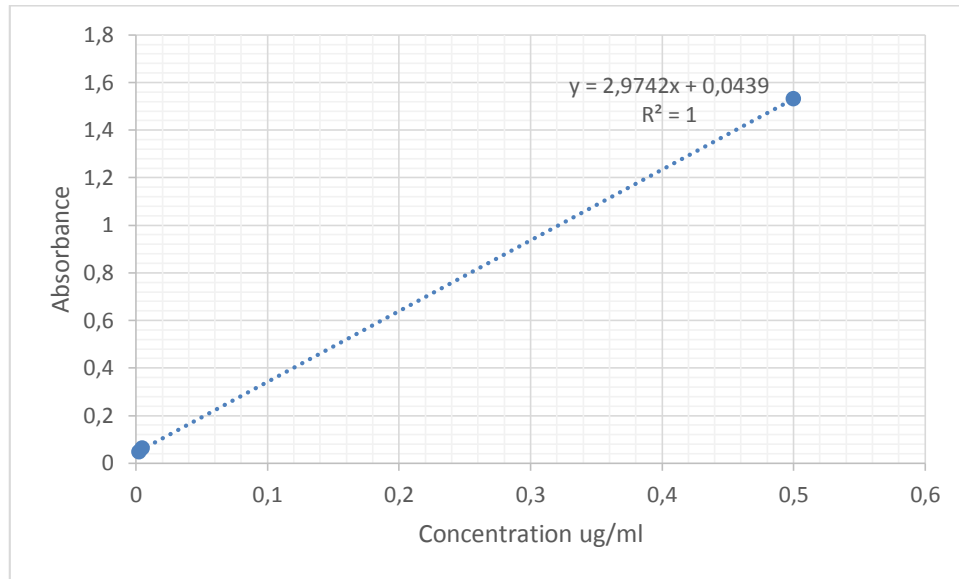
*Fig 30 : Courbe d'étalonnage Anthracène*



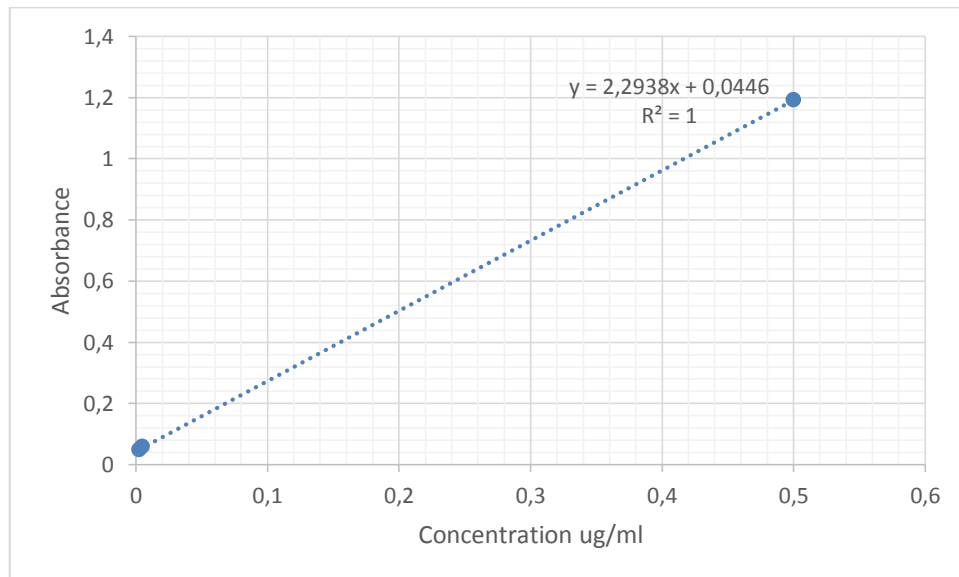
*Fig 31 : Courbe d'étalonnage Fluoranthène*



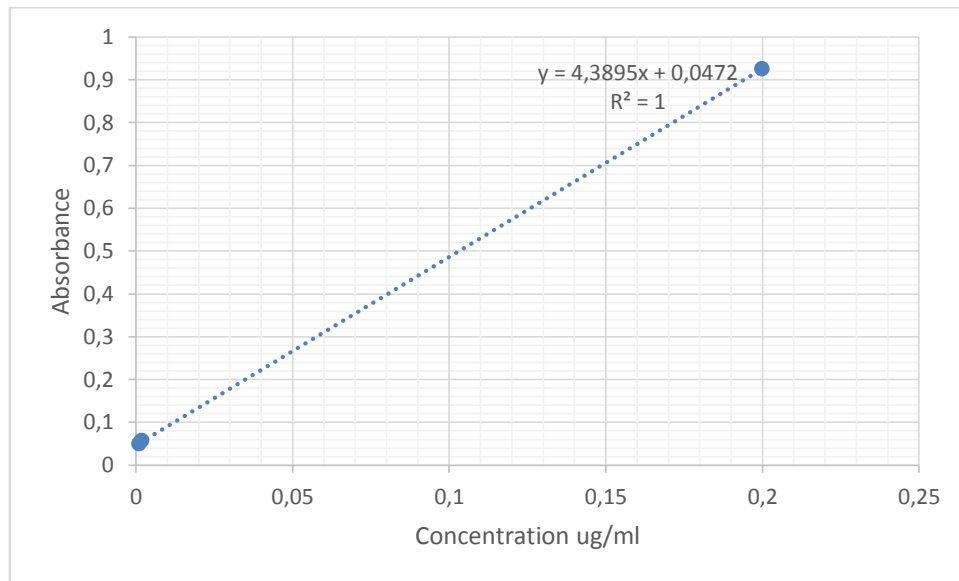
*Fig 32 : Courbe d'étalonnage Pyrène*



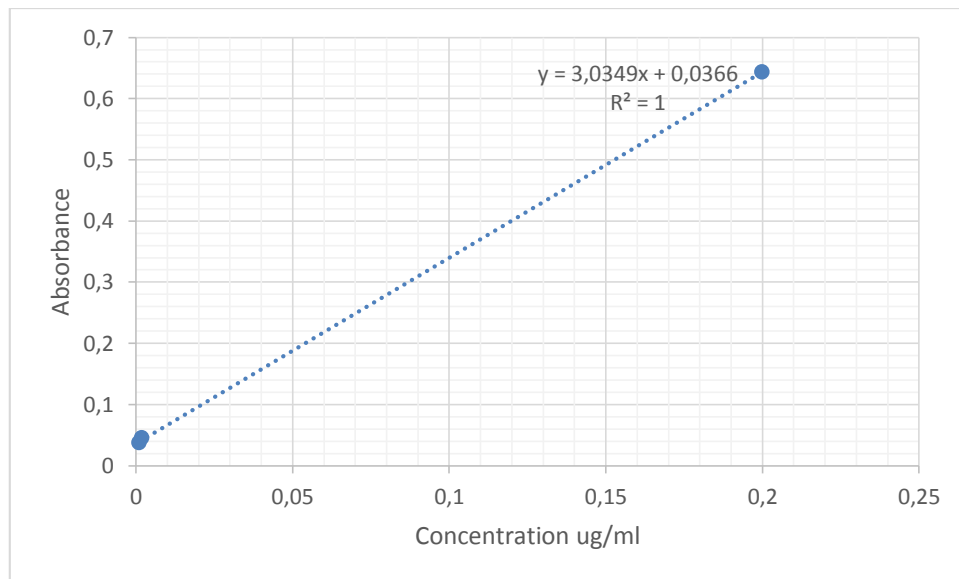
*Fig 33 : Courbe d'étalonnage Benzo[a]anthracène*



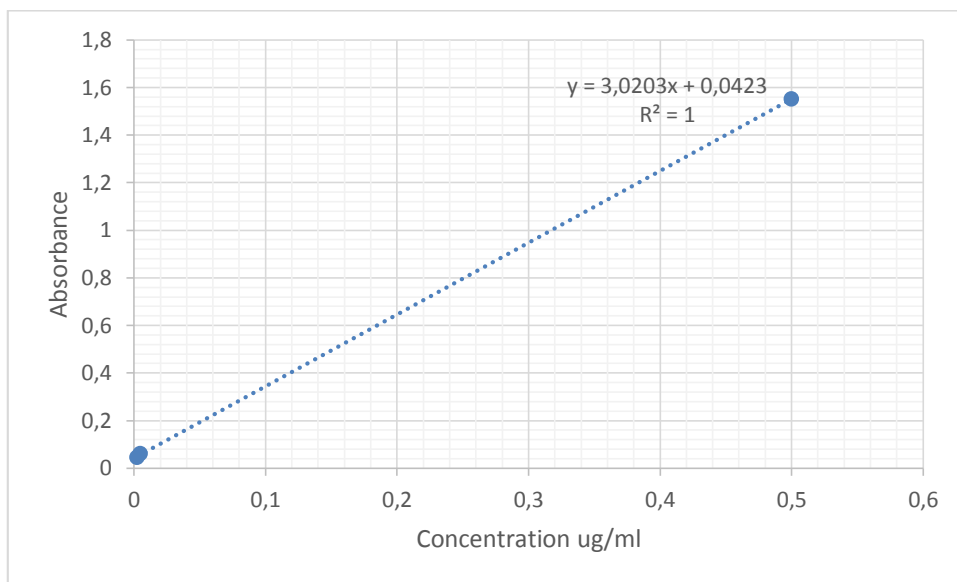
*Fig 34 : Courbe d'étalonnage Chrysène*



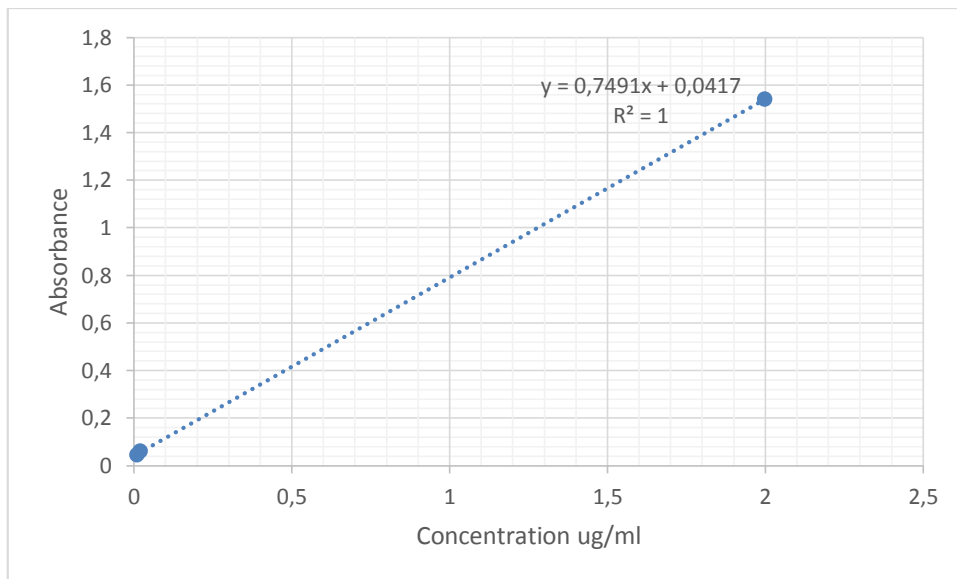
**Fig 35 : Courbe d'étalonnage Benzo[b]fluoranthène**



**Fig 36 : Courbe d'étalonnage Benzo[k]fluoranthène**

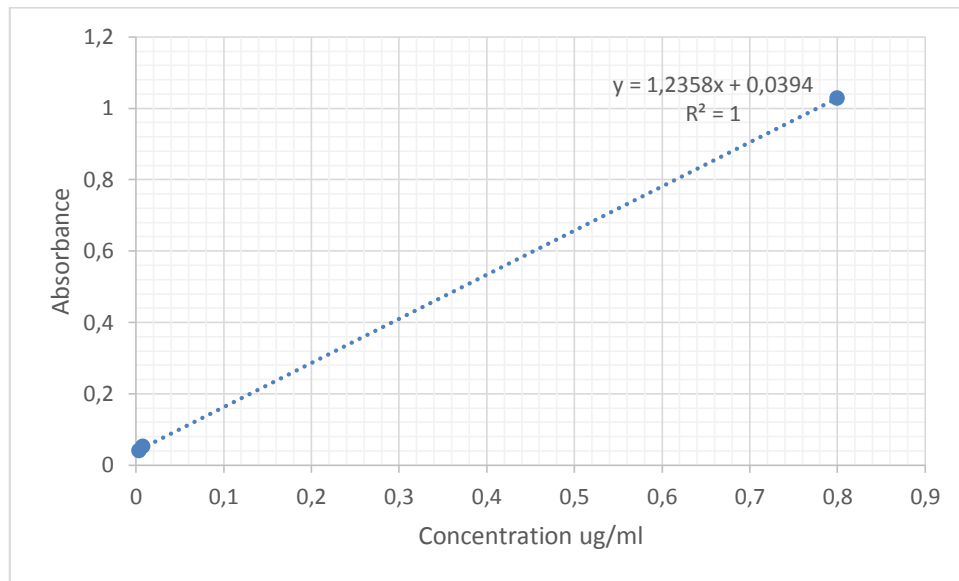


*Fig 37 : Courbe d'étalonnage Benzo[a]pyrène*

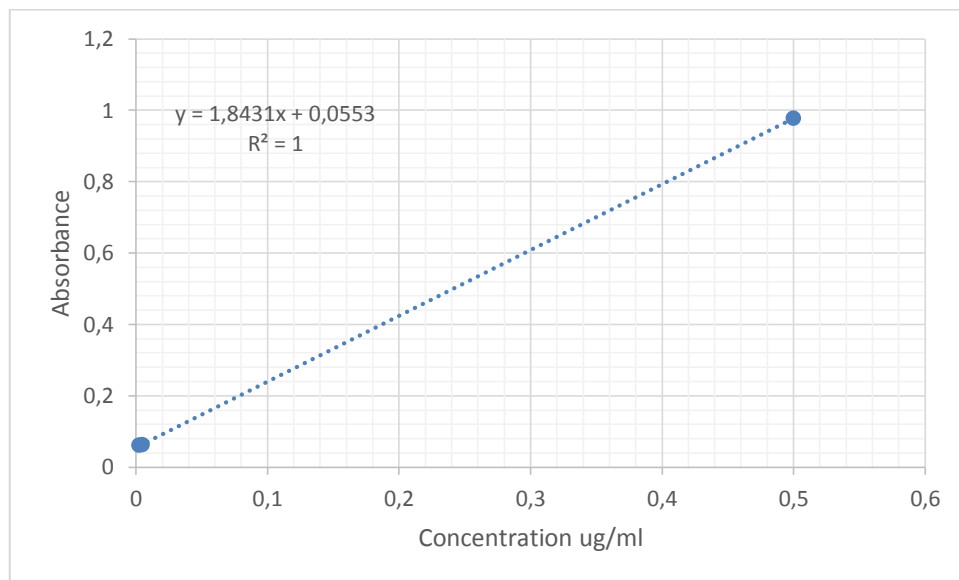


*Fig 38: Courbe d'étalonnage Dibenzo [ah] anthracène*





*Fig 39: Courbe d'étalonnage Benzo [ghi] pérylène*



*Fig 40: Courbe d'étalonnage Indéno [123,-cd] pyrène*

Extrait 1

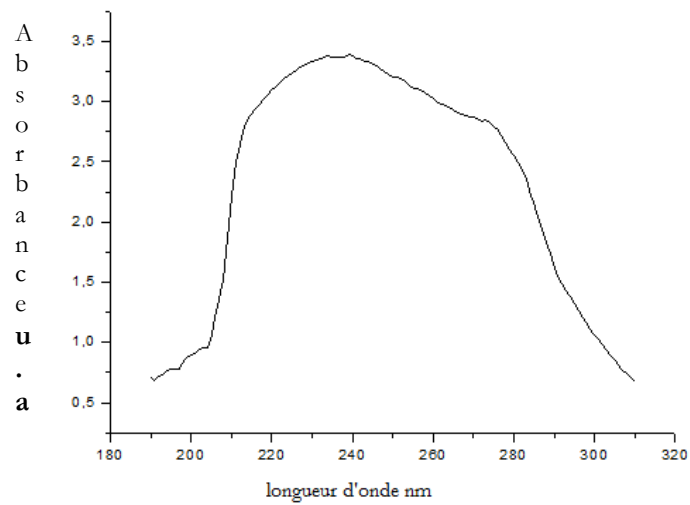


Fig 41 : Spectres UV de l'extrait 1

Extrait 2

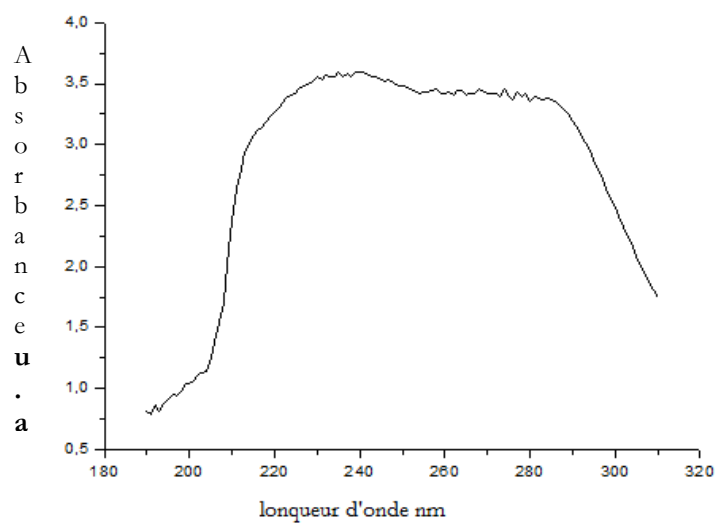


Fig 42 : Spectres UV de l'extrait 2

Extrait 3

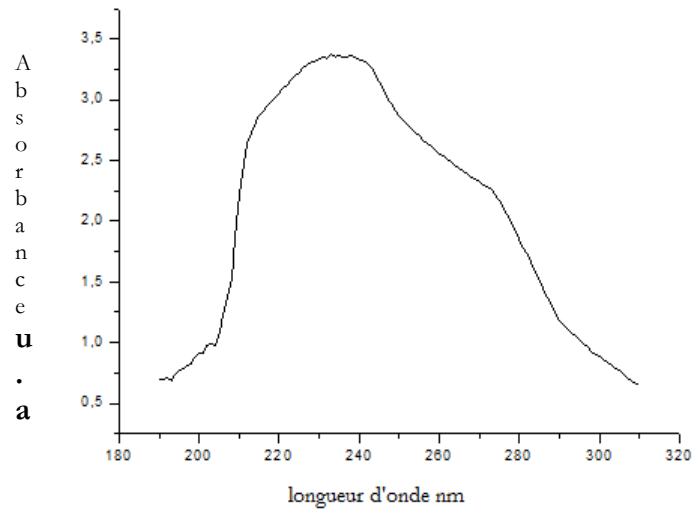


Fig 43 : Spectres UV de l'extrait 3

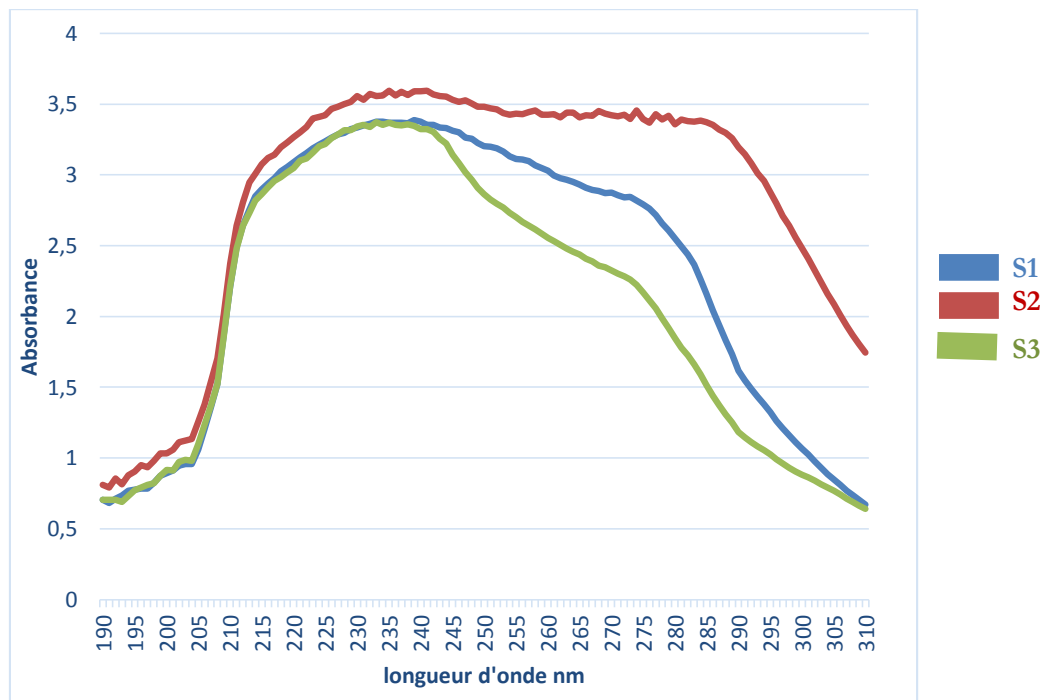


Fig 44: Spectres UV de l'extrait S1 S2 S3

Tableau 6 : Concentration des HAPs dans chaque extrait

<i>Composé</i>	$\lambda_{\max}$ (nm)	<i>Concentration ug/ml</i>		
		Extrait 1	Extrait 2	Extrait 3
<i>Naphtalène</i>	220	3,2684	4,9234	4,5864
<i>Acénaphtylène</i>	229	3,6528	5,3613	5,0447
<i>Acénaphène</i>	229	10,1226	10,7243	10,091
<i>Fluorène</i>	261	3,0975	3,5539	2,6116
<i>Phénanthrène</i>	251	1,3133	1,4270	1,1580
<i>Anthracène</i>	252	0,6494	0,7064	0,5687
<i>Fluoranthène</i>	236	1,7118	1,8113	1,7040
<i>Pyrène</i>	240	3,6587	3,8960	3,6005
<i>Benz[a]anthracène</i>	287	0,6364	1,1014	0,4468
<i>Chrysène</i>	267	1,2428	1,4711	1,0228
<i>Benzo[b]fluoranthène</i>	256	0,6977	0,7700	0,5972
<i>Benzo[k]fluoranthène</i>	307	0,2416	0,6365	0,2824
<i>Benzo[a]pyrène</i>	296	0,4043	0,9125	0,3143
<i>Benzo[ghi]pérylène</i>	300	0,8309	1,9760	0,6819
<i>Dibenz[a,h]anthracène</i>	297	1,5572	3,5613	1,2257
<i>Indéno[1,2,3-cd]pyrène</i>	250	1,7079	1,8596	1,5243

### 3. Discussions


Notre discussion sera basée sur une étude comparative (qualitative) avec le chromatogramme de l'étalon et les spectres UV des étalons.

On voit dans le chromatogramme d'étalon 11 pics dans l'analyse HPLC.

On n'a pas eu le chromatogramme exact à cause des changements dans les conditions chromatographiques (phase stationnaire, phase mobile, temps d'analyse).

Après comparaisons les chromatogrammes des extraits avec du l'étalon on voit qu'il y a des pics presque identique à l'étalon a une erreur de secondes dans le temps de retentions, et des absorbances on plus entre les pics cela montre que les HAPs présents dans notre échantillons à différents concentrations, et la présence des autres constituants dans nos extraits.

Après calculs des concentrations on voit que le site S2 a des concentrations supérieurs que les autres sites et le site S1 est pollué que S3.



On ne peut pas dire qu'il y a pollution dans le site parce que on n'a pas pu calculer les concentrations et que le site S1 et S2 sont polluée à cote des pompes (déversement due au remplissage) et le site S3 peu polluée cela veut dire qu'il y a des petites fuites.

#### **4. Conclusion**

Notre étude préliminaire montre que les différents échantillons du sol analyses sont contaminés par les Hydrocarbure Aromatiques Polycycliques. Nous avons observé que le sol à proximité de la station-service est très contaminé par ces polluant. Ceci confirme que la présence de ces stations est l'un des principales sources des HAPs.



***CONCLUSIONS GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES***

### *CONCLUSIONS GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES*

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques HAPs sont des polluants organiques issus de la combustion incomplète de matières carbonées. Emis dans l'environnement, les sols constituent leur principal point de fuite. Faiblement solubles dans l'eau et peu biodégradables, ce sont des polluants rémanents souvent associés à un caractère toxique et cancérigène. Les techniques actuelles de dépollution des sols reposent sur des moyens lourds, coûteux et présentant souvent des risques environnementaux.

L'objectif de ce travail était le développement de méthodes analytiques en vue de l'identification des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le sol. La méthodologie proposée s'articule en trois étapes : prétraitement de l'échantillon, extraction à Dichlorométhane, et acquisition du spectre UV et chromatogrammes HPLC de l'extrait organique de sol. Du fait du caractère lipophile des HAPs, des conditions optimales d'extraction ont été recherchées.

Pour ce qui est de l'analyse, le choix s'est porté sur la spectrophotométrie UV et HPLC-UV du fait, d'une part, de la réponse spectrale intéressante des HAPs dans le domaine UV-Visible et, d'autre part, de la simplicité et de la rapidité de ces techniques.

Les HAPs recherchés sont ceux retenus par l'US-EPA.

Les résultats obtenus ont conduit au développement d'outils simples pour l'étude de sols contaminés par des HAPs.

Après l'observation que la station-service ne prend pas compte à des mesures de sécurité sur les fuites et déversements des carburants durant le remplissage des voitures et à cause de leur propriété toxique et effets sur la santé humaine on doit prendre toutes précautions pour que ces polluants ne soient pas sur notre sol qui est notre source de nourriture.

*BIBLIOGRAPHIE*

**ADEME**, Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, France. [http://www.ademe.fr/midi-pyrenees/a\\_6\\_01.html#a\\_6\\_01\\_c](http://www.ademe.fr/midi-pyrenees/a_6_01.html#a_6_01_c) (7 décembre 2006).

**Andreoni, V., Cavalca, L., Rao, M.A., Nocerino, G., Bernasconi, S., Della' mico, E., Colombo, M., Gianfreda, L.,**2004. Bacterial communities and enzyme activities of PAHs polluted soils. *Chemosphere* 57, 401–412.

**Back S. O., Field R. A. and Goldstone M. E.,** 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources fate and behaviour. *Water, Air and Soil Pollutions*, 60, 279-300.

**Baek S.O., Field R.A.,** Goldstone M.E., Kirk P.W., Lester J.N., Perry R., 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water Air Soil Pollut.* 60, 279-300.

**Bauer, E., Pennerstorfer, C., Holubar, P., Plas, C., Braun, R.,** 1991. Microbial activity measurements in soil: a comparison of methods. *J. Microbiol. Methods* 14, 109–117.

**Baumard P., Budzinski H. and Garrigues P.,** 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 765-776.

**Boffeta, P; Jourenkova, N. and Gustavsson, P. (1997).** Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cancer Cause. Control.* 8(3), 444-472.

**Boffetta, P and, Partanen, T., (1994).** Cancer risk in asphalt workers and roofers: review and meta-analysis of epidemiologic studies. *Am. J. Ind. Med.* 26(6):721-740.

**Costes, J.M. and Druelle, V. (1997).** Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement : La réhabilitation des anciens sites industriels. *Rev. Inst. Franç. Pétr.* 52(4):425-437.

**Crepineau C., Rychen G., Feidt C., Le Roux Y., Lichtfouse E. and Laurent F.,** 2003. Contamination of pastures by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the vicinity of a highway. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 4841-4845.

**Dennis, J.M; Massey, R.C; McWenny, D.J and Watson, D.H. (1983).** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the UK Diet. In *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Formation, Metabolism and Measurement*. Proceedings of the 7th Polynuclear Aromatic Hydrocarbon International Symposium. Battelle Press, Columbus, Ohio, 405;

**Edwards N.T., 1983.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in the terrestrial environment, a review. *J. Environ. Qual.* 12, 427-440.



**Eibes, G., Cajthaml, T., Moreira, M.T., Feijoo, G., Lema, J.M.,** 2006. Enzymatic degradation of anthracene, dibenzothiophene and pyrene by manganese peroxidase in media containing acetone. *Chemosphere* 64, 408–414.

FACULTES UNIVERSITAIRES SAINT-LOUIS, 1996

**Feix, I. et Wiart, J. (1995).** Les micropolluants organiques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines. ADEME.

**Greenberg A., Darack F., Harkov R., Lioy P. and Daisey J.,** 1985. Polycyclic aromatic hydrocarbons in New Jersey: a comparaison of winter and summer concentrations over a 2-year period. *Atmospheric Environment*, 19, 1325-1339.

**Grob K., Vass, M., Biedermann, M., Neukom, H.P.,**2001. Contamination of animal feed and food from animal origin with mineral oil hydrocarbons. *Food Additives and Contaminants*. Vol. 18, No.1, 1- 10.

**Halsall C. J., Barrie L. A., Fellin P., Muir D. C. G., Billeck B. N., Lockhart L., Rovinsky F. Y., Kononov E. Y. and Pastukhov B.,** 1997. Spatial and temporal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the arctic atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 31, 3593-3599.

**Herbes S. E.,** 1977. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons between dissolved and particulates phases in natural waters. *Water Resources*, 11, 493-600.

**INERIS,** « Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques » (benzène, toluène, ethylbenzène, xylène, naphtalène, anthracène, phénanthrène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène, Indéno(1,2,3-cd)pyrène, chrysène, benzo(a)pyrène, MTBE-oxyde de méthyle et de tertio-butyle), 2005-2006, France.

**ISO:** <http://www.iso.ch>

**Johnson A. C., Larsen P. F., Gadbois D. F. and Humason A. W.,** 1985. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surficial sediments of Penobscot Bay (Maine, USA) in relation to possible sources and to other sites worldwide. *Marine Environmental Research*, 15, 1 -16.

**Jones K. C., Stratford J. A., Waterhouse K. S. and Vogt N. B.,** 1989. Organic contaminants in Welsh soil: polynuclear aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 23, 540-550.

**Juhasz A.L., Naidu R.,** 2000. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. *International Biodeterioration&biodegradation* 45, 57-88.

- Kanaly, R.A and Harayama, S, (2000).** Biodegradation of High-Molecular-Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Bacteria. *J. Bacteriol.* 182(8): 2059.
- Khalili, N.R., Scheff, P.A. et Holsen, T.M.** (1995). "PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions." *Atmospheric Environment.* 29: 533 - 542.
- Ladd J.M., Foster, R.C., Nannipieri, P., Oades, J.M.,** 1996. Soil structure and biological activity. *In: Stotzky, G., Bollag, J.M. (Eds.), Soil Biochem., Vol. 9.* Marcel Dekker Inc., New York, pp. 23–78.
- Marchal R., Penet S., Solano-Serena F. et Vandecasteele J.P,** « Gasoline and Diesel Oil Biodegradation», *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, Vol 58 (2003), n°4,* pp. 441-448, éditions Technip.
- Mc Bride, M.B.,** 1994 .*Environmental Chemistry of Soils. Oxford University Press.* p.352.
- Meador J. P., Stein J. E., Reichert W. L. and Varanasi U.,** 1995. Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by marine organisms. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology,* 143, 79-165.
- Mendoza R.E.,** 1998. Hydrocarbon leaching, microbial population, and plant growth in soil amended with petroleum. *Biorem. J.* 3, 223–231.
- Miège, C; Dugay, J. and Hennion, M.C. (1999).** Méthodes de caractérisation des HPA et des PCB dans les boues résiduaires de stations d'épuration. No. 3359. Editions. ADEME, Angers.
- Motelay-Massei A., Ollivon D., Garban B., Teil M. J., Blanchard M. and Chevreuil M.,** 2004. Distribution and spatial trends of PAHs and BPCs in soils in the Seine River basin, France. *Chemosphere,* 55, 555-565.
- MUCK Jean-Claude,** Les Carburants. <http://muck.jeanclaude.free.fr> (18 mai 2007)
- Phillips, D.H. (1983).** Fifty years of benzo[a]pyrène. *Nature.* 303 :468-472.
- Piedrafita Carnicer, María-Victoria .,** 2007 La pollution ponctuelle des sols: Le cas des stations-service dans la Région de Bruxelles-Capitale, 11, 154
- Pierre Rainelli** INRA - Unité d'Économie et Sociologie Rurales de Rennes - 65, rue de St-Brieuc - 35042 Rennes cedex. *Étude et Gestion des Sols,* 3, 4, 1996
- Ramadahl T., Alfheim I., Rustad S. and Olsen T.,** 1982. Chemical and biological characterisation of emissions from small residential stoves burning wood and charcoal. *Chemosphere,* 11, 601-611.

- Samanta, S.K., Singh, O.V., Jain, R.K.**, 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation. *Trends Biotechnol.* 20, 243–248.
- Schoeller Henri J.**, 1975. Groundwater Pollution - Symposium - (Proceedings of the Moscow Symposium, August 1971): IAHS-AISH Publ. No.103.
- Shiaris M. P. and Jambard-Sweet D.**, 1986. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Boston Harbour, MA, USA. *Marine Pollution Bulletin*, 17, 469-472.
- Shuttleworth, K. and Cerniglia, C.E. (1995).** Environmental aspects of PAH biodegradation. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 54:291-302. Symposium, August 1971): IAHS-AISH Publ. No.103.
- Sutherland, J.B; Raffi, F; Khan, A. A. and Cerniglia, C.E. (1995).** Mechanisms of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Degradation. In *Microbial Transformation and degradation of toxic organic chemicals*. Edited by Young, L.L and C.E. Cerniglia. Wiley-Liss. New York.
- Thiele S., Brümmer G.W.**, 2002. Bioformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil under oxygen deficient conditions. *Soil Biology&Biochemistry* 34, 733-735.
- Thiele-Bruhn S., Brümmer G.W.**, 2005. Kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) degradation in long-term polluted soils during bioremediation, *Plant and Soil.* 275, 31–42.
- TOTAL**, Fiche de données de Sécurité, « DIESEL 10s; DIESEL NATURA 50s; DIESEL EXCELLIUM 10s », 23 janvier 2007.
- TOTAL**, Fiche de données de Sécurité, « Supercarburant sans plomb (grades 95 et 98)-EXCELLIUM 95 et 98 », 23 mars 2007.
- TOTAL**, <http://www.planete-energies.com/contenu/petrole-gaz/consommation/service.html> (29 mai 2007).
- Trapido M.**, 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Estonian soil: contamination and Profiles. *Environmental Pollution*, 105, 67-74.
- Wilcke W.**, 2000. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in soil, a review. *J.Plant Nutr.Soil Sci.* 163, 229-248.
- Wilcke W., Amelung W.**, 2000. Persistent organic pollutants in native grassland soils along a climosequence in North America. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 2140-2148.
- Wild S. R., Berrow M. L., McGrath S. P. and Jones K. C.**, 1992. Polynuclear aromatic hydrocarbons in crops from long - term field experiments amended with sewage sludge. *Environmental Pollution*, 76, 25-32.

**Wild S.R., Jones K.C., 1995.** Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environ Poll* 88, 91-108.

**Wild, S. R; McGrath, S.P. and Jones, K.C. (1990).** The Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAH) Content of Archived Sewage Sludge. *Chemosphere*, 20(6):703-716.

**Wilson S.C., Jones K.C., 1993.** Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Environ Poll* 81, 229-249.

**Wornat, M.J; Ledesma, E.B. and Sandrowitz, A.K. (2001).** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons identified in soot extracts from domestic coal-burning stoves of Henan provinces, China. *Appl. Environ. Microbiol.* 62(11):4174-4179.

**Xu J.G., Johnson, R.L., 1995.** Root growth, microbial activity and phosphatase activity in oil contaminated, remediated and uncontaminated soils planted to barley and field pea. *Plant Soil* 173, 3–10.

**Yunker M. B., MacDonald R. W., Cretney W. J., Fowler B. R. and MacLaughlin F. A., 1993.** Alkane, terpene and polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of the Mackenzie River and Mackenzie Shelf: riverine contributions to Beaufort Sea coastal sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3041-3061.