



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

LABORATOIRE DE SPECTROCHIMIE ET PHARMACOLOGIE STRUCTURALE

---

## Mémoire pour l'obtention du Diplôme de Master en Chimie

Option: Chimie physique et analytique  
Académique

**Présenté Par**

Melle. DAHNOUN Nouria

## Evaluation du taux de contamination par HAP de la faune aux alentours d'un centre à risques : Port de Ghazaouet

Soutenu le 11/ 09/2013

Présentée devant le Jury composé par :

-M <sup>r</sup> DAHMANI Benamar	Président	professeur	U. A. B. Tlemcen
- M <sup>lle</sup> NEGADI Amina	Examineur	professeur	U. A. B. Tlemcen
-M <sup>r</sup> ZIANI CHERIF Chewki	Examineur	professeur	U. A. B. Tlemcen
- M <sup>r</sup> BENSAOULA Abdelhakim	Rapporteur	Maitre de conférence	U. A. B. Tlemcen

Année Universitaire 2012/2013

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID TLEMCEN

---

## Evaluation du taux de contamination par HAP de la Faune aux alentours d'un centre à risques : Port de Ghazaouet.

© Université Abou bekr Belkaid Tlemcen  
Departement de Chimie  
Faculté des Science  
Tlemcen, 13000 ALGERIE  
Phone ----- • Fax -----

---

## REMERCIEMENTS :

Ce manuscrit est le résultat de mon travail de thèse, réalisé au laboratoire de Spectroscopie et de Pharmacologie Structurale (LSPS) de l'Université Abou Bekre Belkaid de Tlemcen. En avant-propos, je souhaiterais remercier les personnes ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail de recherche.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur DAHMANI Benamar, directeur du LSPS, de m'avoir accueillie dans son équipe. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour la confiance et l'intérêt bienveillant qu'il m'a témoignés.

Je remercie également Monsieur BENSAOULA Abdelhakim, directeur de thèse, pour son aide précieuse et son soutien au cours de ce travail de recherche.

Que Monsieur DAHMANI Benamar soit remercié pour avoir accepté la présidence du jury de thèse.

Je remercie également Mademoiselle NEGADI Amina et Monsieur ZIANI CHERIF Chewki d'avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Leurs remarques et suggestions m'ont aidé à progresser.

J'exprime ma profonde gratitude à mes professeurs pour leurs aides et leurs soutiens sans faille au cours de ces deux ans.

J'exprime ma reconnaissance particulière à DJELOULI Omar pour sa participation au développement du kit d'analyse.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du LSPS pour leur amitié. Plus particulièrement, les techniciens du laboratoire pour leur gentillesse; M<sup>lle</sup> DJEMAI pour son aide technique très précieuse; tout mes enseignant pour leurs conseils au cours des 5 ans. Je ne saurais oublier mes ami(e)s du master LSPS.

Enfin, je tiens à remercier chaleureusement mes parents, mes sœurs, mes frères, ma famille et mes proches pour leur soutien et leur amour.

## Résumé :

Le polluant est toute substance ajoutée au milieu en concentration suffisante pour y produire un effet mesurable. Il y a plusieurs formes de pollution qui peuvent conduire à des effets nuisibles sur la faune, la flore et l'homme. Le phénomène de pollution des HAP peut avoir un impact soit direct ou indirect.

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont générés pendant la pyrolyse ou la combustion incomplète de matières organiques. Ces procédés comprennent l'incinération des déchets agricoles, la combustion du bois, du charbon ou des ordures ménagères mais également le fonctionnement des moteurs à essence ou des moteurs diesels. Les HAP sont dangereux pour la santé de par leurs effets cancérigènes et/ou mutagènes.

Le but de notre travail sera de développer une méthode expérimentale permettant l'investigation du taux de pollution par les HAP d'un échantillon de faune aquatique capté aux alentours d'un centre à risque. Pour notre étude nous avons choisi le port de Ghazaouet comme site de prélèvement et un type de poisson destiné à la consommation humaine.

**Mots-clés:** pollution, centres à risques, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), la faune aquatique, HPLC/UV, spectroscopie UV/Visible.

## Abstract:

The pollutant is any substance added to the medium in a concentration sufficient to produce a measurable effect. There are several forms of pollution that can lead to harmful effects on the fauna, flora and people. The phenomenon of PAH pollution may have a direct or indirect impact.

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are generated during pyrolysis or incomplete combustion of organic materials. These methods include the burning of agricultural waste burning wood, coal or waste but also the operation of petrol or diesel engines. PAHs are dangerous because of their carcinogenic effects.

The objective of our work is to develop an investigative method allowing for the proper dosing PAH content in aquatic fauna surrounding a risk prone site. We chose the port of Ghazaouet as our sampling site and a type of fish destined for human consumption.

**Keywords:** Pollution, Storage centers, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH), the aquatic fauna, HPLC / UV, UV/Visible spectroscopy.

Evaluation du taux de contamination par HAP de la Faune  
aux alentours d'un centre à risques : Port de Ghazaouet.

© Université Abou bekr Belkaid Tlemcen  
Département de Chimie  
Faculté des Science  
Tlemcen, 13000 ALGERIE  
Phone ----- • Fax -----

# S o m m a i r e

Introduction Générale .....	10
Synthèse Bibliographique .....	14
<b>Introduction.....</b>	<b>14</b>
<b>I. Généralité sur les hydrocarbures.....</b>	<b>14</b>
I.1. Définitions et caractéristiques .....	14
I.2. Devenir les hydrocarbures dans l'environnement.....	15
<b>Conclusion .....</b>	<b>17</b>
<b>II. Les hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.....</b>	<b>17</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>17</b>
II.1. Généralités .....	18
<b>II.2. Origine Des HAP Dans l'environnement.....</b>	<b>21</b>
II. 2.1. Mécanismes de formation des HAP .....	21
II.2.2. Principales sources d'émission .....	23
<b>II.3. Transport et devenir dans l'environnement.....</b>	<b>25</b>
<b>II.4.Toxicité des HAP.....</b>	<b>26</b>
<b>II.4. Règlementations.....</b>	<b>28</b>
<b>II.5. Identification de différentes sources de HAP .....</b>	<b>29</b>
II.5.1. Naturelles .....	29
II.5.2. Anthropiques .....	30
<b>II.6. Evaluation environnementale du risque lié a l'exposition aux HAP</b>	<b>31</b>
<b>II.7.Facteurs qui affectent les empreintes chimiques des hydrocarbures déversés dans l'environnement.....</b>	<b>32</b>
II.7.1. Formation du pétrole brut.....	32
II.7.2. Raffinage du pétrole .....	32
II.7.3. Météorisation dans l'environnement .....	33
II.7.4. Mélange des hydrocarbures avec d'autres composés dans l'environnement .....	33
<b>II.8.Contaminations des animaux par les HAP.....</b>	<b>33</b>
<b>II.9. Toxicité des HAP sur l'homme et l'animal.....</b>	<b>34</b>
<b>II.10. Influence des HAP sur les animaux .....</b>	<b>34</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>35</b>
<b>La faune aquatique .....</b>	<b>36</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>36</b>
<b>1. La pollution de la faune aquatique (les poissons) .....</b>	<b>36</b>
<b>2. Dégradation des HAP dans l'environnement aquatique.....</b>	<b>36</b>
<b>3. Biodisponibilité des HAP chez les poissons .....</b>	<b>37</b>
<b>4. Processus de bioaccumulation des HAP chez les poissons .....</b>	<b>38</b>
À partir du sédiment .....	38

---

À partir de l'eau ou bioconcentration.....	39
<b>5. Biotransformation et toxicité de HAP dans le milieu aquatique</b>	<b>39</b>
Phase de fonctionnalisation .....	40
Phase de conjugaison.....	40
<b>6. Toxicité des HAP chez les organismes aquatique .....</b>	<b>41</b>
6.1. Mécanismes de génotoxicité et de cancérogénicité .....	41
6.2. Données toxicologiques .....	42
6.3. Données écotoxicologiques .....	43
<b>Conclusion .....</b>	<b>44</b>
<b>Échantillonnage et méthode d'analyse.....</b>	<b>45</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>45</b>
<b>1. Plan d'échantillonnage .....</b>	<b>45</b>
Ports de pêche en Algérie .....	45
Port De Ghazaouet.....	45
1.1. Prélèvement .....	46
1.2. Transport.....	47
1.3. Mode de stockage avant l'analyse (conservation) .....	47
<b>2. Produits et matériaux utilisés .....</b>	<b>48</b>
<b>3. Préparation de matériels .....</b>	<b>49</b>
<b>4. Méthode du Dosage des HAP.....</b>	<b>49</b>
4.1. L'extraction .....	50
4.1. a. Extraction au Soxhlet .....	51
Evaporation .....	52
Purification d'extrait .....	52
Évaporation finale des extraits purifiés .....	53
4.1.b. Extraction liquide-Liquide .....	53
Saponification :.....	54
Concentration : .....	54
Purification :.....	54
Concentration : .....	56
Étalonnage .....	56
<b>5. Méthodes analytiques .....</b>	<b>57</b>
Méthodes basées sur la séparation en phase liquide .....	58
• Séparation.....	58
• Méthodes de détection.....	58
• Choix des techniques utilisées.....	59
Détermination des HAP par chromatographie liquide haute performance (HPLC) munie d'un détecteur UV.....	59
Détermination par spectroscopie UV-Visible .....	62

---

<b>Conclusion .....</b>	<b>65</b>
<b>Résultats et discussions.....</b>	<b>66</b>
<b>1 Introduction.....</b>	<b>66</b>
<b>2 Résultats.....</b>	<b>66</b>
A. Les résultats obtenue par HPLC/UV.....	66
B. Les résultats obtenus par la spectroscopie UV-Visible .....	70
<b>3 Discussions.....</b>	<b>73</b>
Pour les résultats d'HPLC/UV .....	73
Conclusion.....	75
Pour les résultats d'UV :.....	75
<b>4 Conclusion .....</b>	<b>75</b>
Conclusions Générale.....	76
Prospectives .....	78
Références Bibliographiques .....	79
Annexes.....	96
<b>Annexe 1: Classement par ordre alphabétique des HAP et détail des sources naturelles dont ils peuvent être issus (Selon (INERIS, 2005) .....</b>	<b>96</b>
<b>Annexe 2 : Classement par ordre alphabétique des HAP et détail des sources anthropiques (Selon (INERIS, 2005) .....</b>	<b>98</b>
<b>Annexe 3: fiche MSDS.....</b>	<b>102</b>
<b>Annexe 4: Fiche technique du standard .....</b>	<b>103</b>
<b>Annexe 5 : Glossaire .....</b>	<b>104</b>

---

## **LISTE DES FIGURES**

<b>Figure 1.</b> Liste des 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA.....	19
<b>Figure 2.</b> Pyrosynthèse de HAP à partir de l'éthane.....	22
<b>Figure 3.</b> Processus de dépôts des polluants.....	25
<b>Figure 4.</b> Les HAP en milieu aquatique.....	37
<b>Figure 5.</b> Bioaccumulation des hydrocarbures aromatiques polycyclique.....	39
<b>Figure 6.</b> Schéma général de biotransformation des HAP.....	40
<b>Figure 7.</b> Activation métabolique des HAP en agent mutagène.....	42
<b>Figure 8.</b> Représente la pollution chronique et aiguë.....	43
<b>Figure 9.</b> Représente le chinchard commun .....	46
<b>Figure 10.</b> Plan des expériences réalisées et des techniques analytiques employées.	50
<b>Figure 11.</b> Schéma d'un extracteur de soxhlet.....	51
<b>Figure 12.</b> les étapes de la purification.....	53
<b>Figure 13.</b> Représente la purification par colonne d'alumine.....	55
<b>Figure 14.</b> Représente la purification à l'aide d'une colonne remplie de silice.....	56
<b>Figure 15.</b> Schéma de principe d'HPLC.....	62
<b>Figure 16.</b> Schéma énergétique des transitions électroniques.....	63
<b>Figure 17.</b> Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible monofaisceau....	65
<b>Figure 18.</b> Chromatogramme correspond a l'étalon pur de LO=254nm.....	67
<b>Figure 19.</b> Chromatogramme correspond a l'étalon dilué.....	67
<b>Figure 20.</b> Chromatogramme correspond a 1 <sup>ère</sup> essais d'extraction par soxhlet.....	67
<b>Figure 21.</b> Chromatogramme correspond a 2 <sup>ème</sup> essais d'extraction par soxhlet.....	67
<b>Figure 22.</b> Chromatogramme correspond a 3 <sup>ème</sup> essais d'extraction par soxhlet.....	68
<b>Figure 23.</b> Chromatogramme correspond a l'extraction L-L par n-pentane.....	68
<b>Figure 24.</b> Chromatogramme correspond a l'extraction L-L par n-hexane.....	68
<b>Figure 25.</b> Chromatogramme correspond a l'extraction L-L par heptane.....	68
<b>Figure 26.</b> Spectres UV d'étalon dilué.....	70
<b>Figure 27.</b> Spectres UV de 1 <sup>ère</sup> extrait de soxhlet .....	70
<b>Figure 28.</b> Spectres UV de 2 <sup>ème</sup> extrait de soxhlet.....	70

---

<b>Figure 29.</b> Spectres UV de 3 <sup>ème</sup> extrait de soxhlet.....	70
<b>Figure 30.</b> Spectres UV d'extraction L-L par le n-pentane.....	71
<b>Figure 31.</b> Spectres UV d'extraction L-L par le n-hexane.....	71
<b>Figure 32.</b> Spectres UV d'extraction L-L par l'heptane.....	71

## **LISTES DES TABLEAUX**

<b>Tableau 1.</b> Propriétés physico-chimiques des 16 HAP prioritaires.....	21
<b>Tableau 2.</b> Cancérogénicité des HAP.....	27
<b>Tableau 3.</b> Récapitulatif des HAP émis par les différentes sources naturelles.....	30
<b>Tableau 4.</b> Récapitulatif des HAP émis par les différentes sources anthropiques....	31
<b>Tableau 5.</b> Gradient de méthanol pour l'élution des HAP par HPLC.....	61
<b>Tableau 6.</b> Caractéristiques des principaux pics d'absorption des HAP.....	64
<b>Tableau 7.</b> Présente les temps de rétention de chaque pic pour chaque extrait.....	69
<b>Tableau 8.</b> Les concentrations mesuré des HAP.....	72

---

## **LISTE DES ABRIVIATIONS**

**[14C]** : Isotope 14 du carbone

**[C]** : concentration

**[HAP<sub>S</sub>]** : la somme des concentrations des HAP

**ADN** : Acide Désoxyribonucléique

**ARN** : Acide ribonucléique

**BCF** : Facteur de Bioconcentration

**C18** : Octadécyl

**C2** : Ethyl

**C8** : Octyl

**CIRC** : Centre Internationale de Recherche contre le Cancer

**CPG** : Chromatographie en Phase Gazeuse

**DNAPL** : dense non aqueuse liquide phase

**GC-FID** : chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme

**GC-MS** : chromatographie gazeuse couplée à un détecteur spectromètre de masse

**HAP** : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

**HPLC** : High Performance Liquid Chromatography (Chromatographie Liquide Haute Performance)

**HPLC-FLUO** : Chromatographie en phase Liquide Haute Performance couplée à la Fluorimétrie

**HPLC-UV** : Chromatographie en phase Liquide Haute Performance couplée à un détecteur ultra violet-visible

**IARC** : Centre International de Recherche sur le Cancer

**INERIS** : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

**IPCS**: International Programme on Chemical Safety

**JOCE** : Journal Officiel des Communautés Européennes

**K<sub>H</sub>** : constante d'Henry

**K<sub>oc</sub>** : coefficient de partage du carbone organique

**KOH** : Hydroxyde de potassium

**K<sub>ow</sub>** : coefficient de partage octanol/eau

---

**LC/MS** : chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse

**LC-MS/MS** : chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem

**MgSO<sub>4</sub>** : sulfate de magnésium

**Mn** : minute

**Mol .L<sup>-1</sup>** : mole par litre

**Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : sulfate de sodium

**OFSP** : Office Fédéral De La Santé Publique

**OMS** : Organisation Mondiale de la Santé

**OSPAR** : Oslo – Paris

**POP** : Polluant Organique Persistant

**T<sub>R</sub>** : temps de rétention

**UE** : Union européenne

**US-EPA**: Agence américaine de protection de l'environnement

**UV-Visible** : ultra violet-visible

---

## **Liste des Abréviations des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques**

**ACE** : Acénaphène

**ACY** : Acénaphylène

**ANT** : Anthracène

**B[a] ANT**: Benzo[a]anthracène

**B[a] PYR**: Benzo[a]pyrène

**B[b] FLT**: Benzo[b]fluoranthène

**B[ghi] PL**: Benzo [g, h, i] pérylène

**B[k] FLT**: Benzo[k]fluoranthène

**CHY**: Chrysène

**DB [ah] ANT**: Dibenzo [a, h]anthracène

**FLT** : Fluoranthène

**FLU** : Fluorène

**I[cd] PYR**: Indéno [1, 2, 3-c, d] pyrène

**NAP** : Naphtalène

**PHE** : Phénanthrène

**PYR** : Pyrène

---

## Introduction Générale

On considère habituellement comme polluant toute substance ajoutée au milieu en concentration suffisante pour produire un effet mesurable sur l'homme, les animaux, la végétation ou les matériaux de construction (qui y sont prélevés).

Les activités humaines exercent sur l'environnement diverses formes de pollution qui peuvent conduire à des effets nuisibles sur la faune, la flore et l'homme lui-même. Tous les compartiments de l'environnement sont affectés ; l'air, l'eau et les sols. Les directives mondiales sur la réduction des rejets industriels et domestiques ont suscité la recherche de nouveaux produits et de nouveaux procédés plus respectueux de l'écosystème. La pollution de l'air est peut être la plus dissimulée et la plus difficile à combattre.

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

Le phénomène de pollution par les hydrocarbures a une importance de plus en plus grande sur les plans environnemental, sanitaire et économique. Cette pollution peut avoir un impact soit direct ou indirect, sur la santé humaine et l'équilibre des écosystèmes aussi bien marins que continentaux. On peut aussi avoir une dégradation des sols à cause de cette pollution.

Les produits pétroliers sont utilisés généralement comme carburant, lubrifiant ou diluant. Lorsqu'ils sont rejetés dans l'environnement, les constituants du produit pétrolier sont atténués par des mécanismes de biodégradation,

d'évaporation, de lixiviation, etc. Les composés observés après la dégradation correspondent en effet aux fractions les plus persistantes du mélange original.

L'évaluation de la pollution par les hydrocarbures moyennant les analyses quantitatives et qualitatives s'avère très onéreuse bien qu'elle soit indispensable à la collecte des données physicochimiques quantifiées (nécessaires à toute action palliative). Ces analyses ne permettent pas de connaître l'impact de ces polluants sur le milieu vivant. Elles permettent, néanmoins, de connaître le niveau de pollution, de mesurer les concentrations des polluants présents et par observation indirecte (analyses statistiques) d'en mesurer les effets sur les êtres vivants.

Les HAP, dangereux pour la santé car cancérogènes, sont des hydrocarbures aromatiques constitués de plusieurs cycles benzéniques accolés selon diverses formes. La majorité des HAP proviennent des processus de pyrolyse et en particulier de la combustion incomplète de matière organique ou de composés carbonés.

Les HAP sont la plupart du temps adsorbés sur des particules carbonées. Ils sont également détectés en phase gazeuse, en particulier dans les gaz d'échappement des moteurs à essence ; il s'agit dans ce cas des HAP de masse moléculaire la plus faible (jusqu'à 3 cycles), qu'on appelle HAP légers. Dans les émissions Diesel, une grande partie de ces HAP légers est adsorbée sur les particules en compagnie de HAP de masse beaucoup plus grande (4 cycle et plus) ; les HAP lourds.

Parmi les HAP, le benzo(a)pyrène (BaP) est le plus étudié des HAP car il est particulièrement dangereux pour la santé; il est émis pratiquement au même taux par un véhicule essence ou Diesel.

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont générés pendant la pyrolyse ou la combustion incomplète de matières organiques. Ces procédés comprennent l'incinération des déchets agricoles, la combustion du bois, du charbon ou des ordures ménagères mais également le fonctionnement des moteurs à essence ou des moteurs diesels. Les HAP sont rarement présents à très fortes concentrations dans l'environnement et leur particularité est surtout d'être présents sous forme de mélanges plus ou moins complexes. En effet, compte tenu de la diversité des sources de production des HAP, un mélange

complexe de centaines de composés chimiques incluant des HAP est le plus souvent observé. Les HAP sont biodégradés dans les couches superficielles du sol et la majorité des HAP présents dans les eaux de surface sont issus des dépôts atmosphériques. Dans les eaux, la plupart des HAP sont adsorbés sur les sédiments (OMS, 1996). Enfin, il est important de noter que d'autres apports tels que la combustion de cigarette contribuent à l'augmentation des HAP présents dans le milieu intérieur.

Le déversement d'hydrocarbures pétroliers fréquent peut avoir des effets néfastes importants sur l'environnement dans le monde entier. Face à cette situation, des techniques analytiques de caractérisation des contaminants et d'autres investigations environnementales sont réalisées en vue de trouver la source, le type, la date, l'ampleur et le responsable de cette contamination

Le principal objectif de ce travail de mettre en place une méthodologie de travail permettant de quantifier les effets de contamination du milieu marin par les HAP (nous avons étudié un cas spécifique d'un type de faune marine –poisson destiné à la consommation-).

Pour répondre à cette problématique, la méthodologie mise en place s'appuie sur trois axes.

En premier nous avons étudié les phénomènes de biodisponibilité, de bioaccumulation et de biotransformation des HAP chez les poissons marins et ce à travers une recherche bibliographique ciblée. Ceci nous a mené à une meilleure compréhension des techniques de dosage établies. Enfin, nous nous sommes penchés sur la mise en place d'un protocole analytique d'expérimentation au laboratoire.

L'exposé de notre étude s'articule autour de quatre chapitres. Le **Chapitre I** est consacré à une synthèse bibliographique sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques, leurs origines, leur comportement ainsi que leur devenir dans l'environnement. Une meilleure compréhension de la toxicité des HAP, l'identification de différentes sources de HAP, l'influence des HAP sur les animaux, les facteurs qui affectent les empreintes chimiques des hydrocarbures déversés dans l'environnement a ainsi été atteinte.

Le **Chapitre II** porte sur l'évaluation de la pollution de la faune aquatique, la biodisponibilité et le processus de bioaccumulation des HAP chez les poissons. La toxicité des HAP chez les organismes aquatique y a été brièvement adressée.

Le **Chapitre III** regroupe les méthodologies analytiques d'usage, en mettant l'accent sur celles disponible au sein de notre laboratoire. Un descriptif détaillé de notre méthode expérimentale y est présentée.

Le **Chapitre IV** présente un aperçu des résultats obtenus et des discussions y afférant.

Enfin une **Conclusion Générale** ainsi qu'un paragraphe **Perspectives** est présenté en conclusion à l'exposé de notre travail.

## Synthèse Bibliographique

### Introduction

L'objectif de ce premier chapitre est de présenter les caractéristiques générales des hydrocarbures avec leur classification

#### I. Généralité sur les hydrocarbures

##### I.1. Définitions et caractéristiques

Les hydrocarbures sont d'origine organique. Ils se forment à partir de débris d'algues, de résidus de la faune marine et de plancton. La transformation de la substance organique en hydrocarbures se fait de part l'influence de la température et de la pression (présents en les fonds marins).

Les hydrocarbures (pétrole brut et gaz naturels) sont des molécules composées uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène. Selon l'architecture de la liaison entre l'atome du carbone et d'hydrogène, on distingue trois séries:

- Les alcanes
- Les hydrocarbures aromatiques
- Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (Sarah BATTAZ, 2009).

Dans ce qui suit on va présenter les caractéristiques des différentes classes d'hydrocarbures ainsi que leur abondance dans un brut pétrolier.

##### **I.1.1. Les alcanes**

Parmi lesquels, on distingue

➤ *Les alcanes linéaires* : (n-alcanes,  $C_nH_{2n+2}$ ), dont la longueur de chaîne varie de 7 à 40 atomes de carbone, constituent une des classes les plus abondantes car ils constituent 10 à 40 % des hydrocarbures d'un brut pétrolier.

➤ **Les alcanes ramifiés:** les plus abondants sont les iso-alcanes (groupement méthyle en position 2), les autres composés ramifiés antéiso (groupement méthyle en position 3) ou polyramifiés tels que les isoprénoïdes (exemple: pristane, phytane) sont beaucoup moins nombreux. Ces composés se trouvent dans le pétrole brut.

➤ **Les cycloalcanes:** renferment des composés cycliques (à 5 ou 6 atomes de carbone) saturés et le plus souvent substitués. Cette famille peut représenter entre 30 et 50 % des hydrocarbures d'un pétrole brut.

### **I.1.2. Les hydrocarbures aromatiques**

Les hydrocarbures aromatiques sont d'excellents solvants pour les laques et les peintures.

Les hydrocarbures aromatiques les plus connus dans l'environnement sont indiqués par le terme BTEX qui fait référence aux quatre substances: le Benzène, le Toluène, l'Ethylbenzène et les Xylènes.

### **I.1.3. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques**

Plusieurs familles d'hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques dont le nombre de noyaux varie de 2 à 6 sont présentes dans les pétroles bruts. En général, les hydrocarbures aromatiques sont moins nombreux que les alcanes, et ne représentent que 10 à 30 % des hydrocarbures d'un brut pétrolier (Sarah BATTAZ, 2009).

Bien que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) font partie des hydrocarbures aromatique ils constituent par leur toxicité à très faible dose, un groupe différent des autres hydrocarbures aromatiques.

## **I.2. Devenir les hydrocarbures dans l'environnement**

C'est par des processus physiques, chimiques et biologiques qu'un hydrocarbure va pouvoir être déplacé, transformé ou éliminé, après avoir été répandu dans l'environnement. Parmi les différentes altérations que peut subir un hydrocarbure, on citera les facteurs environnementaux qui sont :

### 1.2.1. Evaporation

L'évaporation est un phénomène qui touche les fractions de faibles poids moléculaires et dépend des conditions atmosphériques (vent, vagues, température,...). Les hydrocarbures les plus légers, éliminés rapidement dès les premiers jours, peuvent amener à une pollution de l'atmosphère.

### 1.2.2. Solubilisation

La solubilité des hydrocarbures dans l'eau est très faible. Un hydrocarbure est d'autant plus soluble que sa masse moléculaire est faible et que sa polarité est élevée. Ceux là sont difficiles à éliminer et se retrouvent le plus souvent absorbés par la faune et la flore (SOLTANI).

### 1.2.3. Emulsification

Deux types d'émulsions peuvent se former : eau-dans-huile et huile-dans-eau. Les émulsions eau-dans-huile sont constituées par des hydrocarbures de haut poids moléculaires. Ces émulsions difficilement dégradables sont les précurseurs des résidus goudronneux retrouvés sur les plages, alors que les émulsions huile-dans-eau facilitent l'élimination des hydrocarbures (SOLTANI).

### 1.2.4. Sédimentation

La sédimentation est le passage du pétrole de la surface vers le fond. Ce phénomène concerne les résidus goudronneux constitués de la fraction pétrolière la plus lourde et dont la densité est supérieure à celle de l'eau de mer. La sédimentation conduit à la constitution d'agrégats de haute densité difficilement dégradable par voie naturelle (SOLTANI).

### 1.2.5. Photo-oxydation

La photo- oxydation est observée au niveau de la surface de l'eau où l'air (oxygène) et la lumière facilitent certains phénomènes dit de photo-oxydation. L'efficacité de ce phénomène dépend de la nature des hydrocarbures. Ainsi, la

photo oxydation touche plus particulièrement les composés aromatiques qui sont plus photosensibles que les composés aliphatiques.

### 1.2.6. Biodégradation

La biodégradation est le processus naturel le plus important dans la dépollution de l'environnement. Grace aux microorganismes et en particulier les bactéries, une grande majorité des hydrocarbures peut être dégradée en des composés moins nocifs et plus facilement gérés par la nature.

#### Conclusion

Les hydrocarbures diffèrent entre eux par le nombre de carbone ou nombre de cycle qui les compose et aussi par leurs solubilités et leurs densités. Chaque hydrocarbure admet une méthode analytique de caractérisation. Notre intérêt porte plus spécifiquement sur les HAP, traités avec plus de détails dans ce qui suit.

## II. Les hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

### Introduction

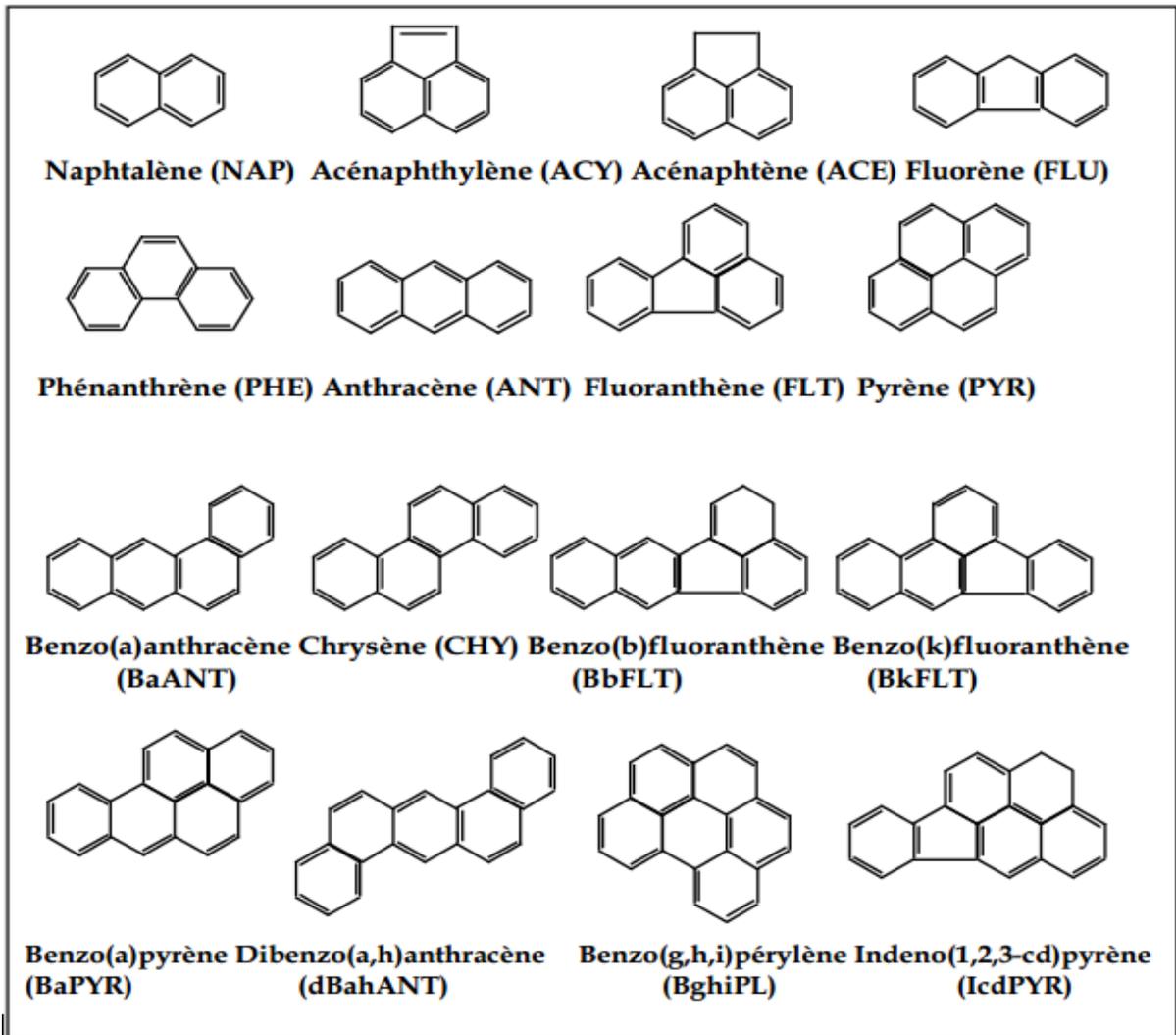
La population est généralement exposée à un mélange d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et ceci quelle que soit la voie d'exposition (orale, pulmonaire et cutanée)

Nous produisons des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) chaque fois que nous brûlons une matière organique, par exemple en fumant, en circulant en voiture ou même en faisant une grillade. Mais les HAP proviennent également du raffinage du pétrole, dont ils constituent un sous-produit indésirable, que l'on retrouve finalement dans l'environnement. Certains HAP sont cancérigènes. Plusieurs lois imposent de diminuer les HAP dans la mesure de ce qui est techniquement possible. Les inévitables doses résiduelles ne constituent cependant pas un danger pour la santé (si des mesures adéquates sont prises durant leur manipulation).

## II.1. Généralités

Selon le nombre de cycles, ils sont classés en HAP légers (jusqu'à trois cycles) ou lourds (au-delà de trois cycles), et ont des caractéristiques physico-chimiques et toxicologiques très différentes.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques neutres apolaires, constitués d'au moins deux cycles aromatiques ne contenant que des atomes de carbone et d'hydrogène. Le nombre de HAP identifiés à ce jour est de l'ordre de 130. Parmi ceux-ci, une liste de 16 composés est généralement considérée pour les études environnementales (Fig.1). Ce sont les polluants qui ont été retenus comme prioritaires par l'agence environnementale américaine (US-EPA) dès 1976 (Wilson et Jones, 1993). Ces HAP, les plus étudiés, posent des problèmes environnementaux majeurs du fait de leur toxicité. Désormais, ils font également partie des listes de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, 2004) et de la communauté européenne (JOCE, 2004) relatives à la qualité des eaux.



**Figure 1.** Liste des 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA

### II.1.1. Propriétés physico-chimiques :

Le transport et la répartition des HAP dans l'environnement dépendent notamment de leurs propriétés physico-chimiques, à savoir la solubilité dans l'eau, la pression de vapeur, la constante de Henry, le coefficient de partage octanol/eau et le coefficient de partage du carbone organique.

### II.1.1.1. Propriétés physiques:

De manière générale, la plupart des HAP sont peu volatils, très peu solubles dans l'eau, peu mobiles dans le sol car facilement adsorbés.

La tension de vapeur saturante des HAP diminue au fur et à mesure que la masse molaire augmente tandis que la solubilité dans l'eau varie en fonction de la complexité de la structure moléculaire. En général, les HAP ont une faible solubilité, comprise entre 30 mg/l pour les composés légers et  $10^{-4}$  mg/l pour les plus lourds.

La constante de Henry ( $K_H$ ) est un coefficient qui exprime le ratio de la concentration dans l'air et dans l'eau à l'équilibre. Le coefficient de partage du carbone organique ( $K_{oc}$ ) indique la propension des HAP à se lier à la matière organique du sol ou du sédiment. Le coefficient de partage octanol/eau ( $K_{ow}$ ) permet d'estimer la migration des HAP vers des lipides. Ces propriétés sont fortement corrélées à la masse molaire du HAP considéré.

La faible hydro-solubilité des HAP et leur masse volumique, supérieure à 1, permet de les classer dans la famille des phases liquides non aqueuses (DNAPL: dense non aqueuse liquide phase).

Etant hydrophobes, liposolubles et généralement volatils, les HAP ont tendance à s'adsorber sur les matrices solides et notamment les matières organiques (Chefetz, 2000 ; Accardi-Dey, 2002 ; Zhou, 2004).

### II.1.1.2. Propriétés chimiques

Les HAP peuvent être classés en trois groupes basés sur le nombre de cycles aromatiques qu'ils contiennent et leurs masses molaires :

- HAP de faibles masses molaires (de l'ordre de 152-178 g/mol, soit 2 à 3 cycles) : naphthalène, acénaphthylène, acénaphthène, fluorène, anthracène et phénanthrène – solubilité et volatilité la plus élevée.

•HAP de masses molaires intermédiaires (de l'ordre de 202 g/mol, 4 cycles) : fluoranthène, pyrène.

•HAP à masses molaires élevées (de l'ordre de 228-278 g/mol, soit 4 à 6 cycles): benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(a)pyrène, benzo(b) fluoranthène, dibenzo (ah) anthracène, benzo(k) fluoranthène, benzo (ghi) pérylène, indéno (1, 2,3, c, d) pyrène –adsorption la plus forte (INERIS).

**Tableau 1.** Propriétés physico-chimiques des 16 HAP prioritaires (Selon (INERIS, 2005))

Nom	M (g/mol)	Constante de Henry $K_H$ (Pa.m <sup>3</sup> /mol)	Solubilité dans l'eau S à 25°C (mg/l)	Coefficient de partage octanol-eau log $K_{ow}$	Demi-vie (j=jour, a=année)	T fusion (°C)	T d'ébullition (°C)
<b>NAP</b>	128,2	48,9	32	3,30	16-48j	80	218
<b>ACL</b>	152,2		3,93	4,07	/	96	270
<b>ACE</b>	154,2	14,7	3,42	3,98	/	92	277
<b>FLR</b>	166,2	9,2	1,90	4,18	32-60j	216	295
<b>PHE</b>	178,2	2,9(à 20°C)	1	4,45	16-200j	116	340
<b>ANT</b>	178,2	5,04	0,07	4,45	50j-1,3a	101	342
<b>FTN</b>	202,3	1,5(à 25°C)	0,27	4,90	140j-1,2a	111	375
<b>PYR</b>	202,3	1,1.10 <sup>-3</sup> (à 25°C)	0,16	4,88	210j-5,2a	149	404
<b>B(a)A</b>	228,3	/	0,0057	6,61	102j-1,9a	255	435
<b>CHR</b>	228,3	0,1(à 25°C)	0,002	6,16	1-2,7a	158	448
<b>B(b)F</b>	252,3	0,05 (à 25°C)	0,0010	6,57	360j-1,7a	179	-
<b>B(k)F</b>	252,3	0,069(à25°C)	0,0008	6,8	2,5-5,9a	167	480
<b>B(a)P</b>	252,3	4,0.10 <sup>-12</sup>	0,0038	6,06	57j-1,5a	217	495
<b>D(ah)A</b>	278,3	4,8.10 <sup>-3</sup> (à 25°C)	0,0005	6,84	361j-2,6a	262	524
<b>B(ghi)P</b>	276,3	2,7.10 <sup>-2</sup> (à 20°C)	0,002	6,50	0,25a-1,8a	222	550
<b>IND</b>	276, 3	2,9.10 <sup>-2</sup>	0,0008	6,58	1,6-2a	163	530

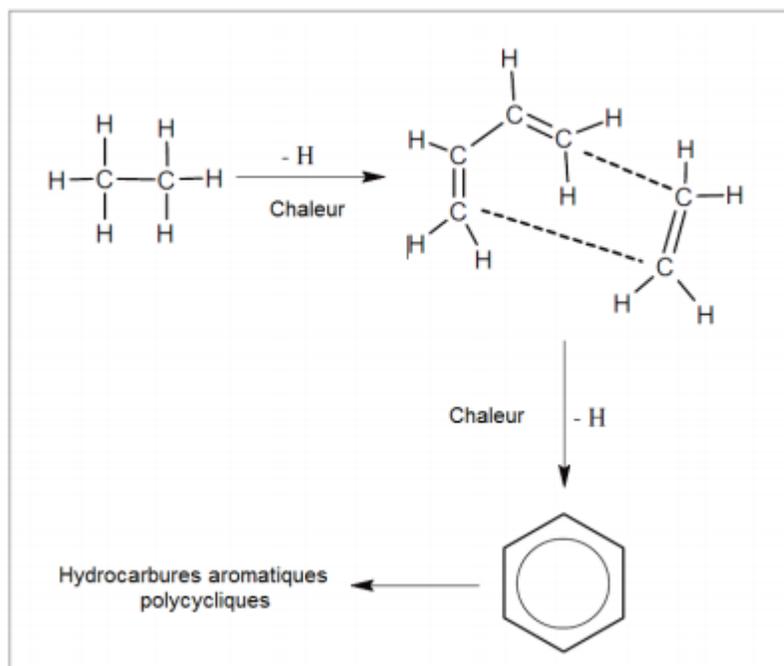
## II.2. Origine des HAP dans l'environnement

### II. 2.1. Mécanismes de formation des HAP

La majorité des HAP sont issus de combustibles fossiles ou de biomasse par réaction de pyrolyse ou de pyrosynthèse, dans des conditions pauvres en oxygène (Ravindra et al., 2008).

Les hydrocarbures saturés légers forment des HAP par pyrosynthèse. Pour des températures supérieures à 500 °C, les liaisons carbone-hydrogène et carbone-carbone sont rompues pour former des radicaux libres. Ces derniers se combinent à l'acétylène pour former une structure qui se condense ensuite en noyaux

aromatiques résistants à la dégradation thermique (Manahan, 1994). La Figure 2 illustre cette réaction à partir de l'éthane :



**Figure 2.** Pyrosynthèse de HAP à partir de l'éthane (D'après Ravindra et al., 2008)

Lors d'une combustion dans un moteur, le mécanisme prépondérant est la réaction radicalaire, favorisée par rapport aux condensations lentes et aux réactions ioniques du fait de la rapidité de la combustion (Haynes, 1991). L'addition de radicaux aux HAP légers formés au départ donne des HAP plus lourds par l'intermédiaire de HAP alkylés (Wiersum, 1996).

Les HAP produits lors de phénomènes de combustion dépendent du type de carburant, de la quantité d'oxygène et de la température de combustion (Lima et al., 2005).

Les HAP peuvent également être formés par pyrosynthèse à partir d'hydrocarbures cycliques (surtout insaturés) et par pyrolyse d'alcane lourds présents dans les carburants fossiles et la matière organique végétale (Ravindra et al., 2008). Enfin, les particules fines constituées par les imbrûlés des combustibles véhiculent également des HAP (Larsen et Baker, 2003 ; Mastral et al., 2003).

### II.2.2. Principales sources d'émission

Les HAP présents dans l'environnement sont produits lors de la formation de carburants fossiles (pétrogénèse) ou lors de phénomènes de combustion incomplète de matière organique, d'origine fossile ou non-fossile. Les composés respectivement formés sont appelés HAP pétrogéniques ou pyrogéniques (Tobiszewski et Namiesnik, 2012). Ces HAP peuvent provenir de sources naturelles lors de la combustion de la biomasse (feux de forêts), des éruptions volcaniques et de la diagenèse (formation des roches sédimentaires) (Wang et al., 2007). Cependant, l'urbanisation et l'industrialisation ont conduit à l'apparition de nombreuses sources anthropiques.

Certains HAP (naphtalène, acénaphène, acénaphylène, phénanthrène, pyrène) sont produits industriellement pour être utilisés dans la production de teintures, de plastiques, d'explosifs, de fibres et de pesticides ainsi que dans l'industrie pharmaceutique. Cependant, cette production est faible, contrôlée et ne conduit pas à une contamination environnementale (Hawley, 1987 ; Soleille et Brignon, 2006).

Les HAP sont principalement émis dans l'environnement via l'atmosphère. Les émissions anthropiques sont liées majoritairement à une production non-intentionnelle de HAP par l'industrie et par la combustion de combustibles fossiles et de biomasse (Wegener et al., 1992 ; Mastral et al., 2003). (Ravindra et al., 2008) répertorient l'ensemble de ces sources comme étant de type domestique, industriel, agricole et urbain.

Les émissions domestiques sont essentiellement dues au chauffage et varient selon la nature du combustible utilisé et des conditions de combustion (température, disponibilité de l'oxygène et humidité). De plus, il existe une grande variabilité géographique des émissions domestiques de HAP en raison des différences climatiques et du type de chauffage domestique (Ravindra et al., 2008). Le protocole d'Aarhus sur les POP (UNECE, 1998) indique que le chauffage domestique au bois et au charbon est la source fixe majeure d'émissions atmosphériques de HAP.

Les sources industrielles contribuent également à l'émission de HAP atmosphériques lors de la production d'aluminium (procédé de Söderberg), la production de coke et d'anodes, l'incinération des ordures ménagères, la

fabrication du ciment, par l'industrie de l'asphalte, du bitume et du goudron, par le craquage du pétrole et par la synthèse de crésote utilisé pour la préservation du bois (UNECE, 1998 ; Soleille et Brignon, 2006 ; Ravindra et al., 2008).

La source agricole la plus significative est la combustion des déchets organiques issus de la biomasse agricole (Ravindra et al., 2008).

Enfin, les échappements des véhicules automobiles et des poids lourds sont les principales sources de HAP en zone urbaine. Notons toutefois que ces émissions sont fonction du type de moteur, de la charge et de l'âge, du type de carburant et de sa qualité, de la présence de HAP dans le lubrifiant, de la combustion du lubrifiant et aussi du type de conduite. Le trafic routier est également source de HAP, par la combustion de carburants de type essence et diesel, mais également dans une moindre mesure lors de l'abrasion des pneus en caoutchouc et de l'asphalte des surfaces de route (Baek et al., 1991a ; Ravindra et al., 2008). Le protocole d'Aarhus indique que les émissions de POP par des sources mobiles sont essentiellement constituées de HAP particulaires émis par le trafic automobile, les véhicules à moteur diesel ayant une contribution plus importante que les véhicules à moteur essence (UNECE, 1998).

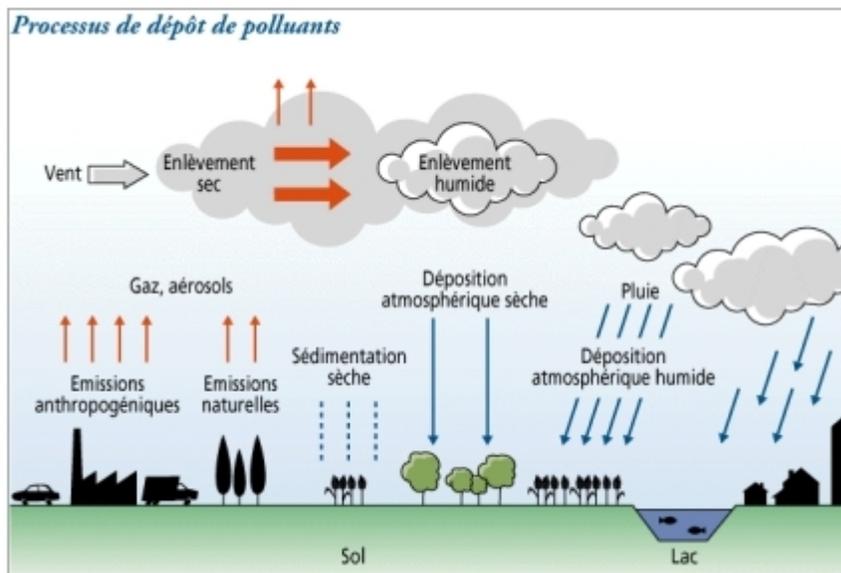
Certains HAP sont également émis directement dans les écosystèmes aquatiques. En effet, les HAP pétrogéniques sont parfois émis dans les eaux naturelles lors de fuites et de rejets d'huiles usagées, de marées noires, de dégazages et d'activités pétrolières (pertes lors du gisement et du raffinage). Les rejets d'effluents industriels, contenant des produits de pyrolyse (goudron de houille, crésote, brai et noir de fumée, huile anthracénique) ou bien issus du lavage des gaz de combustion ou du refroidissement des charbons lors de la production de coke, peuvent également être une source de contamination aquatique (Soleille et Brignon, 2006).

Les HAP ne sont généralement pas émis directement dans le sol et les sédiments. La contamination de ces compartiments résulte d'un transfert de l'atmosphère vers le sol (Mostert et al., 2010) et du compartiment aquatique vers les sédiments (Ghosh et Hawthorne, 2010).

### II.3. Transport et devenir dans l'environnement

Après émission dans l'atmosphère, les HAP sont dispersés et peuvent être transportés sur de longues distances par les mouvements de masse d'air. Les composés sont soumis à divers processus physico-chimiques : partition entre les phases atmosphériques (gazeuse et particulaire), distribution granulométrique des HAP particulaires et réactivité chimique/photochimique. Les polluants sont ensuite transférés à la surface terrestre (océans et continents) par les processus de dépôts secs ou humides (Figure 3). Le devenir des HAP lors de leur transport et les taux de retombée dépendent en grande partie de leurs caractéristiques, des conditions météorologiques ainsi que de la distribution granulométrique entre les fractions particulaires (Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000a).

Les HAP déposés sur le milieu continental peuvent atteindre le milieu marin par lessivage des sols, puis par les transports fluviaux. Dans le milieu aquatique, les HAP se trouvent sous forme dissoute, associés à la matière organique dissoute ou adsorbés sur les particules (ou colloïdes) en suspension. Les polluants sont ensuite transférés aux sédiments où ils sont principalement adsorbés sur les particules mais peuvent également être dissous dans l'eau interstitielle. Enfin, leur caractère lipophile leur permet d'être facilement absorbés puis accumulés ou transformés par les êtres vivants et ainsi être transférés dans les différents niveaux des chaînes trophiques jusqu'à l'homme (Le Corfec, 2011).



**Figure 3.** Processus de dépôts des polluants (Martin et Maystre, 1988)

## II.4.Toxicité des HAP

Le coefficient de partage octanol – eau ( $K_{ow}$ ) traduit la répartition d'une molécule d'un soluté entre la phase lipophile (octan-1-ol) et la phase hydrophile (eau). Ce coefficient donne une indication sur sa capacité à s'adsorber sur des surfaces hydrophobes, il est aussi un bon indicateur de la capacité des polluants à pénétrer les membranes biologiques et donc à s'accumuler dans les organismes vivants. Pour les HAP, le log  $K_{ow}$  varie de 3,4 à 6,8, ce qui indique un fort potentiel d'adsorption, de plus les HAP sont des molécules biologiquement actives qui une fois absorbées par les organismes, se prêtent à des réactions de transformation sous l'action d'enzymes conduisant à la formation d'époxydes et/ou de dérivés hydroxylés. Les métabolites ainsi formés peuvent avoir un effet toxique plus ou moins marqué en se liant à des molécules biologiques fondamentales telles que les protéines, l'ARN, l'ADN et peuvent provoquer des dysfonctionnements cellulaires (cancer). Outre leurs propriétés cancérigènes, les HAP présentent également un caractère mutagène dépendant de la structure chimique des métabolites formés. Ils peuvent aussi entraîner une diminution de la réponse du système immunitaire augmentant ainsi les risques d'infection (BATTAZ, 2009). Le benzo[a]pyrène est potentiellement le plus cancérigène. 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 [1 2 3c, d] pyrène.

Parmi les 16 HAP de l'US-EPA, six sont classés par le Centre International de Recherche sur le Cancer (IARC) comme des cancérigènes probables (groupe 2A: Benzo(a)pyrène, Benzo(a)anthracène, Dibenzo (a, h) anthracène) ou comme des cancérigènes possibles pour l'homme (groupe 2B : Benzo(b) fluoranthène, Benzo(k) fluoranthène, Indéno(c, d) pyrène). Les autres HAP de la liste ne sont pas classifiés (groupe 3) ou n'ont pas été évalués.

**Tableau 2.** Cancérogénicité des HAP (BATTAZ, 2009)

Nom	Classement UE	Classement CIRC/IARC	Classement US EPA
Naphtalène	nc	2B	C
Acénaphthylène	nc	/	D
Acénaphtène	nc	/	/
Fluorène	nc	3	D
Phénanthrène	nc	3	D
Anthracène	nc	3	D
Fluoranthrène	nc	3	D
Pyrène	nc	3	D
Benzo(a)anthracène	2	2A	B2
Chrycène	2	3	B2
Benzo(b)fluoranthrène	2	2B	B2
Benzo(k)fluoranthrène	nc	2B	B2
Benzo(a)pyrène	2	2A	B2
Dibenzo(a,h)anthracène	nc	2B	B2
Indeno(c,d)pyrène	2	2A	B2
Benzo(g,h,i)pérylène	nc	3	D

*nc: non cancérigène, 2:substances devant être assimilés à des substances mutagènes pour l'homme.*

*2A : probablement cancérigène pour l'homme ; 2B : peut être cancérigène pour l'homme ; 3 : ne peut être classé cancérigène.*

*B1 et B2 : cancérigène probable pour l'homme ; C : cancérigène possible pour l'homme ; D : inclassable.*

La toxicité des hydrocarbures HAP est plus importante que celle des hydrocarbures aliphatiques qui, une fois émis dans l'environnement, ils sont plus sensibles aux phénomènes d'altération et persistent donc moins dans le milieu.

La structure moléculaire de certains types de HAP les amène à être transformés dans l'organisme en composés extrêmement toxiques, appelés époxydes. Les époxydes réagissent très facilement avec l'ADN, ce qui peut entraîner des

mutations génétiques menant parfois au cancer. Certains HAP peuvent également affecter la reproduction ou le développement foetal. Ces effets des HAP ont été démontrés en expérimentation animale, mais le risque existe également pour l'homme. Le benzo(a)pyrène est particulièrement toxique sur ce plan, puisque ses effets cancérigènes sont prouvés pour l'homme et qu'on le considère aussi comme mutagène, tératogène et toxique pour le développement.

#### II.4. Règlements

L'environnement est considéré pollué lorsqu'il renferme des substances dont les teneurs sont telles qu'elles présentent des risques pour la santé humaine ou un danger pour les humains et les écosystèmes.

Ces dernières années, une avancée considérable a été constatée dans le monde entier dans le domaine de la réglementation des pollutions, particulièrement, celles dues aux hydrocarbures.

Ceci est dû essentiellement à l'émergence des préoccupations liées à l'environnement et au développement durable dans les différents pays. Par exemple, en Algérie, la loi relative à la protection de l'environnement (Loi 83-17) pose le principe que l'eau doit être protégée contre la pollution et la sur exploitation, et le Décret 93-160 du 10/07/1993 sur les rejets d'effluents liquides industriels, fixe la valeur maximale de 20 ppm pour la somme de concentrations des hydrocarbures dans les rejets, quand aux eaux destinées à la consommation humaine (eau potable) la concentration de la somme des hydrocarbures ne doit pas dépasser la valeur de 10ppm comme il est indiqué dans les normes établies par l'organisation mondiale de la santé (OMS).

Plus récemment, l'Algérie adopte la Loi 03 - 10 du 19 juillet 2003 relative à la Protection de l'environnement dans le cadre du Développement Durable .Cette loi vise à compléter les lois algériennes déjà en vigueur dans le domaine de l'environnement, lesquelles incitent à la protection des eaux souterraines. Elle fixe un objectif ambitieux de bon état de la qualité des eaux en Algérie au futur.

A l'heure actuelle, il n'existe pas en Algérie, des réglementations sur les teneurs en hydrocarbures des sols et des eaux souterraines.

***Remarque :***

Les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé imposent dans l'eau potable une teneur limite de 0,2 µg/l pour les 6 HAP de la liste présentée ci-dessus (fluoranthène, benzo(b) fluoranthène, benzo(k) fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo (ghi) pérylène, indéno (1, 2,3, c d) pyrène, avec une valeur limite pour le benzo(a)pyrène de 0,7 µg/l (WHO. Guidelines for drinking-water quality, third edition – Chemical fact Sheets, p429).

**II.5. Identification de différentes sources de HAP**

Les sources sont soit naturelles, soit anthropiques.

**II.5.1. Naturelles**

Les HAP sont présent à l'état naturel dans les combustibles fossiles tels que pétrole, gaz, charbon. Ils sont émis lors des incendies naturels, notamment les incendies de forêt.

Des HAP peuvent également être émis lors des éruptions volcaniques.

Certains peuvent être synthétisés de façon naturelle par les végétaux, les bactéries et les algues

**Tableau 3.** Récapitulatif des HAP émis par les différentes sources naturelles (Laurence Bourcereau)

Sources	HAP
Combustibles fossiles	Acénaphène, Anthracène (12g/kg de charbon), Benzo(a)pyrène, Benzo(k) fluoranthène, Chrysène, Dibenzo (a, h) anthracène, Fluorène, Indéno (1, 2,3-c, d) pyrène
Incendies	Acénaphène, Benzo(a)pyrène, Indéno (1, 2,3-c, d) pyrène
Eruptions Volcaniques	Acénaphène, Benzo(a)pyrène, Indéno (1, 2,3-c, d) pyrène
Synthèse naturelle	Benzo(a)pyrène (plantes, bactéries et algues), Indéno (1, 2,3-c, d) pyrène (feuilles d'arbres 26 à 234µg/kg, feuilles de tabac 18 à 38 µg/kg (HSDB, 2000), terreau 5µg/kg et fumier de cheval 50 µg/kg (Verschuere, 1996b))

### II.5.2. Anthropiques

Dans les sources anthropiques, ce sont les HAP provenant des combustions incomplètes qui dominent. Les combustions incomplètes comprennent les échappements des moteurs thermiques diesel et essence, les combustions de charbon, fioul, bois, et gaz (modes de chauffage résidentiels). Des HAP sont présents dans la fumée de cigarette. Certains sont émis de façon très anecdotique lors de la fabrication d'aliments fumés et/ou grillés.

Des HAP sont émis lors du raffinage du pétrole. Lors de l'incinération des ordures ménagères, des HAP sont émis. Ils pourront se retrouver alors concentrés dans les boues de station d'épuration par lessivage, à partir des revêtements routiers, goudron ou asphalte (qui en libèrent lors de leur fabrication, mais qui également en contiennent).

Il y aura également émission de HAP lors de la cokéfaction, gazéification, distillation du charbon.

Enfin des HAP sont contenus dans les huiles d'imprégnation servant au traitement du bois et les huiles moteurs usagées.

**Tableau 4.** Récapitulatif des HAP émis par les différentes sources anthropiques

(Laurence Bourcereau)

SOURCES	HAP concernés
Combustions incomplètes	Acénaphène, Anthracène (échappements d'automobiles (0,02 à 6,45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (OMS, 1998)), Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k) fluoranthène, Chrysène, Dibenzo (a, h) anthracène (quantité libérée dans l'atmosphère 8,3 $\mu\text{g}/\text{km}$ et de 0,33 $\mu\text{g}/\text{km}$ parcouru pour des automobiles munies et non munies d'un pot d'échappement catalytique (HSDB, 2001a)), Fluorène, Naphtalène, Phénanthrène, Pyrène
Raffinage du pétrole	Acénaphène, Anthracène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b) fluoranthène, Benzo(k) fluoranthène, Fluorène (2,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en France (OMS, 1998), Indéno [1, 2,3-c, d] pyrène
Incinérateurs	Anthracène, Chrysène, Fluoranthène, Indéno [1, 2,3-c, d] pyrène
Revêtements routiers	Anthracène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b) fluoranthène (10g/kg d'asphalte), Dibenzo (a, h) anthracène, Fluorène, Indéno [1, 2,3-c, d] pyrène (8g/kg de goudron), Pyrène
Charbon	Acénaphène, Anthracène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b) fluoranthène, Benzo(k) fluoranthène, Naphtalène
Huiles	Benzo(a)pyrène, Benzo(k) fluoranthène, Dibenzo (a, h) anthracène, Fluorène, Phénanthrène, Pyrène

## II.6. Evaluation environnementale du risque lié a l'exposition aux HAP

L'évaluation des risques pour la santé des salariés passe par la mesure des niveaux d'exposition à des agents toxiques après leur identification. Pour cela, deux approches complémentaires sont mises en place :

- La surveillance des atmosphères de travail ou de l'environnement dont le but est d'estimer l'exposition des sujets (dose externe) à partir des mesures de concentrations atmosphériques des substances chimiques. Cette mesure a surtout

un intérêt pour les substances dont la voie d'exposition majoritaire est la voie pulmonaire.

- La surveillance biologique de l'exposition qui repose sur la quantification de la substance elle-même ou de ses métabolites dans les différents milieux biologiques de l'individu (dose interne) (Adeline Tarantini 2009).

## II.7. Facteurs qui affectent les empreintes chimiques des hydrocarbures déversés dans l'environnement

Les empreintes chimiques des hydrocarbures déversés sont affectées par quatre principaux facteurs :

### II.7.1. Formation du pétrole brut

La composition chimique du pétrole brut est influencée par les caractéristiques géologiques de la source, l'historique thermique, la migration et les conditions du réservoir (Wang et Fingas, 2003). Le pétrole brut peut avoir des particularités comme :

- ✓ Des grandes différences dans la composition
- ✓ Les quantités relatives des composés paraffiniques, aromatiques et asphalténiques;
- ✓ Composition distincte de la masse et de l'intervalle d'ébullition
- ✓ n-alcane et isoprénoïdes (C17/pri, C18/phy et pri/phy)
- ✓ Le modèle des mélanges complexes indéterminés (UCM);
- ✓ Compositions détaillées distinctes
- ✓ HAP et HAP-soufre profils
- ✓ Le patron des biomarqueurs et leurs concentrations.

### II.7.2. Raffinage du pétrole

Le raffinage du pétrole génère également des changements chimiques dans la composition des hydrocarbures. Les procédés de raffinage regroupent entre autres, la distillation, l'alkylation, le reformage, le craquage et les mélanges.

Les produits issus du raffinage ont des empreintes chimiques différentes; celles-ci diffèrent selon l'essence, le diesel, le naphtha, le carburant d'aviation, le mazout lourd.

### II.7.3. Météorisation dans l'environnement

Lorsqu'un hydrocarbure est déversé dans l'environnement, il est exposé à plusieurs processus de météorisation. Des exemples de ces processus sont, entre autres, l'évaporation, la dispersion, l'émulsification, la dissolution, l'adsorption, l'agrégation, la photo-oxydation et la biodégradation

Tous les processus de météorisation influencent les empreintes chimiques des hydrocarbures déversés car elle entraîne des changements dans leurs propriétés physiques et chimiques. La météorisation peut être légère, modérée ou sévère.

### II.7.4. Mélange des hydrocarbures avec d'autres composés dans l'environnement

Dans le cas d'un déversement d'hydrocarbures pétroliers, son mélange avec d'autres hydrocarbures d'origine naturelle et son mélange avec ceux qui ont été déversés auparavant affectent également leur empreinte chimique (Wang et Stout, 2007).

#### **Remarque**

*À l'heure de déterminer la source ou l'impact d'un déversement pétrolier, il est important d'analyser, de comparer et de prendre en compte les quatre facteurs mentionnés au préalable (Angela Pulgarin, 2012).*

### II.8. Contaminations des animaux par les HAP

Il apparaît que les produits animaux que sont les produits laitiers et la viande non grillée/fumée sont relativement peu contaminés par rapports aux autres denrées alimentaires. Les graisses et les huiles végétales ou animales qui sont des matrices de stockage idéales pour les HAP à partir de 4 cycles, montrent logiquement un niveau de contamination assez important.

Le poisson à l'état frais est peu contaminé. Mais son niveau de contamination peut-être multiplié par environ 15 après son exposition à des procédés de conservation tels que la fumaison. Les mollusques bivalves, même à l'état cru,

atteignent des niveaux de contaminations identiques à ceux du poisson conservé (Abir Chahin, 2010).

## II.9. Toxicité des HAP sur l'homme et l'animal

La structure moléculaire de certains types de HAP les amène à être transformés dans l'organisme en composés extrêmement toxiques, appelés époxydes. Les époxydes réagissent très facilement avec l'ADN, ce qui peut entraîner des mutations génétiques menant parfois au cancer. Certains HAP peuvent également affecter la reproduction ou le développement fœtal. Ces effets des HAP ont été démontrés en expérimentation animale, mais le risque existe également pour l'homme. Le benzo(a)pyrène est particulièrement toxique sur ce plan, puisque ses effets cancérigènes sont prouvés pour l'homme et qu'on le considère aussi comme mutagène, tératogène et toxique pour le développement.

Toutefois, les données expérimentales disponibles chez l'animal ont montré que certains HAPs pouvaient induire spécifiquement de nombreux effets sur la santé tels que des effets systémiques (effets hépatiques, hématologiques, immunologiques et développement d'athérosclérose), des effets sur la reproduction ainsi que des effets génotoxiques et cancérigènes (OFSP, 2012).

## II.10. Influence des HAP sur les animaux

Les analyses effectuées montrent une contamination significativement supérieure de l'herbe en Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans des zones exposées à un important trafic autoroutier. L'utilisation de trois HAP marqués au <sup>14</sup>C (phénanthrène, pyrène et benzo[a]pyrène) a démontré un passage par voie alimentaire jusqu'au lait, soit des molécules parents, soit de leurs métabolites. L'essai réalisé avec des vaches en conditions de production standard, a permis d'estimer des coefficients de transfert de la ration hivernale au lait pour différents HAP. Dans ces deux expériences, le transfert semble décroître lorsque la lipophilicité des molécules augmente (C. FEIDT et al, 2002).

## Conclusion

Le degré de l'influence des HAP sur les animaux diffèrent d'un type à un autre. C'est pour cela nous voulons chercher quelle est l'animal le plus simple a étudié et a analysé pour vérifier la teneur des HAP ?

Les HAP à un effet cancérigène sur les poissons. C'est pour cela on va faire une étude sur un type spécifique de poisson.

## La faune aquatique

### Introduction

La vie aquatique est sensible aux variations des conditions du milieu; elle subit les effets de ces fluctuations même si celles-ci sont de courte durée.

#### 1. La pollution de la faune aquatique (les poissons)

La faune aquatique est omniprésente dans les plans d'eau. Elles sont indicatrices de la santé d'écosystème aquatique. Plusieurs phénomènes liés à une pollution de l'eau peuvent entraîner des effets néfastes sur les populations aquatiques ou créer des déséquilibres dans les communautés en favorisant des espèces nuisibles ou non désirables.

*Quelles transformations subissent ces composés une fois absorbé dans l'organisme?*

Une fois absorbé par l'organisme, le polluant peut subir des transformations biologiques appelées biotransformations. Ces biotransformations ont pour but de détoxifier les polluants. Elles fabriquent ainsi un métabolite (= produit de la biotransformation) moins toxique. Cependant, il peut arriver que ces biotransformations provoquent l'apparition de métabolites plus toxiques que le composé initial (ex : le HAP).

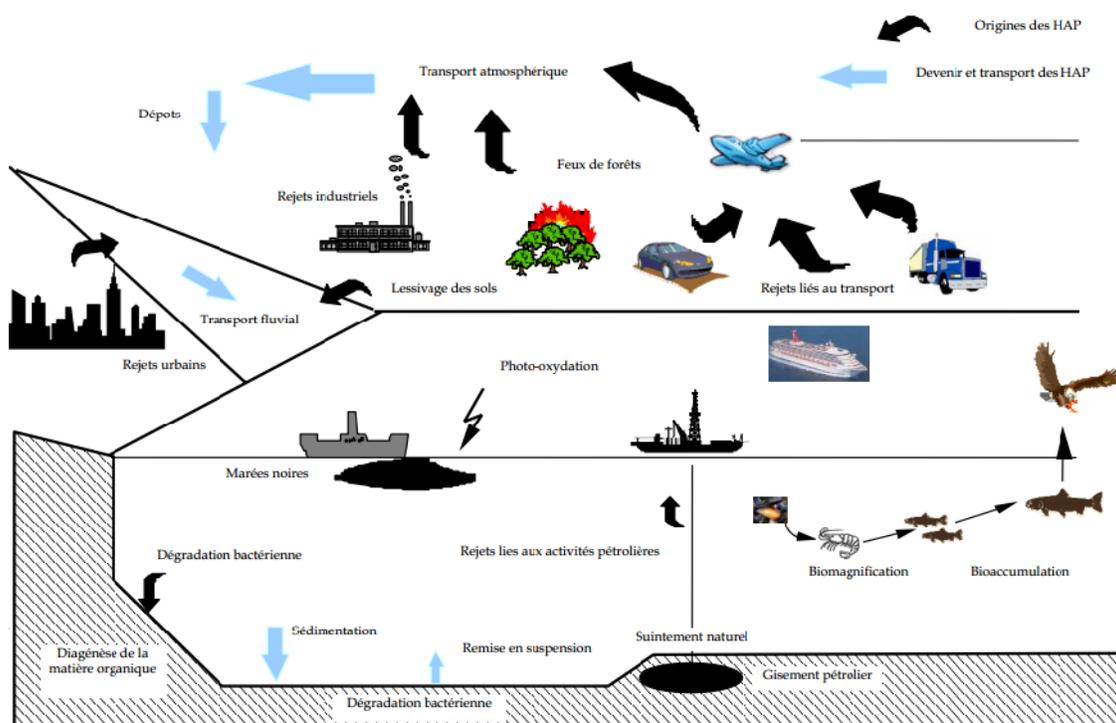
#### 2. Dégradation des HAP dans l'environnement aquatique

Les transformations chimiques comme l'hydrolyse, les réactions redox et les réactions d'élimination ne sont pas des voies de dégradation dominantes des HAP dans les systèmes aquatiques peu profonds (Abrajano et al. 2003). De par leur

aromaticité et leurs liaisons chimiques conjuguées, les HAP peuvent être sujets à la photo-dégradation dans l'atmosphère et dans la zone photique de la colonne d'eau (Abrajano et al. 2003). Par ailleurs, la biodégradation est peut-être le mécanisme de réaction le plus important pour la dégradation des HAP dans les environnements aquatiques.

## Remarque

La connaissance des phénomènes de métabolisation et de détoxification chez les organismes marins est essentielle à la compréhension des effets toxiques et à leur prédiction. Dans le cas d'une pollution, il est nécessaire de distinguer les fractions de contaminant auxquelles les organismes sont exposés (biodisponibilité) et les fractions accumulées par ces mêmes organismes (bioaccumulation).



**Figure 4.** les HAP en milieu aquatique (Schiewe et al., 1987).

### 3. Biodisponibilité des HAP chez les poissons

La biodisponibilité d'un contaminant pour un organisme est définie comme la fraction du contaminant présent dans un (ou des) compartiment(s) de l'environnement et qui est susceptible de subir des modifications liées à des

processus physiques, chimiques et/ou biologiques (Malins, et al 2006, Jonsson ,et al 2004)

En général, on observe une partition du contaminant entre les 4 phases du milieu aquatique: la phase sédimentaire, particulaire, dissoute et le biota. Les sédiments jouent un rôle majeur dans la biodisponibilité des HAP dans l'environnement aquatique. En effet, ils agissent comme des puits mais aussi comme des sources permanentes de contamination aux HAP à cause des phénomènes de resuspension et de bioturbation (Marie Le Dû-Lacoste, 2008).

#### 4. Processus de bioaccumulation des HAP chez les poissons

Le terme bioaccumulation désigne la capacité des organismes à concentrer et à accumuler des substances chimiques à des concentrations bien supérieures à celles où ces substances se trouvent présentes dans l'eau qui les environne.

La bioaccumulation des HAP chez les organismes aquatiques est liée à leur niveau d'évolution. Elle dépend en effet de leurs capacités métaboliques à dégrader, par l'intermédiaire de leurs systèmes enzymatiques, les molécules complexes dont les HAP font partie. Les invertébrés aquatiques, notamment le phytoplancton, le zooplancton, les bivalves et les gastéropodes, ont des capacités de métabolisation moindres et accumulent ainsi les HAP de façon plus importante (BCF plus élevés) que les vertébrés et en particulier les poissons qui ont des capacités de métabolisation élevées.

Pour les HAP, cette bioaccumulation, chez les organismes vertébrés supérieurs, est très minoritaire en comparaison aux phénomènes de biotransformation (Buhler, D. R. and Williams, D. E. 1989 ; Stegeman, J. J. and Lech, J. J. 1991 ; van der Oost, R., Beyer, J., and Vermeulen, N. P. E. 2003). Néanmoins, différents processus d'accumulation peuvent être distingués :

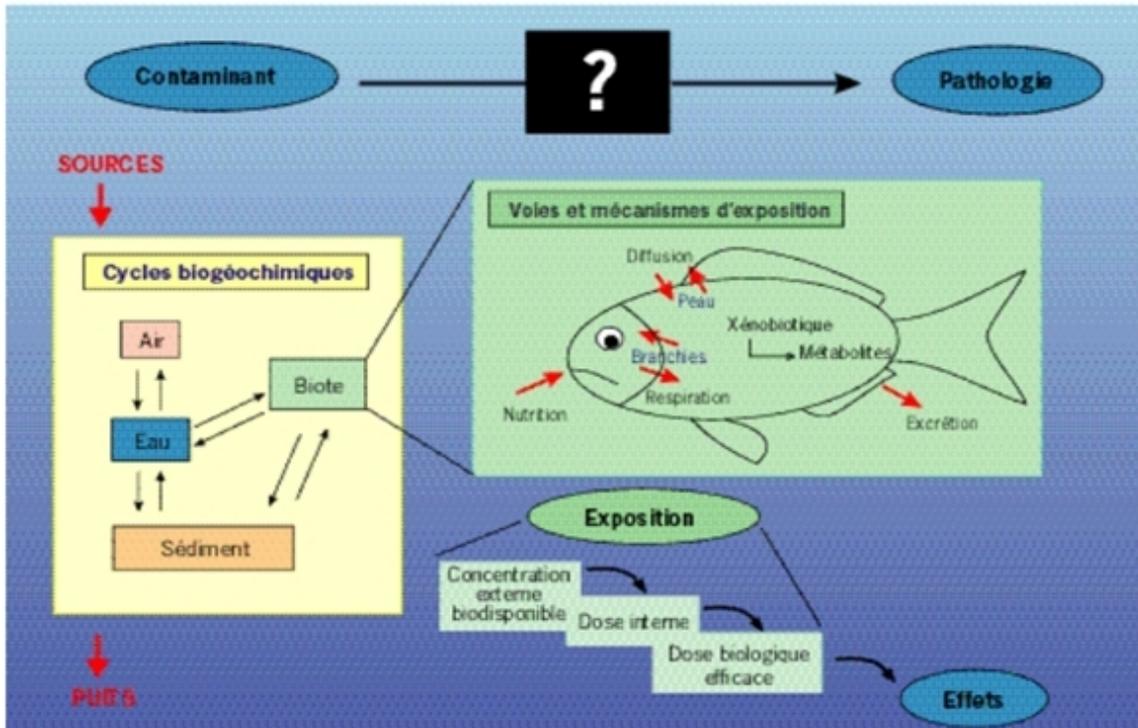
##### À partir du sédiment

Dans le cas des contaminations en HAP, les particules les plus fines sont les plus enrichies en HAP de haut poids moléculaire. Par conséquent, les organismes proches du fond, où les sédiments peuvent être remis en suspension, et ceux situés dans une colonne d'eau ayant une turbidité élevée seront exposés à un milieu

enrichi en HAP de plus haut poids moléculaire et en HAP les moins solubles (Marie Le Dû-Lacoste, 2008).

### À partir de l'eau ou bioconcentration

La bioconcentration signifie l'accumulation par les organismes aquatiques de substances à une concentration supérieure à celle mesurée dans l'eau. Il dépend de la nature des contaminants et particulièrement de leur caractère hydrophobe.



**Figure 5.** bioaccumulation des hydrocarbures aromatiques polycyclique (Jacek T ronzynski, Catherine Munsch, Karine Moisan).

## 5. Biotransformation et toxicité de HAP dans le milieu aquatique

Les HAP sont considérés comme des contaminants importants de l'environnement du fait de leur ubiquité. Ainsi en 1976, l'US-EPA a classé seize d'entre eux comme contaminants prioritaires en raison de leur abondance dans l'environnement et/ou de leur toxicité. Aussi l'IARC a également donné une liste de HAP classés comme cancérogènes.

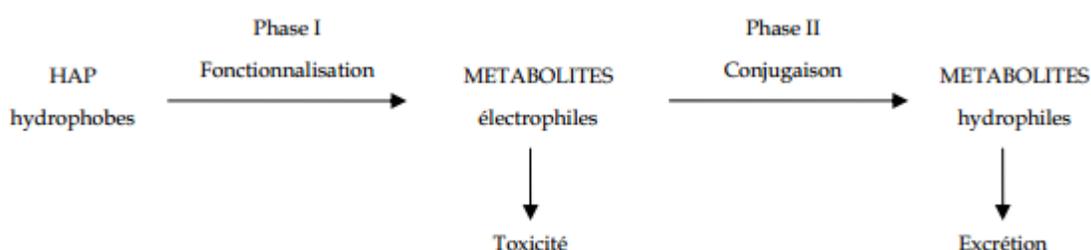
De nombreuses études ont montré que des organismes aquatiques marins collectés dans des zones fortement polluées aux HAP ne présentaient que de faibles teneurs en contaminants alors qu'une forte corrélation entre le degré de

contamination du milieu et la présence de lésions hépatiques, notamment de nature cancéreuse, a été démontrée.

Les phénomènes de biotransformation ont lieu chez les organismes aquatiques exposés et d'autre part, que ces HAP ont une faible toxicité aiguë mais une forte toxicité chronique. Le devenir de ces HAP dans les organismes aquatiques, notamment chez les poissons, et afin de mieux connaître les mécanismes de transformation et de toxicité de ces composés.

### **Les mécanismes de biotransformation des HAP chez les poissons**

La métabolisation des HAP s'effectue en deux phases qui sont la fonctionnalisation (phase I) et la conjugaison (phase II) (Figure 6).



**Figure 6.** Schéma général de biotransformation des HAP (Marie Le Dû-Lacoste, 2008)

#### **Phase de fonctionnalisation**

La phase I du processus de biotransformation est appelée phase de fonctionnalisation et a pour but de former des métabolites électrophiles plus enclins que les composés parents à se lier à des groupements hydrophiles lors de la phase II.

#### **Phase de conjugaison**

La majeure partie des métabolites issus de la phase de fonctionnalisation est ensuite prise en charge par les enzymes dites de phase II (George, 1994). Cette phase consiste en la liaison des molécules oxydées avec des groupements hydrophiles dans le but de favoriser leur excrétion (Mulder et al. 1990; Vermeulen et al., 1992; Commandeur et al., 1995). Ces molécules hydrophiles peuvent être l'acide glucuronique, l'acide sulfurique, le glutathion, des acides aminés (Dutton et Montgomery, 1958; Huang et Collins, 1962; Chasseaud, 1979; Lech et Vodcnik, 1985; Foureman, 1989; James et Boyle, 1998). Cette étape, comme la première, peut se dérouler au niveau du cytosol, des microsomes ou des

mitochondries des cellules. Des réactions enzymatiques de O-méthylation (Scheline, 1962) et d'acétylation (Litchfield, 1939; Huang et Collins, 1962) peuvent également avoir lieu.

Les différentes études de la métabolisation des HAP chez les poissons, ont montré une forte accumulation de métabolites dans la vésicule biliaire. Viennent ensuite le foie, principal organe de biotransformation, puis la peau et d'autres organes comme les branchies, les gonades, les reins, les intestins, la vessie, le cerveau, le sang et la rate avec des ordres variables selon les études.

En effet, une fois absorbés, les HAP sont principalement acheminés jusqu'au foie (pour les poissons) où ils se fixent sur les membranes des cellules en raison de leur hydrophobicité. Ces cellules hépatiques vont ensuite mettre en œuvre les processus de biotransformation afin de pouvoir excréter les HAP sous forme de métabolites via les reins et la vessie (urine) ou, majoritairement, via la vésicule biliaire puis les intestins (excréments).

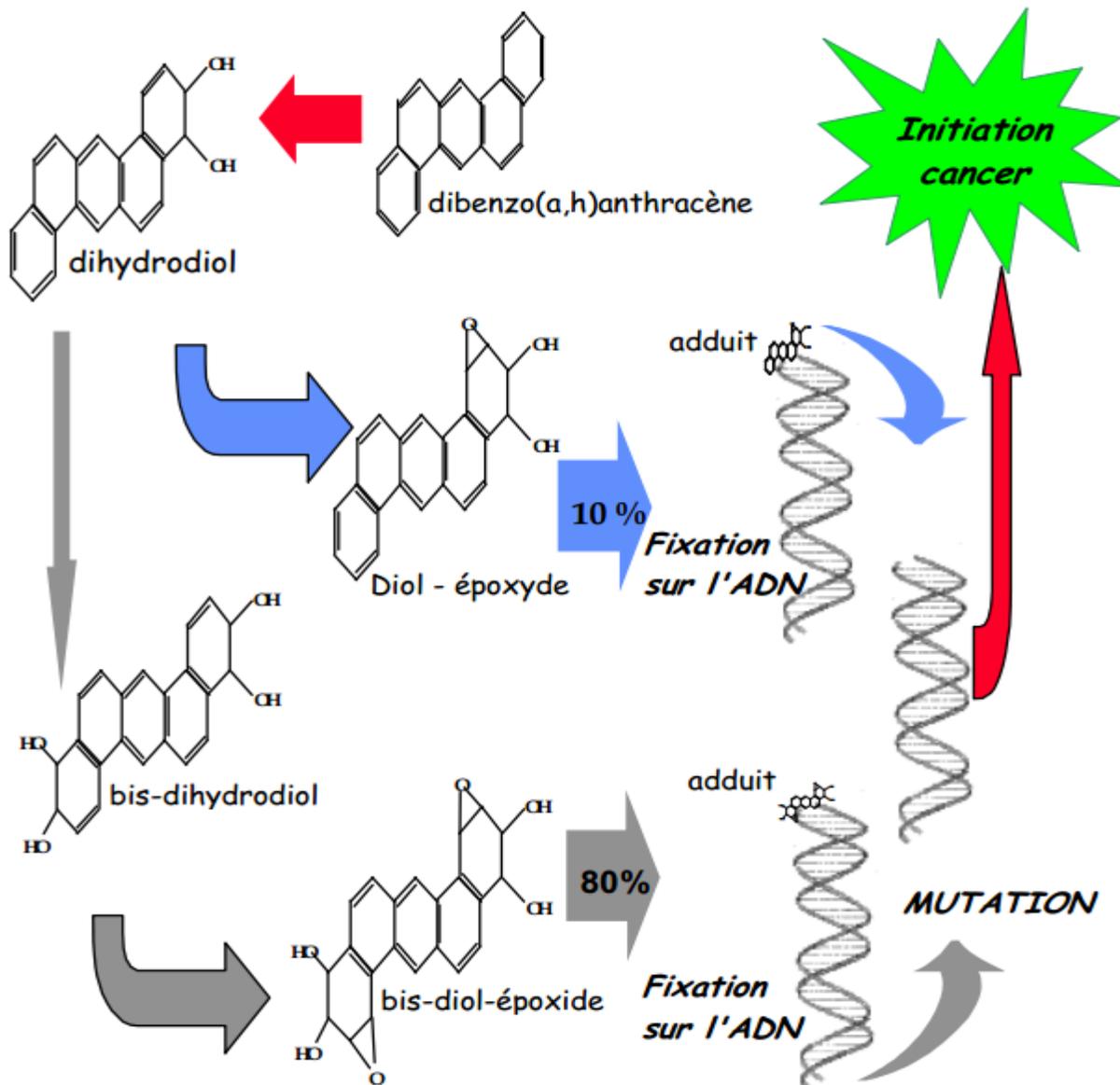
## 6. Toxicité des HAP chez les organismes aquatique

La toxicité est la capacité inhérente à une substance de produire des effets délétères sur un organisme. Les HAP n'ont pas tous les mêmes propriétés toxiques ni les mêmes effets toxiques. De nombreuses études ont évalué les toxicités aiguë et chronique des HAP sur différents organismes aquatiques. Le Benzo(a)pyrène est le HAP le plus étudié en raison des importantes propriétés toxiques de ses métabolites. La génotoxicité, la cancérogénicité, l'effet sur la reproduction et le développement (Rice, et al 2000; Johnson, et al 1993; Arkoosh, et al 1996; Stein, et al 1989; Casillas, et al 1991) et l'immunotoxicité des HAP (Reynaud, S. and Deschaux, P. 2006) ont été principalement mis en évidence à des degrés divers selon les HAP.

### 6.1. Mécanismes de génotoxicité et de cancérogénicité

L'exposition des organismes aquatiques aux HAP peut entraîner une interaction de ces polluants par le biais de leurs métabolites avec l'ensemble des constituants de l'organisme. Cette perspective revêt un aspect particulièrement critique pour l'ADN, compte tenu du rôle clé de cette macromolécule dans l'expression et la transmission de l'information génétique. Ainsi, la mesure des modifications

induites sur l'ADN par les HAP peut être reliée au niveau d'exposition d'un vertébré aquatique à un polluant génotoxique (Wang, X, et al, 2006). Ces altérations de l'ADN induites par les HAP après biotransformation peuvent être utilisées comme biomarqueurs de génotoxicité (Lyons, B. P, et al, 1999).

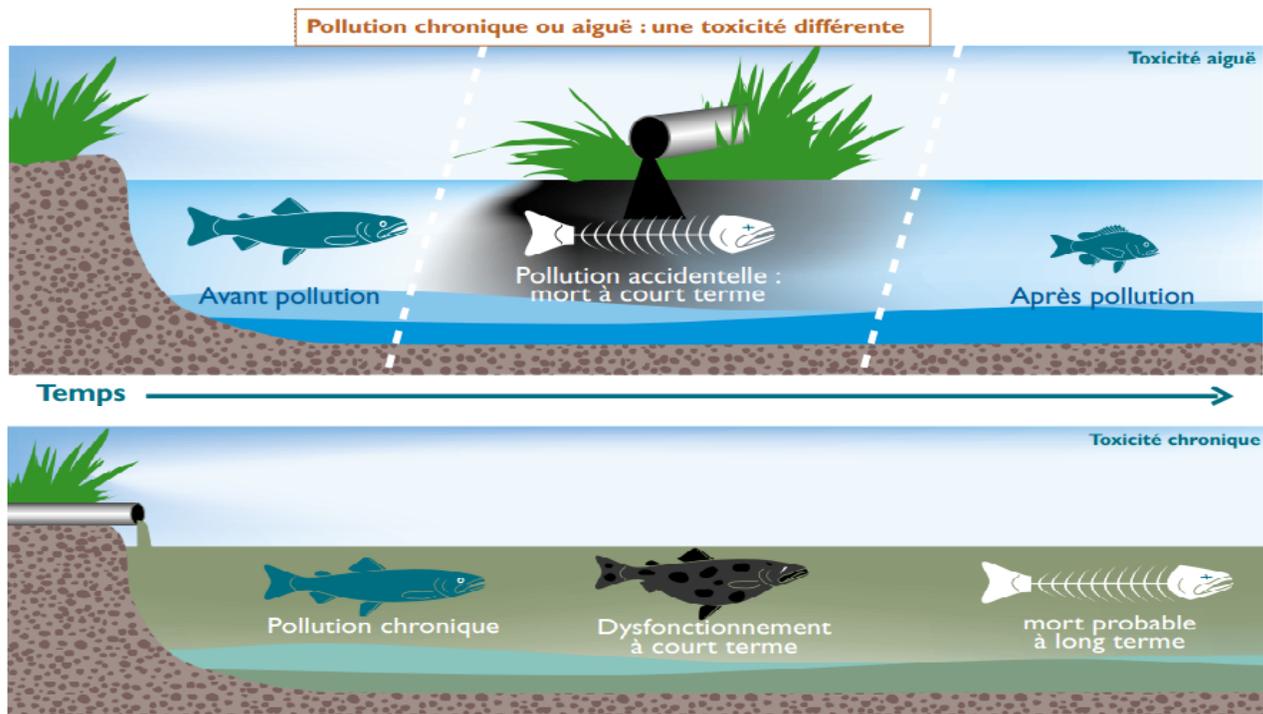


**Figure 7.** Activation métabolique des HAP en agent mutagène (Lecoq, 1993)

## 6.2. Données toxicologiques

Des tests en laboratoire ont été réalisés afin d'évaluer la toxicité aiguë et chronique des HAP sur les organismes aquatiques. La toxicité dépend de plusieurs facteurs environnementaux (température, lumière) mais aussi de paramètres propres à l'organisme (espèce, stade de développement, voie de contamination)

(Marie Le Dû-Lacoste, 2008). Ainsi il a été observé une toxicité plus importante des HAP pour les organismes à leurs premiers stades de développement et en présence de lumière (IPCS, 1998).



**Figure 8.** Représente la pollution chronique et aiguë (Ferrari, 2011)

### 6.3. Données écotoxicologiques

Les sédiments marins et estuariens sont un réservoir pour de nombreux polluants, et particulièrement pour les HAP hydrophobes. L'impact des contaminants sédimentaires sur les organismes aquatiques est aujourd'hui bien connu.

La toxicité potentielle de ces sédiments est évaluée à l'aide de bioessais et d'études sur la biodisponibilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Il est recommandé d'utiliser plusieurs tests biologiques faisant appel à plusieurs organismes (bactéries, algues bivalves, amphipodes, polychètes, poissons). Ceci permet de prendre en compte la différence de sensibilité des espèces vis à vis des différents contaminants et d'évaluer l'impact des sédiments sur des organismes occupant différents niveaux des chaînes trophiques (Marie Le Dû-Lacoste, 2008).

## Conclusion

Il faut faire une analyse complète sur un model de poisson qu'on a choisi pour être sûr que les HAP ont un effet toxique sur les poissons.

## Échantillonnage et méthode d'analyse

### Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons successivement les différents produits et réactifs utilisés au cours de notre étude, et les différentes méthodes de traitement des échantillons, et nous donnons un rappel bibliographique sur les principes fondamentaux des méthodes analytiques mises en œuvre pour étudier l'effet cancérigène des HAP dans la faune aquatique (les poissons).

### 1. Plan d'échantillonnage

#### Ports de pêche en Algérie

La côte algérienne est divisée en quatorze wilayas maritimes. Chaque wilaya renferme un certain nombre de ports, d'abris de pêche et de plages d'échouage.

Les principaux sites de débarquements sont des ports et sont en nombre de treize (13), en particulier le port de Alger est mixte pêche + plaisance, Annaba et Mostaganem pêche + commerce et le port de Ghazaouet est mixte pêche + marchandise.

#### Port De Ghazaouet

Le port de Ghazaouet est un port mixte (commerce et pêche). Géographiquement, il est situé dans la wilaya maritime de Tlemcen. , il est caractérisé par une surface pleine très importante avec 73 cases de pêcheur.

C'est le port le plus important dans la région d'Ouest en matière de capacité d'accueil.

## 1.1. Prélèvement

On a acheté le poisson le temps de sa sorti du port.

### **Le modèle d'étude: le Chinchard (Sévèreau)**

**Nom (s) courant (s):** chinchard commun, sévèreau (Méditerranée), carringue (Nord), carangue (Normandie), coustut (Aquitaine), saurel (Méditerranée).

**Nom scientifique:** *Trachurus trachurus* (Linné, 1758)

**Forme:** Le chinchard a un corps fusiforme et comprimé latéralement a des cutelles osseuses (petits piquants) de chaque côté de la queue, qui écorchent les mains lorsqu'on les attrape (ce n'est pas dangereux). Ses yeux sont de grande taille. Le dos du sevèreau est grisâtre assez foncé avec des reflets bleu vert, des flancs et un ventre blanc nacré.

**Taille légale:** 15 cm

### **Mailles biologiques**

La maille biologique, c'est-à-dire la taille à laquelle 100 % des chinchards se sont reproduits est de 30 cm pour la Manche, l'Atlantique et la mer du Nord et de 23 cm pour la Méditerranée.



**Chinchard**  
*Trachurus trachurus*

**Figure 9.** Représente le chinchard commun

## **Mode de vie:**

Le chinchard est un prédateur très actif qui se tient entre le fond et la surface où il monte pour chasser notamment en première partie de nuit, sa principale période d'activité, ainsi qu'au coucher du soleil.

**Période de reproduction:** de juin à septembre

## **Habitats:**

Poisson grégaire pélagique chassant près de la surface, souvent mélangé aux maquereaux; des bancs de gros spécimens (20-40cm) se rassemblent dans une profondeur de 20 à 40m, jusqu'à 100 mètres et plus. Durant la journée, les périodes actives et inactives s'alternent. Les Carangidés sont placés parmi les grands prédateurs et la voracité du Chinchard est comparable à celle du Maquereau. Les bancs se tiennent entre deux eaux et se déplacent verticalement jusqu'à aller chasser en surface. Sur des fonds sablo-gravillonneux ou rocheux.

## **Pêcher le chinchard :**

Le chinchard se capture par tous les temps, avec tous types de leurres et d'appâts pourvus qu'ils ne soient pas trop gros. C'est un merveilleux poisson pour apprendre à pêcher aux jeunes enfants.

### **1.2. Transport**

Les échantillons de matière biologique doivent être transportés dans des récipients fermés, à une température se situant entre 5°C et 10°C (Commission OSPAR ; 2009).

On suit le même protocole qu'on a déjà cité telle que, on a mis les poissons dans une glacière pleine de glace pour diminuer la température environ de 0°C.

### **1.3. Mode de stockage avant l'analyse (conservation)**

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de verre ambré. Placer une feuille d'aluminium sur le goulot afin d'empêcher tout contact entre

l'échantillon et le bouchon de plastique. Si les contenants de verre ne sont pas ambrés, recouvrir les contenants de papier d'aluminium. Cette précaution est de mise étant donné la photosensibilité de certains HAP (Québec, 2011).

Le temps de sortie des poissons de la glacière on va envelopper les échantillons avec du papier aluminium pour éviter l'adsorption des HAP sur le matériau du récipient, et aussi pour éviter les exposer à la lumière du soleil directe ou à une autre lumière forte lors du stockage des échantillons et pendant toutes les étapes de la préparation des échantillons. Et stocker au réfrigérateur à température égale 4°C.

## 2. Produits et matériaux utilisés

### **Les produits et Les solvants**

Les solvants et les produits sont conservés à température ambiante. (Toutes les informations concernant les propriétés des solvants sont dans la fiche MSDS)

#### **Pour les produits :**

**Sulfate de sodium anhydre** pour analyses chauffé à 600°C pendant 6 heures

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

Chauffer l'alumine basique pendant huit heures à 150 °C. Laisser refroidir dans un dessiccateur.

Peser 11 g d'eau distillé pour 89 g d'alumine activée. Agiter jusqu'à dispersion de tous les agrégats en flacon hermétique et laisser reposer l'alumine désactiver au moins 16 heures avant l'emploi. Utiliser pendant maximum 15 jours.

#### **Activation et désactivation de la silice**

Laver la silice avec le mélange du méthanol/dichlorométhane (de proportion 50/50).

Éliminer le solvant surnageant. On laisse la silice avec le mélange sous la haute pendant 20 minute.

La silice entrée dans l'étuve à T=135°C pendant six heure. Laisser refroidir dans un dessiccateur.

Lorsque T de silice devient environ de 50°C on ajoutant 5% d'eau distillée. Utilisant pendant une semaine.

### **Décontamination du coton**

On prend une quantité de coton ; on le rince avec l'acétone.

On élimine le solvant surnageant. On entre le coton dans l'étuve à T=100°C jusqu'à l'obtention d'un coton sèche.

#### ***Remarque***

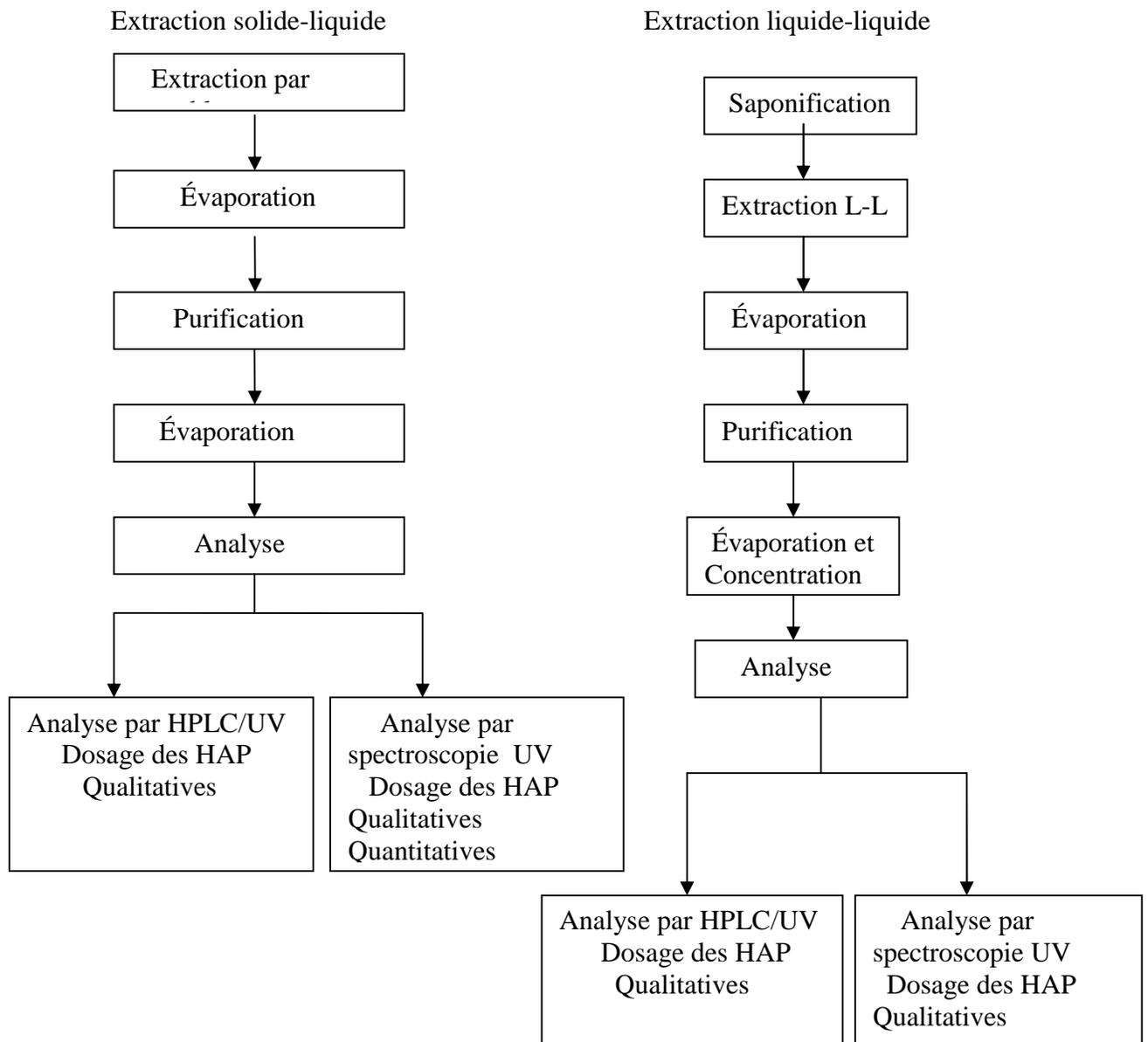
On a conservée tout les produits désactivé et le coton décontaminer dans le dessiccateur.

### **3. Préparation de matériels**

- Tout le matériel utilisé (verreries, pinces, coton, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etc.) doit préalablement être décontaminé avec le ou les solvants appropriés.
- Afin de minimiser l'exposition à la lumière, toute la verrerie utilisée pour l'extraction et la conservation des échantillons et les extraits de HAP est ambrée et enveloppée avec du papier d'aluminium.

### **4. Méthode du Dosage des HAP**

Le protocole du dosage des HAP dans les tissus biologiques se base essentiellement sur trois étapes: l'extraction, la purification et la quantification (Mzoughi. N, et al, 2002, Porte C, et al 2002)



**Figure 10.** Plan des expériences réalisées et des techniques analytiques employées

#### 4.1. L'extraction

L'extraction des HAP se fait au soxhlet, appareil permettant l'extraction d'une phase solide avec un solvant liquide, ou par extraction liquide-liquide, ou par ultrasonication en utilisant un mélange de solvants organiques.

Pour notre extraction; on va travailler avec deux méthodes comparatives: l'extracteur de soxhlet et saponification+extraction liquide -liquide.

#### 4.1. a. Extraction au Soxhlet

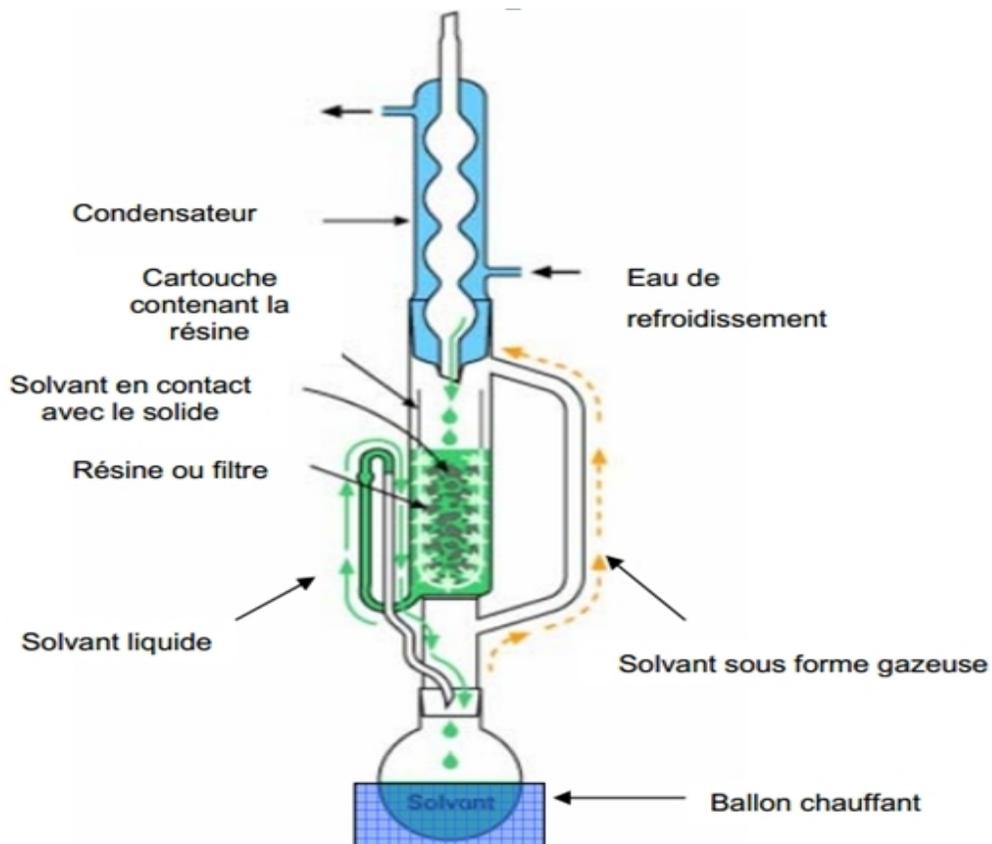
Par soxhlet, suivant les solvants utilisés et la composition du mélange polaire et non polaire l'extraction de certains HAP peut être favorisée.

L'étape d'extraction reste le point critique dans une analyse quantitative, car qu'elle que soit la technique d'extraction utilisée, le rendement n'atteint pas 100% (La Directive 96/62/Ce).

##### **Principe:**

Il s'agit d'une extraction solide-liquide. Le corps de l'extracteur (Soxhlet), contenant une cartouche remplie de résine ou d'un filtre solide, est fixé sur un réservoir de solvant (ballon).

Le solvant est vaporisé puis condensé, et reste en contact avec le solide. La solution est soutirée périodiquement par l'amorçage d'un siphon. La solution du ballon s'enrichit petit à petit en soluté et le solide est toujours mis en contact avec du solvant fraîchement distillé (Figure.11). A la fin de l'extraction, l'essentiel des molécules à analyser est transféré dans l'extract.



**Figure 11.** Schéma d'un extracteur de soxhlet (Anne SCHEYER, 2004).

## **Mode opératoire :**

- Peser précisément environ 10 g de chair de poisson dans un bécher de 150 ml. Ajouter environ 10 g de  $MgSO_4$  désactivée. Mélanger jusqu'à l'obtention d'un matériel sec et laisser reposer environ 15 minutes à la température ambiante.
- Transférer tout l'échantillon ainsi traité dans un coton décontaminé ou lieu d'une cartouche pré-décontaminée pour extracteur
- Ajouter 600 ml de dichlorométhane dans un ballon à fond plat de 1000 ml et effectuer le montage de l'extracteur Soxhlet de colonne de 500 ml.
- Chauffer jusqu'à l'obtention d'un rythme d'environ 2cycles/heure pendant huit heures.
- Laisser refroidir et transférer dans le ballon tout le dichlorométhane contenu dans le siphon ainsi que celui restant dans la cartouche. Retirer le coton et bien rincer le siphon avec 10 ml de dichlorométhane. Récupérer ce rinçage dans le ballon.

## **Evaporation**

L'évaporation réalisée à l'aide d'un évaporateur rotatif, on évapore notre extrait à une température de bain marie ne dépassant pas  $40^{\circ}C$  jusqu'à l'obtention de 2 ml on ajoute 20 ml de n-hexane et évaporer une deuxième fois telle que le volume d'extrait=2ml environ.

## **Purification d'extrait**

### **1. Préparation de la colonne de purification**

- Préparer le mélange gel de silice désactivée /oxyde d'aluminium désactivée en mélangeant ces deux adsorbants dans des proportions 2 : 1 P/P.
- Placer une petite quantité de coton décontaminer (Cartouches pour l'extracteur à plaque chauffante (de type « Soxhlet »)) à la base d'une colonne de purification (burette) d'environ 50 cm de hauteur et 1 cm de diamètre.
- Peser 6 g du mélange gel de silice/oxyde d'aluminium dans un bécher, et remplir la burette avec ce mélange.
- Ajouter l'équivalent de 1 cm  $Na_2SO_4$  désactivée dans la colonne.

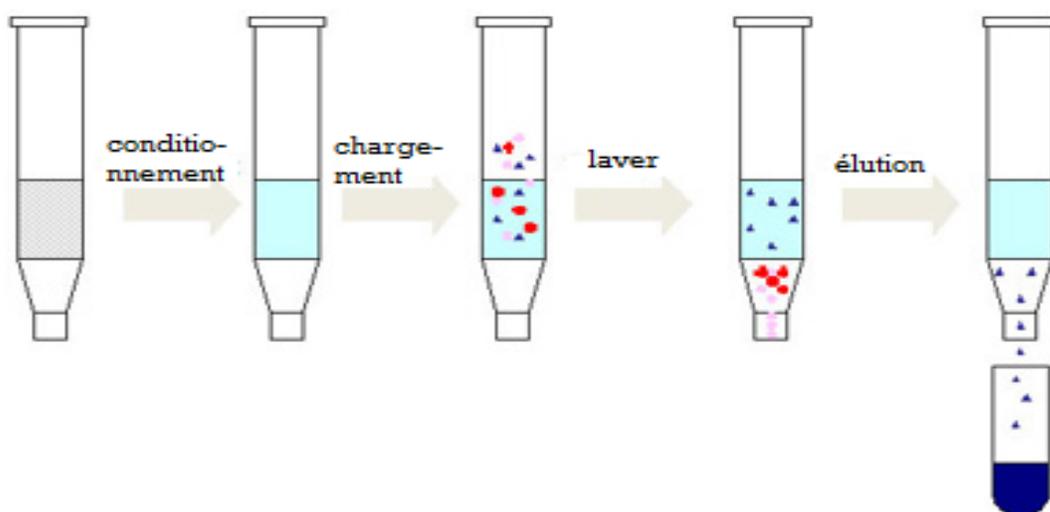
– Verser environ de 20 ml de n-hexane et ouvrir le robinet jusqu'à l'obtention de 0,5 ml de n-hexane sur la surface de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (c.-à-d. laisser écouler le n-hexane tout en évitant que le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ne vienne à sec).

## 2. Purification Pour les matières liquides organiques :

–Placer l'extrait d'environ 2 ml , à la surface de la colonne de purification.

## 3. Éluion

–Faire l'éluion avec 7\*10 ml de dichlorométhane, ouvrir le robinet et laisser la colonne s'égoutter complètement. Conserver cette fraction contenant les HAP et poursuivre l'analyse.



**Figure 12.** les étapes de la purification

### Évaporation finale des extraits purifiés

– Évaporer cette dernière fraction jusqu'à un volume approximatif de 2 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif dont la température du bain ne dépasse pas 40 °C.

– récupérer l'extrait dans un flacon en verre ambré et le fermer avec du papier aluminium.

–conserver l'extrait a  $T=4^{\circ}\text{C}$ .

### 4.1.b. Extraction liquide-Liquide

Une extraction liquide-liquide est effectuée dans le cas de matrices biologiques particulièrement riches en lipides (Baumard et al., 1997b) après avoir réalisé une saponification.

### Saponification :

Dans le cas de matrices biologiques particulièrement riches en lipides, une saponification est parfois nécessaire afin d'éliminer des interférents (Baumard et al., 1998a).

Cette digestion se fait par chauffage à reflux d'un mélange constitué de l'échantillon auquel il est ajouté a une solution d'hydroxyde de potassium (2N) éthanolique (60 ml) pendant 4 h. Cette étape est suivie d'une extraction liquide-liquide.

Après saponification, l'échantillon est transféré dans une ampoule à décanter afin de réaliser une extraction liquide-liquide à l'aide de n-pentane (3\*30 ml). On neutralise ensuite l'extrait organique par l'ajout d'eau distillé (40 ml) dans l'ampoule à décanter de 250 ml, telle qu'il est filtrait le mélange et faire agiter.

On Laisse l'extrait a décanté pendant une nuit.

On récupère la phase organique qui est décantée. Sécher les traces d'eau contenues dont l'extrait obtenu est éliminée par filtration sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  désactivée utilisant un Buchner sous vide.

### Concentration :

Les extraits organiques obtenus sont ensuite concentrés à l'évaporateur rotatif et a l'aide d'un concentrateur jusqu'à l'obtention d'1 ml d'extrait.

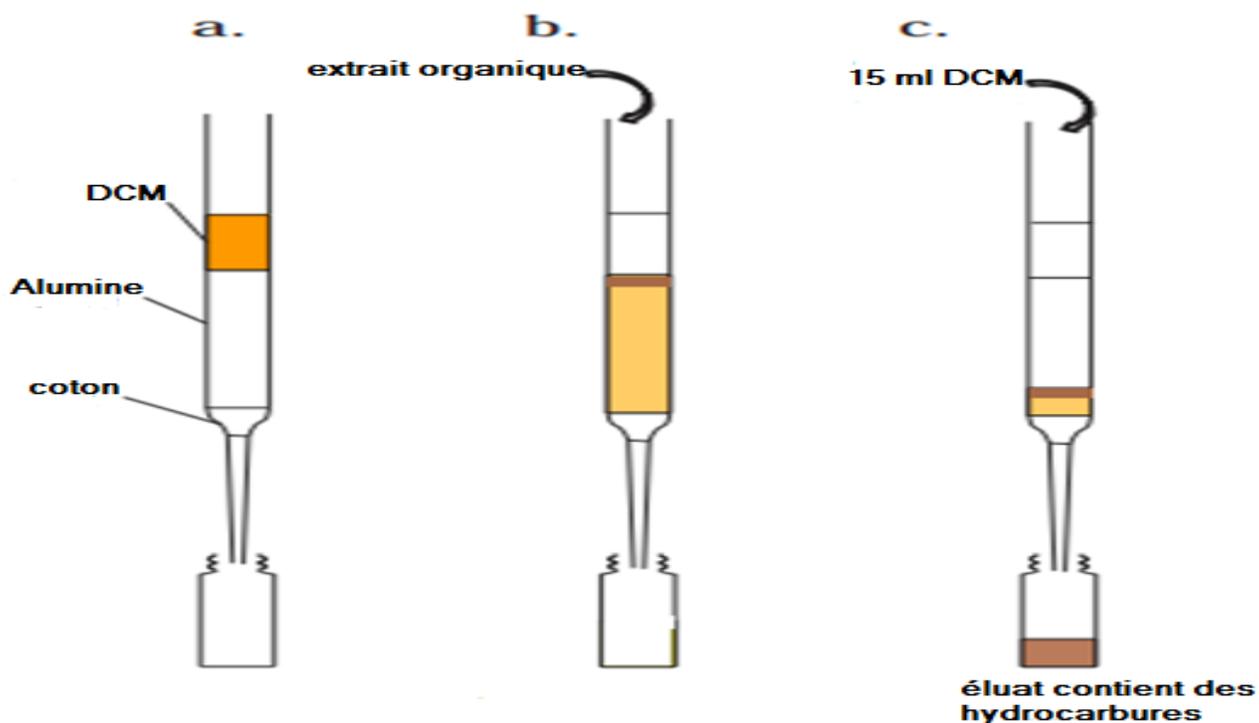
### Purification :

### **Chromatographie en phase liquide sur colonnes d'alumine et de silice :**

La purification des extraits organiques est réalisée par chromatographie en phase liquide sur micro-colonnes ouvertes d'alumine et de silice (Béhar et al., 1989; Baumard et al., 1997; Mazéas et Budzinski, 2002). L'alumine et la silice sont désactivées.

1. L'alumine est introduite dans une micro-colonne (burette) de verre puis conditionnée par 5 ml de dichlorométhane. L'extrait organique (1 ml) est ensuite déposé en tête de colonne puis élué à l'aide de dichlorométhane (3\*5 ml).

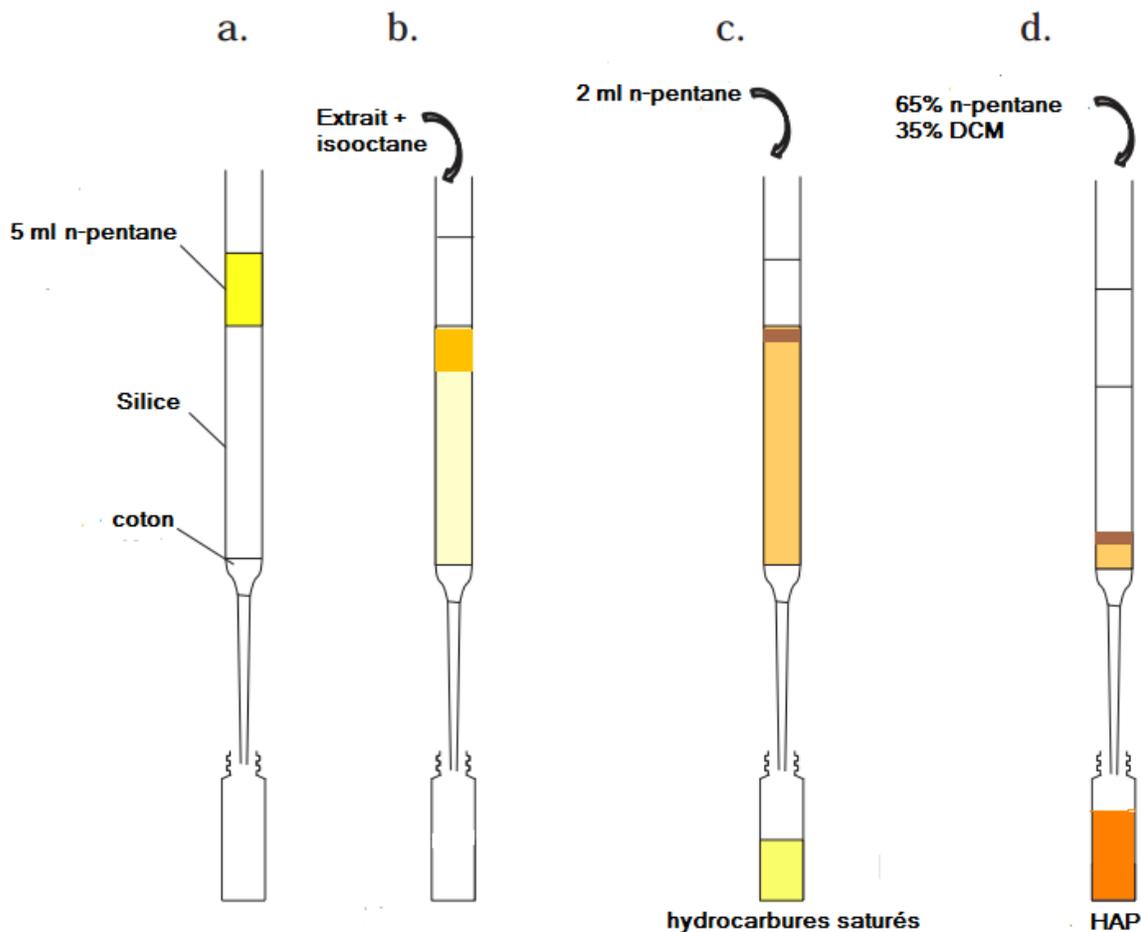
Les macromolécules et les composés polaires restent piégés sur l'alumine alors que les hydrocarbures sont récupérés dans l'éluat.



**Figure 13.** Représente la purification par colonne d'alumine.

Après la concentration avec le centrifugeuse-concentrateur de l'extrait précédemment obtenu et le remplacement du 15 ml du dichlorométhane par de l'isooctane.

2. une purification sur micro-colonne de silice est réalisée. La silice est tout d'abord conditionnée par du n-pentane (5 ml) puis l'extrait est déposé en tête de colonne. Les hydrocarbures saturés, sont éliminés à l'aide de n-pentane (2 ml). Les HAP sont ensuite élués avec un mélange de n-pentane/dichlorométhane (65/35, v/v; 3\*5 ml).



**Figure 14.** Représente la purification à l'aide d'une colonne remplie de silice.

#### Concentration :

–Les extraits organiques obtenus sont ensuite concentrés avec l'évaporateur rotatif puis à l'aide d'un concentrateur afin d'obtenir un volume de 1 ml.

–récupérer l'extrait dans un flacon en verre ambré et le fermer avec du papier aluminium.

–conserver l'extrait à  $T=4^{\circ}\text{C}$ .

#### Remarque

On a refait l'extraction liquide-liquide 3 fois telle qu'on a remplacé le n-pentane par le n-hexane et par l'heptane pour dire qu'on peut extraire avec n'importe quel alcane.

#### Étalonnage

On n'a pas pu faire l'étalonnage à cause :

- La méthode n'est pas la même qu'on a préparé pour les étalons
- La phase mobile n'est pas acceptable pour détecter tout les HAP

Pour cette raison on injecte un mélange d'étalon pur.

## 5. Méthodes analytiques

Après l'obtention des divers extraits issus des différentes méthodes d'extraction appliquées, on peut se consacrer plus aisément à l'analyse proprement dite des HAP contenus dans ceux-ci. Dans cette étude, on se limitera à l'identification et la quantification des 16 HAP référencés par l'US EPA comme étant les 16 HAP prioritaires les plus présentés lors de la combustion incomplète ou la pyrolyse de matières organiques.

On peut distinguer les méthodes basées sur la séparation des HAP en phase liquide (chromatographie en phase liquide couplée à un détecteur UV (HPLC-UV), ou couplée à un fluorimètre (HPLC-FLUO)) de celles basées sur la séparation des HAP en phase gazeuse (chromatographie gazeuse couplée à un détecteur spectromètre de masse (GC-MS) ou à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID)). D'autres techniques de couplage, telles que la spectrométrie de masse (simple ou en tandem) couplée à la chromatographie liquide (LC/MS ou LC-MS/MS) ou la spectrométrie de masse en tandem, couplée à la chromatographie en phase gazeuse, sont apparues plus récemment et peuvent permettre d'améliorer l'identification et la quantification de HAP dans des matrices environnementales très complexes.

Selon les appareils disponibles, les 16 HAP peuvent être dosés par chromatographie liquide haute-performance (HPLC) avec détection par ultraviolet (HPLC-UV). Les limites de détection sont similaires dans le cas des couplages HPLC-FD et GC-MS, mais légèrement supérieures avec le système HPLC-UV du fait de la non-sélectivité de ce détecteur.

Les 16 HAP seront identifiés en tenant compte du temps de rétention et quantifiés à l'aide de l'HPLC-UV, et cette identification sera ensuite confirmée en spectroscopie UV.

## Méthodes basées sur la séparation en phase liquide

- Séparation

L'étape de séparation des HAP est généralement effectuée en utilisant la chromatographie en phase inversée (la phase stationnaire est de nature apolaire : silice greffée en C2, C8, ou C18, et la phase mobile est constituée par un solvant polaire, tel que l'eau, le méthanol ou l'acétonitrile). Il existe actuellement un grand nombre de colonnes spécialement conçues pour les HAP (Wise et al., 1993). Généralement, les colonnes polymériques, sont préférées aux colonnes monomériques. Elles permettent notamment de séparer très efficacement les isomères à 4-5-6 cycles (Lee, 1995 ; Peltonen and Kuljukka, 1995 ; Wise et al., 1993) et de réaliser l'analyse de routine des 16 HAP les plus couramment étudiés. D'autres paramètres influencent la sélectivité, notamment l'utilisation d'un gradient d'élution et le contrôle de la température de la colonne (Chiu et al., 1997). Plus la polarité de l'éluant est importante, plus la rétention des solutés est grande. L'addition d'un troisième solvant (souvent du tétrahydrofurane) permet de modifier la force éluante du solvant et ainsi la sélectivité de la séparation (Gundel et al., 1995a).

- Méthodes de détection

En HPLC, les détecteurs les plus souvent utilisés pour l'analyse des HAP sont le détecteur à fluorescence (Gundel et al. 1995a), le détecteur UV-Visible et le détecteur UV à barette de diode (Menichini et al. 1999). Les détecteurs UV-Visible sont les détecteurs les plus employés en chromatographie liquide en raison de leur caractère universel, de la relative transparence dans l'UV de nombreux solvants, et de la simplicité de la méthode. Toutefois, pour l'analyse de HAP présents à l'état de traces, l'utilisation de ce détecteur peut être réduite par ses limites de détection médiocres (de l'ordre du dixième de ng injectés, selon Chiu et al., 1997). Le détecteur UV à barette de diode fournit en plus le spectre d'absorption de chaque composé. Les spectres des composés obtenus en temps réel et leur rapprochement avec les spectres disponibles en bibliothèque permettent l'identification des composés. Toutefois, les limites de détection atteintes par ce

type de détecteur restent du même ordre de grandeur que le détecteur UV. Les détecteurs à fluorescence ont été plus récemment développés. Leur application pour l'analyse de composés se limite principalement aux composés aromatiques, qui fluorescent le plus intensément. Les appareils récents permettent de faire varier les longueurs d'onde d'excitation et d'émission en fonction du temps. Ainsi, connaissant les temps de rétention chromatographique d'une série de composés à analyser, il est possible d'optimiser la réponse du détecteur pour chacun des composés. Le détecteur fluorimétrique présente deux avantages majeurs par rapport aux autres détecteurs :

- Une meilleure sélectivité, intrinsèque à la méthode car seuls 15% environ des composés fluorescent naturellement
- Une meilleure limite de détection, qui peut être 10 à 100 fois inférieure à celle d'un détecteur UV (Guha et al., 1998 ; Miège et al., 1998), car contrairement aux méthodes d'absorption, la fluorescence peut être accrue en augmentant la puissance du rayonnement d'excitation. Les limites de détection atteintes sont comprises entre le dixième de picogramme à la dizaine picogramme injectés, selon le HAP considéré (Chiu et al., 1997).

- **Choix des techniques utilisées**

La technique de l'HPLC /UV est très utilisée pour les HAP.

En effet, le système des électrons des HAP conduit à une forte absorption des rayonnements ultra-violet et visible, d'où une absorption caractéristique et l'obtention de spectre de fluorescence.

Le projet de norme sur les HAP fait d'ailleurs mention de l'HPLC/UV.

### **Analyse des HAP**

**Détermination des HAP par chromatographie liquide haute performance (HPLC) munie d'un détecteur UV**

La procédure analytique, basée sur l'utilisation d' HPLC (Chromatographie Liquide Haute Performance) couplée à une détection par UV, et même la spectroscopie UV-visible permettre de faire une analyse qualitative et quantitative. Ces deux méthodes sont détaillées dans les paragraphes suivants.

Cette méthode a été établie à partir de la norme NFISO 13-877 d'avril 1999 (JORF, 1999).

## Principe

L'HPLC est une technique de séparation analytique et préparative des molécules d'un composé, ou un mélange de composés. En effet, le mélange à séparer est poussé par un fluide à haute pression appelé phase mobile, dans une colonne remplie d'une phase stationnaire est souvent constituée dans le cas de la chromatographie liquide de fines particules de silice (généralement 5  $\mu\text{m}$ ), greffée ou non afin d'accroître la rétention des composés cibles.

Dans cette phase les constituants du mélange se déplacent moins vite que la phase mobile, ils seront donc séparés par leur vitesse d'élution.

A la sortie de la colonne le composé est détecté par une méthode appropriée, une mesure d'absorbance UV dans le cas des HAP. Cette méthode est basée sur la loi de Beer-Lambert: l'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la fois à la concentration du milieu absorbant et à l'épaisseur de la cuve où se trouve le milieu. L'équation (1) qui la décrit est la suivante:

$$A = \epsilon \cdot C \cdot L \text{ (équation 1)}$$

Où  $A$  est l'absorbance (sans unité),  $\epsilon$  est le coefficient d'absorption molaire ou d'extinction ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $C$  est la concentration molaire ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) et  $L$  l'épaisseur de la cuve (cm) ou trajet lumineux. Il est important de noter que  $\epsilon$  est une fonction de la longueur d'onde et que la loi de Beer-Lambert est seulement valable en lumière monochromatique. Il s'agit d'une relation linéaire permettant d'obtenir la concentration par une mesure d'absorbance, toutefois en pratique cette relation n'est linéaire que sur un domaine limité de concentration.

Le signal produit lors du passage du composé dans la cellule de détection, résulte en un pic de chromatogramme, dont la surface peut être proportionnelle à la concentration. Il conviendra de déterminer le domaine de concentration où la surface du pic est proportionnelle à la concentration pour effectuer un dosage.

## Protocole

Les solutions mises en contact avec le poisson ont été dosées par chromatographie liquide en condition gradient grâce à une HPLC.

Les HAP ont été séparés par chromatographie en phase inverse, utilisant un système HPLC (GP 40, Dionex) équipée avec une colonne en phase inverse C-18 Zorbax (Zorbax RR Eclipse PAH, 250 mm x 4,6 mm i.d.  $\phi$ :5  $\mu$ m) d'une boucle d'injection de 20 $\mu$ l et d'un détecteur UV (Spectre Focus, Dionex) réglé à 254 nm. La phase mobile était un mélange acétonitrile/méthanol, le débit était de 1 mL/min, à un temps de 31 min.

Le gradient d'éluion utilisé pour séparer les HAP présentée dans le Tableau 5:

**Tableau 5.** Gradient de méthanol pour l'éluion des HAP par HPLC

Temps (min)	0	2	15	30	31
Méthanol (%)	60	60	0	0	0

Après la dilution des extraits avec le dichlorométhane.

On injectée l'étalon pur et les extraits préparer.

### **Remarque :**

On n'a pas fait un série d'injection c.-à-d. une gamme d'injection parce avec cette méthode on va faire une analyse qualitative.

Les chromatogrammes bruts sont enregistrés sur ordinateur puis traités à l'aide du logiciel d'intégration APEX. Dans le cas d'une série analytique, un point de la gamme et un étalon de contrôle sont également dosés.

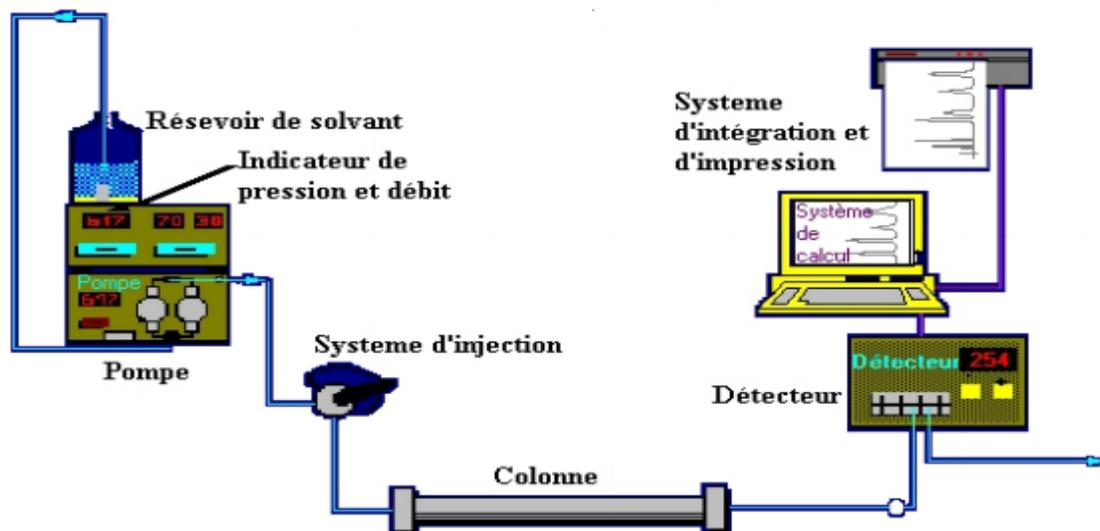


Figure 15. Schéma de principe d'HPLC

## Détermination par spectroscopie UV-Visible

### - La spectrophotométrie UV

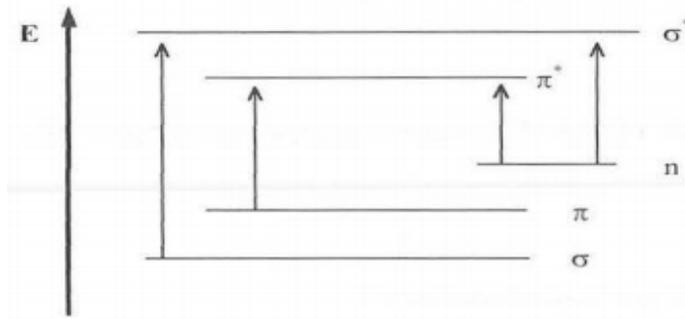
La spectrophotométrie ultraviolette (200-350 nm) est basée sur l'absorption du rayonnement lumineux par la matière. Cette absorption est occasionnée par un transfert d'énergie du rayonnement vers la structure électronique de la molécule.

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

$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$  où h est la constante de Planck ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s) et  $\nu$  la fréquence de la radiation ( $s^{-1}$ ).

En terme de longueur d'onde ( $\lambda$ ) et de nombre d'onde ( $\nu$ ), E est donnée par l'énergie où c est la vitesse de la lumière ( $3,00 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>).  $\lambda$  est la longueur d'onde (m) et  $\nu$  est le nombre d'onde (m<sup>-1</sup>).

L'énergie du photon est absorbée si elle est égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité de la molécule. Pour les rayonnements ultraviolets et visibles, l'excitation implique la transition d'un électron d'une orbitale de basse énergie à une orbitale d'énergie plus élevée. Les types de transition électroniques sont représentés dans la figure 16.



**Figure 16.** Schéma énergétique des transitions électroniques [d'après Gërèg S., 1995).

L'absorption dans l'ultraviolet se traduit par des bandes d'absorption caractéristiques des transitions électroniques mises en jeu. Généralement, il s'agit des transitions concernant les électrons des orbitales moléculaires non-liantes n ou qui après excitation, peuvent occuper des orbitales anti liantes \*. En effet, les transitions \* demandent une énergie très importante et s'observent dans l'ultraviolet lointain (domaine de longueur d'onde inférieur à 200 nm) [GÔRÔGS S., 1995].

#### Relation structure des HAP /spectre UV

Les molécules aromatiques possèdent une structure électronique particulière.

La présence de trois doublets délocalisés sur l'ensemble des six liaisons. Cette délocalisation, parfaitement symétrique lui procure une grande stabilité. Ce profil « aromatique » se retrouve dans les hydrocarbures polycycliques alternants.

**Tableau 6.** Caractéristiques des principaux pics d'absorption des HAP.

HAP	Nombre de cycles (aromatiques et non aromatiques)	Longueur d'onde (nm)	(L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
Naphtalène	2	220	61720
Acénaphthylène	3(2+1)	229	51350
Acénaphène	3(2+1)	227	74450
Fluorène	3(2+1)	205	49035
Phénanthrène	3	251	62990
Anthracène	3	251	93145
Fluoranthène	4(3+1)	236	44420
Pyrène	4	241	80135
Benzo[a]anthracène	4	286	83830
Chrysène	4	268	106155
Benzo[b]fluoranthène	5(4+1)	256	52030
Benzo[k]fluoranthène	5(4+1)	238	57780
Benzo[a]pyrène	5	297	53490
Dibenzo[a,h]anthracène	5	297	111170
Benzo[g,h,i]pérylène	6	210	65500
Indéno[1,2,3-c,d]pyrène	6(5+1)	251	64500

Lorsque le système des électrons  $\pi$  est étendu par ajout d'un ou de deux noyaux aromatiques arrangés de façon linéaire (naphtalène, anthracène). La délocalisation des électrons  $\pi$  est plus importante dans un même plan, l'excitabilité de ces électrons est augmentée et les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  sont moins énergétiques.

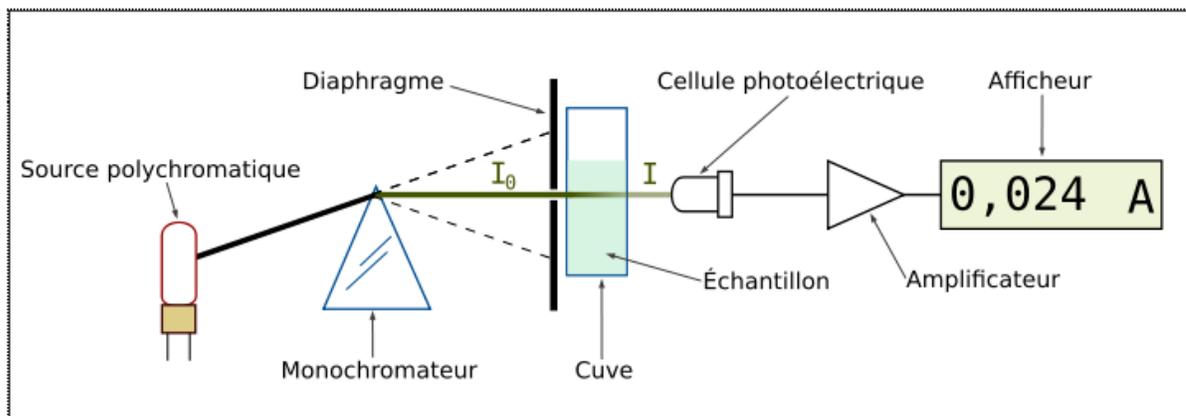
### Méthodes d'exploitation des spectres UV

La chimie analytique utilise souvent la spectrophotométrie UV -visible comme méthode de dosage de composés notamment par colorimétrie. Le principe du dosage fait appel à la loi de Beer-Lambert qui établit une relation de proportionnalité entre l'absorbance mesurée à une longueur d'onde donnée et la concentration du composé étudié:  $A = \epsilon \cdot l \cdot c = \log(I_0/I)$  avec : A l'absorbance

mesurée,  $\epsilon$  l'absorptivité ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ),  $C$  la concentration ( $mol \cdot L^{-1}$ ),  $l$  la longueur du trajet optique (cm),  $I_0$  et  $I$  les intensités lumineuses du faisceau monochromatique mesurées avant et après absorption.

### Analyse par spectrophotométrie UV

Après dilution de l'extrait avec Le dichlorométhane, l'analyse UV est réalisée avec un spectrophotomètre Anthélie de marque Secomam. La cuve de mesure de 1cm est en quartz suprasil (Hellma).



**Figure 17.** Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible monofaisceau

### Conclusion

Avec l'HPLC/UV on n'a pas pu faire une analyse quantitative à cause de la phase éluante, qu'il n'est pas utilisable pour détecter tous les HAP.

On a analysé l'extrait par la spectroscopie UV ; pour faire l'identifier et essayer de le quantifier à chaque longueur d'onde correspondante.

## Résultats et discussions

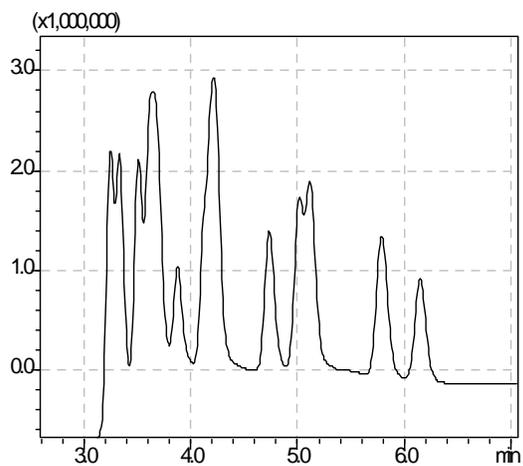
### 1 Introduction

Ce chapitre présente la synthèse des principaux résultats obtenus. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, deux types d'analyses sont effectués les résultats obtenus sont les suivants :

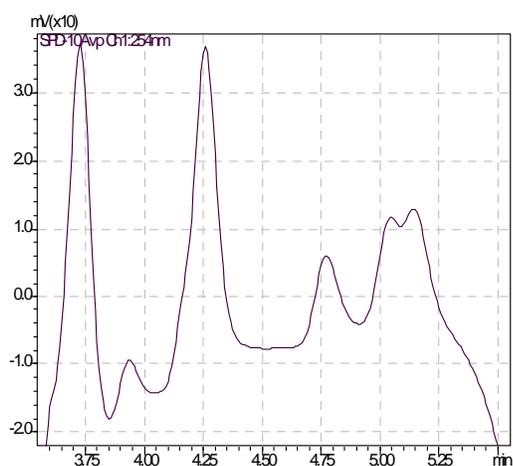
### 2 Résultats

#### A. Les résultats obtenue par HPLC/UV

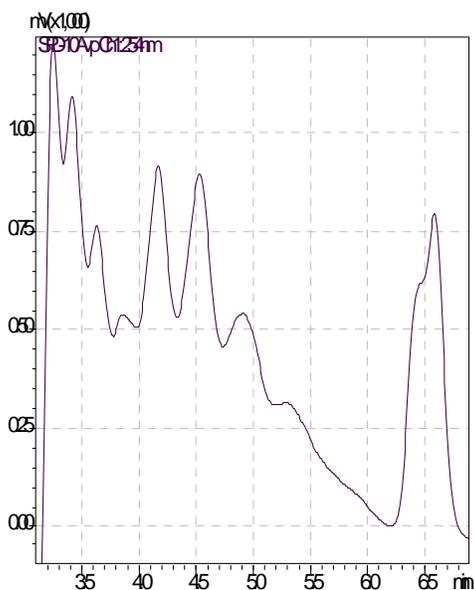
Les résultats obtenus sous forme des chromatogrammes que nous avons les comparer.



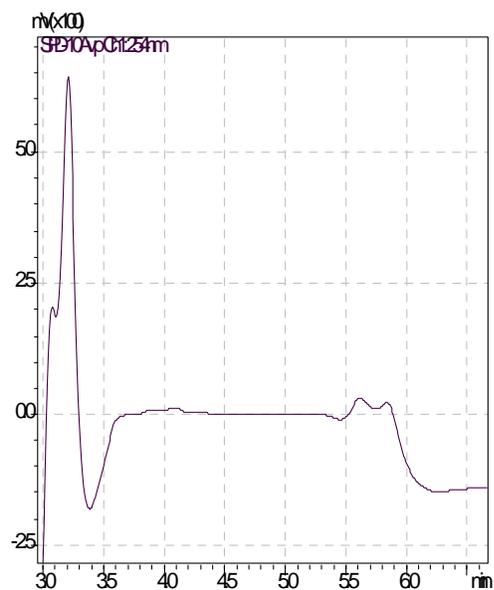
**Figure 18.** Chromatogramme correspond  
a l'étalon pur de LO=254nm



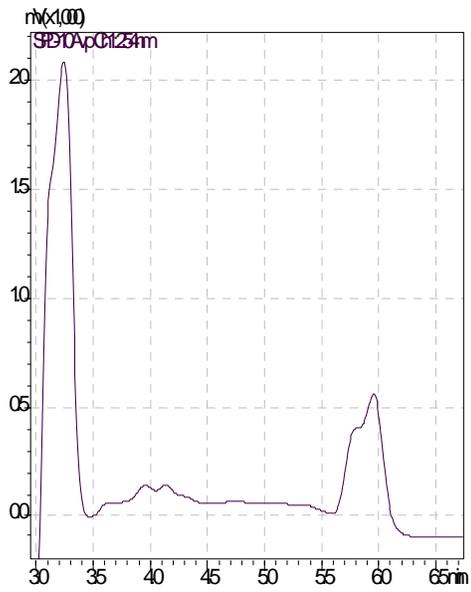
**Figure 19.** Chromatogramme correspond  
a l'étalon de  $v_{\text{prélevée}}=0,1\text{ml}$



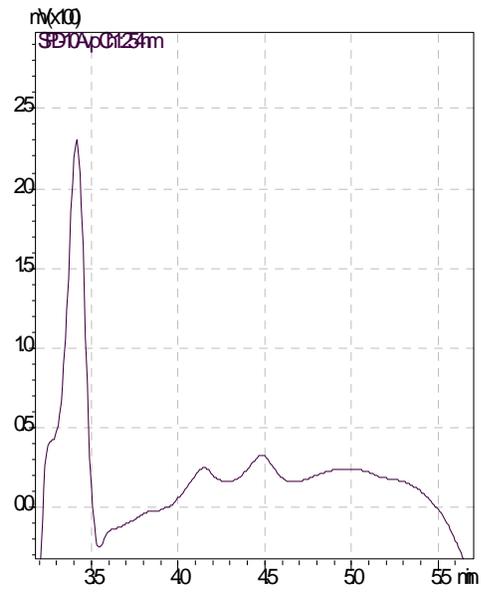
**Figure 20.** Chromatogramme correspond  
a 1<sup>ère</sup> essais d'extraction par soxhlet



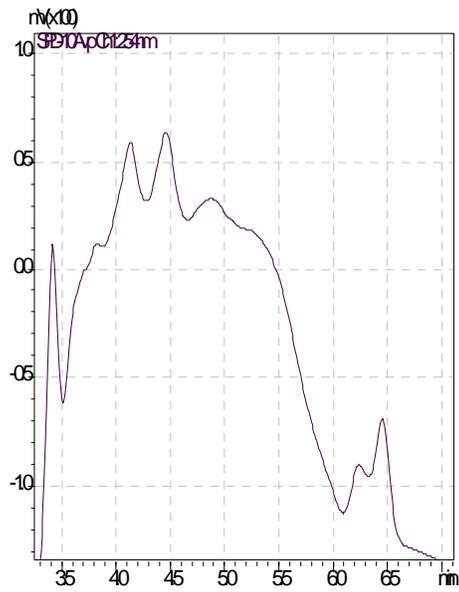
**Figure 21.** Chromatogramme correspond  
à 2<sup>ème</sup> essais d'extraction par soxhlet



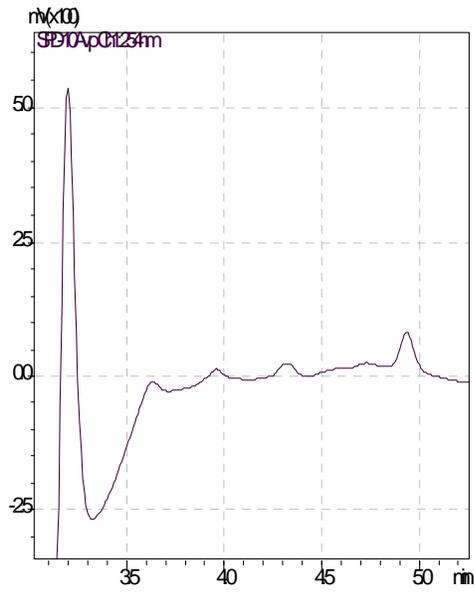
**Figure 22.** Chromatogramme correspond a 3<sup>ème</sup> essais d'extraction par soxhlet



**Figure 23.** Chromatogramme correspond a l'extraction L-L par n-pentane



**Figure 24.** Chromatogramme correspond a l'extraction L-L par n-hexane



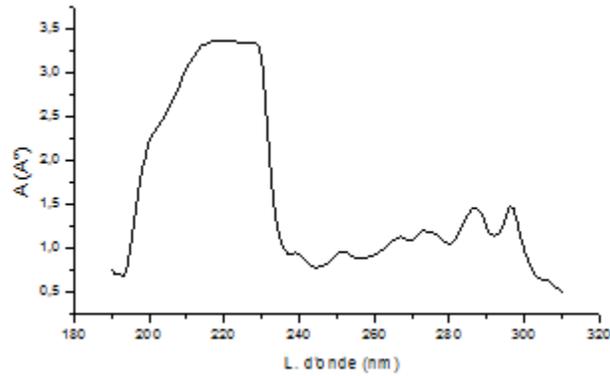
**Figure 25.** Chromatogramme correspond a l'extraction L-L par heptane

**Tableau 7.** Présente les temps de rétention de chaque pic obtenue pour chaque extrait

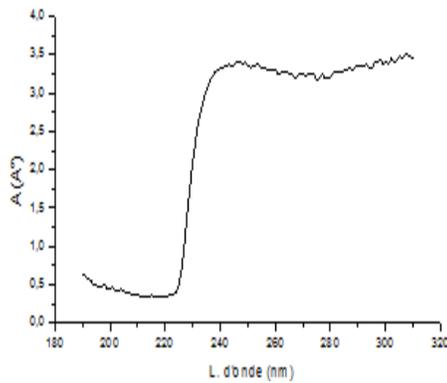
Temps de rétention (mn)							
Etalon pur	Etalon dilué de 5µg/ml	1 <sup>ère</sup> extrait de soxhlet	2 <sup>ème</sup> extrait de soxhlet	3 <sup>ème</sup> extrait de soxhlet	Extrait L-L avec le pentane	Extrait L-L avec l'hexane	Extrait L-L avec l'heptane
/	/	/	3,09	3,1	/	/	/
3,25	/	3,25	3,25	3,25	3,25	/	3,25
3,3	/	3,35	/	/	3,4	3,4	/
3,5	/	/	/	/	/	/	/
3,7	3,7	3,65	3,6	3,6	3,6	/	3,65
3,9	3,95	3,85	3,8	3,95	3,82	3,8	3,95
4,2	4,25	4,15	4,1	4,15	4,15	4,12	/
/	/	/	4,3	/	/	/	4,35
/	/	4,55	/	/	4,5	4,5	/
4,75	4,8	/	/	4,8	/	4,8	4,75
/	/	4,93	/	/	5	/	4,95
5,05	5,05	/	/	/	/	/	/
5,15	5,15	/	/	/	/	/	/
/	/	5,3	5,33	/	/	/	/
/	/	/	5,65	/	/	/	/
5,8	/	/	5,85	5,8	/	/	/
6,1	/	/	/	6	/	/	/
/	/	/	/	/	/	6,25	/
/	/	/	/	/	/	6,45	/
/	/	6,55	/	/	/	/	/
/	/	6,6	/	/	/	/	/

## B. Les résultats obtenus par la spectroscopie UV-Visible

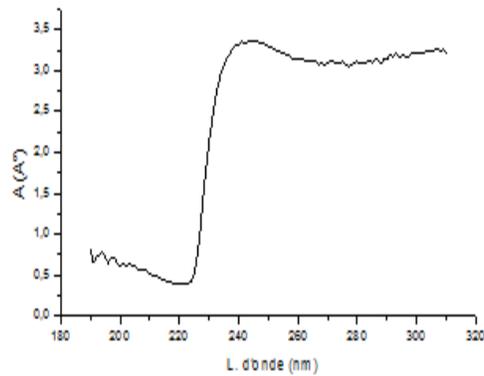
1-Avec ce type d'analyse nous avons obtenu des tableaux sous forme des documents d'Excel que nous voulons le représenter sous forme des graphes.



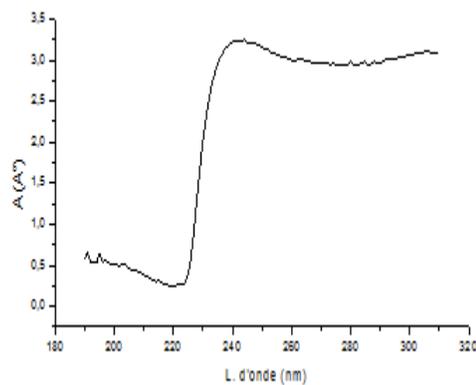
**Figure 26.** Spectres UV d'étalon de concentration 5 µg/ml



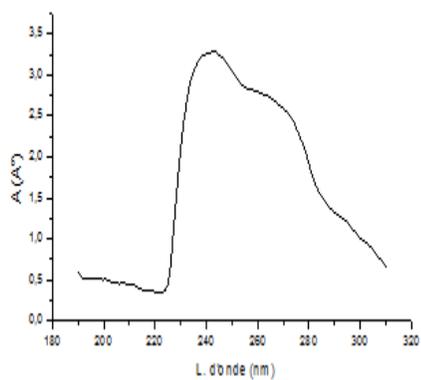
**Figure 27.** Spectres UV de 1<sup>ère</sup> extrait de soxhlet



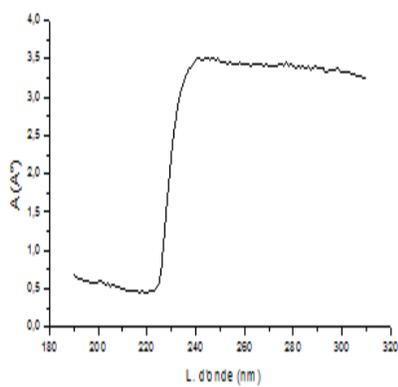
**Figure 28.** Spectres UV de 2<sup>ème</sup> extrait de soxhlet



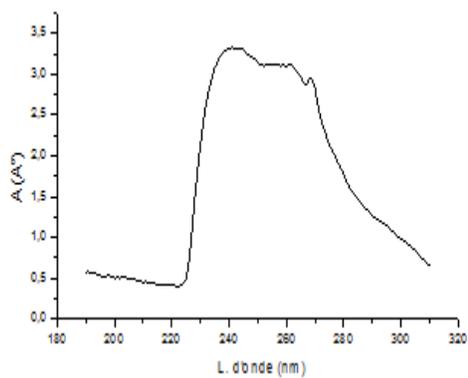
**Figure 29.** Spectres UV de 3<sup>ème</sup> extrait de soxhlet



**Figure 30.** Spectres UV d'extraction L-L par le n-pentane



**Figure 31.** Spectres UV d'extraction L-L par le n-hexane



**Figure 32.** Spectres UV d'extraction L-L par l'heptane

**Tableau 8.** Les concentrations mesuré des HAP : avec l'utilisation de la loi de Beer

Lambert :  $A = \epsilon \cdot C \cdot L$

HAP	Longueur d'onde (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	[C] (mol.L <sup>-1</sup> )						
			Etalon dilué	l'extrait de 1 <sup>ère</sup> soxhlet	l'extrait de 2 <sup>ème</sup> soxhlet	l'extrait de 3 <sup>ème</sup> soxhlet	l'extrait L-L par pentane	l'extrait L-L par hexane	l'extrait L-L par Heptane
<b>NAP</b>	220	61720	5,44.10 <sup>-5</sup>	5,82.10 <sup>-6</sup>	6,48.10 <sup>-6</sup>	3,87.10 <sup>-6</sup>	5,78.10 <sup>-6</sup>	7,29.10 <sup>-6</sup>	7,01.10 <sup>-6</sup>
<b>ACY</b>	229	51350	6,46.10 <sup>-5</sup>	3,45.10 <sup>-5</sup>	3,53.10 <sup>-5</sup>	3,28.10 <sup>-5</sup>	3,45.10 <sup>-5</sup>	3,68.10 <sup>-5</sup>	3,55.10 <sup>-5</sup>
<b>ACE</b>	227	74450	4,50.10 <sup>-5</sup>	1,37.10 <sup>-5</sup>	1,39.10 <sup>-5</sup>	1,24.10 <sup>-5</sup>	1,36.10 <sup>-5</sup>	1,55.10 <sup>-5</sup>	1,42.10 <sup>-5</sup>
<b>FLU</b>	205	49035	5,24.10 <sup>-5</sup>	8,56.10 <sup>-6</sup>	1,27.10 <sup>-5</sup>	9,31.10 <sup>-6</sup>	9,73.10 <sup>-6</sup>	1,09.10 <sup>-5</sup>	1,01.10 <sup>-5</sup>
<b>PHE</b>	251	62990	1,53.10 <sup>-5</sup>	5,27.10 <sup>-5</sup>	5,22.10 <sup>-5</sup>	4,97.10 <sup>-5</sup>	4,75.10 <sup>-5</sup>	5,46.10 <sup>-5</sup>	4,93.10 <sup>-5</sup>
<b>ANT</b>	251	93145	1,03.10 <sup>-5</sup>	3,56.10 <sup>-5</sup>	3,53.10 <sup>-5</sup>	3,36.10 <sup>-5</sup>	3,21.10 <sup>-5</sup>	3,69.10 <sup>-5</sup>	3,33.10 <sup>-5</sup>
<b>FLT</b>	236	44420	2,24.10 <sup>-5</sup>	7,05.10 <sup>-5</sup>	7,11.10 <sup>-5</sup>	6,83.10 <sup>-5</sup>	7,00.10 <sup>-5</sup>	7,38.10 <sup>-5</sup>	7,10.10 <sup>-5</sup>
<b>PYR</b>	241	80135	1,11.10 <sup>-5</sup>	4,16.10 <sup>-5</sup>	4,20.10 <sup>-5</sup>	4,03.10 <sup>-5</sup>	4,08.10 <sup>-5</sup>	4,38.10 <sup>-5</sup>	4,15.10 <sup>-5</sup>
<b>B[a]ANT</b>	286	83830	1,72.10 <sup>-5</sup>	3,93.10 <sup>-5</sup>	3,73.10 <sup>-5</sup>	3,50.10 <sup>-5</sup>	1,74.10 <sup>-5</sup>	4,05.10 <sup>-5</sup>	1,69.10 <sup>-5</sup>
<b>CHY</b>	268	106155	1,05.10 <sup>-5</sup>	3,02.10 <sup>-5</sup>	2,91.10 <sup>-5</sup>	2,79.10 <sup>-5</sup>	2,48.10 <sup>-5</sup>	3,20.10 <sup>-5</sup>	2,77.10 <sup>-5</sup>
<b>B[b] FLT</b>	256	52030	1,70.10 <sup>-5</sup>	6,40.10 <sup>-5</sup>	6,15.10 <sup>-5</sup>	5,87.10 <sup>-5</sup>	5,45.10 <sup>-5</sup>	6,59.10 <sup>-5</sup>	5,98.10 <sup>-5</sup>
<b>B[k] FLT</b>	238	57780	1,62.10 <sup>-5</sup>	5,66.10 <sup>-5</sup>	5,64.10 <sup>-5</sup>	5,45.10 <sup>-5</sup>	5,58.10 <sup>-5</sup>	5,87.10 <sup>-5</sup>	5,65.10 <sup>-5</sup>
<b>B[a] PYR</b>	297	53490	2,73.10 <sup>-5</sup>	6,35.10 <sup>-5</sup>	5,90.10 <sup>-5</sup>	5,66.10 <sup>-5</sup>	2,07.10 <sup>-5</sup>	6,26.10 <sup>-5</sup>	2,01.10 <sup>-5</sup>
<b>DB [ah] ANT</b>	297	111170	1,31.10 <sup>-5</sup>	3,05.10 <sup>-5</sup>	2,83.10 <sup>-5</sup>	2,72.10 <sup>-5</sup>	1,00.10 <sup>-5</sup>	3,01.10 <sup>-5</sup>	9,67.10 <sup>-6</sup>
<b>B[ghi] PL</b>	210	65500	4,65.10 <sup>-5</sup>	5,68.10 <sup>-6</sup>	7,82.10 <sup>-6</sup>	5,86.10 <sup>-6</sup>	6,95.10 <sup>-6</sup>	7,62.10 <sup>-6</sup>	6,80.10 <sup>-6</sup>
<b>I[cd] PYR</b>	251	64500	1,50.10 <sup>-5</sup>	5,15.10 <sup>-5</sup>	7,95.10 <sup>-6</sup>	4,85.10 <sup>-5</sup>	4,64.10 <sup>-5</sup>	5,33.10 <sup>-5</sup>	4,82.10 <sup>-5</sup>
<b>[HAP<sub>s</sub>]</b>	/	/	4,48.10 <sup>-4</sup>	6,04.10 <sup>-4</sup>	5,56.10 <sup>-4</sup>	5,64.10 <sup>-4</sup>	4,90.10 <sup>-4</sup>	5,86.10 <sup>-4</sup>	5,07.10 <sup>-4</sup>

### 3 Discussions

#### Pour les résultats d'HPLC/UV

Pour notre analyse nous avons travaillé avec la méthode d'analyse HPLC/UV et avec un mode gradient méthanol/acétonitrile.

On va faire une comparaison simple pour identifier les HAP détectée par la méthode que nous avons traité :

➤ Pour l'étalon pur nous remarquons que la méthode détecte seulement 11 HAP c.-à-d. 5 HAP n'ont pas détecté avec cette méthode, malgré la fiche technique de ceux étalon, il contient un chromatogramme des 16 HAP, aussi nous ne pouvons pas citer les noms des HAP parce que le temps de rétention des HAP que nous avons résulté (7mn) et celle que nous avons dans la fiche, sont pas les mêmes a cause des conditions chromatographiques.

Ce chromatogramme d'étalon pur que nous avons obtenu nous allons le proposer comme la référence pour faire l'identification des autres chromatogrammes

➤ Pour l'étalon dilué nous remarquons que les HAP qui sont sortie, sont 7 pics c.-à-d. cet étalon contient seulement 7 HAP.

➤ Pour le premier extrait de soxhlet nous avons selon les résultats de 10 pics intéressant mais si nous comparons les temps de rétentions de ces pics avec celle d'étalon pur que nous avons injectée, nous pouvons dire que les pics correspond au HAP sont seulement 5 qui sont a 3,25mn ; 3,35mn ; 3,65mn ; 3,85mn ; 4,15mn.

➤ Concernant le 2<sup>ème</sup> extrait de soxhlet nous avons obtenu 9 pics mais ce qui est comparable avec notre référence sont seulement 5 pics de HAP qui ont des temps de rétention suivant : 3,23mn ; 3,6mn ; 3,8mn ; 4,1mn ; 5,85mn.

➤ Pour le 3<sup>ème</sup> extrait de soxhlet nous avons résulte 8 pics, ce qui représente les chromatogrammes des HAP a  $t_R$  : 3,25mn ; 3,6mn ; 3,95mn ; 4,15mn ; 4,8mn ; 5,8mn ; 6mn.

Si nous allons faire la comparaison des chromatogrammes des HAP pour les extraits de soxhlet nous trouvons presque les même hydrocarbures.

Pour les extraits de la deuxième méthode, nous avons déjà cité que nous avons changé le solvant de décantation pour dire que nous pouvons faire cette dernière avec n'importe quelle alcane, et aussi pour voir qu'elle est le plus favorable pour faire une bonne extraction.

➤ Pour l'extrait L-L avec le n-pentane ; nous avons 7 pics mais ce qu'en compatible avec l'étalon pur sont 5 pics correspond aux pics de HAP a  $t_R$ : 3,25mn ; 3,4mn ; 3,6mn ; 3,82mn ; 4,15mn.

➤ Pour l'extrait L-L utilisant le n-hexane nous avons trouvé 7 pics mais ce qui correspond aux pics des hydrocarbures sont à  $t_R$ : 3,4mn ; 3,8mn ; 4,12mn ; 4,8mn.

➤ Pour l'extrait décanté avec l'heptane nous avons obtenue 6 pics ; ce qui correspondant au HAP sont a 3,25mn ; 3,65mn ; 3,95mn ; 4,75mn.

Pour les extraits L-L nous pouvons remarquer que la décantation peut être réalisé avec n'importe alcane ; aussi il ya pas une différence de sélectivité entre ces alcanes.

### **Remarque :**

Pour l'étalon dilué nous n'avons pas obtenus le même chromatogramme avec une intensité différence avec celle d'étalon pur ; mais il ya des HAP qui sont présentées dans le chromatogramme d'étalon pur et absente dans le chromatogramme d'étalon dilué.

Pour les autres pics que nous avons obtenue pour les extraits il ya deux possibilités :

- ✓ Soit les pics des HAP qui ne sont pas détectable dans l'étalon pur injectée.
- ✓ Soit les autres pics sont correspond aux pics de métabolisme des HAP.

## Conclusion

Nous savons que notre étalon contient 16 HAP qu'ils sont détecté avec un autre mode de gradient (H<sub>2</sub>O/ACN) ; dans notre méthode d'analyse le gradient utilisé est (MEOH/ACN).

Aussi avec ce mode de gradient nous ne pouvons pas l'identifier qu'elle l'hydrocarbure qui est sortie a tel temps de rétention, c.-à-d. nous faisons cette analyse pour dire seulement a ce que notre extrait contient des HAPs ou pas donc nous ne pouvons pas calculée ni la concentration des HAPs ni la limite de détection ni la limite de quantification.

### Pour les résultats d'UV :

A partir de l'ensemble des résultats obtenus pour les cinq essais, comparant avec celle d'étalon de concentration préparée a partir de volume prélevée 0,1ml nous remarquons que les concentrations sont de même échelle ; c.-à-d. que la concentration des HAP dans les extraits et presque la même que celle d'étalon préparé a partir de solution mère commercial de P<sub>rélevée</sub>=100µl

si nous voulons comparer les concentrations des HAP entre ces extraits seulement on peut dire que la valeur des HAP les plus élevées est celle de : Phénanthrène, Fluoranthène, Pyrène, Benzo[a]anthracène, Benzo[b]fluoranthène, Benzo[k]fluoranthène, Benzo[a]pyrène, Indéno [1,2,3-c,d]pyrène.

Malheureusement on n'a pas pu avoir l'énorme des concentrations des HAP pour dire a ce qu'elle est toxique ?

## 4 Conclusion

Si nous voulons faire une petite comparaison entre les temps de rétention des HAP obtenue par HPLC/UV et les concentrations important ou élevée obtenue par UV ; nous pouvons conclure que ces temps de rétention correspond aux 8 HAP<sub>s</sub> qu'on a déjà exposée.

La corrélation des résultats des HPLC/UV avec UV donne des résultats pour 8 HAP seulement.

## Conclusions Générale

Les 16 HAP, dont la prise en compte est recommandée pour les études environnementales, possèdent des propriétés toxiques, mutagènes et cancérigènes. L'analyse bibliographique a montré que leurs taux d'accumulation dans les organismes vivants vont diminuer au fur et à mesure de la complexification des chaînes alimentaires. Les sources principales en HAP sont anthropiques, et proviennent majoritairement des phénomènes de combustions incomplètes. Le compartiment biologique concentrant le plus les HAP, est l'atmosphère. Les HAP peuvent s'y retrouver sous forme gazeuse et particulaire. Sous ses deux formes, ils pourront alors se transférer vers les plantes, le sol et les cours d'eau (majoritairement adsorbés sur les sédiments).

La combustion de carburant par la circulation automobile, source typique des aires urbaines, a également pris en compte dans cette étude. Une analyse plus précise de cette source a permis de mettre en évidence la prédominance des émissions de HAP provenant du diesel sur l'essence. En ce qui concerne la part de la circulation automobile dans la contamination par les HAP, la situation du bassin d'étude est commune à beaucoup d'aires urbaines mondiales. En Algérie par exemple, ce sont les émissions provenant des véhicules essence qui dominent ce type de source (Vasconcellos et al., 2003 ; Yassaa et al., 2001).

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont omniprésents dans l'environnement et sont recherchés activement du fait de leur potentiel toxicologique. Dans les poissons, ils sont également susceptibles de contaminer les eaux marines et d'induire un risque sanitaire. La réhabilitation des sites contaminés par des HAP est donc désormais une nécessité. La définition des objectifs de cette réhabilitation, basée sur une étude simplifiée des risques, est conditionnée par les résultats du diagnostic initial. Les outils analytiques de laboratoire dont on dispose pour le réaliser, sont principalement les techniques chromatographiques. Elles sont souvent complexes et requièrent une haute technicité.

L'objectif du travail est de développer une procédure simple d'estimation des HAP dans les poissons à cause de la détermination en parallèle des teneurs en

HAP accumulés dans les tissus n'a pas permis de mettre en évidence cette contamination. La méthodologie proposée s'articule en trois étapes: conservation de l'échantillon, extraction à l'aide du dichlorométhane, et acquisition du spectre UV de l'extrait organique des chairs de poissons. Du fait du caractère lipophile des HAP, des conditions optimales d'extraction ont été recherchés.

Depuis quelques années, les suivis environnementaux se sont avérés nécessaires pour progresser dans la compréhension des origines et des conséquences de la présence des polluants chimiques dans l'environnement. C'est pourquoi une liste de substances prioritaires qui constituent un risque important pour le milieu aquatique a été identifiée pour pouvoir instaurer des mesures de contrôle convenables.

Les concentrations des HAP trouvés dans ces aliments dépendent principalement de leur source. Par exemple, le poisson provenant de zones polluées contiennent généralement de plus fortes concentrations de HAP que ceux qui viennent de régions moins polluées.

Le but de cette thèse était de mettre au point un outil permettant d'évaluer la teneur des HAP dans les organismes marin, en particulier les poissons.

Ces travaux ont permis de mettre au point un protocole analytique permettant d'étudier la teneur des HAP dans les poissons.

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

La mise au point d'un protocole analytique permettant le dosage quantitatif de HAP individuellement dans les chairs de poissons ont été réalisés. Ce protocole, basé sur la technique de l'extraction sur phase solide, et à l'extraction liquide-liquide classiquement employée. La chromatographie en phase liquide couplée à la spectroscopie d'ultra violet a été retenue pour l'analyse la présence de HAP ; et la spectroscopie d'UV. Ce protocole analytique s'est montré adapté au dosage des extraits de HAP dans les chairs de poisson notamment.

En ce qui concerne les sources d'émissions des HAP, des études complémentaires pourraient être réalisées afin de confirmer les conclusions de cette étude.

On peut conclure notre travail par la confirmation de l'effet des HAP dans les poissons ; selon les concentrations des HAP trouvées par l'analyse UV on peut dire que les HAP ne sont pas toxiques sur le consommateur.

## Prospectives

En termes de perspectives, nous avons acheté les poissons du port de Ghazaouet, et essayé de laisser les poissons dans un milieu convenable ; nous avons fait des bonnes extractions avec deux différentes méthodes. Et on a conservé les extraits dans un milieu de T égale environ 4°C.

Nous avons utilisé deux méthodes pour confirmer les résultats trouvés mais malheureusement la méthode d'analyse HPLC/UV était invalide c'est pour cela on a essayé de faire évaluer la teneur des HAP avec la spectroscopie UV seulement.

Aussi si nous faisons une investigation du parcours des HAP et leur sort il faut aussi faire une analyse du métabolisme des hydrocarbures absorbés par les poissons pour dire la teneur des HAP évaluée dans les chairs et tout ce qui est absorbé ou il y a une quantité qui est déjà transformée.

Dans les pays développés, la mesure de la concentration des contaminants chez les organismes marins est très utilisée comme outil d'évaluation de la contamination des milieux aquatiques. En Algérie, l'étude de la contamination des organismes marins surtout les poissons par les HAP et leurs effets restent moins traités et abordés. Pourtant les teneurs dans les organismes augmentent depuis une dizaine d'années, pour s'approcher aux valeurs guides pour la consommation humaine. Il faut dresser un bilan de la qualité des produits de pêche contaminés par ce type de contaminants pouvant induire des effets toxiques chez les organismes aquatiques.

## Références Bibliographiques

### A

---

Abir Chahin, 2010. Bioindicateurs métaboliques de l'exposition des ruminants laitiers aux Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). P.44

Accardi-Dey, A. And Gschwend, P. M. (2002). Assessing The Combined Roles Of Natural Organic Matter And Black Carbon As Sorbents In Sediments. *Environmental Science & Technology*, 36 (1), 21-29.

Accumulation Des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (Hap) Dans Les Sédiments De La Rivière Doubs Rapport Final Patrick Giraud, P 7 ,11-12

Adeline Tarantini 2009 Modulation De La Genotoxicite Des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (Hap) En Melanges : P. 55-56

Amellal, N., Portal, J.-M., **Vogel, T.M.**, Berthelin, J. 2001. Distribution And Location Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) And Pah-Degrading Bacteria Within Polluted Soil Aggregates. *Biodegradation*, 12:49-57.

Angela Pulgarin, 2012. Méthodes Pour La Datation Des Hydrocarbures Déversés Dans L'environnement. 15, 16, 17, 18, 19.

Anne SCHEYER.2004. Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifiés dans les phases gazeuse, particulaire et liquide de l'atmosphère. Application à l'étude des variations spatio-temporelles des concentrations dans l'air et dans les eaux de pluie : p.67

Arkoosh, M. R., Clemons, E., Huffman, P., Sanborn, H. R., Casillas, E., And Stein, J. E. 1996. *Environmental Toxicology And Chemistry* 15(7): P. 1154-1162.

Available from:  
<http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/lrtap/full%20text/1998.Pops.f.pdf>. (last accessed December 29, 2011).

### B

---

Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N., Perry, R., 1991a. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. *Water, Air, & Soil Pollution* 60 (3), 279-300.

Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Narbonne, J. F., Burgeot, T., Michel, X., And Bellocq, J. 1999. *Marine Environmental Research* 47(5): P. 415-439.

Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Sorbe, J. C., Burgeot, T., And Bellocq, J. 1998. *Marine Pollution Bulletin* 36(12): P. 951-960.

Ben Salem M., J.-P. Quignard et M.H. Ktari (1981). Étude de la variation du nombre de branchiospines chez *T. trachurus trachurus* (Linnaeus, 1758) et *Trachurus mediterraneus mediterraneus*

Bertrand, J.C. Et Mille, G., 1989. Devenir De La Matière Organique Exogène. Un Modèle: Les Hydrocarbures. In: Bianchi, M., Marty, D., Bertrand, J.C., Caumette, P. Et Gauthier, M.J. (Eds.), *Microorganismes Dans Les Ecosystèmes Océaniques*. Masson (Paris), Chapitre 13, Pp. 343-385.

Bouderhem Amel 2011 Utilisation Des Souches Bacteriennes Telluriques Autochtones Dans La Biodetection Et La Bioremediation Des Sols Pollues Par Les Hydrocarbures, P14

Brice Louvel. 2010. Étude en microcosmes de l'effet du ray-grass et de ses exsudats racinaires sur la dissipation des HAP et les communautés bactériennes dégradantes: p.50, 52,53.

BRICE TEMIME-ROUSSEL. 2002. contribution a l'étude de la partition des haptène les phases gazeuse et particulaire : validation de la technique de prelevement par tube denuder annulaire : p. 75,76.

Buhler, D. R. And Williams, D. E. 1989enzymes Involved In Metabolism Of Pah By Fishes And Other Aquatic Animal: Oxidatives Enzymes (Or Phase I Enzymes).In *Metabolism Of Pah In The Aquatic Environment*, Varanasi, U., Editor Crc: Boca Raton, Fl, Usa. P. 151-184.

## C

---

C. FEIDT, N. GROVA, C. CREPINEAU, S. LUTZ, G. RYCHEN, 2002. Transfert des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques chez le ruminant laitier-Approche méthodologique et résultats préliminaires. P.343

Casillas, E., Misitano, D., Johnson, L. L., Rhodes, L. D., Collier, T. K., Stein, J. E., Mccain, B. B., And Varanasi, U. 1991. *Marine Environmental Research* 31(2): P. 99-122.

Casillas, E., Misitano, D., Johnson, L. L., Rhodes, L. D., Collier, T. K., Stein, J. E., McCain, B. B., and Varanasi, U. 1991. *Marine Environmental Research* 31(2): p. 99-122.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec ; 2011. Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse : P.11-13-20,21

Chasseaud Lf, 1979. The Role Of Glutathione And Glutathione S-Transferases In The Metabolism Of Chemical Carcinogens And Other Electrophilic Agents. *Adv. Cancer Res.*, 29 : 175-274.

Chefetz, B. ; Deshmukh, A. ; Hatcher, P. (2000). Pyrene Sorption By Naturalorganic Matter. *Environmental Science And Technology*, 34 (14), 2925-2930.

Chiu C.P., Lin Y.S., Chen B.H. (1997) Comparison of GC-MS and HPLC for overcoming matrix interferences in the analysis of PAHs in smoked food. *Chromatographia*,44, 497-504.

Christophe VIGLIANTI. 2007. Approche alternative du lavage de sols pollués par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques : Utilisation des cyclodextrines avec procédé de recyclage : p. 97-99.

CITEPA, 2011a. Emissions atmosphériques en France - France Métropolitaine - Substances relatives à la contamination par les polluants organiques persistants. CITEPA / CORALIE SECTEN format. Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique, Paris, France. pp. 13. [http://www.citepa.org/emissions/nationale/Pop/Emissions\\_FRmt\\_POP.pdf](http://www.citepa.org/emissions/nationale/Pop/Emissions_FRmt_POP.pdf) (29/12/2011).

Commandeur Jnm, Stijntjes Gj And Vermeulen Npe, 1995. Enzymes And Transport Systems Involved In The Formation And Disposition Of Glutathione S-Conjugates. Role In Bioactivation And Detoxication Mechanisms Of Xenobiotics. *Pharmacol. Rev.*, 47 : 271-330.

Commission OSPAR ; 2009. Lignes directrices JAMP de la surveillance des contaminants dans le milieu vivant :P.46

Composition, exposition et risques des gaz d'échappements par l'IARC (Agence Internationale de recherche sur le Cancer) : <http://www.inchem.org/documents/iarc/vol46/46-01.html>

Compounds 11 (1-4), 291-300.

Coralie BIACHE. 2010. évolution des composants organiques d'un sol de cokerie en contexte d'atténuation naturelle : p. 112-113.

CWEA. 2012. S-III-3.1V1 – DOSAGE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP) PAR HPLC DANS LES SOLS : p. 3 et 4.

## ***D***

---

Dina Baghdadi Mazini. 2012. Dosage des HAP dans les produits de pêche par GC-MS au niveau des côtes marocaines. Volume 7, N°29 : p.96.

Dutton GJ And Montgomery Jp, 1958. Glucuronide Synthesis In Fish And The Influence Of Temperature. Biochem. J., 70 : 17.

## ***E***

---

Ecotoxicologie.Fr (Marquet F, Payan JP, Beydon D, Wathier L, Grandclaude MC, Ferrari E (2011) In vivo and ex vivo percutaneous absorption of [<sup>14</sup>C]-bisphenol A in rats: a possible extrapolation to human absorption? Archives of Toxicology A paraître.)

Environment 307 (1-3), 111-124.

Environment 307 (1-3), 111-124.

Environmental Mutagenesis 446(1): p. 111-119.

Eufrasia Roselló Izquierdo, Gorka Sancho, APDCA, 1994, Osteology of the Chinchard: Trachurus Trachurus, Linnaeus, 1758 [\*Volume 8 de Fiches d'ostéologie animale pour l'archéologie, Série A Poissons\*](#) :p. 25.

## ***F***

---

F. GUEDIRA. cours de Spectroscopie Ultraviolette : p 1,10. Chrystèle TISSIER, Claire MORVAN, Gilles BOCQUENÉ, Hubert

Fiche 7 : Investigation Sur La Mise En Place De Chaines Nationales D'étalonnage Pour Les Polluants Concernes Par La Directive 96/62/Ce. P. 93

Fiches toxicologiques INRS : [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)

Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr, J.N., 2000a. Chapter 10 - Airborne Polycyclic Aromatic

FishBase – <http://www.fishbase.org/>

Foureman GI, 1989. Enzymes Involved In Metabolism Of Pah By Fishes And Other Aquatic Animal: Hydrolysis And Conjugation Enzymes (Or Phase Ii Enzymes). In Metabolism Of Pah In The Aquatic Environment (Varanasi U, Ed), 185-202. Crc Press, Boca Raton, Fl.

## **G**

---

George Sg, 1994. Enzymology And Molecular Biology Of Phase Ii Xenobiotic-Conjugating Enzymes In Fish. In Aquatic Toxicology; Molecular, Biochemical And Cellular Perspectives (Malins Dc And Ostrander Gk, Eds), 37-85. Lewis Publishers, Crc Press.

Ghosh, U., Hawthorne, S.B., 2010. Particle-Scale Measurement of PAH Aqueous Equilibrium Partitioning in Impacted Sediments. Environmental Science & Technology 44 (4), 1204-1210.

GÔRÔGS. Ultraviolet -visible spectrophotometry in pharmaceutical analysis, Ed. CRC Press, Boca Raton, 390 p., 1995.

Greene Et Al, 2000 (S. Greene, G. Marchionini, C. Plaisant, And B.Shneiderman, "Previews And Overviews In Digital Libraries: Designing Surrogates To Support Visual Information Seeking," Journal Of The American Society For Information Science, Vol. 51, No. 4, 2000, Pp. 380-393.)

GROSSEL, Alice JAMES et Michel MARCHAND. 2005. Fiches de synthèse : p.20-26, 42, 58, 64.

Guha S., Jaffe P.R., Peters C.A. (1998) Solubilization of PAH Mixtures by a Nonionic Surfactant. Environ.Sci.Technol., 32, 930-935.

Gundel L.A., Mahanama K.R.R., Daisey J.M. (1995a) Semi volatile and particulate PAH's in environmental tobacco smoke: cleanup, speciation and emission factors. Environ. Sci.Technol., 29, 1607-1614.

## **H**

---

Hawley, G.G., 1987. The Condensed Chemical Dictionary. Van Nostrand Reinhold Company, New York, USA, pp. 1135.

Haynes, B.S., 1991. In: W. Bartock, Sarofim, A.F. (Eds.), Fossil Fuel Combustion: a Source Book. Wiley, New York, USA, pp. 261-326.

HSDB (2000). "Indeno(1,2,3cd)pyrene". <http://www.toxnet.nlm.nih.govSite> consulté le: 27

novembre 2006

HSDB (2001a). "Dibenzo (A,H)Anthracene". <Http://Www.Toxnet.Nlm.Nih.Govsite> Consulté Le: 27 Novembre 2006

<Http://Www.Epa.Gov/Ngisp3/Iris/Subst/>.

HSDB (2001b). "Fluorene". <http://www.toxnet.nlm.nih.govSite> consulté le: 27 novembre 2006

HSDB (2002). "Pyrene". <http://www.toxnet.nlm.nih.govSite> consulté le: 27 novembre 2006

Huang Kc And Collins Sf, 1962. Conjugation And Excretion Of Amino-benzoic Acid Isomers In Marine Fish. J. Cell. Comp. Physiol., 60 : 49-52.

Huang Kc And Collins Sf, 1962. Conjugation And Excretion Of Amino-benzoic Acid Isomers In Marine Fish. J. Cell. Comp. Physiol., 60 : 49-52.

Hydrocarbons and Their Derivatives: Atmospheric Chemistry and Toxicological Implications. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Academic Press, San Diego, pp. 436-546.

Hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. Atmospheric Environment 42 (13), 2895-2921.

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques « Acquisition des données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines 18/08/2005. Rapport d'étude N°66244-DESP-R01

## *I*

---

Iarc (1985). Monographie Sur L'évaluation Des Risques Cancérogènes Pour L'homme Des Produits Chimiques. Composés Aromatiques Polycycliques, 4ème Partie : Les Bitumes, Goudrons De Houille Et Produits Dérivés, Les Huiles De Schistes Et Suies.

Iarc, Monographs On The Evaluation Of The Carcinogenic Risk Of Chemicals To Human. Vol 32.1983, International Agency For Researchon Cancer: Lyon, France. P. 57-61.

Ineris (2005). "Fiche De Données Toxicologiques Et Environnementales Des Substances Chimiques". [Http://Www.Ineris.Frsite](http://Www.Ineris.Frsite) Consulté Le: 31 Octobre 2006

Ineris (2012) : Directive n° 96/62/Ce du 27/09/96 concernant l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant, [http://www.ineris.fr/aida/?q=:consult\\_doc/consultation/2.250.190.28.8.4339](http://www.ineris.fr/aida/?q=:consult_doc/consultation/2.250.190.28.8.4339).

Ineris (Institut National De L'environnement Industriel Et Des Risques). Fiches De Données Toxicologiques Et Environnementales - [Http://Www.Ineris.Fr/Recherches/Fiches/Fiches.Htm](http://Www.Ineris.Fr/Recherches/Fiches/Fiches.Htm).

IPCS. Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.in International Programme on Chemical Safety. 1998. World Health Organization, Geneva, Switzerland.

## *J*

---

Jacek T Ronczynski, Catherine Munsch, Karine Moisan Les Contaminants Organiques Qui Laissent Des Traces :Sources, Transport Et Devenir P.33.

James Mo And Boyle Sm, 1998. Cytochromes P450 In Crustacean. Comp. Biochem. Physiol. Part C, 121 : 157-172.

Joce (2004). "Commission Directive 2004/73/Ec Of 29 April 2004 Adapting To Technical Progress For The 29<sup>th</sup> Time Council Directive 67/548/Eec On The Approximation Of The Laws, Regulations And Administrative Provisions Relating To The Classification, Packaging And Labeling Of Dangerous Substances." Official Journal Of The European Communities. L216: 308.

Johnson, L., Casillas, E., Sol, S., Collier, T., Stein, J., And Varanasi, U. 1993. Marine Environmental Research 35(1): P. 165-170.

Johnson, L., Casillas, E., Sol, S., Collier, T., Stein, J., and Varanasi, U. 1993. Marine Environmental Research 35(1): p. 165-170.

Jonsson, G., Sundt, R. C., Aas, E., And Beyer, J. 2004. Chemosphere 56(1): P. 81-90.

JORF (1999). "NF ISO 13-877 (X 31-417) : Qualité du sol. Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Méthode par chromatographie liquide haute performance (HPLC)." Journal Officiel de la République Française.

Justin Koffi HOUËSSOU. 2007. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans lecafé : mise au point de méthodes analytiques et étude de l'étape de torréfaction: p. 60,76, 77.

### *K*

---

Keith, L. H. And Telliard, W. A. 1979. Environ Sci Technol 13: P. 416-423.

Kukkonen, J. And Landrum, P. F. 1996. Chemosphere 32(6): P. 1063-1076.

### *L*

---

Landahl, J. T., McCain, B. B., Myers, M.S., Rhodes, L. D., And Brown, D. W. 1990. Environmental Health Perspectives 89: P. 195-203.

Landrum, P. F., Lotufo, G. R., Gossiaux, D. C., Gedeon, M. L., And Lee, J. H. 2003. Chemosphere 51(6): P. 481-489.

Larsen, R.K., Baker, J.E., 2003. Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Urban Atmosphere: A Comparison of Three Methods. Environmental Science & Technology 37 (9), 1873-1881.

Laurence Bourcereau. Accumulation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les sédiments de la rivière Doubs Rapport Final. P.11, 12, 24, 38.

Law, R. J., and Biscaya, J. L. 1994. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)—Problems and progress in sampling, analysis and interpretation. Marine Pollution Bulletin, 29: 235–241.

Law, R. J., Kelly, C. A., Graham, K. L., Woodhead, R. J., Dyrinda, P. E. J., And Dyrinda, E. A. Hydrocarbons And Pah In Fish And Shellfish From Southwest Wales Following The Sea Empress Oil Spill In 1996. In 2005 International Oil Spill Conference, Iosc 2005. 2005. Miami Beach, Fl.

Le Corfec, Y., 2011. Sites et sols pollués - Gestion des passifs environnementaux. Dunod, Paris, pp. 407.

Lech Jj And Vodcnik Mj, 1985. Biotransformation. In Fundamentals Of Aquatic Toxicology (Rand Gm And Petrocelli Sr, Eds), 526-557. Methods And Applications. Hemisphere Publishing Corporation, New York, Usa.

Lecoq, S. (1993). "Cancer : Les Chemins Détournés Des Hydrocarbures." La Recherche. 24: 1406-1407.

Lee H.K. (1995) Recent applications of gas and high-performance liquid chromatographic techniques to the analysis of PAH in airborne particulates. *J.Chomatogr.A.*, 710, 79-92.

Lee H.K. (1995) Recent applications of gas and high-performance liquid chromatographic techniques to the analysis of PAH in airborne particulates. *J.Chomatogr.A.*, 710, 79-92.

Ligne directrice de l'ocde pour les essais de produits chimiques. 1981. Spectres d'Absorption UV-VIS (Méthode spectrophotométrique) : p. 4.

Lima, A.L.C., Farrington, J.W., Reddy, C.M., 2005. Combustion-Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment - A Review. *Environmental Forensics* 6 (2), 109-131.

Linnaeus, 1758, Guide des familles et espèces : p.87.

Litchfield Jt, 1939. Effects Of Sulfanilamide On Lower Vertebrates. *J. Pharmacol. Exp. Therap.*, 67:212-223.

L'organisation Mondiale De La Santé (Oms) 2004

Louise Marie FOAN.2012. Biosurveillance des retombées atmosphériques à l'aide de bryophytes: Suivi des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à diverses échelles spatio-temporelles : p.23-27, 90-92.

Lyons, B. P., Stewart, C., And Kirby, M. F. 1999. Mutation Research/Genetic Toxicology And Environmental Mutagenesis 446(1): P. 111-119.

Lyons, B. P., Stewart, C., and Kirby, M. F. 1999. Mutation Research/Genetic Toxicology and

## ***M***

---

Macdonald R W, Barrie La, Bidleman Tf, Diamond Ml, Gregor Dj, Semkin Rg, Strachan Wmj, Li Yf, Wania F, Alae M, Alexeeva Lb, Backus Sm, Bailey, R., Bewers, J., Gobeil, C., Halsall, C. J., Harner, T., Hoff, J. T., Jantunen, L. M. M., Lockhart, W. L., Mackay, D., Muir, D. C. G., Pudykiewicz, J., Reimer, K. J., Smith, J. N., Stern, G. A., Schroeder, W. H., Wagemann, R., And Yunker, M. B. 2000. *Science Of The Total Environment* 254(2-3): P. 93-234.

Magalie CRÔNE. 2000. Diagnostic de sols pollués par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à l'aide de la spectrophotométrie UV : p. 66-87, 128.

Malins, D. C., Anderson, K. M., Stegeman, J. J., Jaruga, P., Green, V. M., Gilman, N. K., And Dizdaroglu, M. 2006. *Environmental Health Perspectives* 114(6): P. 823-829.

Malins, D. C., McCain, B. B., Myers, M. S., Brown, D. W., Krahn, M. M., Roubal, W. T.,

*Management* 9(1): p. 49-53.

Manahan, S.E., 1994. *Environmental Chemistry*, sixth ed. Lewis Publisher, New York, USA, pp. 898.

Marie Le Dû-Lacoste, 2008. Etude Des Phénomènes De Biotransformation Des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (Hap) Par Les Organismes Aquatiques (Poissons). Relation Exposition – Genotoxicité : P.13,14,15,16-18-20-23

Martin, J., Maystre, L.-Y., 1988. *Santé et Pollution de l'Air*. Presse Polytechniques Romandes, Lausanne, Switzerland, pp. 217.

Mastral, A.M., López, J.M., Callén, M.S., García, T., Murillo, R., Navarro, M.V., 2003. Spatial and temporal PAH concentrations in Zaragoza, Spain. *The Science of The Total*

Mastral, A.M., López, J.M., Callén, M.S., García, T., Murillo, R., Navarro, M.V., 2003. Spatial and temporal PAH concentrations in Zaragoza, Spain. *The Science of The Total*

Mbonigaba Et Al ,2009(Mbonigaba Jjm, Nzeyimana I, Bucagu C, Culot M, 2009. Caractérisation Physique, Chimique Et Microbiologique De Trois Sols Acides Tropicaux Du Rwanda Sous Jachères Naturelles Et Contraintes A Leur Productivité. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 2009, 13 (4) : 545-558)

Menichini E., Monfredi F., Merli F. (1999) The temporal variability of the profile of carcinogenic PAH's in urban air: a study in a medium traffic area in Rome, 1993-1998. *Atmos. Environ.*, 33, 3739-3750.

Miège C., Dugay J., Hennion M.C. (1998) Optimization and validation of solvent and supercritical-fluid extractions for the trace-determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to

diode-array and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A.*, 823, 219-230.

Mostert, M.M.R., Ayoko, G.A., Kokot, S., 2010. Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 29 (5), 430-445.

Mulder GJ, Coughly Mwh And Burchell B, 1990. Glucuronidation. In *Conjugation Reactions In Drug Metabolism ; An Integrated Approach*(Mulder GJ,Ed.). Taylor And Francis, London.

Mzoughi.N., Hellal.F., Dachraoui.M., Villeneuve.J-P., Cattini.C., De Mora.S.J., El Abed, A (2002). Méthodologie de l'extraction des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Application a des sédiments de la lagune de Bizerte (Tunisie).*C.R Géoscience* 334, p.893-901.

## *N*

---

Nakata, H., Sakai, Y., Miyawaki, T., And Takemura, A. 2003. *Environmental Science & Technology* 37(16): P. 3513-3521.

## *O*

---

Office Fédéral De La Santé Publique OFSP, Unité De Direction Protection Des Consommateurs Juillet 2012 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (Hap) P.3.

Oms (1996) - Guidelines For Drinking-Water Quality. Geneva, World Health Organization, International Programme On Chemical Safety 2nd P. 5-16.

Oms (1998). "Environmental Health Criteria 202 : Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons". [Http://Www.Inchem.Org/Fullist.Htmsite](http://www.inchem.org/fullist.htm) Consulté Le: 29 Novembre 2006

Oms (2004). "Guidelines For Drinking-Water Quality". World Health Organization. Geneva. 366 Pages.

## *P*

---

Payne, J.R. And Philipps, C.R., 1985. Photochemistry of Petroleum In Water: Photooxidation Causes Changes In Oil And Enhances Dissolution Of Its Oxidized Products. *Environmental Science And Technology* 19, 569-579.

Peltonen K., Kuljukka T. (1995) Air sampling and analysis of PAH's. *J.Chromatogr. A*, 710, 93-108.

Peltonen K., Kuljukka T. (1995) Air sampling and analysis of PAH's. *J.Chromatogr. A*, 710, 93-108.

Porte C, Estefania Escartín, Luz M. García de la Parra, Xavier Biosca, Joan Albaigés (2002). Assessment of coastal pollution by combined determination of chemical and biochemical markers in *Mullus barbatus* Vol. 235: 205–216. *Mar Ecol Prog Ser*.

Préliminaire à l'étude de la biologie et à la dynamique du stock tunisien de *Sparus aurata*(L., 1758) Pisces, Sparidae. Synopsis de la croissance Groupes 0<sup>+</sup>, 1<sup>+</sup>, 2<sup>+</sup>. *Bull. Off. Natn. Pêch., Tunisie*, 1979, 3 (2). Pages 241 à 253.

Pswqat. 2000.

## **R**

---

Rapport préliminaire. Juillet 2010. Monde du travail, organisations des producteurs, organisations des consommateurs et formation : p. 25.

Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R., 2008. Atmospheric polycyclic aromatic

Reynaud, S. And Deschaux, P. 2006. *Aquatic Toxicology* 77(2): P. 229-238.

Rice, C. A., Myers, M. S., Willis, M.L., French, B. L., And Casillas, E. 2000. *Marine Environmental Research* 50(1-5): P. 527-533.

Rice, C. A., Myers, M. S., Willis, M.L., French, B. L., and Casillas, E. 2000. *Marine Environmental Research* 50(1-5): p. 527-533.

## **S**

---

Sarah Battaz 2009 Etude Comparative De La Dégradation D'une Terre Polluée Par Les Hydrocarbures Lourds. 3

Scheline Rr, 1962. O-Methylation In Fish. *Nature*, 195 : 904-905.

Schiewe, M. H., Landahl, J. T., And Chan, S. L. 1987. *Environmental Health Perspectives* 71:

SENNAI CHENITI Sarah. 2003. Les petits pélagiques de l'extrême ouest Algérien: p.3.

Soleille, S., Brignon, J.M., 2006. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France - HAP. Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, pp. 50.

[http://www.ineris.fr/rsde/fiches/fiche\\_hydrocarbures\\_aromatiques\\_polycycliques\\_hap\\_2005\\_VF.pdf](http://www.ineris.fr/rsde/fiches/fiche_hydrocarbures_aromatiques_polycycliques_hap_2005_VF.pdf) (29/12/2011).

Stegeman, J. J. And Lech, J. J. 1991. Environmental Health Perspectives 90: P. 101-109.

Stein, J. E., Reichert, W. L., Nishimoto, M., And Varanasi, U. 32p-Postlabeling Of Dna: A Sensitive Method For Assessing Environmentally Induced Genotoxicity. 1989. Seattle, Wa, Usa: Publ By Ieee.

Stein, J. E., Reichert, W. L., Nishimoto, M., and Varanasi, U. 32p-Postlabeling of DNA: A Sensitive Method for Assessing Environmentally Induced Genotoxicity. 1989. Seattle, WA, USA: Publ by IEEE.

Steindachner, 1886, poissons téléostéens, Carangidae, des côtes de 603 la Méditerranée et de l'Atlantique Est. Rapp. P.-v. Réunion. C.J.E.S.M., 27, 5, 91-94.

Tobiszewski, M., Namiesnik, J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. Environmental Pollution 162 (0), 110-119.

*Trachurus trachurus* (Linné 1758) *Faune ichthyologique de l'Atlantique Nord*, 9(222) Conseil International pour l'Exploration de la Mer: Copenhagen. 1 leaf pp.

## *U*

---

UNECE, 1998. Protocol on Persistent Organic Pollutants. Long-Range Transboundary Air Pollution Convention. United Nations Economic Commission for Europe. Aarhus, Denmark.

Us Epa (Iris) (1990) - Fluorene - Reference Dose For Chronic Oral Exposure (Rfd). Us Environmental Protection Agency - Integrated Risk Information System - Carcinogenicity Assessment For Lifetime Exposure. [Http://Www.Epa.Gov/Ngispgm3/Iris/](http://www.epa.gov/ngispgm3/Iris/).

Us Epa (Iris) (1993) - Acenaphtene - Carcinogenicity Assessment For Lifetime Exposure. [Http://Www.Epa.Gov/Ngispgm3/Iris/Subst/](http://www.epa.gov/ngispgm3/Iris/Subst/).

Us Epa (Iris) (1993) - Pyrene - Reference Dose For Chronic Oral Exposure (Rfd). Us Environmental Protection Agency - Integrated Risk Information System - Carcinogenicity Assessment For Lifetime Exposure. [Http://Www.Epa.Gov/Ngispgm3/Iris/](http://www.epa.gov/ngispgm3/Iris/).

Us Epa (Iris) (1994) - Acenaphthene - Reference Dose For Chronic Oral Exposure (Rfd). <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.

Us Epa (Iris) (1994) - Benzo(A)Pyrene - Carcinogenicity Assessment For Lifetime Exposure. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/subst/>.

Us Epa (1984) - Review And Evaluation Of The Evidence For Cancer Associated With Air Pollution U.S. Environmental Protection Agency. Arlington. Epa-450/5-83-006r.

Us Epa (1989) - Acenaphthene U.S. Environmental Protection Agency. 40 Cfr 261app.Viii. <http://www.epa.gov/>.

Us Epa (1989) - Mouse Oral Subchronic Toxicity Of Pyrene. Study Conducted By Toxicity Research Laboratories, Muskegon, Mi For The Office Of Solid Waste U.S. Environmental Protection Agency. Washington Dc. 042-012. <http://www.epa.gov/epahome/search.html>.

Us Epa (1989) - Mouse Oral Subchronic Toxicity Study. Us.Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/subst/>.

Us Epa (1989) - Subchronic Toxicity In Mice With Anthracene Hazelton Laboratories America, Inc Prepared For The Office Of Solid Waste. Washington. <http://www.epa.gov/epahome/search.html>.

Us Epa (1988) - Code Of Federal Regulation Us Environmental Protection Agency. 40 Cfr 372.65. <http://www.epa.gov/>.

Us Epa (1993) - Provisional Guidance For Quantitative Risk Assessment Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati. Epa/600/R-93/089.

Us Epa (Iris) (1993) - Anthracene - Oral Rfd Assessment. U.S. Environmental Protection Agency - Integrated Risk Information System - Carcinogenicity Assessment For Lifetime Exposure. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/subst/>.

Us Epa (Iris) (1993) - Fluoranthene - Reference Dose For Chronic Oral Exposure (Rfd). Us Environmental Protection Agency - Integrated Risk Information System - Carcinogenicity Assessment For Lifetime Exposure. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.

Us Epa (Iris) (1998) - Naphthalene - Carcinogenicity Assessment For Lifetime Exposure. U.S. Environmental Protection Agency - Cincinnati.

Us Epa (Iris) (1998) - Naphthalene - Reference Dose For Chronic Oral Exposure (Rfc). U.S. Environmental Protection Agency - Cincinnati. [Http://Www.Epa.Gov/Ngispgm3/Iris/Subst/](http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/subst/).

Us Epa (Iris) (1998) - Naphthalene - Reference Dose For Chronic Oral Exposure (Rfd). U.S. Environmental Protection Agency - Cincinnati. [Http://Www.Epa.Gov/Ngispgm3/Iris/Subst/](http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/subst/)

Usepa. Provisional Guidance For Quantitative Risk Assessment Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Cincinnati: United States Environmental Protection Agency 1993.

Usepa. Review And Evaluation Of The Evidence For Cancer Associated With Air Pollution. Arlington: U.S. Environmental Protection Agency 1984 Contract No.: Epa-450/5-83-006r.

## V

---

Van Der Oost, R., Beyer, J., And Vermeulen, N. P. E. 2003. Environmental Toxicology And Pharmacology 13(2): P. 57-149.

Varanasi, U., Chan, S. L., Mcleod, W. D., Stein, J. E., Brown, D. W., Burrows, D. G., Tilbury, K. L., Landahl, J. T., Wigren, C. A., Hom, T., And Pierce, S. M., NOAA Technical Memorandum: Survey Of Subsistence Fish And Shellfish For Exposure To Oil Spilled From The Exxon Valdez : First Year, 1989., Us Department Of Commerce, S., Editor. 1990.

Vasconcellos, P.C., Zacarias, D., Pires, M.A.F., Pool, C.S. et Carvalho, L.R.F. (2003). Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of Sao Paulo city, Brasil." Atmospheric Environment. 37: 3009 - 3018.

Vermeulen Np, Bessems Jg And Van De Straat R, 1992. Molecular Aspects Of Paracetamol-Induced Hepatotoxicity And Its Mechanism-Based Prevention. Drug Metab. Rev., 24(3) : 367-407.

Verschuere, K. (1996a). "Anthracene". Van Nostrand Reinhold Co. New York. 214-217 pages.

Verschueren, K. (1996b). "Indeno(1,2,3cd)Pyrene". Van Nostrand Reinhold Co. New York pages.

Verschueren, K. (2001). "Pyrene". John Wiley and Sons Inc. New York. 186 pages.

## W

---

Wang, X., Mu, J., Wang, S., Lin, J., And Hong, H. 2006. Aquatic Ecosystem Health And Management 9(1): P. 49-53.

Wang, Z Et Fingas, M. F. (2003). Development Of Oil Hydrocarbon Fingerprinting And Identification Techniques. Marine Pollution Bulletin, Vol. 47, N° 1, P. 423-452.

Wang, Z Et Stout, S.A. (2007). Oil Spill Environmental Forensics: Fingerprinting And Source Identification. 1 Edition, San Diego, California, Elsevier Inc., 600 P. 1.

Wang, Z. (2008). Chemical Fingerprinting Of Spilled Or Discharged Petroleum - Methods And Factors Affecting Petroleum Fingerprints In The Environment. P.28. In Recupetro. Cooperative Network On Recovery Of Contaminated Areas By Petroleum Activities. A Recupetro, [En Ligne].

Wang, Z., Chen, J., Yang, P., Qiao, X., Tian, F., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Dalian soils: distribution and toxicity assessment. Journal of Environmental Monitoring 9 (2), 199-204.

Wegener, J.W.M., van Schaik, M.J.M., Aiking, H., 1992. Active biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons by means of mosses. Environmental Pollution 76 (1), 15-18.

Who. Guidelines For Drinking-Water Quality, Third Edition – Chemical Fact Sheets, P429

Wiersum, U.E., 1996. The Formation of Polycyclic Aromatics, Fullerenes and Soot in Combustion. The Mechanism and the Environmental Connection. Polycyclic Aromatic

Wilson, S.C. And K.C. Jones, 1993. Bioremediation Of Soils Contaminated With Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(Pahs) A Review. Environ. Pollut., 88: 229-249.

Wise S.A., Sander L.C., Willie E.M. (1993) Review : Determination of PAH's by liquid chromatography. Journal of Chromatogry, 642, 329-349.

Wise S.A., Sander L.C., Willie E.M. (1993) Review: Determination of PAH's by liquid chromatography. Journal of Chromatogry, 642, 329-349.

[Www.Ineris.Fr/Substances/](http://www.ineris.fr/Substances/)

Yassaa, N., Meklati, B.Y., Cecinato, A. et Marino, F. (2001). "Particulate n-alkanes, n alkanolic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers city area." Atmospheric Environment. 35: 1843 - 1851.

Wikipedia; <http://fr.wikipedia.org/wiki/.....>

## **Z**

---

Zhou, Ym. ; Liu, Rx. ; Tang Hx. (2004). Kinetics Study Of Aqueous Sorption Of Phenanthrene To Humic Acids And Sediments. Journal Of Environmental Sciences,16 (3), 408-413.

## Annexes

Annexe 1: Classement par ordre alphabétique des HAP et détail des sources naturelles dont ils peuvent être issus (Selon (INERIS, 2005)

### A

**Acénaphène** : constituant naturel du pétrole brut. Il est également présent dans les effluents de combustion libérés dans l'atmosphère lors d'incendies naturels ou d'éruptions volcaniques.

**Anthracène**: naturellement présent dans les combustibles fossiles (12 g/kg de charbon).

### B

**Benzo(a)pyrène**: présent dans les combustibles fossiles, ses sources naturelles d'émission sont les éruptions volcaniques et les feux de forêt. Il est également synthétisé par les plantes, les bactéries et les algues.

**Benzo(k)fluoranthène**: présent dans les combustibles fossiles.

### C

**Chrysène**: présent à des concentrations plus élevées que la plupart des autres HAP dans les combustibles fossiles tels que les huiles brutes et le lignite.

### D

**Dibenzo (a,h)anthracène**: présent dans les combustibles fossiles.

### F

**Fluorène**: présent dans les combustibles fossiles.

## I

**Indéno (1,2,3-c,d)pyrène:** présent naturellement dans les combustibles fossiles, les huiles brutes, les huiles de schistes. Il est contenu dans les feuilles de diverses espèces d'arbres à raison de 26 à 234 µg/kg, dans les feuilles de tabac de 18 à 38 µg/kg (HSDB, 2000), dans le terreau et le fumier de cheval, respectivement à des concentrations de l'ordre de 5 µg/kg et 50 µg/kg (Verschueren, 1996b). Il a d'autre part été détecté dans les algues. Sa présence naturelle dans l'environnement résulte également de feux de forêt et d'éruptions volcaniques.

Annexe 2 : Classement par ordre alphabétique des HAP et détail des sources anthropiques (Selon (INERIS, 2005))

## A

**Acénaphène** : sa présence anthropique dans l'environnement résulte du raffinage du pétrole, de la distillation du goudron de charbon, de la combustion du charbon et des échappements d'engins diesels.

**Anthracène**: il est présent dans le fioul (100 à 300mg/l), dans l'essence (1,55mg/l, voir 2,6mg/l pour les essences à indice d'octane élevé (Verschueren, 1996a)). Les principales sources anthropiques d'exposition sont les échappements d'automobiles (0,02 à 6,45 µg/m<sup>3</sup> (OMS, 1998), la cokéfaction et la gazéification du charbon et plus généralement les émissions des fours à charbon et des fours à fioul, le raffinage du pétrole, l'utilisation des huiles d'imprégnation pour le traitement du bois, la préparation de l'asphalte pour les revêtements routiers, la fumée de charbon de bois, la combustion de déchets pneumatiques.

## B

**Benzo(a)pyrène**: il peut être formé lors de combustions incomplètes, lors du raffinage du pétrole, du schiste, de l'utilisation du goudron, du charbon, du coke, du kérosène, des sources d'énergie et de chaleur, dans les revêtements routiers, la fumée de cigarette, les échappements des machines à moteurs thermique, huiles moteurs, carburants, aliments fumés ou grillés au charbon de bois, huiles, graisses, margarines (...).

**Benzo(b) fluoranthène**: sa présence dans l'environnement est uniquement anthropique, elle résulte de la combustion incomplète d'hydrocarbures, ou de charbon. Egalement, le raffinage du pétrole, la cokéfaction du charbon et le trafic automobile constituent des sources d'exposition importante. L' (OMS, 1998) indique d'une part pour les raffineries de pétrole, une concentration de 1,3µg/m<sup>3</sup> dans les émissions gazeuses et une concentration pouvant atteindre 0,2µg/l dans les eaux rejetées après traitement, et une teneur de 3,8mg/kg dans les boues résiduelles provenant de la cokéfaction du charbon.

Des concentrations élevées atteignant 10g/kg peuvent être trouvées dans l'asphalte.

**Benzo(k)fluoranthène:** il est émis lors de combustions incomplètes. Il se trouve également dans la fumée de cigarette, dans les gaz d'échappements automobiles, dans les émissions provenant de la combustion de charbons ou d'huiles, dans les huiles moteur et le goudron de charbon. L' (OMS, 1998) évalue d'une part à 100kg/ans la quantité de cet HAP libéré par la cokéfaction du charbon en Hollande et en Allemagne de l'ouest en 1988, et indiquait d'autre part des concentrations de  $0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$  et pouvant atteindre  $0,4\mu\text{g}/\text{l}$  respectivement dans les émissions gazeuses et dans les eaux usées (après traitement) de raffineries de pétrole.

### C

**Chrysène :** il prédomine dans les émissions particulières provenant des incinérateurs d'ordures ménagères, des appareils ménagers à gaz naturel et des dispositifs de chauffage domestique, en particulier ceux utilisant la combustion du bois.

### D

**Dibenzo (a,h)anthracène:** les fumées d'échappements de moteur diesel constituent sa principale source. Les quantités d'aérosols de ce HAP libéré dans l'atmosphère sont respectivement de  $8,3\mu\text{g}$  et de  $0,33\mu\text{g}$  par kilomètre parcouru pour des automobiles munies et non munies d'un pot d'échappement catalytique (HSDB, 2001a). La fumée de cigarette, les échappements de moteurs à essence, la fumée des chaudières au charbon et des fours à coke, les huiles usagées, et les goudrons sont également responsables de la présence de ce HAP dans l'environnement.

### F

**Fluoranthène:** il fait partie des HAP prédominants dans les émissions des incinérateurs d'ordures ménagères.

**Fluorène :** il est libéré dans l'atmosphère lors de la combustion d'huiles, d'essence, de fioul, de charbon de bois. Il est présent dans le goudron des revêtements routiers (teneur pouvant atteindre 1,6% (OMS, 1998)), dans les effluents de combustions

incomplètes : fumée de cigarette, échappement automobile (véhicule essence: 4,3 à 7,5 $\mu$  g/m<sup>3</sup>, véhicules diesels : 2,7 à 4,9 $\mu$ g/m<sup>3</sup>) (HSDB, 2001b), émission d'incinérateurs d'ordures ménagères et dans les émissions des raffineries de pétrole (2,4 $\mu$ g/m<sup>3</sup> en France (OMS, 1998)).

## I

**Indéno [1,2,3-c,d]pyrène:** il provient de la combustion incomplète de bois, charbon, de carburant utilisé dans les moteurs thermiques (machines, propulsion automobile essence ou diesel), les fours à bois, les incinérateurs d'ordures ménagères, les fumées industrielles, les aliments grillés au charbon de bois, la fumée de cigarette. (Verschueren, 1996b) cite les teneurs suivantes : essence (en suivant l'indice d'octane : 40 $\mu$ g/kg à 2,9mg/kg ; huile moteur (suivant durée d'utilisation) 0,03mg/kg à 83mg/kg, goudron de charbon 8g/kg, gaz d'échappement de moteur à essence : 11 à 87  $\mu$  g/ m<sup>3</sup> , fumées d'incinérateurs d'ordures ménagères : 1,8pg/m<sup>3</sup> après tour de lavage et précipitateur électrostatique <10 $\mu$ g/kg dans les résidus, condensats d'échappement s des moteurs à essence : 268 $\mu$ g/g, 32 à 86  $\mu$ g/l d'essence consommée, fumée de cigarette 4ng/cigarette.

## N

**Naphtalène :** environ 89% du naphtalène présent dans l'environnement provient de combustions incomplètes (pyrolyse), principalement du chauffage domestique au bois, et de la sublimation du naphtalène utilisé comme répulsif pour les mites. Environ 10% des rejets dans l'environnement sont attribuables à la production et à la distillation du charbon tandis que les pertes liées à la production de naphtalène représentent moins de 1%. La fumée de tabac libère également de petites quantités de naphtalène.

## P

**Phénanthrène:** provient de la combustion incomplète de certains composés organiques tels que le bois et les combustibles fossiles. Il est détecté dans la fumée de cigarette, les échappements de moteur diesel ou essence, dans les viandes grillées au charbon de bois, dans les huiles moteurs usagées, etc.

**Pyrène:** Libéré dans l'atmosphère lors de la combustion incomplète de charbon et de produits pétroliers : huile, essence, fioul. Des concentrations de 19,2ng/m<sup>3</sup> et 35,1ng/m<sup>3</sup> ont été mesurées respectivement dans les gaz d'échappements de véhicules essence et diesel (HSDB, 2002). Le pyrène est également présent dans le goudron des revêtements routiers (teneur pouvant atteindre 4,2%) (OMS, 1998). (Verschueren, 2001) cite d'autre part les valeurs suivantes : 1,5 à 1,7 ng/kg dans l'essence, 23 à 41 mg/l dans le fioul, 3,5 et 4,5 mg/l dans les huiles brutes, jusqu'à 750mg/l dans les huiles moteurs usagées, et 20g/l dans de la créosote provenant de goudron de charbon. La production d'aluminium, de fer et d'acier, les fonderies, la combustion de déchets et la fumée de tabac constituent également des sources d'exposition de l'environnement au pyrène.

Annexe 3: fiche MSDS

Fournisseur	T° ébullition (°C)	T° fusion (°C)	M (g/mol)	Formule brute	N° cas	Synonymes	Nom IUPAC
Biochem	40	-95,1	84,933	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	75-09-2	chlorure de méthylène DCM	dichlorométhane
Chemopharme	/	1 124	120,36	MgSO <sub>4</sub>	/	/	Sulfate de magnésium
Sigma-Aldrich	/	884	142,04	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7757-82-6	/	Sulfate de sodium
Fluka	2 230	1 650	60,084	SiO <sub>2</sub>	112926-00-	/	Dioxyde de silicium
Sigma-Aldrich	3 000	2 054	101,96	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1344-28-1	bauxite	oxyde d'aluminium
Merck	1 324	380	56,105	KOH	1310-58-3	/	Hydroxyde de potassium
Sigma-Aldrich	68,73	-95,3	86,175	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	110-54-3	n-hexane	Hexane
Biochem	36,06	-129	72,148	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	109-66-0	n-pentane	Pentane
VWR (Rectapur)	79	-117	46,068	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	64-17-5	alcool éthylique EtOH	Éthanol
Biochem	99,23	-107	114,22	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	540-84-1	/	2.2.4-triméthylpentane
VWR (Rectapur)	56,05	-94,6	58,079	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	67-64-1	-cétopropane Diméthyl cétone	Propan-2-one
Cheminova	98,42	-91	100,20	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	142-82-5	n-heptane	Heptane
Scharlau	82	-46	41,051	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	75-05-8	Cyanure de méthyle Cyanométhane Ethanenitrile	Acétonitrile
Biochem Chemopharme	65	-98	32,041	CH <sub>4</sub> O	67-56-1	alcool méthylique	Méthanol

## Annexe 4: Fiche technique du standard

EPA TCL PAH Mix catalog No **49156**

### Supelco

In acetonitrile: methanol (9:1) (varied), analytical standard

### Properties

Related Categories	500 Series Drinking Water Methods, 8000 Series Solidwaste Methods, Alpha Sort, Alphabetical Index of Analytical Standards, Analytical Standards, More...
grade	analytical standard
CofA	certificate of analysis is enclosed in each package.
feature	standard type calibration
packaging	ampule of 1 mL
concentration	in acetonitrile: methanol (9:1) (varied)
suitability	suitable for 550.1 per US EPA
	suitable for 5506 per NIOSH

### Analyte

Description
Acenaphthene 1000 µg/mL
Acenaphthylene 500 µg/mL
Anthracene 20 µg/mL
Benz[ <i>a</i> ]anthracene 50 µg/mL
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthene 20 µg/mL
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthene 20 µg/mL
Benzo[ <i>ghi</i> ]perylene 80 µg/mL
Benzo[ <i>a</i> ]pyrene 50 µg/mL
Chrysene 50 µg/mL
Dibenz[ <i>a,h</i> ]anthracene 200 µg/mL
Fluoranthene 50 µg/mL
Fluorene 100 µg/mL
Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyrene 50 µg/mL
Naphthalene 500 µg/mL
Phenanthrene 40 µg/mL
Pyrene 100 µg/mL

## Annexe 5 : Glossaire

📖 **Hydrocarbure**: est un composé organique contenant exclusivement des atomes de carbone (C) et d'hydrogène (H).

📖 **Polluant** : Produit, substance ou composé chimique responsable d'une pollution. On distingue les polluants primaires, rejetés directement dans le milieu naturel, des polluants secondaires qui proviennent de réactions sur les premiers, ou entre eux.

📖 **Pollution** : Introduction, directe ou indirecte, par l'activité humaine, de substances, préparations, de chaleur ou de bruit dans l'environnement, susceptibles de contribuer ou de causer : - un danger pour la santé de l'homme,

- des détériorations aux ressources biologiques, aux écosystèmes ou aux biens matériels,

- une entrave à un usage légitime de l'environnement.

📖 **Contamination** : Présence anormale d'une substance, de micro-organismes dans un milieu, un objet, ou un être vivant. La notion de contamination est appliquée historiquement et dans l'ordre aux micro-organismes, puis aux substances radioactives.

📖 **Impact** : Effet d'une action, d'un aménagement, d'une exploitation de matière première, ..., sur un milieu naturel, des organismes, un écosystème, des paysages, ...

📖 **Prélèvement** : recueil d'une portion représentative d'un milieu pour l'analyse et les essais.

📖 **Toxicité** : Propriété d'une substance chimique introduite dans un organisme, d'engendrer, temporairement ou non, des troubles de certaines fonctions. La toxicité peut être la conséquence de divers phénomènes :

- par cumul de doses liées à des composés stables et rémanents (métaux lourds, pesticides chlorés, fluorures, ...),

- par sommation des effets liés à des produits métabolisés par l'organisme,

- toxicité immunoallergique liée à la sensibilité propre au sujet, sans qu'il y ait une relation entre la dose et l'effet.

On distingue la toxicité aiguë (causant la mort ou des désordres physiologiques importants immédiatement ou peu de temps après l'exposition), subaiguë (effets dus à des doses plus faibles, se produisant à court terme, sur des organes cibles, parfois réversibles), ou chronique (causant des effets irréversibles à long terme par une absorption continue de petites doses de polluants, ou des effets cumulatifs).

📖 **Écotoxicité** : capacité d'une substance, du fait de sa toxicité, de produire des effets nuisibles ou incommodes pour des micro-organismes, des animaux, des plantes, ou pour l'homme par le biais de l'environnement.

📖 **Écotoxicologie** : science qui étudie l'impact des substances chimiques sur les écosystèmes. Elle prend en compte d'une part, le devenir des substances dans l'environnement (phénomènes de dégradation biotique et abiotique) et d'autre part, les effets toxiques ou l'écotoxicité des substances, et les mécanismes par lesquels s'effectue la pollution de la biosphère.

📖 **Cancérogène** : Se dit de tout facteur, chimique, physique ou biologique, susceptible de provoquer ou de favoriser l'apparition d'un cancer.

📖 **Mutagène** : Se dit de tout facteur, physique, chimique, susceptible de provoquer des modifications génétiques chez les organismes vivants.

📖 **Bioaccumulation** : On désigne par bioaccumulation le processus d'absorption par lequel les êtres vivants peuvent accumuler et concentrer dans leur organisme une substance quelle qu'elle soit y compris les polluants et quelle que soit la voie de pénétration considérée.

📖 **Biodisponibilité** : Proportion d'une substance qui va effectivement agir dans l'organisme par rapport à la quantité absorbée. C'est aussi la proportion d'une substance présente dans un environnement mobilisable par un organisme.

📖 **K<sub>oc</sub>** : (coefficient de partage avec le carbone organique) : rapport entre la quantité adsorbée d'un composé par unité de poids de carbone organique du sol ou du sédiment et la concentration en ce même composé en solution aqueuse à l'équilibre. La tendance d'un composé à s'adsorber sur un sol dépend de ses propriétés physico-chimiques et de la teneur en carbone organique du sol ou du sédiment. K<sub>oc</sub> peut être utilisé pour déterminer la répartition d'un composé entre l'eau et le solide.

📖 **K<sub>ow</sub>**: (coefficient de partage Octanol/Eau (Water)) : rapport entre la concentration à l'équilibre d'une substance chimique dans l'octanol et la concentration en cette même substance dans l'eau. il est utilisé pour estimer, de façon indirecte, la sorption d'une substance organique dans un sol ou le facteur de bioconcentration.

📖 **Limite De Quantification** : concentration au-dessus de laquelle dans une matrice définie, une mesure quantitative peut être réalisée par une méthode donnée, avec un niveau de confiance spécifié.

La limite de quantification, ou limite de dosabilité inférieure, est la plus petite valeur que le laboratoire peut porter sur le bulletin de résultats dans des conditions de fiabilité suffisantes, résultant de ses procédures analytiques et de sa démarche qualité. Elle devra être toujours largement inférieure à la teneur de référence : elle est par convention, fixée à la concentration équivalant à dix fois la valeur de l'écart-type déterminé sur une série de mesures effectuées sur des essais à blanc.