



HAL
open science

Monitoring of PAHs and PCBs in soil and sediments in Lebanon. Implantation of an optimized and validated method for extraction and analysis

Banan Soukarieh

► **To cite this version:**

Banan Soukarieh. Monitoring of PAHs and PCBs in soil and sediments in Lebanon. Implantation of an optimized and validated method for extraction and analysis. Analytical chemistry. Université de Bordeaux, 2018. English. NNT: 2018BORD0357 . tel-03092250

HAL Id: tel-03092250

<https://theses.hal.science/tel-03092250>

Submitted on 2 Jan 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ DE CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENTALE

Par Banan SOUKARIEH

**Monitoring des HAPs et des PCBs dans le sol et les
sédiments au Liban. Implantation d'une méthode optimisée
et validée d'extraction et d'analyse**

Sous la direction de : Hélène BUDZINSKI
Co-directeur : Farouk JABER

Soutenue le 11 Décembre 2018

Membres du jury :

M. FAURE-CATTELOIN, Pierre	Directeur de Recherche, CNRS	Président du jury
M. OUDDANE, Baghdad	Professeur, Université de Lille	Rapporteur
Mme. MALLERET, Laure	Maître de Conférences, Université Aix-Marseille	Examineur
Mme. DEVIER, Marie-Hélène	Maître de Conférences, Université de Bordeaux	Examineur
M. JABER, Farouk	Professeur, CLEA, CNRS-Liban	Directeur de thèse
Mme. BUDZINSKI, Hélène	Directeur de recherches, Université de Bordeaux	Directeur de thèse

Titre: Monitoring des HAPs et des PCBs dans le sol et les sédiments au Liban. Implantation d'une méthode optimisée et validée d'extraction et d'analyse.

Résumé

Actuellement, le public et surtout dans les pays industrialisés est de plus en plus conscient du fait que la dégradation de l'environnement peut dépasser les avantages du progrès rapide dans les domaines industriels et technologiques et que des dommages sérieux et irréversibles peuvent être imposés aux futures générations. L'occurrence des POPs dans l'environnement, qui résulte essentiellement des activités anthropogéniques, est l'une des préoccupations permanentes chez les scientifiques. Ces composés ont été trouvés dans toutes les matrices environnementales telles que l'air, le sol, l'eau et les sédiments et en raison de leurs propriétés lipophiles, ils risquent de rebondir dans la chaîne alimentaire humaine.

Durant cette dernière décennie, le Liban a connu une grande explosion démographique qui a été accompagnée par des activités anthropogéniques diverses. La dégradation de la qualité de l'environnement est bien ressentie par la population locale et les conséquences sur la santé humaine sont lourdes et affreuses. Les travaux de cette thèse ont permis d'évaluer concrètement l'effet de POPs sur la qualité de l'environnement au Liban, ces travaux ont abouti à la détermination des niveaux de quelques POPs les plus globalement étudiés tels que les HAPs, les PCBs et les OCPs dans les différents compartiments environnementaux au Liban.

A cette fin, des protocoles d'analyse comprenant une méthode GC/MS pour la séparation et la détection des HAPs, une méthode UAE pour l'extraction des HAPs à partir du sol et des sédiments et une méthode SPE pour l'extraction des HAPs à partir de l'eau ont été développés. Ces méthodes ont été ensuite appliquées pour évaluer les niveaux de 17 HAPs dans des sols de différents usages et pour étudier la distribution de HAPs dans la phase aqueuse et les sédiments sur les côtes libanais et dans des rivières côtières et internes.

Les principaux résultats ont montré que les niveaux de contamination des sols par les HAPs décroissent dans l'ordre suivant: industriels, urbains, transport et agricoles et que les sols industriels et urbains étaient 777 et 256 fois plus toxiques que les sols ruraux de référence selon l'approche TEF. De plus, l'eau et les sédiments des sites côtiers affectés par l'industrie et le transport maritime ont montré une contamination plus élevée par les HAPs. Certains échantillons de sédiments ont montré des niveaux de quelques HAPs individuels supérieures à l'ERL, ce qui pourrait occasionnellement provoquer des effets écologiques négatifs.

Les travaux de cette thèse incluent aussi la détermination des niveaux des PCBs et des OCPs dans les sédiments de la rivière Litani qui est une source d'une grande préoccupation environnementale actuelle au Liban.

Mots clés: Polluants organiques persistants, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, Polychlorobiphényles, sol, sédiments, extraction assistée par ultrasons.

Title: Monitoring of PAHs and PCBs in soil and sediments in Lebanon. Implantation of an optimized and validated method for extraction and analysis.

Abstract

Currently, the public and especially in industrialized countries is increasingly aware that environmental degradation can outweigh the benefits of rapid progress in the industrial and technological fields and that serious and irreversible damage can be imposed on the future generations. The occurrence of POPs in the environment, which results mainly from anthropogenic activities, is one of the permanent concerns of scientists. These compounds have been found in all environmental matrices such as air, soil, water and sediments and because of their lipophilic properties, they are likely to rebound in the human food chain.

During the past decade, Lebanon has experienced a large population explosion that has been accompanied by various anthropogenic activities. The degradation of the quality of the environment is felt by the local population and the consequences for human health are heavy and horrendous. The work of this thesis allowed to evaluate concretely the effect of POPs on the quality of the environment in Lebanon, this work led to the determination of the levels of some POPs most widely studied such as PAHs, PCBs and OCPs in the different environmental compartments in Lebanon.

To this end, analytical protocols including a GC/MS method for the separation and detection of PAHs, a UAE method for the extraction of PAHs from soil and sediments and an SPE method for the extraction of PAHs from water were developed. These methods were then applied to evaluate the levels of 17 PAHs in soils of different uses and study the distribution of PAHs in the aqueous phase and sediments on the Lebanese coasts and in coastal and inner rivers.

The main results showed that soil contamination levels by PAHs decreased in the following order: industrial, urban, transport and agricultural and that industrial and urban soils were 777 and 256 times more toxic than rural reference soils according to the TEF approach. In addition, water and sediments from coastal sites affected by industry and shipping have shown higher contamination by PAHs. Some sediment samples showed concentrations of a few individual PAHs greater than the ERL, which could occasionally cause negative ecological effects.

The work of this thesis also includes the determination of levels of PCBs and OCPs in the sediments of the Litani River which is a source of great environmental concern currently in Lebanon.

Keywords: Persistent Organic Pollutants, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Biphenyls, Soil, Sediments, Ultrasonic Assisted Extraction.

Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux (EPOC)

L'équipe de Physico- et Toxicochimie de l'environnement (LPTC)

Université de Bordeaux
UMR CNRS EPOC 5805
Bâtiment A12, 2ème étage Ouest
351 Cours de la Libération
33405 Talence, France

Remerciements

Ce manuscrit vient à la fin de quatre années de travail de recherche réalisé essentiellement au sein du Laboratoire d'Analyse des Composés Organiques (LACO), à la Commission Libanaise de l'Energie Atomique (CLEA). Une partie des travaux a été menée dans le Laboratoire de Physico - et Toxicologie-Chimie (LPTC) de l'Université de Bordeaux.

*Je souhaite d'abord exprimer ma grande reconnaissance à Monsieur **Baghdad OUDDANE**, Professeur à l'Université de Lille et à Monsieur **Pierre FAURE-CATTELOIN**, directeur de recherche à l'Université de Lorraine, pour m'avoir fait l'honneur d'évaluer mon travail en tant que rapporteurs de thèse. Je souhaite également remercier Madame **Laure MALLERET**, Maître de Conférences à l'Université d'Aix-Marseille et Madame **Marie-Hélène DEVIER**, Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux d'avoir accepté de faire partie du jury en tant qu'examinatrices.*

*Je tiens à remercier très sincèrement Madame **Hélène BUDZINSKI**, directeur de recherches au CNRS (LPTC), qui a dirigé ma thèse et m'a accordée sa confiance dans mes travaux et pour l'accueil chaleureux dans son laboratoire et ses précieux conseils. Je remercie également Monsieur **Farouk JABER**, directeur du LACO, qui m'a donné l'honneur d'encadrer mes travaux de thèse : En plus du soutien scientifique et moral, vous nous avez transféré la façon de penser et vous étiez notre motivation d'amélioration.*

*J'aimerais remercier le Conseil National de la Recherche Scientifique au Liban, représenté par son secrétaire général Monsieur le Professeur **Mouïin HAMZE**. Je remercie également Monsieur le Professeur **Bilal NSOULI**, directeur de CLEA, pour son accueil au sein de la commission.*

*Parmi ces remerciements, j'ai une pensée particulière pour les personnels permanents du LACO, pour leur participation précieuse au travail et pour l'ambiance chaleureuse. Merci à docteur **Mohamad AL ISKANDARANI**, à **Khaled HAWARI**, à **Samia MOKH**, à **Ahmad RIFAI**, à **Radwan SIDAOUI** et à **Walid ISKANDARANI**. Merci **Khaled** pour les nombreuses maintenances sur la GC/MS et autres, Merci **Samia** pour les petites conversations, pas nécessairement scientifiques, que nous avons au cours de ces dernières années. Le travail à leur côté a été un réel plaisir !*

*Au cours de cette thèse, j'ai eu la chance de travailler au LPTC. Je remercie donc vivement tous les personnels pour leur accueil lors de mon séjour à Bordeaux. Merci tout particulièrement à **Laurent PELUHET** qui m'a formé pour toutes les manipulations au LPTC : merci pour les vibrations positives que tu es capable de diffuser aux alentours. Je remercie également **Karyn LE MENACH** pour sa gentillesse durant la formation sur la GC-Q-TOF.*

*Je remercie vivement mes collègues et mes amis proches au CLEA ainsi qu'au laboratoire de la faculté des sciences à Beyrouth : Merci à **Zeina, Aisha, Wafaa, Mouhamad, Liliane, Amina** et **Nancy** pour les échanges et les bons moments que nous avons partagé durant ces années.*

*Merci aussi à tous les stagiaires que j'ai eu la chance de connaître et de passer avec eux de très bons moments ; entre autres merci à **Rayana, Angie, Mouhamad, Fatima** et **Fariha**.*

*Je tiens également à remercier tous les doctorants, les contractuels et les stagiaires que j'ai pu rencontrer au LPTC et qui ont rendu mon séjour plus plaisant. **Aurélie, Sara, Louise, Thomas, Marie, Marine, Amélie, Vincent, Camille, Nathalie, Juliette, Geoffroy, Laura, et Caroline**, je n'oublierai pas nos pauses café et les discours amusants que nous avons partagé.*

Enfin, mes sincères et particuliers remerciements s'adressent à mes parents : papa, maman, mes frères, ma sœur, ma belle-sœur, mon beau-frère, mes nièces et mes neveux pour leur grand support moral et encouragement durant les temps les plus difficiles de ces quatre années ; Vous êtes la source de mon bonheur. Papa, mon idéal et mon super héros, tu as toujours voulu voir cette thèse, c'est particulièrement pour toi.

Merci à vous tous

Banan

Table de matière

<i>Monitoring des HAPs et des PCBs dans le sol et les sédiments au Liban. Implantation d'une méthode optimisée et validée d'extraction et d'analyse.....</i>	
<i>Résumé.....</i>	2
<i>Abstract.....</i>	3
<i>Remerciements.....</i>	5
<i>Table de matière.....</i>	7
<i>Liste de tableaux.....</i>	11
<i>Liste de figures.....</i>	12
<i>Liste des annexes.....</i>	14
<i>Liste des abréviations.....</i>	15
<i>Introduction.....</i>	18
<i>1 Chapitre 1: Revue Bibliographique.....</i>	21
<i>1.1 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.....</i>	21
1.1.1 La chimie des HAPs.....	21
1.1.2 Les HAPs prioritaires.....	21
1.1.3 L'origine des HAPs.....	22
1.1.4 La toxicité des HAPs.....	25
1.1.5 Situation réglementaire.....	29
1.1.6 L'émission globale des HAPs.....	30
1.1.7 HAPs dans l'environnement.....	32
1.1.8 Les caractéristiques de la matrice du sol.....	36
1.1.9 L'exposition humaine aux HAPs.....	37
<i>1.2 Les polychlorobiphényles.....</i>	38
1.2.1 Définition et caractéristiques.....	38
1.2.2 La nomenclature.....	39
1.2.3 Les polychlorobiphényles Dioxin-like.....	40
1.2.4 Production et utilisations.....	40
1.2.5 La toxicité des PCBs.....	41
1.2.1 Situation réglementaire.....	44

1.2.2	PCBs dans l'environnement	45
1.3	Les techniques d'extraction des HAPs et des PCBs.....	47
1.3.1	Extraction Soxhlet	48
1.3.2	Extraction assistée par ultrasons	48
1.3.3	Extraction assistée par microondes	49
1.3.4	Extraction par solvant accéléré.....	50
1.4	Conclusions.....	52
1.5	Références bibliographiques	55
1.6	Annexes 1	68
2	Chapitre 2 : Développement des méthodes d'analyse des HAPs	76
2.1	Objectifs expérimentaux	76
2.2	HAPs d'intérêt et préparation des solutions.....	76
2.3	Solvants et matériaux	77
2.4	Préparation des solutions.....	77
2.5	Appareillage	78
2.6	Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse.....	78
2.6.1	Instrumentation	78
2.6.2	Choix du solvant d'injection.....	79
2.6.3	Choix des étalons internes d'injection	80
2.6.4	Linéarité de la méthode	81
2.7	Extraction assistée par ultrasons	81
2.7.1	Préparation des échantillons	81
2.7.2	Kit d'extraction.....	82
2.7.3	Optimisation de la méthode	83
2.7.4	Validation de la méthode.....	85
2.8	Extraction en phase solide.....	87
2.8.1	Protocole d'extraction	87
2.8.2	Choix du modificateur organique	87
2.8.3	Effet de l'acétone	88
2.8.4	Volume de DCM	89
2.8.5	Validation de la méthode.....	90
2.9	Références	92
2.10	Annexes 2	93

3	<i>Chapitre 3: les niveaux et la toxicité des HAPs dans les sols Libanais.....</i>	95
3.1	<i>Le résumé de la première publication</i>	95
3.2	<i>Impact of Lebanese practices in industry, agriculture and urbanization on soil toxicity. Evaluation of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) levels in soil.</i>	97
3.2.1	Abstract.....	98
3.2.2	Introduction	99
3.2.3	Materials and methods.....	101
3.2.4	Results and discussions.....	104
3.2.5	Conclusions	111
3.2.6	Acknowledgments.....	111
3.2.7	References	112
3.2.8	Supplementary materials.....	116
4	<i>Chapitre 4: La distribution des HAPs dans les systèmes aquatiques Libanais</i>	123
4.1	<i>Le résumé de la deuxième publication</i>	123
4.2	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) levels and distribution in surface water systems on the eastern Mediterranean coasts: A case study in Lebanon</i>	125
4.2.1	Abstract.....	125
4.2.2	Introduction	126
4.2.3	Materials and Methods.....	127
4.2.4	Results and Discussions.....	130
4.2.5	Conclusions	137
4.2.6	References	139
4.2.7	Supplementary materials.....	143
5	<i>Chapitre 5: Les niveaux des PCBs et des pesticides organochlorés dans les sédiments de la Litani.</i>	145
5.1	<i>Introduction.....</i>	145
5.2	<i>Matériels et méthodes</i>	147
5.2.1	Site d'étude et collection des échantillons	147
5.2.2	Produits chimiques et solvants	148
5.2.3	Analyse d'échantillon	148
5.2.4	Instrumentation	149
5.3	<i>Résultats et discussions.....</i>	149

5.3.1	Contrôle qualité	149
5.3.2	Les PCBs dans les sédiments du Litani	151
5.3.3	Les OCPs dans les sédiments du Litani.....	154
5.4	Conclusions.....	156
5.5	Références	158
5.6	Annexes 5	161
	Conclusions générales et perspectives.....	165

Liste de tableaux

Tableau 1.1: la Classification des HAPs prioritaires de l'USEPA et l'ATSDR.	22
Tableau 1.2: Les indices utilisés pour l'identification de la source de HAPs.	24
Tableau 1.3: La classification cancérigène des HAPs selon l'USDHHS, l'US-EPA, l'IARC, et l'ILO.....	27
Tableau 1.4: les concentrations (ng.g ⁻¹) des HAPs dans le sol à partir de certaines études à travers le monde.....	34
Tableau 1.5: les concentrations (ng.g ⁻¹) des HAPs dans les sédiments à partir de certaines études à travers le monde.....	35
Tableau 1.6: Les valeurs TEF-WHO1998 et TEF-WHO2005 des PCBs dioxine-like.....	43
Tableau 1.7: Seuils de qualité N1 et N2 des PCBs pour les sédiments marins et estuariens en France.	44
Tableau 2.1: Les solvants utilisés dans les différentes étapes expérimentales.....	77
Tableau 2.2: Les RSD (%) des rapports des surfaces des 17 HAPs sur celles de PCB52, de biphényl d10, de Fln d10 et de Pery d12 en utilisant différents solvants.	80
Tableau 2.3: les coefficients de corrélation R ² des 17 HAPs.....	81
Tableau 2.4: Les différents paramètres de validation de l'extraction des 17 HAPs par UAE.	86
Tableau 2.5: Les différents paramètres de validation de l'extraction des 17 HAPs par SPE.	91
Table 3.1: Descriptive summary of the concentration (ng.g ⁻¹) of the 17 PAHs in 100 samples of Lebanese soil.....	105
Table 3.2: Number of samples, minimum, maximum, average total concentrations and deviations (ng.g ⁻¹) in four soil types.	107
Table 3.3: Toxicity assessment of PAHs in Lebanese soils.....	110
Table S.3.1: Retention time and m/z of quantitative and qualitative ions of native PAHs and deuterated compounds.	118
Table S.3.2: Regression coefficients, LODs, LOQs, recoveries and RSD of repeatability and reproducibility obtained for the 17 PAHs.....	121
Table S.3.3: Detailed descriptive summary for each type of soil.....	122
Table 4.1: Total PAH concentrations in water (ng.L ⁻¹) and sediments (ng.g ⁻¹) from different regions of the Mediterranean Sea.....	132
Table 4.2: Detailed values of Sediment Quality Guidelines (ng.g ⁻¹) and resulting classification of Lebanese samples.....	137
Table S 4.1: Descriptive summary of the concentrations (ng.L ⁻¹) of the 17 PAHs in water.....	143
Table S 4.2: Descriptive summary of the concentration (ng.g ⁻¹) of the 17 PAHs in sediments.....	144
Tableau 5.1: Evaluation de la qualité des sédiments pour la teneur en DDE et en DDT.....	156

Liste de figures

Figure 1.1: La contribution des secteurs de HAPs à l'émission totale globale (A) et à l'émission dans les principaux pays émetteurs (B) en 2007.	31
Figure 1.2: la structure des polychlorobiphényles.....	39
Figure 2.1: Le chromatogramme obtenu pour les 17 PAHs: (a) Nap, (b) 2 Me Nap, (c) 1 Me Nap, (d) Acy, (e) Acn, (f) Fl, (g) Phe, (h) Ant, (i) Fln, (j) Pyr, (k) B[a]A, (l) chry, (m) B[b]F, (n) B[k]F, (o) B[a]P, (p) ICP, (q) b[ghi]P.	78
Figure 2.2: les pics de 1-méthylénaphthalène et du pyrène respectivement.	79
Figure 2.3: les chromatogrammes en mode SIM des ions 142.1 (A), 153.1 (B), 240.2 (C) et 252.2 (D) après extraction des blancs dans les flacons en verre et le tubes en polypropylène.	82
Figure 2.4: Rendements d'extraction UAE de 17 HAPs en utilisant des flacons en verre et des tubes en polypropylène.	83
Figure 2.5: les rendements d'extraction de 17 HAPs à partir de sol dopé à 150 ng.g ⁻¹ pour les différents paramètres optimisés: (A) le solvant d'extraction, (B) le volume de solvant, (C) le fractionnement du solvant, (D) la durée d'extraction et (E) l'effet de l'eau et l'isopropanol.....	84
Figure 2.6: Effet de la modification de la matrice par ajout d'éthanol ou d'isopropanol.	88
Figure 2.7: Effet de l'utilisation de l'acétone avec le solvant organique d'élution pour l'élution des HAPs.	89
Figure 2.8: Choix du volume de DCM utilisé pour l'élution des HAPs.	90
Figure 3.1: Principal Component Analysis (PCA) plot showing the PAHs variation among 100 soil samples. Vectors indicate the direction and strength of each PAHs to the overall distribution. Dots correspond to soil samples. The first two principal axes explained 76 % of the variance.	106
Figure 3.2: The percentage contribution of 2, 3, 4, 5 and 6 rings PAHs to the total contamination in traffic, agricultural, industrial and urban soils.	107
Figure 3.3: The individual contribution of the seven heaviest PAHs in different soil types.	108
Figure 3.4: The values of two diagnostic ratios (LMW/HMW and Fln/Fln+Pyr) used to identify PAHs sources in Lebanese soils.	109
Figure S.3.1: Sampling map.....	116
Figure S.3.2: Obtained chromatogram of the 17 PAHs: (a) Nap, (b) 2 Me Nap, (c) 1 Me Nap, (d) Acy, (e) Acn, (f) Fl, (g) Phe, (h) Ant, (i) Fln, (j) Pyr, (k) B[a]A, (l) chry, (m) B[b]F, (n) B[k]F, (o) B[a]P, (p) ICP, (q) b[ghi]P.	119
Figure S.3.3: Extraction recoveries obtained from spiked soils at 150 ppb for optimization of extraction parameters: (A) extraction solvent, (B) Extraction volume, (C) Solvent fractionation, (D) Extraction time and (E) water and isopropanol effect.	120
Figure 4.1: Sampling map.....	128
Figure 4.2: The descriptive summary of the total contamination with PAHs in aqueous phase and the contribution of the 17 PAHs.	131

Figure 4.3: The descriptive summary of the total contamination with PAHs in sediments and the contribution of the 17 PAHs.	133
Figure 4.4: Distribution of HMW and LMW PAHs in dissolved and sedimentary phases from marine and freshwater systems.	134
Figure 4.5: The cross plot of LMW/HMW versus Fl _n /Fl _n +Pyr ratios in different samples.	136
Figure 5.1: La carte d'échantillonnage des 30 sites inclus pour l'analyse des PCBs et des OCPs.	147
Figure 5.2: Les rendements d'extraction moyens des PCBs (A) et des OCPs (B) à partir du sable dopé (n=4).	150
Figure 5.3: les rendements d'extraction moyens des PCBs (A) et des OCPs (B) à partir du SRM 1941b (n=4).	151
Figure 5.4: Le box plot de $\sum 7\text{PCBs}$ (ng.g ⁻¹) dans les quatre parties du système Litani.	152
Figure 5.5: la contribution pourcentage de congénères de PCBs avec 3, 4, 5, 6 et 7 atomes de chlore à la concentration totale dans les différents sites.	153
Figure 5.6: Le box plot de $\sum\text{OCPs}$ (ng.g ⁻¹) dans les quatre parties du système Litani.	154
Figure 5.7: La contribution en pourcentage des OCPs les plus fréquemment détectés.	155

Liste des annexes

Annexe 1.1: La classification génotoxique des 16 HAPs prioritaires par l'IPCS et la SCF.....	68
Annexe 1.2: Les valeurs de TEF des HAPs données par l'USEPA et l'INERIS.....	68
Annexe 1.3: les PRGs de l'USEPA pour les HAPs dans le sol (en mg.kg ⁻¹), et les MCL des HAPs cancérogènes dans l'eau potable (en µg.L ⁻¹).	69
Annexe 1.4: Propriétés physico-chimiques des 7 PCBs marqueurs.....	70
Annexe 1.5: la correspondance entre le numéro BZ et la position des atomes de chlore sur chaque cycle phényle de PCB.	71
Annexe 1.6: les conditions analytiques de quelques applications de l'extraction Soxhlet pour l'extraction des HAPs et PCBs.	72
Annexe 1.7: les conditions analytiques de quelques applications de l'extraction UAE pour l'extraction des HAPs et PCBs.	73
Annexe 1.8: les conditions analytiques de quelques applications de l'extraction MAE pour l'extraction des HAPs et PCBs.	74
Annexe 1.9: les conditions analytiques de quelques applications de l'extraction ASE pour l'extraction des HAPs et PCBs.	75
Annexe 2.1: Propriétés physico-chimiques des 17 HAPs étudiés.....	93
Annexe 2.2: Les différents paramètres instrumentaux de l'analyse des HAPs sur GC/MS.	94
Annexe 5.1: Les gammes des niveaux de dopage (en ng.g ⁻¹) de sable de Fontainebleau par les PCBs et les OCPs.....	161
Annexe 5.2: Les gammes de LODs et de LOQs des PCBs et des OCPs (ng.g ⁻¹) calculées à partir de sable dopé.	161
Annexe 5.3: Les niveaux certifiés (en ng.g ⁻¹) pour les PCBs et OCPs dans le SRM 1941b.....	162
Annexe 5.4: Le résumé descriptif de la contamination (en ng.g ⁻¹) du Berdaouni, du Ghzayyel, du Litani et du Karaoun par les PCBs marqueurs.	163
Annexe 5.5: Le résumé descriptif de la contamination du système Litani par les OCPs (ng.g ⁻¹).....	164

Liste des abréviations

1 Me Nap	1-Méthylnaphtalène
2 Me Nap	2-Méthylnaphtalène
ACE	Acétone
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
Acn	Acénaphène
ACN	Acétonitrile
Acy	Acénaphylène
ANOVA	Analyse de la variance
Ant	Anthracène
ASE	Accelerated Solvent Extraction
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
B(a)A	Benzo[a]anthracène
B(a)P	Benzo[a]Pyrène
B(b)F	Benzo[b]fluoranthène
b(ghi)P	Benzo[ghi]pérylène
B(k)F	Benzo[k]fluoranthène
BaP _{eq}	Benzo[a]pyrene equivalent
Chry	Chrysène
DAD	Diode-Array Detector
DCE/WFD	Directive cadre sur l'eau/Water Framework Directive
DCM	Dichlorométhane
DDD	Dichlorodiphenyldichloroethane
DDE	Dichlorodiphenyldichloroethylene
DDT	Dichlorodiphényltrichloroethane
EA	Ethyle Acétate
ECD	Electron Capture Detector
EI	Electronic Impact
ERL	Effect Range Low
ERM	Effect Range Median
EtOH	Ethanol
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
FID	Flame Ionisation Detector
Fl	Fluorène
FL	Fluorescence
Fln	Fluoranthène
GC	Gas Chromatography
HAP/PAH	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HCB	HexaChloroBenzène
HCH	HexaChlorocycloHexane
HEX	Hexane
HMW	High Molecular Weight
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography

HRGC	High Resolution Gas Chromatography
HRMS	High Resolution Mass Spectrometer
HSD	Honest Significant Difference
IARC	International Agency for Research on Cancer
ICP	Indeno[1,2,3-cd]pyrène
ILO	International Labour Organization
INERIS	Institut national de l'environnement industriel et des risques
IPCS	International Programme on Chemical Safety
ITMS	Ion Trap Mass Spectrometer
$K_{o/w}$	Coefficient de partage octanol/eau
LC	Liquid Chromatography
LC ₅₀	Lethal Concentration to kill 50% of the population
LMW	Low Molecular Weight
LOD	Limit of Detection
LOQ	Limit of Quantification
MAE	Microwave Assisted Extraction
MCL	Maximum Contaminant Level
MeOH	Méthanol
MS	Mass Spectrometer
Nap	Naphtalène
nC ₅	Pentane
NICIMS	Negative Ion Chemical Ionization Mass Spectrometry
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NQEp	Normes de Qualité Environnementale provisoires
OCN	OctaChloroNaphthalène
OCP	OrganoChlorinated Pesticides
OMS/WHO	Organisation Mondiale de la Santé/World Health Organisation
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PCA	Prinipal Component Analysis
PCB	PolyChloroBiphényle
PEC	Predicted Environmental Concentration
PEL	Permissible Exposure Limit
Phe	Phénanthrene
PHWE	Pressurized Hot Water Extraction
PID	Photo Ionization Detector
PNEC	Predicted No Effect Concentration
POP	Polluants Organiques Persistants
PRG	Preliminary Remediation Goals
PTFE	Polytetrafluoroethylene
Pyr	Pyrène
QR	Quotient de Risque
RSD	Relative Standard Deviation
SCF	Scientific Committee on Food

SE	Soxhlet Extraction
SFE	Supercritical Fluid Extraction
SIM	Selected Ion Monitoring
SPE	Solid Phase Extraction
SQG	Sediments Quality Guidelines
SRM	Standard Reference Material
TCDD	2,3,7,8 tétrachlorodibenzo-p-dioxine
TEF	Toxic Equivalency Factor
TEL	Threshold Effect Level
TEQ	Toxic Equivalent
UAE	Ultrasound Assisted Extraction
UE/EU	Union Européenne
U_{exp}	Expanded Uncertainty
UICPA	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
USDHHS	The United States Department of Health and Human Services
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultra Violet

Introduction

Au cours du vingtième siècle, un développement technique et industriel rapide a conduit à la création et à la libération dans l'environnement de nouveaux polluants organiques. Nous sommes tous entourés de produits chimiques dans notre vie quotidienne, dans tout ce que nous manipulons, nous mangeons et nous respirons. Les combustions quotidiennes produisent involontairement des produits chimiques toxiques, d'autres sont incorporées dans d'innombrables produits de consommation, par exemple des produits pharmaceutiques, des produits de soins personnels, des additifs alimentaires, des plastifiants, des retardateurs de flamme et bien plus encore.

Certaines de ces molécules organiques se sont avérées bénéfiques pour la lutte contre les ravageurs et les maladies, la production agricole et dans l'industrie. Mais à mesure que les preuves de leur toxicité montaient, la production de certaines de ces substances a été graduellement interdite et la libération involontaire d'autres substances a été réduite en changeant les procédés industriels et en installant des équipements d'épuration adéquats. Cela a conduit à des réductions importantes de sources primaires de nombreux polluants organiques persistants (POPs). A l'heure actuelle, une attention croissante est donnée aux problèmes environnementaux. Deux accords internationaux récents sont consacrés aux POPs: le protocole relatif aux POP de la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance et la Convention de Stockholm. En outre, plusieurs agences internationales préoccupées du domaine environnemental ont développé leurs listes de polluants prioritaires. La liste de l'agence américaine de la protection de l'environnement (USEPA), par exemple, regroupe 126 composés organiques et inorganiques comme polluants prioritaires qui doivent être régulièrement surveillés dans l'environnement. Elle renferme des pesticides, des PolyChloroBiphényles (PCBs), des composés organiques volatils et non volatils tels que les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs), des métaux et d'autres composés inorganiques (USEPA, 2014).

En raison de leur lente dégradation, les POPs persistent dans l'environnement pendant de longues périodes, même après un arrêt total de leur production et de leur utilisation et ils continuent à présenter un risque pour le biote. La persistance leur permet également d'être transportés dans l'environnement, loin de leurs sources d'origine et dorénavant d'être impliqués dans les cycles biogéochimiques naturels pour les décennies à venir (Leaute, 2008).

Les HAPs et les PCBs sont parmi les POPs les plus connus, un énorme nombre de publications révèlent leur présence dans les différents compartiments environnementaux. Plus que 100 HAPs sont libérés naturellement par les éruptions volcaniques et les incendies des forêts, ou suite à des actions anthropiques essentiellement les processus pyrolytiques, notamment la combustion incomplète de la matière organique au cours des activités industrielles, le chauffage résidentiel, la production d'énergie, l'incinération et les émissions de véhicules (Nadal et al., 2004). Les HAPs ont attiré une attention croissante en raison de leurs effets néfastes sur l'environnement et sur la santé humaine. Les effets à court terme des HAPs, après

exposition à des concentrations élevées, comprennent l'irritation des yeux, les nausées, les vomissements, la diarrhée, etc. Des mélanges de HAPs sont également connus pour induire une irritation et une inflammation cutanées (Kim et al., 2013). De plus, les HAPs sont préoccupants en raison de leurs effets cancérigènes et mutagènes (Bortey-Sam et al., 2014; Neira et al., 2017; Y. Wang et al., 2012). D'après l'USEPA, sept HAPs ont été classés comme cancérogènes probables pour l'homme: benz(a)anthracène, benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, chrysène, dibenz(ah)anthracène et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène (Kim et al., 2013).

Contrairement aux HAPs, les PCBs sont des produits uniquement synthétiques. Ils sont classifiés comme des POPs à cause de leur faible solubilité dans l'eau (Choi et al., 2015), ainsi que leur grande stabilité chimique (Bianco et al., 2008). Une fois qu'ils entrent dans l'environnement, ils deviennent le sujet d'une large distribution par circulation atmosphérique et par ruissellement à la surface de sol (Duan et al., 2013). 1,2 millions de tonnes de PCBs ont été produits durant la période de 1929 à 1979 et utilisés dans divers secteurs industrielles (Mahmood et al., 2014). Les PCBs induisent un risque pour la santé de l'Homme. Ils présentent plusieurs effets toxiques pour l'homme, notamment des toxicités reproductives et développementales, de la neurotoxicité, des effets immunologiques, des effets endocriniens ainsi que la cancérogenèse (Haddaoui et al., 2016).

Après émission dans l'atmosphère, les POPs se propagent dans les autres compartiments environnementaux par dépôts secs ou humides et ils peuvent s'y accumuler et persister de sorte à avoir des demi-vies de plusieurs années ou décennies dans les sols et dans les sédiments comparées à plusieurs jours dans l'atmosphère. La majeure partie des émissions des POPs dans l'environnement réside dans les sols et les sédiments où ils se trouvent principalement retenus par la matière organique (Jones & De Voogt, 1999). Il a été rapporté, par exemple, que 90% du total des HAPs libérés dans l'environnement sont fortement fixés et donc accumulés dans les sols superficiels (Banger et al., 2010; Orecchio, 2010). Alors le sol et les sédiments sont des bons indicateurs de la pollution environnementale sur long terme par des tels contaminants; le monitoring des HAPs et des PCBs est primordial dans le contexte de l'évaluation de la qualité de l'environnement à l'échelle nationale.

La détermination des POPs dans des échantillons environnementaux tels que les sols et les sédiments est alors indispensable en raison de leur toxicité, de leur persistance, de leur tendance à la bioaccumulation et de la représentativité de ces deux matrices pour des contaminants hydrophobes. Souvent, c'est l'étape d'extraction qui détermine la performance du protocole analytique et elle gagne une importance additionnelle lors de l'analyse des POPs dans le sol et les sédiments à cause du pouvoir de la matière organique de ces matrices à les retenir. Le choix de la méthode d'extraction doit alors assurer aux opérateurs l'accord entre la bonne performance de la méthode et les conditions de durée, de coût, d'automatisation et de sécurité. De nombreuses méthodes d'extraction des composés semi-volatils dans les sols et dans les sédiments ont été décrites dans la littérature. Deux méthodes classiques sont

toujours utilisées: L'extraction Soxhlet (SE) et l'extraction assistée par ultrasons (UAE). La SE est fastidieuse, elle prend beaucoup de temps et nécessite de grandes quantités de solvant. D'autres méthodes modernes sont aussi utilisées telles que l'extraction assistée par micro-ondes (MAE), l'extraction accélérée par solvant (ASE), ou l'extraction par fluide supercritique (SFE). Cependant, ces techniques nécessitent des équipements relativement complexes et coûteux, et leur performance est évaluée par comparaison aux techniques classiques telle que l'extraction Soxhlet (Itoh et al., 2008).

Cette étude tente essentiellement d'étudier la distribution et l'ampleur de la contamination par les HAPs dans les matrices environnementales au Liban. Elle tente d'examiner de manière exhaustive les concentrations de HAPs dans les sols, dans les eaux de surface et dans les sédiments. En outre, les PCBs sont étudiés dans des sédiments provenant d'un système d'eau douce connu comme fortement pollué au Liban. Ce manuscrit s'organise en cinq chapitres.

- Le premier chapitre est composé d'une synthèse bibliographique où les caractéristiques physico-chimiques, les sources et la présence des HAPs et des PCBs dans l'environnement sont rapportés. Une partie est consacrée à la revue des méthodes d'extractions applicables pour l'analyse des HAPs et/ou PCBs dans le sol et dans les sédiments.

- Le deuxième chapitre présente la méthodologie générale mise en œuvre dans le cadre de ces travaux pour l'analyse des HAPs dans l'eau, dans le sol et dans les sédiments: les conditions de la méthode instrumentale employée ainsi que l'optimisation et la validation des méthodes utilisées pour la préparation des échantillons d'eau, de sol et des sédiments sont présentées.

- Dans le troisième chapitre, une évaluation des niveaux de contamination par les HAPs dans les différents types de sol Libanais a été présentée ainsi que l'effet des activités anthropogéniques sur la toxicité des sols. Ces résultats sont présentés sous forme d'un article publié dans « Chemosphere ».

- le quatrième chapitre est élaboré sous forme d'un article préparé pour la soumission. Ce deuxième article est consacré à la présence des HAPs dans les eaux de surfaces et les sédiments libanais ainsi que les facteurs qui peuvent affecter leur distribution entre les deux phases.

- Dans le dernier chapitre, on présente les travaux réalisés et les résultats obtenus pour l'investigation des niveaux de PolyChloroBiphényles (PCBs) et des pesticides organochlorés (OCPs) dans les sédiments de l'un des systèmes d'eau douce les plus contaminés au Liban.

1 Chapitre 1: Revue Bibliographique

1.1 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

1.1.1 La chimie des HAPs

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) sont des composés formés au moins de deux noyaux benzéniques condensés libérés lors de la pyrolyse ou de la combustion incomplète de la matière organique (Donnevert, 2000; X. Wang et al., 2015). Ils peuvent également comporter des cycles qui ne sont pas à six arrêts.

Les HAPs sont connus pour leurs caractères hydrophobes avec des coefficients de partition octanol/eau ($K_{o/w}$) élevés; leur $\log K_{o/w}$ varie entre 3,37 et 7,64. Leur solubilité dans l'eau est très faible et se situe entre des valeurs de 0,26 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et 30,2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Les composés de faible masse moléculaire tels que le naphthalène, l'acénaphthylène et l'acénaphthène ont la plus haute solubilité dans l'eau avec des valeurs de 31,7, 16,1 et 3,93 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivement. La solubilité diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire. La pression de vapeur des HAPs est assez faible, allant de $8,89 \times 10^{-2}$ à $2,10 \times 10^{-11}$ mm Hg, ce qui conduit souvent à leur classification en tant que composés semi-volatils (Lukman, 2010).

Il existe une grande variété de HAPs; ceux qui ne contiennent que des cycles aromatiques en carbone et hydrogène sont les HAPs parents. Quand l'un des atomes d'hydrogène est remplacé par un groupement alkyle, on parle des HAPs alkylés, dont les plus connus sont le 1 et 2 méthyl naphthalène. Ils peuvent être mono, di ou tri- alkylés. Il est à noter que, la présence des groupements alkyles additionnels augmente l'hydrophobicité du HAP (Leaute, 2008).

En outre, des HAPs hétérocycliques oxygénés ou azotés résultent de la substitution d'un atome de carbone du HAP parent par l'oxygène ou par l'azote. Les HAPs oxygénés, par exemple, résultent des activités de combustion, ou ils parviennent dans l'environnement après photo-oxydation, oxydation chimique, ou transformation microbienne des HAPs parents (Musa et al., 2010).

Les HAPs peuvent être classés selon leur masse moléculaire, de façon à ce que les HAPs à deux ou trois cycles soient considérés comme des composés légers, tandis que les autres contenant au moins quatre cycles aromatiques sont considérés comme des HAPs lourds (Banger et al., 2010; Dong et al., 2012). Plus la masse moléculaire du HAP augmente, plus il persiste dans l'environnement, car son hydrophobicité augmente, sa solubilité dans l'eau diminue, sa pression de vapeur diminue et sa résistance à la dégradation augmente (Wick et al., 2011).

1.1.2 Les HAPs prioritaires

L'Agence pour les Substances Toxiques et Registre des Maladies (ATSDR) et l'USEPA, ont créé leurs listes de polluants prioritaires dans lesquelles sont trouvés les polluants qui doivent être régulièrement surveillés dans l'environnement et pour lesquelles des réglementations et des valeurs standards doivent être fixées parce qu'ils présentent un danger pour la santé humaine due à leur toxicité connue ou soupçonnée.

Cependant, L'origine diagénétique est minoritaire par rapport aux deux autres sources (Kouzayha, 2011).

1.1.3.1 Origine pyrolytique

Les HAPs pyrolytiques sont générés par des courtes processus de combustion incomplète de la matière organique, comme les pétroles et la biomasse fossile, à haute température allant de 1500 à 2000 °C (Le Bihanic, 2013). L'utilisation du charbon, du pétrole et du gaz naturel comme sources d'énergie, ainsi que les feux de forêts et de prairies font les sources principales des HAPs pyrolytiques (Perra et al., 2009). Les HAPs créés lors de ces processus à haute température sont majoritairement lourds avec quatre à six cycles benzéniques qui sont non substitués (Crespo, 2009). De même, les températures élevées durant la pyrolyse de la matière organique favorisent la production des HAPs non substitués (Kouzayha, 2011). Les HAPs pyrolytiques sont plus résistants à la dégradation biologique que les HAPs pétrogéniques et ils sont fortement associés aux sédiments dans les milieux aquatiques (Perra et al., 2009).

1.1.3.2 Origine pétrogénique

Ces HAPs proviennent de la formation géologiques des combustibles fossiles tels que le pétrole ou le charbon lors de la dégradation des substances organiques à pression élevée (300 à 1500 bars) et à faible température (< 150 °C) (Kouzayha, 2011), et sur des longues périodes de temps (Le Bihanic, 2013). Les HAPs pétrogéniques sont préférentiellement de faible masse molaire à deux ou trois cycles tels le naphthalène et l'acénaphène (Cardellicchio et al., 2007; Kafilzadeh et al., 2011; Perra et al., 2009). Ils sont, en plus, caractérisés par une grande abondance des HAPs alkylés qui est due à des températures de formation plus faibles au cours de la catagenèse, qui se déroule sur des périodes géologiques (Lukman, 2010). En outre, la présence abondante du soufre dans le pétrole (0,05 à 14%), favorise la formation des HAPs soufrés tel le dibenzothiophène et le benzothiophène (Crespo, 2009).

1.1.3.3 Origine diagénétique

Un certain nombre de HAPs tels que le rétène et le pérylène ont des sources autres que les activités anthropiques, on les appelle HAPs diagénétiques ou biogéniques. Plusieurs auteurs ont signalé la formation des HAPs par le métabolisme des plantes et des microbes. Une bioformation des HAPs de 3 à 6 cycles a été observée après incubation de plantes et de sol sous des conditions réductrices (Orecchio, 2010b). Par exemple, le rétène se forme dans les sédiments, probablement à la suite d'une altération microbienne de l'acide abiétique (Wakeham et al., 1980). De même, le pérylène peut être produit biologiquement dans des conditions anaérobies et il s'agit d'un HAP diagénétique courant. Un apport de pérylène supérieur à 10% indique un origine diagénétique (Orecchio, 2010b). Les Pérylènes quinones (pigments présents dans plusieurs insectes, plantes ou champignons) sont soupçonnées d'être dégradées en pérylène par le métabolisme microbien anaérobie (Orecchio, 2010b). Une autre théorie postule que la biosynthèse des HAPs diagénétiques pourrait avoir lieu indépendamment de précurseurs spéciaux (Orecchio, 2010b; Wakeham et al., 1980).

1.1.3.4 L'identification de la source de HAPs

Comme déjà indiqué dans la partie précédente, chaque processus de production donne naissance à son propre empreinte de HAPs. Les HAPs pyrolytiques, par exemple, sont essentiellement de masse molaire élevée, d'où plusieurs indices ont été développés afin de caractériser l'origine d'une contamination d'un site donné par les HAPs. Quelques indices rapportés dans la littérature sont résumés dans le Tableau 1.2. Un premier indice, basé sur la classification de HAPs selon leur masse molaire, est le rapport de la somme des concentrations de HAPs de faible masse molaire (Avec ≤ 3 cycles, LMW) divisée par la somme des concentrations de HAPs de masse molaire élevée (avec ≥ 4 cycles, HMW). Si le rapport est plus grand que 1, les HAPs sont alors d'origine pétrogénique, tandis que les HAPs pyrolytiques induisent un rapport plus petit que 1.

Tableau 1.2: Les indices utilisés pour l'identification de la source de HAPs.

Indice	Valeur	Origine de HAPs	Référence
LMW/HMW	> 1	Pétrogénique	(Yuan et al., 2014)
	< 1	Pyrolytique	
Phe/Ant	> 10	Pétrogénique	(Cardellicchio et al., 2007; Kafilzadeh et al., 2011)
	< 10	Pyrolytique	
Fln/Pyr	> 1	Pyrolytique	(Cardellicchio et al., 2007; Perra et al., 2009)
	< 1	Pétrogénique	
Fln/(Fln+Pyr)	< 0,4	Pétrogénique	(Banger et al., 2010; Yunker et al., 2002)
	Pétrole : 0,4-0,5 Autre : > 0,5	Pyrolytique	
B[a]A/(B[a]A+Chr)	< 0,2	Pétrogénique	(Kouzayha, 2011)
	> 0,35	Pyrolytique	
InP/(InP+B[ghi]P)	< 0,2	Pétrogénique	(Kouzayha, 2011)
	Pétrole : 0,2 – 0,5 Autre : > 0,5	Pyrolytique	

D'autre part, l'utilisation des rapports de concentrations de HAPs de même masse molaire est une méthode largement répandue pour l'interprétation de la composition de HAPs et l'évaluation de leurs sources. L'intérêt de cette méthode est basé sur la vérité que la distribution de HAPs est gouvernée par la thermodynamique dans les processus à faible température telle que la formation du pétrole, par contre les facteurs cinétiques sont essentiels durant les processus de températures élevées (pyrolyse de la matière organique). le rapport de $[Fln]/([Fln] + [Pyr])$, tous les deux ayant une masse molaire de $202,2 \text{ g.mol}^{-1}$, est largement utilisé pour identifier l'origine des HAPs. Ce rapport a été considéré comme un bon indicateur des effets thermodynamiques par rapport aux effets cinétiques, car ils présentent les plus grandes différences d'énergie de formation requise (Perra et al., 2009). Des valeurs

inférieures à 0,4 indiquent des origines pétrogéniques, des valeurs allant de 0,4 à 0,5 indiquent des HAPs pyrolytiques résultants de la combustion d'essence, tandis que des valeurs supérieures à 0,5 indiquent des HAPs pyrolytiques résultants de la combustion du charbon, de l'herbe et du bois (Banger et al., 2010). Plusieurs autres indices sont développés en se basant sur les rapports des concentrations des congénères de même masse moléculaire tels que Phe/Ant, B[a]A/(B[a]A+Chr) et InP/(InP+B[ghi]P). Les détails sur l'utilisation de ces indices sont présentés dans le Tableau 1.2 mais ils sont moins utilisés que les deux précédemment discutés

1.1.4 La toxicité des HAPs

1.1.4.1 Toxicité à court terme

L'apparition des effets à court terme des HAPs sur la santé humaine dépend de la durée d'exposition, des concentrations des HAPs, de leur toxicité et de la voie d'exposition. Plusieurs autres facteurs peuvent aussi influencer l'apparition de ces effets tels que les conditions de santé préexistants et l'âge (Kim et al., 2013). L'exposition à court terme aux HAPs pyrolytiques et pétrogéniques peut induire l'irritation des tissus (respiratoires, gastro-intestinaux, cutanés et des yeux). L'irritation de la peau peut être aussi renforcée par l'exposition aux rayonnements solaires (Minnesota Department of Health, 2014). Les HAPs d'origine diagénétique ne sont pas considérés pour avoir des effets sur la santé humaine aux niveaux d'exposition environnementaux (Minnesota Department of Health, 2014). En revanche, l'exposition des ouvriers à des niveaux élevés de mélanges de polluants contenant des HAPs est connue pour entraîner des symptômes tels que l'irritation des yeux, des nausées, des vomissements et de diarrhée (Kim et al., 2013).

D'autre part, l'anthracène, le benzo[a]pyrène et le naphthalène sont des irritants pour la peau. Tandis que l'anthracène et le benzo[a]pyrène sont présentés comme des sensibilisants de la peau car ils entraînent une réponse allergique cutanée chez les animaux et chez l'Homme. En outre, sauf pour le naphthalène, il y a un nombre limité d'études disponibles sur la toxicité orale aigüe des HAPs, les valeurs de la concentration létale médiane (LC₅₀) indiquent que la toxicité orale des HAPs est modérée à faible. Pour le naphthalène par exemple, les valeurs de la LC₅₀ chez les souris et les rats variaient entre 350 et 9500 mg/kg de masse corporelle. Pour le benzo[a]pyrène, la dose sans effet toxique observable (NOAEL) sur le foie était de 3 mg/kg de masse corporelle suite à des expériences réalisées sur des rats durant 90 jours (European Commission, 2002).

1.1.4.2 Génotoxicité

La génotoxicité est le potentiel d'un composé pour provoquer un changement héréditaire dans la structure ou la séquence du matériel génétique au niveau de l'acide nucléique, le gène, ou le chromosome. La génotoxicité joue un rôle important dans le processus du développement des cancers et dans quelques formes de la toxicité développementale.

Les effets génotoxiques de certains HAPs ont été démontrés chez les rongeurs et après des tests in vitro utilisant des lignées cellulaires des mammifères (y compris l'homme). La plupart

des HAPs ne sont pas génotoxiques par eux-mêmes et doivent être métabolisés en leurs diol époxydes, qui réagissent ensuite avec l'ADN pour induire des dommages génotoxiques (Rengarajan et al., 2015).

L'Annexe 1.1 présente une classification des 16 HAPs prioritaires en ce qui concerne leur génotoxicité, selon le programme international sur la sécurité des substances chimiques (IPCS) (Le Bihanic, 2013) et le comité scientifique de l'alimentation (SCF) (European Commission, 2002).

1.1.4.3 Cancérogenèse

L'exposition à long terme à des mélanges de HAPs (souvent confondus par l'exposition avec d'autres composés) a été associée à une incidence accrue de cancer du poumon, de la peau, du tractus gastro-intestinal, de la vessie et le cancer du scrotum (Minnesota Department of Health, 2014). Leurs métabolites (par exemple, les époxydes et dihydrodiols) sont devenus l'un des principaux problèmes de santé en raison de leur potentiel à se lier aux protéines cellulaires et à l'ADN entraînant des effets toxiques, malgré la présence de certains HAPs non métabolisés. Les perturbations et les dommages cellulaires biochimiques résultants peuvent conduire à des mutations, à des tumeurs et au cancer (Kim et al., 2013; Rengarajan et al., 2015).

Lors d'études au laboratoire, des animaux exposés à différents niveaux de certains HAPs sur de longues périodes ont souffert d'un cancer du poumon après inhalation, d'un cancer de l'estomac après ingestion de HAP dans les aliments et d'un cancer de la peau après contact cutané (Rengarajan et al., 2015). Le benzo[a]pyrène est le HAP le plus commun pour induire le cancer chez les animaux et a été le premier produit chimique cancérigène découvert. Les HAPs ont été montrés pour être cancérigènes mammaires chez les animaux, et ils existent des preuves qu'ils peuvent aussi être cancérigènes mammaires pour l'homme. En outre, les HAPs peuvent aussi avoir des propriétés oestrogéniques et anti-oestrogéniques qui pourraient affecter le risque de cancer du sein. Bonner et al. (2005) ont proposé une association entre l'exposition à une forte concentration de HAPs à la naissance et un risque accru de cancer du sein chez les femmes ménopausées. Chez les femmes préménopausées, il n'y avait aucune preuve d'une telle association avec le risque de cancer du sein. En Chine, où les émissions de HAPs contribuent à 20 % des émissions globales, le cancer des poumons est la quatrième et la cinquième cause de mort par cancer chez les hommes et les femmes, respectivement. Le cancer de poumon a été toujours lié à l'inhalation des HAPs atmosphériques (Xia et al., 2013). En plus, une augmentation de l'incidence des cancers, notamment du poumon, a été démontrée dans des études épidémiologiques chez les travailleurs de gaz. Un taux trop élevé (16 fois plus élevé) de cancer du poumon a été trouvé chez les travailleurs dans des fours à coke. Cependant, il convient de noter que ces environnements de travail produisent, non seulement les HAPs, mais aussi d'autres polluants ayant des effets cancérigènes potentiels (Kim et al., 2013).

Le Tableau 1.3 présente les différentes classifications des sept HAPs cancérigènes les plus inquiétants, suivant le ministère de la santé et des services humains (USDHHS), l'USEPA, l'organisation de la santé mondiale – l'agence internationale de recherche sur le cancer (WHO/IARC) et l'organisation mondiale de travail (ILO) (Jennings, 2012).

Tandis que la majorité des sept HAPs du tableau sont classés comme des cancérigènes probables pour l'homme par les quatre organisations indiquées précédemment, le chrysène est le composé qui constitue une controverse claire du point de vue cancérigène. L'USEPA est la seule qui le considère comme un cancérigène probable pour l'homme, les autres organisations ne trouvent pas des données suffisantes pour le classer en ce qui concerne son cancérogénèse.

Tableau 1.3: La classification cancérigène des HAPs selon l'USDHHS, l'US-EPA, l'IARC, et l'ILO.

HAP	USDHHS	USEPA	WHO/IARC	ILO
Benz[a]anthracène	R	2B	2A	45
Chrysène	-	2B	3	-
Benzo[a]pyrène	R	2B	2A	45
Benzo[b]fluoranthène	R	2B	2B	45
Benzo[k]fluoranthène	R	2B	2B	45
Dibenz[a,h]anthracène	R	2B	2A	45
Indeno[1,2,3-c,d]pyrène	R	2B	2B	-

USDHHS, R : Raisonnablement prévu à être un cancérigène pour l'homme

USEPA, 2B : Cancérigène probable pour l'homme

IARC, 2A : Cancérigène probable pour l'homme; 2B : Cancérigène possible pour l'homme

3 : Inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'homme

ILO, 45 : Peut provoquer le cancer.

1.1.4.4 Les approches de l'évaluation de risque

Comme déjà présenté dans les 3 paragraphes précédents, les HAPs présentent des effets néfastes pour la santé humaine, donc il est nécessaire de déterminer leurs niveaux de risque dans l'environnement et de traduire quantitativement ces niveaux à des risques sur la santé humaine ou sur l'environnement.

1.1.4.4.1 Le facteur d'équivalent toxique (TEF)

Le TEF est utilisable pour les mélanges de polluants chimiques toxiques qui partagent le même mécanisme de toxicité. Dans cette approche, chaque produit chimique dans le groupe se voit attribué un TEF (sur la base des données de toxicité établies par des études à court terme) qui estime l'activité de la substance chimique par rapport à un composé de référence qui est le BaP pour la famille des HAPs. Un TEF de 1 est attribué au composé de référence, alors que les autres composés chimiques moins puissants ont un TEF de 0,1 ou 0,01. La concentration de chaque substance chimique est alors mesurée et multipliée par sa valeur de TEF. Les résultats sont enfin additionnés pour obtenir le total des équivalents toxiques (TEQ) du mélange (Le Bihanic, 2013).

$$TEQ_{\text{mélange}} = \sum TEF_i \times [HAP_i]$$

Les TEFs individuels des HAPs présentés par l'USEPA 1993 (Bon Man et al., 2013), et l'Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS 2003) (Le Bihanic, 2013) sont illustrés dans l'Annexe 1.2.

Pour que l'approche soit valable pour évaluer le pouvoir cancérigène des HAPs, ils doivent agir suivant un même mécanisme, ce qui n'est pas toujours juste. Certains HAPs peuvent se lier au récepteur aryl hydrocarbon AhR et causer le cancer par la suite, tandis que d'autres HAPs provoquent le cancer par un mode d'action génotoxique. Une autre source d'incertitude dans l'approche TEF est la présence des HAPs qui ont une plus grande activité cancérigène que le BaP. Par exemple, le dibenzo[a,l]pyrène (DBaP), qui est rarement mesurée dans les échantillons de sol lors de l'échantillonnage de routine, est de 10 à 100 fois plus cancérigène que le BaP. Ces incertitudes sont susceptibles de contribuer à une sous-prédiction de cancérogénicité des mélanges de HAPs par la méthode TEF (Bon Man et al., 2013).

1.1.4.4.2 Evaluation des risques environnementaux

C'est une méthodologie européenne pour l'évaluation du risque chimique dans l'environnement. Décrite dans le « technical Guidance Document (TGD) », elle permet d'estimer numériquement si la présence d'une substance à une concentration donnée dans un milieu naturel peut provoquer un risque immédiat ou à venir pour l'environnement (Lachambre & Fisson, 2007). Cette méthode est basée sur la comparaison de deux paramètres :

Le **PEC**, ou la concentration prédite dans l'environnement (Predicted Environmental Concentration). C'est la concentration mesurée dans le compartiment cible ou estimée à partir des modèles appropriés.

Le **PNEC**, c'est la concentration maximale de la substance ne présentant pas des effets néfastes (Predicted No Effect Concentration). Elle est liée à son pouvoir toxique et dépend du compartiment de l'environnement et sa convenance est une fonction de l'abondance et de la nature des données d'écotoxicité disponibles pour l'établir.

Le risque environnemental est calculé pour une substance donnée suivant la formule ci-dessous:

$$\text{Quotient de risque (QR)} = \text{PEC/PNEC}$$

- QR < 1, alors il n'y a pas de risque pour le milieu,
- QR = 1, les données disponibles ne sont pas suffisantes. PEC et/ou PNEC doivent être recalculées de façon plus précise pour mieux évaluer le risque,
- QR > 1, il y a un risque pour le milieu.

Une des limitations de cette méthode est la nécessité d'estimer des PNEC par défaut lorsque les valeurs mesurées et les données expérimentales ne sont pas disponibles pour quelques matrices. Les PNEC ainsi déterminées doivent donc être prises avec précautions de façon que si un risque est identifié à partir de ces valeurs, des essais expérimentaux doivent être réalisés afin de recalculer le risque à partir de PNEC plus fiables (Lachambre & Fisson, 2007).

1.1.4.4.3 L'approche de marqueur de substitution

L'approche de marqueur de substitution estime la toxicité d'un mélange de HAP dans une matrice environnementale en utilisant des données provenant d'études de toxicité dans lequel un mélange de HAPs de composition connue a été testé, contrairement à l'approche du TEF qui utilise la concentration et les données toxiques des HAPs individuels. L'exposition au marqueur de substitution (généralement BaP) est supposée représentative de l'exposition à tous les HAPs de la matrice. Ainsi, le niveau de toxicité qui lui est attribué représente la toxicité du mélange de HAPs (General toxicology Unit, 2010).

L'approche de marqueur de substitution repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- le marqueur de substitution est présent dans tous les échantillons
- le profil des diverses HAPs par rapport au marqueur de substitution est supposée être la même dans tous les échantillons
- les profils de HAP des échantillons sont similaires à ceux utilisés dans la cancérogénicité (et autres) des études utilisées dans l'évaluation des risques pour calculer le paramètre toxicologique critique.
- le potentiel cancérogène des mélanges de HAPs augmente linéairement avec la dose.

Comme dans l'approche TEF, les HAPs les plus puissants, comme le DBaP, représentent une incertitude dans l'approche de marqueur de substitution. L'approche de marqueur de substitution est supposé à surestimer le risque (General toxicology Unit, 2010).

Ainsi, les méthodes déjà présentées montrent toujours une certaine limitation et elles sont susceptibles de sous-estimer ou de surestimer le risque des HAPs. Cela est dû majoritairement au fait que les HAPs sont présents dans l'environnement sous forme de mélanges de centaines de congénères tandis que les données expérimentales utilisées pour calculer les facteurs et les constantes pour l'évaluation de risque sont souvent obtenus de recherches sur des congénères individuels. Le risque peut être mal évalué à cause de l'absence des données sur les composés rarement investigués dans l'environnement et sur les mélanges de composés ou à cause de la différence de l'impact du congénère quand il survient individuellement ou quand il survient dans un mélange de polluants.

1.1.5 Situation réglementaire

Comme déjà rapporté dans le paragraphe 1.1.4, les HAPs présentent une variété des effets toxiques sur l'homme allant de l'irritation à la cancérogenèse. Par conséquent, plusieurs organisations et gouvernements ont établis leurs propres standards et réglementations concernant l'évaluation de la contamination environnementale par les HAPs. Cette partie est alors dédiée à résumer quelques réglementations et valeurs standards établies.

La directive cadre européenne sur l'eau (DCE), signée en octobre 2000 par le parlement européen et le conseil de l'union européenne, détermine des concentrations maximales pour quelques HAPs dans l'eau destinée à la consommation humaine, l'UE indique que la somme des concentrations de B[b]FL, B[k]FL, B[ghi]P et InP ne doit pas dépasser $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et celle de B(a)P individuel ne doit pas dépasser $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (INERIS, 2005; Kouzayha, 2011). D'autres valeurs pour l'eau potable sont recommandées par l'Organisation Mondiale de la Santé, elle impose une teneur limite de $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les 6 HAPs de la liste présentée ci-après (fluoranthène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3, cd)pyrène, avec une valeur limite pour le benzo(a)pyrène de $0,7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (INERIS, 2005).

L'USEPA a établi ses propres PRGs (Preliminary Remediation Goals) pour le sol en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour les sept HAPs qu'elle considère cancérigènes probables, ainsi que pour d'autres HAPs prioritaires. Les valeurs sont présentées dans l'Annexe 1.3, et elles sont classées suivant le type d'utilisation du sol (CCME, 2010; Hussar et al., 2013). Ils varient entre $0,062$ et $62 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ et entre $0,21$ et $211 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour les sols résidentiels et pour les sols industriels, respectivement. En plus, l'agence détermine des concentrations maximales (MCL : Maximum Contaminant Level) des HAPs cancérigènes dans l'eau potable, ces concentrations sont affichées dans le même tableau en ppb et elles varient entre $0,1$ et $0,4$ ppb (ATSDR, 2013).

D'autres réglementations et standards ont été fixés pour la contamination de l'air par les HAPs et surtout dans les milieux de travail. L'Occupational Safety and Health Administration (OSHA) des Etats-Unis détermine des limites d'exposition admissibles (PEL) aux HAPs de $0,2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour une durée moyenne pondérée de travail sur 8 heures par jour. L'administration note que Les travailleurs doivent recevoir une surveillance médicale en cas d'exposition au-dessus du PEL. La même limite est aussi recommandée par l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) (ATSDR, 2013).

1.1.6 L'émission globale des HAPs

Les émissions totales mondiales de HAPs ont atteint un sommet de 592 Gg en 1995 et ont progressivement diminué à 499 Gg en 2008. Les émissions de HAPs provenant des pays développés ont culminé à 122 Gg dans les années 1970 et ont diminué de 38 Gg en 2008. En 2007, la quantité totale émise des 16 HAPs prioritaires de l'USEPA était de 504 Gg, avec les émissions les plus élevées en Chine (106 Gg) et en Inde (67 Gg). Les autres principaux pays émetteurs de HAPs incluent le Brésil, l'Indonésie, le Nigeria, l'Ethiopie, le Pakistan, la République Démocratique du Congo, le Vietnam et la Russie. Le total des émissions de HAPs dans les 10 pays mentionnés ci-dessus était de 297 Gg en 2007, ce qui représente 59% des émissions totales de HAPs mondiaux. Le naphtalène contribue à 45% du total suivi par l'acénaphthylène (17,1%) et le phénanthrène (10,6%),

Les principaux secteurs qui contribuent à l'émission de HAPs dans l'atmosphère sont celui domestique, industriel, mobile et naturel. La Figure 1.1 montre la contribution de chacun de

ces secteurs à l'émission totale globale de HAPs (A) ainsi qu'à l'émission dans les principaux pays émetteurs (B) (Shen, 2013).

Le chauffage et la cuisson dominent les sources domestiques de HAPs. A l'échelle mondiale, près des deux tiers (63,4%) des émissions totales des HAPs ont eu lieu dans le secteur domestique. Les HAPs provenant des sources domestiques représentent 85%, 62% et 60,8% des émissions totaux en Inde, la Chine et les États-Unis respectivement (Shen, 2013). Selon le WHO, plus que 75% de personnes en Chine, en Inde et en Asie de Sud-est, et 50-75% de personnes dans les régions de l'Amérique du Sud et l'Afrique utilisent encore des combustibles solides tels que le bois pour la cuisson quotidienne (Lee, 2010).

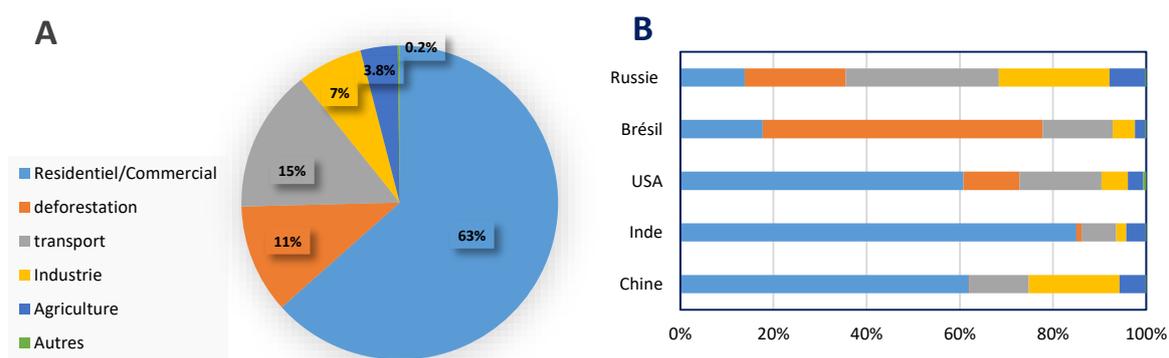


Figure 1.1: La contribution des secteurs de HAPs à l'émission totale globale (A) et à l'émission dans les principaux pays émetteurs (B) en 2007.

Bien que les sources industrielles aient contribué seulement à 6,7% des émissions totales de HAP mondiaux en 2007, elles étaient importantes en Asie de l'Est (20,4%) et en Europe (15,1%). Dans l'industrie, les sources de HAPs comprennent les émissions provenant de la production de l'aluminium primaire et de la production de coke, de la pétrochimie, des pneus en caoutchouc et la fabrication du ciment, le bitume et les industries de l'asphalte, la préservation du bois, la chaleur commerciale et la production d'électricité, et l'incinération des déchets (Shen, 2013). Les dispositifs de contrôle de la pollution de l'air éliminent les HAPs avec des rendements supérieurs à 78 % pour les HAPs à quatre cycles ou plus essentiellement trouvés sur les particules fines, mais il y avait une efficacité moindre de 5% pour les HAPs de faible masse molaire à deux ou trois noyaux (Lee, 2010).

Les émissions de HAPs provenant du transport ne contribuent qu'à 12,8% du total mondial, mais ils étaient relativement importants en Asie occidentale et centrale (50,3%), en Amérique du Nord (24,6%) et en Europe (23,8%), avec 82,5% de ces émissions sont sous forme de naphthalène (Shen, 2013).

Les HAPs naturels proviennent essentiellement des incendies des forêts qui contribuent à 11,2% des émissions totaux mondiaux des HAPs et à 50,8% des émissions de HAPs en Amérique du Sud. Les émissions dues aux feux de forêts sont considérables dans une douzaine de pays inclus l'Angola, le Brésil, la Russie et les États-Unis avec des contributions aux émissions totales de ces pays de 77,5%, 60,2%, 21,7% et 12% respectivement (Shen, 2013).

1.1.7 HAPs dans l'environnement

Les HAPs constituent l'une des familles de contaminants organiques les plus répandus. Ils ont été quantifiés dans l'atmosphère, dans l'eau, dans le sol, dans les sédiments et même dans les systèmes biologiques (Nadal et al., 2004). En outre, ils peuvent être transférés entre ces différents compartiments : Leur lessivage, par exemple, du sol vers les eaux souterraines ou leur transport des particules du sol vers l'atmosphère et inversement par dépôt humide ou sec. Les paragraphes suivants décrivent la contamination des différents compartiments environnementaux, ainsi que les gammes de concentration trouvées dans chaque système.

1.1.7.1 HAPs dans l'atmosphère

Les HAPs pénètrent dans les eaux, dans les sédiments, dans le sol et dans les systèmes biologiques à partir de l'atmosphère. Une large gamme de concentration des HAPs atmosphériques ont été mesurées avec les concentrations les plus élevées dans les zones urbaines.

Les niveaux atmosphériques des HAPs sont généralement plus élevés en hiver en raison des produits de combustion du chauffage, et d'une réduction de la décomposition thermique et de la photo décomposition (Wick et al., 2011). Dans l'atmosphère, les HAPs se trouvent, soit dans la phase gazeuse, soit associés aux particules solides de l'atmosphère, et ils ont tendance à se condenser sur les particules à une température inférieure à 150°C. Leur partition entre ces 2 phases dépend aussi de la pression de vapeur des HAPs impliqués. Généralement, les HAPs de 2 à 4 cycles dominent la phase gazeuse alors que la phase particulaire est dominée par ceux de nombre de cycles supérieur à 4 (Arey & Atkinson, 2003).

De nombreuses études ont été réalisées pour enquêter sur la contamination des différents systèmes inclus l'atmosphère. En Amérique du Nord, les concentrations de HAPs atmosphériques varient entre 3,7 et 450 ng.m⁻³. Le phénanthrène, le fluoranthène et le pyrène dominent généralement le profil des HAPs atmosphériques (Arey & Atkinson, 2003). Une autre étude est menée au Brésil, qui est le plus grand producteur mondial de cannes à sucre, pour examiner l'influence de cette industrie sur les niveaux de HAPs dans l'air, car elle libère des quantités énormes de fumée (Cristale et al., 2012). Les résultats montrent que la teneur de HAPs est beaucoup plus élevée durant les saisons de récolte. Leurs concentrations totales étaient de 22,9 ng.m⁻³ et 2,35 ng.m⁻³ pour les saisons de récolte et le reste de l'année respectivement. L'une des études menées en France a été réalisée par Johan Ringuet pour étudier les niveaux de différentes familles de HAP dans l'atmosphère de Paris (HAPs parents, oxygénés et azotés). Deux comparaisons nuit/jour et région de trafic/région suburbaine ont été faites. Globalement les concentrations totales des HAPs étaient 10 fois plus élevées dans les régions de trafic et légèrement plus élevées durant la nuit, les HAPs parents et oxygénés étaient similairement détectés pour les 2 sites, tandis que la grande différence est observée pour les HAPs azotés (Ringuet et al., 2012).

1.1.7.2 HAPs dans l'eau

Les sources principales de HAPs dans les milieux aquatiques sont (1) le dépôt des particules atmosphériques, (2) le ruissellement provenant des sources terrestres polluées, (3) la

pollution des rivières et des lacs par les effluents industriels, (4) les rejets des eaux usées municipales et (5) les déversements de pétrole (Wick et al., 2011). A cause de leur hydrophobicité élevée, les HAPs tendent à s'associer aux particules solides dans les milieux aquatiques. Ils sont généralement mesurés à des faibles concentrations dans la phase dissoute et les composés légers qui ont une polarité et une solubilité relativement plus élevées sont dominants.

En chine, le pays le plus peuplé au monde avec un secteur industriel très développé, plusieurs études ont été réalisées. Parmi elles, une étudie la pollution de l'une des rivières du capital chinois. La concentration totale de 16 HAPs prioritaires varie entre 192 et 2651 ng.L⁻¹ et ceux de faible masse molaire dominant le profil de concentration. Le fluorène, le phénanthrène et le naphtalène constituent 75 % des quantités de HAPs détectés (Z. Zhang et al., 2004). Shinto, une autre ville chinoise, est célèbre pour l'industrie de tannerie de cuir. Cette industrie risque de détruire la qualité des milieux aquatiques de la ville, telle la rivière Aojiang. Douze sur les 15 HAPs ciblés ont été détectés dans l'eau de la rivière. L'absence des trois autres, qui sont considérés comme des HAPs lourds avec 6 cycles chacun (l'indeno[1,2,3-cd]pyrène, le Benzo[g,h,i]perylene, et le Dibenz[a,h]anthracène), peut être due à leur faible solubilité dans l'eau. Le degré dans lequel l'eau de la rivière et son estuaire a été contaminée par les HAPs était plus élevé en comparaison avec d'autres rivières et estuaires chinois et cela suggère que l'industrie locale du cuir à grande échelle constitue une source de contamination de la rivière par les HAPs (J. Li et al., 2010).

Un échantillonnage passif (Semi-Permeable Membrane Device) a été implanté sur 3 sites différents tout au long de la Seine (France) pour étudier sa contamination par les HAPs. Les concentrations totales moyennes de 13 HAPs étudiés en solution étaient de 25, 126 et 63 ng.L⁻¹ pour les 3 sites durant la période de surveillance. Comme prévu, les composés de faible masse molaire (3 cycles benzéniques) ont été majoritairement trouvés dans la phase dissoute (40 à 73 % des HAPs selon le site), alors que ceux qui ont la plus haute masse molaire (4, 5 et 6 cycles benzéniques) avaient tendance d'être liés aux particules (Bourgeault, 2013). Kouzayha (2011) a étudié la contamination de trois sites Libanais des eaux souterraines par les 16 HAPs de l'USEPA. La concentration totale des HAPs varie entre 36 et 63 ng.L⁻¹, avec des concentrations individuelles des HAPs détectés qui varient entre 1 et 11 ng.L⁻¹.

1.1.7.3 HAPs dans le sol

Les HAPs arrivent dans le sol dans la plupart des cas par dépôt sec ou humide, après un transport plus ou moins long, où ils peuvent s'accumuler pour plusieurs années (Kwon & Choi, 2014; Motelay-Massei et al., 2004). Comme leur pression de vapeur est faible et ils ont un coefficient de partition octanol/eau élevé, les HAPs tendent à s'adsorber fortement aux sols, il a été rapporté que 90 % des HAPs sont fixés et par suite accumulés dans les sols (Banger et al., 2010).

Vergnoux et al. (2011) ont étudiés l'impact des incendies de forêts sur les niveaux de HAPs dans le sol dans le sud de la France. Les composés de faible masse molaire (naphtalène, acénaphène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène et pyrène) sont les plus

produits par les incendies de forêts. Les niveaux de naphtalène étaient remarquablement élevés dans les sols brûlés (plus que $70 \times 10^3 \text{ ng.g}^{-1}$) et ils restent encore importants même des années après l'incendie.

Tableau 1.4: les concentrations (ng.g^{-1}) des HAPs dans le sol à partir de certaines études à travers le monde.

Référence	Région	Type du sol	Concentrations détectées (ng.g^{-1})
(Banger et al., 2010)	Florida, USA	Sol commercial	1246 ± 812
		Sol résidentiel	1265 ± 306
		Jardins publiques	895 ± 550
		Sols des bâtiments publics	1160 ± 669
(Nadal et al., 2004)	Tarragona County, Espagne	Sol d'industrie chimique	1002 ± 1523
		Sol d'industrie pétrochimique	166 ± 123
		Sol urbain et résidentiel	736 ± 646
		Sol non-pollué	112 ± 112
(Agarwal, 2009)	Delhi, Inde	Sol de transport	1540 - 7501
(Musa et al., 2010)	Tashkent, Ouzbékistan	Sol industriel	0-10cm : 118 - 5913 10-20cm : 104 - 3852
		Jardins publics	450 ± 164
(Motelay-Massei et al., 2004)	Le bassin du fleuve la Seine, France	Sol industriel	1670 ± 875
		Sol industriel	5650 ± 2305
		Sol de forêts	940 ± 237
		Sol de transport et résidentiel	2690 ± 1209
		Sol de transport et résidentiel	2780 ± 879
		Sol industriel	3390 ± 1396
(Kwon & Choi, 2014)	Ulsan, Corée du Sud	Sol industriel	120 - 12000
		Sol urbain	65 - 1200
		Sol rural	92 - 450
(Agarwal et al., 2009)	Delhi, Inde	Sol agricole	827 - 3884
(Riccardi et al., 2013)	Italie	Sol industriel	7850
		Sol industriel/semi rural	3100 - 8500
		Sol fortement anthropogénique	810 - 2050
(Bortey-Sam et al., 2014)	Kumasi, Ghana		13-2084
(Maisto et al., 2006)	Naples, Italie	Sol urbain d'origine volcanique	677 - 5294
		Sol naturel d'origine volcanique	265
(X. Wang et al., 2015)	Shanghai, Chine	Sol urbain et suburbain	18 - 6320

La contamination du sol de Hong Kong a été étudiée par Bon Man et al. (2013). 17 HAPs ont été étudiés dans des différents types de sol. La concentration totale des HAPs varie entre 147 et $8042 \mu\text{g.kg}^{-1}$ et les niveaux les plus élevés sont détectés en un site d'incinération des déchets électroniques, un site de démantèlement des déchets électroniques, un site

d'incinération et un site de démantèlement des véhicules (1008, 2306, 7006 et 8042 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ respectivement). Une corrélation significative a été établie entre la concentration de sol en matière organique et son degré de contamination par les HAPs (Bon Man et al., 2013).

Après l'étude des sols d'un site urbain sur les côtes de la rivière Miami River a Florida, Banger et al. (2010) ont trouvés que les quatre types de sol étudiées (résidentiel, commercial, sol des bâtiments publiques ou des jardins publiques) étaient fortement contaminés car ils présentent des concentrations totales des 16 HAPs prioritaires supérieures à 1000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (1508, 2364, 2007 et 1595 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ respectivement). Le Tableau 1.4 présente quelques-unes des données obtenues lors des différentes études à travers le monde pour la contamination des sols par les HAPs.

1.1.7.4 HAPs dans les sédiments

Dû à leur caractère hydrophobe, les HAPs ont tendance à s'accumuler dans les sédiments, qui peuvent constituer plus tard leurs réservoirs dans les systèmes aquatiques. Dans des conditions favorables, les HAPs adsorbés sont libérés de nouveau dans l'eau, pouvant alors menacer l'écosystème aquatique et même arriver dans la chaîne alimentaire par bioaccumulation (Dong et al., 2012).

Tableau 1.5: les concentrations (ng.g^{-1}) des HAPs dans les sédiments à partir de certaines études à travers le monde.

Référence	Région	Description	Concentrations détectées (ng.g^{-1})
(Dong et al., 2012)	Port de Kaohsiung, Taiwan	Zone industrielle	4 – 52
(Cardellicchio et al., 2007)	Le Bassin Mar Piccolo, Taranto, Italie	Urbanisation, activités portuaires, aquaculture et pêche commerciale	380 - 12750
(Z. Zhang et al., 2004)	La rivière Tonghui de Pékin, Chine	La rivière principale de drainage urbain pour Pékin	127 - 928
(Yamada et al., 2009)	Réservoir Ibirité, Brésil	Système d'eau eutrophique	103 – 181
(Rocha et al., 2011)	L'estuaire de la rivière Douro, le Portugal	Préalablement identifié comme pollué	58 – 157
	La côte de Porto, le Portugal		51 – 55
(Lu et al., 2013)	La zone côtière à Tianjin, Chine		274 – 2657
(Net et al., 2014)	La rivière de la Deûle, France	Une pollution historique par les HAPs	\approx 14000 – 180000
(F. Li et al., 2014)	Shenzhen, Chine		313 - 5168
(Gonzalez-Pinuela et al., 2006)	La côte Galacia, l'Espagne	Une contamination par les hydrocarbures	11 – 41

Les études concernant la contamination des sédiments ont montré une augmentation des concentrations des HAPs dans les 100-150 dernières années atteignant un pic en 1950 (Wick et al., 2011). Le Tableau 1.5 montre les concentrations des HAPs détectés dans quelques pays à travers le monde. Comme montre le tableau, les niveaux de contamination varient de quelques $\mu\text{g.kg}^{-1}$ à quelques mg.kg^{-1} . Dong et al. (2012) ont identifié des concentrations allant de 4425 à 51261 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dans des sédiments provenant du port de Kaohsiung à Taïwan, connu pour être un port industriel. Des concentrations plus élevées qui varient entre 127 et 928 $\mu\text{g/kg}$ ont été détectées par Z. Zhang et al. (2004) dans la rivière Tonghui en Chine qui reçoit essentiellement le drainage urbain de Pékin. Les concentrations détectées dans les sédiments du Bassin Mar Piccolo en Italie varient entre 380 et 12750 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, le bassin est influencé par l'urbanisation, les activités portuaires, l'aquaculture et la pêche commerciale (Cardellicchio et al., 2007).

1.1.8 Les caractéristiques de la matrice du sol

1.1.8.1 La matière organique

La matière organique naturelle totale du sol, qui peut être déterminée comme le pourcentage de perte de masse après calcination des échantillons secs de sol à 450°C pendant quatre heures (Orecchio, 2010a), résulte de la décomposition et du métabolisme des organismes végétaux, animaux et microbiens qu'ils comportent. Ses composants principaux sont les acides flaviques, les acides humiques et l'humine, envers lesquelles, l'affinité des HAPs est différente (Y. Yang et al., 2010). Des nombreuses études ont montré que la matière organique est le facteur le plus important pour la rétention des HAPs dans le sol, elle affecte leur biodisponibilité et leur persistance dans l'environnement; de façon que, l'augmentation du contenu en matière organique induit une forte rétention des HAPs et donc une réduction de leur destruction (Bostani & Charkhabi, 2013).

J. Zhang et al. (2013) ont trouvé que la concentration en HAPs dans les sols de Hunpu, Nord-Est de la Chine est positivement corrélée à leurs contenus en matière organique. Yu et al. (2014) ont déterminé des coefficients d'adsorption pour le phénanthrène et le pyrène plus élevés envers des sols contenant 8,65 % de matière organique que des sols à 4,3 % en matière organique. En outre la matière organique était le facteur prédominant qui détermine l'adsorption et la disponibilité des HAPs dans les systèmes sol-eau, contre son contenu en minéraux. Pour les deux mêmes composés ainsi que pour le benzo(a)pyrène, Luo et al. ont établi une corrélation négative entre le contenu en matière organique et la fraction extractible des HAPs (Luo et al., 2012).

1.1.8.2 La granulométrie

Les trois grands groupes du sol suivant la granulométrie sont le sable, le limon et l'argile (listés par ordre décroissant de diamètre de particules). La taille associée à chaque classe dépend du système utilisé pour la classification granulométrique du sol. La classification de la société internationale des sciences du sol détermine les intervalles de diamètres de 2-0,02, 0,02-

0,002 et < 0,002 mm pour le sable, le limon et l'argile respectivement. Les concentrations en HAPs varient largement entre les différentes fractions de taille.

La majorité des publications qui étudient l'influence de la taille des particules sur la rétention des HAPs dans le sol établissent la corrélation entre les classes des particules et le contenu en HAPs des échantillons de sol, mais moins des études déterminent les concentrations des HAPs dans les différentes fractions granulométriques. J. Zhang et al. (2013) ont établi une corrélation positive entre le sable et les concentrations de HAPs et une autre négative avec les matériaux plus fins (limon et argile). H. Li et al. (2010) ont déterminé les concentrations des HAPs prioritaires dans six fractions granulométriques des échantillons de sol. Les concentrations totales des HAPs les plus élevées sont détectées dans les trois plus grandes fractions de taille. Mais il était remarquable que ces fractions contiennent les plus hautes proportions en carbone organique. Des résultats contradictoires ont été trouvés par Luo et al. (2012) lorsque le contenu en argile a affaibli l'extractibilité des HAPs à partir des échantillons de sol.

La comparaison du pouvoir de rétention des HAPs sur les différentes classes de particules est alors inappropriée car elle est due à des caractères différents. Pendant que l'adsorption des HAPs sur le sable est due à la grande surface qu'il lui dépose (J. Zhang et al., 2013), leur rétention sur les argiles est due à la présence de quelques minéraux dont leurs effets vont être présentés dans le paragraphe suivant.

1.1.8.3 Les minéraux argileux

Le contenu en minéraux argileux du sol est l'un des paramètres qui affectent son pouvoir à adsorber les contaminants organiques tels que les HAPs. Ce sont les aluminosilicates plus ou moins altérés, dont les principales caractéristiques sont leur grande surface spécifique et leur forte capacité d'échange cationique. Les minéraux argileux les plus étudiés en ce qui concerne l'adsorption des HAPs sont la Smectite, les illites et la kaolinite (Yu et al., 2014). Les argiles sont connues pour se dilater lors de l'humidification. Cette dilatation offre alors une plus grande surface interne pour l'adsorption qui dépasse largement la surface externe. Mais il semble que l'effet des minéraux argileux peut être dépassé par celui de la matière organique du sol, comme Yu et al. (2014) ont montré.

Le pouvoir adsorbant de différents types de sol envers le pyrène a été étudié par Hwang et al. (2003). Une plus faible affinité caractérise le sol d'Ohio. Les auteurs l'expliquent par la diminution de la quantité de l'ensemble des minéraux argileux expansibles. Comme la teneur en argile diminue, le potentiel de l'exposition aux sites de surface interne diminue, diminuant ainsi le pouvoir d'adsorption du pyrène.

1.1.9 L'exposition humaine aux HAPs

L'exposition humaine aux HAPs s'agit essentiellement de (1) l'inhalation de l'air pollué ou de la fumée de tabac, (2) l'ingestion des aliments fumés ou de l'eau contaminée, (3) contact direct avec des sols pollués et (4) contact cutané avec les huiles.

Les particules qui contiennent des HAP sont un contributeur majeur à l'accumulation de HAP dans les zones urbaines. Une étude à Taiwan a trouvé que l'exposition humaine aux HAPs par inhalation est comprise entre 0,4 et 1,55 ng par jour (Kuo et al. , 2003). Les êtres humains sont également exposés aux HAP par ingestion et absorption. L'eau potable contient 1-10 ng HAP/L et des niveaux élevés (10 ng de HAP/kg) ont été trouvés dans les légumes, les céréales, les graisses, les huiles et les viandes grillées et fumées. L'homme inhale, ingère et absorbe 1-5 ng HAP/jour par la nourriture, de 0,02 à 3 ng HAP/jour à partir de l'air et de 0,0002 à 0,12 ng HAP/jour par l'eau (Wick et al., 2011).

Des études ont montré que l'exposition humaine aux HAPs des sols est plus élevée que celle aux HAPs de l'air ou de l'eau (Agarwal, 2009). En plus, elle dépend des activités que l'homme pratique et de la nature du HAP impliqué, de façon qu'il augmente si le HAP est plus mobile et particulièrement plus volatile (Leaute, 2008). Etant connu que le sol couvre plusieurs fonctions (environnementale, économique, sociale et culturelle), et l'une de ces fonctions est la production de la nourriture de l'homme, la présence des contaminants dans les sols au-dessus de certains niveaux entraîne de multiples conséquences négatives pour l'écosystème agricole ainsi que pour la chaîne alimentaire humaine (Maliszewska-kordybach et al., 2009). Une relation directe entre les concentrations de HAP dans le sol et celles dans les plantes ont été observées, ce qui suggère une voie possible des contaminants du sol aux racines des plantes (Tao et al., 2004). Certaines cultures comme le blé, le seigle, et les lentilles, peuvent absorber les HAP du sol, de niveaux relativement élevés de HAPs ont été détectés dans des sols agricoles avec des concentrations totales moyennes des 16 HAPs prioritaires de l'US.EPA de 413, 1906 et 3665.5 ng.g⁻¹ en Pologne, en Inde et en Chine respectivement ce qui conduit à la contamination des cultures (Agarwal et al., 2009; Maliszewska-kordybach et al., 2009; Tao et al., 2004).

Les HAPs accumulés dans le sol peuvent s'infiltrer aux eaux souterraines destinées à la consommation de l'homme par lessivage (Bortey-Sam et al., 2014), des échantillons des eaux souterraines libanaises représentent une contamination par les 16 HAPs de l'USEPA avec des concentrations totales variant entre 36 et 64 ng.L⁻¹ (Kouzayha, 2011).

1.2 Les polychlorobiphényles

1.2.1 Définition et caractéristiques

Les polychlorobiphényles (PCBs) sont des produits chimiques synthétiques (Wolska et al., 2014), formés de deux cycles benzéniques reliés par une liaison simple et sur lesquelles sont attachés un à dix atomes de chlore (Aux positions X de la Figure 1.2) (ATSDR, 2014). Leur formule empirique est C₁₂H_{10-n}Cl_n (Faycal, 2011). Le procédé de synthèse des PCBs implique la chloration du biphenyle avec du chlore anhydre en présence d'un catalyseur. Il en résulte 209 composés différents par le nombre et la position des atomes de chlore sur les deux cycles (Vorkamp, 2016). Ils s'agissent des contaminants semi-volatils persistants, de façon que leur persistance augmente avec le degré de chloration (Faycal, 2011; Mahmood et al., 2014). Les PCBs sont hydrophobes et par la suite faiblement solubles dans l'eau (Choi et al., 2015; Rabodonirina et al., 2015). Ils sont caractérisés par des faibles pressions de vapeurs, qui

diminuent généralement avec la masse moléculaire et augmente avec le degré croissant de chloration en position ortho (Faycal, 2011). Leurs $\log k_{o/w}$ sont relativement élevés et varient entre 4,5 pour les PCBs monochlorés et 8,2 pour les PCBs décachlorés (Van Aken & Bhalla, 2011).

Ces polluants sont thermiquement et chimiquement stables et résistants aux flammes. Leur faible solubilité dans l'eau, leur faible pression de vapeur, leurs grands coefficients de partage octanol/eau et octanol/air, ainsi que leur stabilité chimique se traduisent par un pouvoir de bioaccumulation dans les êtres vivants (Cetin, 2016). Ce caractère est plus remarquable pour les PCBs les plus chlorés contrairement aux moins chlorés qui ne s'accumulent pas dans les mêmes mesures car ils sont plus facilement métabolisés et excrétés (Ludewig et al., 2008).

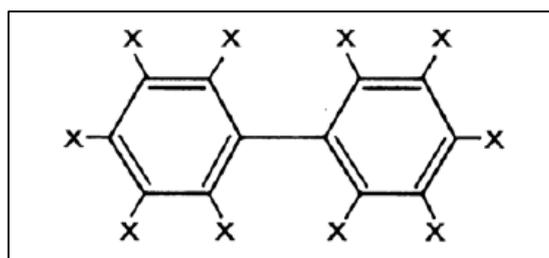


Figure 1.2: la structure des polychlorobiphényles.

Habituellement, pour des raisons pratiques et économiques, sept congénères représentatifs de PCBs (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180) sont suivis pour évaluer l'exposition environnementale en Europe. Ces congénères sont généralement considérés comme stables dans l'environnement et peuvent être de bons marqueurs pour l'exposition humaine aux PCBs par l'alimentation (Wingfors et al., 2006).

1.2.2 La nomenclature

Deux systèmes différents mais corrélés sont utilisés actuellement pour la nomenclature des PCBs. Selon l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), Les positions sur les atomes de carbone sont numérotées de 1 à 6 sur l'un des cycles benzéniques, et de 1' à 6' sur l'autre. Les positions 2, 2', 6 et 6' sont appelés "ortho", les positions 3, 3', 5 et 5' sont nommés "méta" et les positions 4 et 4' sont appelés "para" (IARC, 2016; M. Faroon et al., 2003). Pour nommer un PCB, les assemblées de numéros non apprêtés et apprêtés sont disposées par ordre numérique croissant. Pour un congénère de PCB donné, le nom énumère les numéros séquentiellement (par exemple le congénère de PCB avec des chlores sur des carbones 2,4,5 et 3',4' est identifié comme le 2,3',4,4',5 et non 2',3,4,4',5'). Une modification dans ce système propose l'énumération des positions de cycle chlorés non apprêtés et apprêtés séparément, ce qui élimine parfois les symboles "prime" et les virgules pour plus de clarté et de facilité de frappe (par exemple 245-3'4'5' ou 245-345) (IARC, 2016; M. Faroon et al., 2003). Un autre système de nomenclature est proposé par Ballschmiter & Zell en 1980, où un certain nombre appelé «numéro BZ» est attribué à chaque congénère. Ce nombre met en corrélation l'arrangement structural du congénère de PCB et l'ordre croissant du nombre de substitutions de chlore au sein de chaque homologue séquentiel. Cela se traduit par les congénères étant numérotés de PCB-1 à PCB-209 (IARC, 2016; M. Faroon et al., 2003). Grâce à sa simplicité, le

système BZ est devenu très populaire et est pratique pour de nombreuses utilisations, mais il faut noter qu'il ne reflète pas l'identité chimique du congénère et ne suit pas strictement les règles de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, UICPA (IARC, 2016). L'Annexe 1.5 montre la correspondance entre les numéros BZ et la position des atomes de chlore sur chaque cycle phényle de PCB.

1.2.3 Les polychlorobiphényles Dioxin-like

Ce sont le groupe de PCBs non- ou mono-substitués en position ortho (ATSDR, 2014; Vorkamp, 2016). Le groupement phényle de ces molécules peut tourner et adapter une structure coplanaire. Cette structure rend les PCBs correspondants similaires au 2,3,7,8 tétrachlorodibenzo-p-dioxine (TCDD) qui est la dioxine la plus toxique (Mezzetta et al., 2011). Par suite, ils partagent les mêmes effets toxiques qui comportent entre autres : la toxicité cutanée, l'immunotoxicité, les déficits reproductifs, la toxicité endocrinienne et la promotion des tumeurs et des cancers (Ahlborg et al., 1994). Des études proposent un mécanisme d'action commun entre les PCBs dioxin-like et le TCDD, car ils peuvent se lier aux récepteurs Aryl Hydrocarbon (Ah) et réguler l'expression de plusieurs gènes (Vorkamp, 2016).

Les PCBs dioxin-like consistent de 4 non-ortho PCBs (PCB-77, -81, -126 et -169) et 8 mono-ortho PCBs (PCB-105, -114, -118, -123, -156, -157, -167 et -189) (Mahmood et al., 2014). Ils forment une petite fraction des mélanges de PCBs et ils sont les plus toxiques parmi tous les 209 composés, en plus les molécules non-ortho sont plus toxiques que celles mono-ortho (Mezzetta et al., 2011).

1.2.4 Production et utilisations

Les PCBs ont été fortement utilisés dans une grande variété d'applications entre 1929 et 1979, quand ils ont été interdits et retirés de l'utilisation dans la plupart des pays. Selon l'organisation mondiale de la santé (WHO), environ 1,2 millions de tonnes de PCBs ont été produits à l'échelle mondiale durant cette période (Mahmood et al., 2014).

La plupart des PCBs sont produits par chloration du diphenyle donnant des mélanges qui contiennent typiquement 60 à 90 congénères (Van Aken & Bhalla, 2011). Ces mélanges sont vendus sous différents marques, telles que l'Aroclor (Etats unis), le Kaneclor (Japon), le Pyralène, le Phénoclor (France) et le Fenclor (Italie) (Van Aken & Bhalla, 2011; Vorkamp, 2016). L'un des mélanges commerciaux les plus communs est l'Aroclor comme par exemple l'Aroclor 1242 et l'Aroclor 1254, dont les deux derniers chiffres indiquent le pourcentage massique du chlore dans le mélange (Van Aken & Bhalla, 2011). Pour d'autres marques commerciales, les chiffres associés indiquent le nombre moyen d'atomes de chlore par molécule. Par exemple, en France le Phénoclor DP 6 est un mélange dont les noyaux biphényles sont substitués par 6 atomes de chlore en moyenne (INERIS, 2011).

La stabilité chimique et physique, la constante diélectrique élevée et les propriétés isolantes et non-inflammables des PCBs les rendent largement utilisés dans l'industrie particulièrement électrique (Van Aken & Bhalla, 2011). Les principales applications industrielles des PCBs ont inclus l'huile des transformateurs électriques, les diélectriques des condensateurs, les fluides

hydrauliques dans les outils hydrauliques et les liquides d'échange de chaleur. En outre, les PCBs ont été largement utilisés comme lubrifiants pour les pompes, que la coupe de formulation d'huile pour le traitement des métaux, et comme des additifs dans des plastifiants, des encres, des colorants, des cires, des apprêts destinés aux revêtements muraux et produits d'étanchéité élastiques et revêtements ignifuges (ATSDR, 2014). Les PCBs ont été également rapportés à augmenter les propriétés insecticides du DDT, du lindane, des composés organophosphorés et du carbaryle.

1.2.5 La toxicité des PCBs

1.2.5.1 La toxicité à court terme

Les PCBs possèdent un faible potentiel à induire des effets toxiques à court terme, mais ils demeurent une préoccupation de santé publique parce qu'ils persistent dans l'environnement, bioaccumulent dans l'homme et dans les animaux et provoquent une toxicité chronique ou retardée (ATSDR, 2014).

L'un des signes de l'exposition aux PCBs est la chloracné chez les sujets fortement exposés, qui est une lésion spécifique de la peau. La chloracné peut survenir à tout âge et peut impliquer les bras, le dos, le visage, les jambes, le cou et le tronc. Autres effets aigus comprennent l'irritation des yeux, la nausée et le vomissement (ATSDR, 2014).

Quelques études seulement ont rapporté les valeurs de DL50 des PCBs individuels. Cependant, pour les mélanges commerciaux, il existe plusieurs études rapportant des valeurs de DL50 orales chez les rats allant de 0,4 à 11 g.kg⁻¹ de masse corporelle (WHO, 2000). En outre, les PCBs de haut degré de chloration sont les plus toxiques. L'administration de l'Aroclor 1221 par voie orale aux rats à 25 mg.kg⁻¹ de masse corporelle durant 31 jours induit des effets légers et statistiquement non significatifs sur la prolifération cellulaire, le développement et la taille de la glande mammaire, la masse corporelle et la masse de l'utérus. En revanche, des rats traités par l'Aroclor 1254 par voie orale à 2,5 et 7,5 mg.kg⁻¹ de masse corporelle durant sept jours seulement, ont montré une augmentation significative de la masse relative du foie et une diminution de l'activité du glucose-6-phosphatase hépatique et de la thyroxine sérique (M. Faroon et al., 2003).

1.2.5.2 La toxicité à long terme

La persistance et la bioaccumulation des PCBs et leurs effets néfastes forment une grande préoccupation sanitaire. Les PCB non- ou mono-substitués en position ortho, également appelés PCB dioxine-like peuvent adopter une configuration planaire, ce qui les place structurellement et mécaniquement près de dibenzo-p-dioxines et de dibenzofuranes polychlorés. Ils provoquent un certain nombre d'effets indésirables chez les humains et chez les animaux. La liaison des PCBs au récepteur aryl-hydrocarbon (Ah) provoque une séquence d'événements qui se traduit par un changement dans l'expression de certains gènes (Hoogenboom et al., 2015; Vorkamp, 2016). Cela comprend des gènes codant pour des enzymes impliquées dans la biotransformation des xénobiotiques et des composés endogènes, comme un certain nombre d'hormones (Hoogenboom et al., 2015). Les effets

indésirables comprennent la neurotoxicité, des effets immunologiques, des effets endocriniens, des effets sur la reproduction et sur la cancérogénicité.

L'étude **des effets développementaux** se fait essentiellement chez les femmes enceintes consommant des produits contaminés. Généralement, la consommation de poissons contaminés pendant la grossesse était positivement corrélée avec le poids de naissance inférieur qui a continué à la seconde, mais pas la troisième naissance (M. Faroon et al., 2003), plus petite circonférence de la tête, un âge gestationnel plus court (ATSDR, 2014; M. Faroon et al., 2003). Elle a également été liée à l'immaturation neuromusculaire, à la fonction autonome avec des facultés affaiblies et à l'augmentation du nombre de réflexes anormalement faibles (M. Faroon et al., 2003). Des études de suivi ont démontré que les effets de l'exposition périnatale aux PCBs sont persistants (ATSDR, 2014). Les enfants de mères hautement exposées avaient encore des déficits dans la croissance et le gain de poids et une réduction de la performance sur le test de reconnaissance mémoire visuelle à quatre ans, et ils étaient trois fois plus susceptibles que les témoins ont une faible échelle complète des scores de QI verbal et des difficultés dans la compréhension en lecture, et de faire attention à l'âge de 11 ans (ATSDR, 2014). Récemment, Caspersen et al. (2016) ont trouvé qu'il peut y avoir une association entre l'exposition alimentaire maternelle aux faibles niveaux de PCB153 ou les dl-PCBs pendant la grossesse et des compétences plus faibles d'expression linguistique chez les filles d'âge préscolaire.

En outre, de nombreuses études épidémiologiques ont révélé **la cancérogénicité** des PCBs. Les résultats d'une étude, impliquant les travailleurs employés entre 1944 et 1977 dans une usine de fabrication de condensateurs électriques, ont montré que les PCBs seuls ou en combinaison avec d'autres produits chimiques pourraient être associés à des risques accrus pour les cancers de foie ou des voies biliaires, de l'estomac, de l'intestin, et de la thyroïde (ATSDR, 2014). Une autre étude a suggéré que l'exposition aux fluides électriques isolants, dont le constituant principal est les PCBs, peut causer le mélanome malin de la peau (ATSDR, 2014; M. Faroon et al., 2003). En outre, Ruder et al. (2014) ont déclaré que trente-cinq ans après l'utilisation des PCBs a été interdite, les anciens travailleurs continuent d'être exposés en interne aux PCBs. Ils ont rapporté des preuves d'association entre l'emploi dans la fabrication de condensateurs et l'augmentation du cancer ainsi que de la mortalité par cancer intestinal chez les travailleuses à long terme et de la mortalité du mélanome chez les travailleurs de sexe masculin à long terme. Sur la base de ces résultats, l'EPA a déterminé que les PCBs sont des cancérogènes probables pour l'homme, mais l'IRAC les a classés comme cancérogènes pour l'homme (ATSDR, 2014).

D'autres études indiquent des effets toxiques, relatifs à l'exposition aux PCBs, sur le système de la thyroïde chez les humains. Les résultats comprennent à la fois des corrélations significatives négatives et positives entre l'exposition aux PCBs et les taux circulants des hormones thyroïdiennes: TSH, T4 ou T3 (ATSDR, 2014).

Les effets immunologiques de PCBs comprennent une augmentation de taux d'infection et des changements dans les populations de lymphocytes circulants. Ces molécules sont également soupçonnées d'être responsables de la diminution de la fertilité chez diverses espèces animales (M. Faroon et al., 2003).

1.2.5.3 Le facteur d'équivalent toxique (TEF)

Comme dans le cas des HAPs, l'approche TEF est mise en place pour l'évaluation des risques sanitaires des PCBs. Le TEF est applicable grâce au fait que les composés dioxine-like existent normalement dans les échantillons environnementaux et biologiques comme des mélanges complexes de nombreux congénères. Des valeurs de TEF sont attribuées aux congénères qui peuvent causer des effets de type dioxine-like par affinité de liaison au récepteur d'hydrocarbures aryliques (Sun et al., 2014).

L'organisation mondiale de santé (OMS) détermine quatre critères d'inclusion d'un PCB dans l'approche TEF :

- Il devrait montrer la relation structurelle aux PCDD et aux PCDF
- Il devrait se lier au récepteur Ah
- Il devrait obtenir des réponses biochimiques et toxiques spécifiques à la dioxine
- Il devrait être persistant et s'accumuler dans la chaîne alimentaire (WHO, 2000).

Tableau 1.6: Les valeurs TEF-WHO1998 et TEF-WHO2005 des PCBs dioxine-like.

PCB	TEF-WHO ₁₉₉₈	TEF-WHO ₂₀₀₅
PCB-77	0,0001	0,0001
PCB-81	0,0001	0,0003
PCB-105	0,0001	0,00003
PCB-114	0,0005	0,00003
PCB-118	0,0001	0,00003
PCB-123	0,0001	0,00003
PCB-126	0,1	0,1
PCB-156	0,0005	0,00003
PCB-157	0,0005	0,00003
PCB-167	0,00001	0,00003
PCB-169	0,01	0,003
PCB-189	0,0001	0,00003

Dans l'application de ce concept, les toxicités relatives des congénères sont déterminées par rapport au 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxine (TCDD) à partir des tests in vitro et in vivo (Hoogenboom et al., 2015; WHO, 2000). Ensuite, les niveaux individuels des congénères sont déterminés, multipliés par leurs TEFs correspondants, puis additionnés pour obtenir le niveau total d'équivalence toxique (TEQ) (Hoogenboom et al., 2015). Suivant la disponibilité des données concernant la toxicité des PCBs, les TEFs sont à examiner et mis en jour régulièrement. Dès la détermination des TEFs en 1998, une seule mise à jour par l'OMS a été réalisée en 2005, cette revue a provoqué une diminution de 15 % par rapport aux valeurs initialement établies en 1998 (Hoogenboom et al., 2015). Les valeurs TEFs des années 1998

et 2005 fixées par l’OMS pour les 12 PCBs dioxine like sont présentées dans le Tableau 1.6 (IARC, 2016).

1.2.1 Situation réglementaire

La Convention de Stockholm sur les POPs a été ratifiée par la plupart des pays du monde, à l’exception du Bhoutan, Haïti, Italie, Iraq, Malaisie, Soudan du Sud, le Turkménistan, les États-Unis d’Amérique et l’Ouzbékistan. Pour les pays qui ont ratifié la Convention de Stockholm, la production intentionnelle de PCBs est interdite (Vorkamp, 2016). Cette convention cible leur élimination totale avant 2025 (Van Aken & Bhalla, 2011; Vorkamp, 2016). A l’échelle mondiale, l’organisation pour l’alimentation et l’agriculture (FAO) et l’organisation mondiale de la santé (WHO) autorisent un apport quotidien de PCBs de $6 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (ATSDR, 2014).

Aux états unis, l’administration de la sécurité et de la santé au travail (OSHA) fixe des limites d’exposition admissibles des PCBs durant 40 heures de travail par semaine. Cette concentration est de 1mg.m^{-3} pour les PCBs contenant 42 % de chlore et de $0,5 \text{mg.m}^{-3}$ pour les PCBs contenant 54 % de chlore (ATSDR, 2014). L’USEPA détermine un niveau maximal exécutoire de PCBs dans l’eau potable de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ (ATSDR, 2000), et elle exige d’y rapporter les déversements ou les rejets accidentels des PCBs dans l’environnement d’un «pound» ou plus (ATSDR, 2000, 2014).

Le département de la protection de l’environnement du Massachusetts exige la déclaration et la dépollution des sites lorsque les PCBs se trouvent dans des concentrations de $2 \mu\text{g.g}^{-1}$ ou plus dans le sol, $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans les eaux souterraines qui est une source d’eau potable potentielle, ou $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans d’autres eaux souterraines, ce règlement établit également un seuil de danger imminent de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans le sol (MIT, 2010).

Tableau 1.7: Seuils de qualité N1 et N2 des PCBs pour les sédiments marins et estuariens en France.

PCB	Seuil N1 (mg.kg^{-1} sur fraction < 2 mm)	Seuil N2 (mg.kg^{-1} sur fraction < 2 mm)
PCB101	0,025	0,05
PCB118	0,025	0,05
PCB138	0,05	0,1
PCB153	0,025	0,05
PCB180	0,05	0,1
PCB28	0,0	0,1
PCB52	0,025	0,05

La France, qui fait partie de la convention Stockholm, a rédigé ses propres normes nationales concernant les PCBs. Pour l’exposition professionnelle, la concentration limite dans l’air des lieux de travail est de 1mg.m^{-3} pour les PCBs contenant 42% de chlore et de $0,5 \text{mg.m}^{-3}$ pour les PCBs contenant 54 % de chlore, avec une journée de travail de 8 heures (INERIS, 2011). Une concentration journalière admissible de 3ng.m^{-3} détermine la qualité de l’air pour la population générale (INERIS, 2011). Les normes de qualité environnementale provisoires

(NQEp) des PCBs pour les eaux de surface intérieures, de transition, marines intérieures et territoriales est fixée à 0,001 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

La qualité des sédiments marins ou estuariens est appréciée au regard des 2 seuils, dits N1 et N2 suivant la taille de la fraction, à prendre en compte lors de l'analyse des sédiments. Les seuils des 7 PCBs marqueurs sont présentés dans le Tableau 1.7 (INERIS, 2011). Un niveau de référence (S1) est aussi fixé pour les sédiments extraits de cours d'eau ou canaux à 0,68 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (fraction < 2 mm) pour les PCBs totaux (INERIS, 2011).

1.2.2 PCBs dans l'environnement

1.2.2.1 PCBs dans l'air

Plusieurs études ont montré la présence des PCBs dans l'air. Des concentrations totales moyennes de sept PCBs de 89 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ et de 61 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ en été et en hiver respectivement ont été détectées dans l'air intérieur des zones résidentielles autour de Brno (République Tchèque) (Melymuk et al., 2016). En outre, des niveaux quatre à dix fois plus élevés ont été trouvés au Canada, au Danemark, en France, au Royaume-Uni et au Suède (Melymuk et al., 2016). Les concentrations totales moyennes détectées dans l'air extérieur étaient plus faibles: 38 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ et 17 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ en été et en hiver respectivement. Les auteurs suggèrent que la volatilisation peut expliquer les taux plus élevés en PCBs dans l'air durant l'été (Melymuk et al., 2016). Une même conclusion a été présentée par Sofuoglu et al. (2013) pour la variation saisonnière des PCBs dans l'air du parc national d'Acadia (les Etats-Unis).

Yeo et al. (2003) ont trouvé des concentrations totales moyennes de 6,56 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ et 62,59 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ dans la phase gazeuse et dans la phase particulaire respectivement dans une zone rurale de Korea du Sud. L'étude montre que les PCBs migrent de la phase particulaire vers la phase gazeuse à haute température, car les coefficients de corrélation (r) entre les concentrations totales des PCBs et la température montrent une corrélation négative pour la phase particulaire et une autre positive pour la phase gazeuse. En plus, la distribution des PCBs entre les deux phases dépend de leur degré de chloration. Les PCBs de six à dix atomes de chlore dominant la phase particulaire tandis que les PCBs de 3 à 5 atomes de chlore dominant la phase gazeuse (Yeo et al., 2003).

1.2.2.2 PCBs dans l'eau

Les systèmes aquatiques contiennent les PCBs soit dissouts, soit liés aux particules en suspension. Puisque les PCBs sont faiblement solubles dans l'eau, cette dernière peut être une source importante d'exposition aux PCBs les moins chlorés qui possèdent une solubilité dans l'eau plus élevée que celle des composés plus chlorés. Plusieurs études ont rapporté la prédominance des PCBs légers dans les systèmes aquatiques. Rissato et al. (2006) ont étudié la contamination des eaux de surface dans la partie Nord-Est de Sao Paulo (Brésil) par les PCBs. La concentration totale de 7 PCBs varie entre 0,02 et 0,5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, avec une prédominance des PCBs les moins chlorés. Des concentrations relativement plus élevées ont été détectées dans l'eau de la baie Galveston (Les Etats-Unis), qui est influencée par des activités

anthropogéniques. Les concentrations détectées varient entre 0,49 et 8,5 ng.L⁻¹ (Howell et al., 2011).

Les PCBs ont été, même, détectés dans les systèmes aquatiques les plus éloignés des activités humaines. La concentration totale de 127 PCBs dans les eaux de six lacs de l'Antarctique, considérée comme un système isolé, varie entre 46 et 143 pg.L⁻¹ (Vecchiato et al., 2015). En plus, cinq PCBs faiblement chlorés ont été détectés dans des échantillons d'eau de sept lacs à différentes altitudes du sommet Himalaya. La concentration totale était de 0,1 ± 0,16 ng.L⁻¹ (Guzzella et al., 2011). La prédominance de PCBs légers dans les eaux de deux derniers systèmes montre que le transport atmosphérique à long terme constitue une source principale de la contamination de ces systèmes (Guzzella et al., 2011; Vecchiato et al., 2015).

1.2.2.3 PCBs dans les sédiments

Par comparaison à l'eau, le profil des concentrations des PCBs dans les sédiments tend vers les congénères les plus lourds. Vecchiato et al. (2015) ont trouvé que les PCBs hexachlorés étaient dominant dans les sédiments des lacs de l'Antarctique. Dans cette zone isolée, la concentration totale des 127 PCBs varie entre 10 et 634 pg.g⁻¹. Sa variabilité a été liée à la matière organique totale des sédiments.

La concentration totale des 12 PCBs dioxine-like seulement varie entre 17,4 et 812 pg.g⁻¹ dans les sédiments de baie Winam (Lac Victoria, Kenya). Cette baie, située près des grandes villes industrielles, est influencée par des activités anthropogéniques (Omwoma et al., 2015).

En Chine, une publication récente par P. Wang et al. (2016) étudie la contamination de sept rivières par les PCBs. Les rivières inclus couvrent 40% du territoire chinois et sur lesquelles se situe la plupart des grandes villes de la Chine. La contamination des sites est liée à la présence de nombreuses usines des métaux, des papiers, des retardateurs de flamme, ainsi que des unités de traitement des eaux d'égouts. La concentration totale des PCBs étudiées varie entre 0,29 et 21,7 ng.g⁻¹. Le congénère le plus abondant était le PCB28, suivi par le PCB52, 101, 138 et 153.

1.2.2.4 PCBs dans le sol

Les PCBs ne sont pas trouvés naturellement dans l'environnement et sont principalement présents dans les sols en raison des rejets ponctuels. Ils ont tendance à y rester pendant des longues périodes en raison de leur demi-vie relativement longue, ce qui peut aller de quelques années à quelques dizaines des années. Les PCBs peuvent être soumis à des processus de partitionnement, de dégradation et de transport en fonction de leurs propriétés physico-chimiques (Cetin, 2016). Les résultats de quelques études de surveillance des PCBs dans le sol sont résumés dans ce paragraphe.

Vane et al. (2007) ont étudié la présence des PCBs dans les sols du Grand Londres (Royaume-Uni). Les points d'échantillonnage ont couvert onze différents types d'utilisation de sol: commerciales et résidentielles, jardin intérieur, terrain de golf, industriel, parc, aire de jeux, accotement de la route, pâturage rugueux, l'école, l'espace urbain ouvert et des travaux de traitement des eaux. Les concentrations les plus élevées enregistrées (> 500 µg.kg⁻¹) étaient sur les sites industriels/commerciaux. Les valeurs moyennes trouvées par Vane et al. (2007)

pour les 7 PCBs défini lors de la Conférence internationale de l'environnement de la mer pour cette étude ($21,4 \mu\text{g.kg}^{-1}$) sont comparables aux données des banlieues en France ($21,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$), mais légèrement plus élevé que les données enregistrées à Moscou ($9,9 \mu\text{g.kg}^{-1}$). Les échantillons de sol sont enrichis en congénères penta, hexa, et heptachlorés (87% en masse). Ceci est probablement parce qu'une grande partie des congénères légers sont perdus par volatilisation in situ.

Man et al. (2011) ont rapporté les concentrations totales des PCBs dans les anciens sols agricoles de Hong Kong, les sites étudiés comportent une ferme biologique, un site agricole, un site d'incinération ouvert, des sites de stockage, de démantèlement et d'incinération des déchets électroniques. Les concentrations totales moyennes étaient de 3,25, 5,96, 37,7, 9,53, 1061 et 144 ng.g^{-1} respectivement.

Une étude de 2013, réalisée par Mamontova et al. (2013), examine la contamination des sols urbains et ruraux de la Mongolie par les PCBs. La concentration totale moyenne de 37 congénères de PCB quantifiés était de $7,4 \text{ ng.g}^{-1}$ et varie de $0,53 \text{ ng.g}^{-1}$ dans la partie occidentale de la Mongolie à 114 ng.g^{-1} dans la partie orientale du pays dans la ville de Choybalsan. Les niveaux les plus élevés ont été trouvés dans trois villes industrielles et leurs banlieues et un site rural.

Récemment, Cetin (2016) a étudié la présence des PCBs dans les sols autour d'une zone fortement industrialisée en Turquie. La zone étudiée est le district de Kocaeli et situé au nord-ouest de la Turquie. Elle est la zone la plus industrialisée par le rivage de la mer de Marmara. Les secteurs industriels comprennent principalement le fer-acier, l'aluminium, les produits chimiques, de la peinture et de l'énergie telle que la centrale électrique à charbon. La concentration totale de 41 PCBs varie entre 1,4 et 1676 ng.g^{-1} . Les congénères légers (PCB-28, -31 et -33) étaient les composés dominants dans les échantillons de sol.

1.3 Les techniques d'extraction des HAPs et des PCBs

Les échantillons environnementaux sont rarement analysables à leur état naturel. Il est alors indispensable de les rendre compatibles avec la méthode utilisée pour la séparation et la détection des composés ciblés avec la moindre perte possible. Alors, ils sont soumis, après échantillonnage, à une préparation comportant souvent les étapes suivantes: Extraction et purification. L'extraction est l'étape durant laquelle l'analyte est isolé de la matrice et transféré dans un solvant, elle est rarement sélective. Alors, une étape de purification des extraits est souvent nécessaire et surtout dans les cas des matrices complexes telles le sol et les sédiments.

La préparation des échantillons contribue seule à 61 % de l'erreur total possible durant la procédure analytique (Letellier & Budzinski, 1999). D'où la nécessité de bien choisir et optimiser cette étape pour obtenir les meilleurs rendements tout en prenant en considération les conditions de durée, de coût, d'automatisation et de sécurité.

Ce paragraphe présente une revue de nombreuses applications de quatre différentes méthodes d'extraction utilisées pour l'analyse des HAPs et des PCBs dans le sol et les sédiments, en citant les points forts et les points faibles de chacune d'elles. Les méthodes

exposées comportent celles les plus fréquemment utilisées telle que l'extraction Soxhlet, l'extraction assistée par ultrasons (UAE), l'extraction assistée par microondes (MAE) et l'extraction par solvant accéléré (ASE).

1.3.1 Extraction Soxhlet

L'extraction Soxhlet (SE) est largement utilisée pour l'analyse des HAPs et/ou les PCBs dans les sols et les sédiments. Elle reste la méthode recommandée par l'USEPA pour l'extraction des composés semi-volatiles et non-volatiles à partir des matrices solides, car elle est facilement optimisée et offre des bons rendements d'extraction et des faibles écarts relatifs standards (RSDs), en comparaison avec les méthodes dépendantes de la matrice extraite telles que MAE, SFE et ASE (Oluseyi et al., 2011). Les conditions analytiques ainsi que la performance en termes de rendements de récupération et des limites de détection (LOD), si disponibles, des applications utilisant cette méthode sont illustrées dans l'Annexe 1.6.

Le désavantage majeur de la SE, qui peut être constaté du tableau, c'est qu'elle nécessite un long temps de manipulation parce qu'il faut chauffer au reflux le solvant pendant des périodes allant parfois jusqu'à 24 heures pour avoir des rendements de récupération considérables (Cai et al., 2016; Cui et al., 2016; Ning et al., 2014; X. Wang et al., 2015).

Un autre inconvénient de la SE est la consommation des quantités importantes de solvant organique par rapport aux autres méthodes disponibles. Des volumes dépassant souvent 150 mL (Bon Man et al., 2013; Shi et al., 2016; X. Wang et al., 2015), et atteignant parfois 350 mL (Kwon & Choi, 2014), ont été utilisés pour extraire les HAPs ou les PCBs à partir des masses de matrice allant de 5 à 10 g. En outre, l'extraction des grandes masses de matrices rend indispensable une étape de purification souvent laborieuse surtout parce que la SE montre une sélectivité relativement faible pour les HAP par rapport à la totalité de la matière organique du sol (Lau et al., 2010).

Après comparaison de plusieurs paramètres tels que, entre autres, le prix, la durée de manipulation, les taux de récupération, les LODs et les LOQs, W. Wang et al. (2007) ont constaté que d'autres méthodes d'extraction sont préférables à la SE pour les analyses de routines. En plus, il a été rapporté que la température et la pression élevées dans certaines méthodes d'extraction modernes sont très bénéfiques pour extraire complètement les congénères non dégradables et ceux à $K_{o/w}$ élevé à partir du sol et elles peuvent donner des résultats comparables à SE (P. Wang et al., 2010).

1.3.2 Extraction assistée par ultrasons

Une autre technique classique disponible pour l'extraction des HAPs et/ou des PCBs à partir de sol ou des sédiments est l'extraction assistée par ultrasons (UAE). La force motrice principale de cette méthode d'extraction est la cavitation acoustique. Lorsque les ondes ultrasonores se propagent à travers le milieu, elles induisent une série de compressions et de raréfactions dans les molécules du milieu. De tels changements de pression alternatifs provoquent la formation et, finalement, l'implosion de bulles dans un milieu liquide (B. K.

Tiwari, 2015). L'Annexe 1.7 regroupe les conditions analytiques de quelques applications de cette méthode.

Il a été rapporté que la cavitation acoustique porte des avantages en termes de transfert de masse accru, de meilleure pénétration des solvants, moins de dépendance à l'utilisation de solvants (Pico, 2013). D'où, l'UAE est adapté pour améliorer les rendements d'extraction dans des temps d'extraction courts en utilisant des solvants respectueux de l'environnement. J. Li et al. (2010) ont utilisé l'acétone pour extraire les HAPs à partir des sédiments à la place des solvants apolaires tels que le dichlorométhane (DCM) ou l'hexane (HEX).

Concernant le volume de solvant organique, l'UAE est une méthode plus économique que la SE. Plusieurs protocoles d'extraction UAE utilisaient 10 à 15 mL de solvant organique pour extraire les HAPs ou les PCBs à partir des sédiments et présentent des taux de récupération satisfaisants (Dong et al., 2012; Jiménez et al., 2012; J. Li et al., 2010; Sarria-villa et al., 2016). En plus, la réduction des masses de matrice extraites peuvent permettre d'éviter les extraits super chargés.

En outre, l'utilisation de l'UAE a permis aux opérateurs de réduire les durées d'extraction des polluants à partir des matrices solides. A partir de l'Annexe 1.7, on observe que l'UAE est adéquatement réalisée dans une durée souvent inférieure à une heure (Agarwal et al., 2009; Dong et al., 2012; Jiménez et al., 2012).

Alors, l'UAE est une méthode de coût modéré qui réduit bien la durée d'extraction et le volume de solvant organique, sans avoir le besoin des verreries et des instrumentations élaborées. Mais d'autre part, il faut bien contrôler l'amplitude de la puissance et la durée de traitement par ultrasons afin d'éviter une longue exposition à l'irradiation qui peut dégrader les contaminants dans l'échantillon et réduire les taux de récupération. En outre, d'autres techniques telles que la centrifugation ou la filtration sont nécessaires après l'extraction (Lau et al., 2010).

1.3.3 Extraction assistée par microondes

Une des techniques d'extraction instrumentales est l'extraction assistée par microondes (MAE) où le mélange solvant/échantillon est chauffé grâce à l'énergie de rayonnements électromagnétiques ayant des fréquences de 300 MHz à 300 GHz. Cette méthode de chauffage est préférée au chauffage conventionnel en raison de son chauffage rapide qui est reproductible et sans grande perte d'énergie (Lau et al., 2010). Les températures obtenues par chauffages aux microondes sont relativement élevées variant souvent entre 110 et 130 °C comme montre l'Annexe 1.8. Elles assurent une extraction efficace des HAPs les plus lourds comme indique W. Wang et al. (2007) quand ils ont comparé l'efficacité de l'extraction Soxhlet, MAE et l'extraction par solvant accéléré pour l'analyse des HAPs dans le sol.

Les conditions d'analyse présentées dans l'Annexe 1.8 montrent que, par rapport aux méthodes d'extraction classiques (SE et UAE), la MAE est conservative de temps et de solvants organiques. Des protocoles de MAE utilisant des volumes de solvants organiques ne

dépassant pas 30 mL ont donné des rendements de récupération assez satisfaisants (Shu & Lai, 2001; P. Wang et al., 2010). En plus, la plupart des protocoles présentés étaient assez courts (souvent < 20 min) et peuvent convenir pour des analyses de routines (Lorgeoux et al., 2016; Numata et al., 2004; Shu & Lai, 2001).

En revanche, l'inconvénient majeur de cette méthode est que le solvant doit être retiré physiquement de la matrice de l'échantillon à la fin de l'extraction et avant une analyse supplémentaire suivant une étape de filtration. Il peut y avoir alors des possibilités de perte des analytes ou d'introduction des contaminants durant cette manipulation supplémentaire (Lau et al., 2010). W. Wang et al. (2007), ont rapporté une récupération de Nap, hautement volatil, à partir du MAE plus faible par rapport aux valeurs obtenues des autres méthodes d'extraction. En outre, quelques protocoles utilisent des prises d'essai de sol ou de sédiments relativement inférieurs à 0,5 g (Ericsson & Colmsjo, 2002; Lorgeoux et al., 2016; Villar et al., 2004) qui peuvent, selon Shu et al. (2000), affecter l'homogénéité des analyses.

1.3.4 Extraction par solvant accéléré

L'extraction par solvant accéléré (ASE) utilise des hautes pressions pour élever la température du solvant au-dessus de son point d'ébullition en le maintenant dans la phase liquide, ce qui confère une meilleure solubilisation des analytes. L'Annexe 1.9 regroupe quelques applications de l'ASE pour l'analyse des HAP et/ou PCBs dans le sol ou les sédiments.

Généralement, les mêmes solvants organiques usuels tels le DCM ou l'hexane souvent mélangés à l'acétone sont utilisés dans les protocoles basés sur l'ASE et ils contribuent à des bons rendements supérieurs à 75 %. En plus, lors de l'utilisation de l'ASE, des solvants non usuels et plus respectueux à l'environnement peuvent être utilisés. Fernandez-Gonzalez et al. (2008) ont utilisé l'eau modifiée par 10 % du méthanol pour extraire 28 HAPs à partir des sédiments. A hautes températures et pressions, le moment diélectrique de l'eau diminue pour atteindre une valeur proche à celle de l'acétone ou de l'éthanol et sa polarité diminue, d'où provient l'efficacité de l'extraction par eau chaude pressurisée (PHWE) pour l'analyse des HAPs. Les rendements d'extraction par PHWE présentée par Fernandez-Gonzalez et al. (2008) varient entre 81 % et 120 % (à l'exception du B(ghi)P, R=55 %), après extraction des HAPs à partir des sédiments de référence (SRM 1944).

En outre, cette technique permet une purification en-cellule des extraits en introduisant simultanément l'adsorbant qui est souvent le florisol ou l'alumine dans la cellule d'extraction avec l'échantillon de sol ou de sédiments. Les adsorbants sont soit mélangés avec l'échantillon soit déposés dans une couche indépendante dans la cellule d'extraction (Aldarondo-torres et al., 2010; Haddaoui et al., 2016; Kanzari et al., 2014). Kanzari et al. (2014) ont rapporté des rendements supérieurs à 81 % pour les PCBs quand ils ont mélangé 3 g d'alumine avec 10 g de sédiments dans la cellule d'extraction ASE. En plus, des rendements supérieurs à 76,8 % ont été obtenus avec Haddaoui et al. (2016) après mélange des masses égales de sol et de florisol (5 g) et extraction par l'hexane.

D'un autre côté, W. Wang et al. (2007) ont rapporté que même si l'ASE donne des rendements d'extraction comparables au SE pour l'analyse des HAPs dans le sol avec des meilleurs conditions de temps et de volume de solvant organique, elle présente (1) des blancs plus contaminés à cause de la difficulté de nettoyage complet des cellules d'extraction, (2) des chromatogrammes d'extraits plus chargés et ensuite des LODs et des LOQs plus élevées à cause des hautes températures et pressions.

1.4 Conclusions

De très nombreuses publications et études de laboratoire ont prouvé le caractère toxique des POPs tels que les HAPs et les PCBs et ont rapporté leurs effets indésirables sur les êtres vivants et sur l'environnement. Ces polluants résistent à la dégradation par les procédés chimiques, biologiques et photolytiques et par suite, ils persistent dans l'environnement. En raison de leur persistance, les POPs s'accumulent et peuvent avoir des effets nocifs sur la santé humaine et sur la qualité environnementale.

La revue de la littérature présentée dans ce chapitre, a mis en évidence le fait que la présence de POPs dans les compartiments environnementaux devient de plus en plus problématique. Plusieurs centaines de publications ont rapporté l'occurrence des POPs dans l'environnement, ils ont été détectés et quantifiés dans l'eau, dans l'air, dans le sol, et dans les sédiments et même dans des régions très éloignées des activités humaines. Bien que les scientifiques aient beaucoup plus à apprendre sur les POPs, des décennies de recherche scientifique ont considérablement accru les connaissances du public sur les impacts des POPs sur les personnes et sur la faune. Chez les humains, des effets nocifs sur la santé reproductive, développementale, comportementale, neurologique, endocrinienne et immunologique ont été associés à ces produits. En plus, quelques associations concernées de l'environnement et de la santé humaine ont attribué le caractère cancérigène à quelques POPs. D'où, des nombreuses conventions relatives aux POPs ont été établies à l'échelle internationale pour interdire la production de certains polluants et réglementer leur usage afin de diminuer leur libération dans l'environnement.

En général, l'exposition des humains et des organismes aux POPs est évaluée en surveillant leur environnement (sol, sédiments, eau et air). L'atmosphère est le moyen le plus important de dispersion des POPs dans les autres départements de l'environnement, elle reçoit la partie majeure de la charge des POPs provenant de différentes sources de contamination et est ensuite répartie dans les sols, les systèmes aquatiques et les plantes par déposition humide ou sec. Les systèmes de sol et de sédiments semblent constituer le dépôt principal à long terme pour les POPs et ils sont considérés comme des indicateurs constants de l'état de pollution de l'environnement. De nombreux facteurs jouent un rôle clé dans le contrôle de l'accumulation de contaminants dans le sol et les sédiments tels que la matière organique, la granulométrie et la profondeur. L'accumulation de POPs dans les sols et les sédiments peut entraîner une contamination potentielle supplémentaire des végétaux et des chaînes alimentaires, puis entraîner une exposition directe ou indirecte à l'homme.

Les HAPs surviennent dans l'environnement par des voies naturelles et anthropogéniques. Leur caractère omniprésent est principalement dû à leur production par presque tous les types de combustion de la matière organique.

Les HAPs sont trouvés à des concentrations plus élevées dans les milieux urbains que dans les milieux ruraux, car la plupart des sources de HAPs telles que l'industrie, le transport et les

activités résidentielles de chauffage et de cuisson sont situées dans les centres urbains ou à proximité de ceux-ci. Selon les publications examinées, les concentrations de HAPs dans les sols urbains et industriels pourraient atteindre plusieurs milliers de ng.g^{-1} de sol ou de sédiments, alors que les sols ou les sédiments des zones rurales présentent des concentrations plus faibles, soit quelques dizaines de ng.g^{-1} . Kwon & Choi (2014) ont signalé des concentrations de HAPs atteignant $12\,000\ \text{ng.g}^{-1}$ dans certains sols industriels à Ulsan, en Corée du Sud. Des niveaux relativement plus bas de HAPs et atteignant $7501\ \text{ng.g}^{-1}$ ont été trouvés dans des sols affectés par le transport en Inde avec un pouvoir cancérigène de la charge de HAPs dans les sols de transport 21 fois plus élevé que dans les sols ruraux (Agarwal, 2009).

Contrairement aux HAPs, les sources libérant les PCBs dans l'environnement sont beaucoup plus limitées, car ces composés ne sont que synthétiques et ne peuvent pas être produits intentionnellement lors de la pyrolyse ou de la combustion incomplète des matières organiques. Ils ont une grande stabilité chimique et physique, un constant diélectrique élevé et des propriétés isolantes et non-inflammables. Toutes ces caractéristiques les rendent largement utilisés dans l'industrie mais tout particulièrement l'industrie électrique, y inclus par exemple l'huile des transformateurs électriques, les diélectriques des condensateurs, les fluides hydrauliques dans les outils hydrauliques et les liquides d'échange de chaleur. Ainsi, il y avait production de presque 1,2 millions de tonnes de PCBs à l'échelle mondiale entre l'année 1929 et l'année 1979 quand ils ont été interdits et retirés de l'utilisation.

Dû à leurs sources limitées et à leur interdiction précédente, les PCBs se trouvent actuellement à des niveaux relativement plus bas que les HAPs. Dans des sites de démantèlement et d'incinération des déchets électroniques à Hong Kong les PCBs se trouvaient à des concentrations de 1061 et $144\ \text{ng.g}^{-1}$ de sol (Man et al., 2011). Une concentration totale maximale de PCBs de $21,7\ \text{ng.g}^{-1}$ a été détectée dans des sédiments affectés par plusieurs types des activités industrielles telles que l'industrie des métaux, des papiers et des retardateurs de flamme (P. Wang et al., 2016).

Un nombre très limité de publications rapporte les niveaux de contamination des sédiments libanais par les POPs. Des concentrations faibles à modérées de HAPs ont été observées dans des sédiments superficiels de quatre villes côtières libanaises (Manneh et al., 2016). En outre, les concentrations totales de 28 PCBs variaient de 18 à $302\ \text{ng.g}^{-1}$ dans les sédiments du port de Tripoli au nord du Liban (Merhaby et al., 2015). En revanche, pour autant que nous sachions, aucune publication antérieure ne portait sur les concentrations de POPs dans les sols libanais.

Au Liban, comme dans la plupart des pays en développement, les normes et les lois susceptibles de contrôler les émissions anthropogéniques et de réduire, par suite, la pollution de l'environnement sont souvent absentes. D'où la nécessité de 'monitorer' les polluants toxiques dans l'environnement dans une tentative de présenter aux autorités compétentes les données nécessaires afin de prendre les mesures appropriées. Selon la littérature, les

HAPs et les PCBs ne sont pas suffisamment monitorés dans les sols et les sédiments Libanais malgré que ces deux matrices représentent un bon indicateur de la contamination environnementale à long terme par les POPs non polaires.

L'analyse des HAPs et des PCBs se fait généralement par GC/MS, précédée par une méthode d'extraction convenable. L'utilisation de l'UAE à des fins d'analyse environnementale ait considérablement augmenté durant ces dernières années, notamment en raison du coût raisonnable de l'équipement. Plusieurs applications rapportées dans la littérature montrent que l'UAE constitue une alternative adéquate aux techniques conventionnelles pour l'analyse des POPs dans des matrices telles que le sol et les sédiments. Des efficacités comparables ont été rapportées avec des reproductibilités acceptables. En outre, UAE offre une grande réduction du temps et de la consommation de solvant, ainsi que la possibilité d'effectuer plusieurs extractions simultanément. Des preuves ont également été présentées que l'UAE peut concurrencer favorablement les techniques récentes telles que le MAE et l'ASE qui nécessitent des coûts plus élevés. En outre, L'optimisation d'un protocole basé sur l'UAE est relativement simple, en raison du nombre limité de paramètres par rapport aux autres techniques. Les paramètres tels que la nature et le volume du solvant, le fractionnement du volume total, la durée de l'extraction et l'humidité sont les facteurs les plus importants et rapportés dans les travaux de l'optimisation de l'UAE.

Le but principal de ce travail de thèse est de réaliser une estimation globale à l'échelle nationale des niveaux des quelques familles de POPs dans les sols et les sédiments et par suite évaluer leur toxicité potentielle envers l'homme et l'écosystème. Sachant que l'étape d'extraction est l'étape déterminante de la qualité et l'exactitude de l'analyse, il était essentiel d'implanter au sein du laboratoire une méthode d'extraction optimisée et validée pour la quantification des POPs dans le sol et les sédiments. Il faut reconnaître qu'aucune technologie d'extraction unique ne peut pas être la solution pour toutes les extractions de POPs dans des telles matrices. Les coûts, l'exactitude et la précision des résultats requis, le temps d'analyse ainsi que la compétence technique sont des facteurs à prendre en compte pour décider de la bonne technique d'extraction.

Le chapitre suivant sera consacré aux travaux réalisés pour développer les protocoles nécessaires pour l'étude de l'occurrence des HAPs dans quelques compartiments de l'environnement Libanais et pour évaluer ensuite leur qualité. La méthode UAE est choisie pour extraire les HAPs à partir des sols et des sédiments. Ces analyses seront accompagnés par l'analyse des HAPs dans l'eau par SPE afin d'évaluer la distribution des HAPs dans les compartiments de l'environnement.

1.5 Références bibliographiques

- Agarwal, T. (2009). Concentration level, pattern and toxic potential of PAHs in traffic soil of Delhi, India. *J. Hazard Mater*, 171, 894–900. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.081>
- Agarwal, T., Khillare, P. S., Shridhar, V., & Ray, S. (2009). Pattern, sources and toxic potential of PAHs in the agricultural soils of Delhi, India. *J. Hazard Mater*, 163, 1033–1039. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.058>
- Ahlborg, U., Becking, G., Birnbaum, L., Brouwer, A., Derks, H., Feeley, M., Color, G., Hanberg, A., Larsen, J.C., Liem, A.K.D., Safe, S.H., Schlatter, C., Wvern, F., Younes, M., Yrjanheikki, E. (1994). Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs. *Chemosphere*, 28(6), 1049–1067.
- Aldarondo-torres, J. X., Samara, F., Mansilla-rivera, I., Aga, D. S., & Rodríguez-sierra, C. J. (2010). Trace metals, PAHs, and PCBs in sediments from the Jobos Bay area in Puerto Rico. *Marine Pollution Bulletin*, 60(8), 1350–1358. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.06.006>
- Alonso-hernandez, C. M., Mesa-albernas, M., & Tolosa, I. (2014). Organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Gulf of Batabanó, Cuba. *Chemosphere*, 94, 36–41. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.007>
- Arey, J., & Atkinson, R. (2003). PAHs : An Ecotoxicological Perspective. In *Photochemical Reactions of PAHs in the Atmosphere* (pp. 47–63). <http://doi.org/10.1002/0470867132.ch4>
- ATSDR. (2000). *Public Health Statement, Polychlorinated Biphenyls (PCBs)*. Atlanta.
- ATSDR. (2013). *Toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*. Retrieved January 4, 2016, from <http://www.atsdr.cdc.gov/csem/csem.asp?csem=13&po=8>
- ATSDR. (2014). *ATSDR Case Studies in Environmental Medicine Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Toxicity*.
- ATSDR. (2016). *Priority List of Hazardous Substances*. Retrieved August 1, 2016, from https://www.atsdr.cdc.gov/spl/#modalIdString_myTable2015
- Banger, K., Toor, G. S., Chirenje, T., & Ma, L. (2010). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Soils of Different Land Uses in Miami, Florida. *Soil Sediment Contam*, 19, 231–243. <http://doi.org/10.1080/15320380903548516>
- Bianco, G., Novario, G., Bochicchio, D., Anzilotta, G., Palma, A., & Cataldi, T. R. I. (2008). Polychlorinated biphenyls in contaminated soil samples evaluated by GC–ECD with dual-column and GC–HRMS. *Chemosphere*, 73, 104–112. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.086>
- Bon Man, Y., Kang, Y., Sheng, H., Lau, W., Li, H., Lin, X., Giesy, J.P., Chow, K.L., Hung, M. (2013). Cancer risk assessments of Hong Kong soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 770–776. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.067>
- Bonner, M. R., Han, D., Nie, J., Rogerson, P., Vena, J. E., Muti, P., Trevisan, M., Edge, S.B., Freudenheim, J. L. (2005). Breast Cancer Risk and Exposure in Early Life to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Total Suspended Particulates as a Proxy Measure. *Cancer Epidemi Biomar*, 14.

- Bortey-Sam, N., Ikenaka, Y., Nakayama, S. M. M., Akoto, O., Beyene, Y., Baidoo, E., Mizukawa, H., Ishizuka, M. (2014). Occurrence, distribution, sources and toxic potential of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils from the Kumasi. *Sci Total Environ*, 496, 471–478. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.071>
- Bostani, A., & Charkhabi, A. H. (2013). Concentration distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) resulted from petroleum products in soils of the south Iran. *International Journal of Agronomy and Plant Production*, 4(8), 1819–1825.
- Bourgeault, A. (2013). Monitoring PAH contamination in water : Comparison of biological and physico-chemical tools. *The Science of the Total Environmen*, 454–455, 328–336. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.021>
- Cai, M., Hong, Q., Sun, J., Sundqvist, K., Wiberg, K., Chen, K., Wang, Y., Qiu, C., Huang, S. (2016). Concentrations, distribution and sources of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in coastal sediments from Xiamen, China. *Marine Chemistry*, 185, 74–81. <http://doi.org/10.1016/j.marchem.2016.05.008>
- Cardellicchio, N., Pizzulli, F., & Spada, L. (2007). Organic pollutants (PAHs, PCBs) in sediments from the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea, Southern Italy). *Mar Pollut Bull*, 55, 451–458. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.09.007>
- Caspersen, I. H., Haugen, M., Schjøberg, S., Vejrup, K., Knutsen, H. K., Brantsæter, A. L., Meltzer, H.M., Alexander, J., Magnus, P., Kvaem, H. E. (2016). Maternal dietary exposure to dioxins and polychlorinated biphenyls (PCBs) is associated with language delay in 3 year old Norwegian children. *Environment International*, 91, 180–187. <http://doi.org/10.1016/j.envint.2016.02.031>
- CCME. (2010). Canadian Soil Quality Guidelines CARCINOGENIC AND OTHER POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs). Quebec.
- Cetin, B. (2016). Investigation of PAHs, PCBs and PCNs in soils around a Heavily Industrialized Area in Kocaeli, Turkey: Concentrations, distributions, sources and toxicological effects. *Science of the Total Environment*, 560–561, 160–169. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.037>
- Choi, H., Lawal, W., & Al-Abad, S. R. (2015). Desorption, partitioning, and dechlorination characteristics of PCBs in sediments in interaction with reactive activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 287, 118–125. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.034>
- Crespo, A. (2009). Présence et sources des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le bassin d'Arcachon. L'université bordeaux 1.
- Cristale, J., Soares, F., Julião, G., Rosa, M., & Marchi, R. (2012). Influence of sugarcane burning on indoor/outdoor PAH air pollution in Brazil. *Environmental Pollution*, 169, 210–216. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.03.045>
- Cui, S., Fu, Q., Guo, L., Li, Y., Li, T., Ma, W., ... Li, W. (2016). Spatial – temporal variation, possible source and ecological risk of PCBs in sediments from Songhua River, China: Effects of PCB elimination policy and reverse management framework, (1), 1–10. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.03.018>

- Desmet, M., Mourier, B., Mahler, B. J., Metre, P. C. Van, Roux, G., Persat, H., Lefèvre, I., Peretti, A., Chapron, E., Simonneau, A., Miège, C., Babut, M. (2012). Spatial and temporal trends in PCBs in sediment along the lower Rhone River, France. *Science of the Total Environment*, 433, 189–197. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.044>
- Dong, C., Chen, C., & Chen, C. (2012). Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Industrial Harbor Sediments by GC-MS. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 9, 2175–2188. <http://doi.org/10.3390/ijerph9062175>
- Donnevert, G. (2000). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons | Thin-Layer (Planar) Chromatography. *Encyclopedia of Separation Science*, 3881–3889.
- Duan, X., Li, Y., Li, X., Li, M., & Zhang, D. (2013). Distributions and sources of polychlorinated biphenyls in the coastal East China Sea sediments. *Science of the Total Environment*, 463–464, 894–903. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.102>
- Ericsson, M., & Colmsjo, A. (2002). Dynamic microwave-assisted extraction coupled on-line with solid-phase extraction: determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment and soil. *Journal of Chromatography A*, 964, 11–20.
- European Commission. (2002). Opinion of the Scientific Committee on Food on the risks to human health of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in food. Brussels.
- Faycal, O. (2011). Influence de la matrice sol sur la biodisponibilité orale des polluants organiques persistants chez les ruminants laitiers. Nanacy-Université.
- Fernandez-Gonzalez, V., Concha-Grana, E., Muniategui-Lorenzo, S., Lopez-Mahia, P., & Prada-Rodriguez, D. (2008). Pressurized hot water extraction coupled to solid-phase microextraction – gas chromatography – mass spectrometry for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *Journal of Chromatography A*, 1197, 65–72. <http://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.05.006>
- General toxicology Unit. (2010). Risk Assessment Approaches for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs).
- Giuliani, S., Piazza, R., El, B., Paolo, F., Vecchiato, M., Romano, S., Zambon, S., Frignani, M., Giorgio, L. (2015). Recognizing different impacts of human and natural sources on the spatial distribution and temporal trends of PAHs and PCBs (including PCB-11) in sediments of the Nador Lagoon (Morocco). *The Science of the Total Environment*, 526, 346–357. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.057>
- Gonzalez-Pinuela, C., Alonso-Salces, R. M., Andres, A., Ortiz, I., & Viguri, J. R. (2006). Validated analytical strategy for the determination of polycyclic aromatic compounds in marine sediments by liquid chromatography coupled with diode-array detection and mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1129, 189–200. <http://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.07.008>
- Guzzella, L., Poma, G., Paolis, A. De, Roscioli, C., & Viviano, G. (2011). Organic persistent toxic substances in soils, waters and sediments along an altitudinal gradient at Mt. Sagarmatha,

- Himalayas, Nepal. *Environmental Pollution*, 159(10), 2552–2564.
<http://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.06.015>
- Haddaoui, I., Mahjoub, O., Mahjoub, B., Boujelben, A., & Di, G. (2016). Occurrence and distribution of PAHs, PCBs, and chlorinated pesticides in Tunisian soil irrigated with treated wastewater. *Chemosphere*, 146, 195–205. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.007>
- Hoogenboom, R., Traag, W., Fernandes, A., & Rose, M. (2015). European developments following incidents with dioxins and PCBs in the food and feed chain. *Food Control*, 50, 670–683. <http://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.10.010>
- Howell, N. L., Rifai, H. S., & Koenig, L. (2011). Comparative distribution, sourcing, and chemical behavior of PCDD/Fs and PCBs in an estuary environment. *Chemosphere*, 83(6), 873–881. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.082>
- Hussain, K., & Hoque, R. R. (2015). Seasonal attributes of urban soil PAHs of the Brahmaputra Valley. *Chemosphere*, 119, 794–802. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.021>
- Hussar, E., Richards, S., Lin, Z.-Q., Dixon, R. P., & Johnson, K. A. (2013). Human Health Risk Assessment of 16 Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in soils of Chattanooga, Tennessee, USA. *Water, Air and Soil Pollution*, 223(9), 5535–5548. <http://doi.org/10.1007/s11270-012-1265-7>
- Hwang, S., Ramirez, N., & Cutright, T. J. (2003). The role of soil properties in pyrene sorption and desorption. *Water, Air and Soil Pollution*, 143, 65–80.
- IARC. (2016). Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Biphenyls.
- INERIS. (2005). Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. Guide méthodologique. Rapport D'étude N° 66244-DESP-R01, 1–85. <http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- INERIS. (2011). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. LES POLYCHLOROBIPHENYLES - PCB.
- Itoh, N., Numata, M., Aoyagi, Y., & Yarita, T. (2008). Comparison of low level polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment revealed by soxhlet extraction, microwave-assisted extraction and pressurized liquid extraction. *Analytica Chimica Acta*, 612, 44–52.
- Jennings, A. A. (2012). Worldwide regulatory guidance values for surface soil exposure to carcinogenic or mutagenic polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Environmental Management*, 110, 82–102. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.05.015>
- Jimenez, A., Adisa, A., Woodham, C., & Saleh, M. (2016). Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in roasted coffee. *J Environ Sci Health B.*, 49(11), 828–835. <http://doi.org/10.1080/03601234.2014.938552>.
- Jiménez, Ó. P., Rosa, M., & Pastor, P. (2012). Estimation of measurement uncertainty of pesticides, polychlorinated biphenyls and polyaromatic hydrocarbons in sediments by using gas chromatography–mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 724, 20–29. <http://doi.org/10.1016/j.aca.2012.02.050>

- Jones, K. C., & De Voogt, P. (1999). Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental Pollution*, 100, 209–221.
- Josefsson, S., Westbom, R., Mathiasson, L., & Bjorklund, E. (2006). Evaluation of PLE exhaustiveness for the extraction of PCBs from sediments and the influence of sediment characteristics. *Analytica Chimica Acta*, 560, 94–102. <http://doi.org/10.1016/j.aca.2005.12.044>
- Kafilzadeh, F., Shiva, A. H., & Malekpour, R. (2011). Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water and Sediments of the Kor River, Iran. *Middle-East Journal of Scientific Research*, 10(1), 1–7.
- Kaiser, D., Schulz-Bull, D. E., & Waniek, J. J. (2016). Profiles and inventories of organic pollutants in sediments from the central Beibu Gulf and its coastal mangroves. *Chemosphere*, 153, 39–47. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.041>
- Kanzari, F., Syakti, A. D., Asia, L., Malleret, L., Piram, A., Mille, G., & Doumenq, P. (2014a). Distributions and sources of persistent organic pollutants (aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and pesticides) in surface sediments of an industrialized urban river (Huveaune), France. *Science of the Total Environment*, 478, 141–151. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.065>
- Kim, K., Ara, S., Kabir, E., & Brown, R. J. C. (2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environ Int*, 60, 71–80. <http://doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019>
- Kishida, M., Maekawa, T., & Bandow, H. (2010). Effect of extraction temperature on pressurized liquid extraction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls from a sediment sample using polar and non-polar solvents. *Analytica Chimica Acta*, 659, 186–193. <http://doi.org/10.1016/j.aca.2009.11.059>
- Kouzayha, A. (2011). Developpement des methodes analytiques pour la detection et la quantification de traces des HAP et de pesticides dans l'eau. Application a l'evaluation de la qualite des eaux libanaises. *L'Universite Bordeaux 1*.
- Kuo, C. Y., Hsu, Y. W., & Lee, H. S. (2003). Study of Human Exposure to Particulate PAHs Using Personal Air Samplers. *Environmental Contamination and Toxicology*, 44(4), 454–459.
- Kwon, H., & Choi, S. (2014). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils from a multi-industrial city, South Korea. *Sci Total Environ*, 470–471, 1494–1501. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.031>
- Lachambre, M., & Fisson, C. (2007). LA CONTAMINATION CHIMIQUE: QUEL RISQUE EN ESTUAIRE DE SEINE, PARIS.
- Lau, E. V, Gan, S., & Ng, H. K. (2010). Extraction Techniques for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils. *International Journal of Analytical Chemistry*, 9 pages. <http://doi.org/10.1155/2010/398381>

- Le Bihanic, F. (2013). Effets des hydrocarbures aromatiques polycycliques sur les stades précoces de poissons modèles: Développement de bioessais et étude comparée de mélanges. L'université Bordeaux 1.
- Leaute, F. (2008). Biogéochimie des contaminants organiques HAP, PCB et pesticides organochlores dans les sédiments de l'étang de Thau. L'Université de Pierre et Marie Curie.
- Lee, B. (2010). Sources, Distribution and Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Particulate Matter. *Air Pollution*, 99–122.
- Letellier, M., & Budzinski, H. (1999). Microwave assisted extraction of organic compounds. *Analisis*, 27, 259–271.
- Li, F., Zeng, X., Yang, J., Zhou, K., Zan, Q., Lei, A., & Tam, N. F. Y. (2014). Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments and plants of mangrove swamps in Shenzhen, China. *Mar Pollut Bull*, 85, 590–596. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.02.025>
- Li, H., Chen, J., Wu, W., & Piao, X. (2010). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in different size fractions of soil from a coke oven plant and its relationship to organic carbon content. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 729–734. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.095>
- Li, J., Shang, X., Zhao, Z., Tanguay, R., Dong, Q., & Huang, C. (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment, soil and plant of the Aojiang River waterway in Wenzhou, China. *J. Harzard Mat*, 173, 75–81. <http://doi.org/doi:10.1016/j.jhazmat.2009.08.050>
- Lorgeoux, C., Moilleron, R., Gasperi, J., Ayrault, S., Bonté, P., Lefèvre, I., & Tassin, B. (2016). Temporal trends of persistent organic pollutants in dated sediment cores: Chemical fingerprinting of the anthropogenic impacts in the Seine River basin, Paris. *Science of the Total Environment*, 541, 1355–1363. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.147>
- Lu, X., Chen, C., Zhang, S., Hou, Z., & Yang, J. (2013). Concentration Levels and Ecological Risks of Persistent Organic Pollutants in the Surface Sediments of Tianjin Coastal Area, China. *The Scientific World Journal*, 2013, 4–11.
- Ludewig, G., Lehmann, L., Esch, H., & Robertson, L. W. (2008). Metabolic activation of PCBs to carcinogens in vivo—A review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 25, 241–246. <http://doi.org/10.1016/j.etap.2007.10.029>
- Lukman, M. (2010). Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments, Suspended Particulate Matter and Waters from the Siak River System, Estuary and Coastal Area of Sumatra, Indonesia Presented by: The University of Bremen.
- Luo, L., Lin, S., Huang, H., & Zhang, S. (2012). Relationships between aging of PAHs and soil properties. *Environmental Pollution*, 170, 177–182. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.07.003>
- M. Faroon, O., Keith, L. S., Smith-Simon, C., & T. De Rosa, C. (2003). POLYCHLORINATED BIPHENYLS : HUMAN HEALTH ASPECTS. Geneva.

- Mahmood, A., Hussain, J., Naseem, R., Zheng, Q., Cheng, Z., Li, J., & Zhang, G. (2014). Polychlorinated biphenyls (PCBs) in air, soil, and cereal crops along the two tributaries of River Chenab, Pakistan: Concentrations, distribution, and screening level risk assessment. *Science of the Total Environment*, 481, 596–604. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.074>
- Maisto, G., Nicola, F. De, Iovieno, P., Vittoria, M., & Alfani, A. (2006). PAHs and trace elements in volcanic urban and natural soils. *Geoderma*, 136, 20–27. <http://doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.01.009>
- Maliszewska-kordybach, B., Smreczak, B., & Klimkowicz-pawlas, A. (2009). Effects of anthropopressure and soil properties on the accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the upper layer of soils in selected regions of Poland. *Applied Geochemistry*, 24(10), 1918–1926. <http://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.07.005>
- Mamontova, E. A., Mamontov, A. A., Tarasova, E. N., Kuzmin, M. I., Ganchimeg, D., Yu, M., ... Ganjuurjav, E. (2013). Polychlorinated biphenyls in surface soil in urban and background areas of Mongolia. *Environmental Pollution*, 182, 424–429. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.001>
- Man, Y. bon, Natalia Lopez, B., Wang, H. S., Leung, A. O. W., Chow, K. L., & Wong, M. H. (2011). Cancer risk assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in former agricultural soils of Hong Kong. *Journal of Hazardous Materials*, 195, 92–99. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.010>
- Manneh, R., Abi Ghanem, C., Khalaf, G., Najjar, E., El Khoury, B., Iaaly, A., & El Zakhem, H. (2016). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Lebanese surficial sediments: A focus on the regions of Tripoli, Jounieh, Dora, and Tyre. *MARINE POLLUTION BULLETIN*, 110(1), 578–583. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.058>
- Melymuk, L., Bohlin-nizzetto, P., Kukucka, P., Vojta, S., Kalina, J., Cupr, P., & Klanova, J. (2016). Seasonality and indoor/outdoor relationships of flame retardants and PCBs in residential air. *Environmental Pollution*, 218, 392–401. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.018>
- Merhaby, D., Sopheak, N., Halawani, J., & Ouddane, B. (2015). Organic pollution in surficial sediments of Tripoli harbour, Lebanon. *MARINE POLLUTION BULLETIN*, 93(1–2), 284–293. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.01.004>
- Mezzetta, S., Cirlini, M., Ceron, P., Tecleanu, A., Caligiani, A., Palla, G., & Sansebastiano, G. E. (2011). Chemosphere Concentration of DL-PCBs in fish from market of Parma city (north Italy): Estimated human intake. *Chemosphere*, 82(9), 1293–1300. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.12.028>
- Minnesota Department of Health. (2014). Guidance for Evaluating the Cancer Potency of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Mixtures in Environmental Samples. Minnesota.
- MIT. (2010). Who regulates PCBs and what are requirements. Retrieved May 9, 2017, from <https://ehs.mit.edu/site/content/who-regulates-pcbs-and-what-are-requirements>

- Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Teil, M. J., Blanchard, M., & Chevreuil, M. (2004). Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France. *CHEMOSPHERE*, 55, 555–565. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.054>
- Musa, B. A., Shukurov, N., Kersten, M., & Wilcke, W. (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their oxygen-containing derivatives (OPAHs) in soils from the Angren industrial area, Uzbekistan. *Environmental Pollution*, 158(9), 2888–2899. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.06.012>
- Nadal, M., Schuhmacher, M., & Domingo, J. L. (2004). Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain. *Environmental Pollution*, 132, 1–11. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.04.003>
- Neira, C., Cossaboon, J., Mendoza, G., Hoh, E., & Levin, L. A. (2017). Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of San Diego Bay marinas. *Marine Pollution Bulletin*, 114(1), 466–479. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.009>
- Net, S., Dumoulin, D., El-osmani, R., Delcourt, V., Bigan, M., & Ouddane, B. (2014). Experimental design approach to the optimisation of hydrocarbons extraction from the sediment: Method development and application. *Applied Geochemistry*, 40, 126–134. <http://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.11.009>
- Ning, X., Lin, M., Shen, L., Zhang, J., Wang, J., Wang, Y., Yang, Z., Liu, J. (2014). Levels, composition profiles and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludge from ten textile dyeing plants. *Environmental Research*, 132, 112–118. <http://doi.org/10.1016/j.envres.2014.03.041>
- Numata, M., Yarita, T., Aoyagi, Y., & Takatsu, A. (2004). Evaluation of a Microwave-Assisted Extraction Technique for the Determination of Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Sediments. *Analytical Sciences*, 20(May), 793–798.
- Oluseyi, T., Olayinka, K., Alo, B., & Smith, R. M. (2011). Improved Analytical Extraction and Clean-up Techniques for the Determination of PAHs in Contaminated Soil Samples. *Int. J. Environ. Res.*, 5(3), 681–690.
- Omwoma, S., Lalah, J. O., Virani, M., Schramm, K., & Henkelmann, B. (2015). Dioxin-like PCBs and PCDD/Fs in surface sediments near the shore of Winam Gulf, Lake Victoria. *CHEMOSPHERE*, 118, 143–147. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.062>
- Orecchio, S. (2010a). Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil of a Natural Reserve (Isola delle Femmine) (Italy) located in front of a plant for the production of cement. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 358–368. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.088>
- Orecchio, S. (2010b). Contamination from polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soil of a botanic garden localized next to a former manufacturing gas plant in Palermo (Italy). *Journal of Hazardous Materials*, 180(1–3), 590–601. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.074>

- Perra, G., Renzi, M., Guerranti, C., & Focardi, S. E. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in sediments: distribution and sources in a lagoon system (Orbetello, Central Italy). *Transitional Waters Bulletin*, 3, 45–58. <http://doi.org/10.1285/i1825229Xv>
- Pico, Y. (2013). Ultrasound-assisted extraction for food and environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 43, 84–99. <http://doi.org/10.1016/j.trac.2012.12.005>
- Rabodonirina, S., Net, S., Ouddane, B., Merhaby, D., Dumoulin, D., Popescu, T., & Ravelonandro, P. (2015). Distribution of persistent organic pollutants (PAHs, Me-PAHs, PCBs) in dissolved, particulate and sedimentary phases in freshwater systems. *Environmental Pollution*, 206, 38–48. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.06.023>
- Ravindra, K., Sokhi, R., & Griekem, R. Van. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons : Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42, 2895–2921. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>
- Rengarajan, T., Rajendran, P., Nandakumar, N., Lokeshkumar, B., Rajendran, P., & Nishigaki, I. (2015). Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons with special focus on cancer. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 5(3), 182–189. [http://doi.org/10.1016/S2221-1691\(15\)30003-4](http://doi.org/10.1016/S2221-1691(15)30003-4)
- Riccardi, C., Filippo, P. Di, Pomata, D., Basilio, M. Di, Spicaglia, S., & Buiarelli, F. (2013). Identification of hydrocarbon sources in contaminated soils of three industrial areas. *The Science of the Total Environment*, 450–451, 13–21. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.082>
- Ringuet, J., Albinet, A., Leoz-garziandia, E., Budzinski, H., & Villenave, E. (2012). Diurnal/nocturnal concentrations and sources of particulate-bound PAHs, OPAHs and NPAHs at traffic and suburban sites in the region of Paris (France). *The Science of the Total Environment*, 437, 297–305. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.072>
- Rissato, S. R., Andrade, R. M. B. De, Talamoni, J. L. B., Liba, M., Almeida, M. V. De, Apon, B. M., & Cavalari, A. A. (2006). Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soil and water samples in the Northeastern part of Sao Paulo State, Brazil. *Chemosphere*, 65, 1949–1958. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.011>
- Rocha, M. J., Ferreira, P. C., Reis, P. A., Cruzeiro, C., & Rocha, E. (2011). Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coastal Sediments from the Porto Region (Portugal) by Microwave Assisted Extraction, Followed by SPME and GC–MS. *Journal of Chromatographic Science*, 49, 695–701.
- Ruder, A. M., Hein, M. J., Hopf, N. B., & Waters, M. A. (2014). International Journal of Hygiene and Mortality among 24,865 workers exposed to polychlorinated biphenyls (PCBs) in three electrical capacitor manufacturing plants: A ten-year update. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 217(2–3), 176–187. <http://doi.org/10.1016/j.ijheh.2013.04.006>
- Sapota, G., Wojtasik, B., Burska, D., & Nowinski, K. (2009). Persistent Organic Pollutants (POPs) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from selected fjords, tidal plains and lakes of the North Spitsbergen. *Polish Polar Research*, 30, 59–76.

- Sarria-villa, R., Ocampo-duque, W., Páez, M., & Schuhmacher, M. (2016). Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment. *The Science of the Total Environment*, 540, 455–465. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.020>
- Shen, H. (2013). Global Atmospheric Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from 1960 to 2008 and Future Predictions. *Environmental Science and Technology*, 47, 6415–6424.
- Shi, J., Li, P., Li, Y., Liu, W., Zheng, G. J., Xiang, L., & Huang, Z. (2016). Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in surface sediments from Shantou Bay, China : Sources, seasonal variations and inventories Shantou City a. MPB. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.006>
- Shu, Y. Y., & Lai, T. L. (2001). Effect of moisture on the extraction efficiency of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils under atmospheric pressure by focused microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography A*, 927, 131–141.
- Shu, Y. Y., Lao, R. C., Chiu, C. H., & Turle, R. (2000). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment reference materials by microwave-assisted extraction. *Chemosphere*, 41, 1709–1716.
- Sofuoglu, S. C., Sofuoglu, A., Holsen, T. M., Alexander, C. M., & Pagano, J. J. (2013). Atmospheric concentrations and potential sources of PCBs, PBDEs, and pesticides to Acadia National Park. *Environmental Pollution*, 177, 116–124. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.02.015>
- Sun, Y., Hao, Q., Zheng, X., Luo, X., Zhang, Z., & Zhang, Q. (2014). PCBs and DDTs in light-vented bulbuls from Guangdong Province, South China: Levels, geographical pattern and risk assessment. *Science of the Total Environment*, 490, 815–821. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.066>
- Tao, S., Cui, Y. H., Xu, F. L., Li, B. G., Cao, J., Liu, W. X., ... Wang, X. J. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin. *The Science of the Total Environment*, 320(3), 11–24. [http://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00453-4](http://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00453-4)
- Tiwari, B. K. (2015). Trends in Analytical Chemistry Ultrasound : A clean, green extraction technology. *Trends in Analytical Chemistry*, 71, 100–109. <http://doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.013>
- Tolosa, I., Mesa-albernas, M., & Alonso-hernandez, C. M. (2010). Organochlorine contamination (PCBs, DDTs, HCB, HCHs) in sediments from Cienfuegos bay, Cuba. *Marine Pollution Bulletin*, 60(9), 1619–1624. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.06.008>
- USEPA. (2014). Priority Pollutant List.
- Van Aken, B., & Bhalla, R. (2011). *Microbial Degradation of Polychlorinated Biphenyls*. Temple University. Philadelphia, PA, USA: Elsevier B.V. <http://doi.org/10.1016/B978-0-08-088504-9.00378-0>
- Vane, C. H., Harrison, I., & Kim, A. W. (2007). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Mersey Estuary, U.K. *The Science of the Total Environment*, 374, 112–126. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.036>

- Vecchiato, M., Zambon, S., Argiriadis, E., Barbante, C., Gambaro, A., & Piazza, R. (2015). Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Antarctic ice-free areas: Influence of local sources on lakes and soils. *Microchemical Journal*, 120, 26–33. <http://doi.org/10.1016/j.microc.2014.12.008>
- Vergnoux, A., Malleret, L., Asia, L., Doumenq, P., & Theraulaz, F. (2011). Impact of forest fires on PAH level and distribution in soils. *Environmental Research*, 111(2), 193–198. <http://doi.org/10.1016/j.envres.2010.01.008>
- Villar, P., Callejón, M., Alonso, E., Jiménez, J. C., & Guiraúm, A. (2004). Optimization and validation of a new method of analysis for polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge by liquid chromatography after microwave assisted extraction. *Analytica Chimica Acta*, 524, 295–304. <http://doi.org/10.1016/j.aca.2004.03.099>
- Vorkamp, K. (2016). An overlooked environmental issue? A review of the inadvertent formation of PCB-11 and other PCB congeners and their occurrence in consumer products and in the environment. *Science of the Total Environment*, 541, 1463–1476. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.019>
- Wakeham, S. G., Schaffner, C., & Giger, W. (1980). Diagenetic polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent Sediments: Structural information obtained by high performance liquid chromatography. *Physics and Chemistry of the Earth*, 12, 353–363. [http://doi.org/https://doi.org/10.1016/0079-1946\(79\)90118-6](http://doi.org/https://doi.org/10.1016/0079-1946(79)90118-6)
- Wang, P., Shang, H., Li, H., Wang, Y., Li, Y., Zhang, H., Zhang, Q., Liang, Y., Jiang, G. (2016). PBDEs, PCBs and PCDD/Fs in the sediments from seven major river basins in China: Occurrence, congener profile and spatial tendency. *Chemosphere*, 144, 13–20. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.045>
- Wang, P., Zhang, Q., Wang, Y., Wang, T., Li, X., Ding, L., & Jiang, G. (2010). Evaluation of Soxhlet extraction, accelerated solvent extraction and microwave-assisted extraction for the determination of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in soil and fish samples. *Analytica Chimica Acta*, 663, 43–48. <http://doi.org/10.1016/j.aca.2010.01.035>
- Wang, W., Meng, B., Lu, X., Liu, Y., & Tao, S. (2007). Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides from soils: A comparison between Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction techniques. *Analytica Chimica Acta*, 602, 211–222.
- Wang, X., Chen, L., Wang, X., Lei, B., Sun, Y., Zhou, J., & Wu, M. (2015). Occurrence, sources and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban (Pudong) and suburban soils from Shanghai in China. *CHEMOSPHERE*, 119, 1224–1232. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.019>
- Wang, Y., Tian, Z., Zhu, H., Cheng, Z., Kang, M., Luo, C., Li, J., Zhang, G. (2012). Science of the Total Environment Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils and vegetation near an e-waste recycling site in South China: Concentration, distribution, source, and risk assessment. *The Science of the Total Environment*, 439, 187–193. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.018>

- WHO. (2000). General description Polychlorinated biphenyls (PCBs).
- Wick, A. F., Haus, N. W., Sukkariyah, B. F., Haering, K. C., & Daniels, W. L. (2011). Remediation of PAH-Contaminated Soils and Sediments : A Literature Review. Virginia.
- Wingfors, H., Selden, A. I., Nilsson, C., & Haglund, P. (2006). Identification of markers for PCB exposure in plasma from Swedish construction workers removing old elastic sealants. *The Annals of Occupational Hygiene*, 50(1), 65–73. <http://doi.org/10.1093/annhyg/mei063>
- Wolska, L., Rogowska, J., Namiesnik, J., & Mechlinska, A. (2014). Polychlorinated biphenyls (PCBs) in bottom sediments: Identification of sources. *Chemosphere*, 111, 151–156. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.025>
- Xia, Z., Duan, X., Tao, S., Qiu, W., Liu, D., Wang, Y., Wei, S., Wang, B., Jiang, Q., Lu, B., Song, Y., Hu, X. (2013). Pollution level, inhalation exposure and lung cancer risk of ambient atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Taiyuan, China. *Environmental Pollution*, 173, 150–156. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.10.009>
- Yamada, T. M., Souza, D. A., Morais, C. R., & Mozeto, A. A. (2009). Validation of a Method for the Analysis of PAHs in Bulk Lake Sediments Using GC – MS. *Journal of Chromatographic Science*, 47, 794–799.
- Yang, W., Lang, Y., Bai, J., & Li, Z. (2014). Quantitative evaluation of carcinogenic and non-carcinogenic potential for PAHs in coastal wetland soils of China. *Ecological Engineering*, 74, 117–124. <http://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.10.015>
- Yang, Y., Zhang, N., Xue, M., & Tao, S. (2010). Impact of soil organic matter on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils. *Environmental Pollution*, 158(6), 2170–2174. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.02.019>
- Yeo, H., Choi, M., Chun, M., & Sunwoo, Y. (2003). Gas/particle concentrations and partitioning of PCBs in the atmosphere of Korea. *Atmospheric Environment*, 37, 3561–3570. [http://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00361-3](http://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00361-3)
- Yu, H., Xiao, H., & Wang, D. (2014). Effects of soil properties and biosurfactant on the behavior of PAHs in soil-water systems. *Environmental Systems Research*, 3(6), 1–11.
- Yuan, H., Li, T., Ding, X., Zhao, G., & Ye, S. (2014). Distribution, sources and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils of the Yellow River Delta, China. *MARINE POLLUTION BULLETIN*, 83, 258–264. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.03.043>
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., & Sylvestre, S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33, 489–515. [http://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00002-5](http://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5)

- Zaborska, A., Carroll, J., Pazdro, K., & Pempkowiak, J. (2011). Spatio-temporal patterns of PAHs, PCBs and HCB in sediments of the western Barents Sea. *Oceanologia*, 53(4), 1005–1026. <http://doi.org/10.5697/oc.53-4.1005>
- Zhang, J., Yang, J., Wang, R., Hou, H., Du, X., Fan, S., Liu, J., Dai, J. (2013). Effects of pollution sources and soil properties on distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and risk assessment. *The Science of the Total Environment*, 463–464, 1–10. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.066>
- Zhang, Z., Huang, J., Yu, G., & Hong, H. (2004). Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. *Environmental Pollution*, 130. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.12.002>

1.6 Annexes 1

Annexe 1.1: La classification génotoxique des 16 HAPs prioritaires par l'IPCS et la SCF.

HAP	IPCS	SCF
Naphtalène	-	Non génotoxique probablement
Acénaphène	?	Données insuffisantes
Acénaphthylène	?	Données insuffisantes
Fluorène	-	Données insuffisantes
Anthracène	-	-
Phénanthrène	?	Données contradictoires
Fluoranthène	+	Données contradictoires
Pyrène	?	-
Benzo[a]anthracène	+	+
Chrysène	+	+
Benzo[b]fluoranthène	+	+
Benzo[k]fluoranthène	+	+
Benzo[a]pyrène	+	+
Dibenz[a,h]anthracène	+	+
Benzo[ghi]pérylène	+	+
Indeno[1,2,3-ghi]pyrène	+	+

(+): génotoxique ; (-): non génotoxique ; (?): contestable

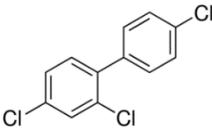
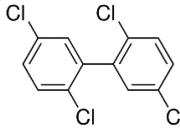
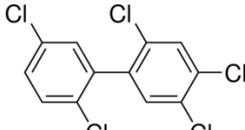
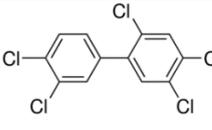
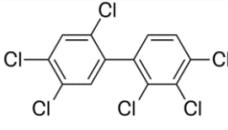
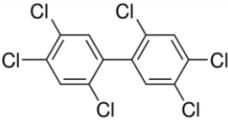
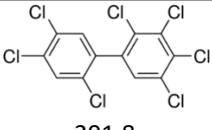
Annexe 1.2: Les valeurs de TEF des HAPs données par l'USEPA et l'INERIS.

HAP	USEPA 1993	INERIS 2003
Naphtalène	-	0,001
Acénaphène	-	0,001
Acénaphthylène	-	0,001
Anthracène	-	0,1
Phénanthrène	-	0,001
Fluorène	-	0,001
Fluoranthène	-	0,001
Benz[a]anthracène	0,1	0,1
Chrysène	0,01	0,01
Pyrène	-	0,001
Benzo[a]pyrène	1	1
Benzo[b]fluoranthène	0,1	0,1
Benzo[k]fluoranthène	0,01	0,1
Dibenz[a,h]anthracène	1	1
Benzo[g,h,i]pérylène	-	0,01
Indeno[1,2,3-c,d]pyrène	0,1	0,1

**Annexe 1.3: les PRGs de l'USEPA pour les HAPs dans le sol (en mg.kg⁻¹), et les MCL des HAPs
cancérogènes dans l'eau potable (en µg.L⁻¹).**

HAP	PRGs (Sol résidentiel)	PRGs (Sol industriel)	MCL (eau)
Naphtalène	56	190	-
Acénaphthène	3700	29000	-
Fluorène	2700	26000	-
Anthracène	22000	240000	-
Fluoranthène	2300	22000	-
Pyrène	2300	29000	-
Benzo[a]anthracène	0,62	2,1	0,1
Chrysène	62	211	0,2
Benzo[b]fluoranthène	0,62	2,1	0,2
Benzo[k]fluoranthène	6,2	21	0,2
Benzo[a]pyrène	0,062	0,21	0,2
Dibenz[a,h]anthracène	0,062	0,21	0,3
Indeno[1,2,3-ghi]pyrène	0,62	2,1	0,4

Annexe 1.4: Propriétés physico-chimiques des 7 PCBs marqueurs.

PCB	PCB28	PCB52	PCB101
Structure ^a			
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	256	289.9	323.9
Solubilité (g.L ⁻¹ , à 25°C)	1,5x10 ⁻²	0,5-1,9 (x10 ⁻²)	1,2-3,5 (x10 ⁻³)
Pression de vapeur (Pa, à 25°C)	24	33	19
Log k _{o/w}	5,7	6,1-6,3	5,9-7,1
PCB	PCB118	PCB138	PCB153
Structure ^a			
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	323,9	357.8	357,8
Solubilité (g.L ⁻¹ , à 25°C)	1,2-8 (x10 ⁻³)	0,5-5 (x10 ⁻³)	0,7.10 ⁻³
Pression de vapeur (Pa, à 25°C)	15	8	10
Log k _{o/w}	6-7,5	7,4	6,7-7,8
PCB	PCB180		
Structure ^a			
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	391.8		
Solubilité (g.L ⁻¹ , à 25°C)	1,3-5 (x10 ⁻⁴)		
Pression de vapeur (Pa, à 25°C)	3		
Log k _{o/w}	7,2		

^a : les structures des PCBs marqueurs sont obtenues à partir de <http://www.sigmaaldrich.com/>
 Les autres données sont obtenues à partir de la thèse de Faycal (2011).

Annexe 1.5: la correspondance entre le numéro BZ et la position des atomes de chlore sur chaque cycle phényle de PCB.

Position du Cl	2	3	4	2,3	2,4	2,5	2,6	3,4	3,5	2,3,4	2,3,5	2,3,6	2,4,5	2,4,6	3,4,5	2,3,4,5	2,3,4,6	2,3,5,6	2,3,4,5,6
Nul	1	2	3	5	7	9	10	12	14	21	23	24	29	30	38	61	62	65	116
2'	4	6	8	16	17	18	19	33	34	41	43	45	48	50	76	86	88	93	142
3'		11	13	20	25	26	27	35	36	55	57	59	67	69	78	106	108	112	160
4'			15	22	28	31	32	37	39	60	63	64	74	75	81	114	115	117	166
2',3'				40	42	44	46	56	58	82	83	84	97	98	122	129	131	134	173
2',4'					47	49	51	66	68	85	90	91	99	100	123	137	139	147	181
2',5'						52	53	70	72	87	92	95	101	103	124	141	144	151	185
2',6'							54	71	73	89	94	96	102	104	125	143	145	152	186
3',4'								77	79	105	109	110	118	119	126	156	158	163	190
3',5'									80	107	111	113	120	121	127	159	161	165	192
2',3',4'										128	130	132	138	140	157	170	171	177	195
2',3',5'											133	135	146	148	162	172	175	178	198
2',3',6'												136	149	150	164	174	176	179	200
2',4',5'													153	154	167	180	183	187	203
2',4',6'														155	168	182	184	188	204
3',4',5'															169	189	191	193	205
2',3',4',5'																194	196	199	206
2',3',4',6'																	197	201	207
2',3',5',6'																		202	208
2',3',4',5',6'																			209

* les PCBs marqués en gris sont les PCBs dioxine-like.

* (IARC, 2016)

Annexe 1.6: les conditions analytiques de quelques applications de l'extraction Soxhlet pour l'extraction des HAPs et PCBs.

Reference	Analytes	Conditions analytiques			Performance	
		Extraction	Purification	Séparation et détection	Rendement	LOD
(Cai et al., 2016)	12 PCBs	15 à 20 g de sédiments dans le toluène durant 24 h	Colonne de silice + colonne de C AX21/Celite	GC/HRMS, Colonne DB-5 60 m × 0.25 mm × 0.25 µm	89-112	
(Cui et al., 2016)	84 PCBs	20 g de sédiments dans 100 mL de HEX/ACE (1:1) durant 24 h	Colonne de gel de silice (10 g)	GC/NICIMS Colonne HP-5MS 60 m × 0.25 mm × 0.25 µm	75-118	3-32 (10 ⁻³) ng.g ⁻¹
(Shi et al., 2016)	26 PCBs	5 g de sédiments dans 150 mL de DCM/HEX/ACE (1:1:1) pour 18 h	Colonne de silice/alumine (8/5 g)	GC/µECD, Colonne DB-5 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm	85-110	
(X. Wang et al., 2015)	26 HAPs	10 g de sol dans 200 mL de HEX/ACE (1:1, v/v) pendant 24 h	Colonne de silice (10 g)	GC/MS, Colonne DB-5 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm	81-114	0.08-0,48 ng.g ⁻¹
(Kwon & Choi, 2014)	16 HAPs	10 g de sol dans 350 mL de HEX/ACE (9:1, v/v)	Colonne de silice/alumine (5g/2g)	GC/ITMS, Colonne DB-5MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm	57-106 *	0,3-1,9 ng.g ⁻¹
(Mahmood et al., 2014)	33 PCBs	20 g de sol dans le DCM durant 24 h	Colonne de silice/alumine	GC/MS Colonne CP-Sil8CB 50 m × 0.25 mm × 0.25 µm	78-87 *	0,03-0,1 pg.g ⁻¹
(Yuan et al., 2014)	16 HAPs	15 g de sol dans 90 mL de HEX/ACE (1:1, v/v) pendant 3 h	Cartouche de florisil	GC/MS, Colonne PTE-5 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm	77-110	
(Ning et al., 2014)	16 HAPs	10 g de boue lyophilisée dans 250 mL de HEX/ACE (1:1, v/v) pendant 24 h	Colonne de silice/alumine	GC/MS, Colonne HP-5MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm	82-109	
(Bon Man et al., 2013)	16 HAPs	5 g de sol dans 250 mL de DCM/ACE (1:1, v/v) pour 18 h	Colonne de florisil	GC/MS, Colonne DB-5 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm	82-118	
(Desmet et al., 2012)	7 PCBs	5 g de sédiments dans 100 mL de toluène/ACE (9:1) durant 8 h	Passage sur une colonne Silice/ alumine/florisil/ charbon active	HRGC/HRMS		0,024-0,146 ng.g ⁻¹ (LOQ)
(Motelay-Massei et al., 2004)	14 HAPs et 7 PCBs	5 g de sol dans 100 mL de DCM (1:1, v/v) pendant 24 h	Colonne de silice/alumine		> 80	0,04-0,4 (10 ⁻³) ng.g ⁻¹

Annexe 1.7: les conditions analytiques de quelques applications de l'extraction UAE pour l'extraction des HAPs et PCBs.

Reference	Analytes	Conditions analytiques			Performance	
		Extraction	Purification	Séparation et détection	Rendement	LOD
(Cetin, 2016)	17 HAPs et 41 PCBs	5 g de sol dans HEX/ACE (1:1, v/v) pour 60 min	Colonne d'acide silicique/alumine (3g/2g)	GC/MS Colonne HP-5MS 30m × 0,25mm × 0.25µm	58-77	
(Sarria-villa et al., 2016)	12 HAPs	1 g de sédiments dans 10 mL de HEX/DCM/ACE		HPLC/UV, FL, Colonne Waters C18 150 mm × 4,6 mm × 5 µm	68,2-89,1	0,4-26,5 ng.g ⁻¹
(Hussain & Hoque, 2015)	16 HAPs	4 g de sol dans 3x20 mL de DCM durant 3x30 min	Colonne de silice (10g)	HPLC/UV, Colonne Waters PAH C18 4.6mm x 250mm x 5 µm	50-101 *	1,4-32,9 ng.g ⁻¹
(Yang et al., 2014)	16 HAPs	2 g de sol dans 3x20 mL de HEX/DCM (1:1, v/v)		GC/MS	70-106	1,05-6,79 ng.g ⁻¹
(Jiménez et al., 2012)	12 HAPs et 10 PCBs	5 g de sédiments dans 30+20+15 mL de DCM durant 3x10 min	Colonne de silice/alumine (5g/2.5g)	GC/MS, Colonne HP-5MS 30m × 0,25mm × 0,25µm	76-117	0,004-0,09 mg.L ⁻¹
(Zaborska et al., 2011)	12 HAPs et 7 PCBs	15 à 20 g de sédiments dans le DCM pour 3 cycles	Colonne de silice/alumine	GC/µECD pour les PCBs GC/MS pour les HAPs	75-105	PCBs: 10-50 pg.g ⁻¹ HAPs: 80-220 pg.g ⁻¹
(J. Li et al., 2010)	15 HAPs	2 g de sédiments dans 2x10 mL d'ACE durant 2x15 min	Colonne de silice	HPLC/Fluorescence, Colonne C18 XDB-18, 4,6 × 150 mm	67-96	
(Banger et al., 2010)	16 HAPs	30 g de sol dans 100 mL de DCM pour 3x3 min		GC/FID	95-103 *	
(Sapota et al., 2009)	16 HAPs	1-5 g de sédiments dans le DCM durant 5 h	Colonne de silice	GC/MS	83-116	1 ng.g ⁻¹
(Agarwal et al., 2009)	16 HAPs	10 g de sol dans 2x50 mL de toluène durant 2x15 min	Colonne de silice (3g)	HPLC/UV, Colonne Waters PAH C18 4,6mm x 250mm, 5 µm	79-95	
(Zhang et al., 2004)	16 HAPs et 12 PCBs	100 g de sédiments humides dans 60 mL de HEX/DCM (1:1, v/v) pour 3x30 min	Colonne de silice/alumine	GC/µECD pour les PCBs GC/MS pour les HAPs	65-104	0,01-0,11 ng.g ⁻¹
(Dong et al., 2012)	16 HAPs	1 g de sédiments dans 3x5 mL de HEX/ACE (1:1, v/v) pour 3x15 min		GC/MS, Colonne HP-5MS	87-128	0,6-5,4 ng.g ⁻¹

Annexe 1.8: les conditions analytiques de quelques applications de l'extraction MAE pour l'extraction des HAPs et PCBs.

Ref.	Analytes	Conditions analytiques			Performance	
		Extraction	Purification	Séparation et détection	Rendement	LOD
(Lorgeoux et al., 2016)	13 HAPs et 15 PCBs	0.1 à 0.5 g de sédiments dans le DCM/MeOH (9:1, v/v) durant 10 min à 100°C	Colonne de silice	GC/MS Colonne RTX-5 SilMS 60 m × 0,25 mm × 0,25 µm	70-120	LOQ (ng.g ⁻¹) PCBs 1-20 HAPs 10-20
(Alonso-hernandez et al., 2014)	26 PCBs	8 g de sédiments dans HEX/DCM (1:1) durant 20 min à 110°C	Colonne de silice/alumine	HRGC/ECD, Colonne HP-5 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm	56-80.9 * 61-83.9 *	10-30 pg.g ⁻¹
(Lu et al., 2013)	16 HAPs et 35 PCBs	5 g de sédiments dans 20 mL de HEX/ACE (1:1, v/v) durant 20 min à 110°C	Colonne de silice/alumine	GC/MS	59-94	
(Tolosa et al., 2010)	11 PCBs	8 g de sédiments dans HEX/DCM (1:1) durant 20 min à 115°C	Colonne de silice/alumine	HRGC/ECD, Colonne HP-5 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm		10-30 pg.g ⁻¹
(P. Wang et al., 2010)	19 PCBs	3 g de sol dans 30 mL de HEX/ACE (1:1) à 115°C durant 25 min	Colonne de Bio-bead S-X3 + colonne de multicouche de silice	HRGC/HRMS Colonne DB-5 60 m × 0,25 mm × 0,25 µm	94-176	
(Villar et al., 2004)	16 HAPs	0.5 g de boue séchée dans 20 mL HEX/ACE (1:1, v/v) durant 2 min	Colonne de silice (10 g)	LC/DAD et FL, Colonne Lichrospher PAH, 250mm × 4,6mm, 3µm	69-110	4-62 ng.g ⁻¹
(Numata et al., 2004)	7 PCBs	2.5 g de sédiments dans HEX/ACE (1:1) durant 10 min à 130°C	Cartouche SPE en silice (500mg)	GC/HRMS Colonne HT-8 5 cm × 0,22 mm × 0,25 µm	70-100	
(Ericsson & Colmsjo, 2002)	17 HAPs	0.1 g de sol dans 20 mL cycloHEX/ACE (1:1, v/v) durant 20 min à 120°C	Cartouche SPE en polymère	GC/MS or PID, Colonne DB5-MS 30m × 0,25mm × 0,10µm		
(Shu & Lai, 2001)	16 HAPs	1 g de sédiments dans 20 mL de HEX/ACE (1:1, v/v) durant 10 min	Colonne de silice	GC/MS, Colonne HP-5 30m × 0,25mm × 0,25µm	77,7-130,2	

Annexe 1.9: les conditions analytiques de quelques applications de l'extraction ASE pour l'extraction des HAPs et PCBs.

Ref.	Analytes	Conditions analytiques			Performance	
		Extraction	Purification	Séparation et détection	Rendement	LOD
(Kaiser et al., 2016)	15 HAPs et 22 PCBs	Extraction des sédiments dans l'ACE/HEX (4:6, v/v) à 100°C et 100 mbar	Colonne de silice/alumine	GC/MS	83-112	< 0,1 ng.g ⁻¹
(Haddaoui et al., 2016)	13 HAPs et 18 PCBs	5 g de sol dans 60 mL de HEX à 1500 Psi avec 3 cycles statiques	5g de florisil in-cell + colonne de florisil (15 g)	GC/MS-MS-SRM Colonne SLB-5MS 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm	76,8-100,9	
(Giuliani et al., 2015)	15 HAPs et 127 PCBs	3 g de sédiments dans le DCM/ACE (1:1, v/v) à 100°C et 1500 Psi avec 2 cycles statiques	Colonne jetable de silice	HRGC/LRMS, Colonne HP-5MS 60 m × 0.25 mm × 0.25 µm	70±11	0.25-136 pg
(Kanzari et al., 2014)	16 HAPs et 7 PCBs	10 g de sédiments dans de HEX/ACE (1:1, v/v) à 100°C et 1500 Psi avec 3 cycles	Alumine in-cell (3 g)	GC/MS Colonne Elite 5MS 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm	81-112	0,01-0,06 ng.g ⁻¹
(F. Li et al., 2014)	16 HAPs	5 g de sédiments dans le DCM/ACE (1:1, v/v), à 10 MPa et 140°C	Cartouche SPE	GC/MS, Colonne HP-5 30m × 0,25mm × 0,25µm	45,9-96,3	
(Vergnoux et al., 2011)	14 HAPs	15 g de sol dans l'HEX, à 14 MPa et 150°C	« In cell » silice	HPLC/Fluorescence, Colonne ChromSpher 5PAH 250mm x 4,6 mm x 5 mm	72-131	
(Aldarondo-torres et al., 2010)	16 HAPs et 14 PCBs	20 g de sédiments dans 30-40 mL de HEX/DCM (1:1, v/v) à 100°C et 1500 Psi avec 2 cycles	Alumine in-cell	GC/MS Colonne HP-5MS 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm		0,1-0,3 ng.g ⁻¹
(Kishida et al., 2010)	12 PCBs	5 g de sédiments dans 20 mL de benzène à 200°C et 2000 Psi avec 3 cycles statiques		HRGC/HRMS Colonne HT-8PCB 60 m × 0,25 mm	96-134	0,12-0,56 pg.g ⁻¹
(Fernandez-Gonzalez et al., 2008)	27 HAPs	0.5 g de sédiments dans l'eau à 10% du MeOH, à ≈ 14MPa, 200°C	SPME : fibres en PDMS/DVB	GC/MS, Colonne DB-XLB 60m × 0,25mm × 0,25µm	55-120	0,4-15 ng.g ⁻¹
(Josefsson et al., 2006)	10 PCBs	0.5 à 1 g de sédiments dans HEX/ACE (1:1, v/v) à 100°C et 100 bars	Colonne de silice acidifiée	GC-ECD DB17 (60 m × 0,25 mm × 0,25 µm) + HP-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm)	96,4-98,9	

2 Chapitre 2 : Développement des méthodes d'analyse des HAPs

2.1 Objectifs expérimentaux

Les travaux expérimentaux relatifs à cette partie de thèse sont réalisés dans le laboratoire d'Analyse des Composés Organiques (LACO), à la CLEA (CNRS, Liban) et visent principalement à implémenter les protocoles de l'analyse des HAPs dans le sol, les sédiments et l'eau nécessaires pour étudier la distribution et l'ampleur de la contamination par les HAPs dans l'écosystème Libanais et pour pouvoir évaluer ensuite leur toxicité. Toutes les méthodes : (1) Séparation et détection des HAPs, (2) extraction de 17 HAPs à partir de l'eau et (3) extraction des HAPs à partir de sol et des sédiments vont être alors détaillées dans le chapitre suivant.

Pour la séparation et la détection des HAPs, une méthode d'analyse par GC/MS est appliquée. Des séries des injections sont réalisées pour fixer les ions qualitatifs et quantitatifs des analytes, pour choisir les meilleurs étalons internes d'injection et pour choisir le solvant d'injection qui donnera la meilleure réponse lors de l'analyse.

La méthode UAE utilisée pour la préparation des échantillons de sol et des sédiments est ensuite présentée. Tous les paramètres qui peuvent affecter la performance de cette technique, tels que le solvant organique utilisé, le volume de solvant, la durée de l'extraction, l'effet du fractionnement du volume total vont être optimisés. En plus, l'effet de quelques additifs tels que l'eau et l'isopropanol vont être étudié.

Enfin, il y a exposition rapide de la méthode d'extraction sur phase solide (SPE) utilisée pour extraire les HAPs de l'eau. Puisque les HAPs existent en faibles concentrations dans les milieux aquatiques la SPE est alors suivie par une étape de concentration des éluats sous flux d'azote afin d'améliorer les LOQs. En plus, l'influence de quelques facteurs tels l'utilisation d'un modificateur organique de la matrice, l'utilisation de l'acétone lors de l'éluion et le volume de DCM utilisé va être étudiée. La méthode développée est à la fin testée pour l'analyse des HAPs dans les eaux salées et douces.

2.2 HAPs d'intérêt et préparation des solutions

Toutes les méthodes de séparation et de détection, de l'UAE et de la SPE sont développés pour dix-sept HAPs : Naphtalène, 2 méthyl-naphtalène, 1 méthyl-naphtalène, acénaphthylène, acénaphthène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, indéno(1,2,3-cd)pyrène, et benzo(ghi)pérylène. Six HAPs lourds parmi les 17 étudiés ont été classifiés comme des cancérigènes probables pour l'homme par l'USEPA, tandis que les HAPs avec 2 et 3 cycles aromatiques ont été identifiés comme narcotiques pour les organismes marins, le naphtalène et ses dérivés méthyl-substitués 1- et 2 méthylnaphtalène ont été décrits comme certains des

composants les plus toxiques et les plus solubles dans l'eau. Les propriétés physico-chimiques principales des HAPs d'intérêts ainsi que leurs structures sont présentés dans l'Annexe 2.1.

2.3 Solvants et matériaux

Le dichlorométhane (DCM), l'acétonitrile (ACN), l'isopropanol, l'hexane (HEX) et l'isooctane sont tous obtenus de Sigma Aldrich, tandis que l'acétone (ACE) est obtenue de VWM international bvba. Les détails concernant l'origine et la pureté des solvants sont présentés dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1: Les solvants utilisés dans les différentes étapes expérimentales.

Solvant	Source	Pays	Pureté
DCM	Sigma Aldrich	Allemagne	> 99,8%
ACN	Sigma Aldrich	Allemagne	> 99,9%
HEX	Sigma Aldrich	Espagne	> 97%
Isopropanol	Sigma Aldrich	Allemagne	> 99,9%
Isooctane	Sigma Aldrich	Allemagne	> 99,5%
ACE	VWM International bvba	Belgique	> 99,8%

Pour l'extraction sur phase solide (SPE) des échantillons d'eau, on utilise des cartouches Chromabond en C18 (200 mg / 3 mL) achetées de Macherey-Nagel (Düren, Allemagne). Des filtres GF/F (47 mm de diamètre et 0,7 µm de porosité) sont achetés de Whatman (Maidstone, Angleterre) pour la filtration de l'eau sous vide. Des tubes à centrifugeuse stériles de 50 et 15 mL en polypropylène sont obtenus de Corning (Mexique).

2.4 Préparation des solutions

Les standards pour tous les 17 HAPs sont obtenus à l'état solide de Supelco (Bellefonte, PA). Quatre HAPs deutérés utilisés comme étalons d'extraction, (naphtalène-d8, le phénanthrène-d10, Pyrène-d10, chrysène-d12), ont été obtenus de Supelco (Bellefonte, PA) à l'état solide, avec trois autres utilisés comme étalons internes d'injection (Biphényl d10, fluoranthène-d10, pérylène-d12).

Des solutions mères individuelles à 1000 mg.L⁻¹ des 17 HAPs natifs et des 7 composés deutérés ont été préparées en pesant 10 mg dans une fiole jaugée de 10 mL et remplie au volume total avec l'HEX. Ensuite, des solutions intermédiaires individuelles à 50 mg.L⁻¹ ont été préparées dans le DCM en transférant 500 µL de chacune des solutions mères dans des fioles jaugées de 10 mL. On prépare deux solutions de travail pour SPE à 1 mg.L⁻¹ de mélange de 17 HAP natifs et de mélange des étalons d'extraction (Nap d8, Phe d10, Pyr d10 et Chry d12) dans l'éthanol par dilution de 200 µL des solutions intermédiaires correspondantes dans une fiole jaugée de 10 mL. Deux solutions de travail pour UAE de mélange des 17 HAP natifs et des étalons d'extraction ont été préparées à la même concentration et de la même manière mais dans le DCM. Une solution

de mélange de travail des 3 étalons d'injection (biphényl d10, Fl n d10 et Pery d12) a été préparée dans du DCM à 1 mg.L⁻¹. Toutes les solutions standards ont été stockés à -20 ° C.

2.5 Appareillage

Pour l'extraction des HAPs dans l'eau, un manifold à vide Vac Elut obtenu de Varian (Santa Clara, CA) équipé d'un échantillonneur de large volume de Supelco (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) permettant de procéder jusqu'à 20 échantillons ensemble. Un concentrateur obtenu de Techne (Staffordshire, Royaume-Uni) a été utilisé pour la concentration des extraits d'eau sous flux d'azote.

L'extraction assistée par ultrasons (UAE) des HAPs de sol est réalisée dans un bain à ultrasons obtenu de Branson (Mexico) de model 3510E-MTH. Une centrifugeuse Centrifuge 5810 d'Eppendorf, (Hambourg, Allemagne) a été utilisée durant les étapes de l'extraction des HAPs du sol.

2.6 Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse

2.6.1 Instrumentation

La séparation des HAPs est réalisée sur une chromatographe en phase gazeuse Agilent Technologies 6890N couplé à un spectromètre de masse Agilent Technologies 5973 inert. La Figure 2.1 montre le résultat de la séparation de 17 HAPs en mode Selected Ion Monitoring (SIM).

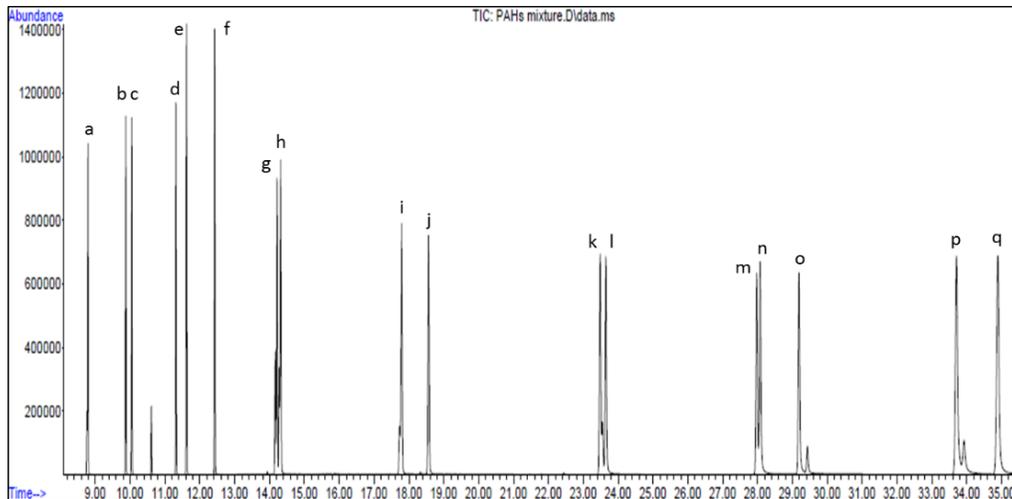


Figure 2.1: Le chromatogramme obtenu pour les 17 PAHs: (a) Nap, (b) 2 Me Nap, (c) 1 Me Nap, (d) Acy, (e) Acn, (f) Fl, (g) Phe, (h) Ant, (i) Fl n, (j) Pyr, (k) B[a]A, (l) chry, (m) B[b]F, (n) B[k]F, (o) B[a]P, (p) ICP, (q) b[ghi]P.

Pour accomplir la méthode de séparation et de détection des HAPs, deux solutions de 17 HAPs et de 7 HAPs deutérés (listés dans l'Annexe 2.2) à 1 mg.L⁻¹ dans l'isooctane ont été utilisées. Les deux solutions ont été préparées à partir des solutions intermédiaires correspondantes à 50 mg.L⁻¹. La séparation a été effectuée sur une colonne HP-5MS : 30 m de longueur x 0,25 mm de

diamètre interne avec une phase stationnaire (5% diphényle polydiméthylsiloxane) d'épaisseur de film de 0,25 μm . Le programme de la température du four de GC a débuté à 40°C (maintenue pendant 2 min), a augmenté à 15°C/min jusqu'à 200°C, maintenue pendant 2 min, puis 5°C/min à 280°C, maintenue pendant 5 min. L'injection a été effectuée en mode splitless pour 1 μL de solution. Le gaz vecteur était l'hélium pur à un débit de 1,5 mL/min. Les températures de l'injecteur, de la source d'ionisation et du quadripôle étaient de 280°C, 230°C et 150°C respectivement. Le temps total de l'analyse est de 35.68 min.

L'Annexe 2.2 montre les ions quantitatifs et qualitatifs ainsi que le temps de rétention pour chaque composé déterminés après injections des solutions de HAPs à 1 mg.L^{-1} dans l'isooctane.

2.6.2 Choix du solvant d'injection

Une série des injections des solutions de HAPs dans des différents solvants a été réalisée afin de déterminer le solvant le plus convenable comme un solvant final d'injection sur la GC/MS et dans lequel l'extrait doit être transféré s'il est nécessaire. Les solvants utilisés étaient le dichlorométhane, l'isooctane, l'hexane, l'acétate d'éthyle et un mélange ISO/EA (1:1), les mélanges de 17+7 HAPs sont préparés à des concentrations de 25 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

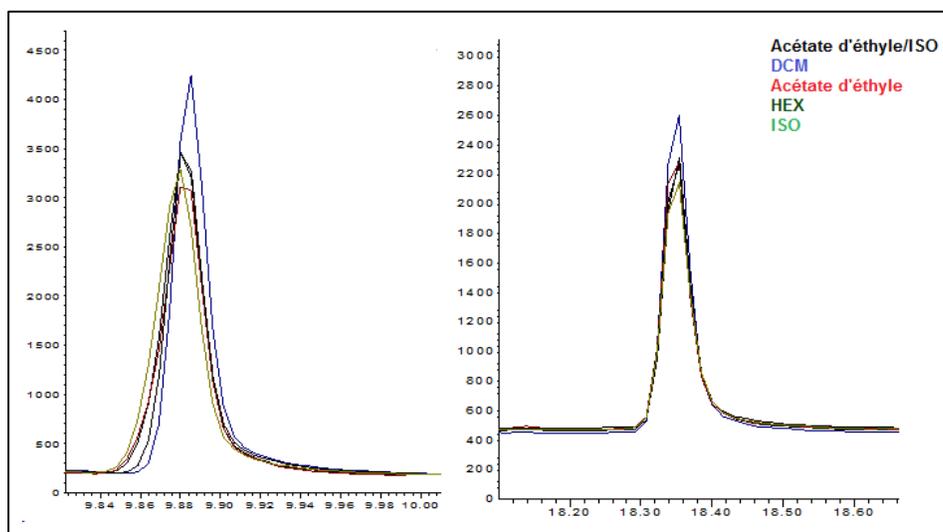


Figure 2.2: les pics de 1-méthylénaphthalène et du pyrène respectivement.

La comparaison des surfaces des pics des HAPs obtenues à partir des différents solvants montre que le dichlorométhane donne pour la plupart des HAPs les plus grandes surfaces avec une augmentation moyenne de 7,8 % par rapport au second meilleur solvant pour l'injection. Et puisqu'il a une large gamme de miscibilité avec des autres solvants, le DCM est alors choisi comme un solvant final d'injection sur la GC/MS. Deux exemples des pics obtenus avec les différents solvants pour le 1-méthylénaphthalène et le pyrène sont présentés dans la Figure 2.2.

2.6.3 Choix des étalons internes d'injection

Un deuxième test sur la GC/MS est réalisé pour déterminer les étalons d'injection ainsi que pour choisir entre l'utilisation d'un seul ou d'un groupe des étalons. Les étalons sont choisis selon la répétabilité des rapports de surfaces en utilisant différents solvants d'injection. Une série des injections des solutions de 17 HAPs cibles et de quelques étalons probables à 25 µg.L⁻¹ dans des différents solvants a été réalisée. Les rapports des surfaces des 17 HAPs sur celles de 3 HAPs deutérés et le PCB 52 sont calculés pour les différents solvants afin de déterminer l'écart type relatif (RSD). Les solvants utilisés étaient : le dichlorométhane, l'isooctane, l'hexane, l'acétate d'éthyle et un mélange DCM/EA (1:1). Les valeurs de RSDs pour les 17 HAPs sont présentées dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2: Les RSD (%) des rapports des surfaces des 17 HAPs sur celles de PCB52, de biphenyl d10, de Fln d10 et de Pery d12 en utilisant différents solvants.

HAP	PCB52	biphenyl d10	Fln d10	Pery d12
Nap	73.2	66.9	73.9	66.4
2 Me Nap	12.3	14.5	13.9	23.8
1 Me Nap	9.4	6.6	5.9	13.2
Acy	12.6	4.1	8.3	14.4
Acn	6.8	7.2	6.9	18.2
Fl	6.9	6.5	6.6	17.1
Phe	7.7	9.3	6.3	18.7
Ant	7.5	8.0	6.4	18.3
Fln	11.9	12.6	9.7	16.3
Pyr	7.9	8.2	2.7	14.3
B(a)A	16.7	10.4	10.8	6.4
Chry	14.2	8.4	7.6	8.9
B(b)F	16.9	15.8	12.5	8.2
B(k)F	21.4	16.5	17.6	11.7
B(a)P	21.7	15.1	15.3	3.4
ICP	20.5	19.1	14.5	9.8
b(ghi)P	16.4	15.6	10.7	9.8

A part du Nap qui a montré une grande déviation avec les quatre étalons choisis, les comparaisons se feront pour les autres HAPs analysés. Les valeurs obtenues montrent que le pérylène d12 donne des rapports de surfaces (A_i/A_e) répétables pour les différents solvants dans le cas des 7 HAPs les plus lourds puisque le RSD varie entre 3,43% et 11,72% tandis que les rapports sont plus déviés pour les HAPs légers avec des RSD plus grand que 13%. Contrairement au Pérylène d12, le PCB52 et le biphenyl d10 ont donné des rapports répétables dans le cas de 9 et 11 HAPs les plus légers, respectivement. Les RSD obtenus dans le cas du fluoranthène d10 étaient inférieures à 18% pour tous les HAPs mais avec des valeurs relativement plus élevées

pour les 4 HAPs les plus lourds (RSD > 14%). De ce qui précède, on peut conclure que l'utilisation du groupe des trois HAPs deutérés : Biphényl d10, fluoranthène d10 et le pérylène d10 est adéquate pour la quantification des 17 HAPs cibles. Dans les manipes qui suivent, le biphényl d10 va être utilisé comme étalon d'injection pour le, Nap, le 2 Me Nap, le 1 Me Nap, l'Acy, l'Acn, le Fl, le Phe et l'Ant, le FLN d10 pour le Fln, le Pyr, le B(a)A et le Chry et le pery d12 pour le B(b)F, le B(k)F, le B(a)P, l'ICP et le b(ghi).

2.6.4 Linéarité de la méthode

Après le choix des étalons internes d'injection et de solvant d'injection, La linéarité de la méthode a été étudiée, par injection sur la GC/MS des solutions des HAPs préparées dans le DCM à 5, 10, 20, 50, 75 et 100 µg.L⁻¹ de 17 HAPs ciblés dopées par les 3 HAPs deutérés utilisés comme étalons internes d'injection à 50 µg.L⁻¹ toutes. Les valeurs de R² obtenues pour tous les HAPs sont présentées dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3: les coefficients de corrélation R² des 17 HAPs.

HAP	R ²	HAP	R ²
Nap	0.9994	Pyr	0.9998
2 Me Nap	0.9995	B(a)A	0.9981
1 Me Nap	0.9996	Chry	0.9991
Acy	0.9991	B(b)F	0.9972
Acn	0.9998	B(k)F	0.9971
Fl	0.9992	B(a)P	0.9995
Phe	0.998	ICP	0.9998
Ant	0.998	b(ghi)P	0.9997
Fln	0.9999		

Pour la plupart des HAPs, R² était supérieure à 0.999. Quelques valeurs plus faibles de 0,9972 et 0,9971 sont obtenus, respectivement, pour le B(b)F et le B(k)F et peuvent être dues au chevauchement des pics de ces deux HAPs. En plus, un R² de 0,998 est obtenue pour le PHE et l'Ant et qui peut être due au fort caractère ubiquitaire du premier ainsi qu'au chevauchement de leurs pics.

2.7 Extraction assistée par ultrasons

2.7.1 Préparation des échantillons

La matrice du sol utilisée pour les étapes d'optimisation et de validation a été obtenu à partir d'une zone rurale loin de toutes sortes d'activités anthropogéniques et à une profondeur supérieure à 15 cm. Les échantillons ont été transférés dans des boîtes en papier d'aluminium, puis transportés dans une boîte réfrigérée au laboratoire. Au laboratoire, le sol a été séché dans un four à 40 °C (Yamada et al., 2009), nettoyé des brindilles et des pierres, puis broyé dans un

mortier d'agate afin d'obtenir une poudre dont les grains ont une taille < 0,6 mm. Les échantillons finaux ont été conservés dans des feuilles d'aluminium à -20 ° C jusqu'à analyse ultérieure. Des échantillons de sol ont été extraits dans un bain à ultrasons (modèle 3510E-MTH) acheté à Branson, Mexique. Deux grammes du sol préparé ont été pesés dans un flacon en verre transparent de 24 ml avec des bouchons en PTFE. Les échantillons ont été ensuite mélangés avec un gramme de MgSO₄ anhydre, puis 2 mL d'isopropanol ont été ajoutés et le mélange a été agité au vortex pendant 30 secondes. Après cela, 8 mL de DCM ont été ajoutés; les échantillons ont été vortexés pendant 30 s, puis traités dans le bain à ultrasons pendant 30 min. Après sonication, les flacons ont été centrifugés pendant 10 minutes à 3000 rpm. Le solvant a ensuite été récupéré dans des flacons en verre afin de répéter l'extraction avec l'ajout de 4 mL supplémentaires de DCM. Une fois le second cycle d'extraction est terminé, 0,5 mL du volume total de l'extrait est transféré dans des flacons de GC, où 20 ng du mélange des étalons internes ont été ajoutés pour une injection ultérieure.

2.7.2 Kit d'extraction

Avant de démarrer les travaux d'optimisation des paramètres d'extraction, il était nécessaire d'étudier l'effet du kit d'extraction à utiliser. Pour ce but, on a utilisé des flacons en verre transparent de 24 mL avec des capsules de PTFE et des tubes de centrifugation en polypropylène de 50 mL. Les échantillons ont été extraits pendant 30 minutes dans un bain à ultrasons en utilisant 12 mL de DCM.

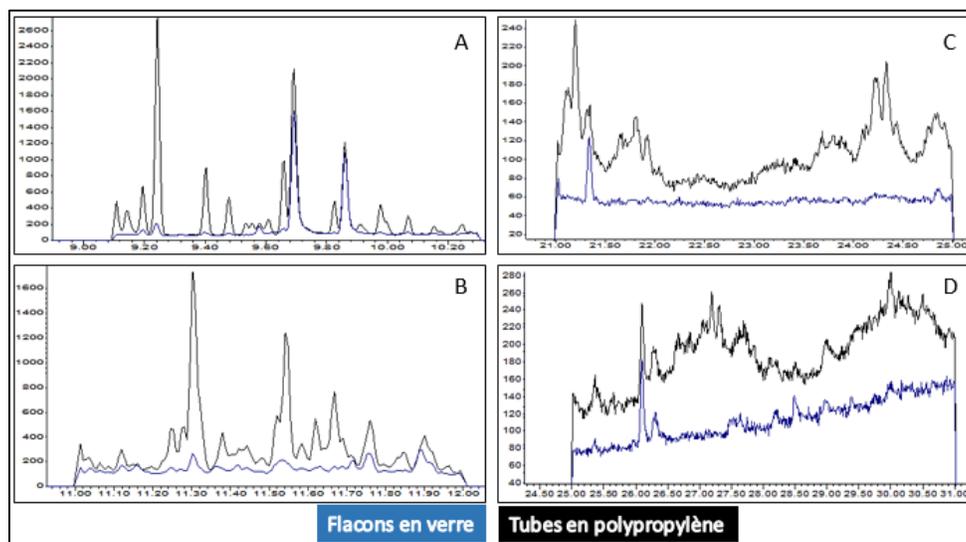


Figure 2.3: les chromatogrammes en mode SIM des ions 142.1 (A), 153.1 (B), 240.2 (C) et 252.2 (D) après extraction des blancs dans les flacons en verre et les tubes en polypropylène.

Les chromatogrammes obtenus en mode SIM pour certains ions sont représentés dans la Figure 2.3. Une différence importante est observée pour quatre ions utilisés pour quantifier sept HAPs: l'ion quantitatif de 2 Me Nap et 1 Me Nap ($m/z = 142,1$), l'ion quantitatif de Ace ($m/z = 153,1$),

l'ion quantitatif de Chry d12 ($m/z = 240,2$) et l'ion quantitatif de B(b)F, B(k)F et B(a)P ($m/z = 252,2$). L'extraction dans les tubes polymériques a généré beaucoup de pics perturbateurs et il a donné une ligne de base plus élevée pour les deux ions les plus lourds (m/z , 240,2 et 252,2). Ces interférences sont plus probablement attribués à l'effet des ondes ultrasoniques sur les tubes polymériques, car l'extraction a également été effectuée en utilisant deux autres solvants de différentes polarités que le DCM (Hexane et Acétone), mais le même fond a été détecté dans les chromatogrammes en mode SCAN.

En outre, l'efficacité d'extraction dans les deux kits est comparée en termes de rendements de récupération. Comme le montre la Figure 2.4, de meilleurs rendements ont été obtenus pour 11 HAPs parmi les 17 HAPs étudiés lors de l'extraction dans des flacons en verre. Les flacons en verre ont ensuite été utilisés pour l'optimisation et la validation de la méthode.

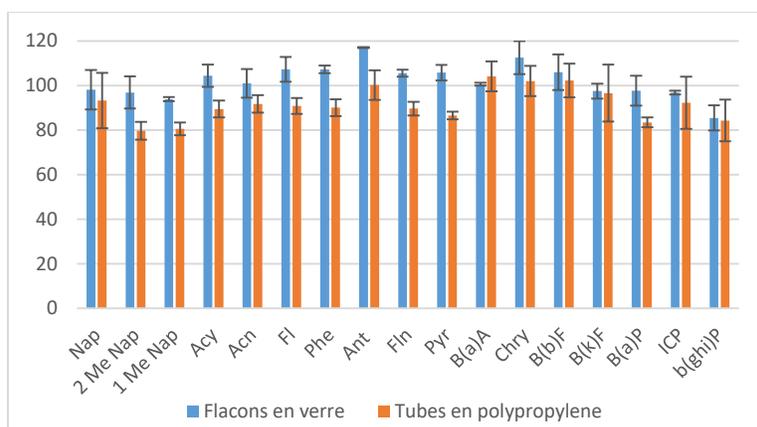


Figure 2.4: Rendements d'extraction UAE de 17 HAPs en utilisant des flacons en verre et des tubes en polypropylène.

2.7.3 Optimisation de la méthode

Les résultats d'optimisation des facteurs qui peuvent affecter le plus l'extraction UAE sont présentés dans ce paragraphe. Le solvant d'extraction était le premier paramètre optimisé. Le DCM, DCM/ACN (1:1, v/v), DCM/ACE (1:1, v/v) et HEX/ACE (1:1, v/v) ont été testés pour leurs efficacités d'extraction des HAPs à partir du sol. 20 mL de chaque solvant ont été ajoutés en triplicat sur 2 g de sol dopé par le mélange des HAPs à 150 ng.g^{-1} . Les échantillons sont ensuite extraits dans un bain à ultrasons pendant 30 minutes. Après centrifugation, 0,5 mL des extraits sont transférés dans les vials de GC ou le mélange des étalons a été ajouté. Les rendements obtenus pour les 4 types de solvants utilisés sont présentés dans la Figure 2.5 A. Le DCM donnait les rendements d'extraction les plus élevés pour la plupart des HAPs, (entre 98,7% pour le Nap et 126,5% pour le Chry) avec RSDs d'analyse $\leq 13 \%$ à $n=3$. Seulement ICP et B(b)F présentaient des exceptions, les mélanges DCM/ACN et DCM/ACE ont donné des meilleurs rendements que le

DCM, respectivement. Alors le DCM est utilisé comme un solvant d'extraction dans toutes les étapes suivantes.



Figure 2.5: les rendements d'extraction de 17 HAPs à partir de sol dopé à 150 ng.g⁻¹ pour les différents paramètres optimisés: (A) le solvant d'extraction, (B) le volume de solvant, (C) le fractionnement du solvant, (D) la durée d'extraction et (E) l'effet de l'eau et l'isopropanol.

Ensuite, le volume de DCM a été optimisé. Pour ce but, 4 volumes différents ont été testés : 8, 12, 16 et 20 mL. Comme montré dans la Figure 2.5 B, un volume de DCM de 8 mL n'était pas suffisant pour l'extraction des HAPs à partir de 2 g de sol. L'augmentation du volume de DCM de

8 à 12 mL a bien amélioré les rendements d'extraction. L'utilisation des volumes plus élevés (16 et 20 mL) ne porte pas un effet remarquable sur l'efficacité d'extraction, alors un volume de 12 mL a été fixé comme un volume d'extraction.

Le troisième paramètre optimisé était la durée d'extraction. En utilisant 2 g de sol dopés et 12 mL de DCM, 3 durées différentes d'extraction ont été testées (15, 30, et 45 minutes). Les rendements d'extractions présentés dans la Figure 2.5 D montrent que la plupart des HAPs (12 sur 17 HAPs) étaient plus efficacement extraits pour une durée de 30 minutes. L'extraction pour 45 minutes donnait les meilleurs rendements pour les HAPs les plus lourds B(b)F, B(a)P, ICP and B(ghi)P mais provoquait des pertes pour la plupart des HAPs légers. Alors, 30 minutes a été choisie comme une durée optimale d'extraction.

Deux autres tests ont été réalisés afin d'améliorer l'efficacité de l'extraction. L'un était pour l'investigation de l'effet de fractionnement du volume total de DCM. Alors, les 12 mL ont été ajoutés soit complètement soit en deux fractions de 8 et 4 mL pour accomplir 2 cycles d'extraction de 30 minutes chacune. Les rendements de deux cycles d'extraction étaient plus favorables, pour la plupart des HAPs (14 sur 17 HAPs), comme montre la Figure 2.5 C. Le deuxième test étudie l'effet de l'eau sur l'extraction des HAPs à partir des particules de sol. Le mélange de la masse de sol avec 2 mL de l'eau diionisée avant l'ajout du solvant organique a significativement diminué les rendements d'extraction pour la plupart des HAPs, de façon que les rendements des HAPs lourds ne dépassent pas le 60 %. Des observations similaires ont été trouvées dans une autre étude. Banjoo et Nelson (Banjoo & Nelson, 2005) ont ajoutés les solvants organiques (ACE et HEX) séparément sur la matrice de sédiments pour dépasser l'effet de l'eau. Ils proposaient que la diminution de rendement lors de l'utilisation de l'eau soit due à la diminution de la surface d'équilibre et de partition des analytes entre les sédiments et le mélange de solvants organiques.

Dans notre cas et afin de dépasser cette diminution de rendement, l'eau est alors remplacée par l'isopropanol suivant la même procédure. Les résultats présentés dans la Figure 2.5 montrent que l'ajout de l'isopropanol entraîne une amélioration des rendements d'extraction de 6 à 20 % pour 10 HAPs sur les 17 HAPs inclus dans cette étude.

2.7.4 Validation de la méthode

Après optimisation de la méthode d'extraction UAE, sa validation a eu lieu dans le but de déterminer sa pertinence pour l'analyse des HAPs dans des échantillons réels. La linéarité, les LODs, les LOQs, les rendements, la répétabilité et la reproductibilité ont été évalués par analyse des échantillons de sol dopé par le mélange de 17 HAPs. Les valeurs obtenues pour tous les paramètres indiqués ci-avant sont présentées dans le Tableau 2.4.

La linéarité de la méthode a été déterminée par analyse des triplicats de sol dopé avec 5 différents niveaux des HAPs : 10, 20, 40, 75 et 100 ng.g⁻¹. La linéarité était ensuite évaluée en se basant sur les coefficients de détermination (R²). La méthode montre une linéarité acceptable dans le domaine de concentration étudié pour tous les HAPs avec R² plus grands que 0,995.

Les LODs et LOQs sont estimées comme 3 fois et 10 fois, respectivement, la déviation standard de 6 replicats d'analyse de sol dopé à 10 ng.g⁻¹ (le niveau le plus bas du domaine de linéarité appliqué). Comme c'est montré dans le Tableau 2.4, les LODs et les LOQs de la méthode varient entre 0,57 et 1,87 ng.g⁻¹ et entre 1,89 et 6,24 ng.g⁻¹, respectivement.

Tableau 2.4: Les différents paramètres de validation de l'extraction des 17 HAPs par UAE.

HAP	R ²	LOD (ng.g ⁻¹)	LOQ (ng.g ⁻¹)	Rendement (%)		RSD _r (%)	RSD _R (%)	U _{exp} (%)
				10 ng.g ⁻¹	20 ng.g ⁻¹			
Nap	0.9975	1.4	4.6	112.4	85.5	14.9	8.8	46.4
2 Me Nap	0.9969	1.9	6.2	107.5	86.3	7.4	8.6	38.2
1 Me Nap	0.9964	1.8	5.8	78.5	90.9	15.2	4.9	46.1
Acy	0.9971	0.8	2.7	95.4	86.6	6.0	5.9	17.7
Acn	0.9971	0.9	2.9	106.1	88.7	5.1	5.3	18.9
Fl	0.9978	1.4	4.6	87.2	96.3	14.0	12.8	30.7
Phe	0.9975	0.6	1.9	74.5	77.8	14.4	9.4	17.3
Ant	0.9960	1.1	3.9	95.7	87.8	11.1	9.0	26.1
Fln	0.9977	0.9	3.2	79.7	81.3	8.9	14.4	21.4
Pyr	0.9954	0.8	2.6	82.8	76.3	15.4	9.5	20.5
B(a)A	0.9954	1.1	3.6	80.9	77.0	11.8	12.0	24.4
Chry	0.9976	0.8	2.5	89.9	97.9	13.7	14.9	19.4
B(b)F	0.9972	0.9	2.9	80.2	64.1	8.7	14.3	19.7
B(k)F	0.9986	1.1	3.5	105.4	93.5	11.1	14.0	24.2
B(a)P	0.9967	1.1	3.5	85.3	65.1	12.3	9.5	24.4
ICP	0.9969	1.4	4.7	90.9	83.2	14.9	12.3	31.7
b(ghi)P	0.9952	1.1	3.6	104.1	93.6	6.7	12.8	22.9

Les rendements, la répétabilité et la reproductibilité de la méthode d'analyse ont été évalués par dopage des échantillons de sol à 10 et à 20 ng.g⁻¹. Six replicats pour chaque concentration ont été extraits sur 3 jours différents. Les rendements d'extraction étaient généralement satisfaisants, les valeurs étaient supérieures à 74 % pour la plupart des HAPs. Des rendements d'extraction plus faibles ont été notés pour le B(b)F et le B(a)P à 20 ng.g⁻¹ (64,1 % et 65 %, respectivement). En plus, des valeurs supérieures à 85 % ont été obtenues pour la plupart des

HAPs légers qui est probablement dû à l'absence d'une étape de vaporisation durant le protocole d'extraction. La répétabilité est évaluée comme étant la précision intra-jour étudiée en utilisant six réplicats par concentration. Les RSD_r étaient inférieures à 15,4 % pour tous les HAPs. Alors que la reproductibilité a été estimée comme la précision des analyses sur 12 répétitions pour deux matrices de sol avec des niveaux différents de matière organique (1,1 et 5,3%). La matière organique totale a été évaluée comme le pourcentage de perte de masse après la combustion des échantillons de sol secs (2 g) à 450 °C pendant 4 h (Orecchio, 2010a). La méthode présente une bonne reproductibilité car les valeurs de RSD_R étaient inférieures à 14,9 % pour tous les HAPs. Enfin, les incertitudes dérivées de la LOD, de la répétabilité, de la justesse, de la pesée et de l'étalonnage ont été combinées pour estimer l'incertitude élargie de l'analyse (Expanded uncertainty, U_{exp}) en utilisant la méthode présentée par Borecka et al. (2013), modifiée pour répondre à une matrice solide. U_{exp} est calculée selon la formule suivante :

$$U_{exp} (\%) = K \times \sqrt{(u_{ech}^2 + u_{LOD}^2 + u_{rep}^2 + u_{cal}^2 + u_{jus}^2)} \times 100$$

Pour la plupart des HAPs, U_{exp} varie entre 17,3 et 31,7 %, seul le Nap et ses dérivés méthylés présentaient des incertitudes plus élevées, qui pourraient être dues à leur volatilité.

2.8 Extraction en phase solide

2.8.1 Protocole d'extraction

Durant l'optimisation des paramètres de l'extraction des HAPs dans l'eau, une eau de source minérale libanaise de haute qualité a été utilisée, et dans laquelle les quantités de HAPs sont considérées négligeables. Des échantillons de 500 mL d'eau, préalablement filtrés sous vide en utilisant des filtres de type Whatman GF/F (0,7 µm), sont dopés avec 100 µL des solutions de travail des HAPs natifs et de HAPs deutérés préparées dans l'éthanol à 1 mg.L⁻¹. Les échantillons sont ensuite percolés sur des cartouches C18 de type Chromabond, préalablement conditionnées et activées par 3 mL de méthanol et 3x2 mL d'eau successivement, avec un débit de 5 à 10 mL.min⁻¹. Après la percolation du volume total de l'eau, et le séchage des cartouches sous vide pendant une demi-heure, les HAPs sont élués avec le DCM. Le volume du solvant est ensuite concentré sous flux d'azote à 35 °C jusqu'à obtenir un volume proche de 100 µL de l'extrait au fond du vial qui sont ensuite transférés dans les vials de GC/MS à l'aide de DCM et sur lesquelles on ajoute 50 µL de la solution des trois étalons d'injection à 1 mg.L⁻¹ préparée dans le DCM. Dans les paragraphes suivants, l'effet de l'utilisation d'un modificateur organique de la matrice, de l'utilisation de l'acétone pour l'éluion et du volume de DCM vont être étudiés.

2.8.2 Choix du modificateur organique

L'ajout d'un modificateur organique à la matrice d'eau augmente la solubilité des HAPs dans le mélange eau/solvant organique et par suite fait diminuer la possibilité de leur adsorption sur les parois des récipients utilisés durant l'extraction. L'USEPA recommande plusieurs modificateurs

dans sa méthode 3535 A, tels que l'acétate d'éthyle, l'ACN, le MeOH, l'ACE et l'isopropanol. Dans la littérature, le MeOH et l'isopropanol étaient fréquemment utilisés.

Sibiya et al. (2012) ont constaté que l'utilisation du MeOH à 10 % du volume de la matrice était plus efficace que l'ACN et l'isopropanol. Les rendements d'extraction variaient entre 81 et 135 % pour les HAPs étudiés. Lima Bispo et al. (2011) et Martinez et al. (2004) ont aussi utilisé le MeOH à 5 et 10 % respectivement. En outre, le pourcentage du solvant organique à ajouter est critique, il ne doit pas être très élevé afin d'avoir un volume de percolation suffisant pour une bonne extraction des HAPs légers.

L'effet de deux solvants utilisés comme modificateur organique va être étudié. Pour réaliser ce but, 25 mL de l'isopropanol ou du MeOH ont été introduits dans les bouteilles d'extraction, puis l'eau est ajoutée jusqu'à atteindre un volume total de 500 mL, les échantillons sont ensuite dopés par le mélange des HAPs à $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$. Le protocole d'extraction est par suite démarré. Les résultats en termes de rendements d'extraction sont présentés dans la Figure 2.6.

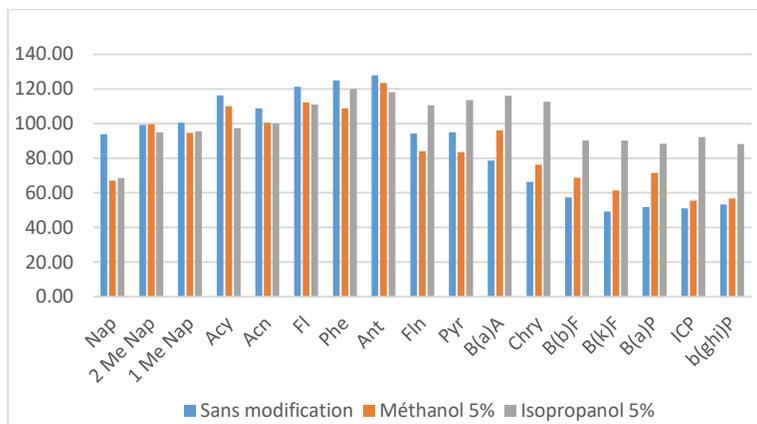


Figure 2.6: Effet de la modification de la matrice par ajout d'éthanol ou d'isopropanol.

Comme montre la Figure 2.6, l'effet de la modification de la matrice d'eau était plus observable pour les HAPs les plus lourds. En plus, l'isopropanol ajouté à 5 % était plus efficace que le méthanol. Pour le B(ghi)P et l'ICP, par exemple, l'effet de méthanol n'était pas bien remarquable, tandis que la modification par l'isopropanol a conduit à des rendements de 88,1 et 92,2 % respectivement. En plus, une augmentation importante des rendements de Fln, Pyr, B(a)A, Chry, B(b)F, B(k)F et de B(a)P a été observée. Alors, la modification à 5 % du volume par l'isopropanol a bien amélioré les rendements d'extraction des HAPs lourds. En outre, la modification par le méthanol pourrait être efficace si elle a été réalisée à une proportion plus élevée.

2.8.3 Effet de l'acétone

Plusieurs études rapportent l'utilisation d'un solvant polaire tel l'ACE ou l'ACN, précédant le solvant apolaire choisi, pour une meilleure élution des HAPs à partir des cartouches de SPE et

plus précisément les HAPs de masse molaire élevée. Y. Zhang et al. (2016) ont lié cet effet au pouvoir de l'ACE, comme un solvant apolaire, de tremper l'adsorbant des cartouches SPE et de briser ses interactions avec les HAPs. Par suite, le passage de solvant apolaire permet l'élution complète des HAPs.

Généralement, le volume de l'ACE est faible proportionnellement au volume de solvant apolaire. Lima Bispo et al. (2011) ont utilisé 5 mL de l'ACE avant l'utilisation d'un volume de 30 mL de l'HEX afin d'éluer les HAPs à partir des cartouches en C18. Les rendements obtenus pour 2 niveaux de dopage varient entre 30,9 % pour le Nap et 119,1 % pour le chry. De même, Y. Zhang et al. (2016) ont utilisé 3 mL de l'ACE et 12 mL de DCM comme des solvants d'élution sur des cartouches de C18. Les rendements d'extraction varient entre 44,8 % pour le Nap et 113,1 % pour le Phe à un faible niveau de dopage.

Afin d'étudier l'effet de l'ACE, on utilise 3 mL de l'ACE puis 9 mL de DCM pour l'élution. Les rendements d'extraction ainsi que les RSD obtenus à partir des duplicats des échantillons dopés par le mélange des HAPs sont présentés dans la Figure 2.7.

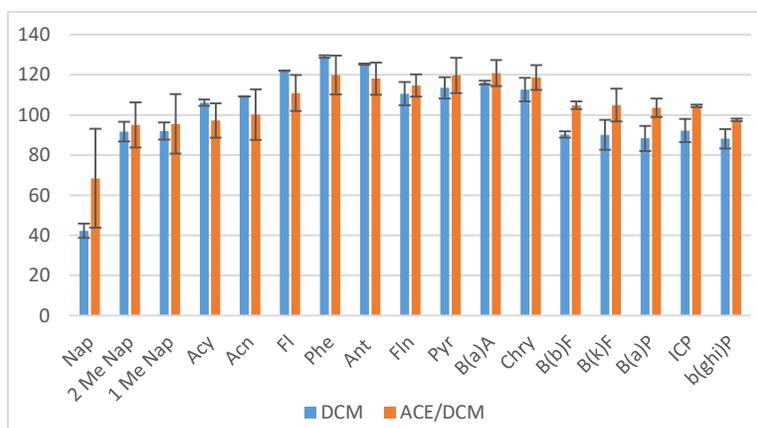


Figure 2.7: Effet de l'utilisation de l'acétone avec le solvant organique d'élution pour l'élution des HAPs.

L'utilisation de l'ACE n'a pas un effet positif remarquable sur les HAPs légers tandis qu'elle était plus efficace pour les HAPs les plus lourds : B(b)F, B(k)F, B(a)P, ICP et B(ghi)P. Les rendements d'extraction des HAPs étaient plus grands que 95 % pour la plupart des HAPs, sauf pour le Nap le rendement était de 68.4 %.

2.8.4 Volume de DCM

Trois différents volumes de DCM ont été testés pour l'élution des HAPs à partir des cartouches de SPE : 3, 5 et 9 mL. Les rendements d'extraction sont présentés dans la Figure 2.8. L'effet du volume de DCM était plus observable pour les HAPs légers tels que : 2 Me Nap, 1 Me Nap, Acy, Acn, Fl, Phe, Ant et Fln. De façon que l'augmentation du volume de DCM de 3 à 9 mL entraîne

une diminution progressive des rendements d'extraction de ces HAPs. Cette diminution peut être due à l'allongement de l'étape d'évaporation sous flux d'azote en utilisant des volumes plus élevés de DCM et par suite une augmentation de la perte des HAPs légers. En plus, les RSD d'analyse étaient inférieurs à 5,5 % en utilisant 3 mL de DCM. Alors, 3 mL de l'ACE suivis par 3 mL de DCM sont utilisées pour l'élution des HAPs.

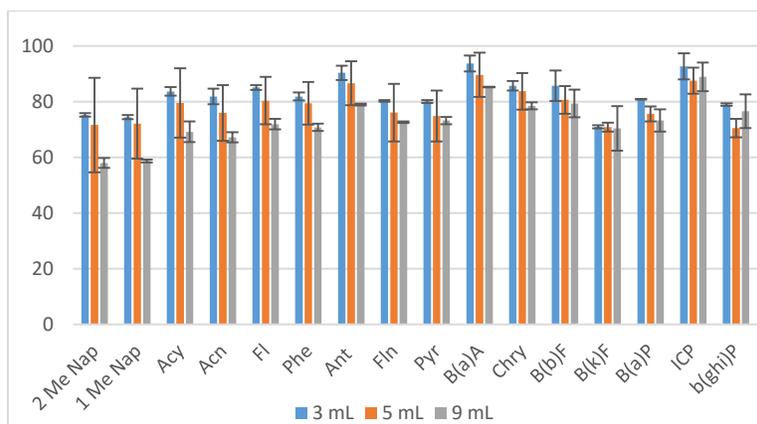


Figure 2.8: Choix du volume de DCM utilisé pour l'élution des HAPs.

2.8.5 Validation de la méthode

La méthode optimisée utilise alors l'isopropanol comme un modificateur organique à 5 % du volume total des échantillons (500 mL). L'élution est réalisée en utilisant 3 mL de l'ACE et 3 mL de DCM. Pour évaluer la pertinence de la méthode pour l'analyse des échantillons réels, la courbe d'étalonnage, les LODs, les LOQs, les taux de récupération, la répétabilité et la reproductibilité ont tous été définis en dopant l'eau par le mélange des 17 HAP natifs. Les résultats obtenus pour les différents paramètres étudiés sont présentés dans le Tableau 2.5.

Les LODs et les LOQs de la méthode ont été calculés respectivement comme 3 fois et 10 fois la déviation standard de l'analyse de 5 échantillons dopés à 2 ng.L⁻¹. Les LODs varient entre 0,13 et 0,67 ng.L⁻¹ tandis que les LOQs varient entre 0,43 et 2,24 ng.L⁻¹. La courbe d'étalonnage de la méthode a été déterminée en préparant des triplicats des échantillons de sol dopé à cinq niveaux différents: 2, 10, 20, 40 et 60 ng.L⁻¹. Les coefficients de détermination (R²) des courbes d'étalonnage pour tous les HAPs inclus étaient supérieurs à 0,993.

Les taux de récupération, la répétabilité et la reproductibilité ont été déterminés à un niveau de dopage de 10 ng.L⁻¹. Les taux de récupération ont été obtenus à partir de 6 réplicas des échantillons et ils étaient supérieurs à 75 % pour la plupart des HAPs, à l'exception de Nap qui a un rendement de 62 %, qui est une valeur acceptable prenant en compte sa volatilité. La répétabilité a été calculée comme étant le RSDs des taux de récupération sur quatre répétitions par jour sur 3 jours différents. Les RSDs de répétabilité étaient inférieurs à 11,23 % pour la plupart des HAPs, sauf le Nap et ses dérivés méthylés ont montré des RSDs plus élevés (16,72, 13,19 et

12,26 %). La reproductibilité a été testée par application du protocole sur deux types différents d'eau: l'eau potable déjà utilisée pour les tests précédents et une eau salée. L'eau salée (ou eau de mer artificielle) est préparée suivant la méthode d'Aminot & Chaussepied (1983). En bref, dans 800 mL de l'eau bidistillée, on fait dissoudre, 32 g de NaCl, 14 g de MgSO₄.7H₂O et 0,2 g de NaHCO₃, puis on complète le volume jusqu'à 1 L. Des triplicats d'eau potable dopée, d'eau salée dopée et des blancs pour chacune ont été préparés et extraits. La méthode montre une reproductibilité acceptable avec un RSD maximal de 16,49 % pour le B(k)F.

Tableau 2.5: Les différents paramètres de validation de l'extraction des 17 HAPs par SPE.

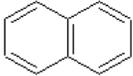
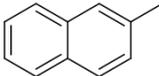
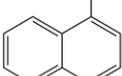
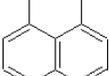
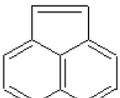
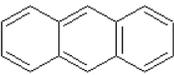
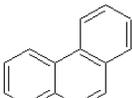
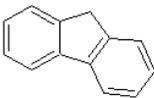
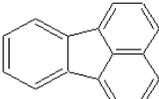
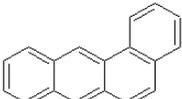
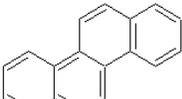
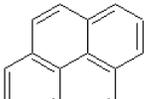
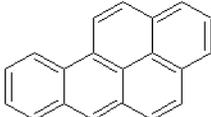
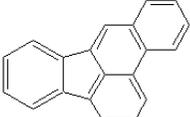
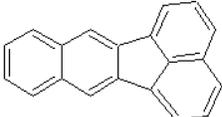
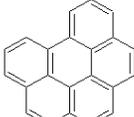
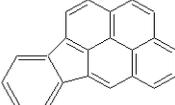
HAP	R ²	LOD (ng.L ⁻¹)	LOQ (ng.L ⁻¹)	R (%)	RSD de répétabilité	RSD de reproductibilité
Nap	0.9888	0.4	1.3	62.2	16.7	3.1
2 Me Nap	0.9945	0.4	1.4	79.3	13.2	15.8
1 Me Nap	0.9955	0.1	0.4	75.4	12.3	15.1
Acy	0.9965	0.5	1.6	107.9	7.9	10.9
Acn	0.9974	0.3	0.9	106.3	5.7	12.6
Fl	0.9979	0.4	1.4	115.4	8.4	10.8
Phe	0.9977	0.6	2.0	134.1	9.1	12.5
Ant	0.9966	0.3	0.9	96.2	9.9	11.4
Fln	0.998	0.5	1.6	104.2	6.9	7.3
Pyr	0.9971	0.4	1.5	101.9	8.5	7.3
B(a)A	0.9979	0.6	2.0	110.5	10.6	8.3
Chry	0.9974	0.4	1.4	89.8	8.9	6.9
B(b)F	0.9968	0.4	1.5	96.3	9.4	13.4
B(k)F	0.9989	0.4	1.3	80.8	9.9	16.5
B(a)P	0.9954	0.3	1.2	87.3	8.9	11.2
ICP	0.9956	0.7	2.2	106.5	11.2	15.2
b(ghi)P	0.9934	0.4	1.4	88.3	7.9	15.6

2.9 Références

- Aminot, A., & Chaussepied, M. (1983). *Manuel des analyses chimiques en milieu marin*. Centre national pour l'exploitation des océans. (B. CNEXO, Ed.). France.
- Banjoo, D. R., & Nelson, P. K. (2005). Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *Journal of Chromatography A*, 1066, 9–18. <http://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.01.033>
- Borecka, M., Białk-Bielińska, A., Siedlewicz, G., Kornowska, K., Kumirska, J., Stepnowski, P., & Pazdro, K. (2013). A new approach for the estimation of expanded uncertainty of results of an analytical method developed for determining antibiotics in seawater using solid-phase extraction disks and liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry technique. *Journal of Chromatography A*, 1304, 138–146. <http://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.07.018>
- Lima Bispo, J. R., Navickiene, S., & Dórea, H. S. (2011). Method Validation for SPE Applied to Determination of PAH in Petroliferous Industry Effluent Water. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2, 971–978. <http://doi.org/10.4236/ajac.2011.28113>
- Martinez, E., Gros, M., Lacorte, S., & Barceló, D. (2004). Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels. *Journal of Chromatography A*, 1047, 181–188. <http://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.07.003>
- Orecchio, S. (2010). Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil of a Natural Reserve (Isola delle Femmine) (Italy) located in front of a plant for the production of cement. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 358–368. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.088>
- Sibiya, P., Potgieter, M., Cukrowska, E., Jönsson, J. ., & Chimuka, L. (2012). Development and Application of Solid Phase Extraction Method for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Samples in Johannesburg Area, South Africa. *South African Journal Chemistry*, 65, 206–213. <http://doi.org/10.1007/s10661-012-2965-6>
- Yamada, T. M., Souza, D. A., Morais, C. R., & Mozeto, A. A. (2009). Validation of a Method for the Analysis of PAHs in Bulk Lake Sediments Using GC – MS. *Journal of Chromatographic Science*, 47, 794–799.
- Zhang, Y., Xiao, Z., Lv, S., Du, Z., & Liu, X. (2016). Simultaneous determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in reclaimed water using solid-phase extraction followed by ultra-performance convergence chromatography with photodiode array detection. *Journal of Separation Science*, 39, 993–999. <http://doi.org/10.1002/jssc.201500823>

2.10 Annexes 2

Annexe 2.1: Propriétés physico-chimiques des 17 HAPs étudiés.

HAP	Naphtalène	2-Méthylnaphtalène	1-Méthylnaphtalène	Acénaphène
Structure				
Masse moléculaire ^A	128,17	142,2	142,2	154,21
Solubilité ^B	31	24,6	25	3,9
Pression de vapeur ^C	0,085	0,055	0,067	2,2.10 ⁻³
Log k _{o/w}	3,3	3,86	3,87	3,92
HAP	Acénaphylène	Anthracène	Phénanthrène	Fluorène
Structure				
Masse moléculaire	152,2	178,23	178,23	166,22
Solubilité	3,93	4,34.10 ⁻² (24°C)	1,1	1,69
Pression de vapeur	4,8.10 ⁻³	6,56.10 ⁻⁶	1,21.10 ⁻⁴	6.10 ⁻⁴
Log k _{o/w}	3,93	4,45	4,46	4,18
HAP	Fluoranthène	Benz[a]anthracène	Chrysène	Pyrène
Structure				
Masse moléculaire	202,26	228,29	228,29	202,26
Solubilité	0,2 - 0,26	9,4.10 ⁻³	0,002	0,135
Pression de vapeur	9,22.10 ⁻⁶	2,1.10 ⁻⁷	6,23.10 ⁻⁹	4,5.10 ⁻⁶
Log k _{o/w}	5,16	5,76	5,73	4,88
HAP	Benzo[a]pyrène	Benzo[b]fluoranthène	Benzo[k]fluoranthène	Benzo[g,h,i]perylène
Structure				
Masse moléculaire	252,32	252,32	252,32	276,34
Solubilité	1,62.10 ⁻³	1,5.10 ⁻³ *	8.10 ⁻⁴	2,6.10 ⁻⁴
Pression de vapeur	5,49.10 ⁻⁹	5.10 ⁻⁷ (20°C)	9,65.10 ⁻¹⁰	1.10 ⁻¹⁰
Log k _{o/w}	6,13	5,78	6,11	6,63
HAP	Indeno[1,2,3-cd]pyrène			
Structure				
Masse moléculaire	276,34			
Solubilité	1,9.10 ⁻⁴			
Pression de vapeur	1,25.10 ⁻¹⁰			
Log k _{o/w}	6,7			

Données obtenues à partir de <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; A: Masse moléculaire en g.mol⁻¹; B: Solubilité dans l'eau à 25°C en mg.L⁻¹; C: Pression de vapeur à 25°C en mm Hg; *: la température n'a pas été spécifiée.

Annexe 2.2: Les différents paramètres instrumentaux de l'analyse des HAPs sur GC/MS.

Groupe	Temps de début (min)	HAP	Rt (min)	Ions (m/z)
1	8	Naphtalène-d8, (Nap d8)	8.6	136.2 - 134.2 - 137.1
		Naphtalène, (Nap)	8.627	128.1 - 127.1 - 129.1
2	9.1	2-Méthylnaphtalène, (2 Me Nap)	9.736	142.1 - 141.1 - 143.2
		1-Méthylnaphtalène, (1 Me Nap)	9.886	142.1 - 141.1 - 143.1
3	10.1	Biphenyl d10	10.46	164.2 - 162.2 - 165.2
4	10.79	Acénaphthylène, (Acy)	11.153	152.1 - 153.1 - 151.1
		Acénaphthène, (Acn)	11.435	153.1 - 154.1 - 152.1
5	11.8	Fluorène, (Fl)	12.274	166.1 - 165.1 - 163.1
6	13.0	Phénanthrène-d10, (Phe d10)	13.976	188.2 - 184.2 - 182.2
		Phénanthrene, (Phe)	14.019	178.1 - 176.1 - 179.1
		Anthracène, (Ant d10)	14.104	188.2 - 184.2 - 182.2
		Anthracène, (Ant)	14.147	178.1 - 176.1 - 179.1
7	15.5	Fluoranthène, (Fln d10)	17.526	212.2 - 208.2 - 213.2
		Fluoranthène, (Fln)	17.578	202.2 - 200.1 - 203.1
		Pyrène, (Pyr)	18.359	202.2 - 200.1 - 203.1
8	21.0	Benzo[a]anthracène, (B[a]A)	23.307	228.2 - 226.2 - 229.2
		Chrysène, (chry)	23.455	228.2 - 226.2 - 229.2
		Chrysène-d12, (Chry d12)	23.342	240.2 - 236.2
9	26.0	Benzo[b]fluoranthène, (B[b]F)	27.756	252.2 - 250.2 - 253.2
		Benzo[k]fluoranthène, (B[k]F)	27.87	252.2 - 250.2 - 253.2
10	28.2	Benzo[a]Pyrène, (B[a]P)	28.97	252.2 - 250.2 - 253.2
		Pérylène-d12, (Peryd12)	29.199	264.3 - 260.2 - 265.3
11	31.2	Indeno[1,2,3-cd]pyrène, (ICP)	33.363	276.1 - 274.2 - 277.2
		Benzo[ghi]pérylène, (b[ghi]P)	34.515	276.2 - 274.1 - 277.2

3 Chapitre 3: les niveaux et la toxicité des HAPs dans les sols Libanais

3.1 Le résumé de la première publication

Dans ce chapitre, une évaluation globale de la contamination des sols Libanais par les HAPs est présentée. Dix-sept HAPs sont alors monitorés dans 100 échantillons de sol prélevés dans 6 gouvernorats Libanais. Les résultats sont présentés sous forme d'un article, publié dans « Chemosphere ». Cet article présente la première étude de son genre au Liban qui révèle l'effet des activités de la population Libanaise sur la libération de HAPs dans l'environnement et par suite sur la toxicité des sols. Pour ce travail, la méthode d'extraction UAE, déjà développée dans le chapitre précédent, suivie par un analyse sur GC-MS ont été utilisé. En outre, nous présentons une étude quantitative sur l'effet de différentes activités anthropogéniques telles que l'industrie, l'urbanisation, le trafic et l'agriculture sur les niveaux de toxicité du sol libanais.

La concentration totale de 17 HAPs varie entre 33,5 et 4062,9 ng.g⁻¹. La concentration totale la plus élevée se trouve dans la vallée de la Bekaa; le site est fortement affecté par l'activité industrielle et reçoit les effluents d'une usine industrielle. 15 sur 17 HAPs ont été détectés dans plus de 76 % des échantillons de sol, ce qui suggère que le sol agit comme un bon indicateur de contamination environnementale par les HAPs et supporte leur caractère omniprésent. Les HAPs les plus fréquemment détectés étaient: Phe, Fln, Pyr, B(a)A, Chry et B(b)F. La plupart des HAPs légers (Acn, Acy, Nap, 2 Me Nap, 2 Me Nap et Fl) étaient principalement regroupés au-dessus du premier axe du biplot de l'analyse en composantes principales (PCA) et bien corrélés entre eux. Les HAPs lourds (ICP, B(ghi)P, Pyr, Fln, B(a)A, B(a)P, B(b)F et B(b)F) ont montré une corrélation les uns avec les autres et ont été assemblés en dessous du premier axe. Cette corrélation est probablement due au fait que les HAPs légers et lourds proviennent de deux sources différentes.

Les échantillons de sol ont été classés en fonction de l'utilisation du sol. En bref, 38 échantillons ont été affectés par le trafic, 26 par les activités urbaines et 16 par les activités industrielles. En parallèle, 20 échantillons ont été obtenus à partir de champs agricoles. Les sols industriels ont été affectés par des activités telles que la production d'électricité, la fabrication de ciment, de peinture et de matériaux de construction. Une diminution significative des concentrations totales des HAPs a été obtenue dans l'ordre suivant: Industriel, urbain, trafic et agricole. La concentration moyenne totale de HAPs dans les zones industrielles est 4 fois plus élevée que dans les sols urbains (la catégorie immédiatement supérieure) et est 10 fois plus élevée que dans les sols agricoles (la catégorie la plus basse). La proportion relative de congénères de HAPs dans le sol suit essentiellement le même model, quelles que soient les catégories d'utilisation des terres, avec une prédominance des HAPs avec 4, 5 et 6 cycles. La teneur en HAPs légers était relativement plus élevée dans les sols industriels, ils constituaient 31 % de la contamination totale des HAPs, tandis qu'ils constituaient 19, 18 et 21 % de la charge totale dans les sols

agricoles, urbains et de trafic, respectivement. La plus grande quantité de HAPs légers dans les sols industriels et les sols de transport est probablement liée aux émissions continues et diversifiées dans ces sites.

La toxicité associée aux HAPs a été évaluée, pour tous les échantillons, en termes de valeurs de TEQ se référant au B(a)P, dont le principe a été déjà présenté dans le paragraphe 1.1.4.4.1. Les valeurs de BaP_{eq} varient entre 0,93 et 332,4 ng.g⁻¹. Aucun des échantillons de sol ne présentait de concentrations supérieures à 600 ng.g⁻¹, considérée comme la valeur sans danger de B(a)P_{eq} par le « Canadian soil quality guideline » pour les HAPs parents pour la protection de l'environnement et de la santé humaine. L'analyse de variance (ANOVA) suivies du test de Tukey pour la différence significative (HSD) ont été appliquées pour comparer la quantité totale de 17 HAPs et les niveaux de toxicité dans différents types de sol inclus dans cette étude. Le test de Tukey montre que les sols urbains ont tendance à être plus toxiques que les sols du trafic et les sols agricoles, mais similaires aux sols industriels, même si les trois premiers types ne présentent pas une différence significative pour les concentrations totales de HAPs. Cela suggère qu'en termes de types de congénères, les activités industrielles et urbaines génèreraient des composants plus toxiques que les activités agricoles et le transport. Au contraire, seuls les sols industriels seraient plus cancérigènes que les trois autres types présentant des TEQ_{carc} et TEQ_{B(a)P} nettement supérieurs. Cela pourrait être dû à la contribution importante de B(ghi)P à la contamination totale des sols urbains, qui n'est pas un congénère cancérigène mais présente un TEF relativement élevé. Enfin et pour conclure sur l'impact des activités anthropogéniques sur la toxicité des sols Libanais, nous avons calculé les rapports des valeurs moyennes de BaP_{eq} pour chaque type de sol par rapport à celle de sol rural. Les valeurs de BaP_{eq} dans les sols industriels et urbains étaient respectivement 777 et 256 fois supérieures à celles des sols ruraux.

3.2 Impact of Lebanese practices in industry, agriculture and urbanization on soil toxicity. Evaluation of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) levels in soil.

Banan Soukarieh^{a,b}, Khaled El Hawari^a, Mohamad El Hussein^c, Helene Budzinski^b, Farouk Jaber^{a,c*}

^a Laboratory for Analysis of Organic Compound (LAOC), Lebanese Atomic Energy Commission (LAEC), CNRSL, Beirut , Lebanon

^b UMR 5805 EPOC, LPTC Research Group, CNRS , 33405 Talence, France.

^c Analysis of Organic Compounds Laboratory (LACO), Faculty of Sciences, Doctoral School of Science and Technology, Lebanese University, Hadath, Beirut, Lebanon

Banan.Soukarieh@gmail.com; Khaled.hawari@cncs.edu.lb;
mohammad_alhousseini@hotmail.com; Helene.budzinski@u-bordeaux.fr; farouk-jaber@ul.edu.lb

* Corresponding author: Farouk Jaber

Email: farouk-jaber@ul.edu.lb, Tel: +961 5 460 313, ext: 326

B. P. 11-8281, Riad El Solh 1107 2260 Beirut – Lebanon

Banan Soukarieh, Khaled El Hawari, Mohamad El Hussein, Helene Budzinski, Farouk Jaber. 2018. Impact of Lebanese practices in industry, agriculture and urbanization on soil toxicity. Evaluation of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) levels in soil. Chemosphere, 210, 85-92
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.178>

3.2.1 Abstract

This study was carried out in order to investigate the toxicity on Lebanese soil and to show the impact of the anthropogenic activities, industrialization and urbanization, on the release of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Lebanese soils. Hundred soil samples of different land use were screened for 17 PAHs using a UAE/GC-MS method. Detection frequency varied between 76 and 100% for most of the PAHs, where the Σ PAHs ranged from 33.5 to 4062.9 ng.g⁻¹. Moreover, BaP_{eq} values varied between 0.93 and 332.4 ng.g⁻¹. BaP_{eq} values in industrial and urban soils were 777 and 256 times higher than those in rural soil, respectively. None of the soil samples showed concentrations above the safe BaP_{eq} value of 600 ng.g⁻¹. Significant decrease in concentration levels of Σ PAHs was obtained in the following order: Industrial, urban, traffic and agricultural. Furthermore, the relative high contribution of Chrysene, Benzo(a)Anthracene and Benzo(k)Fluoranthene in agricultural soils indicates that open burning remains an adopted way in Lebanon for disposal of agricultural residues, while the predominance of Benzo(ghi)Perylene and Benzo(b)Fluoranthene in industrial soils suggests the broad use of diesel powered engines in the Lebanese industrial sector. The ratios of Low Molecular Weight/High Molecular Weight and fluoranthene/fluoranthene+pyrene (Fl_n/Fl_n+Pyr) showed that PAHs in soil samples are mainly pyrogenic and created during combustion of petrol, coal, wood and other biomasses.

Keywords: Soil toxicity, Lebanese soil, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, BaP_{eq}, Gas Chromatography-Mass Spectrometry.

3.2.2 Introduction

In the last few years, Lebanon had experienced a real demographic crisis. The population increased by 37% since 2011 according to the Government of Lebanon (UNDP, 2016). This population growth had efficiently increased the energy needs and consequently the discharge of solid waste and organic pollutants into the environment. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are a group of organic pollutants which is strongly related to anthropogenic activities such as residence, transport and industry (Yang et al., 2014). The massive and continuous study of these compounds is due mainly to their hazardous health effects and widespread occurrence in environmental compartments.

Several studies proved the occurrence of PAHs in atmosphere, soil, water and sediments. The total concentration of PAHs ranges from few ng to few μg per gram of soil (Bortey-Sam et al., 2014; Kwon & Choi, 2014; Maisto et al., 2006; Wang et al., 2015), and sediments (Cardellicchio et al., 2007; Li et al., 2014; Lu et al., 2013), or per Liter of water (Sarria-villa et al., 2016; Tiwari et al., 2017) and it reaches few hundreds of ng in cubic meter of air (Arey & Atkinson, 2003).

In Lebanon, PAHs were evaluated in different environmental matrices but not in soil. The total concentration of the 16 priority PAHs ranges from 1.22 to 731.93 ng.g^{-1} in 39 sediments samples obtained from 4 different coastal cities (Tripoli, Jounieh, Dora, and Tyre) (Manneh et al., 2016). Merhaby et al. (2015) reported, as well, the presence of PAHs in sediments collected from 15 sites in Tripoli harbor; their total concentration varied between 243 and 2965 ng.g^{-1} . PAHs were also determined in groundwater and rainwater from Lebanon (Kouzayha, 2011). The total concentration of the 16 priority PAHs were 36.85, 52.36 and 63.34 ng.L^{-1} in groundwater from South Lebanon, North Lebanon and Bekaa, respectively. Kouzayha (2011) also revealed the presence of PAHs in rainwater samples collected in Beirut (Lebanese capital) from December 2010 to March 2011. The total amount of PAHs in precipitation varied between 180.7 and 644.5 ng.L^{-1} . Another study reported that the total concentration of the 16 priority PAHs in air from residence close to waste burning locations averaged at $55 \pm 19 \text{ ng.m}^{-3}$ during burning period, compared to a concentration of 24.1 ng.m^{-3} after a rainy period without waste burning activities (Baalbaki et al., 2016). The last two studies suggest the wet deposition of atmospheric PAHs on soil where they can be accumulated or redistributed.

After deposition on surface soils, PAHs may further accumulate in vegetables and other biota and then be transferred to humans via food chains (Bortey-Sam et al., 2014; Kim et al., 2013), or they tend to strongly sorb on soil, where they persist for a long period of time (Hussain & Hoque, 2015). Soil is considered a major reservoir of PAHs regarding their hydrophobic characteristics. Their behavior in soil is essentially related to their physic-chemical properties. Ahangar, 2010 reported that Low Molecular Weight (LMW) PAHs (2 and 3 rings) are more easily volatilized, leached or degraded than PAHs with High Molecular Weight (HMW) (4, 5 and 6 rings). Some

studies reported that 90% of the total load of PAHs accumulate in surface soils (Banger et al., 2010; Orecchio, 2010). Most of the combustion-derived PAHs are found in the upper soil layer, therefore, human exposure to PAHs from the soil has been reported to be higher than that from air and water (Hussain & Hoque, 2015). Therefore, soil is a good indicator of long term environmental contamination with PAHs, and its monitoring is essential within screening programs.

PAHs have attracted increasing attention due to their adverse effects on the global environment and human health. Short-term effects of PAHs, occurring after exposure to high levels of pollutant mixtures containing PAHs, include eye irritation, nausea, vomiting, diarrhea, etc. Mixtures of PAHs are also known to cause skin irritation and inflammation (Kim et al., 2013). Moreover, PAHs are of important concern due to their carcinogenic and mutagenic potencies (Bortey-Sam et al., 2014; Neira et al., 2017; Wang et al., 2015; Y. Wang et al., 2012). According to the U.S. Environmental Protection Agency, seven PAH compounds have been classified as probable human carcinogens: benz(a)anthracene, benzo(a)pyrene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, chrysene, dibenz(ah)anthracene, and indeno(1,2,3-cd)pyrene (Kim et al., 2013). Workers exposed to mixtures of PAHs showed increased risk of skin, lung, bladder, and gastrointestinal cancers (Kim et al., 2013). Furthermore, Bonner et al. (2005) suggested an association between exposure to high concentration of PAHs at birth and an increased risk of breast cancer in postmenopausal women. Many approaches were developed to assess the toxicity of mixtures of PAHs occurring in soil and other environmental matrices. The Toxic Equivalent Quotient (TEQ) is one of these approaches which evaluates the mixture toxicity relatively to a reference compound: the B(a)P (Bortey-Sam et al., 2014; Ning et al., 2014). The reference compound is assigned a Toxic Equivalent Factor (TEF) of 1. Other PAHs are assigned TEFs that are often order of magnitude (0.1 or 0.01), describing their toxicity potencies relatively to B(a)P. So that, the concentration of each PAH is measured and multiplied by its TEF value, and the results are then summed to evaluate the toxicity of the detected PAHs contamination (Bortey-Sam et al., 2014; Ning et al., 2014; Wang et al., 2013).

The importance of this study lies in being the first of its kind in Lebanon to reveal the effect of Lebanese population activities on soil toxicity and the release of PAHs in the environment. In this paper, we present a quantitative investigation on the effect of different anthropogenic activities such as industry, urbanization, traffic and agriculture on Lebanese soil toxicity levels. PAHs-associated toxicity was assessed in terms of TEQ values referring to B(a)P in 100 soil samples collected from 6 Lebanese Governorates. Principal Components analysis (PCA) and analysis of variance (ANOVA) followed by post hoc Tukey's test for Honest Significant Difference (HSD) were applied to investigate PAHs content in soil samples and compare the total amount of 17 PAHs and toxicity levels in different soil type included in this study, respectively. Moreover, the distribution of the most HMW PAHs in soil was used to figure out the common Lebanese practices

in industry, urban areas, agriculture and traffic. For this work, a simple, time and solvent saving Ultrasound Assisted Extraction (UAE) followed by Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS) method was developed and validated for the extraction and analysis of the selected PAHs.

3.2.3 Materials and methods

3.2.3.1 Sample collection

Hundred soil samples were collected during a period from January to February of 2017, from all the Lebanese governorates: Beirut, Bekaa, Mount Lebanon, North Lebanon, Nabatiyeh and South Lebanon. Briefly, 38 samples were affected by traffic, 26 by urban activities and 16 by industrial activities. In parallel, 20 samples were obtained from agricultural fields. Industrial soils were affected by activities such as power production, cement, paint and building materials manufacturing. A detailed map of the 100 sampling sites is presented in Figure S.3.1.

From every site, five surface soil subsamples (0-10 cm depth) were collected to reach a total sample mass of almost 500 g (Peng et al., 2012). Samples were transferred into aluminum foil boxes, and then transported into a dark refrigerated box to the laboratory. In the laboratory, the soil was dried in an oven at 40 °C (Yamada et al., 2009), cleaned from twigs and stones, and then ground in an agate mortar in order to obtain a fraction < 0.6 mm. The final samples were stored in aluminium foils at -20 °C until further analysis.

3.2.3.2 Chemicals and solvents

Seventeen native PAHs including naphthalene (Nap), acenaphthene (Acn), acenaphthylene (Acy), fluorene (Fl), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Fln), pyrene (Pyr), benzo(a)anthracene B(a)A, chrysene (Chry), benzo(b)fluoranthene B(b)F, benzo(k)fluoranthene B(k)F, benzo(a)pyrene B(a)P, indeno(1,2,3,cd)pyrene (ICP), and benzo(g,h,i)perylene B(ghi)P and 2 additional, 2-Methylnaphthalene (2 Me Nap) and 1-Methylnaphthalene (1 Me Nap) were all obtained in solid state from Supelco (Bellefonte, PA). Surrogate standards, naphthalene d8 (Nap-d8), phenanthrene d10 (Phe-d10), pyrene d10 (Pyr-d10), and chrysene d12 (Chry-d12), used for PAHs quantification during monitoring, were also purchased from Supelco (Bellefonte, PA). Three other deuterated compounds, biphenyl d10, fluoranthene d10, perylene d12, also obtained from Supelco (Bellefonte, PA), were used as internal standard (IS) and added at the end of the extraction protocol for quantification during optimization and validation of the extraction method.

All solvents used throughout this work were of chromatographic grade. Dichloromethane (DCM), Acetonitrile (ACN), Hexane (HEX), Isopropanol and Isooctane were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO). Acetone (ACE) was obtained from VWR International BVBA (Leuven, Belgium). All solvents were of purity higher than 99.5 %. Anhydrous magnesium sulfate (MgSO₄) was obtained from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO), to eliminate humidity of soil samples.

3.2.3.3 Sample analysis

Soil samples were extracted in an ultrasonic bath (Model 3510E-MTH) purchased from Branson, Mexico. Two grams of the prepared soil were weighed into a clear glass vial of 24 mL with PTFE caps. The samples were spiked with surrogate standard mixture at 50 ng.g⁻¹ using 100 µL of 1 mg.L⁻¹ solution. After one hour of equilibration, samples were mixed with one gram of anhydrous MgSO₄, then 2 mL of isopropanol were added and the mixture was vortexed for 30 s. Following that, 8 mL of DCM were added; the samples were vortexed for 30 s, and then sonicated for 30 min. After sonication, the vials were centrifuged for 10 min at 3000 rpm. The solvent was then recuperated in glass vials and 4 additional mL of DCM were added to the soil sample in order to repeat the extraction. Once the second cycle of extraction is done, 0.5 mL of the total volume of the extract is transferred to GC vials, where 20 ng of the internal standard mixture were added for further injection.

For each batch of 15 samples, spiked reagents blanks (surrogate standards spiked into solvent) and a matrix spike (surrogate standards and 17 PAHs spiked into uncontaminated soil at 100 ng.g⁻¹) were analyzed for quality control. Average recoveries of surrogate standards were 91.9 ± 11.2 % for Nap-d8, 95.5 ± 9.5 % for Phe-d10, 96.7 ± 10.9 % Pyr-d10 and 70.9 ± 10.4 % for Chry-d12. Average recoveries of the 17 PAHs ranged from 79.7 to 104.2 %.

3.2.3.4 Instrumentation

PAHs were separated, identified and quantified using a GC/MS system. For this purpose, an Agilent 6890N GC coupled to an Agilent 5973N mass spectrometer were used. One microliter of the samples was injected on the top of a Rtx-5MS capillary column, obtained from Restek Corporation, USA (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) in splitless mode at 280 °C. The column temperature was initially held at 40 °C for 2 minutes. This temperature was then increased to 200°C at a rate of 15°C/min, held for 2 minutes, then raised to 280°C at 5 °C/min and held at the final temperature for 5 minutes. High purity helium (99.9995 %) was used as a carrier gas at a constant flow of 1.5 mL.min⁻¹. The total analysis time was 35.68 min. MS detector was operated in electronic impact mode (EI) set at 70 eV electron energy with an ion source temperature at 230 °C. Selective ion monitoring mode (SIM) mode was used. Identification was based on the retention time of the quantitative ion for each analyte and the relative response of mainly two other qualitative ions. The specified ions for native PAHs and deuterated standards as well as their retention times are presented in Table S.3.1 in the supplementary material. The resulting chromatogram of the investigated PAHs is showed in Figure S.3.2 in the supplementary material.

3.2.3.5 Optimization of the UAE method

Optimization experiments were conducted to investigate the effect of the extraction solvent, the extraction volume, the solvent fractionation, the extraction time and the effect of water and isopropanol. Triplicates of 2.00 g of soil samples were spiked at 150 ng.g⁻¹ of the 17 native and 4 deuterated PAHs mixtures for the optimization study. The obtained extraction recoveries for all

the optimized parameters are shown in Figure S.3.3 in the supplementary material. Better recoveries were obtained for the most of the studied PAHs (98.7 % and 126.5 % for NaP and Chr, respectively) using DCM instead of mixtures of solvents (DCM/ACN, DCM/ACE and HEX/ACE all at 1:1, v/v). Results showed also that 8 mL of DCM were not suitable to extract PAHs from 2 g of soil because recoveries increased significantly using 12 mL of DCM. Increasing the volume of DCM from 12 to 20 mL didn't have a noticeable effect on the extraction efficiency. Consequently, 12 mL of DCM was selected as an extraction volume. Moreover, adding the solvent in two cycles of 8 and 4 mL produced better recoveries for most of the PAHs (14 out of 17). Otherwise, it was found that 12 out of 17 PAHs achieved maximum recoveries at 30 minutes. The extraction for 45 min gave higher recoveries for most of the HMW PAHs, but produced losses for most of LMW PAHs which could be due to extensive exposure to the irradiation that may degrade the contaminants in the sample and reduce the extraction rates of PAHs (Lau et al., 2010). The last optimized parameter was the effect of water and isopropanol. Mixing soil with 2 mL of deionized water before adding the solvent decreased the extraction recoveries of all the PAHs, while mixing samples with 2 mL of isopropanol induced a recovery improvement varying between 6 % and 20 % for 10 of the PAHs.

3.2.3.6 Validation study

After method development, method validation was performed to evaluate the suitability of the method for real samples analysis. The calibration curve, limits of detection (LODs), limits of quantification (LOQs), recoveries, repeatability and reproducibility were all defined and later used to evaluate analysis expanded uncertainty. Validation parameters were obtained by spiking soil with 17 native and 4 deuterated PAHs as shown in Table S.3.2 in the supplementary materials.

The calibration curve of the method was determined by preparing triplicates of soil samples spiked with five different levels: 10, 20, 40, 75 and 100 ng.g⁻¹. The coefficients of determination (R²) of the calibration curves for all the included PAHs were higher than 0.995. LODs and LOQs were estimated as 3 and 10 times the standard deviation of six samples measurements of soil spiked at 10 ng.g⁻¹. As shown in Table S.3.2, LODs and LOQs values for studied PAHs varied from 0.57 ng.g⁻¹ to 1.87 ng.g⁻¹, and from 1.89 and 6.24 ng.g⁻¹, respectively. Recovery, repeatability and reproducibility of the method were evaluated by spiking PAHs in blank soil at two different concentration levels (10 and 20 ng.g⁻¹). The repeatability was calculated as the relative standard deviation (RSD_r) of the recoveries across 12 replicates per day, while the reproducibility was the relative standard deviation (RSD_R) of the recoveries across 12 replicates for two different soil matrices with different levels of organic matter (1.1 and 5.3 %). The total organic matter was evaluated as the percentage of weight loss after combustion of dry aliquots of soil (2 g) at 450 °C for 4 h (Orecchio, 2010). Table S.3.2 showed satisfactory results for PAHs with average recoveries higher than 74 %. Lower recoveries of 64.1 and 65% were obtained only for B(b)F and B(a)P at 20 ng.g⁻¹, respectively. As for LMW PAHs, recoveries were higher than 85 %. This could be due to the

absence of the concentration step during sample preparation. In terms of repeatability (RSDr) and reproducibility (RSDR), results are shown in Table S.3.2. We can observe that RSDr and RSDR were lower than 15.4 % and 14.9 %, respectively.

Finally, uncertainties derived from LOD, repeatability, trueness, weighing and calibration were combined to estimate the analysis expanded uncertainty (U_{exp}) using the method presented by Borecka et al., 2013 modified to meet solid matrix. For most of PAHs, U_{exp} varies between 17.3 and 31.7 %, only Nap and its methyl-substituted showed higher uncertainties which could be due to their stronger volatility character. Therefore, our developed method shows good results regarding recovery and LOQ with an important reduction on time and solvent consumption.

3.2.3.7 Statistical Analysis

Descriptive statistics, one-way analysis of variance (ANOVA) followed by post hoc Tukey's test (confidence level = 0.95) for Honest Significant Difference (HSD) and principal components analysis (PCA) were evaluated using XLSTAT software for Microsoft Excel 2013.

3.2.4 Results and discussions

3.2.4.1 Contamination profile

The monitoring results of 100 soil samples, representing the different Lebanese governorates, are summarized in Table 3.1. The lowest total PAHs concentration is found at 33.5 ng.g⁻¹ in an agricultural soil in Nabatiyeh located far from the urban zone and not affected by industrial or residential activities. However, the highest total concentration is found in Bekaa Valley, 4062.9 ng.g⁻¹. This site is heavily affected by industrial activity and it receives the effluent from an industrial factory. 15 out of 17 PAHs were detected in more than 76 % of soil samples, which suggests that soil act as a good indicator of environmental contamination with PAHs and stands for their ubiquitous character. The most frequently detected PAHs were: Phe, Fln, Pyr, B(a)A, Chry and B(b)F. As shown in Table 3.1, Phe, and Fln were found in all samples. However, Acn was detected in 30 samples only.

For further details on the PAHs content in soil, a Principal Component Analysis (PCA) biplot showing the PAHs variation among 100 soil samples is presented in Figure 3.1. The variances of PAHs in the 100 soil samples explained by the first and second factors were 63.99 % and 12.99 %, respectively. Most of samples were grouped together on the left of the biplot, these are the samples that have less contamination relatively to others. Four samples show a high positive F1 score on the far right of the biplot with Σ PAHs higher than 3062 ng.g⁻¹. These samples were obtained from industrial areas. Eight other industrial samples showed relatively intermediate F1 scores with Σ PAHs ranging from 895.4 to 1047 3062 ng.g⁻¹ (further comparison of contamination occurring in different soil types will be given in the following subsection).

Table 3.1: Descriptive summary of the concentration (ng.g⁻¹) of the 17 PAHs in 100 samples of Lebanese soil.

HAP	N ^a	Min	Max	Average
Nap	94	nd ^b	140.14	17.6 ± 32.43
2 Me Nap	88	nd	286.89	17.9 ± 58.06
1 Me Nap	76	nd	111.24	9.00 ± 25.92
Acy	84	nd	240.17	12.32 ± 51.04
Acn	30	nd	207.44	5.94 ± 80.08
Fl	62	nd	131.50	7.3 ± 38.62
Phe	100	< LOQ	559.91	36.28 ± 86.78
Ant	88	nd	109.10	13.18 ± 27.98
Fln	100	3.57	475.18	40.66 ± 78.72
Pyr	98	< LOQ	530.67	43.32 ± 91.45
B(a)A	96	< LOQ	226.11	27.81 ± 43.16
Chry	98	< LOQ	265.50	46.07 ± 51.35
B(b)F	94	< LOQ	383.68	46.75 ± 79.35
B(k)F	92	nd	198.63	36.43 ± 40.56
B(a)P	80	nd	226.57	19.59 ± 38.31
ICP	84	< LOQ	473.53	39.60 ± 84.65
B(ghi)P	92	< LOQ	686.75	64.08 ± 111.91
∑LMW		6.22	1413.572	119.5 ± 247.6
∑HMW		3.96	2996.87	364.3 ± 480.4
∑PAHs		33.47	4062.89	483.82 ± 702.14

^a N: Number of samples where compound is detected; ^b nd: not detected

Most of LMW PAHs (Acn, Acy, Nap, 2 Me Nap, 2 Me Nap and Fl) were mainly grouped above the first axis and correlated well with each other. HMW PAHs (ICP, B(ghi)P, Pyr, Fln, B(a)A, B(a)P, B(b)F and B(b)F) showed correlation with each other and were assembled below the first axis. This correlation is most likely due to the fact that LMW and HMW PAHs originate from two different sources (Banger et al., 2010). Phe was the only clear exception to this distribution and showed correlation to HMW PAHs. This could be due to its ubiquitous character since it was detected in all samples.

Moreover, HMW PAHs dominated the contamination profile in most of the samples. Their contributions to the total concentration were higher than 50 % for 90 samples, with an average contribution of 75.3 %. Furthermore, their total average concentration was 364.3 ng.g⁻¹, but for LMW PAHs, it was 119.5 ng.g⁻¹. Similar profiles were found in urban and industrial soils from

China, USA and Korea (Banger et al., 2010; Kwon & Choi, 2014; Wang et al., 2015). The predominance of HMW PAHs over LMW PAHs is frequently observed in soil analysis, because LMW PAHs are more available to volatilization, leaching and degradation once they reach the soil (Ahangar, 2010).

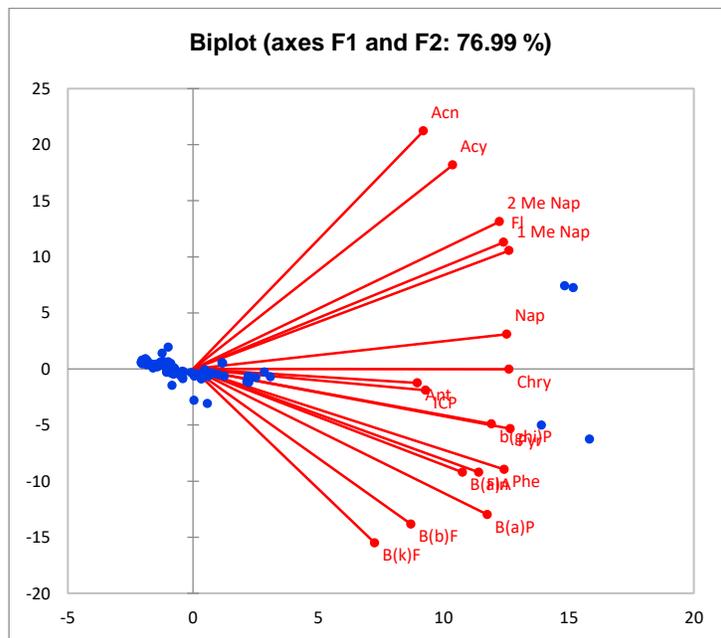


Figure 3.1: Principal Component Analysis (PCA) plot showing the PAHs variation among 100 soil samples. Vectors indicate the direction and strength of each PAHs to the overall distribution. Dots correspond to soil samples. The first two principal axes explained 76 % of the variance.

3.2.4.2 Type of soil

Table 3.2 summarizes the number of samples and the total average concentrations for each type of soil in Lebanon included in this study (Detailed descriptive summary for each type of soil is presented in Table S.3.3 in the supplementary data).

The industrial soil shows significantly higher contamination with PAHs compared to urban, traffic and agricultural soils ($p < 0.0001$). The total average concentration of PAHs found in industrial areas would be 4 times higher than that in urban soils (the next highest category), and 10 times higher than that in agricultural soils (the lowest category).

The total concentration of the 17 PAHs in industrial soils varied between 412.2 and 4062.9 ng.g^{-1} , with an average of 1580.2 ng.g^{-1} . Values found in this study were relatively similar to those found in industrial soils from Ulsan in Korea (Kwon & Choi, 2014), Tianjin in China and Palermo in Italy (Riccardi et al., 2013). However the contamination level was much lower than industrial soils from Rho and Rome in Italy (Riccardi et al., 2013) and Beijing in China (Peng et al. 2012). The mean total concentration found in urban soils (residential and commercial activities) was 411.8 ng.g^{-1} and it varied between 76.8 and 889.2 ng.g^{-1} .

Table 3.2: Number of samples, minimum, maximum, average total concentrations and deviations (ng.g^{-1}) in four soil types.

	Industrial	Urban	Traffic	Agricultural
Number of samples	16	26	38	20
Minimum Σ PAHs	412.2	76.8	75.7	33.5
Maximum Σ PAHs	4062.9	889.2	737.5	426.9
Average Σ PAHs	1580.2 \pm 1401.5(a)*	411.8 \pm 223.8(b)	300.2 \pm 208.4(b)	158.8 \pm 128.7(b)

* Different letters between brackets indicate significant differences between categories, as a result of ANOVA and post hoc Tukey's test.

When compared with values from other studies, it was higher than these found in urban soils from Viseu in Portugal (Wang et al., 2015), and it was similar to other values found in Ulsan, Korea (Kwon & Choi, 2014) or Beijing, China (Peng et al., 2012), but much lower than contamination level in urban soils from Shanghai in China or Florida in USA (Banger et al., 2010). The mean total concentration in traffic soils was 300.2 ng.g^{-1} (ranged from 75.7 to 737.5 ng.g^{-1}). These values were much lower than these detected in heavily populated cities such as Delhi in India (Agarwal, 2009) and Beijing in China (Peng et al., 2012). In agricultural soils, the total concentration of the 17 PAHs varied from 33.5 to 426.9 ng.g^{-1} , and the average was 158.8 ng.g^{-1} .

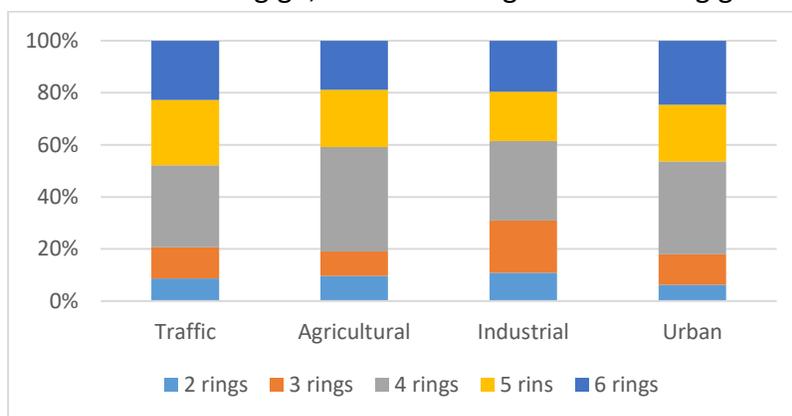


Figure 3.2: The percentage contribution of 2, 3, 4, 5 and 6 rings PAHs to the total contamination in traffic, agricultural, industrial and urban soils.

The highest value was detected in soil located near to a heavy traffic activity. The contamination level in agricultural soils included in this study was lower than those reported in other studies from Delhi in India (Agarwal et al., 2009), Tianjin in China (Tao et al., 2004) and Poland (Maliszewska-Kordybach et al., 2009). The percentage contribution of 2, 3, 4, 5 and 6 rings PAHs to the total contamination in different soil types is presented in Figure 3.2. The relative proportion of PAH congeners in the soil followed essentially the same pattern regardless of the

land use categories with predominance of PAHs with 4, 5 and 6 rings. The content of LMW PAHs was relatively higher in industrial soils, they constituted 31 % of the total PAHs contamination. However, LMW PAHs contributed to 19, 18 and 21% of the total load in agricultural, urban and traffic soils, respectively. The greater amount of LMW PAHs in industrial and traffic soils is probably related to the continuous and diversified emissions in these sites.

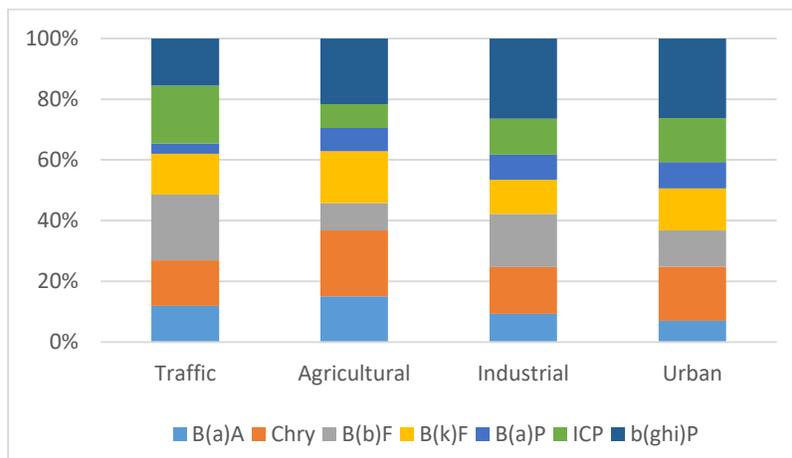


Figure 3.3: The individual contribution of the seven heaviest PAHs in different soil types.

For wider investigation on Lebanese practices, the individual contribution of each of the seven heaviest monitored PAHs to their total concentrations $\sum[7\text{PAHs}]$ in different soil types is calculated and shown in Figure 3.3. Relative higher contribution of ICP and B(b)F is observed in traffic soils. They contribute to 19.1 and 21.7% of the $\sum[7\text{PAHs}]$, respectively. ICP is one of the traffic emissions markers (Yuan et al., 2014), while B(b)F is more specially due to diesel powered vehicles (Agarwal, 2009). Agricultural soil was characterized by Chry (21.7%) and B(k)F (17.1%), which are markers of coal combustion (Ravindra et al., 2008). This suggests that open burning is still used for agricultural residues disposal and land preparation. Moreover, B(ghi)P and B(b)F characterized industrial soils and indicate that diesel powered engines are largely used in Lebanese industrial sector. That could be done to its low cost in Lebanese market compared to other fuel types. B(ghi)P, Chry and ICP were the main contributors to the contamination in urban soils. This suggests that urban soils are influenced by vehicular emission and other sources of energy.

3.2.4.3 Contamination sources

Many approaches were developed to identify the sources of PAHs in the environment, whether pyrogenic or petrogenic (Banger et al., 2010; Perra et al., 2009). One of these approaches uses the distribution of low and high molecular weight PAHs. Pyrogenic sources create mainly HMW PAHs (4-6 benzene rings), but petrogenic sources are characterized by the predominance of LMW PAHs (2-3 benzene rings) (Banger et al., 2010). Figure 3.4 shows values of LMW/HMW ratios of

the 100 samples. The ratios of Σ LMW PAHs to Σ HMW PAHs were lower than 1 for 90 % of analyzed samples, indicating pyrogenic sources of PAHs found in soil samples (Yuan et al., 2014).

Besides, the ratio of Fln to Fln + Pyr was used to identify the contamination sources in our study. This ratio has been considered as a good indicator of thermodynamic versus kinetic effects (Perra, et al., 2009) since they present the greatest differences in forming energy required. The ratios obtained for the 100 samples are shown in Figure 3.4. Ratios lower than 0.4 indicates petrogenic origins of the detected PAHs. Values ranging from 0.4 to 0.5 indicates pyrogenic PAHs resulting from petrol combustion, while values higher than 0.5 indicates pyrogenic PAHs from combustion of coal, grass and wood (Banger et al., 2010; Kouzayha, 2011).

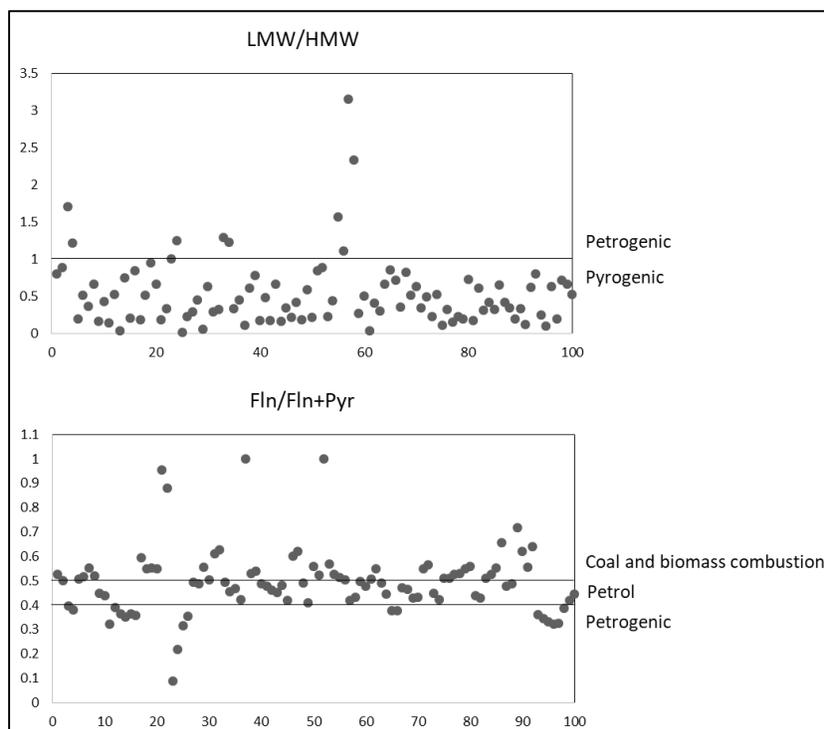


Figure 3.4: The values of two diagnostic ratios (LMW/HMW and Fln/Fln+Pyr) used to identify PAHs sources in Lebanese soils.

In our study, 74 out of 100 samples presented ratios of Fln to Fln + Pyr higher than 0.4, which suggests pyrogenic contamination for most of the analyzed samples. More specifically, 34 samples presented ratios ranging from 0.4 to 0.5 which indicates that PAHs originated from combustion of petrol. While for other 40 samples, with ratios higher than 0.5, PAHs were from combustion of coal, grass and wood. For 74% of the samples, similar results were obtained from the two approaches used for source identification. Samples showing dissimilar results from the two applied approaches suggest mixed contamination sources.

3.2.4.4 Toxicity assessment

The toxic potency of each soil sample was evaluated in terms of Toxicity Equivalent Quotients (TEQs) which are the sum of B(a)P equivalent concentrations. TEQ values were calculated according to the equation 1.

$$(1) \text{ TEQ} = \sum (\text{TEF}_{\text{PAHi}} \times [\text{PAHi}]),$$

where $[\text{PAHi}]$ is the concentration of PAH congener i and TEF_{PAHi} is the toxicity equivalency factor (TEF) of PAH congener i (Bortey-Sam et al., 2014; Xia et al., 2013). TEF values, reported by Jimenez et al., 2016 and including those of 2 Me Nap and 1 Me Nap were adopted in this study. TEF was 0.001 for Nap, 2 Me Nap, 1 Me Nap, Acn, Acy, Fl, Phe, Fln and Pyr, 0.01 for Ant, Chry and B(ghi)P, 0.1 for B(a)A, B(b)F, B(k)F and ICP, and 1 for B(a)P.

Table 3.3: Toxicity assessment of PAHs in Lebanese soils.

	Remote	Industrial	Urban	Traffic	Agricultural
TEQ	0.15	116.6 ± 94.2 (a)*	38.4 ± 21.7 (ab)	22.2 ± 20.0 (b)	16.9 ± 11.0 (b)
TEQ _{carc}	0.09	108.4 ± 99.6 (a)	35.7 ± 20.2 (b)	20.9 ± 20.1 (b)	16.1 ± 10.7 (b)
TEQ _{B(a)P}	nd	66.7 ± 74.5 (a)	22.8 ± 15.5 (b)	6.9 ± 8.1 (b)	9.6 ± 7.4 (b)
TEQ ratios	--	777.3	256.0	148.0	112.7

* Different letters between brackets indicate significant differences between categories, as a result of ANOVA and post hoc Tukey's test (a or b; both letters ab means that the value is not significantly different than a and b)

Then, the obtained values were compared to the value found in a remote soil far from contamination sources. Table 3.3 shows the average TEQ values for each type of soil, TEQ of B(a)P (TEQ_{B(a)P}) and the sum of TEQs of 6 carcinogenic PAHs included (Chry, B(a)A, B(b)F, B(k)F, ICP, B(a)P) symbolized as TEQ_{carc}. TEQ values varied between 0.93 and 332.4 ng.g⁻¹. The highest TEQ value was detected in an industrial soil with $\sum[\text{PAHs}]$ of 4062.9 ng.g⁻¹. However, none of the samples presented TEQ value higher than 600 ng.g⁻¹ considered as the safe B(a)P_{eq} value by the Canadian soil quality guideline for commonly occurring parent PAHs for the protection of environmental and human health (Ning et al., 2014). Average TEQ values in traffic, agricultural, industrial and urban soils were 22.2, 16.9, 116.6 and 38.4 ng.g⁻¹, respectively. Tukey's test applied to TEQ values for each type of soil, shows that for toxicity levels, urban soils tend to be more toxic than traffic and agricultural soils but similar to industrial soils, even if the first three types present non-significant difference for total concentrations of PAHs. This suggests that, in terms of congener types, industrial and urban activities would generate more toxic components than agricultural and traffic activities. Contrariwise, only industrial soils would be more carcinogenic than the other three types showing significantly higher TEQ_{carc} and TEQ_{B(a)P}. This could be due to the important contribution of B(ghi)P to the total contamination in urban soils (See Figure 3.3), which is not a carcinogenic congener but presents a relatively high TEF. Then, to conclude about

the impact of the anthropogenic activities on Lebanese soil toxicity, TEQ ratio was calculated which was the average TEQ of every soil type divided by the TEQ of a remote soil. Remote soil was obtained from remote areas which is located far from PAHs sources. Industrial and urban soils were, respectively, 777 and 256 times more toxic than remote soils.

3.2.5 Conclusions

This paper is considered as the first study that covers the PAHs characteristics in Lebanese soils. Our main objective was to reveal the effect of several anthropogenic activities on soil toxicity. To achieve this aim, 17 PAHs were investigated in soil samples that reflect industrial, urban, traffic and agricultural activities throughout the Lebanese territory and covering the 6 governorates (Beirut, Bekaa, Mount Lebanon, North Lebanon, Nabatiyeh and South Lebanon). The total concentration ranged from 33.5 to 4062.9 ng.g⁻¹ with predominance of HMW compounds, as their average contribution to the total concentration was 75.3 %, and they were correlated well with each other according to PCA test while most of LMW showed correlation with each other. This distribution could be due to different origins releasing preferentially one of these two categories. Industrial and urban soils were 777 and 256 times more toxic than remote soils with average TEQ values of 116.6 ± 94.2 and 38.4 ± 21.7 ng.g⁻¹, respectively. Findings of Tukey's test for HSD analysis confirmed that industrial activities generate significantly higher amounts of PAHs than urban, agricultural and traffic activities, but urban soils tend to pose similar toxicity risks as industrial soils based on TEQ comparison. Otherwise, the individual levels of the heaviest PAHs in different soils suggest that open burning is still used for agricultural residues disposal and land preparation in Lebanon and that diesel powered engines are largely used in Lebanese industrial sector. Furthermore, to ensure the source of the PAHs contamination in soil, the LMW/HMW and Fl_n/Fl_n+Pyr ratios are applied and showed clearly that soil contamination originate mainly from pyrogenic sources and is created during combustion of petrol, coal, wood and biomass. Finally, since most of the studied PAHs were detected in soil, with percentage ranging between 76 and 100%, we can conclude that soil acts as a good indicator for PAHs occurrence in the environment and stands for their ubiquitous character.

3.2.6 Acknowledgments

We would like to thank the National Council for Scientific Research – Lebanon (CNRS-L) for their financial support to this project.

3.2.7 References

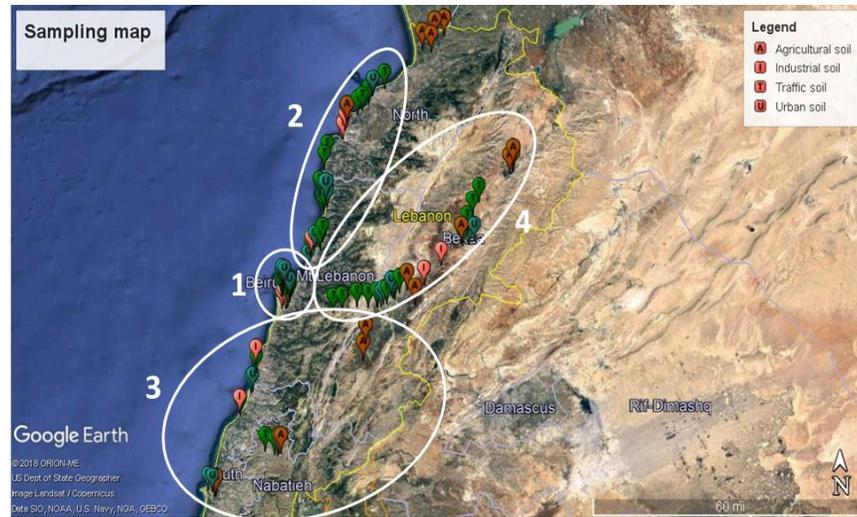
- Agarwal, T. (2009). Concentration level, pattern and toxic potential of PAHs in traffic soil of Delhi, India. *J. Hazard Mater*, 171, 894–900. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.081>
- Agarwal, T., Khillare, P. S., Shridhar, V., & Ray, S. (2009). Pattern, sources and toxic potential of PAHs in the agricultural soils of Delhi, India. *J. Hazard Mater*, 163, 1033–1039. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.058>
- Ahangar, A. G. (2010). Sorption of PAHs in the Soil Environment with Emphasis on the Role of Soil Organic Matter : A Review. *World Applied Sciences Journal*, 11, 759–765.
- Arey, J., & Atkinson, R. (2003). PAHs : An Ecotoxicological Perspective. In *Photochemical Reactions of PAHs in the Atmosphere* (pp. 47–63). <http://doi.org/10.1002/0470867132.ch4>
- Baalbaki, R., El Hage, R., Nassar, J., Gerard, J., Saliba, N. B., Zaarour, R., Abboud, M., Farah, W., Khalaf, L., Shihadeh, A., Saliba, N. A. (2016). Exposure to atmospheric PMs, PAHs, PCDD/FS and metals near an open air waste burning site in Beirut. *Lebanese Science Journal*, 17, 91–103.
- Banger, K., Toor, G. S., Chirenje, T., & Ma, L. (2010). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Soils of Different Land Uses in Miami, Florida. *Soil Sediment Contam*, 19, 231–243. <http://doi.org/10.1080/15320380903548516>
- Bonner, M. R., Han, D., Nie, J., Rogerson, P., Vena, J. E., Muti, P., ... Freudenheim, J. L. (2005). Breast Cancer Risk and Exposure in Early Life to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Total Suspended Particulates as a Proxy Measure. *Cancer Epidemi Biomar*, 14.
- Borecka, M., Białk-Bielińska, A., Siedlewicz, G., Kornowska, K., Kumirska, J., Stepnowski, P., & Pazdro, K. (2013). A new approach for the estimation of expanded uncertainty of results of an analytical method developed for determining antibiotics in seawater using solid-phase extraction disks and liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry technique. *J Chromatogr A*, 1304, 138–146. <http://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.07.018>
- Bortey-Sam, N., Ikenaka, Y., Nakayama, S. M. M., Akoto, O., Beyene, Y., Baidoo, E., Mizukawa, H., Ishizuka, M. (2014). Occurrence, distribution, sources and toxic potential of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils from the Kumasi. *Sci Total Environ*, 496, 471–478. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.071>
- Cardellicchio, N., Pizzulli, F., & Spada, L. (2007). Organic pollutants (PAHs, PCBs) in sediments from the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea, Southern Italy). *Mar Pollut Bull*, 55, 451–458. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.09.007>
- Hussain, K., & Hoque, R. R. (2015). Seasonal attributes of urban soil PAHs of the Brahmaputra Valley. *Chemosphere*, 119, 794–802. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.021>

- Jimenez, A., Adisa, A., Woodham, C., & Saleh, M. (2016). Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in roasted coffee. *J Environ Sci Health B.*, 49, 828–835. <http://doi.org/10.1080/03601234.2014.938552>.
- Kim, K., Ara, S., Kabir, E., & Brown, R. J. C. (2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environ Int.*, 60, 71–80. <http://doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019>
- Kouzayha, A. (2011). Développement des méthodes analytiques pour la détection et la quantification de traces des HAP et de pesticides dans l'eau. Application à l'évaluation de la qualité des eaux libanaises. L'Université Bordeaux 1.
- Kwon, H., & Choi, S. (2014). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils from a multi-industrial city, South Korea. *Sci Total Environ.*, 470–471, 1494–1501. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.031>
- Li, F., Zeng, X., Yang, J., Zhou, K., Zan, Q., Lei, A., & Tam, N. F. Y. (2014). Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments and plants of mangrove swamps in Shenzhen, China. *Mar Pollut Bull.*, 85, 590–596. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.02.025>
- Lu, X., Chen, C., Zhang, S., Hou, Z., & Yang, J. (2013). Concentration Levels and Ecological Risks of Persistent Organic Pollutants in the Surface Sediments of Tianjin Coastal Area, China. *The Scientific World Journal*, 2013, 4–11.
- Maisto, G., Nicola, F. De, Iovieno, P., Vittoria, M., & Alfani, A. (2006). PAHs and trace elements in volcanic urban and natural soils. *Geoderma*, 136, 20–27. <http://doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.01.009>
- Maliszewska-kordybach, B., Smreczak, B., & Klimkowicz-pawlas, A. (2009). Effects of anthropopressure and soil properties on the accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the upper layer of soils in selected regions of Poland. *Appl Geochem.*, 24, 1918–1926. <http://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.07.005>
- Manneh, R., Abi Ghanem, C., Khalaf, G., Najjar, E., El Khoury, B., Iaaly, A., & El Zakhem, H. (2016). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Lebanese surficial sediments : A focus on the regions of Tripoli, Jounieh, Dora, and Tyre. *Mar Pollut Bull.*, 110, 578–583. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.058>
- Merhaby, D., Sopheak, N., Halawani, J., & Ouddane, B. (2015). Organic pollution in surficial sediments of Tripoli harbour, Lebanon. *Mar Pollut Bull.*, 93, 284–293. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.01.004>
- Neira, C., Cossaboon, J., Mendoza, G., Hoh, E., & Levin, L. A. (2017). Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of San Diego Bay marinas. *Mar Pollut Bull.*, 114, 466–479. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.009>

- Ning, X., Lin, M., Shen, L., Zhang, J., Wang, J., Wang, Y., Yang, Z., Liu, J. (2014). Levels, composition profiles and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludge from ten textile dyeing plants. *Environ Res*, 132, 112–118. <http://doi.org/10.1016/j.envres.2014.03.041>
- Orecchio, S. (2010). Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil of a Natural Reserve (Isola delle Femmine) (Italy) located in front of a plant for the production of cement. *J. Hazard Mater*, 173, 358–368. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.088>
- Peng, C., Ouyang, Z., Wang, M., Chen, W., & Jiao, W. (2012). Vegetative cover and PAHs accumulation in soils of urban green space. *Environ Poll*, 161, 36–42. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.09.027>
- Perra, G., Renzi, M., Guerranti, C., & Focardi, S. E. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in sediments : distribution and sources in a lagoon system (Orbetello, Central Italy). *Transitional Waters Bulletin*, 3, 45–58. <http://doi.org/10.1285/i1825229Xv>
- Ravindra, K., Sokhi, R., & Griekem, R. Van. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons : Source attribution, emission factors and regulation. *Atmos Environ*, 42, 2895–2921. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>
- Riccardi, C., Filippo, P. Di, Pomata, D., Basilio, M. Di, Spicaglia, S., & Buiarelli, F. (2013). Identification of hydrocarbon sources in contaminated soils of three industrial areas. *Sci Total Environ*, 450–451, 13–21. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.082>
- Sarria-villa, R., Ocampo-duque, W., Páez, M., & Schuhmacher, M. (2016). Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment. *Sci Total Environ*, 540, 455–465. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.020>
- Tao, S., Cui, Y. H., Xu, F. L., Li, B. G., Cao, J., Liu, W. X., ... Wang, X. J. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin. *Sci Total Environ*, 320, 11–24. [http://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00453-4](http://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00453-4)
- Tiwari, M., Sahu, S. K., & Pandit, G. G. (2017). Distribution of PAHs in different compartment of creek ecosystem: ecotoxicological concern and human health risk. *Environ Toxicol Phar*, 50, 58–66. <http://doi.org/10.1016/j.etap.2017.01.008>
- UNDP. (2016). About Lebanon. Retrieved July 3, 2017, from <http://www.lb.undp.org/content/lebanon/en/home/countryinfo.html>
- Wang, X., Chen, L., Wang, X., Lei, B., Sun, Y., Zhou, J., & Wu, M. (2015). Occurrence, sources and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban (Pudong) and suburban soils from Shanghai in China. *Chemosphere*, 119, 1224–1232. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.019>

- Wang, X., Miao, Y., Zhang, Y., Li, Y., Wu, M., & Yu, G. (2013). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai : Occurrence, source apportionment and potential human health risk. *Sci Total Environ*, 447, 80–89. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.086>
- Wang, Y., Tian, Z., Zhu, H., Cheng, Z., Kang, M., Luo, C., ... Zhang, G. (2012). Science of the Total Environment Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils and vegetation near an e-waste recycling site in South China: Concentration, distribution, source, and risk assessment. *Sci Total Environ*, 439, 187–193. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.018>
- Xia, Z., Duan, X., Tao, S., Qiu, W., Liu, D., Wang, Y., ... Hu, X. (2013). Pollution level, inhalation exposure and lung cancer risk of ambient atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Taiyuan, China. *Environ Pollut*, 173, 150–156. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.10.009>
- Yamada, T. M., Souza, D. A., Morais, C. R., & Mozeto, A. A. (2009). Validation of a Method for the Analysis of PAHs in Bulk Lake Sediments Using GC – MS. *J Chromatogr Sci*, 47, 794–799.
- Yang, W., Lang, Y., Bai, J., & Li, Z. (2014). Quantitative evaluation of carcinogenic and non-carcinogenic potential for PAHs in coastal wetland soils of China. *Ecol Eng*, 74, 117–124. <http://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.10.015>
- Yuan, H., Li, T., Ding, X., Zhao, G., & Ye, S. (2014). Distribution, sources and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils of the Yellow River Delta, China. *Mar Pollut Bull*, 83, 258–264. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.03.043>

3.2.8 Supplementary materials



1

2

3

4

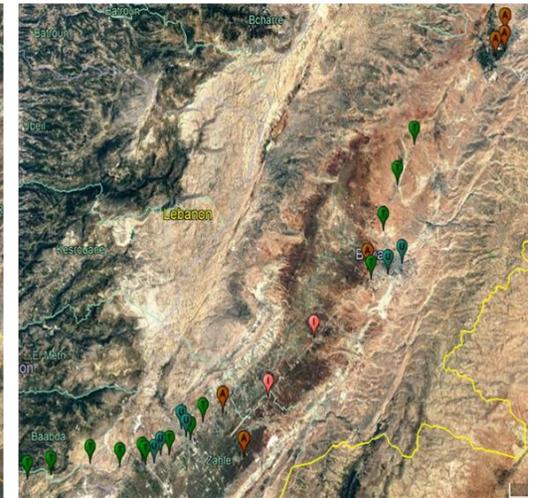
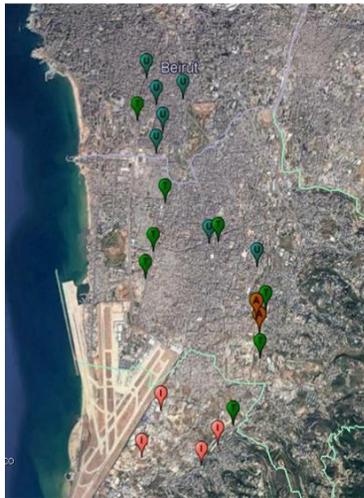


Figure S.3.1: Sampling map.

Calculation of surrogate standards and compounds recoveries

Recoveries for the 4 surrogate standards and 17 PAHs were calculated using the 3 standards added before injection, following the equation:

$$(1) R(\%) = \frac{M_i}{M} \times 100$$

M is the mass of the compound expected to be in the final volume contained in the injection vials (0.5 mL),

$$(2) M = \frac{\text{Spiked mass}}{28}$$

And M_i is the calculated mass of the compound,

$$(3) \frac{A_e}{A_i} = K_i \times \frac{M_e}{M_i} \rightarrow$$

$$(4) M_i = M_e \times K_i \times \frac{A_i}{A_e}$$

A_e and M_e are the peak area and the mass of the injection standard, respectively. A_i , M_i and K_i are the peak area, the calculated mass and response coefficient of the compound respectively.

Table S.3.1: Retention time and m/z of quantitative and qualitative ions of native PAHs and deuterated compounds.

	Rt	Quantitative ion (m/z)	Qualitative ions (m/z)
PAHs			
Naphthalene, (Nap)	8.627	128.1	127.1 - 129.1
2-Methylnaphthalene, (2 Me Nap)	9.736	142.1	141.1 - 143.2
1-Methylnaphthalene, (1 Me Nap)	9.886	142.1	141.1 - 143.1
Acenaphthylene, (Acy)	11.153	152.1	153.1 - 151.1
Acenaphthene, (Acn)	11.435	153.1	154.1 - 152.1
Fluorine, (Fl)	12.274	166.1	165.1 - 163.1
Phenanthrene, (Phe)	14.019	178.1	176.1 - 179.1
Anthracene, (Ant)	14.147	178.1	176.1 - 179.1
Fluoranthene, (Fln)	17.578	202.2	200.1 - 203.1
Pyrene, (Pyr)	18.359	202.2	200.1 - 203.1
Benzo[a]anthracene, (B[a]A)	23.307	228.2	226.2 - 229.2
Chrysene, (chry)	23.455	228.2	226.2 - 229.2
Benzo[b]fluoranthene, (B[b]F)	27.756	252.2	250.2 - 253.2
Benzo[k]fluoranthene, (B[k]F)	27.87	252.2	250.2 - 253.2
Benzo[a]Pyrene, (B[a]P)	28.97	252.2	250.2 - 253.2
Indeno[1,2,3-cd]pyrene, (ICP)	33.363	276.1	274.2 - 277.2
Benzo[ghi]perylene, (B[ghi]P)	34.515	276.2	274.1 - 277.2
Deuterated standards			
Naphthalene d8	8.600	136.1	134.2 – 137.1
Biphenyl d10	10.460	164.2	162.2 – 165.2
Phenanthrene d10	13.976	188.2	184.2 – 182.2
Fluoranthene d10	17.526	212.2	208.2 – 213.2
Pyrene d10	18.299	212.2	208.2 – 213.2
Chrysene d12	23.342	240.2	236.2
Perylene d12	29.199	264.3	260.2 – 265.3

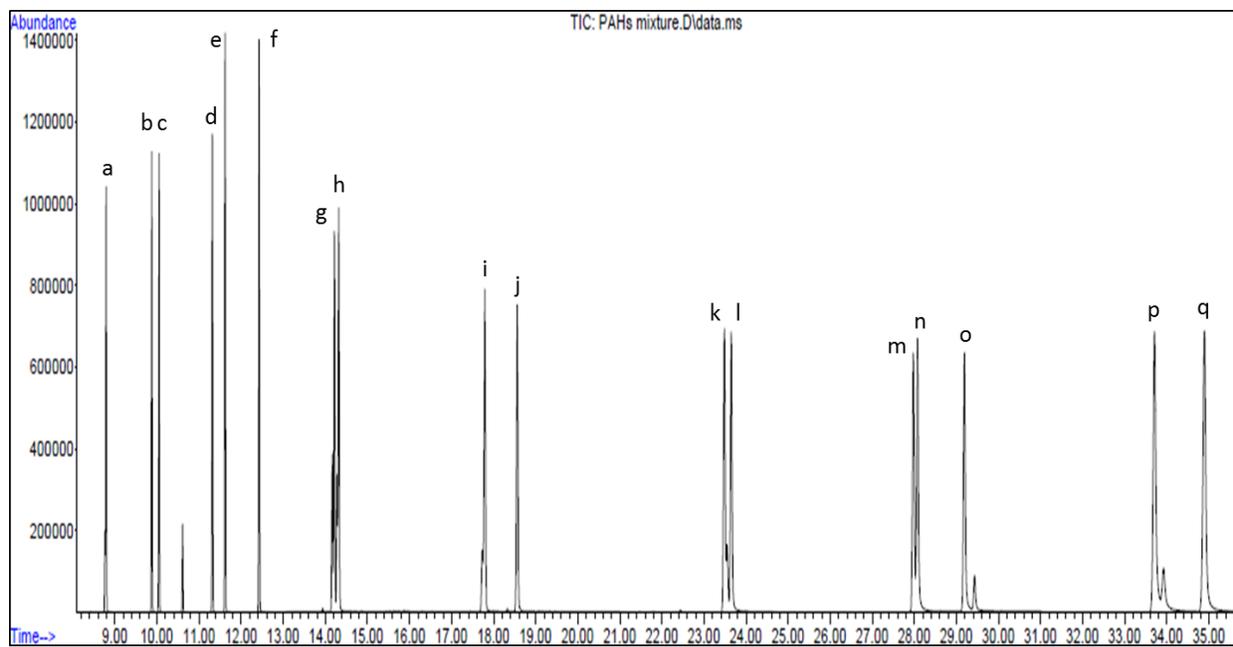


Figure S.3.2: Obtained chromatogram of the 17 PAHs: (a) Nap, (b) 2 Me Nap, (c) 1 Me Nap, (d) Acy, (e) Acn, (f) Fl, (g) Phe, (h) Ant, (i) Fln, (j) Pyr, (k) B[a]A, (l) chry, (m) B[b]F, (n) B[k]F, (o) B[a]P, (p) ICP, (q) b[ghi]P.



Figure S.3.3: Extraction recoveries obtained from spiked soils at 150 ppb for optimization of extraction parameters: (A) extraction solvent, (B) Extraction volume, (C) Solvent fractionation, (D) Extraction time and (E) water and isopropanol effect.

Table S.3.2: Regression coefficients, LODs, LOQs, recoveries and RSD of repeatability and reproducibility obtained for the 17 PAHs.

PAH	R ²	LOD ^a (ng.g ⁻¹)	LOQ ^b (ng.g ⁻¹)	Recovery (%)		RSD _r ^c (%)	RSD _R ^d (%)	U _{exp} (%) ^e
				10 ng.g ⁻¹	20 ng.g ⁻¹			
Nap	0.9975	1.37	4.56	112.36	85.52	14.91	8.79	46.41
2 Me Nap	0.9969	1.87	6.24	107.54	86.34	7.39	8.61	38.24
1 Me Nap	0.9964	1.75	5.83	78.51	90.90	15.20	4.93	46.10
Acy	0.9971	0.82	2.72	95.42	86.60	6.02	5.87	17.69
Acn	0.9971	0.89	2.98	106.14	88.66	5.09	5.32	18.93
Fl	0.9978	1.39	4.62	87.22	96.30	14.04	12.80	30.70
Phe	0.9975	0.57	1.89	74.51	77.77	14.39	9.44	17.27
Ant	0.9960	1.18	3.92	95.67	87.76	11.10	9.03	26.07
Fln	0.9977	0.97	3.23	79.70	81.33	8.95	14.38	21.36
Pyr	0.9954	0.77	2.56	82.78	76.34	15.43	9.52	20.52
B(a)A	0.9954	1.08	3.60	80.91	77.04	11.81	12.01	24.42
Chry	0.9976	0.74	2.48	89.95	97.97	13.65	14.88	19.36
B(b)F	0.9972	0.88	2.94	80.23	64.11	8.69	14.31	19.68
B(k)F	0.9986	1.06	3.54	105.44	93.52	11.07	14.03	24.19
B(a)P	0.9967	1.05	3.52	85.26	65.09	12.28	9.45	24.41
ICP	0.9969	1.42	4.74	90.93	83.24	14.93	12.34	31.69
b(ghi)P	0.9952	1.06	3.55	104.12	93.55	6.70	12.81	22.96

^a LOD: Limit of detection; ^b LOQ: Limit of quantification; ^c RSD_r: Relative standard deviation of repeatability; ^d RSD_R: Relative standard deviation of reproducibility; ^e Level of confidence of 95%, coverage factor is k = 2.

Table S.3.3: Detailed descriptive summary for each type of soil.

HAP	Traffic (Nt = 38) ^a		Agricultural (Nt = 20)		Industrial (Nt = 16)		Urban (Nt = 26)	
	Range ^b	Average ± SD	Range	Average ± SD	Range	Average ± SD	Range	Average ± SD
Nap	nd ^c -88.93 (34) ^d	15.07 ± 21.60	nd - 13.50 (18)	9.44 ± 2.52	nq - 140.14 (16)	68.92 ± 56.45	nq - 32.42 (26)	13.40 ± 10.42
2 Me Nap	nd-55.44 (32)	14.14 ± 14.11	nd - 9.13 (16)	8.48 ± 1.12	nq - 286.89 (16)	90.22 ± 104.48	nd - 30.60 (24)	16.00 ± 9.60
1 Me Nap	nd - 30.83 (28)	10.66 ± 9.13	nd - 6.73 (16)	6.38 ± 0.41	nd - 111.24 (14)	40.68 ± 40.27	nd - 11.63 (22)	9.48 ± 1.78
Acy	nd - 101.12 (32)	27.13 ± 37.88	nd - 4.26 (12)	3.85 ± 0.41	nd - 240.17 (16)	57.15 ± 91.36	nd - 17.31 (24)	6.10 ± 4.79
Acn	nd - 24.58 (10)	14.17 ± 14.72	nd - nq (2)	--	nd - 207.44 (10)	120.90 ± 122.39	nd - 3.89 (8)	3.45 ± 0.62
Fl	nd - 7.53 (18)	6.33 ± 1.15	nd - nq (10)	--	nd - 131.50 (14)	54.80 ± 45.70	nd - 7.29 (20)	6.04 ± 1.78
Phe	1.93 - 102.64 (38)	16.54 ± 22.72	2.04 - 21.51 (20)	7.44 ± 6.41	4.76 - 559.91 (16)	154.35 ± 192.69	nq - 79.00 (24)	27.36 ± 24.09
Ant	nd - 58.02 (32)	17.35 ± 18.68	nd - 12.87 (16)	8.81 ± 4.53	12.53 - 74.02 (16)	44.23 ± 28.32	nd - 109.10 (24)	23.70 ± 34.72
Fln	nq ^e - 194.33 (38)	25.83 ± 44.36	nd - 46.73 (20)	18.21 ± 14.95	7.79 - 475.18 (16)	127.12 ± 167.05	3.57 - 94.54 (26)	38.76 ± 30.45
Pyr	nq - 62.52 (38)	19.48 ± 17.03	nd - 50.49 (18)	17.54 ± 16.86	6.70 - 530.67 (16)	155.57 ± 196.61	nq - 92.93 (26)	47.77 ± 32.68
B(a)A	nq - 156.23 (38)	27.35 ± 39.90	nd - 42.42 (16)	21.57 ± 12.04	16.85 - 226.11 (16)	68.63 ± 71.94	nq - 40.97 (26)	22.27 ± 11.86
Chry	nd - 94.60 (36)	31.11 ± 26.10	nq - 89.79 (20)	27.38 ± 27.61	9.04 - 265.50 (16)	110.92 ± 88.49	14.45 - 86.23 (26)	46.44 ± 21.05
B(b)F	nd - 383.68 (36)	47.33 ± 91.70	nd - 29.32 (18)	14.04 ± 10.19	43.15 - 309.03 (16)	125.56 ± 91.04	nd - 74.71 (24)	33.63 ± 20.83
B(k)F	nd - 198.63 (32)	33.02 ± 48.31	nq - 48.28 (20)	21.57 ± 14.05	49.12 - 137.86 (16)	81.73 ± 35.52	nd - 75.00 (24)	39.43 ± 19.82
B(a)P	nd - 26.90 (26)	10.35 ± 8.09	nd - 21.30 (18)	10.76 ± 7.26	nd - 226.57 (14)	68.72 ± 74.93	nd - 49.41 (22)	26.08 ± 12.57
ICP	nd - 473.53 (36)	39.94 ± 108.72	nd - 22.54 (10)	15.98 ± 7.69	nq - 201.82 (16)	110.65 ± 69.48	nd - 184.05 (22)	43.21 ± 49.07
B(ghi)P	nd - 106.01 (34)	33.93 ± 27.11	nd - 64.56 (16)	31.14 ± 20.63	7.03 - 686.75 (16)	189.64 ± 227.36	12.06 - 207.79 (26)	64.74 ± 54.04
∑PAHs	75.72 - 737.54	300.21 ± 208.45	33.47 - 426.97	158.78 ± 128.68	412.22 - 4062.89	1580.21 ± 1401.50	76.87 - 889.19	411.84 ± 223.79
∑LMW	6.22 - 304.16	61.85 ± 68.99	9.2 - 58.34	30.32 ± 13.92	12.36 - 1413.57	488.23 ± 532.40	16.25 - 163.73	73.86 ± 51.73
∑HMW	34.25 - 731.33	238.37 ± 200.17	3.97 - 368.63	128.46 ± 116.72	399.86 - 2996.87	1091.98 ± 935.91	42.81 - 761.30	337.97 ± 183.96

^a Nt is the total number of samples for each soil type; ^b Range presents the minimum and maximum concentrations for each compound; ^c nd: not detected; ^d Numbers between brackets is the number of samples for each soil type in which the compound is detected; ^e nq: not quantified

4 Chapitre 4: La distribution des HAPs dans les systèmes aquatiques Libanais

4.1 Le résumé de la deuxième publication

Dans ce deuxième article, nous présentons la première étude sur la distribution des HAPs entre la phase dissoute et la phase sédimentaire dans les systèmes aquatiques Libanais, y compris les systèmes marins et les systèmes des eaux douces. La contamination en HAPs a été estimée dans 44 sites des zones côtières libanaises, des rivières intérieures et des rivières côtières afin d'étudier leurs teneurs en 17 HAPs. Les résultats ont été évalués pour présenter (1) les distributions spatiales des HAPs dans les phases sédimentaires et dissoutes avec une brève comparaison des niveaux de contamination au Liban avec ceux trouvés dans des autres régions du bassin méditerranéen, (2) les facteurs pouvant affecter la préférence des HAPs vers l'une des phases, (3) l'origine de la contamination dans les systèmes Libanais et (4) une évaluation de la qualité des sédiments. Au Liban, plusieurs fleuves s'écoulent de la chaîne de montagnes libanaise occidentale vers la Méditerranée et deux autres fleuves traversent la vallée de la Bekaa. De nombreuses activités industrielles, résidentielles et récréatives ont été organisées à proximité des ressources en eau, de sorte que la surveillance des HAPs est devenue essentielle. Dans cette étude, des échantillons d'eau et de sédiments ont été obtenus en juin et en juillet 2017, sur 30 sites des côtes Libanaises de la Méditerranée et 14 autres sites de rivières intérieures et côtières et ils ont été tous évalués pour leur contenu en 17 HAPs.

Dans les eaux marines, la concentration totale de 17 HAPs varie de 55,7 à 2683,8 ng.L⁻¹ avec une concentration moyenne de 731 ng.L⁻¹. Les cinq valeurs les plus élevées étaient des valeurs aberrantes montrant une concentration totale nettement supérieure à la fourchette générale de contamination et étaient principalement affectées par le transport maritime et l'industrie. Parmi les échantillons les plus contaminés figurent l'eau du port de Beyrouth au milieu des côtes libanaises. De plus, les sites situés près du port des huiles de Selaata et d'une usine de matériaux de construction à Chekka ont présenté une forte contamination avec des concentrations totales de 2616,6 et 2164,5 ng.L⁻¹, respectivement. 11 HAPs sur 17 inclus ont été détectés dans plus de 75 % des échantillons d'eau marine. Tous les échantillons marins ont montré une contamination par le Nap, par le 2 Me Nap, par l'Acn et par le Pyr. Les échantillons d'eau douce présentaient une contamination plus élevée par les HAPs. La concentration moyenne totale était de 874,1 ng.L⁻¹ et les valeurs allaient de 465,7 à 1399,9 ng.L⁻¹. De plus, la fréquence de détection était beaucoup plus élevée car 16 HAPs ont été détectés dans tous les 14 échantillons. En général, les rivières côtières étaient plus contaminées que les rivières intérieures en raison de la population plus importante et par suite des activités anthropiques sur les côtes libanaises. Les concentrations moyennes totales étaient respectivement de 948,7 et 824,4 ng.L⁻¹ pour les rivières côtières et intérieures.

Pour la phase sédimentaire, la concentration totale des 17 HAPs variait de 19,09 à 2025,03 ng.g^{-1} dans les sédiments marins avec une valeur moyenne de 248,3 ng.g^{-1} . La valeur la plus basse a été détectée dans un site proche de Sidon (ville côtière du sud) où le Nap, le 2 Me Nap, le 1 Me Nap, le Fl, le Fln et le Pyr ont été seulement détectés. Deux échantillons présentaient une contamination totale nettement supérieure à celle observée dans les sédiments marins. Les sédiments provenant du port de Beyrouth ont présenté les niveaux de HAPs les plus élevés en raison des activités de transport maritime lourdes. Une autre contamination élevée (1017,8 ng.g^{-1}) a été trouvée dans les sédiments de l'estuaire de la rivière Abou Ali, qui traverse Tripoli, une ville très peuplée du nord du Liban. Une forte contamination relative a également été observée dans des sites proches du port des huiles de Selaata et de Hart Neeme, avec une concentration totale de 407,7 et 524,2 ng.g^{-1} , respectivement. Comme déjà observé pour la phase aqueuse, les sédiments des systèmes d'eau douce étaient plus contaminés que les sédiments marins, à l'exception des sédiments du port de Beyrouth. Les concentrations totales de HAPs allaient de 72,6 à 1074,7 ng.g^{-1} et étaient en moyenne de 461,1 ng.g^{-1} et 13 HAPs ont été détectées dans plus de 90% des échantillons de sédiments d'eau douce. La concentration totale la plus élevée a été quantifiée dans les sédiments de la rivière El Ghzayel. Une forte contamination par les HAPs a également été observée dans les sédiments de la rivière Abou Ali et de la rivière El Berdawni, avec des concentrations totales de 976,2 et 964,4 ng.g^{-1} , respectivement.

En outre, la représentation croisée des rapports LMW/HMW et Fln/Fln+Pyr pour les différents échantillons a montré une origine pyrolytique dans la plupart des sites. Globalement, les deux ratios ont montré des résultats cohérents, 36 échantillons présentaient des ratios de LMW/HMW < 1 et de Fln/Fln+Pyr $> 0,4$ indiquant principalement des sources pyrolytiques de HAPs dans les sédiments Libanais. Les six autres échantillons avec des déductions opposées des deux rapports suggèrent des sources à la fois pétrogéniques et pyrolytiques dans les sites correspondants.

Enfin et pour évaluer la qualité des sédiments, deux classifications différentes ont été appliquées. Selon la classification présentée par Baumard et al. (1998), 13 échantillons de sédiments d'eau douce sur 14 étaient modérément à fortement contaminés, avec des concentrations totales allant de 117,1 à 1074,7 ng.g^{-1} . Pour les sédiments marins, seuls deux échantillons présentaient une forte contamination avec des concentrations totales de 1017,8 et 2025,03 ng.g^{-1} , les autres échantillons étant considérés comme faiblement à modérément contaminés avec des concentrations totales de HAPs allant de 19,09 à 524,18 ng.g^{-1} . D'autre part, La comparaison des niveaux de HAP dans les sédiments avec les recommandations pour la qualité des sédiments (SQGs) pour l'évaluation des risques écologiques a montré que les concentrations de quelques HAPs individuels dans les sédiments de certains sites étaient supérieures aux ERL (mais inférieures aux ERM) ce qui causerait occasionnellement des effets écologiques négatifs.

4.2 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) levels and distribution in surface water systems on the eastern Mediterranean coasts: A case study in Lebanon

4.2.1 Abstract

Investigation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) distribution in Lebanese surface water systems was conducted for the first time. Seventeen PAHs were monitored in water and sediments samples collected from 30 sites of Lebanese Mediterranean coasts and 14 other sites of inner and coastal rivers. The total concentration of PAHs ranges from 55.7 to 2683.8 ng.L⁻¹ in marine water and from 465.7 to 1399.9 ng.L⁻¹ in freshwater but none of the water samples presented contamination sufficiently high to cause acute toxicity (> 10 µg.L⁻¹). Water from coastal rivers were more contaminated than inner rivers because higher population is located in coastal cities. Total concentrations of PAHs, varying from 19.09 to 2025.03 ng.g⁻¹ in marine sediments and from 72.6 to 1074.7 ng.g⁻¹ in freshwater sediments, suggest low to moderate and moderate to high contamination, respectively. Results showed that the distribution of PAHs between dissolved phase and sediments is mainly affected by the molecular weight of the PAHs congener and the salinity of water. So that, High Molecular Weight (HMW) PAHs were predominant in sediments, while Low Molecular Weight (LMW) PAHs were predominant in dissolved phase and that salted water expel HMW compounds towards sediments. No correlation was found between PAHs contamination in two phases more likely because of the dynamicity of water. The use of cross plot of LMW/HMW versus Fluoranthene/Fluoranthene+Pyrene ratios shows that PAHs are of pyrolytic sources in most of sites. Moreover, the application of the ERL/ERM showed that only few sites may have individual PAHs that occasionally cause biological adverse effects.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Surface water, sediments, interphase distribution, Ecological risk.

4.2.2 Introduction

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are ubiquitous environmental pollutants resulting mainly from the pyrolysis or the incomplete combustion of organic matter (Neira et al., 2017; Donnevert, 2000). They might be released from natural and anthropogenic sources. Anthropogenic inputs, the major source of PAHs in the environment, include urban, industrial, traffic and agricultural activities (Fourati et al., 2017), while natural PAHs derived from volcanoes eruption and forest fires (Edokpayi et al., 2016). Some of these compounds have been designated as priority pollutants by the US Environment Protection Agency (Montuori et al., 2016) and the EU water framework Directive (WFD) due to their hazardous health effects (Robles-molina et al., 2014).

PAHs arrive in the aquatic systems mainly through atmospheric dry and wet deposition, surface runoff, industrial wastewater, sanitary sewage and maritime transport (Fourati et al., 2017; Liu et al., 2016). Once arriving in the aquatic systems, PAHs are then distributed between different phases according to their intrinsic physicochemical properties including solubility, vapor pressure and lipophilicity (King et al., 2004). PAHs might be dissolved in aqueous phase, adsorbed to the suspended solid particles or the sediments and bioaccumulated in the living aquatic organisms (King et al., 2004; Zhou & Maskaoui, 2003). In aquatic systems, PAHs are an important class of contaminants. Compounds with 2 and 3 aromatic rings have been identified as narcotic to marine organisms, naphthalene and its methyl-substituted derivatives 1- and 2-methylnaphthalene have been described as some of the most acutely toxic and water soluble components of crude oils (King et al., 2004). Furthermore, many high molecular mass PAHs are known to be carcinogenic and mutagen (King et al., 2004; Tiwari et al., 2017). Therefore, the determination of PAHs in different phases of aquatic systems such as water and sediments has been subject of great scientific attention during the latest decades in order to assess the suitability of aquatic environment for biota and plant diversity.

The Mediterranean Sea is considered as one of the most contaminated seas in the world (Fourati et al., 2017). Many anthropogenic activities are set on the Mediterranean coasts and constitute an important input of PAHs to the sea. Heavily populated cities, chemical/mining and oil processing industries, and harbors produce significant amounts of urban and industrial wastes which may reach directly or indirectly the Sea. Moreover, intense commercial marine transport and oil-shipping operations represent another major source of petroleum hydrocarbons in the Mediterranean Sea (Bouloubassi et al., 2012). So that, a large number of publications describe the occurrence of PAHs in water, sediments, suspended particles and biota from different Mediterranean departments. High levels of PAHs, up to 21600 ng.g⁻¹, were found in sediments from boats anchoring and shipyard areas from the Mediterranean coastal environment of Egypt (Barakat et al., 2011). Sediments from Bizerte Lagoon (Northern region of Tunisia) impacted by maritime traffic, presented also high PAHs levels reaching 19600 ng.g⁻¹ (Ben Salem et al., 2017).

Much higher contamination was found in sediments from the Italian coastal areas and affected by industrial activities with PAHs total concentration ranging from 7100 to 25 E⁵ ng.g⁻¹ (Arienzo et al., 2017).

In Lebanon, The absence of effective surveillance and legislation, for the industrial and transport sections in particular, may leads to intensive emissions of PAHs in the environment. PAHs were found in air (Baalbaki et al., 2016) and rainwater (Kouzayha, 2011), both constitute a main input of PAHs to the aquatic systems. As far as we know and according to reviewed publications, Lebanese surface water has not been previously investigated for PAHs content, while limited publications were concerned with PAHs contamination in sediments. The total concentration of the 16 priority PAHs ranges from 1.22 to 731.93 ng.g⁻¹ in sediments obtained from 4 different coastal cities (Manneh et al., 2016). As well, total concentrations ranging of PAHs from 243 to 2965 ng.g⁻¹ were reported in sediments from Tripoli harbor (Merhaby et al., 2015). No previous studies described the distribution of PAHs between dissolved and sedimentary phase in Lebanese aquatic systems.

As an attempt to investigate the factors managing the behavior of PAHs in aquatic systems, we present the first study on the distribution of PAHs between dissolved and sedimentary phases in Lebanese marine and freshwater systems. Sediments and water samples were obtained from 44 sites form Lebanese coastal areas, inner rivers and coastal rivers in order to investigate their contents of 17 PAHs. Validated Ultrasound Assisted Extraction (UAE) and Solid Phase Extraction (SPE) methods were used to extract PAHs from sediments and water samples, respectively. Extracts were then injected on Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC/MS) for PAHs identification and quantification. Results were then evaluated to present (1) the spatial distributions of PAHs in both sedimentary and dissolved phases compared to other regions of the Mediterranean Basin, (2) the factors that may affect the preference of PAHs towards one of the phases, (3) the origin of contamination in Lebanese systems and (4) an assessment on the sediments quality.

4.2.3 Materials and Methods

4.2.3.1 Chemicals and solvents

Seventeen native PAHs including naphthalene (Nap), acenaphthene (Acn), acenaphthylene (Acy), fluorene (Fl), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Fln), pyrene (Pyr), benzo(a)anthracene B(a)A, chrysene (Chry), benzo(b)fluoranthene B(b)F, benzo(k)fluoranthene B(k)F, benzo(a)pyrene B(a)P, indeno(1,2,3,cd)pyrene (ICP), and benzo(g,h,i)perylene B(ghi)P and 2 additional, 2-Methylnaphthalene (2 Me Nap) and 1-Methylnaphthalene (1 Me Nap) were all obtained in solid state from Supelco (Bellefonte, PA). Surrogate standards, naphthalene d8 (Nap-d8), phenanthrene d10 (Phe-d10), pyrene d10 (Pyr-d10), chrysene d12 (Chry-d12), used for PAHs quantification during monitoring, were also purchased from Supelco (Bellefonte, PA). Three

other deuterated compounds, biphenyl d10, fluoranthene d10, perylene d12, also obtained from Supelco (Bellefonte, PA), were used as internal standard and added at the end of the extraction protocol for quantification during optimization and validation of the extraction methods.

Dichloromethane and Isopropanol were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO). Acetone was obtained from VWR International BVBA (Leuven, Belgium). All solvents were of purity higher than 99.5%. SPE Chromabond C18 cartridges of 3 mL and packed with 200 mg of adsorbent were purchased from Macherey-Nagel (Duren, Germany).

4.2.3.2 Study area and sampling

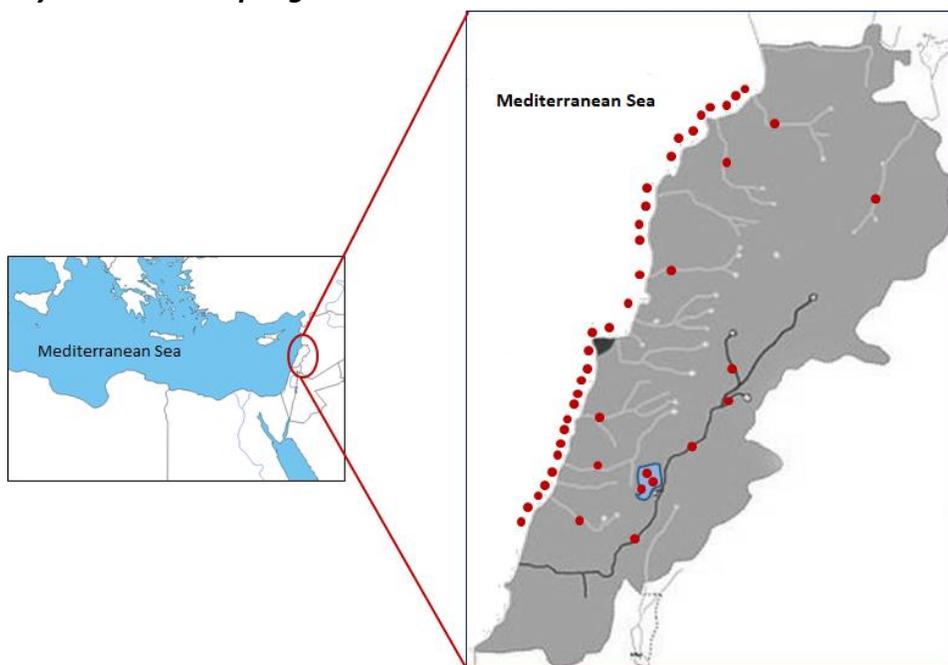


Figure 4.1: Sampling map.

Lebanon is one of the eastern countries of the Mediterranean Sea, its coastline extends for 220 Km. Moreover, several rivers flow from the west Lebanese mountain range into the Mediterranean and two other rivers flow across the Bekaa Valley. Many industrial, residential and recreational activities were set next to the water resources, so that monitoring of PAHs is essential. In this study, samples were obtained, during June and July 2017, from 30 sites of Lebanese Mediterranean coasts and 14 other sites of inner and coastal rivers as shown in Figure 4.1. Samples of surface sediment (0–5 cm depth) were collected at each station with a small custom-made sampler deployed by divers, and then transferred into aluminum foil boxes. Water samples were collected in 2.5 L dark glass bottles at each site. All samples were transported into a dark refrigerated box to the laboratory. In the laboratory, sediments were dried in an oven at 40 °C (Yamada et al., 2009), cleaned from twigs and stones, and then ground in an agate mortar in order to obtain a fraction < 0.6 mm. The final samples were stored in aluminium foils at -20 °C

until further analysis. Water samples were directly proceeded to filtration and extraction on the arrival to the laboratory.

4.2.3.3 Sediment and Water Analysis

Sediment samples were extracted in an ultrasonic bath (Model 3510E-MTH) purchased from Branson, Mexico following the Ultrasound Assisted Extraction (UAE) method previously developed in Soukarieh et al. (2018). Briefly, two grams of sediments were weighed into a clear glass vials of 24 mL with PTFE caps. The samples were spiked with surrogate standard mixture at 50 ng.g^{-1} and mixed with one gram of anhydrous MgSO_4 . Then, 2 mL of isopropanol were added into the vials and the mixture was vortexed for 30 seconds. Following that, 8 mL of DCM were added; the samples were vortexed for 30 seconds, and then sonicated for 30 minutes. After sonication, the vials were centrifuged for 10 minutes at 3000 rpm. The solvent was then recuperated in glass vials and 4 additional mL of DCM were added to the sediment samples in order to repeat the extraction. Once the second cycle of extraction is done, 0.5 mL of the total volume of the extract is transferred to GC vials, where 20 ng of the internal standard mixture were added for further injection.

Water samples were extracted by Solid Phase Extraction (SPE) procedure using a Vac Elut vacuum manifold from Varian (Santa Clara, CA, USA). C18 cartridges were conditioned by successive elution of 3 mL of methanol and 3 mL of water, by gravity. Then, 500 mL of water sample (modified with Isopropanol), previously filtered through a $0.7 \mu\text{m}$ pore size Whatman GF/F filter, were percolated with help of a vacuum pump at a flow rate of $5\text{--}10 \text{ mL.min}^{-1}$. Cartridges were dried under vacuum for about 30 min and, finally, PAHs were eluted with 3 mL of acetone and 3 mL of dichloromethane under atmospheric pressure. The extract was evaporated directly to about $100 \mu\text{L}$ using a weak nitrogen stream. The obtained extract was reconstituted in $200 \mu\text{L}$ of dichloromethane and introduced in inserts. Finally, the solution of internal standards was added.

4.2.3.4 Methods Validation

The UAE method showed good linearity with coefficients of determination (R^2) all higher than 0.995. LODs and LOQs values for studied PAHs varied from 0.57 to 1.87 ng.g^{-1} , and from 1.89 to 6.24 ng.g^{-1} , respectively. The method showed satisfactory extraction recoveries for PAHs with average recoveries higher than 74 % for most of PAHs. RSD of repeatability and reproducibility were lower than 15.4 % and 14.9 %, respectively.

For the SPE method, extraction recoveries were higher than 75 % for most of PAHs (except for Nap with 62.2 %). Coefficients of determination (R^2) for linearity evaluation were all higher than 0.993. LODs and LOQs varied from 0.13 to 0.67 ng.L^{-1} , and from 0.43 to 2.24 ng.L^{-1} , respectively. RSD of repeatability and reproducibility were lower than 16.72 % and 16.5 %, respectively.

4.2.3.5 Instrumental analysis

Separation and identification of PAHs were carried out on an Agilent 6890N gas chromatograph equipped with an Agilent 7683B autosampler (Agilent Technologies, Santa Clara, CA) and coupled to an Agilent 5975 mass spectrometer system (GC-MS). Injections were realized in mode Splitless and the injector temperature was set at 240 °C. A silica capillary column (Rtx-5MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm film thickness; Restek Corporation, USA) was used to separate PAHs under a programmed temperature. The oven temperature was initially isothermal at 40 °C for 2 minutes. This temperature then increased to 200 °C at a rate of 15 °C.min⁻¹, held for 2 minutes and then increased to 280 °C at a rate of 5 °C.min⁻¹ and held at the final temperature for 5 minutes. Helium was used as carrier gas at a flow rate of 1 mL.min⁻¹. The injection volume was 2 µL. The mass Spectrometer was operated in Selective ion monitoring (SIM) mode for quantitative determination of the analytes using two or three ions for each compound.

4.2.4 Results and Discussions

4.2.4.1 Water contamination

A descriptive statistic of the total concentration of PAHs in freshwater and marine water as well as the individual contribution of the 17 PAHs are illustrated in Figure 4.2. Further numerical values are given in Table S 4.1 of the supplementary material. The total concentration of 17 PAHs ranges from 55.7 to 2683.8 ng.L⁻¹ of marine water with average concentration of 731 ng.L⁻¹, but with five sites being distinctly more contaminated than the general contamination range in the other 25 sites (Points located to the right of the whisker of the maximum in Figure 4.2). These most contaminated samples include water from Beirut port on the middle of Lebanese coasts. As well, sites located near to Selaata oils port and a building materials factory in Chekka showed high contamination with total concentrations of 2616.6 and 2164.5 ng.L⁻¹, respectively. 11 out of 17 included PAHs were detected in more than 75 % of the marine water samples with average concentrations ranging from 1.31 ng.L⁻¹ for B(b)F to 298.1 ng.L⁻¹ for Nap. All marine samples showed contamination with Nap, 2 Me Nap, Acn and Pyr. Compared to values reported in previous studies and presented in Table 4.1, contamination found in water from Lebanese coasts were higher than those found in other regions from the Mediterranean such as Tiber River estuary in Italy (Montuori et al., 2016), Marseille coastal area in France (Guigue et al., 2014) and Gulf of Gabès in Tunisia (Fourati et al., 2017).

Higher contamination was observed in freshwater samples. The total average concentration was 874.1 ng.L⁻¹ and values ranged from 465.7 to 1399.9 ng.L⁻¹. Moreover, detection frequency was much higher because 16 PAHs were detected in all samples with average concentrations ranging from 6.2 ng.L⁻¹ for Ant to 241.5 ng.L⁻¹ for Nap. The highest contamination was found in El-Ghazel River which is affected by urban and agricultural activities. High contamination was also found in Damour and Ibrahim Rivers with total PAHs concentrations of 1089.5 and 1063.9 ng.L⁻¹. Both

rivers are coastal and were affected by heavy urbanization. Overall, coastal rivers were more contaminated than inner rivers because of the higher population and then anthropogenic activities on the Lebanese coasts. The total average concentrations were 948.7 and 824.4 ng.L⁻¹ in coastal and inner rivers, respectively.

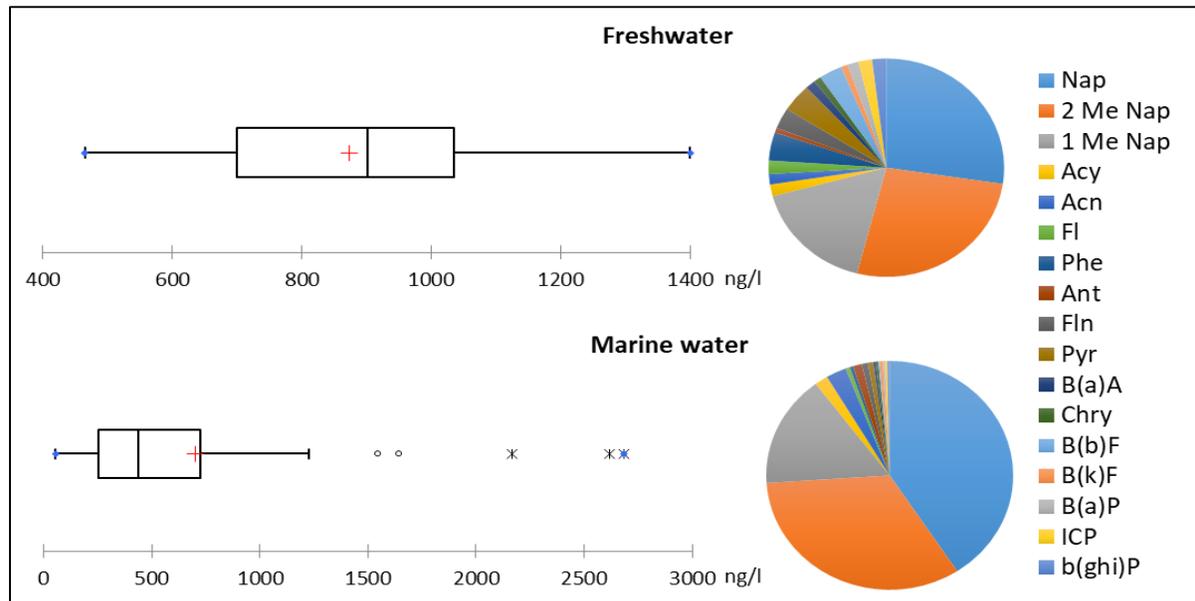


Figure 4.2: The descriptive summary of the total contamination with PAHs in aqueous phase and the contribution of the 17 PAHs.

Three LMW PAHs: Nap and its methyl derivatives (2 Me Nap and 1 Me Nap) were the main contributors to water contamination in both marine and freshwater. Nap, 2 Me Nap and 1 Me Nap contributed to 40.8 %, 33.2 % and 15.8 % of the total average concentration in marine water while they contributed to 27.4 %, 26.6 % and 16.8 % in freshwater, respectively.

4.2.4.2 Sediments contamination

In Figure 4.3, we present a descriptive summary of the total contamination and the individual contribution of the 17 PAHs in freshwater and marine sediments; additional informations are presented in Table S 4.2 of the supplementary material. Regarding marine sediments, the total concentration of the 17 PAHs ranged from 19.09 to 2025.03 ng.g⁻¹ with a mean value of 248.3 ng.g⁻¹. The lowest value was detected in a site near to Sidon (Southern coastal city) where only Nap, 2 Me Nap, 1 Me Nap, Fl, Fln and Pyr occurred. Two samples presented total contamination distinctly higher than the range found in marine sediments. Sediments obtained from Beirut port showed the highest PAHs levels due to heavy shipping activities and maritime transport. Another high contamination (1017.8 ng.g⁻¹) was found in sediments from the estuary of Abou Ali River which flows across Tripoli, a highly populated city in Northern Lebanon. Relative high contamination was also found in sites near to Selaata oils port and Hart Neeme with total

concentration of 407.7 and 524.2 ng.g⁻¹, respectively. Moreover, 8 PAHs were found in more than 90 % of the analyzed samples, including Nap, 2 Me Nap, 1 Me Nap, Fl, Fl_n and Pyr w_{ich} were detected in all samples.

Table 4.1: Total PAH concentrations in water (ng.L⁻¹) and sediments (ng.g⁻¹) from different regions of the Mediterranean Sea.

Matrix	Reference	Study area	Nb of PAHs	Range ΣPAHs	Average ΣPAHs
Water	(Karacik et al., 2013)	Istanbul strait and Marmara Sea, Turkey	16	13-79 (E-3)	48.6 E ⁻³
	(Marrucci et al., 2013)	Sardinia, Italy	18	272-1392 (E-3)	623 E ⁻³
	(Guigue et al., 2014)	Marseille coastal area, France	17	4.5-151	25.9
	(Hijosa-valsero et al., 2016)	Freshwater systems from northern France-Belgium	16	80-2400	790
	(Montuori et al., 2016)	Tiber River and estuary, Italy	16	1.75-607.5	90.5
	(Fourati et al., 2017)	Gulf of Gabés, Tunisia	29	8.9-197.8	
Sediments	(Barakat et al., 2011)	coastal Area, Egypt	39	13.5-21600	
	(Bouloubassi et al., 2012)	The Gulf of Lions, France	21	161-2176	738
	(Karacik et al., 2013)	Istanbul strait and Marmara Sea, Turkey	16	9.4-25000	
	(Acquavita et al., 2014)	The Marano and Grado Lagoon, Italy	16	<LOD-1056	208
	(Mandalakis et al., 2014)	Southern Cretan Margin, Greece	64	9-60	38
	(Net et al., 2015)	Northern France	16	6.1-33.7 (E3)	
	(Rabodonirina et al., 2015)	Freshwater systems from northern France-Belgium	16	3.75-22.3 (E3)	9.01 E ³
	(Hijosa-valsero et al., 2016)	Shallow lakes in the Mediterranean region, Northwest Spain	16	4-4286	129
	(Montuori et al., 2016)	Tiber River and estuary, Italy	16	36.2-545.6	155.3
	(Zaghden et al., 2017)	Sfax-Kerkennah Channel, Tunisia	17	175-10769	1707.9
	(Ben Salem et al., 2017)	Ichkeul Lake and Bizerte Lagoon, Tunisia	16	122-19600	1576
	(Arienzo et al., 2017)	Gulf of Pozzuoli, Italy	16	7100-2500 (E3)	272.7 E ³

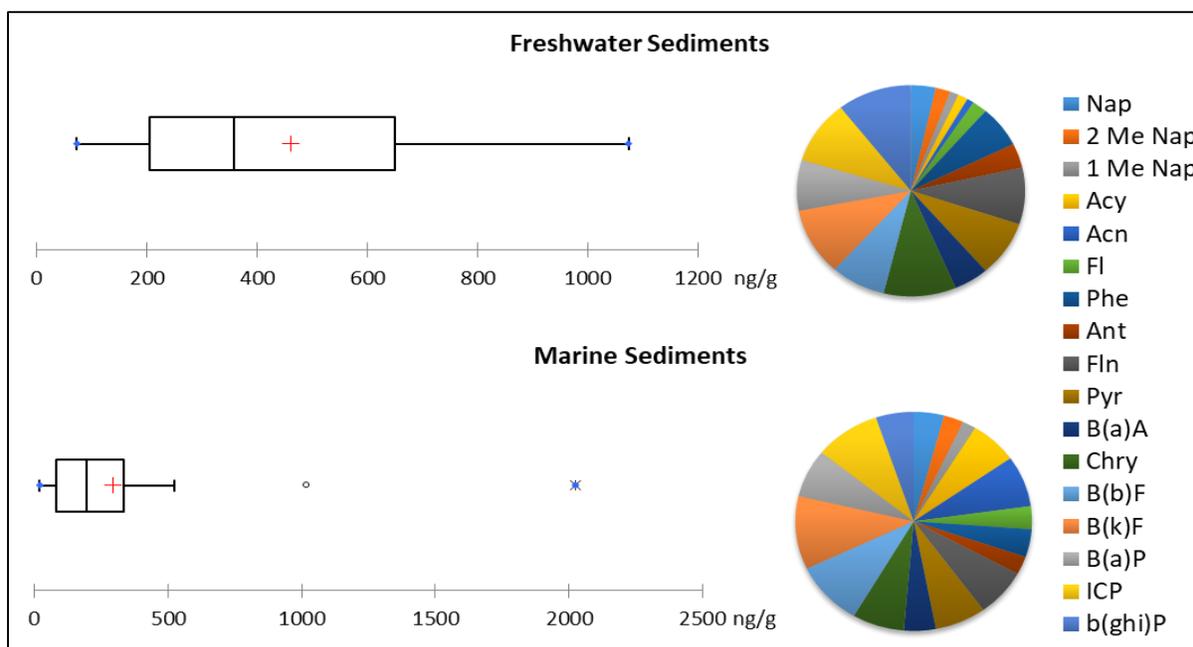


Figure 4.3: The descriptive summary of the total contamination with PAHs in sediments and the contribution of the 17 PAHs.

Considering data from other Mediterranean countries, PAHs levels found in Lebanese coastal sediments were relatively similar to values reported on sediments contamination in Gulf of Lions, France (Bouloubassi et al., 2012), much higher than values found in sediments from the Southern Cretan Margin, Greece (Mandalakis et al., 2014) and the Tiber River Estuary, Italy (Montuori et al., 2016), but much lower than contamination reported from the Gulf of Pozzuoli, Italy (Arienzo et al., 2017), the Sfax-Kerkennah Channel (Zaghden et al., 2017) and Ichkeul Lake and Bizerte Lagoon, Tunisia (Ben Salem et al., 2017). Some previous studies on the levels of PAHs in sediments from the Mediterranean Basin are summarized in Table 4.1.

As for water, sediments from freshwater systems were more contaminated than marine sediments except sediments from Beirut port. The total PAHs concentrations ranged from 72.6 to 1074.7 ng.g^{-1} and averaged at 461.1 ng.g^{-1} and 13 PAHs were detected in more than 90% of freshwater sediments samples. The highest total concentration was quantified in sediments from El Ghzayel River. High contamination with PAHs was also observed in sediments from Abou Ali River and El berdawni River with total concentrations of 976.2 and 964.4 ng.g^{-1} , respectively. Unlike marine sediments, 6 HMW PAHs (Fln, Pyr, Chry, B(b)F, B(a)P and B(ghi)P) were detected in all the samples. It was also observed, and contrary to water phase, that sediments from inner rivers were more contaminated than those from coastal rivers with average total concentrations of 551.5 and 340.7 ng.g^{-1} , respectively. This could be due to the fact that coastal rivers flow more intensively than inner rivers because they spring from the top of the Lebanese mountain range and which may disturb the sedimentation of the PAHs-Particles assemblies. However, Lebanese

freshwater sediments were much less contaminated with PAHs than sediments from freshwater systems located at the cross-border areas of northern France-Belgium (Rabodonirina et al., 2015), but more contaminated than sediments from the Tiber River, Italy (Montuori et al., 2016). Individually, compounds with HMW such as B(b)F, B(k)F and ICP were the major contributors in marine sediments with average contribution of 13.6 %, 15.5 % and 12.9 % of the total concentration, respectively, while Chry, B(k)F and B(ghi)P were the major contributors with average contribution of 11.1 %, 11.2 % and 10.9 % in freshwater sediments, respectively.

4.2.4.3 Interphase distribution and correlation

In-depth understanding the distribution of PAHs between dissolved and sedimentary phases could provide an insight on their behavior and fate in the aquatic systems. The distribution of HMW and LMW PAHs in dissolved and sedimentary phases from both freshwater and marine systems is illustrated in Figure 4.4.

As shown in Figure 4.4 and as previously reported in the literature, light PAHs were more abundant in dissolved phase in both freshwater and marine systems. Their average contribution to the total concentration was 81.6 % and 93.3 % in freshwater and marine water, respectively. The higher contribution of LMW PAHs in marine water could be due to the salinity effect which would more effectively expel the most non polar PAHs out of the dissolved phase. The predominance of LMW over HMW PAHs in water may be explained by their relatively higher water solubility (Wang et al., 2017). Very different pattern of PAHs composition was observed in sedimentary phase. In sediments, HMW PAHs were dominants over LMW PAHs, they contributed to 73.8 % and 65.7 % of the total contamination in freshwater and marine water sediments, respectively.

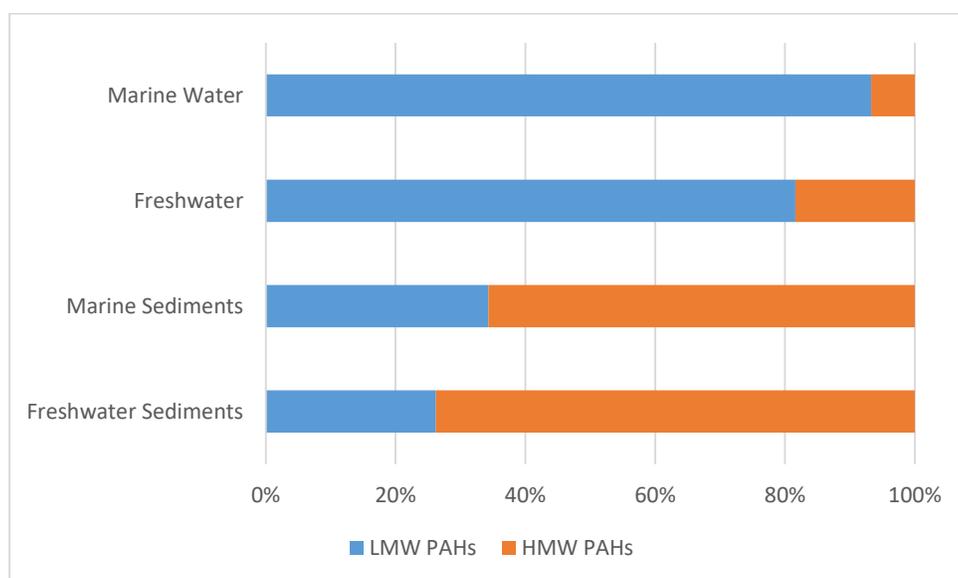


Figure 4.4: Distribution of HMW and LMW PAHs in dissolved and sedimentary phases from marine and freshwater systems.

Furthermore, for the compounds detected in all sites in both sediments and water phases and for the total contamination, correlation was investigated applying Person test. No correlation was found between the total concentrations of PAHs in dissolved and sedimentary phases neither in seawater nor in freshwater systems. Similar observations appeared in previous studies (Hijosavalsero et al., 2016). Individually, only Phe in freshwater systems, Nap and 2 Me Nap in marine systems showed positive correlation between contaminations in both phases. The non-correlated contamination might be due to the dynamic nature of water in rivers and in the surficial layer of the Mediterranean Sea, so that, data from water samples are more related to spontaneous contamination while sediments could provide more likely passive contamination data.

4.2.4.4 Contamination sources

Given their low solubility, PAHs in aquatic systems tend first to adsorb onto the suspended matter, and then accumulate in sediments with particles that are highly resistant to degradation (Acquavita et al., 2014; A. Zhang et al., 2016). Therefore, the characteristics of PAHs in sediments are more stable than those in dissolved phase (A. Zhang et al., 2016), and data from sediments could be more efficiently used to determine PAHs origin. Usually, every combustion process creates its own input of PAHs. For instance, LMW PAHs originate from petroleum products, incomplete combustion of fossil fuels and biomass at low to moderate temperatures and natural digenesis, while HMW PAHs are mainly formed via the incomplete combustion processes of organic materials at high temperatures (M. Wang et al., 2017). Moreover, isomers with mass of 202: Fl_n and Pyr have a great range of stability and hence are good indicators of thermodynamics vs. kinetic generation processes (e.g. petroleum vs. combustion) (Perra et al., 2009; Wang et al., 2017). Thus, ratios of LMW/HMW and Fl_n/Fl_n+Pyr are widely used to investigate sources of PAHs in environmental matrices including sediments. Pyrogenic PAHs are characterized with ratios LMW/HMW and Fl_n/Fl_n+Pyr lower than 1 and higher than 0.4, respectively, and inversely for petrogenic PAHs (Yunker et al., 2002; Banger et al., 2010; Zaghden et al., 2017). Figure 4.5 presents the cross plot of LMW/HMW versus Fl_n/Fl_n+Pyr ratios for the different samples, except sites where both Fl_n and Pyr were not properly quantified (2 sites). Overall, the two ratios exhibited consistent results, 36 samples presented ratios of LMW/HMW < 1 and of Fl_n/Fl_n+Pyr > 0.4 indicating mainly pyrogenic sources of PAHs in Lebanese sediments. More precisely and according to Fl_n/Fl_n+Pyr ratio values, 12 sites are contaminated with PAHs from petroleum combustion ($0.4 < \text{Fl}_n/\text{Fl}_n+\text{Pyr} < 0.5$), while 24 sites with PAHs from combustion of coal, grass, and wood sources (Banger et al., 2010). The remaining six samples with opposite deductions from the two ratios, suggests both petrogenic and pyrogenic sources in the corresponding sites.

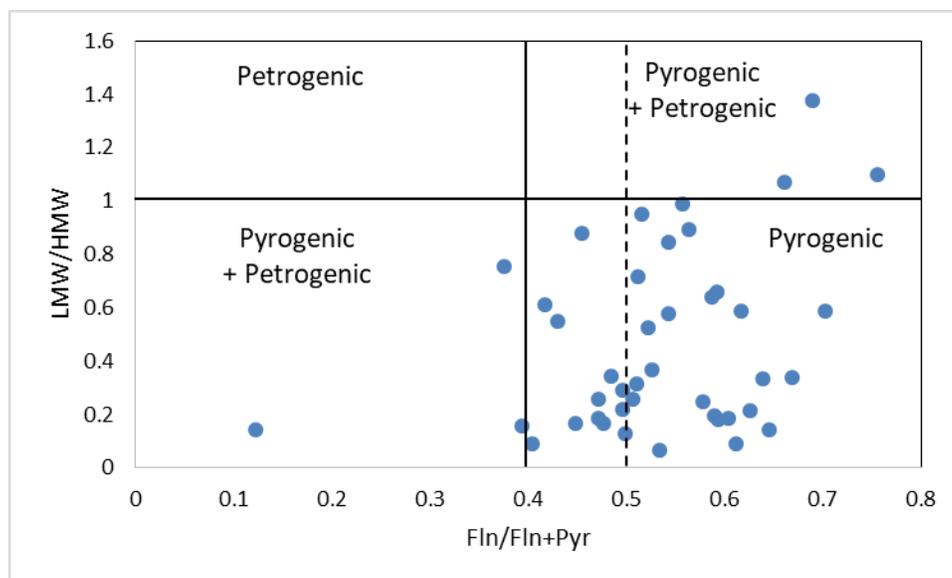


Figure 4.5: The cross plot of LMW/HMW versus Fln/Fln+Pyr ratios in different samples.

4.2.4.5 Sediments quality assessment

In aquatic systems, sediments are the ultimate sink of PAHs regarding their hydrophobic characteristics (A. Zhang et al., 2016). So that, the quality assessment of sediments is mandatory to ensure the good ecological status in seas and rivers since toxic sediments may affect aquatic organisms. In this study, and to assess Lebanese sediments quality and to find out if they would induce adverse effects to aquatic organisms, two different classifications were applied. Baumard et al. reported that sediments with total concentrations of PAHs at 0–100, 100–1000, 1000–5000 and > 5000 ng/g are considered as lowly, moderately, highly and very highly contaminated, respectively (Baumard et al., 1998). For 13 out of 14 freshwater sediments samples, total concentrations ranging from 117.1 to 1074.7 ng.g⁻¹ suggest moderate to high contamination. For marine sediments, only two samples presented high contamination with total concentrations of 1017.8 and 2025.03 ng.g⁻¹, other samples were considered as lowly to moderately contaminated with total concentrations of PAHs ranging from 19.09 to 524.18 ng.g⁻¹.

Another two effects-based guideline developed by Long et al. is generally used for assessment of aquatic sediment quality. Briefly, adverse biological effects are expected to occur rarely if < ERL (Effect Range Low), occasionally if ≥ ERL and < ERM (Effect Range Median) and frequently if ≥ ERM (Long et al., 1998). Table 4.2 presents the detailed values of Sediment Quality Guidelines (SQGs) as well as the resulting classification of our samples. Overall, the total concentrations of PAHs were below the ERL in all studied sites, and none of individual PAHs was above the ERM values. Some PAHs presented individual concentrations above ERL limit and which may induce, occasionally, adverse effects to aquatic organisms. Acy, Acn and Fl occurred at concentrations between ERL and ERM in 1, 2 and 5 samples, respectively. Sediments from Beirut port presented

values above ERL for Acy, Acn, Fl and LMW PAHs, while in sediments from the estuary of Abou Ali River, Acn and Fl occurred at levels higher than ERL. The results indicated that few sites may have individual PAHs that occasionally cause biological adverse effect, nevertheless the ecosystem risk of PAHs in Lebanese sediments is low.

Table 4.2: Detailed values of Sediment Quality Guidelines (ng.g⁻¹) and resulting classification of Lebanese samples.

HAP	ERL	ERM	< ERL	ERL-ERM	> ERM
Nap	160	2100	44		
2 Me Nap					
1 Me Nap					
Acy	44	500	43	1	
Acn	16	640	42	2	
Fl	19	540	39	5	
Phe	240	1500	44		
Ant	85	1100	44		
Fln	600	5100	44		
Pyr	665	2600	44		
B(a)A	261	1600	44		
Chry	384	2800	44		
B(b)F					
B(k)F					
B(a)P	430	1600	44		
ICP					
b(ghi)P					
LMW	552	3160	43	1	
HMW	1700	9600	44		
∑PAHs	4022	44792	44		

4.2.5 Conclusions

This paper provided the first study on the occurrence, interphase distribution, probable sources and potential ecological risk of PAHs in the Lebanese surface water (Eastern Mediterranean coasts). Seventeen PAHs were monitored in aqueous and sedimentary phases from marine and freshwater sites across Lebanon. Marine water from sites affected by maritime transport and

industry showed the highest contamination levels but none of the water samples showed enough PAHs levels to cause acute toxicity ($> 10 \mu\text{g.L}^{-1}$). Elsewhere, water from coastal rivers showed higher contamination than inner rivers because of the higher population and then anthropogenic activities on the Lebanese coasts. Nap and its methyl derivatives were the main contributors to water contamination in both marine and freshwater systems. The total concentration of PAHs changes from 19.09 to 2025.03 ng.g^{-1} in marine sediments and from 72.6 to 1074.7 ng.g^{-1} in freshwater sediments, with major contribution of HMW such as Chry, B(b)F, B(k)F, ICP and B(ghi)P. The comparison of PAHs levels in sediments with sediment quality guidelines (SQGs) for ecological risk assessment, showed that concentrations of few individual PAHs in sediments from some sites were above ERL (but below ERM), which would occasionally cause negative ecological effects. The mass distribution of PAHs revealed that, in dissolved phase, LMW PAHs were dominant with higher contribution of LMW PAHs in marine water which could be due to the salinity effect. Opposite observations were found in sediments where HMW PAHs were predominant. Moreover, The LMW/HMW and Fl_n/Fl_n+Pyr ratios suggest that PAHs in Lebanese aquatic systems are mainly attributed to pyrolytic origin.

4.2.6 References

- Acquavita, A., Falomo, J., Predonzani, S., Tamberlich, F., Bettoso, N., & Mattassi, G. (2014). The PAH level, distribution and composition in surface sediments from a Mediterranean Lagoon : The Marano and Grado Lagoon (Northern Adriatic Sea, Italy). *Marine Pollution Bulletin*, 81(1), 234–241. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.01.041>
- Arienzo, M., Donadio, C., Mangoni, O., Bolinesi, F., Stanislao, C., Trifuoggi, M., Toscanesic, M., Di Natale, G., Ferrara, L. (2017). Characterization and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of gulf of Pozzuoli (Campania, Italy). *Marine Pollution Bulletin*, 124(1), 480–487. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.07.006>
- Baalbaki, R., El Hage, R., Nassar, J., Gerard, J., Saliba, N. B., Zaarour, R., Abboud, M., Farah, W., Khalaf, L., Shihadeh, A., Saliba, N. A. (2016). Exposure to atmospheric PMs, PAHs, PCDD/FS and metals near an open air waste burning site in Beirut. *Lebanese Science Journal*, 17(2), 91–103.
- Banger, K., Toor, G. S., Chirenje, T., & Ma, L. (2010). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Soils of Different Land Uses in Miami, Florida. *Soil Sediment Contam*, 19, 231–243. <http://doi.org/10.1080/15320380903548516>
- Barakat, A. O., Mostafa, A., Wade, T. L., Sweet, S. T., & El Sayed, N. B. (2011). Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the Mediterranean coastal environment of Egypt. *Marine Pollution Bulletin*, 62(9), 1969–1978. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.024>
- Baumard, P., Budzinski, H., & Garrigues, P. (1998). Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, 765–776.
- Ben Salem, F., Ben Said, O., Mahmoudi, E., Duran, R., & Monperrus, M. (2017). Distribution of organic contamination of sediments from Ichkeul Lake and Bizerte Lagoon, Tunisia. *Marine Pollution Bulletin*, 123(1–2), 329–338. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.09.024>
- Bouloubassi, I., Roussiez, V., Azzoug, M., & Lorre, A. (2012). Sources, dispersal pathways and mass budget of sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the NW Mediterranean margin, Gulf of Lions. *Marine Chemistry*, 142–144, 18–28. <http://doi.org/10.1016/j.marchem.2012.07.003>
- Donnevert, G. (2000). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons | Thin-Layer (Planar) Chromatography. *Encyclopedia of Separation Science*, 3881–3889.
- Edokpayi, J. N., Odiyo, J. O., Popoola, O. E., & Msagati, T. A. M. (2016). Determination and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Rivers, Sediments and Wastewater Effluents in Vhembe District, South Africa. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13. <http://doi.org/10.3390/ijerph13040387>
- Fourati, R., Tedetti, M., Guigue, C., Goutx, M., Garcia, N., Zaghden, H., ... Elleuch, B. (2017). Sources and spatial distribution of dissolved aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface coastal

- waters of the Gulf of Gabès (Tunisia, Southern Mediterranean Sea). *Progress in Oceanography*.
<http://doi.org/10.1016/j.pocean.2017.02.001>
- Guigue, C., Tedetti, M., Ferretto, N., Garcia, N., Méjanelle, L., & Goutx, M. (2014). Spatial and seasonal variabilities of dissolved hydrocarbons in surface waters from the Northwestern Mediterranean Sea : Results from one year intensive sampling. *Science of the Total Environment*, 466–467, 650–662.
<http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.082>
- Hijosa-valsero, M., Bécares, E., Fernández-aláez, C., Fernández-aláez, M., Mayo, R., & Jimenez, J. J. (2016). Chemical pollution in inland shallow lakes in the Mediterranean region (NW Spain): PAHs, insecticides and herbicides in water and sediments. *Science of the Total Environment*, 544, 797–810.
<http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.160>
- Karacik, B., Okay, O. S., Henkelmann, B., Pfister, G., & Schramm, K. (2013). Water concentrations of PAH, PCB and OCP by using semipermeable membrane devices and sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 70(April 2009), 258–265. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.02.031>
- King, A. J., Readman, J. W., & Zhou, J. L. (2004). Dynamic behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons in Brighton marina, UK. *Marine Pollution Bulletin*, 48, 229–239. [http://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00393-X](http://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00393-X)
- Kouzayha, A. (2011). *Developpement des methodes analytiques pour la detection et la quantification de traces des HAP et de pesticides dans l'eau. Application a l'évaluation de la qualite des eaux libanaises. L'Universite Bordeaux 1.*
- Liu, S., Liu, X., Liu, M., Yang, B., Cheng, L., Li, Y., & Qadeer, A. (2016). Levels, sources and risk assessment of PAHs in multi-phases from urbanized river network system in Shanghai. *Environmental Pollution*, 219, 555–567. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.010>
- Long, E. R., Jay Field, L., & Macdonald, D. D. (1998). Predicting toxicity in marine sediments with numerical Sediment Quality Guidelines. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4), 714–727.
- Mandalakis, M., Polymenakou, P. N., Tselepides, A., & Lampadariou, N. (2014). Distribution of aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorinated pollutants in deep-sea sediments of the southern Cretan margin, eastern Mediterranean Sea : A baseline assessment. *Chemosphere*, 106, 28–35. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.081>
- Manneh, R., Abi Ghanem, C., Khalaf, G., Najjar, E., El Khoury, B., Iaaly, A., & El Zakhem, H. (2016). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Lebanese surficial sediments : A focus on the regions of Tripoli, Jounieh, Dora, and Tyre. *Marine pollution bulletin*, 110(1), 578–583.
<http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.058>
- Marrucci, A., Marras, B., Campisi, S. S., & Schintu, M. (2013). Using SPMDs to monitor the seawater concentrations of PAHs and PCBs in marine protected areas (Western Mediterranean). *Marine Pollution Bulletin*, 75(1–2), 69–75. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.08.004>

- Merhaby, D., Sopheak, N., Halawani, J., & Ouddane, B. (2015). Organic pollution in surficial sediments of Tripoli harbour, Lebanon. *Marine pollution bulletin*, 93(1–2), 284–293. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.01.004>
- Montuori, P., Aurino, S., Garzonio, F., Sarnacchiaro, P., Nardone, A., & Triassi, M. (2016). Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments from Tiber River and estuary, Italy. *Science of the Total Environment*, 566–567, 1254–1267. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.183>
- Neira, C., Cossaboon, J., Mendoza, G., Hoh, E., & Levin, L. A. (2017). Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of San Diego Bay marinas. *Marine Pollution Bulletin*, 114(1), 466–479. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.009>
- Net, S., El-osmani, R., Prygiel, E., Rabodonirina, S., Dumoulin, D., & Ouddane, B. (2015). Overview of persistent organic pollution (PAHs, Me-PAHs and PCBs) in freshwater sediments from Northern France. *Journal of Geochemical Exploration*, 148, 181–188. <http://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.09.008>
- Perra, G., Renzi, M., Guerranti, C., & Focardi, S. E. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in sediments : distribution and sources in a lagoon system (Orbetello, Central Italy). *Transitional Waters Bulletin*, 3, 45–58. <http://doi.org/10.1285/i1825229Xv>
- Rabodonirina, S., Net, S., Ouddane, B., Merhaby, D., Dumoulin, D., Popescu, T., & Ravelonandro, P. (2015). Distribution of persistent organic pollutants (PAHs, Me-PAHs, PCBs) in dissolved, particulate and sedimentary phases in freshwater systems. *Environmental Pollution*, 206, 38–48. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.06.023>
- Robles-molina, J., Gilbert-lópez, B., García-reyes, J. F., & Molina-díaz, A. (2014). Monitoring of selected priority and emerging contaminants in the Guadalquivir River and other related surface waters in the province of Jaèn, South East Spain. *Science of the Total Environment*, 479–480, 247–257. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.121>
- Soukarieh, B., El Hawari, K., El Hussein, M., Budzinski, H., & Jaber, F. (2018). Impact of Lebanese practices in industry, agriculture and urbanization on soil toxicity. Evaluation of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) levels in soil. *Chemosphere*, 210, 85–92. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.178>
- Tiwari, M., Sahu, S. K., & Pandit, G. G. (2017). Distribution of PAHs in different compartment of creek ecosystem: ecotoxicological concern and human health risk. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 50, 58–66. <http://doi.org/10.1016/j.etap.2017.01.008>
- Wang, M., Wang, C., & Li, Y. (2017). Petroleum hydrocarbons in a water-sediment system from Yellow River estuary and adjacent coastal area, China : Distribution pattern, risk assessment and sources. *Marine Pollution Bulletin*, 122(1–2), 139–148. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.037>

- Yamada, T. M., Souza, D. A., Morais, C. R., & Mozeto, A. A. (2009). Validation of a Method for the Analysis of PAHs in Bulk Lake Sediments Using GC – MS. *Journal of Chromatographic Science*, 47, 794–799.
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., & Sylvestre, S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33, 489–515. [http://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00002-5](http://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5)
- Zaghden, H., Tedetti, M., Sayadi, S., Moncef, M., Elleuch, B., & Saliot, A. (2017). Origin and distribution of hydrocarbons and organic matter in the surficial sediments of the Sfax-Kerkennah channel (Tunisia, Southern Mediterranean Sea). *Marine Pollution Bulletin*, 117(1–2), 414–428. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.02.007>
- Zhang, A., Zhao, S., Wang, L., Yang, X., Zhao, Q., Fan, J., & Yuan, X. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater and sediments from the northern Liaodong Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, 113(1–2), 592–599. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.005>
- Zhou, J. L., & Maskaoui, K. (2003). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China. *Environmental Pollution*, 121, 269–281.

4.2.7 Supplementary materials

Table S 4.1: Descriptive summary of the concentrations (ng.L⁻¹) of the 17 PAHs in water.

HAPs	Freshwater				Marine Water			
	Detection	Min	Max	Average	Detection	Min	Max	Average
Nap	14	111.40	367.13	241.54	30	13.52	1520.93	298.13
2 Me Nap	14	118.07	401.16	235.02	30	13.04	1152.58	242.36
1 Me Nap	14	75.55	324.81	148.12	24	nd	506.90	115.69
Acy	14	3.41	29.12	15.41	29	nd	95.85	12.76
Acn	14	7.13	27.91	13.56	30	2.10	112.93	19.59
Fl	14	8.26	42.84	17.61	23	nd	45.01	4.12
Phe	14	28.47	68.18	36.85	26	nd	8.36	3.32
Ant	14	2.53	12.45	6.20	28	nd	124.54	8.32
Fln	14	14.15	50.91	27.16	29	nd	36.52	5.85
Pyr	14	20.58	98.00	36.33	30	<LOQ	19.54	5.28
B(a)A	14	5.88	24.42	12.22	22	nd	6.72	2.31
Chry	14	4.81	17.47	8.97	29	nd	19.09	2.39
B(b)F	14	9.80	102.40	27.89	21	nd	6.09	1.31
B(k)F	14	4.42	14.85	8.36	17	nd	11.50	2.99
B(a)P	14	2.88	28.41	13.46	13	nd	8.78	2.13
ICP	9	nd	39.93	16.69	10	nd	4.43	2.19
b(ghi)P	14	1.75	68.88	17.09	20	nd	6.50	2.26
∑PAHs		465.67	1399.89	874.12		55.662	2683.76	700.28

Table S 4.2: Descriptive summary of the concentration (ng.g⁻¹) of the 17 PAHs in sediments.

Freshwater Sediments					Marine Sediments			
HAPs	Detection	Min	Max	Average	Detection	Min	Max	Average
Nap	14	9.47	40.80	17.69	30	7.07	140.14	17.26
2 Me Nap	14	<LOQ	30.60	10.47	30	<LOQ	126.89	11.26
1 Me Nap	13	nd	16.77	6.21	30	<LOQ	111.24	7.74
Acy	5	nd	13.25	7.13	6	nd	140.17	26.55
Acn	4	nd	5.84	4.96	2	nd	40.44	30.59
Fl	12	nd	33.40	10.71	30	<LOQ	131.50	14.10
Phe	14	6.73	57.41	31.91	29	nd	185.02	17.28
Ant	13	nd	44.12	18.80	23	nd	71.16	10.88
Fln	14	6.10	103.41	43.59	30	<LOQ	144.18	29.57
Pyr	14	5.14	113.48	42.78	30	<LOQ	120.37	29.28
B(a)A	13	nd	52.29	24.91	19	nd	109.00	17.69
Chry	14	5.40	138.88	51.61	29	nd	125.50	29.81
B(b)F	9	nd	63.24	39.14	15	nd	170.74	38.54
B(k)F	14	9.30	172.19	51.83	24	nd	248.17	44.06
B(a)P	14	4.69	134.81	38.91	19	nd	74.41	28.82
ICP	10	nd	120.72	48.90	15	nd	177.79	36.73
b(ghi)P	14	6.91	76.31	50.21	22	nd	123.98	21.00
∑PAHs		72.56	1074.65	461.14		19.09	2025.03	292.77

5 Chapitre 5: Les niveaux des PCBs et des pesticides organochlorés dans les sédiments de la Litani.

5.1 Introduction

La rivière Litani est le plus important cours d'eau au Liban; elle traverse la vallée de la Bekaa du nord au sud. Sur le bassin supérieur (Bekaa moyen), le fleuve Litani reçoit le flux de plusieurs affluents et principalement par le Berdaouni et le Ghzayyel. La rivière Berdaouni traverse Zahleh qui est la plus grande ville du bassin supérieur avec des nombreuses activités commerciales et industrielles plantées à proximité du fleuve et qui déversent, souvent, leurs rejets directement dans le fleuve. Ce système a sérieusement posé un problème géo-environnemental sur le niveau de la qualité et de la quantité de l'eau. Le chef du comité national de la santé, a annoncé que des statistiques récentes réalisées par la faculté de santé publique et la faculté de génie de l'environnement de l'Université Américaine de Beyrouth (AUB) en coopération avec la faculté de santé publique de l'Université Libanaise au Bekaa que le pourcentage des adultes atteints de cancer a augmenté au Bekaa. L'étude conclut que le cancer dans le bassin du Litani, se trouve plier le ratio national avec une incidence croissante du cancer de l'estomac (LBCI NEWS, 2016). Récemment, un plan national pour le Litani a été préparé par le gouvernement Libanais pour gérer tous les soucis existants sur le système et pour réduire ensuite ses effets néfastes sur la santé humaine.

L'utilisation diverse des sols dans le bassin de Litani dans la région de la Bekaa moyenne, notamment pour des buts industriels et agricoles, le rend vulnérable à de nombreux aspects de la pollution. Les principales préoccupations environnementales au niveau de la rivière Litani incluent l'élimination des déchets produits par l'homme, des excréments et des effluents industriels dans son bassin. Les déchets industriels provenant des usines de transformation agricole et d'autres industries sont directement rejetés dans la rivière (Shaban & Hamzé, 2018). Prenant en considération que le contact humain et l'utilisation de l'eau de Litani pour la baignade, le lavage, l'irrigation et le jardinage sont intenses (Haydar et al., 2014), il est alors pressant de surveiller la qualité environnementale de ce système. Certaines études antérieures ont révélé la contamination des sédiments de plusieurs sites de la rivière par des métaux lourds (Haydar et al., 2014; Nehme et al., 2014). Concernant les PCBs et les autres polluants organiques persistants, ils sont rarement surveillés dans le bassin de la rivière Litani et il n'y a pas de références à ce propos.

Les PolyChloroBiphényles (PCBs) constituent un groupe de polluants organiques cancérigènes qui nécessitent une surveillance et une évaluation permanente par des spécialistes de la communauté scientifique. Ils sont des produits chimiques uniquement synthétiques (Wolska et al., 2014). Les PCBs sont hydrophobes et par la suite faiblement solubles dans l'eau (Choi et al., 2015; Rabodonirina et al., 2015). Alors dans les systèmes aquatiques, les PCBs tendent à

s'adsorber aux particules solides et ils se trouvent par la suite majoritairement dans la phase sédimentaire. Les PCBs ont été fortement utilisés dans une grande variété d'applications industrielles entre 1929 et 1979, quand ils ont été interdits et retirés de l'utilisation dans la plupart des pays. Selon l'organisation mondiale de la santé (WHO), environ 1.2 millions de tonnes de PCBs ont été produits à l'échelle mondiale durant cette période (Mahmood et al., 2014). Leur stabilité chimique et physique, leur constante diélectrique élevée et leurs propriétés isolantes et non-inflammables les rendent largement utilisés dans l'industrie particulièrement électrique (Van Aken & Bhalla, 2011).

Les PCBs ont démontré des effets développementaux chez des enfants de mères hautement exposées avaient encore des déficits dans la croissance et le gain de poids et une réduction de la performance sur le test de mémoire visuelle à quatre ans (ATSDR, 2014). Un groupe de PCBs non-ou mono-substitués en position ortho (ATSDR, 2014; Vorkamp, 2016) sont connus comme les PCBs dioxine-like; leur groupement phényle peut tourner et adapter une structure coplanaire devenant alors similaire au 2,3,7,8 tétrachlorodibenzo-p-dioxine (TCDD) qui est la dioxine la molécule la plus toxique (Mezzetta et al., 2011). Par suite, ils partagent les mêmes effets toxiques qui comportent entre autres : la toxicité cutanée, l'immunotoxicité, les déficits reproductifs, la toxicité endocrinienne et la promotion des tumeurs et des cancers (Ahlborg et al., 1994).

Une autre classe de polluants organiques chlorés est les pesticides organochlorés (OCPs). Les hydrocarbures chlorés qui agissent principalement comme insecticides sont très persistants et ont des demi-vies allant de quelques mois à quelques années et, dans certains cas, des décennies (Kayrou & Atala, 2015). Le DDT est l'un des OCPs les plus connus et il a été banni au niveau international de l'application directe en tant que pesticide agricole. Au Liban, le ministère de la Santé publique (MoPH) distribuait du DDT aux municipalités dans les années 1970 et 1980 pour la prévention de la malaria, pour la réduction des moustiques ou la pulvérisation contre les insectes, mais actuellement, les municipalités au Liban ne l'utilisent pas et elles le remplacent par des pyréthroides synthétiques (Ministry of Environment, 2006). Cependant, le DDT est toujours détecté dans les matrices environnementales dans le monde, ce qui suggère son utilisation actuelle dans la lutte contre les vecteurs pathogènes et illégalement dans l'agriculture.

Concernant la toxicité des PCBs et des OCPs, l'USEPA a déclaré les PCBs comme des cancérigènes probables pour l'homme, mais l'IRAC les a classé comme cancérigènes pour l'homme (ATSDR, 2014). Pour les parties qui ont ratifié la Convention de Stockholm, la production intentionnelle de PCBs est interdite (Vorkamp, 2016). Cette convention cible leur élimination totale avant 2025 (Van Aken & Bhalla, 2011; Vorkamp, 2016). En plus, la liste de la convention cite quelques OCPs pour l'interdiction de leur production et leur utilisation tels que l'aldrin, le chlordane, le dieldrine, l'heptachlore, l'hexachlorobenzène et le mirex ou pour la limitation de leur production tel que le DDT (Lauzent, 2017).

Dans ce chapitre, les travaux réalisés pour évaluer la contamination des sédiments de la rivière par quelques contaminants organiques chlorés vont être présentés. Un total de 30 échantillons de sédiments de surface a été obtenu à partir du trajet principal de la rivière, de ses deux affluents principaux (le Berdaouni et le Ghzayyel) et du lac Karaoun. Les échantillons ont été, ensuite, soumis à un protocole basé sur l'extraction assistée par microondes et l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (GC-ECD) pour la détermination de leur contenu en 7 PCBs et en 13 OCPs.

5.2 Matériels et méthodes

5.2.1 Site d'étude et collection des échantillons

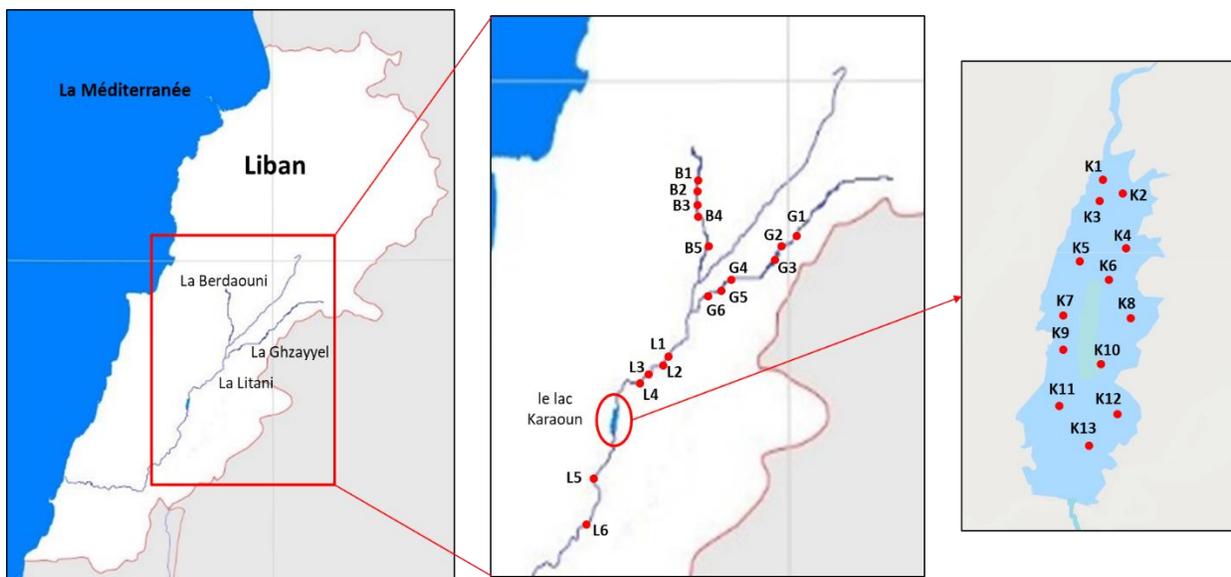


Figure 5.1: La carte d'échantillonnage des 30 sites inclus pour l'analyse des PCBs et des OCPs.

La rivière Litani est l'un des très rares cours d'eau pérennes au Liban, elle provient de plusieurs sources appelées sources Al-Oleik, situées à 10 km à l'ouest de Baalbek, à une altitude de 1000 mètres. La rivière Litani traverse la vallée de la Bekaa du nord au sud tout en maintenant une altitude comprise entre 800 et 1000 m. Les ressources en eau dans le bassin du fleuve Litani étaient attelées dans les années 1959 par la construction du barrage de Karaoun pour former le réservoir qui est le plus grand lac artificiel au Liban (environ 12 km² de superficie) (The Litani River Authority, 2018). Le réservoir Karaoun divise le bassin de la rivière en deux sous-bassins: supérieur et inférieur. Sur le sous-bassin supérieur, le fleuve Litani reçoit le flux de plusieurs affluents mais principalement le Berdaouni et le Ghzayyel. La rivière Berdaouni est un affluent occidental du Litani. Il coule à travers Zahlé, la plus grande ville du Bassin supérieur du Litani, en recevant des effluents d'eaux usées domestiques et industriels. D'autre part, les rivières Litani et Ghzayyel (affluent oriental du Litani) sont situées dans des zones agricoles. Un total de 30

échantillons de sédiments a été obtenu à partir de la rivière Litani (6 échantillons), du Berdaouni (5 échantillons), du Ghzayyel (6 échantillons) et du lac Karaoun (13 échantillons) pour déterminer les niveaux de contamination par les PCBs et les OCPs. La carte d'échantillonnage des 30 sites est présentée sur la Figure 5.1. Des échantillons de sédiments de surface (profondeur de 0-5 cm) ont été recueillis autant que possible au milieu de la largeur de la rivière sur chaque site avec un petit échantillonneur sur mesure, puis transférés dans des boîtes de papier d'aluminium. Tous les échantillons ont été transportés dans une boîte réfrigérée au laboratoire. Dans le laboratoire, les sédiments ont été lyophilisés, débarrassés des brindilles et des pierres, puis broyés dans un mortier d'agate pour obtenir des fractions < 0,6 mm. Les échantillons finaux ont été stockés dans des bouteilles en verre ambré jusqu'à une analyse ultérieure.

5.2.2 Produits chimiques et solvants

Un récipient contenant le mélange 7 PCBs natifs surveillés (CB-28, -52, -101, -118, -138, -153 et -180) a été obtenu à partir de LGC Promochem (NIST, France). Un autre mélange de 13 OCPs natifs (hexachlorobenzène (HCB), Gamma hexachlorocyclohexane (γ -HCH), Heptachlore, Heptachlore hepoxide, 2,4'-DDE, chlordane cis, trans nonachlor, le 4,4'-DDE, le 2,4'-DDD, DDD-4,4', 2,4'-DDT, 4,4'-DDT et mirex) a été obtenu à partir des normes de LGC (NIST, France). Le 4,4'-DDT-d8, le CB-30 et -103 (pureté de 99 %, 99 % et 98 %, respectivement) obtenue auprès du Dr. Ehrenstorfer GmbH (Allemagne), CB-155 (pureté de 98 %) obtenu à partir de Cambridge Laboratory Isotope (Massachusetts, États-Unis) et CB-198 (pureté de 99 %) obtenu à partir Ultra Scientific (North Kingstown, États-Unis) ont été utilisés comme des étalons d'extraction pour l'analyse des PCBs et des OCPs dans les sédiments. L'octachloronaphthalène (OCN) (pureté de 95 %) obtenu auprès du Dr. Ehrenstorfer GmbH (Allemagne) a été utilisé comme étalon interne et ajouté aux échantillons à la fin de la procédure d'extraction.

Le dichlorométhane (DCM) a été fourni par Acros Organics (Noisy le Grand, France). Le pentane (nC5) de qualité HPLC et de l'acide chlorhydrique (36,5 à 38,0 %, réactif Baker instrayed, pour l'analyse ACS) ont été obtenus à partir de JT Baker (Bruges, France), l'acide sulfurique Sharlau (95-98 % Extra Pure) et le grade HPLC isooctane Sharlau (pureté > 99,5 %) a été acheté auprès de ICS (Gradignan, France). Du gel de silice (0,063 à 0,2 mm et 70-230 mesh pour la Chromatographie sur colonne) et de sable de Fontainebleau ont été achetés auprès de VWR International (Strasbourg, France). La poudre de cuivre (< 425 microns, base de métaux traces 99,5 %) est obtenue de Sigma Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France).

5.2.3 Analyse d'échantillon

Un système de micro-ondes Start E obtenu de Milestone SRL (Soriso, Italie) a été utilisé pour extraire les PCB, POC et PBDE des sédiments. Juste avant l'extraction, les cellules d'extraction ont subi un cycle de lavage au DCM en suivant le même programme destiné à l'extraction. Les cellules ont ensuite été vidées et séchées sous le capot. 2,5 g de sédiments lyophilisés et homogénéisés ont été pesés et introduits dans les cellules. standards internes ont été ajoutées par gravimétrie

puis un (2,6 à 5,4 ng de CB-30, 2,8 à 5,8 ng de CB-103, 2,5 à 5,2 ng de CB-155, 2,6 à 5,3 ng de CB-198, 2,6 à 5,3 ng de 4, 4'-DDT-d8), puis 15 mL de DCM et ajoute des échantillons ont été ont été soumis au programme suivant: pour la première 5 min, la température à 70 °C augmente et elle a été maintenue à 70 °C puis pendant 5 minutes, à la fin les cellules restent dans le système à micro-ondes pendant 10 min pour le refroidissement. L'extrait obtenu est alors filtré sur un récipient micro-colonne contenant de la laine de verre et reconcentrée sous atmosphère d'azote afin de subir une purification sur un récipient micro-colonne contenant du cuivre activé pour l'élimination du soufre potentiel, et de la silice acidifiée avec du H₂SO₄ à 40 % pour l'élimination de lipides ainsi que les molécules les moins stables. La micro-colonne est préconditionnée avec 5 mL de nC5. Les composés sont élués avec 3 x 5 mL d'un mélange nC5/DCM (90/10, v/v). L'éluat est reconcentrée sous atmosphère d'azote, repris dans 50-100 µL d'isooctane et de 1,3 à 1,6 ng de solution de seringue OCN sont enfin ajoutés aux flacons.

5.2.4 Instrumentation

Les PCB et les OCPs ont été analysés par un chromatographe en phase gazeuse (6890N, Agilent Technologies, Massy, France) couplé à un détecteur de capture d'électrons (GC-ECD). L'injection des extraits est réalisée en mode splitless sur une colonne J&W HP-5MS (5 % Phényl-95 % méthylpolysiloxane, 60 m x 0,25 mm x 0,1 µm). L'hélium est utilisé comme gaz vecteur à un débit de 1,3 mL.min⁻¹ et de l'azote comme gaz auxiliaire à un débit de 60,0 mL.min⁻¹. Le volume d'injection est de 1 µL. La température de l'injecteur est fixée à 280 °C et la température du détecteur à 300 °C. Le programme du four est le suivant: la température a été maintenue à 80 °C pendant 2 minutes, puis a été augmentée à 280 °C à 2 °C.min⁻¹. Le temps d'analyse total était de 102 minutes.

5.3 Résultats et discussions

5.3.1 Contrôle qualité

5.3.1.1 Les blancs de procédure

Le total de 30 échantillons a été procédé sur 4 lots non identiques d'analyse dont chacun est muni d'un blanc de procédure. Le blanc de procédure est préparé par dopage des étalons internes dans le solvant d'extraction, le mélange subit ensuite la même procédure d'extraction que les échantillons réels dans le but de quantifier la contamination qui peut avoir lieu à partir des réactifs, des solvants et de l'atmosphère du laboratoire. Les valeurs obtenues dans les blancs sont enfin soustraits des valeurs trouvées dans les échantillons réels et dans les matrices dopées et certifiées.

La somme totale moyenne de 7 PCBs quantifiés dans les blancs était $0,74 \pm 0,47$ ng, elle varie entre 0,45 et 1,44 ng. Les contributeurs principaux à la contamination totale des blancs sont le PCB 52, 101 et 118, avec une contribution moyenne de 64 % et toujours supérieure à 61 % pour les 4 blancs de l'étude.

Pour les OCPs, le Σ HCH est identifié dans les blancs. Sa quantité varie entre 0,017 et 0,033 ng avec un moyen de $0,024 \pm 0,007$ ng.

5.3.1.2 Les matrices dopées

Comme pour les blancs de procédure, avec chaque lot des échantillons, il y avait analyse d'un échantillon de sable de Fontainebleau dopé par les mélanges de PCBs et des OCPs ciblés afin d'étudier la justesse de la méthode. Les niveaux de dopage du sable sont présentés dans l'Annexe 5.1, ils varient généralement entre 0,17 et 0,7 ng.g⁻¹.

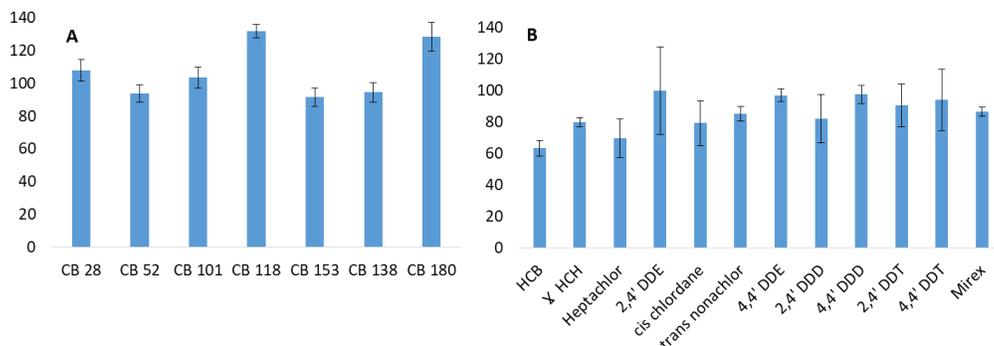


Figure 5.2: Les rendements d'extraction moyens des PCBs (A) et des OCPs (B) à partir du sable dopé (n=4).

Les rendements moyens (n=4) obtenus sont présentés dans la Figure 5.2. Des rendements moyens des PCBs varient entre 91 et 132 % avec des RSDs toujours inférieurs ou égaux à 9 %. Pour la plupart des OCPs, les rendements moyens à partir des matrices dopées varient entre 70 et 100,%. Seul le HCB montre un rendement relativement faible (63 %) par rapport aux autres OCPs.

En plus, cette matrice est utilisée pour déterminer les LODs et les LOQs de la méthode lors de chaque série d'analyse. Les LODs ont été calculés comme étant 3 fois le rapport de la concentration du composé sur son signal sur bruit. Les LOQs étaient ensuite calculées comme 3 fois les LODs. Les gammes de LODs et de LOQs des PCBs et des OCPs étudiés à partir des 4 séries d'analyse sont présentées dans l'Annexe 5.2.

5.3.1.3 Les matrices certifiées

La justesse des analyses a été testée en utilisant des matrices certifiées pour les PCBs et les OCPs. Pour ce but, on utilise le matériel de référence standard SRM 1941b; cette matrice est destinée à l'évaluation des méthodes d'analyse pour la détermination de certains polluants organiques sélectionnés dans les sédiments marins et les matrices similaires. Elle est certifiée pour tous les 7 PCBs marqueurs et autres mais seulement pour 5 OCPs inclus dans cet étude (le HCB, le cis chlordane, le trans nonachlor, le 4,4' DDE et le 4,4' DDD). Les niveaux certifiés pour les PCBs et les OCPs dans le SRM 1941b sont détaillés dans l'Annexe 5.3.

Les rendements moyens d'extraction des 7 PCBs et des 5 OCPs à partir du SRM 1941b sont présentés dans la Figure 5.3. La méthode d'analyse appliquée montre une justesse acceptable pour la plupart des PCBs avec des rendements de récupération moyens à partir du SRM 1941b variant entre 90 et 132 % pour les PCBs 28, 52, 101, 118 et 153. Des rendements moyens légèrement supérieurs à 140 % ont été obtenus pour le PCB 138 et le PCB 180 (142 et 143 %, respectivement). Ces valeurs pourraient être liées à la forte proportion de soufre dans la matrice ou au fait que ces deux composés sont élués durant les dernières minutes d'analyse sur GC/ECD.

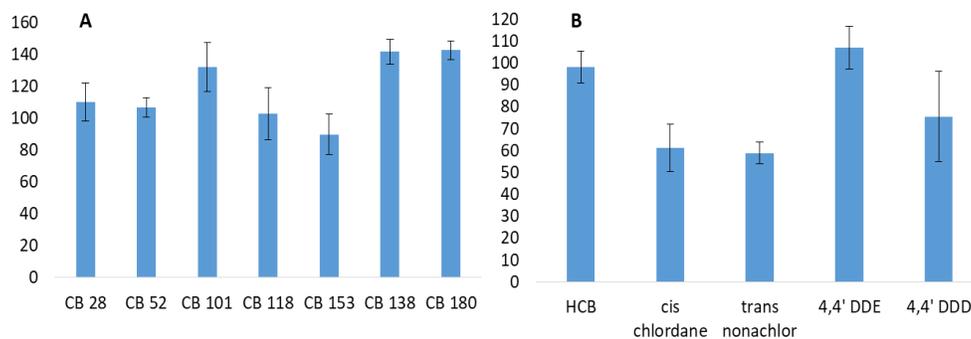


Figure 5.3: les rendements d'extraction moyens des PCBs (A) et des OCPs (B) à partir du SRM 1941b (n=4).

Pour les OCPs, les rendements de récupération varient entre 59 et 107 % pour le trans nonachlor et le 4,4' DDE, respectivement. Les déviations sur l'analyse des OCPs étaient acceptables en général avec un RSD inférieur ou égal à 11 % pour 4 parmi les 5 OCPs certifiés. Seul le 4,4' DDD présente un RSD élevé de 21 %.

5.3.2 Les PCBs dans les sédiments du Litani

5.3.2.1 Les niveaux de contamination

Les Boxplots ont été utilisés pour présenter un résumé descriptif de la contamination totale des sédiments du système Litani par les 7 PCBs marqueurs et ils sont illustrés dans la Figure 5.4. Des détails supplémentaires sur la contamination individuelle dans le Berdaoui, le Ghzayel, le Litani et le Karaoun sont donnés dans l'Annexe 5.4.

Les concentrations totales de 7 PCBs allaient de 0.11 à 8 ng.g⁻¹. Cependant, aucun des échantillons ne présentait de concentrations totales supérieures à l'ERL (Effect Range Low : 23 ng.g⁻¹) ou au TEL (Threshold Effect Levels : 22 ng.g⁻¹) des SQGs développées pour l'évaluation de la qualité des sédiments dans les écosystèmes d'eau douce et d'eau marine (Kanzari et al., 2014). Le niveau de contamination totale a montré de grandes variations entre les différentes parties du système Litani. En général, les PCBs présentaient les niveaux les plus élevés à l'affluent Ghzayel et les plus bas dans le lac Karaoun avec des concentrations moyennes de 3.22 ± 3.38 et 0.43 ± 0.36 ng.g⁻¹ respectivement. Les sites G4 et G5 de l'affluent Ghzayel présentent les concentrations totales les plus élevées (8 et 7.05 ng.g⁻¹, respectivement). Un niveau relativement

élevé de PCB a également été observé sur l'affluent Berdaouni avec une concentration totale moyenne de $2.41 \pm 0.53 \text{ ng.g}^{-1}$.

Les niveaux de PCBs quantifiés dans le système Litani sont beaucoup plus forts que ceux trouvés dans les sédiments du golfe Winam du lac Victoria au Kenya (Omwoma et al., 2015) ou dans les sédiments de la rivière Songhua en Chine (Cui et al., 2016) mais ils sont comparables aux niveaux trouvés dans les sédiments de la baie de Monastir en Tunisie (Nouira et al., 2013). Cependant, les concentrations de PCBs trouvées lors de cette étude sont relativement plus faibles que celles rapportées par Kanzari et al., (2014) et trouvées dans les sédiments de surface d'une rivière urbaine et industrialisée (Huveaune) en France.

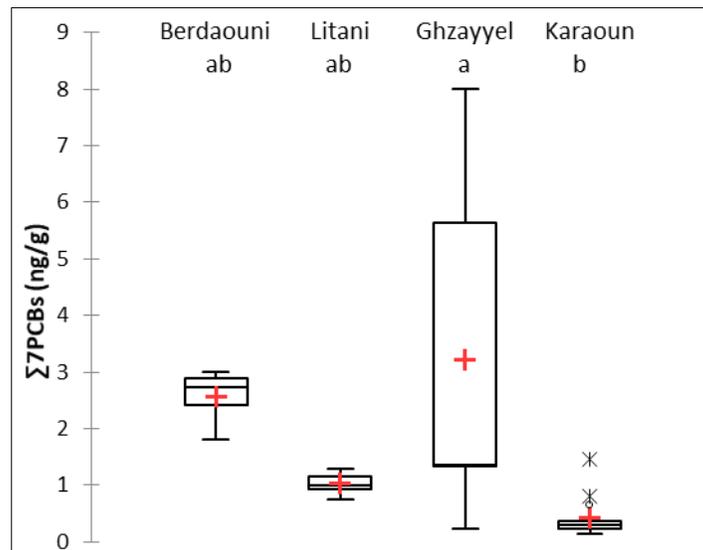


Figure 5.4: Le box plot de $\Sigma 7\text{PCBs}$ (ng.g^{-1}) dans les quatre parties du système Litani.

En plus, la contamination globale par les PCBs a montré généralement une tendance à décroître dans l'ordre suivant : Ghzayyel, Berdaouni, Litani et Karaoun. L'application de Tukey test ($p < 0.0001$) pour la détermination de la différence significative honnête (HSD) a permis de confirmer dans une grande mesure cette observation et elle a abouti à la classification des quatre parties du système Litani en trois groupes différentes concernant leur contamination totale en PCBs. Les lettres différentes (a ou b) dans la Figure 5.4 indiquent des différences significatives entre les catégories, les deux lettres ab signifient que la valeur n'est pas significativement différente de a et b.

Alors, il est observable que les deux affluents principaux du Litani apportent la partie majeure de la contamination en PCBs vers le cours principal de la rivière. C'est due à la fait que le bassin supérieur de la rivière, mais principalement ses deux affluents, est fortement pollué par les eaux usées non traitées, les effluents industriels et la contamination directe (déversement) ou indirecte (lixiviation) des ordures. La pollution chimique est due à la présence d'usines -

notamment l'usine de papier à Berdaouni, l'usine de sucre le long de la rivière Ghzayyel et des usines de batteries situées dans la zone industrielle de Zahlé - situées sur les plaines inondables du Litani (Shaban & Hamzé, 2018).

5.3.2.2 La distribution de la contamination

Individuellement, les 7 PCBs ont été détectés dans tous les échantillons, mais avec l'incapacité à quantifier le PCB 118 sur trois sites (K5, K12 et K13) et les PCBs 28 et 101 sur un seul site chacun (B5 et K13, respectivement). D'ailleurs, la contribution en pourcentage des différents groupes de PCBs selon le nombre des atomes de chlore du congénère dans tous les sites étudiés est présentée dans la Figure 5.5.

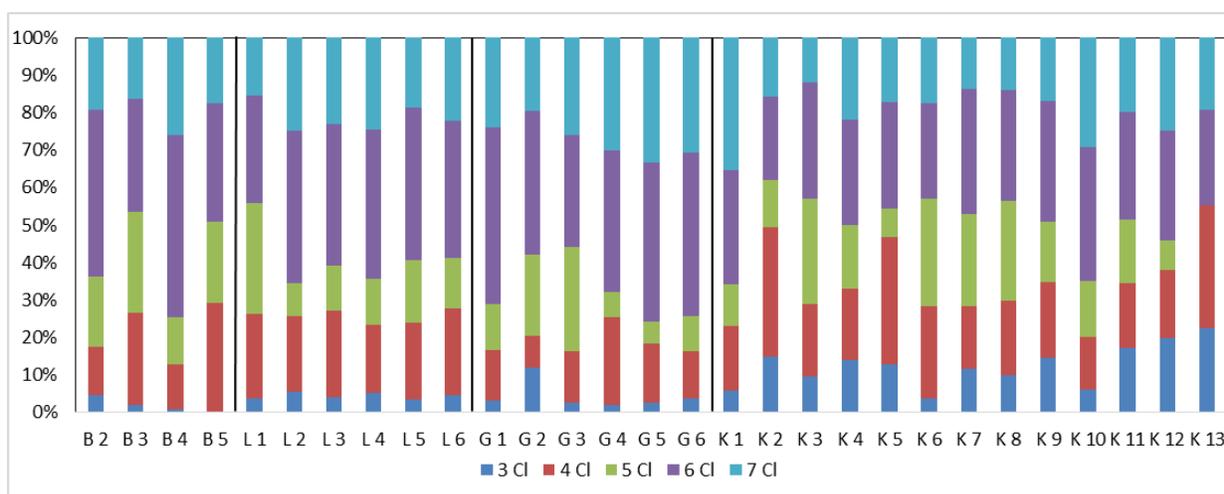


Figure 5.5: la contribution pourcentage de congénères de PCBs avec 3, 4, 5, 6 et 7 atomes de chlore à la concentration totale dans les différents sites.

On peut observer que les composés fortement chlorés (hexa et heptachlorés) contribuent davantage à la distribution des PCB dans la zone d'étude. L'ensemble de trois PCBs correspondants (les PCBs 153, 138 et 180) contribue à plus de la moitié de la contamination totale des sédiments du Litani en 7 PCBs dans 16 des 29 sites. Leur contribution en pourcentage varie entre 38 et 76 % avec une contribution moyenne de presque 56 %. En plus, il a été observé que le pourcentage de contribution de ces composés suit généralement le même ordre que la contamination totale trouvée suite au test de Tukey. Les PCBs hexa et heptachlorés contribuent à 67, 58, 58 et 49 % de la contamination totale des sédiments du Ghzayyel, du Berdaouni, du Litani et du Karaoun, respectivement. La tendance de la distribution des congénères vers les composés les plus fortement chlorés est en accord avec des données précédemment publiées, compte tenu de la rétention préférentielle de ces composés moins volatiles et non dégradables dans le milieu aquatique (Dai et al., 2011).

A part des congénères hexa et heptachlorés, le PCB 52 (ou le seul congénère tetrachloré dans cette étude), détecté et quantifié dans tous les sites inclus dans cette étude, montre des niveaux

d'occurrence relativement élevés. Sa contribution à la concentration totale varie entre 8 et 36 % avec des concentrations allant de 0,02 à 1,88 ng.g⁻¹.

5.3.3 Les OCPs dans les sédiments du Litani

5.3.3.1 La contamination totale

Les statistiques descriptives de la contamination totale en OCPs des différentes parties du système du Litani sont illustrées dans la Figure 5.6. En général, les sédiments de l'étude montrent des niveaux de contamination par les OCPs plus élevés que par les PCBs avec des concentrations totales allant de 0,5 à 46,5 ng.g⁻¹.

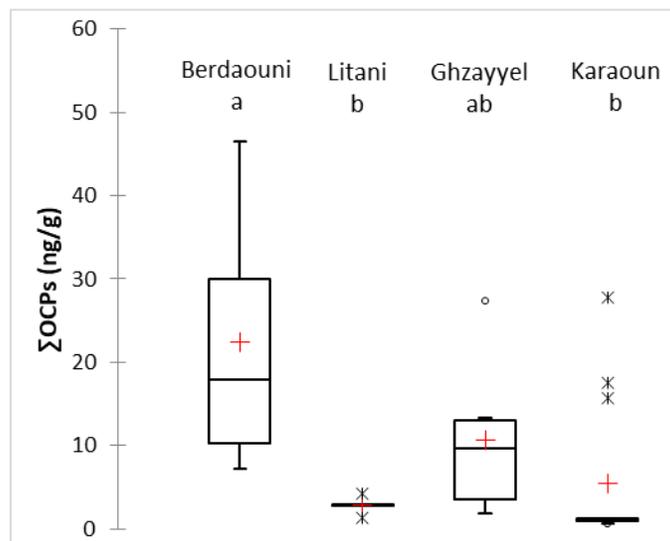


Figure 5.6: Le box plot de Σ OCPs (ng.g⁻¹) dans les quatre parties du système Litani.

Cela est plus probablement dû aux activités agricoles plus importantes dans la vallée de la Bekaa qui représente environ 42 % du total des terres agricoles Libanaises où les pesticides sont encore largement utilisés dans les pratiques agricoles. Comme déjà trouvé dans le cas des PCBs, il est de nouveau observable pour les OCPs que les sédiments des affluents du Litani sont plus contaminés que ceux échantillonnés au niveau de la trajectoire principale de la rivière. Le test Tukey a permis de classer les parties du Litani en ce qui concerne leur contamination totale en OCPs comme suit : le Berdaouni > le Ghzayyel > le Litani et le Karaoun. La concentration totale des OCPs dans les sédiments du Berdaouni, la partie la plus contaminée du système, varie entre 7,2 et 46,5 ng.g⁻¹. Cet affluent coule à travers Zahlé qui est la ville la plus peuplée de la vallée de la Bekaa et connue pour plusieurs agricultures telles que les vignes, les oliviers et les céréales. Une concentration totale relativement élevée est aussi détectée dans les sédiments du Ghzayyel et qui varie généralement entre 1,8 et 13,3 ng.g⁻¹ avec une seule valeur notamment plus forte de 27,2 ng.g⁻¹ en G4 fortement affectée par différentes activités agricoles. En outre, en dehors de quelques valeurs notamment différentes, le Karaoun semble présenter la plus faible contamination par les

OCPs chlorés inclus dans cette étude avec des concentrations totales allant de 0,5 à 1,3 ng.g⁻¹, même si des publications antérieures ont rapporté une quantité relativement élevée d'autres pesticides tels que la fenpropathrine (220,1 ng.L⁻¹), la bifenthrine (33,7 ng.L⁻¹), le chlorpropham (34,6 ng.L⁻¹) et autres dans la phase aqueuse du réservoir (Kouzayha, 2011).

5.3.3.2 Fréquence de détection et contribution individuelle

Sept sur les treize OCPs étudiés ont été détectés dans tous les échantillons; ils sont: le γ HCH, le 2,4' DDE, le Cis chlordane, le 4,4' DDE, le 4,4' DDD, le 2,4' DDT et le 4,4' DDT. Le HCB et le 2,4' DDD ont été détectés dans 28 échantillons. D'autre part, l'heptachlore, l'heptachlore hepoxide et le mirex étaient les composés les moins fréquemment détectés: l'heptachlore et l'heptachlore hepoxide trouvés dans 7 et 5 sites, respectivement, tandis qu'aucun des sites ne présentait une contamination par le mirex. Des statistiques descriptives supplémentaires sur la contamination par les OCPs les plus fréquemment détectés sont fournies dans l'Annexe 5.5.

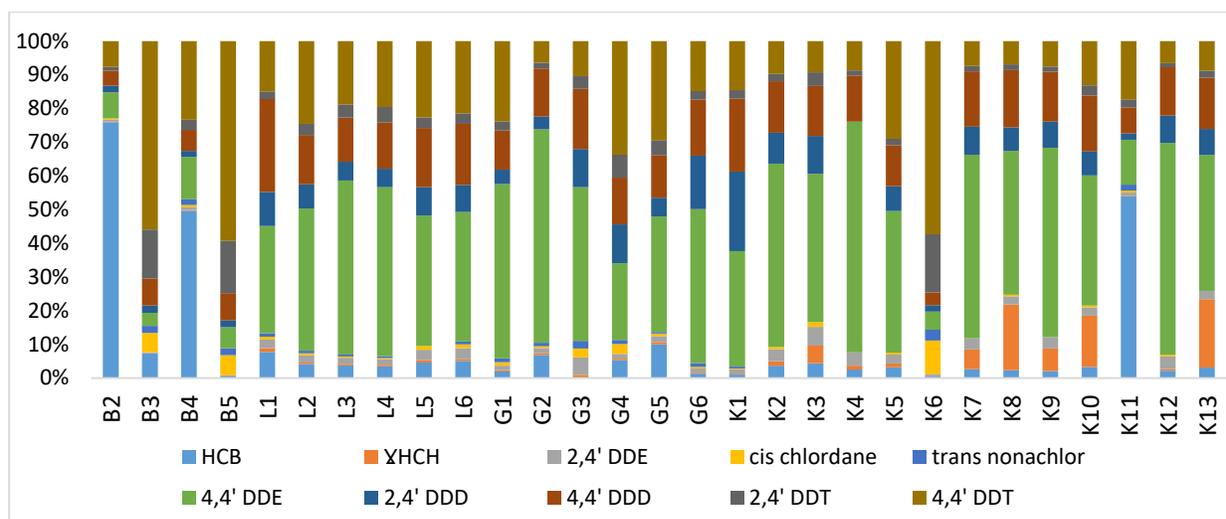


Figure 5.7: La contribution en pourcentage des OCPs les plus fréquemment détectés.

Après exclusion des trois composés les moins détectés, le pourcentage de contribution des 10 restants à leur concentration totale est calculé et est présenté dans la Figure 5.7. L'occurrence des DDT et de leurs métabolites était majeure sur la plupart des sites avec une contribution moyenne de 86 % et une somme des concentrations qui varie entre 0,42 et 42,52 ng.g⁻¹. Plus particulièrement, il est observable que le 4,4' DDT et ses deux métabolites (le 4,4' DDE et le 4,4' DDD) constituent ensemble les contributeurs principaux à la contamination totale. Leur contribution moyenne était de 72 %.

Les sédiments du système Litani étaient plus contaminés par le DDT et ses métabolites que les sédiments de la rivière Huveaune en France (Kanzari et al., 2014) et que les sédiments de la baie Shantou en Chine (Shi et al., 2016), mais ils étaient beaucoup moins contaminés que les sédiments des sédiments côtiers du delta de la rivière Pearl, en Chine (Fung et al., 2005). En outre,

la concentration totale des isomères de DDE varie entre 0,24 et 6,53 ng.g⁻¹ et elle dépasse les limites ERL pour l'évaluation de la qualité des sédiments rapportées par Kanzari et al. (2014) sur 7 sites ce qui signifie que des effets biologiques adverses pourraient se produire occasionnellement. Quant aux isomères de DDT, leur concentration totale varie entre 0.06 et 34,74 ng.g⁻¹ en dépassant les ERM sur 4 sites différents, qui peuvent induire fréquemment des effets biologiques adverses chez les organismes benthiques tels que le cancer et la perturbation du système endocrinien (Donghui & Guangxing, 2014). La classification de la qualité des sédiments de cette étude à propos de leurs contenus en DDE et en DDT est présentée dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1: Evaluation de la qualité des sédiments pour la teneur en DDE et en DDT.

	Range (ng.g ⁻¹)	ERL – ERM (ng.g ⁻¹)	Nombre des échantillons		
			< ERL	ERL - ERM	> ERM
∑DDE	0,24 – 6,53	2 - 15	22	7	0
∑DDT	0,06 – 34,74	1 - 7	18	7	4

Même si l'utilisation du DDT est interdite par le ministère de l'agriculture en vertu du décret 1/94, cette étude et des études antérieures ont signalé la présence du ddt ou de ses métabolites dans l'environnement Libanais : (1) des sols d'une zone résidentielle dense ont montré une contamination en ddt, (2) DDT et DDE ont été trouvés en petites quantités dans des échantillons de sédiments du nord du Liban, (3) des échantillons de poissons ont montré des niveaux non négligeables de DDT, DDD et DDE (Ministry of Environment, 2006) et (4) des concentrations de DDE dépassant 100 ng.L⁻¹ ont été quantifiées dans des eaux de surface et souterraines dans la région du sud Litani (Youssef et al., 2015). Les résultats de la présente étude et des autres déjà citées suggèrent soit l'utilisation actuelle et illégale du DDT, soit sa persistance depuis avant l'interdiction, sachant qu'il pouvait persister 30 ans dans l'environnement (Kayrou & Atala, 2015).

5.4 Conclusions

Les travaux présentés dans ce chapitre ont permis l'évaluation de la qualité des sédiments de surface de la Rivière Litani et deux de ses affluents principaux pour leurs teneurs en PCBs et en OCPs. Le Litani est la plus grande rivière au Liban en longueur et en largeur. Actuellement, plusieurs problèmes et dangers affectent la qualité et la quantité de l'eau dans le bassin du Litani, mais principalement le rejet direct des eaux usées et des effluents résidentielles et industrielles dans la rivière et l'utilisation excessive de pesticides dans la vallée de la Bekaa. Cette situation a poussé le gouvernement Libanais à lancer un plan national pour gérer les soucis existants en essayant de réduire les implications néfastes possibles.

Pour cette étude, un total de 30 échantillons a été collecté à partir du trajet principal de la rivière, à partir des deux affluents principaux (le Berdaouni et le Ghzayyel) et à partir du lac Karaoun.

Ensuite, un protocole basé sur l'extraction assistée par microondes et l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (GC-ECD) a été appliqué pour la détermination simultanée des niveaux en PCBs et en OCPs.

Les résultats ont montré que, généralement, les sédiments du Litani présentent une plus forte contamination par les OCPs que par les PCBs. Cela est dû aux activités agricoles largement répandues dans la vallée de Bekaa, qui représente environ 42 % du total des terres agricoles Libanaises. Les niveaux de la contamination totale en PCBs et en OCPs ont montré de grandes variations entre les différentes parties du système Litani et elles varient de 0,11 à 8 ng.g⁻¹ et de 0,5 à 46,5 ng.g⁻¹, respectivement. En outre, il était remarquable que les affluents de la rivière apportent la partie majeure de la contamination en PCBs et en OCPs vers son cours principal, car l'application du test de Tukey ($p < 0,0001$) a permis de conclure que les sédiments des affluents étaient plus contaminés que ceux du cours principal pour les deux classes étudiées.

En plus, aucun des échantillons ne présentait de concentrations supérieures à l'ERL pour l'évaluation de la qualité des sédiments en ce qui concerne la teneur en PCBs. Mais d'autre part, quelques échantillons présentaient des teneurs dépassant les ERLs et même les ERM pour la teneur en DDT et en DDE, suggérant l'apparition potentielle des effets indésirables chez les organismes benthiques tels que le cancer et la perturbation du système endocrinien. Les niveaux quantifiés des DDT et de leurs métabolites étaient dérangeants avec une contribution moyenne à la contamination totale en OCPs de presque 86 % et une concentration totale qui varie entre 0,42 et 42,52 ng.g⁻¹. Ces résultats suggèrent soit une utilisation actuelle illégale du DDT même après son interdiction par le ministère de l'environnement, soit la persistance des quantités déjà appliquées.

5.5 Références

- Ahlborg, U., Becking, G., Birnbaum, L., Brouwer, A., Derks, H., Feeley, M., Color, G., Hanberg, A., Larsen, J.C., Liem, A.K.D., Safe, S.H., Schlatter, C., Wvern, F., Younes, M., Yrjanheikki, E. (1994). Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs. *Chemosphere*, 28(6), 1049–1067.
- ATSDR. (2014). ATSDR Case Studies in Environmental Medicine Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Toxicity.
- Choi, H., Lawal, W., & Al-Abed, S. R. (2015). Desorption, partitioning, and dechlorination characteristics of PCBs in sediments in interaction with reactive activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 287, 118–125. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.034>
- Cui, S., Fu, Q., Guo, L., Li, Y., Li, T., Ma, W., Wang, M., Li, W. (2016). Spatial – temporal variation, possible source and ecological risk of PCBs in sediments from Songhua River, China : Effects of PCB elimination policy and reverse management framework, (1), 1–10. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.03.018>
- Dai, G., Liu, X., Liang, G., Han, X., Shi, L., Cheng, D., & Gong, W. (2011). Distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in surface water and sediments from Baiyangdian Lake in North China. *Journal of Environmental Sciences*, 23(10), 1640–1649. [http://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60633-X](http://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60633-X)
- Donghui, X., & Guangxing, L. (2014). The effects of DDT on the feeding, respiration, survival, and reproduction of *Sinocalanus tenellus* (Copepoda: Calanoida). *Acta Oceanologica Sinica*, 33, 133–138. <http://doi.org/10.1007/s13131-014-0524-4>
- Fung, C. N., Zheng, G. J., Connell, D. W., Zhang, X., Wong, H. L., Giesy, J. P., Fang, Z., Lam, P. K. S. (2005). Risks posed by trace organic contaminants in coastal sediments in the Pearl River Delta, China. *Marine Pollution Bulletin*, 50, 1036–1049. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.02.040>
- Haydar, C. M., Nehme, N., Awad, S., Koubaissy, B., Fakih, M., Yaacoub, A., Toufaily, J., Villieras, F., Hamieh, T. (2014). Assessing contamination Level of Heavy Metals in the Lake of Qaraaoun, Lebanon. *Physics Procedia*, 55, 285–290. <http://doi.org/10.1016/j.phpro.2014.07.041>
- Kanzari, F., Syakti, A. D., Asia, L., Malleret, L., Piram, A., Mille, G., & Doumenq, P. (2014). Distributions and sources of persistent organic pollutants (aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and pesticides) in surface sediments of an industrialized urban river (Huveaune), France. *Science of the Total Environment*, 478, 141–151. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.065>
- Kayrou, A., & Atala, I. (2015). The Environment in Education : Pesticides in Lebanon. *Journal of Business and Economics*, 6, 211–229. [http://doi.org/10.15341/jbe\(2155-7950\)/01.06.2015/020](http://doi.org/10.15341/jbe(2155-7950)/01.06.2015/020)
- Kouzayha, A. (2011). Développement des méthodes analytiques pour la détection et la quantification de traces des HAP et de pesticides dans l'eau. Application à l'évaluation de la qualité des eaux libanaises. L'Université Bordeaux 1.
- Lauzent, M. (2017). Etude de l'écodynamique des polluants organiques persistants et des micropolluants halogénés d'intérêt émergent dans les milieux aquatiques. Université de Bordeaux.

- LBCI NEWS. (2016). Percentage of adults with cancer increases in Bekaa. Retrieved September 7, 2018, from <https://www.lbcgroup.tv/news/d/news-bulletin-reports/263514/report-percentage-of-adults-with-cancer-increases/en>
- Mahmood, A., Hussain, J., Naseem, R., Zheng, Q., Cheng, Z., Li, J., & Zhang, G. (2014). Polychlorinated biphenyls (PCBs) in air, soil, and cereal crops along the two tributaries of River Chenab, Pakistan : Concentrations, distribution, and screening level risk assessment. *Science of the Total Environment*, 481, 596–604. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.074>
- Mezzetta, S., Cirlini, M., Ceron, P., Tecleanu, A., Caligiani, A., Palla, G., & Sansebastiano, G. E. (2011). Chemosphere Concentration of DL-PCBs in fish from market of Parma city (north Italy): Estimated human intake. *Chemosphere*, 82(9), 1293–1300. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.12.028>
- Ministry of Environment. (2006). National Implementation plans for the Management of Persistent Organic Pollutants.
- Nehme, N., Haydar, C., Koubaissy, B., Fakih, M., Awad, S., Toufaily, J., Villieras, F., Hamieh, T. (2014). The distribution of heavy metals in the Lower River Basin, Lebanon. *Physics Procedia*, 55, 456–463. <http://doi.org/10.1016/j.phpro.2014.07.066>
- Nouira, T., Risso, C., Lassaad, C., Budzinski, H., & Boussetta, H. (2013). Polychlorinated biphenyls (PCBs) and Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in surface sediments from Monastir Bay (Tunisia, Central Mediterranean): Occurrence, distribution and seasonal variations. *CHEMOSPHERE*. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.017>
- Omwoma, S., Lalah, J. O., Virani, M., Schramm, K., & Henkelmann, B. (2015). Dioxin-like PCBs and PCDD/Fs in surface sediments near the shore of Winam Gulf, Lake Victoria. *CHEMOSPHERE*, 118, 143–147. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.062>
- Rabodonirina, S., Net, S., Ouddane, B., Merhaby, D., Dumoulin, D., Popescu, T., & Ravelonandro, P. (2015). Distribution of persistent organic pollutants (PAHs, Me-PAHs, PCBs) in dissolved, particulate and sedimentary phases in freshwater systems. *Environmental Pollution*, 206, 38–48. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.06.023>
- Shaban, A., & Hamzé, M. (2018). The Litani River, Lebanon : An Assessment and Current Challenges. *Water Science and Technology Library*, 85. http://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-319-76300-2_1
- Shi, J., Li, P., Li, Y., Liu, W., Zheng, G. J., Xiang, L., & Huang, Z. (2016). Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in surface sediments from Shantou Bay, China : Sources, seasonal variations and inventories Shantou City a. *MPB*. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.006>
- The Litani River Authority. (2018). Litani Basin and River. Retrieved October 20, 2018, from http://www.litani.gov.lb/en/?page_id=61
- Van Aken, B., & Bhalla, R. (2011). *Microbial Degradation of Polychlorinated Biphenyls*. Temple University. Philadelphia, PA, USA: Elsevier B.V. <http://doi.org/10.1016/B978-0-08-088504-9.00378-0>

- Vorkamp, K. (2016). An overlooked environmental issue ? A review of the inadvertent formation of PCB-11 and other PCB congeners and their occurrence in consumer products and in the environment. *Science of the Total Environment*, 541, 1463–1476. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.019>
- Wolska, L., Rogowska, J., Namiesnik, J., & Mechlinska, A. (2014). Polychlorinated biphenyls (PCBs) in bottom sediments : Identification of sources. *Chemosphere*, 111, 151–156. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.025>
- Youssef, L., Younes, G., Kouzayha, A., & Jaber, F. (2015). Occurrence and levels of pesticides in South Lebanon water. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 27(2), 62–70. <http://doi.org/10.1080/09542299.2015.1023092>

5.6 Annexes 5

Annexe 5.1: Les gammes des niveaux de dopage (en ng.g⁻¹) de sable de Fontainebleau par les PCBs et les OCPs.

PCB	gamme de dopage	OCP	niveau de dopage
CB 28	0.3 - 1.3	HCB	0. 2 – 0.7
CB 52	0.3 - 1.3	∑ HCH	0. 2 – 0.7
CB 101	0.3 - 1.2	Heptachlor	0. 2 – 0.7
CB 118	0.3 - 1.3	2,4' DDE	0. 2 – 0.7
CB 153	0.3 - 1.2	Cis chlordane	0. 2 – 0.7
CB 138	0.3 - 1.2	Trans nonachlor	0. 2 – 0.7
CB 180	0.3 - 1.3	4,4' DDE	0. 2 – 0.7
		2,4' DDD	0. 2 – 0.7
		4,4' DDD	0. 2 – 0.7
		2,4' DDT	0. 2 – 0.7
		4,4' DDT	0. 2 – 0.7
		Mirex	0. 2 – 0.7

Annexe 5.2: Les gammes de LODs et de LOQs des PCBs et des OCPs (ng.g⁻¹) calculées à partir de sable dopé.

PCB	LODs	LOQs	OCP	LODs	LOQs
CB 28	0.002 – 0.007	0.005 - 0.02	HCB	0.0004 - 0.002	0.002 - 0.005
CB 52	0.002 – 0.007	0.005 - 0.02	∑ HCH	0.0004 - 0.002	0.002 - 0.005
CB 101	0.001 – 0.006	0.004 - 0.018	Heptachlor	0.0005 - 0.006	0.002 - 0.017
CB 118	0.001 – 0.005	0.003 - 0.013	2,4' DDE	0.0006 - 0.005	0.002 - 0.051
CB 153	0.001 – 0.004	0.003 - 0.012	Cis chlordane	0.0004 - 0.002	0.003 - 0.012
CB 138	0.001 – 0.003	0.003 - 0.010	Trans nonachlor	0.0004 - 0.002	0.002 - 0.005
CB 180	0.001 – 0.005	0.004 - 0.014	4,4' DDE	0.0005 - 0.002	0.002 - 0.005
			2,4' DDD	0.0011 - 0.004	0.002 - 0.006
			4,4' DDD	0.0007 - 0.003	0.005 - 0.013
			2,4' DDT	0.0009 - 0.004	0.003 - 0.010
			4,4' DDT	0.0009 - 0.004	0.004 - 0.009
			Mirex	0.0008 - 0.004	0.004 - 0.009

Annexe 5.3: Les niveaux certifiés (en ng.g⁻¹) pour les PCBs et OCPs dans le SRM 1941b.

PCB	niveau certifié	OCP	niveau certifié
CB 28	4.5 ± 0.6	HCB	5.8 ± 0.4
CB 52	5.2 ± 0.3	Cis chlordane	0.9 ± 0.1
CB 101	5.1 ± 0.3	Trans nonachlor	0.4 ± 0.1
CB 118	4.2 ± 0.2	4,4'DDE	3.2 ± 0.3
CB 153	5.4 ± 0.3	4,4'DDD	4.7 ± 0.5
CB 138	3.6 ± 0.3		
CB 180	3.2 ± 0.5		

Annexe 5.4: Le résumé descriptif de la contamination (en ng.g⁻¹) du Berdaouni, du Ghzayyel, du Litani et du Karaoun par les PCBs marqueurs.

	Min	Max	Moyen	STDEV
Le Berdaouni				
CB 28	< LOQ	0.08	0.06	0.03
CB 52	0.23	0.77	0.52	0.26
CB 101	0.18	0.40	0.30	0.12
CB 118	0.11	0.41	0.22	0.16
CB 153	0.33	0.47	0.40	0.07
CB 138	0.44	0.91	0.58	0.25
CB 180	0.35	0.74	0.51	0.20
∑7PCBs	1.80	3.00	2.41	0.53
Le Ghzayyel				
CB 28	0.03	0.19	0.09	0.07
CB 52	0.02	1.88	0.59	0.74
CB 101	0.04	0.35	0.17	0.12
CB 118	0.02	0.19	0.11	0.07
CB 153	0.04	1.69	0.68	0.77
CB 138	0.05	1.34	0.60	0.58
CB 180	0.05	2.40	0.98	1.09
∑7PCBs	0.24	8.00	3.22	3.38
Le Litani				
CB 28	0.03	0.07	0.05	0.01
CB 52	0.16	0.26	0.22	0.04
CB 101	0.05	0.11	0.08	0.02
CB 118	0.04	0.14	0.07	0.03
CB 153	0.09	0.24	0.16	0.05
CB 138	0.13	0.34	0.23	0.07
CB 180	0.12	0.32	0.22	0.07
∑7PCBs	0.75	1.29	1.02	0.20
Le Karaoun				
CB 28	0.02	0.08	0.04	0.01
CB 52	0.03	0.25	0.09	0.07
CB 101	< LOQ	0.18	0.05	0.05
CB 118	< LOQ	0.10	0.04	0.03
CB 153	0.02	0.21	0.06	0.05
CB 138	0.01	0.23	0.07	0.06
CB 180	0.02	0.51	0.10	0.13
∑7PCBs	0.13	1.45	0.43	0.36

Annexe 5.5: Le résumé descriptif de la contamination du système Litani par les OCPs (ng.g⁻¹)

	Min	Max	Moyen	STDEV
Le Berdaouni				
HCB	0.20	8.56	3.52	3.63
Gamma HCH	0.01	0.03	0.02	0.01
2,4' DDE	0.06	0.16	0.09	0.05
cis chlordane	0.04	2.76	1.06	1.30
trans nonachlor	< LOD	0.96	0.40	0.43
4,4' DDE	0.87	2.92	1.41	1.01
2,4' DDD	0.13	0.91	0.44	0.35
4,4' DDD	0.45	3.79	1.68	1.58
2,4' DDT	0.13	7.20	2.78	3.35
4,4' DDT	0.86	27.54	10.95	12.53
∑OCPs	7.2	46.5	22.4	17.7
Le Litani				
HCB	0.09	0.17	0.12	0.03
Gamma HCH	0.01	0.02	0.02	0.00
2,4' DDE	0.03	0.09	0.06	0.02
cis chlordane	0.01	0.03	0.02	0.01
trans nonachlor	< LOD	0.03	0.02	0.01
4,4' DDE	0.42	1.75	1.19	0.46
2,4' DDD	0.13	0.29	0.20	0.06
4,4' DDD	0.36	0.61	0.45	0.10
2,4' DDT	0.03	0.14	0.10	0.04
4,4' DDT	0.20	1.02	0.58	0.26
∑OCPs	1.3	4.2	2.8	0.9
Le Ghzayyel				
HCB	< LOD	1.44	0.52	0.63
Gamma HCH	0.01	0.12	0.05	0.04
2,4' DDE	0.03	0.38	0.17	0.13
cis chlordane	0.01	0.81	0.18	0.31
trans nonachlor	0.02	0.33	0.12	0.12
4,4' DDE	0.82	6.15	3.73	2.26
2,4' DDD	0.08	3.14	1.09	1.25
4,4' DDD	0.31	3.75	1.49	1.32
2,4' DDT	0.04	1.84	0.50	0.68
4,4' DDT	0.14	9.15	2.79	3.36
∑OCPs	1.8	27.2	10.7	9.4
Le Karaoun				
HCB	0.02	14.91	1.19	4.12
Gamma HCH	0.005	0.23	0.07	0.07
2,4' DDE	0.01	0.24	0.07	0.08
cis chlordane	< LOQ	1.57	0.20	0.51
trans nonachlor	< LOD	0.50	0.08	0.18
4,4' DDE	0.21	5.99	1.19	1.70
2,4' DDD	< LOD	4.13	0.43	1.12
4,4' DDD	0.07	3.79	0.61	1.10
2,4' DDT	0.01	2.70	0.31	0.75
4,4' DDT	0.04	9.00	1.34	2.69
∑OCPs	0.5	27.8	5.4	8.9

Conclusions générales et perspectives

Au cours des dernières décennies, les scientifiques ont identifié un important nombre des contaminants chimiques présentant des caractéristiques toxiques et persistantes dans l'environnement et qui sont susceptibles d'avoir des effets graves sur la santé humaine, faunique et marine. Ces polluants chimiques sont appelés les polluants organiques persistants (POPs). Les POPs, souvent produits et utilisés dans les pays industrialisés et font un sujet d'une grande préoccupation au niveau mondial en raison de leur grande stabilité dans l'environnement, de leur pouvoir de bioaccumulation, de leur toxicité et de leur tendance à parcourir de longues distances pour atteindre et contaminer des régions inhabitées du monde. Leurs propriétés de partition entre les différents compartiments jouent un rôle crucial dans la détermination de leur devenir environnemental, leur transport, leur accumulation et leur impact sur le biote et sur la sécurité alimentaire.

Plusieurs milliers de produits chimiques POPs sont connus. Ils peuvent être classés comme étant des POPs produits intentionnellement et non intentionnellement. Beaucoup d'entre eux font partie d'une série définie ou de «familles» de produits chimiques qui partagent des caractéristiques physico-chimiques semblables. Actuellement le groupe POP comprend 10 polluants produits intentionnellement: Aldrine, endrine, chlordane, DDT, dieldrine, l'heptachlore, le mirex, le toxaphène, l'hexachlorobenzène (HCB) et les polychlorobiphényles (PCBs) et deux contaminants non intentionnellement émis: les polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofuranes (PCDF). En outre, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) sont également classés en tant que POPs résultant involontairement de la pyrolyse ou de la combustion incomplète de la matière organique. L'existence des POPs est essentiellement associée à des activités anthropiques et leur occurrence dans les sols et dans les sédiments est courante dans les zones industrielles.

L'objectif de cette thèse est d'évaluer l'effet de POPs sur la santé humaine et sur la qualité de l'environnement au Liban. Les travaux de thèse sont alors focalisés principalement sur la détermination des niveaux de quelques POPs, qui sont globalement étudiés, tels que les HAPs, les PCBs et les OCPs dans les différents compartiments environnementaux au Liban. L'un des premiers besoins pour ce but était le développement des protocoles d'analyse capables de réaliser la quantification de ces polluants dans les sols, dans les sédiments et dans l'eau qui sont les matrices ciblées durant cette étude. Les premiers travaux accomplis étaient l'implantation des méthodes d'analyse indispensables relatives aux HAPs par GC/MS. La méthode optimale réalisée pour le sol et le sédiment donne des rendements supérieurs à 74.5 % pour les HAPs ciblés en utilisant 2 mL d'isopropanol et 8 mL de DCM dans un premier cycle d'extraction de 30 minutes suivie d'un deuxième cycle, de même durée, mais avec uniquement 4 mL de DCM. Les travaux du développement expérimental ont été suivis pour implanter une méthode validée pour

l'extraction des HAPs à partir de l'eau par SPE-GC/MS permettant d'assurer une évaluation de la distribution de ces polluants entre les deux phases aqueuse et sédimentaire des systèmes aquatiques. La méthode adoptée utilise 3 mL de l'ACE et 3 mL du DCM pour éluer les HAPs à partir des cartouches en C18 après percolation de 500 mL de l'eau modifiée par l'isopropanol.

Une première exploitation des méthodes développées nous a permis de présenter une évaluation quantitative de l'effet des activités anthropogéniques dans la communauté Libanaise sur la toxicité des sols. Comme prévu, l'industrie était l'activité anthropogénique qui augmentait le plus le contenu de sol en HAPs et la toxicité de ce type sol dépasse celle des sols présentant d'autres activités incluses dans ce travail (sol urbain, sol agricole et sol de transport). Les sols industriels et urbains étaient 777 et 256 fois plus toxiques que les sols ruraux pris comme référence, respectivement. Les résultats du test de Tukey pour l'analyse HSD ont confirmé que les activités industrielles génèrent des quantités de HAPs significativement plus élevées que les activités urbaines, agricoles et de transport, mais les sols urbains présentent des risques de toxicité similaires à ceux des sols industriels. Par conséquent, la matrice du sol agissait comme un bon indicateur de l'occurrence des HAPs dans l'environnement parce que la plupart des HAPs étudiés ont été détectés, avec un pourcentage compris entre 76 et 100 %. Les niveaux de certains HAPs individuels nous ont permis de découvrir certaines pratiques libanaises dans les différents secteurs. La contribution relativement élevée du Chry, du B(a)A et du B(k)F dans les sols agricoles indique que l'incinération à l'air libre demeure jusqu'au jour présent une méthode adoptée au Liban pour l'élimination des résidus agricoles, tandis que la prédominance du B(ghi)P et de B(b)F dans les sols industriels suggère une large utilisation de moteurs diesel dans le secteur industriel Libanais.

Les protocoles d'analyse sont menés dans un autre cadre de travail afin d'étudier la distribution des HAPs dans les systèmes des eaux de surface et d'évaluer la qualité des sédiments Libanais. Les HAPs sont alors quantifiés dans la phase aqueuse et dans la phase sédimentaire de 44 sites comportant 30 sites sur les côtes Libanais de la méditerranée et 14 autres sites des rivières côtières et intérieures. La comparaison des niveaux quantifiés aux valeurs de référence des SQGs indique que quelques sites peuvent avoir des niveaux en HAPs individuels pouvant provoquer occasionnellement des effets biologiques négatifs, mais d'une manière générale, le risque que présentent les HAPs dans les sédiments libanais pour les écosystèmes est faible. En général, les eaux et les sédiments des systèmes doux présentent une plus forte contamination par les HAPs que les sites marins à l'exception de ceux affectés par le transport maritime et l'industrie. Pour la phase aqueuse, des échantillons du port de Beyrouth au milieu des côtes Libanaises et des échantillons provenant de sites situés près du port des huiles de Selaata et à proximité d'une usine de matériaux de construction à Chekka ont montré la plus forte contamination avec des concentrations totales supérieures à 2000 ng.L⁻¹. De même pour la phase sédimentaire, les sites

affectés par le transport maritime au port de Beyrouth et au port des huiles à Selaata présentaient la plus forte contamination.

Les derniers travaux durant cette thèse ont été réalisés afin d'avoir l'exposition des libanais à d'autres POPs ; une évaluation des niveaux de contamination des sédiments de la rivière Litani par deux classes de polluants organochlorés a été réalisée en 2017. Le protocole adopté était basé sur l'extraction MAE suivie par l'analyse sur GC/ μ ECD pour déterminer les concentrations en 7 PCBs et en 13 OCPs dans 30 échantillons obtenus à partir de la trajectoire principale de la rivière en prélevant des échantillons de ses deux affluents majeurs et à partir du lac Karaoun. Ce travail nous a permis de tirer trois constatations principales. Premièrement, le profil de contamination des sédiments du Litani était plutôt un profil d'OCPs qu'un profil de PCBs. Aucun des sites ne présentait une contamination supérieure aux ERL pour la concentration totale des 7 PCBs tandis que quelques échantillons présentaient des teneurs dépassant les ERLs et même les ERMs pour la teneur en DDT et en DDE. Deuxièmement et pour les deux classes de contaminants, il était observable que les deux affluents, le Ghzayyel et le Berdaouni, apportaient la contamination en PCBs et en OCPs vers le cours principal de la rivière. La dernière constatation concerne les niveaux de DDT et de ses métabolites étaient alarmants, avec une concentration totale allant de 0,42 à 42,52 ng.g⁻¹ et une contribution moyenne à la contamination totale par les OCPs de près de 86 %. Le DDT est un des pesticides bannis au Liban dû à la signature de la convention de Stockholm sur les POPs, ces résultats et d'autres études antérieures prouvant la présence de DDT dans l'eau, dans les sols, dans les sédiments et dans les tissus de poissons au Liban suggèrent l'utilisation illégale du DDT dans le secteur agricole et qui continue jusqu'au jour présent, même après son interdiction nationale ou la persistance des quantités déjà appliquées.

En général, la preuve de l'occurrence des POPs dans les matrices environnementales Libanaises doit lancer beaucoup de travaux de recherche qui ne sont pas moins importants que le monitoring. Les diverses matrices environnementales incluses dans cette étude sont en contact direct ou indirect avec les éléments de la chaîne alimentaire humaine; le sol nourrit l'écosystème terrestre, tandis que les organismes aquatiques comestibles pourraient accumuler les polluants existants dans l'eau et dans les sédiments. En plus, La cuisine traditionnelle Libanaise étant principalement basée sur des constituants d'origine animale et végétarienne, alors il est essentiel de considérer très attentivement le mécanisme de bioaccumulation des POPs dans les futurs plans de recherche. Les POPs ont des propriétés lipophiles, de sorte qu'ils peuvent s'accumuler dans les tissus de l'organisme pour pénétrer plus tard dans la chaîne alimentaire humaine, entraînant des problèmes de santé. Les études attendues doivent inclure tous les facteurs qui peuvent influencer le mécanisme de bioaccumulation des POPs dans les organismes marins comestibles à partir des eaux et des sédiments pollués ou dans les végétaux à partir des sols agricoles pollués. Les propriétés physico-chimiques du POP telles que la masse moléculaire, la forme et l'hydrophobicité constituent le principal facteur régissant sa biodisponibilité. Alors la

détermination des degrés de biodisponibilité des différents POPs peut servir pour raccourcir la liste des analytes cibles dans les futurs travaux de monitoring. Il est également essentiel de prendre en compte l'ensemble des variables écologiques, climatiques et physiologiques susceptibles de gérer la cinétique de la bioaccumulation des POPs. Aborder ces ensembles d'études est essentiel non seulement pour comprendre et pour prévoir la bioaccumulation des polluants dans la chaîne alimentaire, mais également pour protéger la faune, les écosystèmes et la santé humaine.