



République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الشاذلي بن جديد- الطارف

Université Chadli Bendjedid – El Tarf

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم الكيمياء

Département de Chimie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Thème

Caractérisation des sols pollués par les HAP

(Région d'El Tarf)

Présenté par :

SNANI Taki Eddine

Devant le Jury :

Dr. AIT BARA. Adel

MCA

Président

U.C.B El Tarf

Dr. LOURICL.Leila

MCB

Encadreur

U.C.B El Tarf

M^{me} .DJERIBI.Rabiaa

MAA

Examinatrice

U.C.B El Tarf

Année Universitaire 2022-2023

Dédicace

Loué soit Dieu, par la grâce duquel les bonnes actions sont accomplies, Louange à Dieu qui nous a amené là où nous sommes aujourd'hui.

Aujourd'hui, j'ai terminé un voyage d'étude qui a duré 18 ans, avec ses hauts et ses bas, et maintenant, avec l'aide de Dieu Tout-Puissant, je dédie ce travail à :

SALIHA, à qui mon cœur est lié depuis toujours, dont mon bonheur est lié au sien, celle qui a créé mon sourire et dont seule préoccupation était ma réussite et ma joie, à l'amour de ma vie et la compagne de mon chemin, reste mon soutien et ma fierté, ma chère maman bien-aimée.

KARIM, L'homme qui a vécu pour son fils est un homme qui a lutté dans sa quête pour que son fils soit un succès, responsable, fort et un homme à part entière. Tu restes ma fierté, mon soutien, et voici que j'ai atteint ce que tu voulais pour moi. Que Dieu te protège, mon cher père.

Aux bougies qui éclairent mon chemin et me rendent heureux à mes deux petits frères (BIBA & SIRIN).

À mes tantes maternelles qui m'ont soutenu depuis le début de mon voyage jusqu'à sa fin, ainsi qu'à mon oncle RABIE qui a été un père, un ami, un compagnon et un soutien. Que Dieu les protège et les guide.

À la mère enseignante qui m'a accompagnée depuis le début de ce travail jusqu'à sa fin, que Dieu te protège et te guide, qu'Il facilite tes pas et élève ton rang. Dr LEILA LOURICI.

De même, je n'oublie pas de dédier ce travail à Sœur ABIR et à Mère NADIA, qui m'ont accompagnée tout au long de mon parcours universitaire, ont pris soin de moi et ont été mon soutien.

En fin de compte, je dédie ce travail à chaque véritable ami qui m'a soutenu et était avec moi au moment des difficultés et m'a souhaité bonne chance et succès et m'a toujours aidé.

Remerciements

D'emblée, je veux remercier Dieu qui m'a inspiré avec patience et courage pour accomplir ce travail .

*Ensuite je tiens à remercier mon encadreur « **Dr LEILA LOURICI** » pour m'avoir accompagné tout au long du travail et pour ses efforts pour en faire une réussite Et « **Dr BOUDJEMA BOUGHRARA** », dont j'ai bénéficié de l'expérience en m'accompagnant sur le côté appliqué de mon travail.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements et mon respect au distingué professeur « **ABDELHAK GHEID** » Qui nous a ouvert les portes de son laboratoire des sciences et technique de l'eau et environnement, Université Chérif Messadia Souk Ahras, Et la doctorante « **NOUR EL HOUDA DEGACHI** » qui supervise le laboratoire. Ce qui m'a aidé dans les étapes de l'analyse.*

*Mes remerciements les plus vifs vont également aux membres de jury : Dr **AIT BARA ADEL**, d'avoir accepter de présider ce jury Et sur toutes ses Sorties pédagogiques, dont nous avons beaucoup profité et à Madame **DJERIBI RABIAA**, d'avoir accepter d'examiner ce travail*

*J'adresse également mes sincères remerciements à l'Ingénieur superviseur du laboratoire pédagogique de l'université CHADLI BENJDID el-Tarf « Mr **KHERICI SOUFIANE** » Ce que j'ai trouvé beaucoup d'aide pendant le travail.*

Je tiens à remercier le personnel du Département de Chimie Analytique de nous avoir accompagné tout au long du parcours universitaire et pour leur aide.

Enfin, nos sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Résumé

La pollution des sols par les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) est une problématique majeure qui entraîne de graves conséquences sur l'environnement et la santé humaine. Les HAP sont des composés chimiques présents dans de nombreux produits pétroliers tels que le pétrole brut, le diesel et l'essence. Leur utilisation généralisée dans l'industrie et les transports a conduit à une augmentation significative de la pollution des sols. Lorsqu'ils sont déversés accidentellement ou émis lors de fuites de réservoirs de stockage, les HAP pénètrent dans le sol et contaminent les couches supérieures. Cette contamination peut avoir des effets néfastes à long terme. Les HAP sont persistants dans l'environnement. Leur présence continue dans le sol peut nuire à la croissance des plantes et des cultures, réduisant ainsi la productivité agricole. L'objectif de notre étude est de proposer une méthode de caractérisation rapide des sols contaminés (de notre région d'El Tarf) par des HAP, d'abord par FT-IR pour mesurer l'indice de pollution, ensuite par HPLC/DAD, pour l'identification des 16 HAP répertoriés par l'agence (US-EPA), les résultats obtenus, ont montré une détection de quelques HAP lourds dans les différentes fractions des extraits des échantillons analysés.

Mots-clés : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), sols contaminés, caractérisation des sols pollués, HPLC/DAD.

Abstract

Soil pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) is a major issue that has serious consequences for the environment and human health. PAHs are chemical compounds present in many petroleum products such as crude oil, diesel, and gasoline. Their widespread use in industry and transportation has led to a significant increase in soil pollution. When accidentally spilled or leaked from storage tanks, PAHs penetrate the soil and contaminate the upper layers. This contamination can have long-term adverse effects.

PAHs are persistent in the environment. Their continued presence in the soil can harm the growth of plants and crops, thereby reducing agricultural productivity. The objective of our study is to propose a rapid method for characterizing contaminated soils (in our region of El Tarf) by PAHs. First, we used FT-IR to measure the pollution index, and then we employed HPLC/DAD for the identification of the 16 PAHs listed by the US-EPA. The obtained results showed the detection of several heavy PAHs in different fractions of the analyzed sample extracts.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), contaminated soils, characterization of polluted soils, HPLC/DAD.

ملخص

تلوث التربة بالهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات (HAP) هو مشكلة كبيرة تسبب آثارًا خطيرة على البيئة وصحة الإنسان. تعد الهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات مركبات كيميائية موجودة في العديد من منتجات النفط مثل النفط الخام والديزل والبنزين. لقد أدت استخدامها الشائع في الصناعة ووسائل النقل إلى زيادة كبيرة في تلوث التربة. عندما يتم إفرازها عن طريق الصدفة أو يتم تسربها من خزانات التخزين، تخترق الهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات التربة وتلوث الطبقات العلوية. يمكن أن يكون لهذا التلوث آثار ضارة على المدى الطويل. تظل الهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات مستمرة في البيئة. يمكن أن تضر وجودها المستمر في التربة بنمو النباتات والمحاصيل، مما يقلل من الإنتاجية الزراعية. هدف دراستنا هو اقتراح طريقة سريعة لتوصيف التربة الملوثة (في منطقتنا في الطرف) بواسطة HAP، أولاً بواسطة FT-IR لقياس مؤشر التلوث، ثم بواسطة HPLC/DAD لتحديد الـ 16 نوعاً من HAP المدرجة في وكالة البيئة الأمريكية (US-EPA)، وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها اكتشاف بعض أنواع HAP الثقيلة في الكسور المختلفة من مستخلصات العينات المحللة.

الكلمات الرئيسية: الهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات (HAP)، التربة الملوثة، توصيف التربة الملوثة.

Liste des abréviations et symboles

ACN : Acétonitrile

ADN : acide désoxyribonucléique

Ag : Agricole

ARN : acide ribonucléique

B(a)P: Benzo(a)Pyrène

DAD : Diode Array Detector (Pour détecteur à barrette de diode)

Fr : Fraction

FT-IR : Fourier Transform Infrared (Pour spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier)

HPLC : High Performance Liquid Chromatography (Pour Chromatographie Liquide à Haute Performance)

ISO : International Organization Standardization

Log K_{ow} : Coefficient de partage Octanol/Eau

RP 18: Reversed Phase octadecyl

S/N : Signal/ background noise (Pour signal/Bruit)

t_R : Temps de rétention

UEDCE : Union Européenne Directive-Cadre sur l'Eau

Ur : Urbain

US-EPA : Environmental Protection Agency des États-Unis

U_z : Usine

Liste des figures

Figure 1: Schéma d'une coupe de sol.....	2
Figure 2: les quatre grands types de sol.....	2
Figure 3: une image montrant l'état du sol pollué.....	3
Figure 4: Distribution de la matière organique dans un goudron pourcentage de Carbone Organique Total....	6
Figure 5 :Représentation schématique des 16 HAP retenus par	7
Figure 6 : Schéma conceptuel des transferts hydrogéologiques dans l'environnement résultant de la contamination d'un sol	11
Figure 7: Devenir des HAP dans le sol.....	15
Figure 8 :Mécanismes de dégradation des HAP par les micro-organismes (bactérie, moisissure).....	17
Figure 9 :Sites primaires d'attaque enzymatique dans l'oxydation microbienne	18
Figure 10: Limite de la wilaya d'El-Tarf	20
Figure 11: présentation du site industriel.....	22
Figure 12: présentation du site urbain.....	22
Figure 13: présentation du site agricole	23
Figure 14: broyage.....	24
Figure 15: tamisage	24
Figure 16: Le spectromètre FT-IR SHIMADZU IRAffinity-1S	26
Figure 17: Appareil Shimadzu Corp,Japan (HPLC)	29
Figure 18:Echantillons à analyser par HPLC.....	29

Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP de la liste US-EPA.	8
Tableau 2 : Données toxicologiques sur les 16 HAP	10
Tableau 3 : Exemples de composition de sols industriels pollués par des HAP	14
Tableau 4 : Temps de demi-vie des HAP	19
Tableau 5 : Programme de Gradient d'élution de la phase mobile Acétonitrile /Eau.....	30
Tableau 6 : temps de rétention (t_R) en minutes, des différents extraits analysés par HPLC.....	32
Tableau 7 : Temps de rétention moyen des HAP.....	33

Sommaire

Dédicace.....	i
Remerciement	ii
Résumé	iii
Liste des abréviations et symboles	vi
Liste de figures	vii
Liste des tableaux	viii

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur les sols pollués et les HAPs

I. Définitions.....	2
I.1. Le sol.....	2
I.1.1 Les sols pollués.....	3
I.1.2 Caractéristiques et propriétés des sols.....	4
I.1.2. a. Caractéristiques et propriétés physiques.....	4
I.1.2.b. Caractéristiques et propriétés biologiques	5
I.1.3. Types de pollutions	5
I.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)	5
I.2.1 Sources des HAP	5
I.2.2. Nature des HAP	6
I.2.3. Propriétés physicochimiques des HAP.....	7
I.2.4. Effets des HAPs	9
I.2.4.a. Effets sur la santé humaine	9
I.2.4.b. Effets sur l'environnement	9
I.2.5. Données toxicologiques.....	10

Chapitre II : Transfert des polluants dans le sol

II. Définition	11
II.1. Paramètres influençant l'évolution de la pollution.....	12
II.2. Phénomènes physico-chimiques généraux	12
II.3. Sols pollués par des HAP	13
II.3.1. Rétention des HAP dans le sol et liaisons mises en jeu	14
II.3.2. Devenir des HAP dans le sol	15
II.3.3 La biodégradation des HAP dans les sols	16

Chapitre III : Matériels et techniques d'analyses

III. Localisation de la région d'étude	20
III.1. Situation géographique de la région d'El-Tarf :	20
III.2. Présentation générale de la zone d'étude :	21
III.2.1. Situation géographique de la commune de Besbes :	21
III.2.2. Situation géographique de la commune d'Echatt	21
III.3. Présentation des sites :	21
III.3.1 zone industrielle	21
III.3.2. Zone urbaine	22
III.3.3. Zone agricole	23
III.4. Echantillonnage, conditionnement et prétraitement de l'échantillon de sols	23
III.5. Analyse des échantillons bruts	25
III.5.1. Spectrométrie infrarouge (FT-IR)	25
III.5.1.a. Appareillage	25
III.5.1.b. Le spectromètre FT-IR SHIMADZU IRAffinity-1S :	25
III.5.1.c. Introduction des échantillons	26
III.5.2 l'extraction	26
III.5.2.a. Définition	26
III.5.2.b. Le principe du Soxhlet :	26
III.5.3 Evaporation du solvant :	27
III.5.3.a. Principe de l'évaporateur rotatif :	27
III.5.4. Purification	27
III.5.5. Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)	28
III.5.5.a. Définition :	28
III.5.5.b. Principe :	28
III.5.5.c. Appareillage :	28
III.5.6. Injection par échantillonneur automatique :	29
III.6. Conditions opératoires	29
III.7. Résultats et discussion	30
III.8. Spectrométrie HPLC	31
III.8.1. Analyse qualitative des HAP par HPLC- DAD	31

Conclusion générale.....	35
Références bibliographiques	36
Annexes.....	40

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, la pollution des sols est devenue un problème environnemental majeur à l'échelle mondiale. Les sols contaminés représentent une préoccupation croissante en raison de leurs effets néfastes sur la santé humaine, la biodiversité et les écosystèmes. Parmi les contaminants les plus préoccupants se trouvent les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), une classe de composés chimiques toxiques et persistants. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) appartiennent à une famille de composés considérés comme des polluants prioritaires. Une cinquantaine de produits est répertoriée mais seulement seize d'entre eux ont été retenus par l'US-EPA pour leurs propriétés toxiques et leur potentiel cancérigène.

Les sols constituent le principal réservoir pour les dépôts atmosphériques. Une fois dans le sol, les HAP vont subir des processus physicochimiques et biologique, de transport, de séquestration et de dissipation, il apparaît que les HAP se retrouvent en concentrations très significatives dans le sol, comparés à celles observées dans les autres interfaces.

C'est dans ce contexte que s'insère notre travail dont l'objectif principal est la caractérisation des sols de notre région, pollués par les HAP, afin d'évaluer l'indice de pollution de cette famille de composés par une analyse qualitative, en utilisant les méthodes analytiques disponibles.

Le présent travail se subdivise en trois chapitres : le premier chapitre représente une synthèse bibliographique sur certains aspects de la problématique et généralités sur les sols contaminés par des HAP, leurs sources et leurs caractéristiques physicochimiques.

Le deuxième chapitre se concentre sur le transfert des HAPs dans le sol. Comprendre les mécanismes de transport pour évaluer la mobilité des HAPs, leur propagation dans les sols et leur éventuelle atteinte aux eaux souterraines.

Le troisième chapitre consiste en la présentation de la méthodologie développée au laboratoire pour réaliser la caractérisation des sols pollués par des HAP, par ses différentes étapes : échantillonnage, prétraitement des échantillons et analyse chimique.

Chapitre I :

Généralités sur les sols pollués et les HAPs

I. Définitions

I.1. Le sol

Le sol est la partie vivante de la géosphère, constituant la couche la plus externe de la croûte terrestre, résultant de l'interaction entre l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère. Il résulte de la transformation de la couche superficielle de la roche mère, dégradée et enrichie en apports de matières organiques par les processus vivants de pédogenèse. Hors des milieux marins et aquatiques d'eau douce, il est ainsi à la fois le support et le produit du vivant. L'humus est la partie du sol la plus riche en matière organique [1].

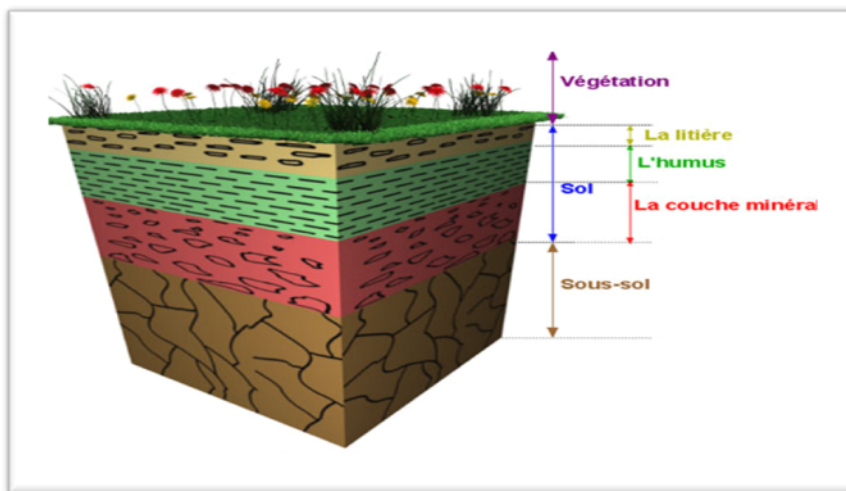


Figure 1 : Schéma d'une coupe de sol [2]

On peut regrouper les sols en quatre grands types :



Figure 2 : les quatre grands types de sol [3]

I.1.1 Les sols pollués

Un sol est dit pollué quand il contient un ou plusieurs polluants ou contaminants susceptibles de causer des altérations biologiques, physiques et chimiques [4].

Le polluant se définit comme un altéragène biologique, physique ou chimique, qui au-delà d'un certain seuil, et parfois dans certaines conditions développe des impacts négatifs sur tout ou partie d'un écosystème ou de l'environnement en général [5]. Autrement dit, la pollution des sols est comprise comme altération du biotope constitué par l'humus (ou tous autres types de sols) par l'introduction de substances toxiques, éventuellement radioactives ou d'organismes pathogènes entraînant une perturbation plus ou moins importante de l'écosystème.

Selon le polluant et le contexte, ses impacts seront :

- Directs ou indirects ;
- Locaux et stabilisés ou étendus et mobiles (mobilité dépendant souvent de paramètres liés à l'eau, aux envols de poussière et au pH du sol ou du substrat polluant ou de phénomènes de bioturbation) ;
- Immédiats ou différés.
- De surface, profond ou de subsurface [6].



Figure 3 : une image montrant l'état du sol pollué [7]

I.1.2 Caractéristiques et propriétés des sols

I.1.2. a. Caractéristiques et propriétés physiques

Le sol est un mélange de plusieurs phases : solide, liquide et gazeux. A la loupe, le sol est un mélange de grains durs, d'air, d'êtres vivants ou morts et d'humus. On peut donc décrire le sol comme un système polyphasique qui comprend :

- Une phase solide comportant les minéraux et les substances organiques inertes, mais aussi les êtres vivants.
- Une phase liquide, quasi exclusivement aqueuse qui outre l'eau, contient l'ensemble des substances et gaz dissous qui jouent un grand rôle dans les fonctions du sol (nutrition, réservoir et filtration de certains éléments).
- Phase gazeuse en équilibre avec la phase liquide. Elle constitue l'air du sol [8].

I.1.2.b. Caractéristiques et propriétés biologiques

La présence de racines, d'animaux et de microorganismes (Mollusques, annélides, rongeurs, bactéries et champignons) dans le sol est en interaction avec ses propriétés physiques et chimiques (structure, dynamique de la matière organique...). Cette présence d'êtres vivants est synonyme d'activité biologique, elle est en interaction :

- A long terme sur sa composition physique et sa dynamique (transformation des minéraux, enrichissement en matière organique via les producteurs primaires : végétaux).
- A court terme sur sa structure (qui elle-même définit le comportement physique du sol en termes de porosité et de circulation des fluides, eau et air) et la stabilité de cette structure.
- L'interaction entre biologie et chimie du sol se traduit par les êtres vivants qui vont être des facteurs clefs dans le cycle des éléments. Ils peuvent les faire passer d'une forme organique à une forme minérale (minéralisation) ou, à l'inverse, de la forme minérale à la forme organique (organisation ou rétrogradation). De plus, ils peuvent (surtout les bactéries), faire passer les éléments d'un état oxydé à un état réducteur ou vice-versa [9].

La biologie du sol a une fonction essentielle de dégradation et de recyclage des matières Organiques, elles peuvent avoir en effet 3 issues à travers le métabolisme des êtres vivants :

- **L'assimilation** : les êtres vivants ingèrent, digèrent et assimilent la matière organique.
- **La sécrétion** : les êtres vivants sécrètent des molécules organiques dans le sol : citons en particulier les polysaccharides pour l'effet d'agrégation des particules du sol.
- **La minéralisation** : une partie de la matière organique est minéralisée sous forme d'ions minéraux, solubles, qui sont assimilables par les végétaux [9].

I.1.3. Types de pollutions

- La pollution du sol est souvent d'origine industrielle ou agricole : utilisation d'engrais, de pesticides...
- La pollution de l'eau qui peut résulter de la contamination des eaux usées, des rejets de produits (les produits phytosanitaires, ceux présents dans les engrais, les hydrocarbures...)
- La pollution par type ou agents polluants : pollution industrielle, radioactive, électromagnétique, thermique, lumineuse et spatiale [10].

I.2. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs)

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) sont une série d'hydrocarbures dont les atomes de carbone sont disposés en anneaux fermés (benzénique) unis les uns aux autres sous forme de groupes. Ces composés sont générés par la combustion de matières fossiles (notamment par les moteurs diesels) sous forme gazeuse ou particulaire. Le plus étudié est le Benzo(a)pyrène [11].

I.2.1 Sources des HAP

Naturellement présent dans les combustibles fossiles, les HAP se retrouvent dans tous les compartiments de l'écosystème terrestre.

Les HAP peuvent provenir de sources anthropiques mais aussi de sources naturelles.

Concernant les sources anthropiques, l'industrialisation est un facteur d'augmentation des concentrations en HAP dans les sols. Les HAP sont générés pendant la pyrolyse ou la combustion incomplète de matières organiques (les produits pétrolifères comme l'essence le diesel, le kérosène, l'asphalte, mais aussi le gaz, le bois, etc.) [12].

Ainsi, dès le milieu de 19^{ième} siècle, l'exploitation du charbon et le développement des

industries pétrolières ont intensifié la production de HAP pour atteindre un maximum de rejet dans les années 1950-1960 [13]. Parmi les procédés de pyrolyse, les anciennes usines gaz et les anciennes cokeries ont systématiquement pollué les sols en HAP.

En effet, le traitement thermique du charbon de houille aboutissait, entre autres, au goudron de houille utilisé notamment comme revêtement de chaussée (Figure 4).

En fonction de l'origine, certains HAP se formeront préférentiellement. Ceci permet de les utiliser comme indicateurs d'origine. Ainsi, les rapports de concentration en différents HAP permettent de calculer des indices moléculaires. L'utilisation des HAP comme traceurs de source est intéressante, puisque ceux-ci peuvent être transportés sur de grandes distances, des HAP ayant été retrouvés au Groenland [14].

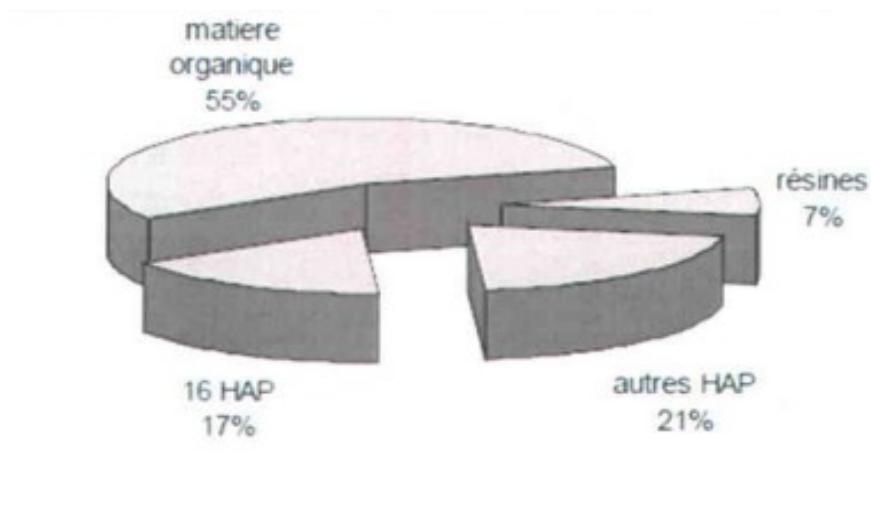


Figure 4 : Distribution de la matière organique dans un goudron pourcentage de Carbone Organique Total [15]

I.2.1 Nature des HAP

Les HAP sont créés lors de la combustion de la matière organique et peuvent contenir des Hétéroatomes tels que le soufre ou les ramifications alkyles. Plus de 10 000 structures différentes peuvent exister selon le nombre et la position des cycles [16]. Il existe 3 types, légers ou volatils (l'essence, kérosène, diésel pour les automobiles), moyens/lourds (diesel marine, les huiles gazeuses, le fioul léger...etc.) et lourds (les émulsions d'eau et d'huile, les huiles lubrifiantes lourdes...etc.). Les HAP légers se distinguent des HAP lourds par leur poids moléculaire. Ces différences jouent sur leurs propriétés physico-chimiques et toxicologiques qui diffèrent. Il y a que 16 d'entre eux ont été désignés prioritaires par l'agence de la protection de l'environnement des Etats-Unis d'Amérique (L'US-EPA)

(dénomination Anglaise) et par la directive cadre sur l'eau (UEDCE) ce sont principalement des composés non-ramifiés qui présentent la classe la plus importante en raison de leur caractère [17].

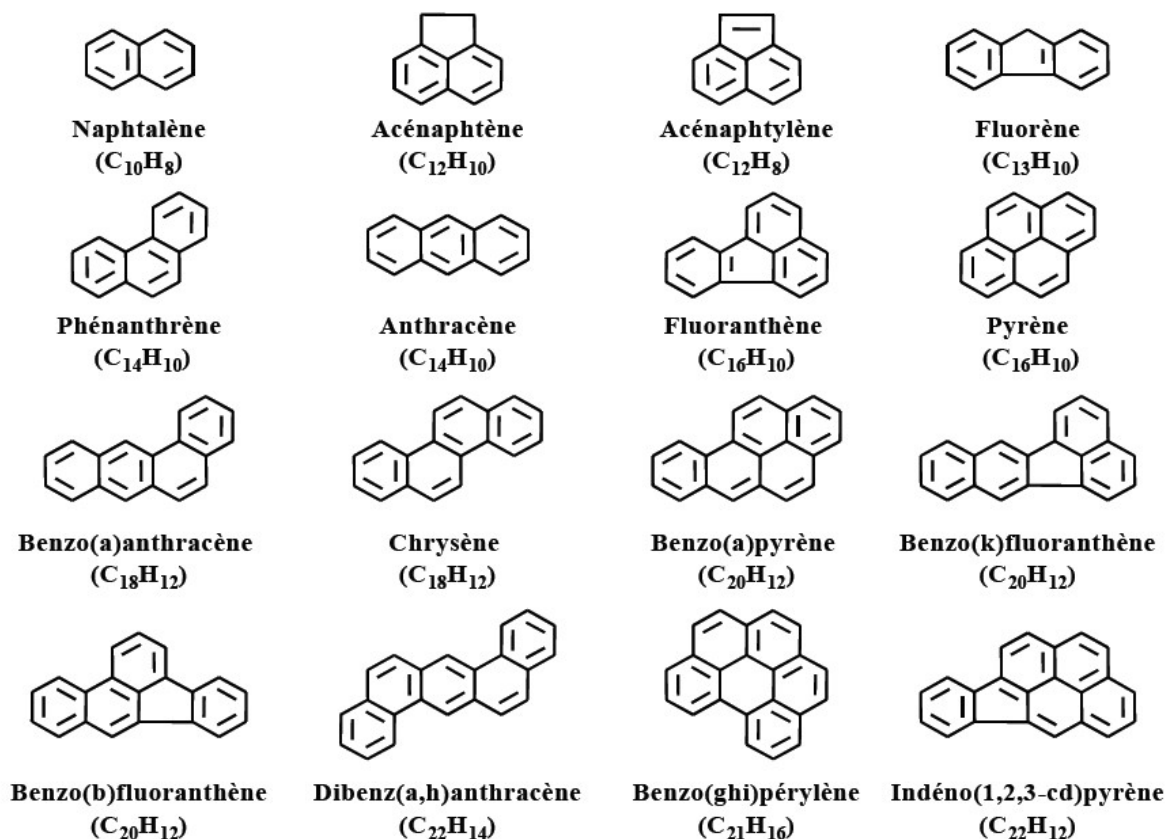


Figure 5 : Représentation schématique des 16 HAP retenus par l'US-EPA [18]

I.2.2 Propriétés physicochimiques des HAP

Les principales propriétés physico-chimiques des HAP sont rassemblées dans le (tableau 1). Elles varient beaucoup suivant les composés. En particulier, la solubilité et la volatilité diminuent avec le nombre de cycles.

Les HAP ont une solubilité dans l'eau très faible du fait de leur masse moléculaire importante et de leur caractère apolaire. Leur solubilisation peut cependant être favorisée par l'intermédiaire de détergents ou d'autres composés organiques tels que des solvants (l'acétone, le benzène, l'éthanol) ou des produits pétroliers [19]. Ceci peut expliquer le passage des HAP dans l'environnement et en particulier dans l'eau en présence de co-solvants.

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP de la liste US-EPA [20].

Composés	Nombre de cycle	Masse moléculaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau (mg/L à 25°C)	Log K _{ow}	Pression de vapeur (Pa)
Naphtalène	2	128,20	31	3,37	36,8
Acénaphène	3	154,20	3,8	3,92	1,52
Acénaphthylène	3	152,20	16,1	4,06	4,14
Fluorène	3	166,20	1,9	4,18	0,715
Phénanthrène	3	178,20	1,1	4,50	0,113
Anthracène	3	178,20	0,045	4,45	0,0078
Fluoranthène	4	202,30	0,26	5,20	$8,72 \cdot 10^{-3}$
Pyrène	4	202,30	0,123	4,88	0,0119
Benzo (a)anthracène	4	228,30	0,011	5,70	$6,06 \cdot 10^{-4}$
Chrysène	4	228,20	0,002	5,61	$8,4 \cdot 10^{-7}$
Benzo(e) pyrène	5	252,30	0,004	7,40	ND
Benzo (b) Fluoranthène	5	252,30	0,0015	6,50	$6,7 \cdot 10^{-5}$
Benzo (k) Fluoranthène	5	252,30	0,0008	6,80	$4,12 \cdot 10^{-6}$
Benzo (a)pyrène	5	252,30	0,0038	6,31	$2,13 \cdot 10^{-5}$
Dibenzo (a, h) anthracène	5	278,40	0,0006	6,50	$9,16 \cdot 10^{-8}$
Benzo (g, h, i) pérylène	6	276,30	0,00026	7,20	$2,25 \cdot 10^{-5}$
Indeno (1, 2, 3-c, d) pyrène	6	276,30	0,0005	ND	$1,3 \cdot 10^{-8}$

ND: non disponible

Log K_{ow} : coefficient de partage octanol-eau

Les HAP se subdivisent en deux groupes :

- Les HAP légers, dont la masse molaire est comprise entre 150 et 180 g/mol (HAP à moins de quatre cycles),
- Les HAP lourds (au moins quatre cycles) entre 178 et 300 g/mol [21].

La pression de vapeur sert à estimer la tendance d'un produit à se volatiliser et donc à passer en phase gazeuse à partir d'une phase aqueuse. A partir de 10^{-5} kPa, les composés sont considérés comme volatils, sachant que la pression de vapeur est comprise entre $2,8 \cdot 10^{-12}$ et 12 Pa [22], et est fortement liée au nombre de cycles de la molécule. Leurs points d'ébullition sont élevés, entre 150 et 525°C [23].

La lipophilicité d'une molécule est souvent estimée par la valeur de son log K_{ow}. Ce coefficient de répartition entre la phase lipophile (octanol) et la phase hydrophile (eau)

(octanol/eau) est connu pour la plupart des entités chimiques et il est couramment utilisé pour prédire leur absorption. Il décrit l'aptitude de la molécule à se répartir dans une phase lipophile, l'octanol, considéré comme ayant une lipophilicité comparable à celle de la membrane cellulaire [24].

Les HAP présentent des coefficients de partition octanol/eau ($\log K_{ow}$) variant de 3,4 pour le naphthalène à 7,1 pour le benzo (g,h,i) pérylène (tableau 2). Ce qui signifie que le benzo (g,h,i) pérylène est beaucoup plus hydrophobe que le naphthalène. Leur lipophilie permet leur stockage dans les tissus gras des organismes où le métabolisme est lent, d'où une accumulation progressive dans la chaîne alimentaire [25].

Ces propriétés physico-chimiques informent sur le comportement potentiel des HAP dans un sol. avec des solubilité et volatilité faibles et une tendance à s'adsorber sur la matrice organique du sol, les HAP sont donc considérés comme des contaminants très peu mobiles dans les sols [26].

I.2.3. Effets des HAPs

I.2.3.a. Effets sur la santé humaine

L'exposition humaine de tous ces HAP est due principalement à l'inhalation d'air pollué (fumée de cigarette, pollution automobile, industrielle et domestique) et à l'ingestion de nourriture et d'eau contaminées par les produits de combustion.

Les HAP sont des molécules biologiquement actives qui, une fois accumulées dans les tissus organiques, se prêtent à des réactions de transformation en métabolite. Ces métabolites ainsi formés peuvent avoir un effet plus ou moins marqué en se liant à des molécules telles que les protéines, l'ARN, l'ADN et en provoquant des dysfonctionnements cellulaires.

Le Benzo(a)pyrène (B(a)P) est l'un des HAP les plus toxiques et le plus étudié, de part son caractère mutagène et fortement cancérigène [27].

I.2.3.b. Effets sur l'environnement

Les HAP se déposent en particules et ont les mêmes effets que les poussières. Ils peuvent être bio-accumulés par la faune et la flore. Des études ont montré que des HAP peuvent être retrouvés entre autres dans les poissons et les crustacés.

La contamination des sols et des eaux souterraines par les hydrocarbures pétroliers constitue assurément l'un des principaux problèmes environnementaux. La pollution par les HAPs de pétrole se traduit par la modification du milieu naturel et des conséquences dangereuses pour tout organisme vivant, le pétrole brut étant et de loin le plus dangereux [28].

I.2.4. Données toxicologiques

Les HAP sont considérés comme des produits présentant un risque sanitaire. Le tableau 2 rassemble les données toxicologiques de quelques-uns de ces produits.

Tableau 2 : Données toxicologiques sur les 16 HAP. [29]

Nom	Toxique	Mutagène	Tumorigène	Cancérigène
Naphtalène	X	X	X	
Acénaphthylène		X		
Phénanthrène	X	X	X	
Anthracène		X	X	
Fluoranthène	X	X	X	
Pyrène	X	X	X	
Chrysène		X	X	X
Benzo (b) fluoranthène		X	X	X
Benzo (k)fluoranthène		X	X	
Bcnzo(a)pyrène	X	X	X	X
Dibenzo(a, h)anthracène	X		X	X
Benzo [g,h,i]perylene			X	
Indéno [1,2,3-c,d]pyrène		X	X	X

Chapitre II :

Transfert des polluants dans le sol

II. Transfert des polluants dans le sol

Lorsque des contaminants se déposent sur un sol, ils se dissolvent partiellement et progressivement dans l'eau de pluie qui les transporte verticalement à travers le sol, puis le sous-sol, lors de son processus d'infiltration [30].

Après avoir traversé le sol, ces éléments ou ces composés chimiques peuvent ainsi parvenir jusqu'à la nappe d'eau souterraine, à plusieurs mètres ou plusieurs dizaines de mètres sous la surface du sol. Là, ces différentes substances se trouvent une nouvelle fois diluées puis transportées sub-horizontalement selon l'écoulement général des eaux souterraines dans la nappe. Celle-ci a pour exutoires naturels les rivières, quand elle n'est pas prélevée à l'aide de puits ou forages pour des usages d'alimentation en eau potable, domestique, agricole ou industrielle. La figure (6) présente les différents transferts hydrogéologiques dans l'environnement suite à une pollution du sol.

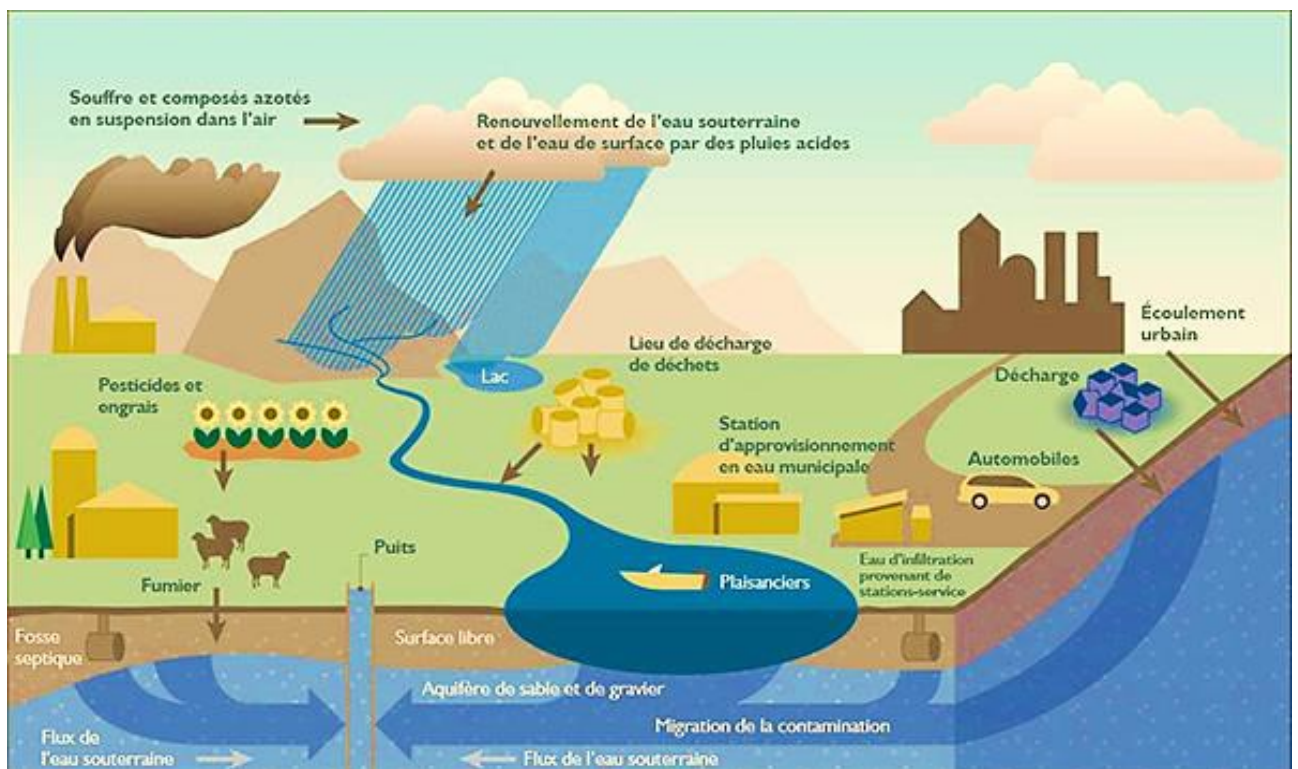


Figure 6 : Schéma conceptuel des transferts hydrogéologiques dans l'environnement résultant de la contamination d'un sol [31]

La solubilité des contaminants déposés au sol permet de contrôler la quantité potentiellement disponible pour la migration en solution aqueuse. À cet équilibre thermodynamique, viennent souvent s'ajouter des effets cinétiques. Selon l'affinité des

contaminants avec la matrice minérale ou organique des sols et des roches traversées par l'eau, leur transport s'effectue plus ou moins rapidement par rapport à l'écoulement de l'eau [32].

De nombreux éléments chimiques et composés naturels contribuent également à modifier la quantité d'espèces chimiques sous lesquelles un même contaminant existe en solution, et par la même, ses propriétés d'interaction et de transport [33].

II.1. Paramètres influençant l'évolution de la pollution

Les phénomènes de migration et de mobilité des contaminants dans les sols sont un domaine de recherche dont la complexité réside essentiellement dans la multiplicité des mécanismes physiques, chimiques et biologiques. Les contaminants solubles sont transportés par l'eau. Il s'agit donc en premier lieu de comprendre le comportement de l'eau dans le sol [34].

Par ailleurs, la plupart des contaminants inorganiques et organiques interagissent positivement (attractions) ou négativement (répulsions) avec la phase solide des sols. Ces interactions multiples dépendent de facteurs physiques (tels que la température) et chimiques (tels que la composition de la solution et la nature diverse des solides minéraux et organiques). Les interactions sol-contaminants sont gouvernées par tant de facteurs qu'une description exhaustive est impossible, remplacée inévitablement par une approche phénoménologique globale. De surcroît, le sol est un milieu vivant dans lequel les animaux et les végétaux apportent encore de la complexité, tant au niveau chimique que physique. Enfin, tous ces facteurs contrôlant la migration des contaminants dans les sols sont liés entre eux et varient dans l'espace et au cours du temps [35].

Tout au long du trajet du polluant de la surface vers les nappes, des processus physiques et chimiques d'intensité variable, selon la nature des milieux traversés et les caractéristiques du polluant, contribueront à réduire les niveaux de concentration initiaux.

II.2. Phénomènes physico-chimiques généraux

La migration ou le transfert des polluants ne reflète que partiellement le mouvement des polluants. En effet, d'autres mécanismes interviennent, en retardant, réduisant ou en augmentant leur migration. Ces mécanismes sont contrôlés par les caractéristiques physico-chimiques du milieu et comprennent notamment :

- Les mécanismes chimiques d'interface (réactions d'adsorption) ;
- Les mécanismes de précipitation et de chimique à partir de la phase aqueuse
- La spéciation chimique du polluant en phase aqueuse ;
- Les réactions bactériennes ;
- Les réactions de dégradation abiotiques ;
- Le transfert par les colloïdes ;
- La volatilisation.

Les sols sont le support de l'activité industrielle et par conséquent, sont le réceptacle de ses diverses émissions. Par infiltration, ces pollutions peuvent atteindre les nappes phréatiques. Il ne vient, normalement à personne, l'idée de boire de l'essence ou du trichloroéthane ou de consommer du plomb ou de l'arsenic. C'est ce qui se passe finalement quand on vit ou on travaille sur ou à proximité d'un sol pollué sans s'en rendre compte.

Il est donc nécessaire de mettre en place des moyens afin de lutter contre cette pollution pendant l'activité industrielle mais aussi de réhabiliter le sol lorsque l'activité cesse [36].

II.3. Sols pollués par des HAP

La présence en grande quantité de HAP dans les sols concerne plus particulièrement les activités de raffinage du pétrole, l'industrie du charbon (usine à gaz, cokerie) et les activités de traitement du bois [37]. En effet, ces hydrocarbures entrent dans la composition des huiles minérales, des extraits aromatiques et des paraffines tirées du pétrole, des goudrons de houille et de leurs dérivés, de certains bitumes, du noir de carbone et de la créosote.

La pollution des sols par les HAP est caractéristique des anciens sites de fabrication de gaz, de distillation de goudrons et de traitement et de préservation du bois. Les teneurs en HAP retrouvées dans les sols de ces anciens sites industriels sont souvent importantes (tableau 3). L'ordre de grandeur de ces concentrations varie de centaine de milligrammes à plusieurs grammes par kilogramme de sol [38].

Tableau 3 : Exemples de composition de sols industriels pollués par des HAP [37- 39].

HAP (mg.kg ⁻¹ sol sec)	Traitement du bois	Distillation de goudrons	Usine à gaz
Naphtalène	2.5-24.1	16,7	11120
Acénaphthylène	0,2-8,2	0	1010
Acénaphthène	0.7-644,5	0	3990
Fluorène	0.4-344.6	5,2	-
Phénanthrène	7,7-393,7	62,7	250
Anthracène	2,3-735,9	22,4	50
Fluoranthène	59.6-1363.7	160	700
Pyrène	55.-1-1088.1	123	490
Benzo[a]anthracène	10.9-176.5	95,7	690
Chrycène	28.6-251	58,1	520
Benzo[b]fluoranthène	29.6-112.7	86,1	870
Benzo[k]fluoranthène	14.8-112.7	48,5	160
Benzo[a]pyrène	8.7-96	98,3	220
Dibenzo[a,h]anthracène	2.8-6.6	26,2	310
Benzo[g,h,i]pérylène	12.7-41	66,1	890
Indéno[1,2,3-c,d]pyrène	8-38,3	94,1	40
HAP totaux	244,9-5437,6	963,1	213 10

II.3.1. Rétention des HAP dans le sol et liaisons mises en jeu

Le sol étant un système triphasique complexe, la rétention des HAP dans le sol peut se faire de plusieurs manières. Ainsi, des associations sol-contaminant sont possibles et diffèrent entre elles par la nature des liaisons qu'elles mettent en jeu. Il existe six principaux types d'association connus :

- **Contaminant adsorbé** lorsque le contaminant s'adsorbe sur la surface externe des particules du sol. Dans le cas des HAP, leur adsorption est plus importante sur les particules fines, et surtout sur la fraction organique. Le polluant est ici facilement extractible.
- **Enrobage liquide ou semi-liquide** rencontré dans le cas de contaminants organiques liquides ou semi-liquides qui peuvent enrober les particules du sol.

- **Enrobage sous forme de précipité chimique** rencontré lorsque les contaminants, tels que : Les métaux, précipitent à partir de la solution et enrobent les particules du sol.
- **Particules incluses** rencontrées lorsque les contaminants forment des particules incluses dans la matrice du sol sans forcément être liées à ses particules. Dans le cas des HAP, ce phénomène d'inclusion peut être consécutif à l'adsorption.
- **Partie de grains individuels** lorsque la contamination touche un grain individuel ou une partie spécifique de la matrice.
- **Contamination interne aux pores** qui touche, dans ce cas, l'intérieur des pores et peut complètement les boucher si le contaminant est liquide.

Ainsi, la rétention des HAP dans le sol peut se faire de différentes manières, en mettant en jeu des liaisons plus ou moins fortes qui rendent l'extraction des contaminants plus ou moins difficile. Lorsque le contaminant est lié au sol par des liaisons fortes, la dégradation par les microorganismes est amoindrie, et le sol se comporte alors comme un réservoir inerte dans lequel les HAP se trouvent « piégés » [40].

II.3.2. Devenir des HAP dans le sol

Si les HAP peuvent être volatilisés (pour les HAP les plus légers comme le naphtalène) ou photo-oxydés, la persistance et le devenir des HAP dans les sols sont particulièrement liés à leur capacité de rétention vis-à-vis de la matrice du sol et à leur biodégradation potentielle par certains microorganismes [41]. La figure 7 illustre le devenir des HAP dans le sol.

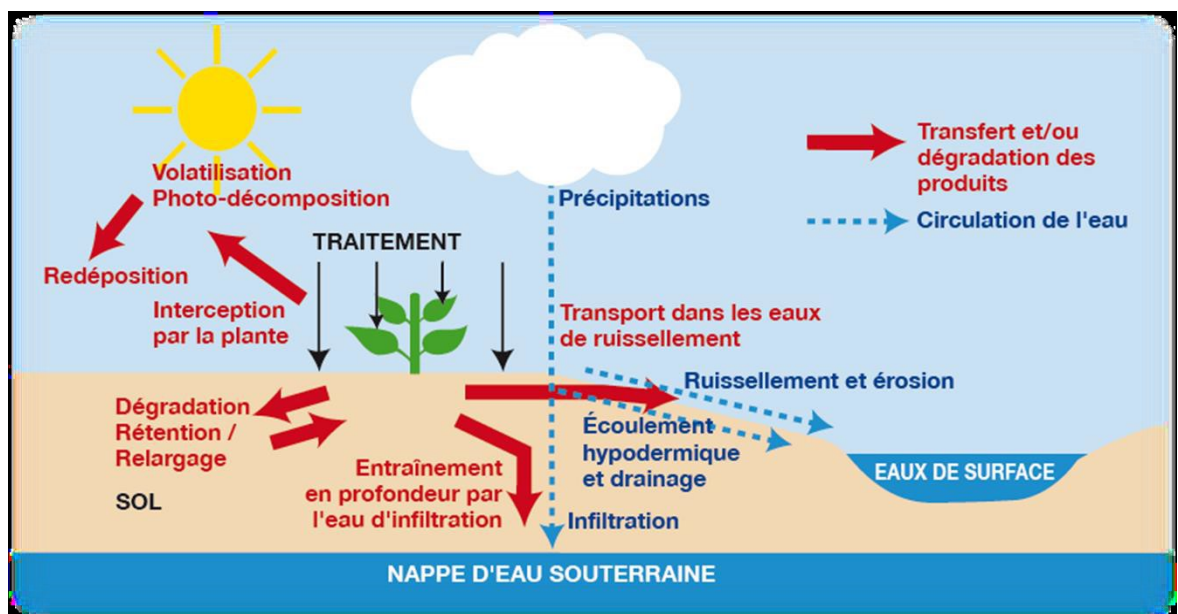


Figure 7 : Devenir des HAP dans le sol [42].

La biodisponibilité est directement liée à la rétention des HAP, le lien entre ces deux notions étant largement décrit dans la littérature [43]. Il est régi par des mécanismes complexes qui évoluent avec le temps. Or, si les HAP persistent dans les sols sous forme de résidus liés à la phase solide, ils sont difficilement accessibles aux microorganismes pour être dégradés et constituent un risque de pollution à long terme.

La faible accessibilité des polluants et leur protection par la matrice solide du sol sont des mécanismes aujourd'hui invoqués pour expliquer la persistance de ces polluants organiques dans les sols. Différentes études expliquent que la séquestration du polluant commence par des interactions avec les colloïdes du sol, plus particulièrement avec les régions hydrophobes de la matière organique avec lesquelles ils peuvent former des liaisons plus au moins stables [43].

Au cours du temps, la molécule peut diffuser dans les micro-agrégats et devenir Partiellement inaccessible, c'est la séquestration [44]. Ce phénomène est communément appelé le vieillissement de la pollution.

Comme évoqué précédemment, des processus abiotiques tels que la volatilisation ou la photo-oxydation peuvent intervenir dans la dégradation des HAP. Cependant, elle peut aussi être réalisée de manière biotique par les microorganismes présents dans le sol. Les HAP sont dégradés soit directement en servant de source de carbone, soit indirectement par co-métabolisme. La biodégradation transforme un composé métabolisable en un composé plus simple, qui peut être plus ou moins toxique que le composé d'origine et peut aboutir à la formation finale de dioxyde de carbone [45].

II.3.3 La biodégradation des HAP dans les sols

De nombreux micro-organismes sont capables de dégrader les HAP (microbes, moisissures, champignons, algues). Une liste non exhaustive a été publiée par Cerniglia en 1993 [46].

Les voies de dégradation métaboliques des HAP ont également été décrites par ces mêmes auteurs, ces processus sont schématisés dans la figure 8.

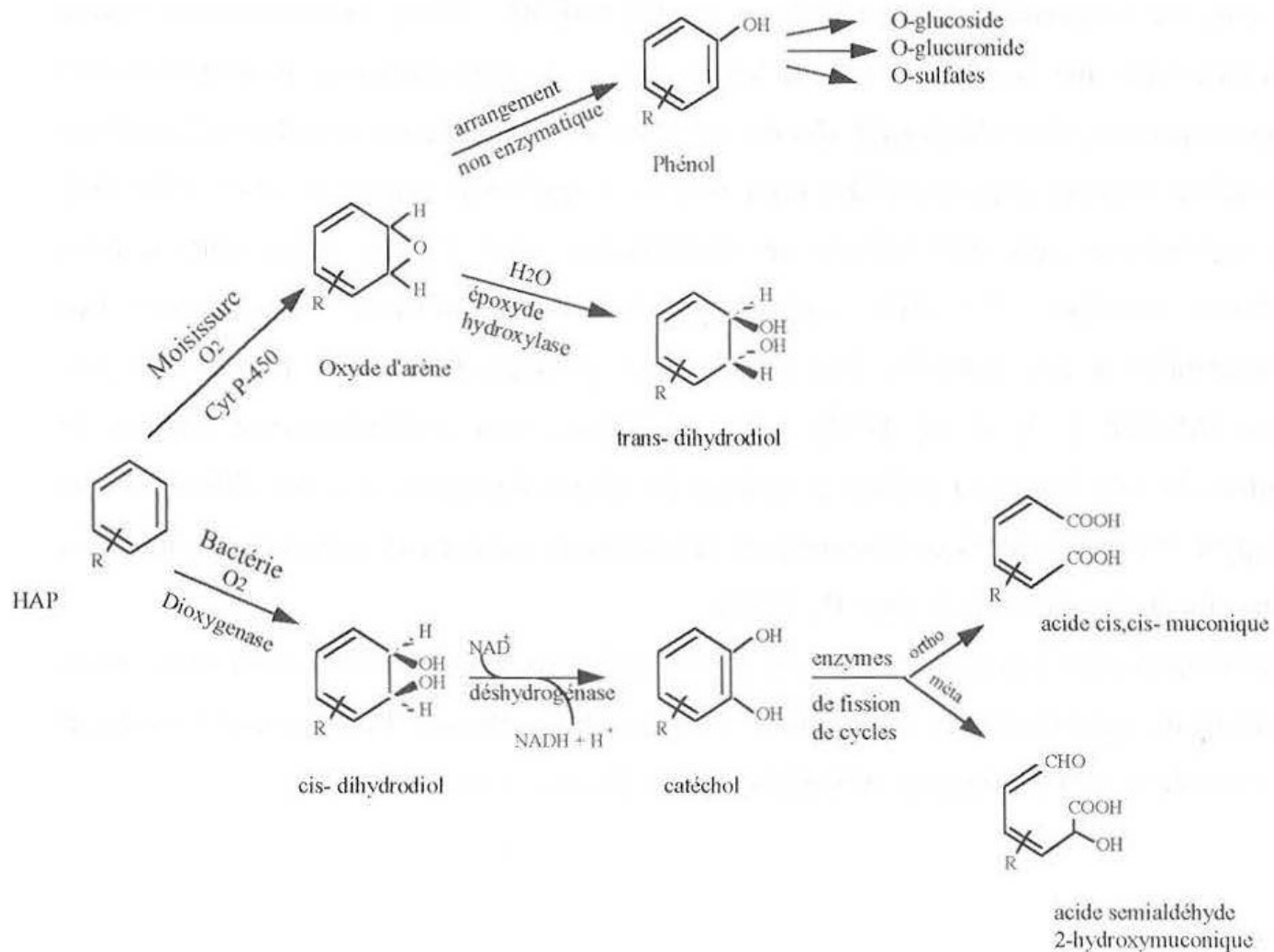


Figure 8 : Mécanismes de dégradation des HAP par les micro-organismes (bactérie, moisissure). [47]

La dégradation biologique des HAP fait intervenir des réactions enzymatiques différentes selon le type de micro-organisme. L'attaque bactérienne débute en général par intermédiaire d'un dioxygène et conduit à la formation de cis-dihydrodiols. Une oxydation ultérieure mène à la formation du catéchol qui se dégrade à son tour. Les sites initiaux d'attaque enzymatique ont été déterminés pour plusieurs HAP (figure 9).

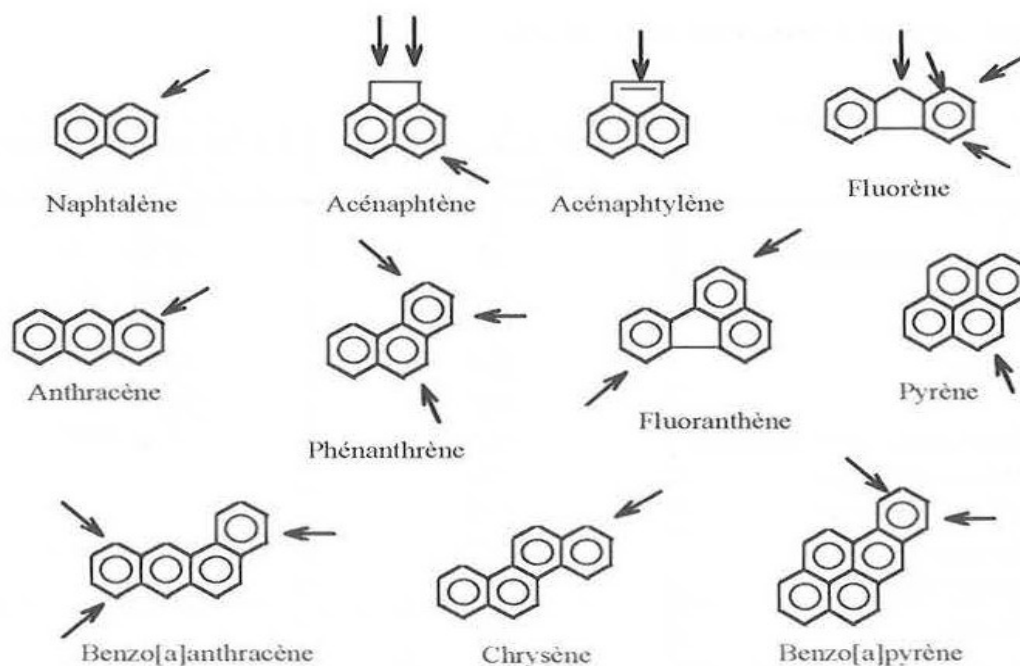


Figure 9 : Sites primaires d'attaque enzymatique dans l'oxydation microbienne des HAP.[47]

Chez les moisissures, l'ouverture du cycle est catalysée par des monooxygénases à cytochrome P-450 (figure 9). La première étape du métabolisme génère un époxyde qui peut être ensuite transformé en trans-dihydrodiol, puis en catéchol ou en phénol. La dégradation du catéchol constitue la dernière séquence de biodégradation commune à tous les HAP [47].

Généralement, les sols fortement pollués par les HAP contiennent plus de bactéries que les sols faiblement pollués [46].

Une différence de comportement des HAP selon le nombre de cycles aromatiques a été mise en évidence. Wilson S. C. *et al* ont souligné que la dégradation des HAP légers était plus importante que celle des HAP lourds au cours de traitements biologiques de sols. Les valeurs du temps de demi-vie estimées après un suivi de la biodégradation intrinsèque dans un sol contaminé et les valeurs obtenues pour des essais de traitement biologique en laboratoire (tableau 4). On constate donc que les conditions de laboratoire favorisent la biodégradation des HAP puisque les temps de demi-vie sont plus faibles par rapport à ceux obtenus sur site.

Tableau 4 : Temps de demi-vie des HAP [47].

	Sols non traités (années)	Etudes en laboratoire (semaines)
Naphtalène	< 2,1	0,02 – 46
Acénaphène / Fluorène	< 3,2	0,04 – 6
Phénanthrène	5,7	0,4 – 26
Anthracène	7,9	0,5 – 26
Fluoranthène	7,8	5,3 – 26
Pyrène	8,5	0,4 – 90
Benzo[a]anthracène/ Chrysène	8,1	0,6 – 157
Benzo[b]fluoranthène	9	—
Benzo[k]fluoranthène	8,7	—
Benzo[a]pyrène	8,2	0,3 – 300
Benzo[g,h,i]pérylène	9,1	
HAP globaux	8	—

Chapitre III :

Matériels et techniques d'analyses

L'objectif de notre travail consiste à une caractérisation des sols pollués par les HAP, provenant de notre région (El Tarf), et évaluer l'indice de pollution pour seulement 16 HAP, retenus par l'agence US-EPA (l'Agence Américaine pour la Protection de l'Environnement). On a choisi trois types de sols, sol agricole (d'Echatt), sol à proximité d'une zone industrielle et un sol urbain (Besbes).

III. Localisation de la région d'étude

III.1. Situation géographique de la région d'El-Tarf :

L'étude a été menée dans la région d'El Tarf, qui s'étend sur une superficie de 3 339 Km² avec 7 Daïra et 24 Communes, située à l'extrême Nord-est de l'Algérie. Elle se situe à une latitude de 36°46'0" au Nord et 8°19'0" de longitude à l'Est. Elle se trouve à 16 m d'altitude. Elle est délimitée :

- Au nord, par la mer méditerranée.
- A l'est, par la Tunisie.
- Au sud, par la wilaya de Souk-Ahras.
- A l'ouest par la wilaya d'Annaba et Guelma.



Figure 10 : Limite de la wilaya d'El-Tarf

III.2. Présentation générale de la zone d'étude :

III.2.1. Situation géographique de la commune de Besbes :

Située à l'extrémité Sud-est de la plaine d'Annaba, la localité de Besbes, représente le chef-lieu de la commune, s'étalant sur une superficie de 206,32 ha. Administrativement, la commune de Besbes est limitée par la commune d'Echatt au Nord ; les communes de Ben Mehidi, Zerizer et Asfour à l'Est ; les communes de Chebaïta Mokhtar et Drean à l'Ouest ; La commune de Chihani au sud.

III.2.2. Situation géographique de la commune d'Echatt

Echatt, est située dans la daïra de Ben Mehidi et la wilaya d'El Tarf. La ville s'étend sur 62,2 km² et compte 34 378 habitants depuis le dernier recensement de la population. La densité de population est de 553,1 habitants par km² sur la ville. Entourée par Ben Mehidi, El Bouni et El Hadjar, Echatt est située à 12 km au nord-est d'Annaba. La ville se situe à 3 km de l'aéroport Rabah Bitat de Annaba.

III.3. Présentation des sites :

III.3.1. Site 01 : zone industrielle

Des échantillons de sol ont été prélevés pour le site industriel à côté de l'usine « Bousbie **بوصبيع** » de semoule et de pâtes située dans la région de Besbes, El Tarf, Cette usine jette divers déchets représentés par des colorants alimentaires et diverses matières organiques qui exposent le sol à la pollution, La figure montre la localisation géographique du site via l'application Google Maps.



Figure 11 : présentation du site industriel

III.3.2. Site 02 : zone urbaine

Le site urbain a été choisi dans la région de Besbes, El-Tarf, Les échantillons ont été prélevés dans cette zone exacte car elle est située à côté des canaux d'égouts de ce quartier ce qui augmente la possibilité que le sol contienne divers polluants, La figure suivante montre l'emplacement géographique du site, pris via l'application Google Maps

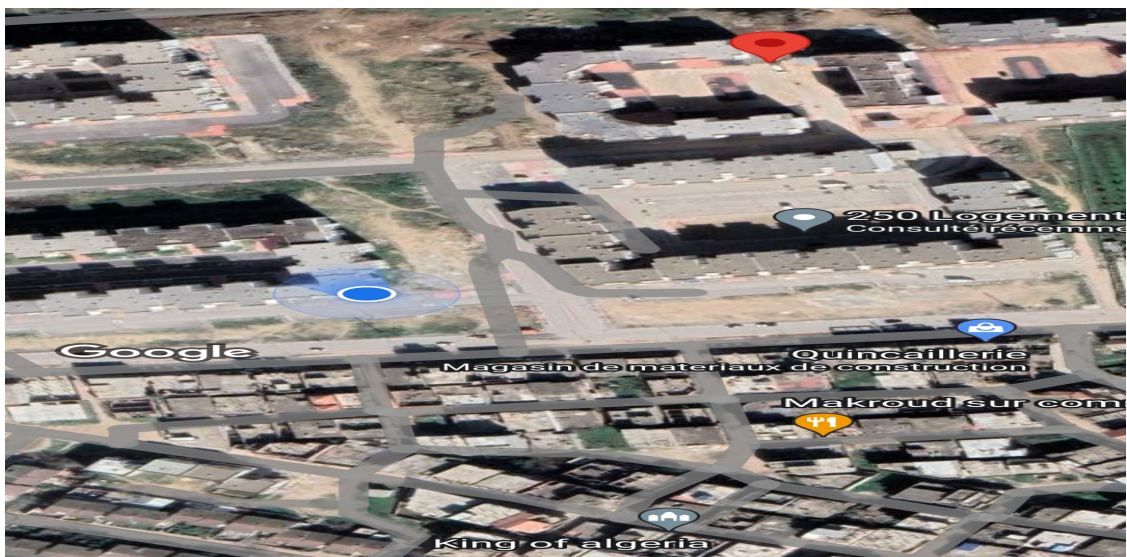


Figure 12 : présentation du site urbain

III.3.3. Site 03 : zone agricole

Des échantillons de sol pour la zone agricole ont été prélevés dans la région de EL Chatt, d'El Tarf, car c'est une zone agricole proche de la mer, ce qui augmente la présence de polluants et d'hydrocarbures. Une image satellite de la zone a été prise via l'application Google Maps.

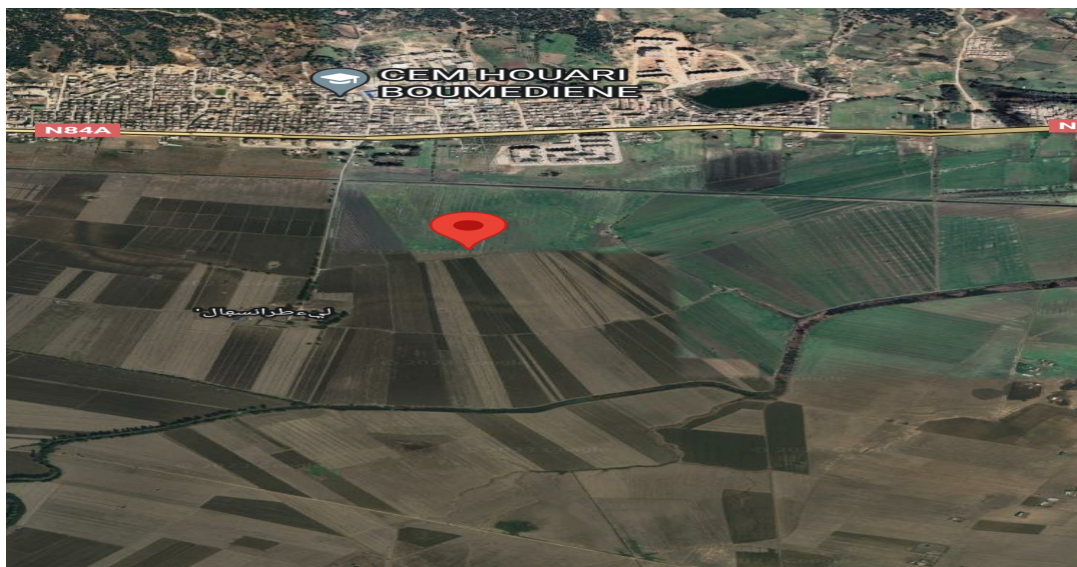


Figure 13 : présentation du site agricole

III.4. Echantillonnage, conditionnement et prétraitement de l'échantillon de sols

Les prélèvements de sols ont été effectués le 11/03/2023, réalisés le plus vite possible avec des gants à usage unique, dans des sacs en plastiques, étiquetés, stockés à l'abri de la lumière et conservés au frais. Les prélèvements ont permis la constitution de 9 échantillons de sols (soit 3 points de prélèvements) de chaque site, ils ont été confiés au laboratoire le 13/03/2023.

Un traitement supplémentaire nécessaire : séchage à l'air libre, et broyage grossier (figure 14). Les gros débris (plus de 5 cm) sont enlevés. Ensuite tamisage à 2 mm et homogénéisation manuelle (figure 15), ainsi on obtient des échantillons représentatifs, ensuite, conservés dans des flacons en verre brun. Ces échantillons de sol sont conservés à température ambiante.



Figure 14 : broyage



Figure 15 : tamisage

La méthodologie proposée s'articule en trois étapes : prétraitement de l'échantillon, extraction, et acquisition des spectres IR des échantillons bruts de sols (avant extraction). Pour ce qui est de l'analyse, le choix s'est porté sur la chromatographie liquide à haute performances (HPLC) du fait, L'HPLC couvre une grande partie du domaine d'application de

la chromatographie en phase gazeuse et est, de plus, particulièrement adaptée à l'analyse des composés thermosensibles, polaires et de masses moléculaires élevées.

III.5. Analyse des échantillons bruts

III.5.1. Spectrométrie infrarouge (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est une technique de mesure qui utilise l'interaction de lumière IR avec les vibrations moléculaires et permet l'acquisition de spectres infrarouges. Le signal mesuré est un interférogramme. Le spectre IR est calculé en utilisant la transformée de fourrier [46].

III.5.1.a. Appareillage

Les spectromètres Infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) comportent cinq éléments Principaux :

- Une source lumineuse,
- Un dispositif permettant de générer les interférences (l'interféromètre).
- Un compartiment d'échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires dépendant du mode des mesures et de la nature de l'échantillon.
- Un détecteur ou capteur photosensible.
- Le convertisseur qui transforme le signal analogique en un signal numérique [47].

Le spectromètre IRTF utilisé pour cette étude est de marque SHIMADZU IRPrestige-21. Le détecteur est DLATGS a température contrôlée.

III.5.1.b. Le spectromètre FT-IR SHIMADZU IRAffinity-1S :

Le IRAffinity-1S est un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier compact et élégant. L'interféromètre est continuellement optimisé par un mécanisme d'alignement dynamique et un système desséchant automatique intégré qui facilitent l'entretien. Le IRAffinity-1S offre un ratio S/N élevé (30000:1, accumulation de 1 minute, quartier de 2100 cm^{-1} , détection automatique de pic), une résolution maximale de 0,5 cm^{-1} et des dimensions compactes. En outre, le logiciel LabSolutions haute performance IR, qui met l'accent sur l'opérabilité et les programmes de soutien d'analyse (programme d'analyse des contaminants et des programmes Rapport Pharma). Gace à celui-ci, il est plus facile d'effectuer le traitement et l'analyse des données.

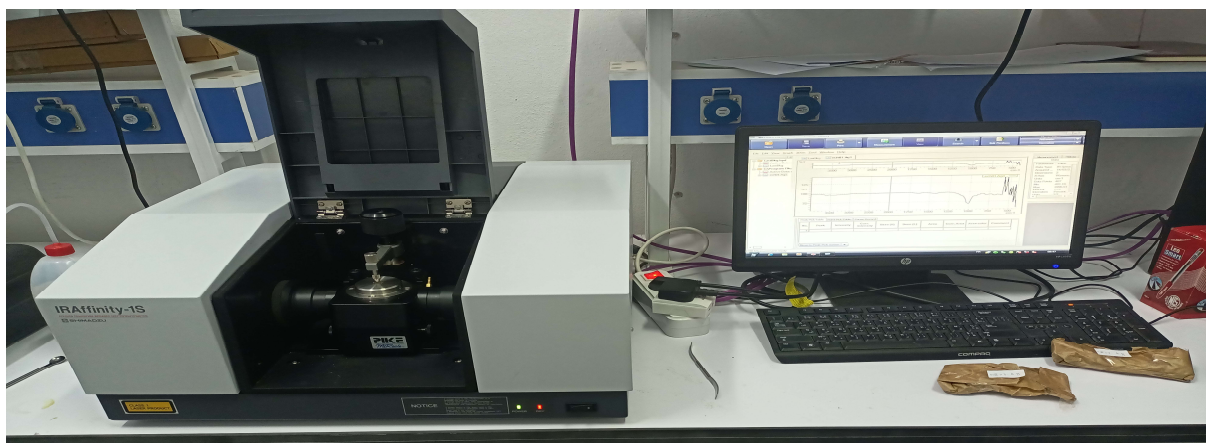


Figure 16 : Le spectromètre FT-IR SHIMADZU IRAffinity-1S

III.5.1.c. Introduction des échantillons

Les échantillons bruts ont été envoyés à un laboratoire d'analyse, pour toute éventuelle contamination par les HAP à caractériser par spectromètre infrarouge (FT-IR). Environ 0,5 à 1 gramme de chaque échantillon est placé entre deux pastilles métalliques et déposé dans le cylindre. L'appareil est connecté à un système d'acquisition de données et les résultats sont affichés sous forme de spectres.

III.5.2 l'extraction

III.5.2.a. Définition

L'extraction est une unité d'opération qui consiste à séparer un ou plusieurs composants d'un creuset à l'aide d'un solvant (liquide ou supercritique) dans laquelle le(s) composant(s) à extraire est (sont) soluble(s), tandis que les autres composants du mélange sont moins ou pas du tout solubles [48].

Lors des analyses en laboratoire, nous nous sommes appuyés sur l'extraction de type Soxhlet qui est décrite par la méthode **3540 de l'EPA**, et les méthodes spécifiques **ISO**.

III.5.2.b. Le principe du Soxhlet :

Est basé sur l'extraction liquide-solide par recirculation continue sur l'échantillon de sol de solvant porté à ébullition et recondensé. L'échantillon est placé dans une cartouche en acétate de cellulose qui est régulièrement remplie par un solvant, porté à ébullition dans un ballon de distillation, et qui en se recondensant redescend et imprègne l'échantillon. Quand le liquide atteint un certain niveau, un siphon l'aspire dans le récipient de

distillation. Ceci assure une extraction progressive des polluants et une régénération en continu du solvant. Cette technique requiert des volumes importants en solvant (200 ml à 300 ml par échantillon) et un temps d'extraction d'au moins 16 heures. Cette méthode est appliquée pour l'extraction des HAP de sols fortement contaminés (**ISO/FDIS 13877**),

◆ **Mode opératoire 01 : Extraction des échantillons au Soxhlet (voir ANNEXE 2).**

III.5.3 Evaporation du solvant :

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

III.5.3.a. Principe de l'évaporateur rotatif :

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

III.5.4. Purification

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

précautions importantes de manipulation ne sont pas suivies, entraînant une sous-estimation des concentrations mesurées.

◆ **Mode opératoire 02 : Purifications des extraits (voir ANNEXE 3)**

Les échantillons (extraits) purifiés au nombre de 6, (3 extraits de la fraction 1 et 3 extraits de la fraction 2), ont été acheminés auprès du laboratoire d'analyse pour effectuer l'analyse par HPLC.

III.5.5. Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)

III.5.5.a. Définition :

La chromatographie HPLC est une technique d'analyse qualitative et quantitative qui permet l'identification, la séparation et le dosage de composés chimiques dans un mélange liquide, même à l'état de traces [49].

III.5.5.b. Principe :

La chromatographie HPLC est une méthode de séparation basée sur la différence d'interaction entre les analyses entre une phase stationnaire et une phase mobile. L'échantillon est injecté dans une colonne contenant de la phase stationnaire, qui peut contenir une résine solide ou des particules qui supportent la phase liquide. La phase mobile, qui peut être soit un solvant, soit une combinaison de solvant, est pompée parcourant la colonne avec une pression élevée. Les composants de l'échantillon se séparent en fonction de leur affinité différente pour la phase stationnaire et la phase mobile, ce qui entraîne leur rétention différenciée et leur temps caractéristique de rétention. Les composants sont ensuite détectés et quantifiés à l'aide d'un détecteur approprié [50].

III.5.5.c. Appareillage :

L'appareil utilisé est de modèle Shimadzu Corp, Japan qui contenant pompe LC-20AT, un échantillonneur automatique SIL-20AC et un détecteur à barrette de diodes SPD-M20A, et une colonne C18 ((4.6 × 250 mm, 5 µm) (figure 20).



Figure 17 : Appareil Shimadzu Corp, Japan (HPLC)

III.5.6. Injection par échantillonneur automatique :

Cette méthode est utilisée pour les échantillons liquides et peut être utilisée lorsque plusieurs échantillons doivent être analysés en série. L'échantillonneur automatique est programmé pour aspirer une quantité précise de l'échantillon dans une seringue (filtre seringue) et l'injecter dans le système HPLC. (Figures 20 et 21)

Donc on a 6 échantillons à analyser par HPLC.



Figure 18 : Echantillons à analyser par HPLC

III.6. Conditions opératoires

Appareil : modèle Shimadzu Corp, Japan HPLC, Colonne (RP 18)

Détecteur : DAD SPD-M20A, Température : 27°C

Phase mobile : Acétonitrile/eau. Le gradient d'élution est donné dans le tableau suivant :

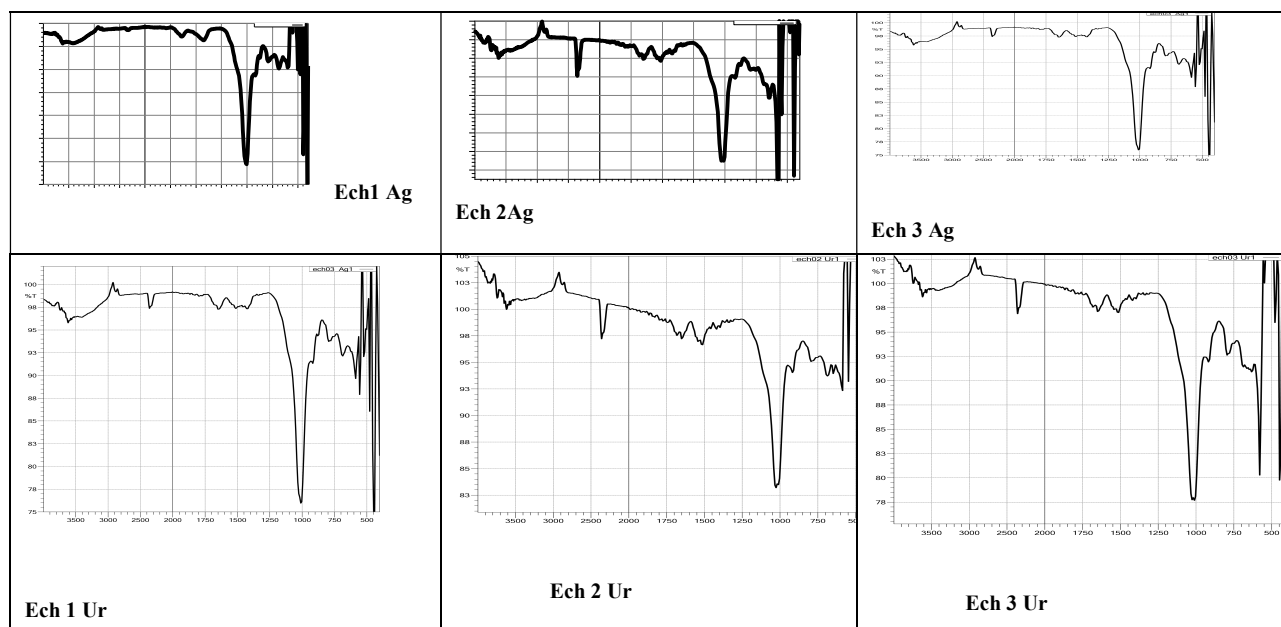
Tableau 5 : Programme de Gradient d'élution de la phase mobile Acétonitrile /Eau

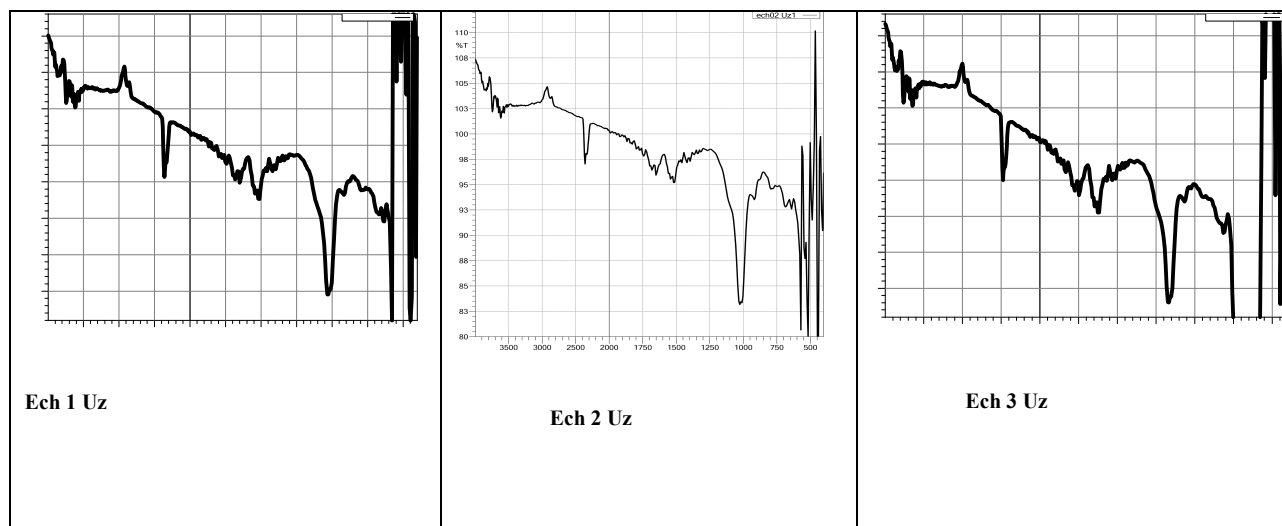
Temps (mn)	%ACN	%EAU	Débit(ml/mn)
0	50	50	0,6
20	60	40	0.6
30	70	30	0.6
35	80	20	0.6
40	90	10	0.6
45	100	00	0.6

- Volume injecté : 10 μ l
- Colonne : C18 (150 mm x 4.62 mm) ; diamètre des particules 5 μ m
- Temps d'analyse : 45 mn
- La longueur d'onde de 230 nm permet une meilleure détection de l'ensemble des HAP.

III.7. Résultats et discussion

Les résultats d'analyse des différents échantillons de sols par FT-IR, donnent les spectres suivants :





Les mesures des spectres sont dans le domaine IR moyen (de 4000 à 400 Cm^{-1}) en mode transmittance avec une résolution de 2 Cm^{-1} .

Les HAP présentent plusieurs bandes d'absorption caractéristiques dans les spectres infrarouges obtenus par FT-IR. Voici quelques-unes des principales bandes d'absorption des HAP :

Pour tous les échantillons analysés on peut percevoir des bandes d'absorption dans le IR caractéristiques des liaisons C=C aromatique (3 bandes de 1450 à 1600 Cm^{-1}).

On peut aussi distinguer une bande de déformation hors plan des liaisons C-H de (900-1000 Cm^{-1}). Cette bande peut être utilisée pour distinguer les HAP des autres composés.

Donc les spectres ont montré la présence de l'indice de l'huile par la spectrométrie infrarouge, cela confirme l'existence d'une pollution des différents sols étudiés par les HAP.

Il est utile, voire nécessaire de préciser le type de mélange (HAP) présents et de le (quantifier), par rapport à un (ou des) étalons adaptés.

III.8. Spectrométrie HPLC

III.8.1. Analyse qualitative des HAP par HPLC- DAD

Après l'obtention des divers extraits issus de la méthode d'extraction au Soxhlet, on peut se consacrer plus aisément à l'analyse proprement dite des HAP contenus dans ceux-ci.

Dans cette étude, on se limitera à l'identification des 16 HAP référencés par l'US-EPA comme étant les 16 HAP prioritaires, par la technique disponible HPLC-DAD.

La chromatographie HPLC à polarité de phase inversée a été utilisée pour la séparation des composés d'intérêt. Une colonne analytique de silice greffée C₁₈ a été choisie, et un gradient de phase mobile a été mis en œuvre (la phase mobile doit en effet posséder une force éluant suffisante pour permettre l'élution des HAP les plus hydrophobes). En effet le détecteur UV à barrette de diodes (DAD *diode-array detector*) permet de mesurer les absorbances moléculaires en fonction des longueurs d'onde. Les plus fortes intensités correspondent aux longueurs d'ondes entre 190 et 380 nm, ce qui correspond au domaine de l'ultraviolet. On a essayé d'appliquer le programme d'élution et les conditions opératoires pour une bonne détection des HAP, les résultats d'analyse sont les temps de rétention caractérisant ces derniers.

◆ Résultats des chromatogrammes des échantillons des différents sols (Urbain, Agricole et Usine) pour les deux fractions des extraits (fraction 1 et fraction 2) (voir ANNEXE 4).

Les résultats des temps de rétention (t_R) en minutes, des différents extraits des différents échantillons, sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 6 : temps de rétention (t_R) en minutes, des différents extraits analysés par HPLC.

t_R (min)	Composé 1	Composé 2	Composé 3	Composé 4
Sol Uz Fr1	1,992	4,119	5,763	26,092
Fr2	1,992	0,000	0,000	0,000
Sol Ag Fr1	1,706	5,303		
Fr2	1,709	5,166		
Sol Ur Fr1	1,866	3,984	5,408	
Fr2	1,726	5,131		

Notre étude se limite à une étude qualitative, comme on ne dispose pas d'étalons des HAP, pour établir les droites d'étalonnage, et afin d'évaluer la pollution par les HAP, des échantillons analysés, on va comparer nos résultats (les temps de rétention des différentes fractions) à ceux obtenus par la littérature (tableau 7) et qui sont analysés dans les mêmes conditions.

Le tableau suivant réuni les résultats de l'analyse des HAP séparés par HPLC [51].

Tableau 7 : Temps de rétention moyen des HAP

HAP	t _R (min)
Naphtalène	2,7
Acénaphtylène	2,9
Acénaphène/Fluorène	3,3
Phénanthrène	3,4
Anthracène	3,6
Fluoranthène	3,8
Pyrène	3,9
Benzo(a)anthracène	4,3
Chrysène	4,4
Benzo(b)fluoranthène	4,8
Benzo(k)fluoranthène	5,0
Benzo[a]pyrène	5,1
Dibenzo(a,h) anthracène	5,4
Indino(1,2,3-c,d)pyrène	5,7
Benzo(g,h,i)perylene	5,9

On peut constater que dans la fraction 1 échantillon sol usine (**fr1 Uz**), la présence du Benzo(a)anthracène et de Indino(1,2,3-c,d)pyrène, par contre dans la **fraction 2 (fr2 Uz)**, absence des HAP. Dans la fraction 1 échantillon sol urbain (**fr1 Ur**), on peut détecter le Pyrène et le Dibenzo(a,h) anthracène, par contre dans la **fraction 2 (fr2 Ur)**, on ne trouve que le Benzo[a]pyrène.

Dans la fraction 1 échantillon sol Agricole (**fr1 Ag**), la présence du Benzo[a]pyréne/Dibenzo(a,h) anthracène, alors que dans la fraction 2 (**fr 2 Ag**), on n'observe que la présence de Benzo(a)pyréne.

On peut constater la présence des HAP de (à 4 cycles, à 5 cycles et à 6 cycles), les plus lourds, dans les différents échantillons des sols étudiés. Le caractère lipophile de ces substances, exprimé par leur coefficient de partage octano/eau (K_{ow}), est relativement important ($\log K_{ow}$ de l'ordre de 4 à 7), ce qui explique un taux d'adsorption élevé dans le sol et une capacité de bioaccumulation. Ces propriétés physico-chimiques informent sur le comportement potentiel des HAP dans un sol. Avec des solubilité et volatilité faibles et une tendance à s'adsorber sur la matrice organique du sol, les HAP sont donc considérés comme des contaminants très peu mobiles dans les sols

Conclusion générale

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) constituent un groupe de molécules, assez stables chimiquement, sur lesquelles nous avons travaillé dans ce manuscrit. Ils sont connus de longue date pour leur fréquence dans les problèmes de contamination des sols et des eaux, associés à leur toxicité et à leur persistance. Dans cette famille, comportant plus de centaines de molécules, 16 HAP sont répertoriés par l'American Environmental Protection Agency (US EPA) et dans la liste des Polluants Organiques Persistants (POP), pour leur fréquence dans les eaux et les sols, et la simplicité de leur structure chimique.

L'objectif de cette étude est d'apporter notre contribution à la connaissance des sols de notre région, à savoir le sol du terrain agricole ou sol provenant d'usine implantée dans le site d'Echatt et le sol de cité urbaine d'El Besbes, par une caractérisation de ces derniers par les HAP, en utilisant les méthodes analytiques instrumentales disponibles au laboratoire, le choix est porté sur la technique chromatographique liquide à haute performance HPLC couplée à un détecteur à barrette de diode (DAD). Par manque d'étalons notre étude préliminaire se limite à une étude qualitative.

Sur la base de nos résultats, 5 HAP (à 4, à 5 et à 6 Cycles) ont été révélés, soit 2 HAP, en moyenne détectés dans chaque extrait, ce résultat montre la complexité de doser les HAP sur une matrice du sol. Ceci montre que les sols analysés sont potentiellement contaminés par ces polluants, ceux-ci présentent un risque toxicologique important même à faible concentration, notamment par leurs propriétés cancérigène/ ou mutagène. En effet les HAP sont peu biodégradables ce qui les rend persistants dans l'environnement, de plus leur caractère hydrophobe entraînant leurs bioconcentrations dans la chaîne alimentaire. Cependant le Benzo(a)pyrène, détecté dans le sol agricole et le sol urbain, est potentiellement le plus cancérigène selon la littérature.

En fin nous pouvons terminer nos conclusions sans indiquer avec insistance, la nécessité et l'urgence de prendre en charge le problème de la pollution des sols de cette région, pour mieux cerner et pouvoir y remédier en prenant les mesures qui s'imposent.

Références bibliographiques

- [1]- Ben Bond-Lamberto et Allison Thomson, « Temperature-associated increases in the global soil respiration record », *Nature*, 464, 579-582(2010) DOI 10.1038/nature08930.
- [2] - <https://leblogdelaprofdesvt.webnode.fr/news/correction-activite-162/>
- [3] - http://cfppah.free.fr/sol_fichiers/image001.jpg
- [4]- ↑ Raoul Calvet, *Les polluants dans le sol : Limiter leurs impacts environnementaux*, 8 cité Paradis 75493 Paris cedex 10, Édition France Agricole, 2018, 264 p. (ISBN 978-2-85557-601-5, lire en ligne [archive]), p. 56
- [5]- Anderson Abel de Souza Machado, Chung Wai Lau, Jennifer Till et Werner Kloas, « Impacts of Microplastics on the Soil Biophysical Environment », *Environmental Science & Technology*, vol. 52, n° 17, 4 septembre 2018, p. 96569665 (ISSN 0013936X, PMID 30053368, PMCID PMC6128618, DOI 10.1021/acs.est.8b02212).
- [6]- Christian NGO et Alain Régent, *Déchets et pollution : impact sur l'environnement et la santé*, Paris, Dunod, 2004, 191 p. (ISBN 978-2-10-057409-4, lire en ligne [archive]).
- [7] - <https://www.plantes-et-sante.fr/articles/decouvertes-botaniques/28-la-seconde-vie-des-sols-pollues>
- [8] - Benyahia Noura et Mahdaoui Kahina, *La pollution des sols par les hydrocarbures*, (mémoire de fin de cycle ,Université Abderrahmane Mira -bejaya, 2011/2012)
- [9] https://www.actuenvironnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/hydrocarbure_aromatique_polycyclique_hap.php4
- [10]- ATSDR (.1 996). *Evaluation of health effects of chemically. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)U: understanding complex problem T. oxycline. Health*, 12,742-971
- [11]- JuhaszA.L.& NaiduR . (2000).Bioremediation high molecular eight polycyclic aromatic hydrocarbons: review of the microbial degradation of benzo[a]pyreneIn. t. *Biodegradation*, 5,57-88.
- [12]- Leoz-GarziandEia, BocquetN , MarilereM . & LacroixG . (2000).Hydrocarbons aromatiques polycycliques dans l'air ambiant. Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air(INERIS LCSQA), o. 276/00, Paris France...
- [13]- JouanninF. (2004). *Etude de la mobilité des hydrocarbons aromatiques polycycliques (HAP) contenus dans le sol industriel. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon, France*, 209p .

[14]- NEFF J.M., *polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the aquatic environment sources, Fates and biological effects*. Applied Science Publishers LTD, Essex, England, 1979, ISBN 0-85334-832-4.

[15] - *Présence et sources des Hydrocarbures Aromatiques Polycyclique dans le Bassin D'Arcachon* (Thèse de doctorat présenté par : Alexia CRESPO à L'université BORDEAUX I)

[16] - https://www.researchgate.net/figure/Liste-des-16-HAP-classs-prioritaires-par-US-EPA-1-1976-et-leur-formule_fig44_283810600

[17]- [Andelman J. B. et al, 1970; Gennadiev A. N. et al, 1997].

[18]- Mackay D., Shiu W.Y. and Ma K.C., 1991. *Illustrated handbook of physical chemical properties and environmental fate of organic chemicals*, vol II. Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins and dibenzofurans, Boca Raton, Floride, Lewis Publisher.

[19]- Edwards N.T., 1983. *Polycyclic aromatic hydrocarbures (PHAs) in the terrestrial environment: a review*. J. Environ. Qual. 12, 427.

[20]- Grova N., Feidt C., Rychen G., 2003. *[14C] milk, urine, and feces excretion kinetics in lactating goats after oral administration of [14C] polycyclic aromatic hydrocarbons*. International Dairy Journal 12, 1025-1031.

[21] - Palayer J., 1997. *Le point sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques*. Agence de l'eau Seine-Normandie, 63pp.

[22] - Artursson P., Palm K., Luthman K., 1996. *Caco-2 monolayers in experimental and theoretical predictions of drug transport*. Adv Drug Delivery Rev. 22, 67-84. A.S.T.D.R. CERCLA Priority List of Hazardous Substances. 1997.

[23]- Fisher S.W., 1995. *Mechanisms of bioaccumulation in aquatic systems*. Rev. Environ. Contam. T. 142, 87-117.

[24] - GOYER S., JAOUICH A., MORENCY M., COUILLARD O. *Techniques de restauration de sites contaminés par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) : 1- Fondements et procédés biologiques, Vecteur Environnement*, Vol. 28, No 1, pp. 43-53, 1995.

[25]- CONNELL D. W. *Basic concepts of environmental chemistry*, Ed. Lewis, CRC Press LLC, Boca Raton (Florida), 1997.

[26]- <https://www.airbreizh.asso.fr/hydrocarbures-aromatiques-polycycliques-hap/>

[27]- SAX N. I. *Dangerous properties of hazardous materials*, SC édition, Ed. Yan Nostrand Reinhold, New York, 1979.

- [28] - Tremel-Schaub A., I. Feix, *Sols et transferts : Contamination des sols – transferts des sols vers les plantes*, Edp Science, 2005, 413p.
- [29] - BRGM, MATE. *Classeur Gestion des sites potentiellement pollués. Les guides relatifs au diagnostic approfondi et à l'évaluation détaillée des risques*. Editions du BRGM, 2000.
- [30] - É Pili, *Comprendre les transferts de contaminants dans le sol et protéger nos ressources en eau*, Commissariat à l'énergie atomique, Paris, France, 2008.
- [31] - Lemièrre B., Seguin J.J., Le Guern C., Guyonnet D., Baranger Ph., Darmendrail D., Conil P., *Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes. Applications dans un contexte d'Evaluation Détaillée des Risques pour les ressources en eau*. BRGM/RP-50662-FR, 2001, 103p.
- [32]- Limousin J.M., Rambal S., Ourcival J.M., Rocheteau A., Joffre R. and Rodriguez-Cortina R.; *Longterm transpiration change with rainfall decline in a Mediterranean Quercus ilex forest*. *Global Change Biol*, 2009.
- [33]- WILSON S. C., JONES K. C. *Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): a review*, *Environment Pollution*, 81, pp. 229-249, 1993.
- [34] - COSTES J.-M., DRUELLE V. *Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement : la réhabilitation des anciens sites industriels*, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol. 52, No. 4, pp. 425-440, juillet-août 1997
- [35]- ZEMANEK M. G., POLLARD S. J. T., KENEFICK S. L., HRUDEY S. E. *Multi-phase partitioning and co-solvent effects for polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) in authentic petroleum- and creosote- contaminated soils*, *Environmental Pollution*, Vol. 98, No. 2, pp. 239-252, 1997.
- [36]- Lutz S. *Evaluation du risque de transfert des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques du sol vers le lait chez le ruminant laitier*. Thèse de doctorat. Sciences agronomiques. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006, 184p.
- [37]- CUTRIGHT T.J. *Polycyclic aromatic hydrocarbons biodegradation and kinetics using Cunninghamella echinulata var. elegans*, *International Biodeterioration and Biodegradation*, pp. 397- 408, 1995.
- [38]- Barriuso, E. ; Baer, U. & Calvet, R. *Dissolved Organic Matter and Adsorption-Desorption of Dimefuron, Atrazine and Carbetamide by Soils*. *J. Environ. Qual.* 21(7), 1992, 1237-1249.
- [39]- Hatzinger, P. B. et M. Alexander. *Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability*. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1995, p.537-45.
- [40]- Barriuso, E. & Koskinen, W.C. *Incorporating Nonextractable Atrazine Residues into Soil Size Fractions as a Function of Time*. *Soil Sci.Soc. Am.J.* 60, 1996, p.150-157.
- [41] - Barnier C. *Evolution des composants organiques d'un sol de cokerie en contexte d'atténuation naturelle*. Thèse de doctorat en Sciences agronomiques, Nancy, 2009, 215p.

[42] - Peng R.H, Xiong A.S, Xue Y., Fu X.Y., Gao F., Zhao W., Tian Y.S., Yao Q.H. Microbialbiodegradation of polyaromatic hydrocarbon. *FEMS Microbiological Revie*x, 32, 2008, p.927-955.

[43]- CERNIGLIA C.E. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Curr. Opinion in Biotechnol.*, 4, pp. 331-338, 1993.

[44]- CERNIGLIA C.E. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Biodegradation*, 3, pp. 351-368,1992.

[45]- WILD S. R., OBBARD J. P., MUNN C. I., BERROW M. L, JONES K.C. The long-term persistence of polynuclear aromatic hydrocarbons (P AHs) in an agricultural soi! amended with metal-contaminated sewage sludges, *The Science of the Total Environment*, 101, 235-253, 1991.

[46]- F.A. Batzias, D.K. Sidiras *.Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 8–17.

[47]- P. Pengthamkeerati, T. Satapanajaru, O. Singchan .Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 1149–1156

[48] - Société américaine de chimie (ACS). (2006). *Séparations : méthodes extractives*. Dans: *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons.

[49]- <http://www.fsr.ac.ma/scholarship/hands-workshop-summer-edition>

[50]- Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC). (2017). *Compendium of Chemical Terminology*, 2e édition (le "Livre d'or").

Annexes

Annexe 1 : Matériels et Produits

Echantillonnage	- Une pelle et tarière - Gants à usage unique - Sacs en plastiques - Étiquettes	
Prétraitement	- Séchage à l'air libre - Broyage (mortier et pilon) - tamisage (tamis de 2 mm)	
Spectrométrie infrarouge (FT-IR)	- Le spectromètre FT-IR SHIMADZU IRAffinity-1S - Détecteur : DLATGS à température contrôlée.	
L'extraction	- Extracteur au Soxhlet - papiers filtre - flacons en verre - Etiquettes	- sulfate de sodium Na_2SO_4 30 g - cartouches Soxhlet - L'éther éthylique 600 ml
L'évaporation	- Evaporateur rotatif	Dichlorométhane
La Purification	- Colonne en verre - erlenmeyers - entonnoir - tubes conique - cylindres gradués - pipettes pasteur - Etiquettes	- Gel de silice 6g. -Dichlorométhane (CH_2Cl_2) - K_2SO_4 - Cyclohexane
HPLC	- Shimadzu Corp, Japan HPLC. - filtre seringue - Détecteur : DAD SPD-M20A	- Acétonitrile de qualité chromatographique (CH_3CN). - eau Ultrapure

Annex 2 : Mode opératoire 01 de l'extraction des échantillons des sols

Prendre 10 g de sol tamisé avec 10 g sulfate de sodium et laisser sécher pendant 15 minute et remplir le mélange dans la cartouche Soxhlet, dans le ballon on met 600 ml d'éther éthylique comme étant solvant d'extraction. A température d'extraction 35 °C (température d'ébullition du Ether éthylique). Après 4 cycles on récupère le solvant du ballon. Filtrer la phase organique sur du sulfate de sodium anhydre et récupérer dans des flacons pour concentrer l'échantillon. Rincer les flacons et le sulfate avec quelques millilitres de Ether éthylique. Évaporer l'extrait obtenu à l'évaporateur rotatif jusqu'à 2 ml d'extrait a température 50 °C.

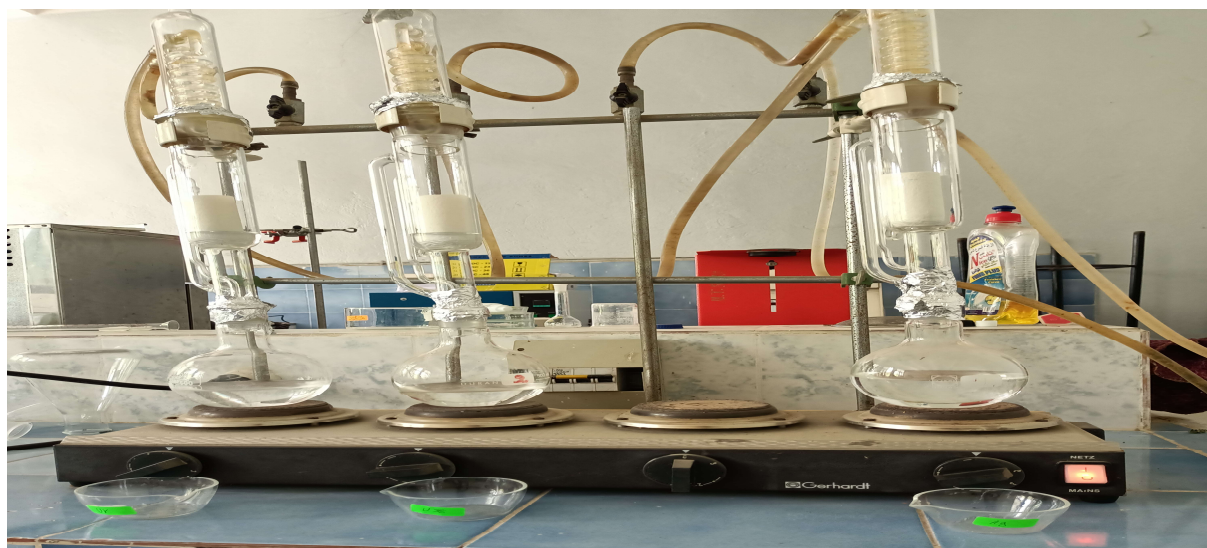


Figure 19 : Extracteurs de type Soxhlet

- Passer à la purification des extraits

Annexe 3 : Mode opératoire 02 de la purification des extraits

- Préparation de la colonne de purification
- Insérer de la laine de verre et la faire descendre au bas de la pipette sans trop la compacter.

- Placer l'entonnoir à l'embouchure de la pipette de façon à ce que le côté le plus long de l'entonnoir touche l'intérieur de la pipette mais que le côté le plus court soit sorti de la pipette afin de laisser l'air s'échapper.
- Placer un récipient sous la pipette pour récolter les solvants.
- Peser 3 g de gel de silice dans un bécher et ajouter juste assez de dichlorométhane pour le mouiller.
- Verser le contenu du bécher dans la colonne à l'aide de l'entonnoir. Laisser écouler le dichlorométhane jusqu'à ce que son niveau rejoigne celui du gel de silice.
- Ajouter l'équivalent d'environ 1 ml ou une pincée de K_2SO_4 et ajouter environ 4 ml de dichlorométhane.
- Attendre que le dichlorométhane cesse de s'écouler de la colonne.
- Conditionner la colonne avec 3 portions de 6 ml de cyclohexane.
 1. Insérer un tube conique de 15 ml sous la colonne et le nommer **Fraction 1**.
 2. Mesurer 8 ml de cyclohexane dans un cylindre gradué.
 3. À l'aide d'une pipette pasteur, déposer la solution à purifier sur la colonne en plaçant la pipette pasteur le plus près possible de la surface de paquetage de la colonne.
 4. Rincer avec 0,5 ml de cyclohexane du cylindre gradué et transférer sur la colonne de Purification.
 5. Faire un deuxième rinçage de la même façon qu'au point précédent et laisser écouler le cyclohexane jusqu'à ce que son niveau rejoigne celui du gel de silice (l'écoulement s'arrête).
 6. Ajouter le reste du cyclohexane du cylindre gradué. – Laisser écouler le cyclohexane jusqu'à ce que son niveau rejoigne celui du gel de silice (l'écoulement s'arrête).
 7. Retirer le tube conique (cette **Fraction 1** conservée pour d'autres applications).
 8. Insérer un autre tube conique de 15 ml sous la colonne et le nommer **Fraction 2**.
 9. Recouvrir le tube de papier d'aluminium.
 10. Mesurer 14 ml de dichlorométhane dans un cylindre gradué et verser doucement sur la colonne.
 11. Après l'écoulement, retirer le tube (**Fraction 2**) et conserver cette fraction contenant les HAP.



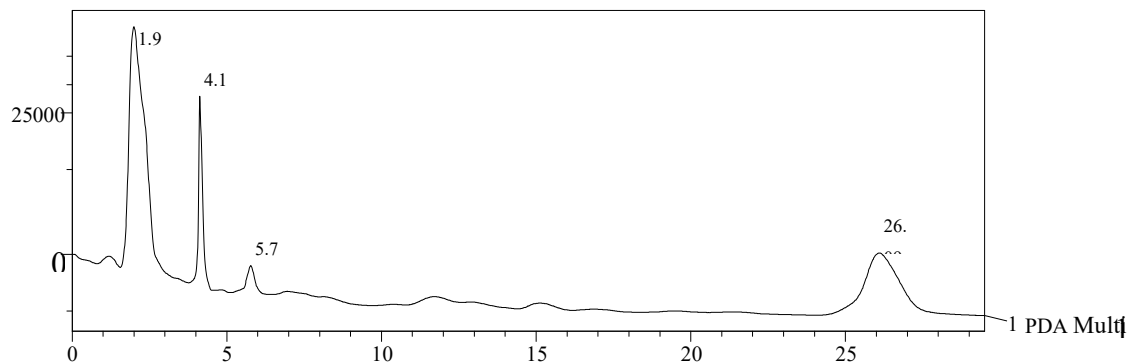
Figure 20 : purification



Figure 21 : purification

Les échantillons (extraits) purifiés au nombre de 6, (3 extraits de la fraction 1 et 3 extraits de la fraction 2), ont été acheminés auprès du laboratoire d'analyse pour effectuer l'analyse par HPLC.

Annexe 4 : Résultats des chromatogrammes des échantillons des différents sols (Urbain, Agricole et Usine) pour les deux fractions des extraits (fraction 1 et fraction 2)



<< PDA >> fr 1 uz.lcd ID#1 Compound Name: RT1.992

<< PDA >>

ID#1 Compound Name: RT1.992

Title	Sample Name	Sample ID	Ret. Time	Area	Height
fr 1 uz.lcd	HAP-1	24-05-2023	1.992	1524660	43030

ID#2 Compound Name : RT4.119

Title	Sample Name	Sample ID	Ret. Time	Area	Height
fr 1 uz.lcd	HAP-1	24-05-2023	4.119	302998	33237

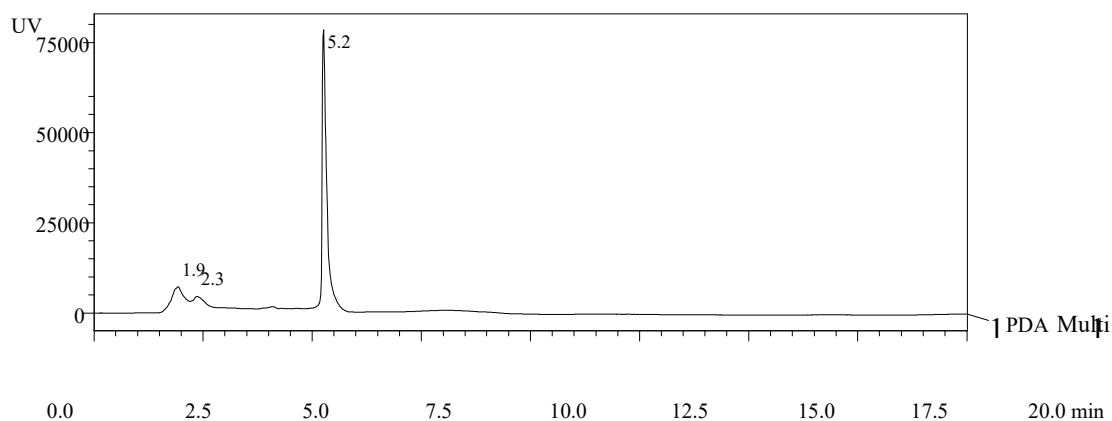
ID#3 Compound Name : RT5.763

Title	Sample Name	Sample ID	Ret. Time	Area	Height
fr 1 uz.lcd	HAP-1	24-05-2023	5.763	70268	4453

ID#4 Compound Name : RT26.092

Title	Sample Name	Sample ID	Ret. Time	Area	Height
fr 1 uz.lcd	HAP-1	24-05-2023	26.092	566951	8853

Summary (Compound)



Title	Sample Name	Sample ID	Ret. Time	Area	Height
fr 2 uz.lcd	HAP-2	24-05-2023	1.922	137871	6655

ID#2 Compound Name : RT4.119

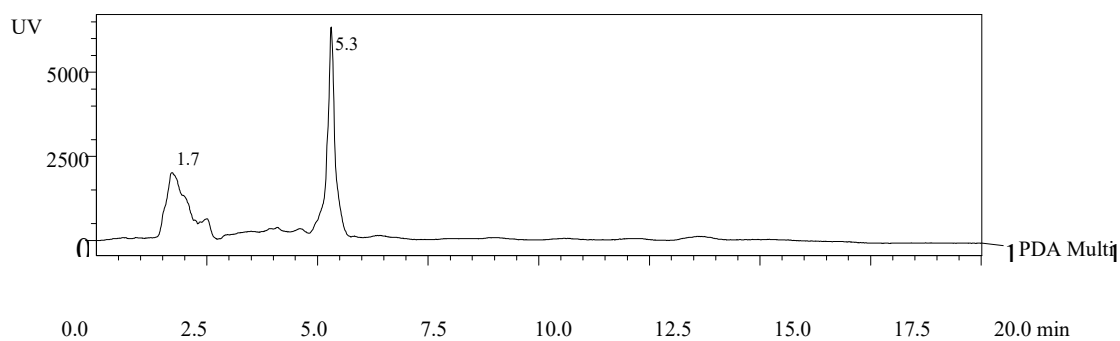
Title	Sample Name	Sample ID	Ret. Time	Area	Height
fr 2 uz.lcd	HAP-2	24-05-2023	0.000	0	0

ID#3 Compound Name : RT5.763

Title	Sample Name	Sample ID	Ret. Time	Area	Height
fr 2 uz.lcd	HAP-2	24-05-2023	0.000	0	0

ID#4 Compound Name : RT26.092

Title	Sample Name	Sample ID	Ret. Time	Area	Height
fr 2 uz.lcd	HAP-2	24-05-2023	0.000	0	0



< PDA >>

ID#1 Compound Name: RT1.706

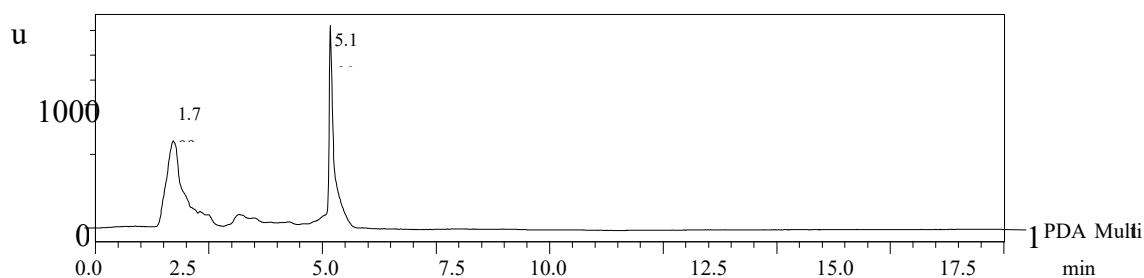
Title	Sample Name	Sample ID	Ret. Time	Area	Height
fr 1 ag.lcd	HAP-5	24-05-2023	1.706	59795	1948

ID#2 Compound Name : RT5.303

Title	Sample Name	Sample ID	Ret. Time	Area	Height
fr 1 ag.lcd	HAP-5	24-05-2023	5.303	77228	6192

Summary (Compound)

fr 2 ag.lcd



<< PDA >>

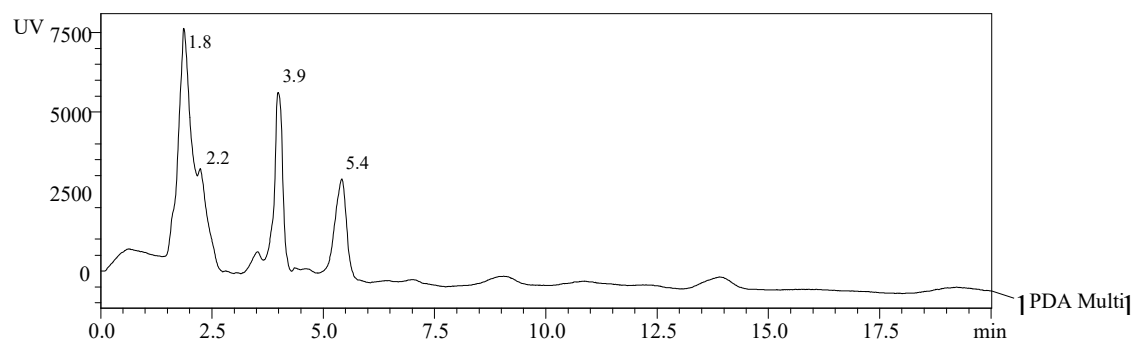
ID#1 Compound Name: RT1.709

Title	Sample Name	Sample ID	Ret. Time	Area	Height
fr 2 ag.lcd	HAP-6	24-05-2023	1.709	124007	6211

ID#2 Compound Name : RT5.166

Title	Sample Name	Sample ID	Ret. Time	Area	Height
fr 2 ag.lcd	HAP-6	24-05-2023	5.166	108804	15524

Summary (Compound)



<< PDA >>

ID#1 Compound Name: RT1.866

Title	Sample Name	Sample ID	Ret. Time	Area	Height
fr 1 ur.lcd	HAP-3	24-05-2023	1.866	148737	7288

ID#2 Compound Name: RT3.984

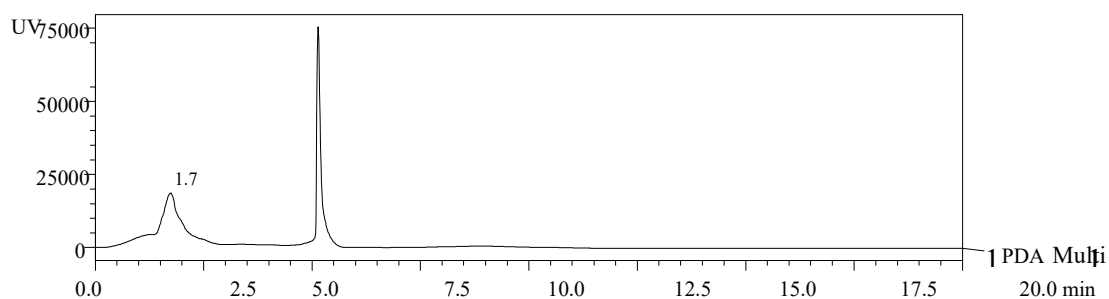
Title	Sample Name	Sample ID	Ret. Time	Area	Height
fr 1 ur.lcd	HAP-3	24-05-2023	3.984	64112	5323

ID#3 Compound Name: RT5.408

Title	Sample Name	Sample ID	Ret. Time	Area	Height
fr 1 ur.lcd	HAP-3	24-05-2023	5.408	45438	2834

Summary (Compound)

Fr 2 ur.lcd



<< PDA >>

ID#1 Compound Name: RT1.726

Title	Sample Name	Sample ID	Ret. Time	Area	Height
fr 2 ur.lcd	HAP-4	24-05-2023	1.726	376638	14938

ID#2 Compound Name: RT5.131

Title	Sample Name	Sample ID	Ret. Time	Area	Height
fr 2 ur.lcd	HAP-4	24-05-2023	5.131	494848	74051