

DÉVELOPPEMENT DE MÉTHODES D'ANALYSES POUR ÉVALUER LES NIVEAUX DE CONTAMINATION ATMOSPHÉRIQUE DE OCP, PCB ET HAP

Haifaa Mokbel^{1,2}, Ahmad ElMoll^{1,2}, Céline Liaud² et Maurice Millet²

¹Laboratoire des matériaux, catalyse, environnement et méthodes analytiques (MCEMA),
école doctorale des sciences et technologie, Beyrouth, Liban

²Institut de chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé, ICPEES, équipe
physico-chimie de l'atmosphère, UMR 7515, CNRS-université de Strasbourg, France
aelmoll@ul.edu.lb

(Received 24 April 2014 - Accepted 29 January 2015)

RÉSUMÉ

Haifaa Mokbel, Ahmad ElMoll, Céline Liaud et Maurice Millet. 2015. Développement de méthodes d'analyses pour évaluer les niveaux de contamination atmosphérique de OCP, PCB et HAP. Lebanese Science Journal, 16(2): 47-64.

La pollution de l'air est un problème majeur de santé environnementale touchant aussi bien les pays développés que ceux en voie de développement. En vue d'étudier et d'évaluer la distribution spatiale et temporelle de polluants dans le compartiment atmosphérique, il est donc nécessaire de pouvoir acquérir des données fiables sur ces polluants présents dans une zone géographique à de faibles concentrations de l'ordre de ng/m³ et pg/m³ d'air). L'objectif global de cette étude est d'évaluer les niveaux de contamination de l'atmosphère par des polluants organiques comme les pesticides, les polychlorobiphényles et les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Pour cela nous avons développé des méthodes d'analyse pour les PCBs et les OCPs. Les polluants sont analysés à l'aide d'un chromatographe couplé à un détecteur à capture d'électron. Les HAPs sont injectés puis analysés par chromatographie liquide en phase inverse avec un détecteur de fluorescence X. Une nouvelle méthode d'extraction couplée à une technique d'analyse ultrarapide a été développée pour la détermination de contaminants. Plusieurs paramètres ont été évalués dans le but d'optimiser l'efficacité de la méthode d'extraction par SPME, tels que la nature de la phase stationnaire, le choix de la fibre, le temps et la température de l'extraction ainsi que la salinité du milieu. Finalement, pour vérifier la méthode un étalonnage interne a pu être réalisé pour les 22 PCBs, 19 OCPs et 17 HAPs en dopant la résine XAD-2 avec le mélange de ces 3 familles de polluants. Le résultat obtenu permet de constater que la méthode d'analyse est applicable et permet donc d'évaluer par la suite le niveau de contamination de l'atmosphère.

Mots-clés: atmosphère, polluants organiques (OCPs, PCBs et HAPs), ASE, XAD-2, micro-extraction en phase solide SPME, GC-ECD, HPLC FX

ABSTRACT

Haifaa Mokbel, Ahmad ElMoll, Céline Liaud and Maurice Millet. 2015. Development of analytical methods to evaluate the OCP, PCB et HAP atmospheric contamination levels. Lebanese Science Journal, 16(2): 47-64.

Air pollution is a major environmental health problem affecting both developed and developing countries. To study and evaluate spatial and temporal distribution of pollutants in the atmosphere, it is necessary to acquire reliable data about these pollutants present at low concentrations (ng/m^3 or pg/m^3 of air) in a geographical area. The overall objective of this study was to evaluate the levels of contamination of the atmosphere by organic pollutants such as pesticides, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons. For this purpose, analytical methods were developed for PCBs and OCPs, using chromatography coupled with electron capture detector. PAHs were injected followed by reverse phase liquid chromatography with X fluorescence detector. A new method for extraction coupled to an ultra-fast analysis technique was developed for the determination of contaminants. Several parameters were assessed in order to optimize the efficiency of the extraction by SPME method, such as the nature of the stationary phase, the choice of the fiber, the extraction time and temperature and the salinity of the medium. To verify the method, an internal calibration was performed for 22 PCBs, 19 OCPs and 17 PAHs by boosting XAD-2 resin with the mixture of these three families of pollutants.

Keywords: atmosphere, organic pollutants (OCPs, PCBs and PAHs), ASE, XAD-2, solid phase micro-extraction, SPME, GC-ECD, HPLC FX

INTRODUCTION

La pollution de l'air par les polluants organiques persistants est un phénomène connu depuis longtemps mais en général ces polluants sont actuellement peu documentés. Vu que les concentrations en ces polluants au sein des basses couches de l'atmosphère sont extrêmement changeantes dans l'espace et dans le temps, les préoccupations portent aujourd'hui sur la dispersion atmosphérique de ces polluants dans les différents compartiments atmosphériques. Cependant, de l'échelle locale à l'échelle globale le phénomène de transfert atmosphériques concerne principalement une grande diversité de molécules provenant des activités humaines comme les polluants organiques persistants tels que les polychlorobiphényles (PCBs), les pesticides organochlorés (OCPs) ainsi que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs).

En général, ces polluants organiques persistants (POPs) sont des composés organiques caractérisés par quatre propriétés particulières (UNEP Chemicals, 2002): ils sont persistants dans l'environnement, semi-volatiles c.à.d. peuvent être transportés sur de longues distances grâce à un processus appelé «l'effet sauterelle» (Wani & Mackay, 1993 et 1995), lipophiles et toxiques. Ces composés peuvent présenter des effets nuisibles pour la santé humaine et l'environnement (Fry, 1995; Jones & De Voogt, 1999; Letcher *et al.*, 2010; Ross & Birnbaum, 2003).

En outre, ces contaminants organiques sont des composés chimiques dont l'origine anthropique est issue du rejet dans l'environnement par les activités urbaines, industrielles et agricoles. Ils sont généralement peu dégradés naturellement dans l'environnement ou par les organismes vivants. Ces polluants une fois émis dans l'atmosphère, sont sujets à des phénomènes de dispersion et de transport.

Connaître leur répartition entre les phases gazeuse et particulaire est un facteur essentiel pour prévoir leur temps de séjour dans l'atmosphère, leur devenir dans l'environnement, et évaluer leur impact sur celui-ci. Compte tenu des propriétés physicochimiques de chaque série de contaminants et la relation par rapport à leur devenir et leur comportement dans l'environnement, l'échantillonnage de ces contaminants doit être effectuée en tenant compte de cette grande variabilité (Angélique, 2007).

En plus, l'étude de propriétés des HAPs se révèle très utile pour évaluer l'impact potentiel dans l'environnement. Ces composés sont émis par toutes les sources de combustions et sont particulièrement étudiés et surveillés dans l'air ambiant en raison de leur caractère cancérigène et/ou mutagène avéré (IARC, 2010).

D'après Bidleman (1988), les composés sous forme particulaire ont, en général des temps de résidence plus faibles que les composés peu solubles qui sont essentiellement sous forme gazeuse dans l'atmosphère. Leur distribution ne concernerait que les HAPs les moins volatiles (Temine Roussel, 2002), du fait qu'à une faible pression de vapeur saturante, les HAPs de plus haut poids moléculaire (4 noyaux aromatiques et plus) s'associent majoritairement aux particules atmosphériques; ainsi, plus la température augmente, plus les HAPs auront tendance à être présents en phase gazeuse.

Les PCBs ont une longue persistance et leur transport dans l'environnement s'effectue principalement via les particules atmosphériques. Bien que les PCBs s'adsorbent très facilement aux particules atmosphériques, ils peuvent aussi être présents dans la phase vapeur de l'air atmosphérique. Les PCBs en phase vapeur sont d'ailleurs susceptibles d'être plus mobiles que ceux adsorbés sur les particules.

Les pesticides organochlorés, en tant que biocides, sont des molécules aromatiques de synthèse possédant un ou plusieurs atomes de chlore. Comme ces composés sont très persistants dans l'environnement et s'accumulent facilement dans les graisses, ils font l'objet d'une bioamplification le long de la chaîne alimentaire. L'homme, situé en toute fin de chaîne alimentaire, consommera donc le plus d'OCPs. Pour les pesticides possédant une masse moléculaire faible, ils sont principalement présents dans la phase gazeuse. Par contre, ceux avec des masses moléculaires élevées sont majoritairement associés à des particules.

Toutefois, les concentrations de la plupart des polluants dans l'environnement sont de l'ordre de quelques nanogrammes par mètre cube d'air (ng/m^3 d'air) ce qui rend les techniques de prélèvement et de mesure complexes. Par ailleurs, les risques de contamination au moment de l'échantillonnage et de l'analyse sont nombreux, rendant les mesures délicates. Ces problèmes peuvent être surmontés par l'utilisation de techniques «ultra-propres» dans l'échantillonnage.

Les relations entre les émissions de certains polluants dans l'air et leur concentration sont complexes. En effet, les concentrations en polluants atmosphériques au sein des basses couches de l'atmosphère sont extrêmement changeantes dans l'espace et dans le temps et l'objectif principal de l'étude est d'évaluer la variabilité spatio-temporelle de trois séries de polluants atmosphériques.

La faible teneur recherchée (souvent inférieure au $\mu\text{g}/\text{L}$) mais aussi la diversité des composés et la complexité des échantillons à traiter nécessite sûrement une étape de traitement de l'échantillon avant l'analyse chromatographique. Cette étape consiste à extraire,

concentrer les analytes mais également purifier les extraits. Pour pallier à ce problème, notre choix s'est porté sur la technique SPME.

Afin de renseigner avec précision les sources des polluants ainsi que leur variabilité spatiale et temporelle, il est indispensable de procéder à une caractérisation fine des espèces primaires présentes dans l'atmosphère à l'état de traces. Pour cela, nous avons développé une méthode d'analyse des OCPs et PCBs, par chromatographie gazeuse munie d'un détecteur à capture d'électrons (GC-ECD) et des HAP par chromatographie liquide avec un détecteur à fluorescence (HPLC-FX). Dans un deuxième temps, nous traiterons l'optimisation des paramètres d'extraction des contaminants, pour développer la méthode d'extraction en phase solide (SPME) couplée à la chromatographie gazeuse liée à un détecteur de capture d'électrons. Enfin, cette méthode sera appliquée sur des capteurs passifs et actifs en deuxième phase de ce projet.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

La méthode d'extraction

ASE (Accelerated Solvent Extraction)

Cette méthode d'extraction est basée sur l'usage de solvants à de hautes températures (50-200°C) et à des pressions très élevées (1000-2000 Psi). L'appareillage est commercialisé par Dionex sous le nom d'ASE. Cet appareil a l'avantage de réaliser l'extraction en très peu de temps (par ex. 45 min avec un volume de solvant relativement faible 90 ml).

SPME (Solid Phase Microextraction)

Il a été nécessaire d'utiliser une méthode de purification avant de pouvoir analyser les composés. Cette méthode d'extraction est basée sur le coefficient de partage des analytes entre une fibre recouverte de phase stationnaire et l'échantillon.

Quand la fibre est exposée aux vapeurs d'une solution HS-SPME (Head Space, espace en tête) ou en la plongeant dedans ID-SPME (immersion totale), un processus de transfert de masse entre la matrice et la fibre démarre jusqu'à l'établissement d'un équilibre. Dans notre étude, nous avons travaillé en ID-SPME où la fibre est totalement immergée dans la solution contenant les analytes.

Généralement la nature de la phase solide est choisie en fonction de la polarité des analytes, si les molécules possèdent une forte affinité pour la phase solide, l'équilibre se déplace vers l'adsorption et se traduit donc par une quantité élevée d'analytes adsorbés. Avec un diamètre d'environ un millimètre et une longueur d'un centimètre, la fibre peut être insérée dans une seringue à l'aide d'une tige métallique sur laquelle la fibre est fixée. Cette seringue a pour rôle de protéger la fibre fragile lors du transport ou pour le perçage du septum au niveau de l'injecteur du CPG. La fibre étant thermiquement stable, elle peut être utilisée pour la désorption thermique en l'introduisant dans l'injecteur d'une CPG et en sortant la fibre de la seringue à l'intérieur de l'injecteur.

Cette méthode est fiable, simple, précise, facile à automatiser, peu coûteuse, sans solvants et possédant une bonne sensibilité (Kataoka & Saito, 2011). D'autre part, de nombreux paramètres qui agissent sur l'efficacité d'extraction seront étudiés en détail lors de l'optimisation de la méthode d'analyse des contaminants.

Les fibres SPME ont été fournies par SUPELCO. Les fibres testées sont: le polydiméthylsiloxane (PDMS) 7 μ m et 100 μ m, le carboxylène polydiméthylsiloxane (CAR/PDMS) 75 μ m et 85 μ m, le polyacrylate (PA) 85 μ m, le polyéthylenglycol (PEG) 60 μ m, le divinylnbenzène carboxylène polydiméthylsiloxane (DVB/CAR/PDMS) 50/30 μ m et le polydiméthylsiloxane divinylbenzène (PDMS/DVB) 65 μ m.

Méthodes d'analyse

Chromatographie en phase gazeuse

Le CPG utilisé est de marque Varian-3900 équipé de 2 colonnes capillaires de phases différentes (une apolaire et une semi-polaire).

- Gaz vecteur: hydrogène
- Débit: 1ml/mn
- Détecteur à capture d'électron ECD

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) permet la séparation du mélange PCB-OCP.

L'injection s'effectue en mode splitless. Les paramètres de l'injection sont les suivants:

- Volume d'injection: 2 μ L
- Température de l'injecteur: 250°C
- Splitless time: 5 min

Dans ce travail, nous avons utilisé 2 colonnes capillaires en silice fondue/polyimide, de longueur 30 m, diamètre interne 0,25 mm et d'épaisseur de film 0,25 μ m:

- Colonne 1, OPTIMA-5, Machey-Nagel, phase stationnaire greffée 5% phényle - 95% diméthyle- polysiloxane, phase apolaire standard.
- Colonne 2, VARIAN FACTOR FOUR, VF-1701, phase stationnaire greffée à 14% cyanopropyle/phényle – 86% PDMS de type semi polaire.

Chromatographie liquide à haute performance, HPLC

La HPLC est utilisée, en général pour les composés qui ne sont pas compatibles avec la CPG, comme les composés polaires, non volatiles. Elle est donc tout à fait appropriée pour l'analyse des HAPs les plus lourds qui sont également peu volatiles.

La chromatographie liquide haute performance en phase inverse sur des phases stationnaires greffées en octadécylsilane (C18) permet une excellente séparation des HAPs. En effet, la phase mobile utilisée est un mélange de deux solvants (eau et méthanol) et la phase stationnaire est une phase inverse C18. Cette phase apolaire retiendra les analytes apolaires, et les analytes polaires sortiront en premier. Les HAP sont analysés sur HPLC en phase inverse avec un détecteur fluorimétrique.

i) **La pompe:** elle est munie d'un système de gradient permettant d'effectuer une programmation de la nature de solvant. Elle permet de travailler:

- en mode isocratique, c'est-à-dire avec 100% d'un même éluant tout au long de l'analyse.
- en mode gradient, c'est-à-dire avec une variation de la concentration des constituants du mélange d'éluants.

ii) **La vanne d'injection:** c'est un injecteur à boucles d'échantillonnage: on a utilisé une boucle de 20 μL .

La colonne utilisée dans ce travail étude est une Nucleosid C18-PAH, de marque Machery-Nagel de diamètre 4.6 mm.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Mise en place du gradient de température

Une solution mère dite «mélange» a été préparée à partir des solutions individuelles des 22PCBs et 19 OCPs.

Afin de séparer le mélange de 41 composés, nous avons d'abord fait varier la température de la colonne qui influence l'état d'équilibre du composé entre la phase stationnaire et la phase mobile. Pour l'optimisation du gradient, les solutions ont été analysées en injection liquide.

Plusieurs gradients de température ont été testés jusqu'à l'obtention d'une bonne séparation avec un gradient peu complexe et assez long (durée totale 76 min, voir Fig.1), les analytes sont pour la plupart relativement bien séparés, néanmoins quelques composés restent peu résolus.

Le gradient utilisé pour la température ainsi que les chromatogrammes sont présents ci-dessous:

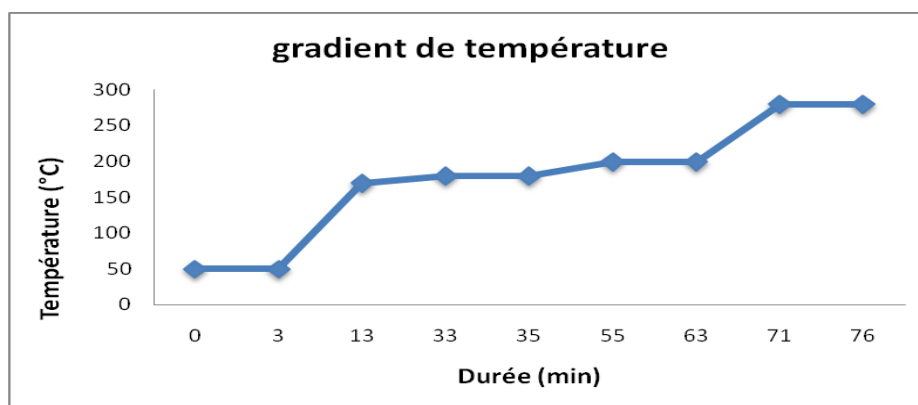


Figure 1. Le gradient de température.

Concernant la colonne 1, comme l'indique la Figure 2, quelques composés ne donnent pas une résolution ou une séparation exploitable:

Dieldrin et PCB 81, PCB 114 et 2,4' DDT ont des temps de rétention proches et donc sont mal résolus.

PCB 123 et PCB 149 ne sont pas bien résolus, ils interfèrent malgré la modification du gradient de température.

Par conséquent, la colonne 1 peut servir uniquement pour confirmer l'identification des pics et pour quantifier les autres analytes en cas de problème de co-élution sur la colonne 2.

Concernant la colonne 2, comme l'indique la Figure 3, on observe une résolution satisfaisante. Par conséquent, la colonne 2 peut être satisfaisante pour quantifier la plupart des composés. L'ordre d'élution de nos composés a été connu en injectant individuellement des standards à 1g/L.

Les composés sont donc élués par rapport à leur polarité, leur volatilité (ordre décroissant de volatilité) et leur interaction avec la phase stationnaire. Les PCB les plus chlorés et les moins volatiles (ex. PCB 156, PCB 157, PCB 180, PCB 169, PCB 189) sont élués en dernier.

Optimisation de la méthode d'extraction SPME

La mise en place d'une méthode d'extraction par SPME requiert l'optimisation de quatre paramètres, à savoir le choix de la fibre (la phase stationnaire), le temps d'extraction (établissement d'équilibre), la température d'extraction et la salinité du milieu.

Les premières conditions d'analyse

Dans des petits flacons (SPME) de 20 ml on prépare les solutions suivantes: une solution des 22 PCB à 500 µg/L; une solution des 19 OCP à 500 µg/L et une solution contenant le mélange PCB - OCP à 200 µg/L. Ces solutions ont été diluées avec de l'eau milli-Q pure, pour arriver à une concentration finale de 15 µg/L pour chacune d'elles, générant ensuite une solution aqueuse, ce qui est toléré pour la plupart des fibres SPME (Hernandez *et al.*, 2000).

La solution est homogénéisée par agitation magnétique et maintenue à une température constante de 45°C pendant 30 min d'extraction. Après l'extraction SPME, une étape de désorption thermique des composés de la fibre est nécessaire, la fibre est donc insérée directement dans l'injecteur du chromatographe pendant 15 min les composés sont désorbés thermiquement et entraînés dans la colonne.

Choix de la fibre

Les caractéristiques des phases stationnaires des fibres (épaisseur, porosité, composition chimique) vont jouer sur l'adsorption des molécules, il faut donc tester plusieurs fibres ayant de phases stationnaires différentes afin de retenir la fibre qui permet d'extraire de manière satisfaisante la totalité des 22 PCBs et 19 OCPs. Au début de cette étape de travail, plusieurs fibres ont été testées pour le mélange de 22 PCB et le mélange de 19 OCP.

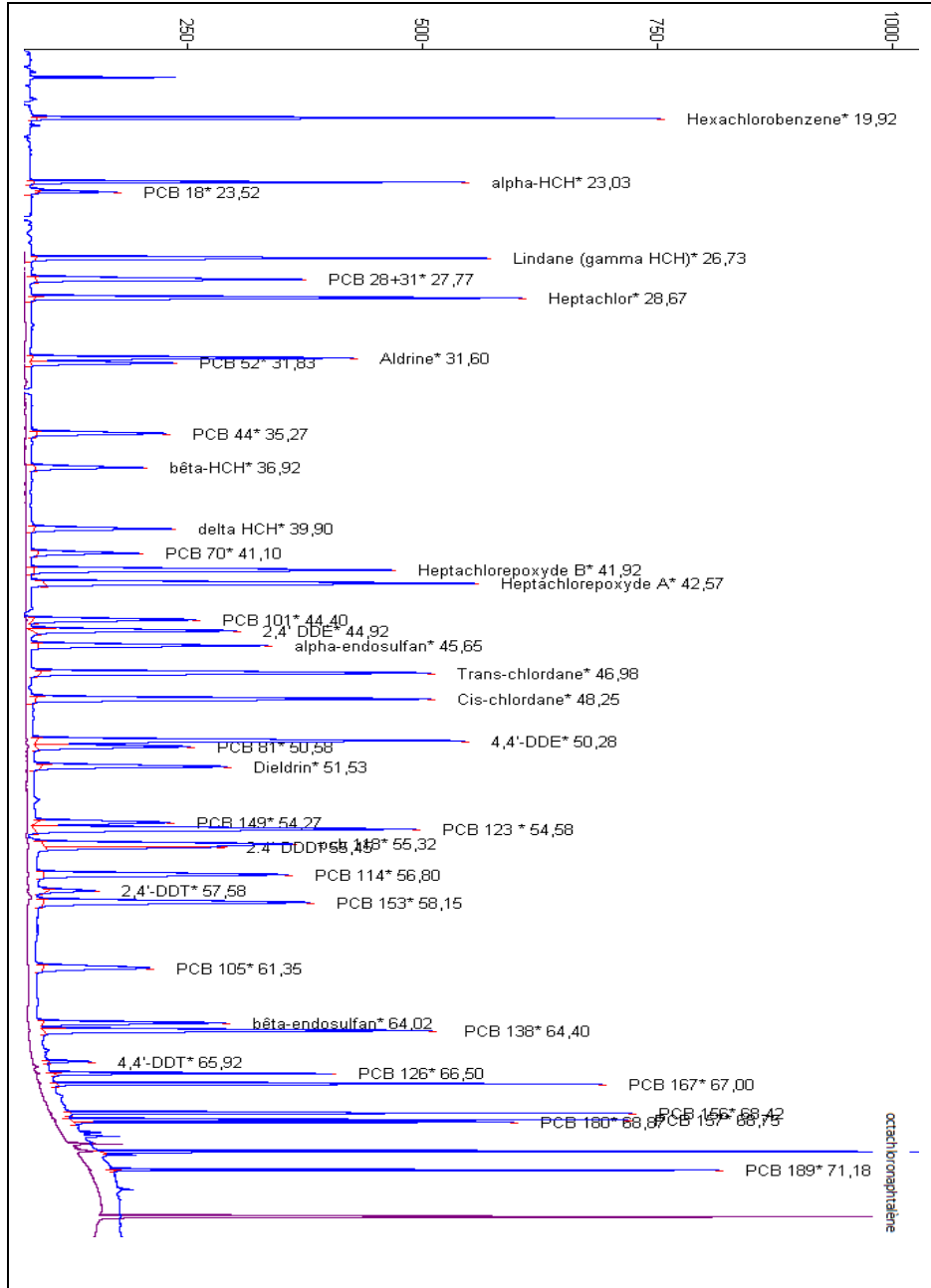


Figure 3. Chromatogramme GC-ECD obtenu sur la colonne 2 pour le mélange avec un étalon interne.

En général, la fibre enrobée de polydiméthylsiloxane (PDMS) est utilisée pour les pesticides non polaires qui ont une faible solubilité dans l'eau comme les pesticides organochlorés et certains phosphorés (Sheyer, 2004).

L'épaisseur de la fibre influence l'adsorption par des effets cinétiques. Ainsi on atteindra l'équilibre plus rapidement avec une fibre plus fine mais la quantité d'analytes adsorbés sera moindre, les molécules ayant une masse molaire élevée se désorbent mieux d'une fibre ayant une faible épaisseur (PDMS 7 μ m) (Gonçalves & Alpendurada, 2002).

Pour la majorité des OCPs et PCBs analysés, 3 fibres ont donné une réponse analytique élevée: le PDMS (100 μ m), le PA (85 μ m), et le PEG (60 μ m). Dans le but d'extraire le mélange PCB-OCP, ces 3 fibres ont été testées avec ce mélange afin de les comparer (Fig. 4).

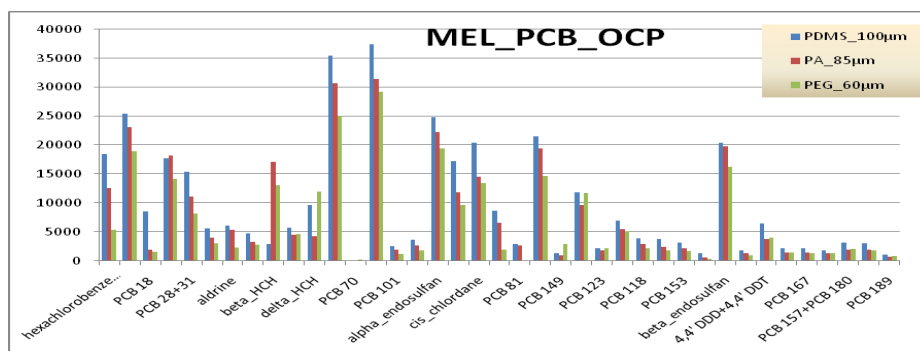


Figure 4. Efficacité d'extraction de 3 fibres SPME : PDMS (100 μ m) ; PA (85 μ m) ; PEG (60 μ m). Les conditions SPME sont: extraction pendant 30 min, à 45°C sous agitation magnétique.

Pour la majorité des PCBs et OCPs qui se trouvent dans le mélange, la réponse analytique la plus élevée a été obtenue avec la fibre PDMS 100 μ m, cette fibre est la plus adaptée à l'extraction des composés apolaires ou peu polaires (ce sont les OCPs), notamment l'alpha-HCH, le heptachloroépoxyde isomère B et A, l'alpha et le beta endosulfan, le cis chlordane et le dieldrin.

La fibre recouverte de 85 μ m de PA principalement utilisée pour extraire des molécules polaires et semi-volatiles, permet d'adsorber plus ou moins les mêmes molécules que la PDMS utilisée pour l'extraction des composés volatiles et apolaires voire semi-polaires (Dugay *et al.*, 1998).

Pour certains PCB et OCP, la réponse analytique était plus élevée avec une des 3 fibres, mais, dans l'analyse d'un nombre si élevé de PCB et OCP, il faut forcément faire des compromis.

De ce fait, c'est la fibre en PDMS 100 μ m qui a été retenue pour la suite de notre étude.

Temps d'extraction

Étant donné que la SPME est une technique dont le processus est un équilibre entre la phase liquide et la phase solide constituée par la fibre, il est important de déterminer si un équilibre est effectivement atteint, et si c'est le cas, quel est le temps mis pour atteindre cet équilibre pour chaque composé.

Le temps d'équilibre est limité par la vitesse de transfert de l'analyte à travers la fine couche statique à l'interface entre la solution et la fibre (Lord & Pawliszyn, 2000).

Ainsi, par exemple les analytes ayant une masse molaire élevée mettent plus de temps pour atteindre l'équilibre du fait de leur coefficient de diffusion faible.

Plusieurs temps d'immersion ont été testés: 20, 30, 40, 50, 60 min (Fig. 5). La température a été fixée à 45°C pour ces tests.

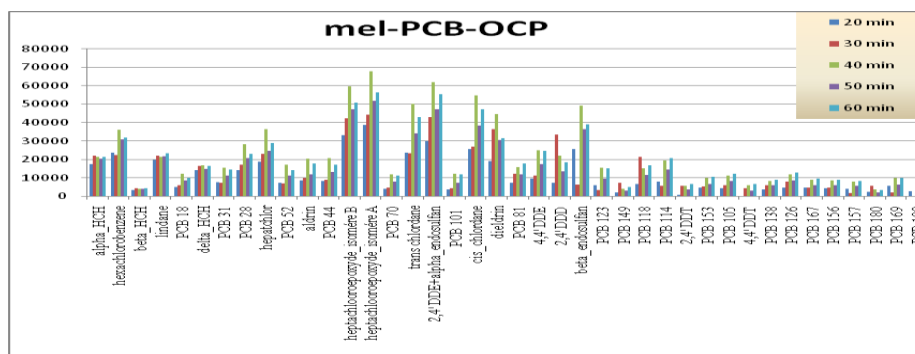


Figure 5. Temps d'extraction SPME pour OCPs et PCBs avec la fibre PDMS 100µm. les conditions d'extraction SPME prises: température d'extraction 45°C avec agitation.

Vu les différences de propriétés entre les différents composés (polarité, hydrophobicité), l'efficacité de l'extraction ne varie pas de la même façon pour tous les composés.

Les meilleures extractions sont obtenues pour un temps d'immersion de 40 min pour la plupart des composés, ce qui s'explique par le fait que plus le temps d'exposition est long, plus les analytes vont s'adsorber.

Température d'extraction

La température d'extraction contrôle la vitesse de diffusion de l'analyte dans la fibre. Plusieurs températures ont été testées: 30, 40, 45, 60, 80°C (Fig. 6), en conservant un temps d'immersion de la fibre de 40 min.

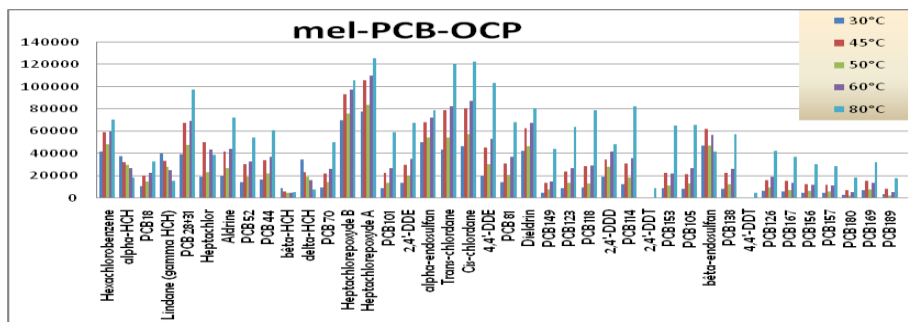


Figure 6. Effet de la température pour les PCBs et les OCPs avec la fibre PDMS 100µm. Les conditions d'extraction SPME prises: temps d'extraction de 40 min sous agitation magnétique.

Ainsi, en augmentant la température, la mobilité des composés augmente du fait que l'agitation thermique réduit l'influence des interactions électrostatiques et favorise donc l'adsorption, ceci a pu être observé pour la plupart des molécules.

Une température d'adsorption de 80°C semble être le meilleur compromis, bien que certaines molécules restent faiblement extraites.

Taux de salinité

La salinité du milieu influence l'extraction des pesticides par la fibre PDMS, mais la raison de cet effet est parfois contestée (Hernandez *et al.*, 2000; Magdic & Pawliszyn, 1996). L'explication la plus probable est due au fait que les pesticides solubles dans l'eau ont peu d'affinité pour la fibre. Il est possible de rendre plus hydrophobes les analytes présents dans la solution en ajoutant du sel. L'ajout de sel peut augmenter la force ionique de la solution ce qui augmente l'effet de « salting-out » en déplaçant l'équilibre vers la fibre SPME, mais il se peut aussi que le sel défavorise l'extraction. Dans notre travail, nous avons tenté d'extraire le mélange avec 0% NaCl, et avec 15 % NaCl. Le suivi de la réponse analytique sous forme d'aires de pics en fonction du taux de salinité est donné sous forme graphique dans la Figure ci-dessous:

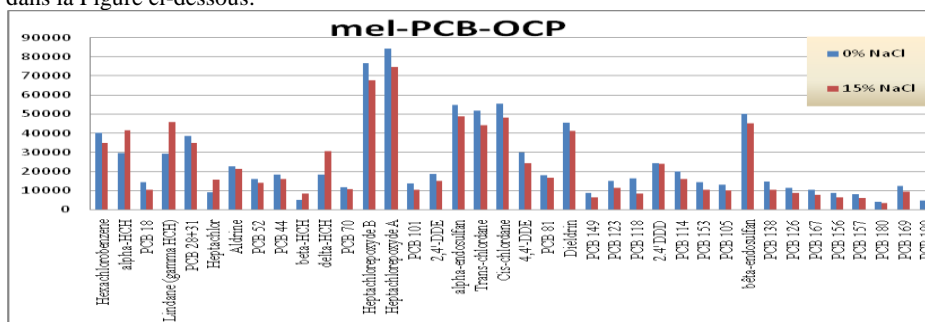


Figure 7. Effet d'ajout de sel pour PCBs et OCPs avec la fibre PDMS. Les conditions d'extraction SPME prises: temps d'extraction de 40min à 80°C sous agitation magnétique.

Synthèse des conditions d'extraction

Vu les essais d'optimisation du protocole d'extraction par SPME décrits ci-dessus, il est décidé d'extraire le mélange PCB-OCP sur une fibre PDMS 100 µm en mode immersion totale sans ajout de sel et de chauffer le mélange à 80° C et d'arrêter l'extraction après 40 min.

Réalisation de l'étalonnage interne

Manipulations

Finalement, pour vérifier la méthode, un étalonnage interne a pu être réalisé pour les 22 PCBs, 19 OCPs et 17 HAPs en dopant de la résine XAD-2 avec le mélange de ces 3 familles de polluants. Après vérification, la méthode sera appliquée pour l'étude des variations spatiales et temporelles des niveaux de contaminations atmosphériques de ces trois familles HAP, OCP et PCB.

Pour évaluer la linéarité de la méthode d'extraction développée, une étude d'étalonnage interne a été réalisée en dopant la résine XAD-2 avec le mélange 22 PCBs-19 OCPs et le mélange de 17 HAPs (Tableau 1) suivie d'une extraction ASE: l'extrait est ensuite concentré à 1mL à l'aide d'évaporateur rotatif, afin de préparer des solutions étalons.

TABLEAU 1

Concentration des Solutions Étalons

	Gamme des concentrations (µg/L)											
PCB-OCP	0.05	0.1	0.5	1	3	5	7	10	15	20	25	30
HAP	1	3	5	10	15	20	25	50	100	500	1000	1500

L'étalon interne choisi pour l'analyse des PCBs-OCPs est l'octachloronaphtalène. Pour l'analyse des HAPs, l'étalon interne est le 1, 3,5-triphénylbenzène. 10mg de chaque étalon ont été ajoutés.

Reproductibilité de la méthode: la gamme d'étalonnage a été répétée 3 fois de suite, pour effectuer des mesures de reproductibilité.

Résultats

La gamme d'étalonnage pour les PCBs-OCPs a été effectuée par la méthode d'extraction SPME développée durant ce travail et pour les HAPs avec une méthode déjà utilisée en routine au laboratoire.

Une bonne linéarité a été observée pour la plupart des molécules étudiées, avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0.99 (Fig. 8), à l'exception de quelques composés qui présentent une forme polynômiale, ex: lindane, α-HCH, β-HCH, δ-HCH, α-endosulfan, 2,4' DDT et 4.4' DDT.

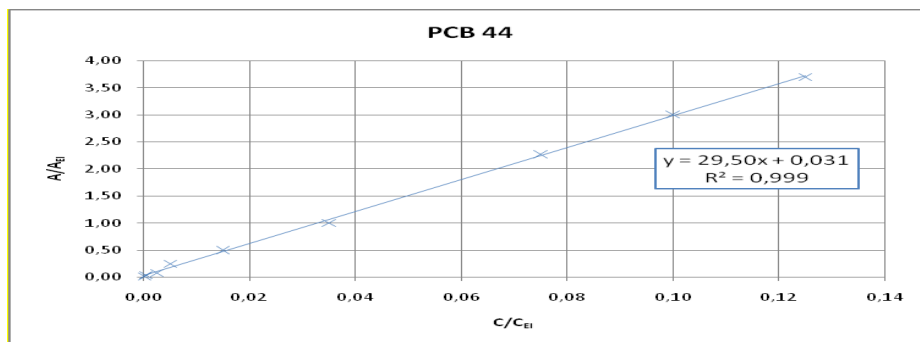


Figure 8. Droite d'étalonnage pour PCB 44.

Ensuite les limites de détection (LD) et les limites de quantification (LQ) ont pu être déterminées à partir des équations des courbes d'étalonnage.

TABLEAU 2

Paramètres des Droites d'Étalonnage

			R ²	a	S _a	b	S _b	LD (µg/L)	LQ (µg/L)
22 PCB	PCB 18	ECD 1	0,9994	7,1447	0,0662	0,0091	0,0080	0,005	0,013
	PCB 28	ECD 1	0,9863	11,4891	0,5111	0,1788	0,0651	0,033	0,072
	PCB 31	ECD 1	0,9954	9,9048	0,2378	-0,0032	0,0332	0,010	0,033
	PCB 44	ECD 2	0,9992	14,7530	0,1550	0,0310	0,0187	0,006	0,015
	PCB 52	ECD 1	0,9940	11,5299	0,2843	0,0255	0,0397	0,013	0,037
	PCB 81	ECD 2	0,9958	15,0715	0,3470	0,0398	0,0412	0,011	0,030
	PCB 70	ECD 2	0,9982	12,2674	0,1835	0,0050	0,0212	0,006	0,018
	PCB 101	ECD 2	0,9956	11,5467	0,2568	0,0137	0,0352	0,010	0,032
	PCB 105	ECD 2	0,9973	14,3768	0,2669	-0,0180	0,0308	0,005	0,020
	PCB 114	ECD 2	0,9975	17,8728	0,3139	0,0538	0,0363	0,009	0,023
	PCB 118	ECD 2	0,9943	16,2118	0,4336	0,0487	0,0530	0,013	0,036
	PCB 123	ECD 2	0,9984	13,4692	0,1929	0,0382	0,0223	0,008	0,019
	PCB 126	ECD 2	0,9933	9,9233	0,2887	0,0013	0,0377	0,012	0,038
	PCB 138	ECD 2	0,9938	11,7655	0,3093	0,0343	0,0388	0,013	0,036
	PCB 149	ECD 1	0,9927	5,3467	0,1626	0,0040	0,0223	0,013	0,043
	PCB 153	ECD 2	0,9950	14,7006	0,3463	-0,0395	0,0494	0,007	0,031

	Suite :								
	PCB 156	ECD 1	0,9955	11,4484	0,2573	0,0341	0,0341	0,012	0,033
	PCB 157	ECD 1	0,9948	8,1770	0,2231	0,2348	0,0319	0,040	0,068
	PCB 167	ECD 1	0,9953	10,6472	0,2444	0,0005	0,0324	0,009	0,030
	PCB 169	ECD 1	0,9923	8,6389	0,2682	0,0659	0,0273	0,017	0,039
	PCB 180	ECD 1	0,9936	3,6123	0,1025	0,0805	0,0117	0,032	0,055
	PCB 189	ECD 1	0,9961	3,9554	0,0826	0,0077	0,0109	0,010	0,030
19 OCP	Hexachlorobenzène	ECD 2	0,9734	13,1367	0,8212	0,2734	0,1051	0,045	0,101
	α -HCH	ECD 1	0,9905	Polynôme $y = 4,6067x^2 + 2,0535x + 0,0091$	0,005	0,014			
	Lindane (γ -HCH)	ECD 2	0,9924	Polynôme $y = 19,991x^2 - 0,3677x + 0,0441$	0,004	0,013			
	Heptachlor	ECD 1	0,9978	11,6783	0,1917	0,0547	0,0256	0,011	0,027
	Aldrine	ECD 1	0,9944	12,5856	0,3160	0,1746	0,0432	0,024	0,048
	β -HCH	ECD 2	0,9918	Polynôme $y = 7,711x^2 - 0,8614x + 0,1445$	1,074	1,527			
	δ -HCH	ECD 2	0,9995	Polynôme $y = 4,8135x^2 + 0,7458x + 0,0033$	0,005	0,013			
	Heptachlorepoxyde isomère B	ECD 2	0,9941	18,6211	0,5090	0,1146	0,0725	0,018	0,045
	Heptachlorepoxyde isomère A	ECD 2	0,9915	26,0106	0,8522	0,2675	0,1012	0,022	0,049
	2,4'-DDE	ECD 2	0,9971	16,9165	0,3206	0,0480	0,0381	0,010	0,025
	β -Endosulfan	ECD 2	0,9948	25,8358	0,6578	0,2158	0,0781	0,017	0,039
	Trans-chlordane	ECD 2	0,9948	25,8358	0,6578	0,2	0,0781	0,017	0,03
	Cis-chlordane	ECD 2	0,9904	23,3900	0,8141	0,2603	0,1063	0,025	0,057
	4,4'-DDE (p,p'-DDE)	ECD 1	0,9948	19,7685	0,4768	0,1840	0,0632	0,019	0,041
	Dieldrin	ECD 2	0,9986	16,9872	0,2379	0,0606	0,0290	0,009	0,021
	2,4'-DDD	ECD 1	0,9934	13,7127	0,3729	0,0017	0,0504	0,011	0,037
	2,4'-DDT	ECD 2	0,9932	Polynôme $y = 18,261x^2 + 0,5148x - 0,0262$	1,225	2,279			
α -Endosulfan	ECD 2	0,9913	Polynôme $y = 59,445x^2 + 2,5433x + 1,1093$	0,081	0,206				
4,4'-DDT (p,p'-DDT)	ECD 2	0,9956	Polynôme $y = 12,857x^2 - 1,8354x + 0,3506$	0,147	0,355				

Les limites de détection sont comprises entre 0,005 et 1,225 $\mu\text{g/L}$ et les limites de quantification entre 0,013 et 2,279 $\mu\text{g/L}$.

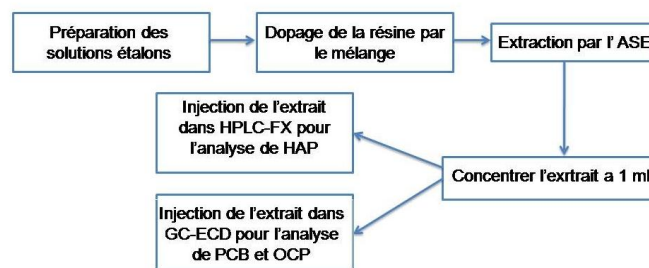


Figure 9. Schéma de l'étape d'analyse.

CONCLUSION

La méthode a été développée pour l'analyse des PCBs et OCPs par chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (GC/ECD) et des HAPs par HPLC en phase inverse avec un détecteur fluorimétrique.

Après une optimisation de la séparation de ce mélange de composés, les paramètres d'extraction SPME ont été optimisés avec 19 OCP sur une fibre PDMS 100 μ m, en mode d'immersion totale sans ajout de sel, avec un chauffage du mélange à 80°C et l'arrêt de l'extraction après 40 min.

Cette méthode d'extraction SPME a été considérée comme une étape d'extraction, de purification et de pré-concentration du mélange. Il s'agit d'une méthode simple et possédant une bonne sensibilité.

Ensuite, un étalonnage interne a pu être validé pour les 22 PCBs, 19 OCPs et 17 HAPs, en dopant la résine XAD-2 avec le mélange de ces 3 familles de composés. Les limites de détection et les limites de quantifications obtenues sont comprises entre 0,005 μ g/l et 1,225 μ g/l et entre 0,013 μ g/l et 2,279 μ g/l respectivement. Les coefficients de régression (R^2) sont supérieurs à 0,99 pour la plupart des composés et donc les courbes d'étalonnage obtenues sont linéaires excepté pour certains composés qui ont un comportement polynômial.

Finalement, la méthode a été vérifiée en étudiant la linéarité et la répétabilité ce qui montre la performance de la méthode.

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce travail ont été réalisés dans le cadre d'un accord-cadre entre l'UL et l'université de Strasbourg (École de Chimie, Polymères et Matériaux), Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) et au sein de l'équipe Physico-chimie de l'atmosphère sous la direction de Monsieur Maurice MILLET, Professeur au CNRS Strasbourg et financé par l'Université Libanaise dans la cadre d'un contrat de recherche. L'auteur exprime sa grande reconnaissance au Professeur Tayssir Hamieh, le directeur du laboratoire MCEMA. Des plus vifs remerciements vont aux

personnes qui ont contribué au bon déroulement et à l'aboutissement de ce projet recherche surtout à la coordinatrice du laboratoire MCEMA, professeur Joumana Toufaily.

Cet article a fait l'objet d'une communication orale à la conférence Eighth International Conference on Material Sciences (CSM8-ISM5) UNESCO Palace, Beirut - Lebanon, May 28-30, 2012.

RÉFÉRENCES

- Atkinson, R., Arey, J. 1994. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: Formation of atmospheric mutagens. *Environmental Health Perspectives*, 102: 117-126.
- Angélique, G. 2007. *Étude multiphasique de polluants organiques aromatiques : répartition des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les suies et formation d'aérosols dans l'ozonolyse du catéchol*. Thèse de doctorat présentée à l'université d'Orléans soutenue le 18 décembre 2007, p. 42.
- Bidleman, T.F. 1988. Atmospheric processes: wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapour-particle partitioning. *Environ. Sci. Technol.*, 22(4): 361-367.
- Camel, V., Caude, M. 1995. Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air. *J. Chromatogr. A*, 710: 3 – 19.
- Dobson, R. 2006. Comparison of the efficiencies of different types of adsorbents at trapping currently used pesticides in the gaseous phase using the technique of high-volume sampling. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386(6): 1781-1789.
- Dugay, J., Miege, C., Hennion, M.-C. 1998. Effect of various parameters governing solid-phase microextraction for the trace-determination of pesticides in water. *Journal of Chromatography A*, 795: 27-42.
- Fry, D. 1995. Reproductive effects in birds exposed to pesticides and industrial chemicals. *Environmental Health Perspectives*, 103(7): 165-171.
- Gonçalves, C., Alpendurada, M.F. 2002. Comparison of three different poly(dimethylsiloxane)-divinylbenzene fibres for the analysis of pesticide multiresidues in water samples: structure and efficiency. *Journal of Chromatography A*, 963: 19-26.
- Hernandez, F., Beltran, J., Lopez, F.J., Gaspar, J.V. 2000. Use of solid-phase microextraction for quantitative determination of herbicides in soil and water samples. *Anal. Chem.*, 72: 2313-2322.
- IARC 2010. *Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*. WHO, volume 92, Lyon, France.
- Jones, K. and de Voogt, P. 1999. Persistent organic pollutants: state of the science. *Environ. Pollution*, 100(1): 209-221.
- Kataoka, H., Saito, K. 2011. Recent advanced in SPME techniques in biomedical analysis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 54: 926-950.
- Letcher, R., Bustnes, J.O., Dietz, R., Jenssen, B., Jørgensen, E., Sonne, C., Verreault, J., Vijayan, M. and Gabrielsen, G.W. 2010. Exposure and effects assessment of persistent organohalogen contaminants in arctic wildlife and fish. *Science of the Total Environment*, 408(15): 2995-3043.
- Lord, H., Pawliszyn, J. 2000. Evolution of solid-phase microextraction technology. *Journal of Chromatography A*, 885: 153-193.

- Lopez, A., Vilar, V., Young, R., Beckert, W.F. 1997. Online determination of organophosphorous pesticides in water by solid-phase microextraction and gas chromatography with thermionic selective detection. *J. High Resolut. Chromatogr. A*, 20: 487-492.
- Magdic, S., Pawliszyn, J.J. 1996. Analysis of organochlorine pesticides using solid-phase microextraction. *J. Chromatogr. A*, 723: 111-122.
- Ross, S. and Birnbaum, S. 2003. Integrated human and ecological risk assessment: a case study of persistent organic pollutants (POPs) in humans and wildlife. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 9(1): 303-324.
- Sheyer, A. 2004. *Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifiés dans la phase gazeuse, particulaire et liquide de l'atmosphère. Application à l'étude de variations spatio-temporelles des concentrations dans l'air et dans les eaux de pluie.* Thèse présentée à Strasbourg, p. 122.
- Temine Roussel, B. 2002. *Contribution à l'étude de la partition des HAP entre les phases gazeuse et particulaire: validation de la technique de prélèvement par tube dénudé annulaire.* Thèse de doctorat de l'Université de Provence-Aix-Marseille I.
- Wania, F. and Mackay, D. 1993. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio*, 22(1): 10-18.
- Wania, F. and Mackay, D. 1995. A global distribution model for persistent organic chemicals. *Sci. Total Environ.*, 160: 211-232.
- Weber, K. and Goerke, H. 2003. Persistent organic pollutants (POPs) in antarctic fish: levels, patterns, changes. *Chemosphere*, 53(6): 667-678.