

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

Dernière mise à jour : 21/03/2006

RESPONSABLE DU PROGRAMME

A. PICHARD : annick.pichard@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA RÉDACTION

M. BISSON - J. BUREAU - C. HULOT - B. JOLIBOIS - J.P. LEFEVRE -
M.P. STRUB

DOCUMENTATION

C. GILLET

Afin d'avoir une meilleure compréhension de cette fiche, les lecteurs sont invités à se référer à la méthodologie de renseignements.

Cette fiche a été examinée et discutée avec le Docteur Alain Baert, Benoît Hervé Bazin et le Professeur Jean-Marie Haguenoer.

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

SOMMAIRE

1. GÉNÉRALITÉS	5
1.1 Identification/caractérisation	5
1.2 Principes de production	5
1.3 Utilisations	5
1.4 Principales sources d'exposition	5
2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION	6
2.1 Paramètres physico-chimiques	6
2.2 Comportement	8
2.2.1 Dans l'eau	8
2.2.2 Dans les sols	8
2.2.3 Dans l'air	9
2.3 Persistance	9
2.3.1 Dégradation abiotique	9
2.3.2 Biodégradation	9
2.4 Bio-accumulation et métabolisme	9
2.4.1 Organismes aquatiques	9
2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux	10
3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES	10
3.1 Devenir dans l'organisme	10
3.2 Toxicologie aiguë	10
3.3 Toxicologie chronique	11
3.3.1 Effets systémiques	11
3.3.2 Effets cancérigènes	12

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement	13
3.4 Valeurs toxicologiques de référence	13
3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS	14
3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA	14
4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES	14
4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë	15
4.1.1 Organismes aquatiques	15
4.1.2 Organismes terrestres	15
4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique	15
4.2.1 Organismes aquatiques	15
4.2.2 Organismes terrestres	15
5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES	15
5.1 Étiquetage - Milieu de travail	15
5.2 Nomenclature Installations classées (IC)	15
5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France	16
5.4 Valeurs utilisées pour la population générale	16
5.4.1 Qualité des eaux de consommation	16
5.4.2 Qualité de l'air	16
5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques	17
5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC).	17
Propositions de l'INERIS	17
6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT	17
6.1 Familles de substances	17
6.2 Principes généraux	18
6.2.1 Eau	18
6.2.2 Air	19
6.2.3 Sols	20
6.2.4 Autres compartiments	21
6.3 Principales méthodes	21

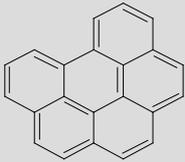
BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

6.3.1 Présentation des méthodes	21
6.3.2 autres méthodes	33
6.3.3 Tableau de synthèse	34
7. BIBLIOGRAPHIE	35

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

1. GÉNÉRALITÉS

1.1 Identification/caractérisation

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
Benzo[g,h,i]pérylène C ₂₂ H ₁₂	191-24-2	205-883-8	1,12-benzopérylène	solide cristallisé
				

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

1.2 Principes de production

Le benzo[g,h,i]pérylène n'est pas fabriqué à des fins commerciales. Il est formé principalement lors de la combustion de combustibles fossiles.

1.3 Utilisations

Il n'existe pas d'utilisation connue du benzo[g,h,i]pérylène.

1.4 Principales sources d'exposition

Le benzo[g,h,i]pérylène peut être dispersé dans l'environnement lors de feux naturels liés à la foudre ou à l'activité volcanique.

Sa présence anthropique dans l'environnement résulte des échappements d'automobiles, du raffinage du pétrole, de la distillation du charbon, de la combustion de bois, de charbon, d'huile, de propane ou de fioul et est associée aux émissions particulaires, notamment celles provenant des incinérateurs d'ordures ménagères et de déchets hospitaliers. Les effluents industriels, les boues d'épuration des usines de traitement d'eau et les résidus d'incinération constituent également des sources de contamination de l'environnement.

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

Concentrations ubiquitaires

Milieu	Concentration
Air	0,01 à 1 ng/m ³ ⁽¹⁾
Eau -eaux de rivières et de pluies	1 à 100 ng/L ⁽²⁾
Sol	5 à 70 µg/kg ⁽³⁾
Sédiments	< 500 µg/kg ⁽⁴⁾

(1) Valeur variable suivant les saisons (environ 10 fois plus élevée l'hiver que l'été) estimée sur la base de données fournies par ATSDR (1995) et OMS IPCS (1998).

(2) Valeur estimée sur la base de données fournies par OMS IPCS (1998) et Verschueren (2001).

(3) Valeur estimée sur la base de données fournies par ATSDR (1995) et OMS IPCS (1998).

(4) OMS IPCS (1998).

2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION

2.1 Paramètres physico-chimiques

Paramètre	Valeur	Étendue	Référence
Facteur de conversion (dans l'air à 20 °C)	1 ppm = 11,49 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,087 ppm		
Seuil olfactif (ppm)	Non disponible		
Masse molaire (g/mol)	276,3		ATSDR (1995) ; HSDB (2001) ; OMS IPCS (1998)
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)	550 ⁽¹⁾	545 - 550	ATSDR (1995) ; HSDB (2001) ; OMS IPCS (1998)
Pression de vapeur (Pa)	1,4.10 ⁻⁸		ATSDR (1995) ; HSDB (2001) ; OMS IPCS (1998)

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

Densité - vapeur (par rapport à l'air)	9,5		
solide	d_{4}^{20} : 1,329		OMS IPCS (1998)
Tension superficielle (N/m)	Non concerné		
Viscosité dynamique (Pa.s)	Non concerné		
Solubilité (mg/L) dans l'eau	$2,6 \cdot 10^{-4}$ à 25 °C		HSDB (2001) ; OMS IPCS (1998) ; Verschuere (2001)
Log Kow		6,50 à 25 °C 6,58 6,63 6,73 ⁽²⁾	De Maagd <i>et al.</i> (1998) CHEMFATE (2005) HSDB (2001) Otte <i>et al.</i> (2001)
Koc (L/kg)		$9,6 \cdot 10^4$ ⁽³⁾ $4,06 \cdot 10^5$ ⁽⁴⁾ $2,69 \cdot 10^6$	HSDB (2001) CHEMFATE (2005) Otte <i>et al.</i> (2001)
Coefficient de partage sol-eau: Kd (L/kg)	⁽⁵⁾		
Coefficient de partage sédiments-eau : Kd (L/kg)	⁽⁵⁾		
Coefficient de partage Matière en Suspension-eau : Kd (L/kg)	⁽⁵⁾		

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

Constante de Henry (Pa.m ³ /mole)		2,7.10 ⁻² à 20° C 1,4.10 ⁻² à 25° C	Ten Hulscher (1992) ; HSDB (2001) ; De Maagd <i>et al.</i> (1998) CHEMFATE (2005)
Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² /s)	Non disponible		
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm ² /s)	Non disponible		
Coefficient de diffusion à travers le PEHD (m ² /j)	2.10 ⁻⁷		Veerkamp et Berge (1994)
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse (cm/h)	Non disponible		

Choix des valeurs :

- (1) Valeur la plus fréquemment citée.
- (2) Moyenne géométrique des valeurs sélectionnées par les auteurs.
- (3) Estimation à partir d'une valeur du log Kow de 6,61 et d'une équation de régression.
- (4) Calculée.
- (5) La valeur pourra être calculée à partir de l'expression suivante : $K_d = f_{oc} \times K_{OC}$ (suivant l'hypothèse d'une adsorption sur la seule fraction organique du sol, du sédiment ou des matières en suspension, ce qui revient à négliger l'adsorption sur la fraction minérale et qui conduit à majorer le transfert du sol vers l'eau ou l'air). La valeur de f_{oc} est issue de mesure de terrain ou par défaut d'une valeur issue de la littérature, par exemple celle du TGD (CE, 1996), de 0,02 pour f_{oc_sol} , de 0,05 pour f_{oc_sed} , de 0,1 pour f_{oc_mes} .

2.2 Comportement

2.2.1 Dans l'eau

Dans le milieu aquatique, le benzo[g,h,i]pérylène est préférentiellement associé à la phase particulaire de la colonne d'eau ou du sédiment. Sa volatilisation à partir des eaux superficielles est faible (HSDB, 2001).

2.2.2 Dans les sols

Le benzo[g,h,i]pérylène n'est pas mobile dans les sols (HSDB, 2001).

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

La volatilisation à partir de sols humides ou secs n'est pas un processus significatif (HSDB, 2001).

2.2.3 Dans l'air

Dans l'air, le benzo[g,h,i]pérylène est présent uniquement dans la phase particulaire (HSDB, 2001).

2.3 Persistance

2.3.1 Dégradation abiotique

L'hydrolyse est négligeable compte tenu de sa structure chimique (HSDB, 2001).

2.3.2 Biodégradation

Comme la plupart des HAP, le benzo[g,h,i]pérylène est biodégradé par certaines souches de micro-organismes. De nombreuses études l'ont démontré, principalement dans les sols et les sédiments, et dans une moindre mesure dans l'eau. Les taux de biodégradation observés varient de 15 à 90 % selon les conditions du milieu, et le type de micro-organismes présents dans les matrices étudiées.

Ainsi, des sols provenant d'une ancienne usine à gaz et contenant du benzo[g,h,i]pérylène ont montré une réduction de 18 % du benzo[g,h,i]pérylène après 5 semaines d'incubation (Srivastava *et al.*, 1989). Une autre étude portant sur des boues artificiellement enrichies en HAP a montré un taux de biodégradation de 86 % avec des demi-vies de 465 jours pour le benzo[g,h,i]pérylène (Wild et Jones, 1993). Des expériences menées au Royaume Uni sur des sols provenant de parcelles agricoles enrichies en benzo[g,h,i]pérylène ont établi des demi-vies de l'ordre de 9 ans (Wild *et al.*, 1990). À la concentration initiale de 9,96 µg/g, des taux de 76 à 81 % ont été observés après 240 jours dans des sols agricoles sablo-limoneux non acclimatés et incubés à 10°C-20°C, ce qui correspond à des demi-vies de 600 à 650 jours (Coover et Sims, 1987). Ces expériences ont été menées afin de mettre en évidence l'existence de la biodégradation aérobie. D'autres expériences menées par Kirk et Lester (1991) ont également démontré l'existence de la biodégradation anaérobie.

2.4 Bio-accumulation et métabolisme

2.4.1 Organismes aquatiques

Le facteur de bioconcentration (BCF) du benzo[g,h,i]pérylène, calculé par Lyman *et al.* (1990) en utilisant une valeur de log Kow de 6,63 et une équation de régression a été établi à 64 000. Cette valeur suggère un potentiel de bioconcentration très élevé pour les organismes aquatiques. Chez la moule, la demi-vie du benzo[g,h,i]pérylène est estimée à 15,4 jours (Meador *et al.*, 1995).

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux

Les données disponibles sur organismes terrestres sont peu nombreuses. Une étude menée par Harkey *et al.* (1995) a établi une bioaccumulation importante de benzo[g,h,i]pérylène chez des vers benthiques avec une concentration maximale atteinte de 80 ng/g.

Des publications rapportent des expérimentations conduites sur la bioaccumulation dans les végétaux du benzo[g,h,i]pérylène, mais elles ne sont pas suffisamment satisfaisantes ou détaillées pour permettre d'estimer des facteurs de bioconcentration ou présenter ceux proposés.

3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES

L'ensemble des informations et des données toxicologiques provient de diverses monographies publiées par des organismes reconnus pour la qualité scientifique de leurs documents (IARC, 1983, 1987 ; ATSDR, 1995 ; OMS IPCS, 1998 ; RIVM, 2001 ; US EPA IRIS, 1990). Les références bibliographiques aux auteurs sont citées pour permettre un accès direct à l'information scientifique mais n'ont pas fait l'objet d'un nouvel examen critique par les rédacteurs de la fiche.

3.1 Devenir dans l'organisme

Études chez l'homme

Chez l'homme, aucune étude spécifique concernant le devenir dans l'organisme du benzo[g,h,i]pérylène n'est disponible. Cependant, par analogie avec d'autres HAP (principalement le benzo[a]pyrène), le benzo[g,h,i]pérylène est supposé être absorbé par le tractus gastro-intestinal, les poumons et la peau (US EPA, 1991). La présence de benzo[g,h,i]pérylène a été détectée dans le placenta de 200 femmes vivant dans des villes industrialisées en Ukraine (Gladen *et al.*, 2000).

Études chez l'animal

Chez l'animal, aucune étude spécifique concernant le devenir dans l'organisme du benzo[g,h,i]pérylène n'est disponible.

3.2 Toxicologie aiguë

Études chez l'homme

Chez l'homme, aucune donnée concernant l'effet induit par une exposition aiguë au benzo[g,h,i]pérylène n'est disponible.

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

Études chez l'animal

Chez l'animal, aucune donnée concernant l'effet induit par une exposition aiguë au benzo[g,h,i]pérylène n'est disponible.

3.3 Toxicologie chronique

3.3.1 Effets systémiques

Études chez l'homme

La seule étude épidémiologique disponible chez l'homme a été effectuée chez des salariés travaillant dans une fonderie de fer en Pologne (Szczeklik *et al.*, 1994). Les salariés ont été exposés pendant une durée moyenne de 15 ans à un mélange de HAP comprenant entre autres du benzo[g,h,i]pérylène, du chrysène, du fluoranthène, du pérylène, du pyrène, du benzo[a]pyrène, du benzo[a]anthracène et du dibenzo[a,h]anthracène. Deux groupes de salariés ont été étudiés, ceux travaillant devant les fours à coke et ceux travaillant sur les laminoir. Les salariés travaillant devant les fours à coke ont été exposés à de plus fortes concentrations du mélange HAP (entre 0,0002 et 0,50 mg/m³ de benzo[a]pyrène, composé servant de référence) que les autres salariés. Les salariés travaillant devant les fours à coke ont présenté, par rapport à ceux travaillant sur les machines à laminier, une diminution marquée du taux d'immunoglobulines sériques (IgA, IgG et IgM) et une augmentation des immunoglobulines de type IgE. La signification biologique de ces effets n'est pas claire et aucune conclusion concernant l'effet spécifique du benzo[g,h,i]pérylène n'a pu être établie.

Études chez l'animal

Chez l'animal, aucune étude spécifique concernant les effets systémiques du benzo[g,h,i]pérylène n'est disponible.

Effets systémiques

Substance Chimique	Voies d'exposition	Taux d'absorption		Organe cible	
		Homme	Animal	Principal	Secondaire
Benzo[g,h,i]pérylène	Inhalation	ND	ND	Système immunologique	
	Ingestion	ND	ND		
	Cutanée	ND	ND		

ND : non déterminé

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

3.3.2 Effets cancérigènes

- Classification

L'Union Européenne

Le benzo[g,h,i]pérylène n'a pas été examiné par l'Union européenne.

CIRC - IARC

Le benzo[g,h,i]pérylène a été classé dans le groupe 3 (substance ne pouvant être classée pour sa cancérigénicité pour l'homme) (IARC, 1987).

US EPA (IRIS)

Le benzo[g,h,i]pérylène a été classé dans la classe D (substance non classifiable quant à sa cancérigénicité pour l'homme) (US EPA IRIS, 1990).

- Études principales

Études chez l'homme

Chez l'homme, aucune étude n'est disponible concernant l'effet cancérigène spécifique du benzo[g,h,i]pérylène.

Études chez l'animal

Le pouvoir cancérigène du benzo[g,h,i]pérylène a été étudié chez l'animal par application cutanée, implant pulmonaire, injection sous-cutanée ou lors d'études d'initiation de tumeurs ou de pouvoir cocancérigène.

L'application cutanée de 0,05 ou 0,1 % de benzo[g,h,i]pérylène dans du 1,4-dioxane, trois fois par semaine pendant un an, sur des souris Swiss albino femelles (20 par dose) n'a entraîné l'apparition que d'un papillome cutané pour la concentration de 0,05 % (Hoffmann et Wynder, 1966).

Des rats femelles Osborne-Mendel ont reçu un implant pulmonaire de 0,16-0,83 ou 4,15 mg de benzo[g,h,i]pérylène dans un mélange de cire d'abeille et de trioctanoïne pendant leur vie entière. Des épithéliomes épidermoïdes du poumon et du thorax ont été observés à la dose de 0,83 mg (1/35) et de 4,15 mg (4/34). Cependant, l'IARC (1983) indique que les tumeurs observées peuvent être attribuables aux impurétés du composé testé (Deutsch-Wenzel *et al.*, 1983).

L'injection sous-cutanée de benzo[g,h,i]pérylène dans du dichlorométhane à des souris, à des doses allant jusqu'à 200 mg par animal, toutes les deux semaines pendant 20 ou 26 semaines, n'a pas entraîné de tumeurs cutanées ou sous-cutanées (Muller, 1968).

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

Dans une étude d'initiation de tumeurs, des souris Swiss femelles ont reçu une application cutanée unique de 0,8 mg de benzo[g,h,i]pérylène dans du benzène, suivie deux semaines plus tard d'applications d'acétate de myristyl phorbol (PMA) dans l'acétone, trois fois par semaine pendant leur vie entière. Des cas de papillomes et carcinomes cutanés ont été observés chez les souris traitées (respectivement 3/20 et 1/20), et un papillome cutané chez les souris traitées uniquement par le PMA (Van Duuren *et al.*, 1970).

Van Duuren *et al.* (1973) ont montré que le benzo[g,h,i]pérylène possédait une activité cancérigène lorsqu'il était administré avec du benzo[a]pyrène. Des groupes de souris Swiss ICR/Ha femelles ont été exposés par voie cutanée à 21 µg de benzo[g,h,i]pérylène et à 5 µg de benzo[a]pyrène dans de l'acétone, 3 fois par semaine pendant un an. L'incidence des papillomes et carcinomes cutanés était respectivement de 20/50 et 17/50 chez les souris exposées aux deux composés et de 13/50 et 10/50 chez celles exposées au benzo[a]pyrène seul.

Caractère génotoxique :

Le benzo[g,h,i]pérylène n'a pas été examiné par l'Union européenne.

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement

Classification par l'Union européenne : Le benzo[g,h,i]pérylène n'a pas été examiné par l'Union européenne.

Études chez l'homme

Aucune donnée concernant l'effet du benzo[g,h,i]pérylène sur la reproduction et le développement n'est disponible chez l'homme.

Études chez l'animal

Aucun effet tératogène n'a été observé chez des rates exposées des jours 6 à 15 de la gestation à des concentrations non spécifiées d'huile de schiste contenant différents HAP dont du benzo[g,h,i]pérylène (Weaver et Gibson, 1979).

3.4 Valeurs toxicologiques de référence

Une Valeur toxicologique de référence (VTR) est une relation entre une dose externe d'exposition à une substance dangereuse et la survenue d'un effet néfaste. Les valeurs toxicologiques de référence proviennent de différents organismes dont la notoriété internationale est variable.

L'INERIS présente en première approche les VTR publiées par l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS. En seconde approche, les VTR publiées par d'autres organismes, notamment Santé Canada, le RIVM et l'OEHHA, peuvent être retenues pour la discussion si des valeurs existent.

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Non disponibles.

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non disponibles.

3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHA

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
Benzo[g,h,i]pérylène	RIVM	Orale chronique	/	TDI = 30 µg/kg/j	2001

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non disponibles.

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

Le RIVM (Baars *et al.*, 2001) propose un TDI de 30 µg/kg/j pour une exposition continue par voie orale au benzo[g,h,i]pérylène.

Cette valeur est basée sur une évaluation par le *US Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group* (TPHCWG) de la toxicité des hydrocarbures aromatiques (TPHCWG, 1997a,b). Le benzo[g,h,i]pérylène appartient à la fraction des hydrocarbures aromatiques possédant 16 à 35 atomes de carbone, pour lesquels le TPHCWG considère que le RfD du pyrène de 30 µg/kg/j est la meilleure estimation pour évaluer la toxicité de cette fraction spécifique.

4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES

L'objectif de ce chapitre est d'estimer les effets à long terme sur la faune et la flore, les résultats nécessaires à cette évaluation sont présentés. Lorsqu'un nombre suffisant de résultats d'écotoxicité chronique est disponible, les résultats d'écotoxicité aiguë ne sont pas fournis. Lorsque l'écotoxicité chronique n'est pas suffisamment connue, les résultats d'écotoxicité aiguë sont présentés et peuvent servir de base pour l'extrapolation des effets à long terme.

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë

4.1.1 Organismes aquatiques

	Espèce	Critère d'effet	Valeur (µg/L)	Référence
Algues	<i>Lemna gibba</i>	CE ₅₀ 48 h	2 000	Krylov <i>et al.</i> , 1997
Micro-crustacés	<i>Daphnia magna</i>	CE ₅₀ 14 h	0,2	Newsted et Giesy, 1987

4.1.2 Organismes terrestres

Aucun résultat disponible dans la littérature scientifique.

4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique

4.2.1 Organismes aquatiques

Aucun résultat disponible dans la littérature scientifique.

4.2.2 Organismes terrestres

Aucun résultat disponible dans la littérature scientifique.

5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES

5.1 Étiquetage - Milieu de travail

France : Arrêté du 20 avril 1994 relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances chimiques complété jusqu'à la directive européenne 2004/73/CE de la Commission du 29 avril 2004 portant la 29^e adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE.

Non concerné.

5.2 Nomenclature Installations classées (IC)

France : Décret n° 53-578 du 20 mai 1953 modifié relatif à la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement mise à jour par le Ministère de l'écologie et du développement durable « Nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement » (2002).

La liste des rubriques mentionnées est indicative et ne se veut pas exhaustive.

Rubriques : Non concerné.

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France

Notes documentaires INRS ND 2098 (2004) "Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France" et ND 2190-191-03 "Indices biologiques d'exposition".

- Air : non concerné.
- Indices biologiques d'exposition : non concerné.

5.4 Valeurs utilisées pour la population générale

5.4.1 Qualité des eaux de consommation

France : Décret n° 2001 - 1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles.

Pour le total des quatre composés suivants : 0,1 µg/L.

Benzo[b]fluoranthène - Benzo[k]fluoranthène - Benzo[g,h,i]pérylène - Indéno[1,2,3-c,d]pyrène.

UE : Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. (CE, 1998).

Pour l'ensemble des quatre composés suivants : 0,1 µg/L.

Benzo[b]fluoranthène - Benzo[k]fluoranthène - Benzo[g,h,i]pérylène - Indéno[1,2,3-c,d]pyrène.

OMS : Directives de qualité pour l'eau de boisson (2004).

Non concerné.

5.4.2 Qualité de l'air

France :

- Décret n° 2002-213 du 15 février 2002 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites.

Non concerné.

- Décret n° 2003-1085 du 12 novembre 2003 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites.

Non concerné.

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

UE :

- Directive 1999/CE du Conseil du 22 avril 1999 relative à la fixation de valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant (CE, 1999).
Non concerné.
- Directive 2000/69/CE du 16 novembre 2000 concernant les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant (CE, 2000).
Non concerné.
- Directive 2002/3/CE du Conseil du 12 février 2002 relative à l'ozone dans l'air ambiant.
Non concerné
- Directive 2004/107/CE du Conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques dans l'air ambiant (CE, 2004).
Non concerné.

OMS : Directives de qualité pour l'air (2000)

L'OMS a fixé un risque unitaire pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques de $9 \cdot 10^{-2}$ par μg de benzo[a]pyrène par m^3 . Le cancer du poumon est reconnu comme point d'impact.

5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques

Non disponibles.

5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC). Propositions de l'INERIS

Compte tenu du faible nombre de résultats disponibles (2 résultats d'essai aquatique aigu, l'un sur algue, l'autre sur crustacé), l'INERIS ne recommande pas de valeur de PNEC pour le benzo[g,h,i]pérylène.

6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT

6.1 Familles de substances

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

6.2 Principes généraux

6.2.1 Eau

Prélèvement

Les échantillons d'eau sont prélevés dans des flacons en verre brun munis de bouchons en téflon. Le volume prélevé doit être de 0,5 ou 1 L. Pour les eaux du robinet, il convient de laisser couler l'eau quelques minutes avant de remplir le flacon. Pour les eaux de surface, le flacon doit être immergé dans la masse d'eau et rempli en évitant de prélever la couche d'eau superficielle. Pour les échantillons d'eau chlorée, du thiosulfate doit être ajouté au moment du prélèvement. Les échantillons sont ensuite transportés et/ou stockés à environ + 4 °C et à l'abri de la lumière. L'extraction doit être effectuée dans les 24 heures suivant le prélèvement. Si tel n'est pas le cas, il est conseillé d'ajouter le solvant d'extraction directement dans la bouteille de prélèvement et d'agiter les deux phases. Ce pré-traitement permet d'allonger la durée de stockage avant extraction à 72 heures.

Extraction

Les HAP contenus dans 100 à 1 000 mL d'eau sont extraits en deux étapes successives par extraction liquide/liquide avec un solvant organique apolaire à peu polaire, tels que l'hexane, le cyclohexane ou le dichlorométhane. Pour des eaux usées (eaux de station d'épuration, eaux de rejet industriel) ou fortement concentrées en HAP, il est conseillé d'effectuer l'extraction sur l'échantillon d'eau dilué avec de l'eau distillée. L'extrait est ensuite séché sur sulfate de sodium anhydre et reconcentré à l'évaporateur rotatif, puis sous flux d'azote. Si nécessaire, pour des eaux de surface ou autres échantillons d'eaux contaminées, l'extrait est purifié sur microcolonne phase alumine/sulfate de sodium ou gel de silice. Puis, en fonction de la technique choisie pour l'analyse et le dosage des solutés, après reconcentration des extraits, les HAP sont re-dissous dans un solvant approprié.

Remarque : les HAP étant des composés facilement adsorbés sur les matières en suspension (MES), lors de l'analyse d'eaux usées chargées en MES, la totalité de l'échantillon (i.e. eau non filtrée) doit être analysée. Dans le cas d'eaux de surface, une différenciation entre les concentrations en HAP dissous et non dissous peut s'avérer souhaitable. Ainsi pour une charge importante en matière en suspension (à titre indicatif, MES supérieures à 200 mg/L), il est recommandé de filtrer l'eau et d'extraire séparément la fraction dissoute et la fraction particulaire.

Dosage

L'analyse et le dosage des HAP sont effectués :

- Soit par chromatographie en phase liquide (sur phase inverse, colonne greffée C18, phase mobile méthanol ou acétonitrile/eau en isocratique ou en gradient) couplée une détection par spectrophotométrie ultra-violet ou/et par fluorimétrie (CLHP/UV et/ou fluorimétrie), avec un dosage par étalonnage externe ;

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

- Soit par chromatographie en phase gazeuse (colonne capillaire, phase stationnaire faiblement polaire) couplée à un détecteur à ionisation de flamme (CPG/FID), avec un dosage par étalonnage externe ou interne ;
- Soit par chromatographie sur couche mince haute performance couplée à une détection par fluorimétrie (CCMHP/fluorimétrie).

6.2.2 Air

Prélèvement

Air ambiant : Un échantillon d'air est directement prélevé à l'aide d'une pompe à un débit maximal de 225 L/min à travers un filtre à particules fines (diamètre 102 mm) puis à travers un piège à sorption constitué par de la mousse polyuréthane (PUF) ou de la résine polymère en polystyrène/divinylbenzène (XAD-2). Le volume d'air prélevé ne doit pas dépasser 350 m³.

Air des lieux de travail : L'atmosphère à étudier est aspirée au moyen d'une pompe à travers un dispositif de collecte constitué par un porte-filtre et un filtre (de diamètre 25 ou 37 mm). Le prélèvement est effectué sur une durée de 4 heures ou plus à un débit généralement de 1 à 1,09 L/min.

Émission de sources fixes : Un échantillon d'air est prélevé de manière iso-cinétique (avec ou sans division de débit) ; la fraction particulaire est collectée sur un filtre (choisi en fonction de la température et de la nature physico-chimique des gaz échantillonnés), la fraction gazeuse est piégée dans un piège à vapeur par condensation et adsorption sur support solide constitué de résine polymère de polystyrène/divinylbenzène (XAD-2) ou tout autre support de performance équivalente.

Extraction

Les filtres et les cartouches d'adsorbant sont extraits par un solvant organique, généralement le dichlorométhane, dans un extracteur de type soxhlet ou bien dans des cuves à ultrasons. L'extrait est ensuite concentré soit par Kuderna-Danish, soit à l'évaporateur rotatif, puis sous flux d'azote. Avant l'analyse, l'extrait est éventuellement purifié sur micro-colonne de silice ou bien par lavage à l'eau suivi d'une ré-extraction des analytes par un solvant.

Dosage

L'analyse et le dosage des HAP sont effectués :

- Soit par chromatographie en phase liquide (sur phase inverse, colonne greffée C18, phase mobile méthanol ou acétonitrile/eau en isocratique ou en gradient) couplée à une détection par spectrophotométrie ultra-violet ou/et par fluorimétrie (CLHP/UV et/ou fluorimétrie), avec un dosage par étalonnage externe ;
- Soit par chromatographie en phase gazeuse (colonne capillaire, phase stationnaire faiblement polaire) couplée à un détecteur à ionisation de flamme (CPG/FID) ou à un

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

spectromètre de masse (CPG/SM), avec un dosage par étalonnage externe ou interne (utilisation de HAP deutériés ou d'hydrocarbures paraffiniques ou polyaromatiques comme étalons internes).

6.2.3 Sols

Prélèvement

Les échantillons de sols doivent être prélevés dans des bocaux hermétiques en verre, puis transportés et conservés à l'obscurité et au froid ($4 \pm 2^\circ\text{C}$). Pour la recherche de HAP peu volatils, tel que le benzo[k]fluoranthène, les échantillons peuvent être séchés et broyés avant extraction.

Extraction

Selon la technique d'analyse utilisée par la suite et selon le degré de pollution de l'échantillon étudié, les HAP contenus dans un sol sont extraits :

- Par un solvant d'extraction polaire (solution à base de méthanol ou acétone puis éther de pétrole) sous l'effet d'une agitation mécanique. Après filtration ou décantation, l'extrait est analysé. Ce type d'extraction convient pour des dosages immunoenzymatiques ou pour des sols faiblement pollués analysés ensuite par chromatographie en phase liquide. Dans ce dernier cas, préalablement à l'analyse, l'extrait est purifié (lavage à l'eau, séchage et reconcentration de la phase organique avant une éventuelle purification complémentaire sur micro-colonne) ;
- Par un solvant d'extraction faiblement polaire (toluène) dans un extracteur de type soxhlet pendant 4 à 8 heures, pour des sols fortement pollués analysés par la suite en chromatographie en phase liquide ;
- Par extraction thermique directe opérée par chauffage de l'échantillon à 340°C pendant 3 min dans une chambre d'extraction thermique, les composés étant ensuite piégés par cryogénie en tête de colonne analytique puis analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Dosage

L'analyse et le dosage des HAP sont effectués :

- Soit par chromatographie en phase liquide (sur phase inverse, colonne greffée C18, phase mobile méthanol ou acétonitrile/eau en isocratique ou en gradient) couplée à une détection par spectrophotométrie ultra-violet ou/et par fluorimétrie (CLHP/UV et/ou fluorimétrie), avec un dosage par étalonnage externe ;
- Soit par chromatographie en phase gazeuse (colonne capillaire, phase stationnaire faiblement polaire) couplée à un spectromètre de masse (CPG/SM), avec un dosage par étalonnage interne ;

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

- Soit par dosage immunoenzymatique.

6.2.4 Autres compartiments

Certaines méthodes destinées à l'analyse des eaux usées ou des sols revendiquent une application aux déchets. Il s'agit en général de méthodes américaines produites par l'US EPA. Elles sont signalées, le cas échéant, dans la présentation des principales méthodes.

Prélèvement

Non décrit dans les méthodes présentées.

Extraction

Non décrit dans les méthodes présentées.

Dosage

Quelle que soit la matrice, le dosage est réalisé dans un premier temps par séparation des composés par un système de chromatographie et dans un deuxième temps par détection et dosage par un détecteur :

- en phase gazeuse avec détecteur universel (FID ou SM),
- en phase liquide avec un détecteur à fluorescence.

Pour chaque système de chromatographie, différents types de colonnes peuvent être utilisés en fonction de la matrice présente.

6.3 Principales méthodes

6.3.1 Présentation des méthodes

A. NF EN ISO 17993 (juillet 2004) : Qualité de l'eau - Détermination des 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau par CLHP avec détection fluorescence.

Cette norme annule et remplace la norme NF T 90-115.

Domaine d'application

Cette méthode s'applique à l'analyse de 15 HAP, dont le benzo[g,h,i]pérylène, dans les eaux potables et les eaux de surface. Elle peut être étendue à l'analyse d'autres HAP si des essais au laboratoire permettent de démontrer son applicabilité à ces composés supplémentaires. Les limites de détection mentionnées sont de 0,005 µg/L et de 0,01 µg/L, respectivement pour les eaux potables et pour les eaux de surface.

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

Principe

Les HAP sont extraits de l'eau par extraction liquide/liquide à l'hexane. Après séchage, re-concentration et éventuellement purification sur micro-colonne de silice, le solvant est échangé par du méthanol ou de l'acétonitrile et l'extrait est analysé par CLHP/fluorimétrie. Pour des eaux usées (STEP, eaux de rejet industriel) ou fortement concentrées en HAP, l'extraction est effectuée sur l'échantillon dilué au 1/2 avec de l'eau distillée.

Interférences

Les interférences peuvent être liées à l'échantillonnage et à l'extraction. Les récipients d'échantillonnage et de stockage doivent être constitués de matériaux inertes tels que verre ou acier. Il est recommandé de ne pas utiliser de matières plastiques ou toutes autres matières organiques à cause de leur capacité d'adsorption engendrant des pertes en HAP. De même pour les échantillonneurs automatiques, il convient d'éviter l'emploi de tubes en silicone ou en caoutchouc.

Si des HAP à 2 ou 3 noyaux sont recherchés en même temps que le benzo[g,h,i]pérylène il est important de garder en mémoire que l'évaporation à sec des extraits peut conduire à des pertes sévères de ceux-ci.

D'autres interférences peuvent résulter de l'analyse par CLHP. Ainsi, tout composé donnant lieu ou atténuant la fluorescence et ayant des propriétés chromatographiques similaires à celles des HAP recherchés peut interférer. En particulier, on signalera des interférences liées à la présence d'autres HAP : problème de séparation pour le naphthalène et le phénanthrène et pour le dibenzo[a,h]anthracène et l'indéno[1, 2, 3-cd]pyrène, pics incomplètement résolus. De même, le benzo[g,h,i]pérylène est incomplètement résolu du benzo[k]fluoranthène. Les résidus de solvants employés pour le pré-traitement de l'échantillon (hexane, acétone, dichlorométhane) interfèrent sur la qualité de la séparation chromatographique (pic plus large, voire dédoublement de pics) surtout pour les HAP à 2 à 3 noyaux. La présence d'oxygène dissous dans la phase mobile ou éluant peut réduire l'intensité de fluorescence de certains HAP ; il faut donc maintenir la teneur en oxygène dissous la plus faible et la plus constante possible en dégazant l'éluant avec de l'hélium ou sous vide.

Enfin, au cours du prélèvement, de l'extraction et de l'analyse, les échantillons doivent être protégés de l'exposition à la lumière directe du soleil, qui peut entraîner la dégradation des HAP.

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

B. US EPA method 610 - Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater : polynuclear aromatic hydrocarbons.

Domaine d'application

Cette méthode s'applique à l'analyse de 16 HAP, dont le benzo[g,h,i]pérylène, dans les eaux de rejet municipales ou industrielles. Pour le benzo[g,h,i]pérylène, le rendement de la méthode est de l'ordre de 44 %, la limite de détection est de 76 ng/L.

Principe

Les HAP sont extraits de l'eau par extraction liquide/liquide au dichlorométhane, les extraits sont ensuite séchés puis re-concentrés. L'analyse est effectuée soit par CLHP/UV et fluorimétrie, soit par CPG/FID. En fonction des échantillons étudiés, une procédure de purification des extraits sur gel de silice est également décrite.

Interférences

Des interférences peuvent être liées aux réactifs, aux solvants ou à la verrerie. La matrice étudiée peut également être source d'interférences. De plus, même si les méthodes chromatographiques ont été optimisées pour la détection des HAP, des problèmes d'interférences ou de co-élution peuvent être rencontrés lors de l'analyse de certains échantillons.

C. US EPA method 8100 (septembre 1986) - Polynuclear aromatic hydrocarbons.

Domaine d'application

Cette méthode s'applique à l'analyse de 24 HAP, dont le benzo[g,h,i]pérylène, à des concentrations de l'ordre du µg/L, dans les eaux et les sols.

Principe

La méthode décrit la séparation et l'analyse des HAP par CPG/FID. Cette analyse requiert la mise en œuvre préalable d'une étape d'extraction appropriée (US EPA method 3510 ou 3520 pour les eaux et method 3540 ou 3550 pour les sols). Avant dosage, il est recommandé de confirmer l'identité des composés détectés par CPG/SM.

Interférences

Des problèmes d'interférences peuvent être dus aux solvants, aux réactifs ou à la verrerie. Les réactifs et solvants doivent être de haute pureté. Il peut être nécessaire de distiller les

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

solvants pour les purifier. Il convient de montrer par l'analyse de blanc de verrerie que tout le matériel utilisé est exempt d'interférence.

Des interférences peuvent également provenir de la matrice particulière analysée. Il est alors possible de recourir à une purification complémentaire soit classique soit spécifique en fonction du problème rencontré.

D. US EPA method 8310 (septembre 1986) - Polynuclear aromatic hydrocarbons.

Domaine d'application

Cette méthode s'applique à l'analyse, dans les eaux et les sols, de 16 HAP, dont le benzo[g,h,i]pérylène, à des limites de concentrations variant de la dizaine de ng/L à la dizaine de µg/L selon la matrice (eau de boisson ou souterraine, sol). Des essais interlaboratoires sur des eaux de référence, des eaux potables, des eaux de surface et des eaux de rejet industriel ont montré que la précision et la justesse de la méthode étaient davantage dépendantes du niveau de concentration analysé sur une gamme variant de 0,1 à 500 µg/L que de la matrice testée.

Principe

La méthode décrit la séparation et l'analyse des HAP par CLHP/UV et fluorimétrie. Cette analyse requiert la mise en œuvre préalable d'une étape d'extraction appropriée (US EPA method 3510 ou 3520 pour les eaux et method 3540 ou 3550 pour les sols).

Interférences

Des problèmes d'interférences peuvent être dus aux solvants, aux réactifs ou à la verrerie. Les réactifs et solvants doivent être de haute pureté. Il peut être nécessaire de distiller les solvants pour les purifier. Il convient de montrer par l'analyse de blanc de verrerie que tout le matériel utilisé est exempt d'interférence.

Des interférences peuvent également provenir de la matrice particulière analysée. Il est alors possible de recourir à une purification complémentaire soit classique soit spécifique en fonction du problème rencontré. Les autres HAP présents ainsi que les artéfacts liés à la matrice peuvent interférer sur l'analyse.

E. ISO 7981-1 (juin 2005): Qualité de l'eau - Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) - Partie 1 : Détermination de six HAP par chromatographie de haute performance sur couche mince avec détection fluorimétrique.

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

Domaine d'application

Cette méthode s'applique à l'analyse de 6 HAP, dont le benzo[g,h,i]pérylène, dans l'eau potable sur une gamme de concentrations allant de 40 à 240 ng/L.

Principe

Les HAP sont extraits de l'eau par extraction liquide/liquide au cyclohexane. Les extraits sont concentrés à 500 µL, le résidu est repris dans un solvant approprié puis est analysé par chromatographie sur couche mince haute performance (CCMHP) couplée à une détection par fluorescence. Si besoin, une purification de l'extrait sur micro-colonne de silice est effectuée avant l'analyse.

Interférences

Lors du prélèvement, du stockage et de l'analyse tout contact de l'échantillon avec des matériaux plastiques doit être évité. Tout composé donnant lieu ou atténuant la fluorescence et ayant des propriétés chromatographiques similaires à celles des HAP recherchés peut interférer. Afin de remédier à cela, il est recommandé de travailler aux longueurs d'onde d'excitation et d'émission spécifiques des composés recherchés.

F. ISO 7981-2 (Juin 2005) : Qualité de l'eau - Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) - Partie 2 : Détermination de six HAP par chromatographie en phase liquide à haute performance avec détection fluorimétrique.

Domaine d'application

Cette méthode s'applique à l'analyse de 6 HAP, dont le benzo[g,h,i]pérylène, dans les eaux potables minérales ou du robinet et dans les eaux brutes souterraines ou de surface, à des niveaux de concentrations supérieurs à 5 ng/L.

Principe

Les HAP sont extraits de l'eau par extraction liquide/liquide au cyclohexane, les extraits sont ensuite concentrés à 500 µL et le résidu est repris dans un solvant permettant une analyse ultérieure par CLHP/fluorimétrie. Dans le cas d'eaux de surface et autres échantillons d'eau contaminés, il peut être nécessaire d'opérer une purification de l'extrait sur micro-colonne de silice.

Les HAP étant des composés facilement adsorbés sur les matières en suspension, la totalité de l'échantillon doit être analysée. Dans le cas d'eau de surface, il est souhaitable de faire une différenciation entre concentrations en HAP dissous et non dissous.

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

Interférences

Lors du prélèvement, du stockage et de l'analyse, tout contact de l'échantillon avec des matériaux plastiques doit être évité. Tout composé donnant lieu ou atténuant la fluorescence et ayant des propriétés chromatographiques similaires à celles des HAP recherchés peut interférer. Afin d'y remédier, il est conseillé de travailler aux longueurs d'onde d'excitation et d'émission spécifiques des composés recherchés. La vérification de l'absence d'interférents peut aussi se faire en utilisant la technique des ajouts dosés.

G. ISO/DIS 7981-3 (avril 2002) : Qualité de l'eau - Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) - Partie 2 : Détermination de six HAP par chromatographie gazeuse / spectrométrie de masse.

Domaine d'application

Ce projet de norme internationale décrit les procédures d'extraction et d'analyse permettant de déterminer la concentration, dans les eaux de boisson, de 6 HAP, dont le benzo[g,h,i]pérylène. Elle peut être applicable aux échantillons environnementaux, sous réserve des vérifications et validations d'usage. Les concentrations attendues doivent être supérieures à 0,1 µg/L pour la somme des six composés.

Principe

Les HAP sont extraits à l'hexane ; si l'on traite des eaux de surface ou de rejet, une purification sur gel de silice doit être envisagée.

Après concentration, les HAP sont identifiés et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse avec détection à l'aide d'un spectromètre de masse. Trois types d'étalonnage sont proposés :

- l'étalonnage externe couvrant uniquement l'étape de chromatographie,
- l'étalonnage externe couvrant tout le processus, utilisant une gamme d'étalonnage préparée par dopage d'une eau exempte de HAP, présentant une matrice similaire à celle de l'échantillon,
- l'étalonnage par dilution isotopique couvrant tout le processus (utilisation de molécules marquées au deutérium).

De l'avis des experts ayant rédigé cette fiche, seule cette dernière procédure conduit à des résultats fiables pour ce protocole.

Interférences

Lors du prélèvement, du stockage et de l'analyse, tout contact de l'échantillon avec des matériaux plastiques doit être évité. Les échantillons doivent être conservés à l'abri de la lumière pour éviter la photolyse du composé à doser.

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

Les interférences dues à des co-élutions ou à une efficacité relative du protocole de purification peuvent être maîtrisées par l'examen attentif des enregistrements du courant ionique total de l'échantillon.

H. ISO 12884 (janvier 2004) - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques en phase gazeuse et particulaire dans l'air ambiant - Prélèvement sur filtres à sorption avec analyse par chromatographie gazeuse / spectrométrie de masse.

Domaine d'application

Cette norme internationale spécifie les procédures d'échantillonnage, de purification et d'analyse à effectuer pour déterminer la présence d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'air ambiant. Elle indique la méthode de prélèvement des phases gazeuse et particulaire et leur détermination collective. Il s'agit d'une méthode qui permet de traiter des volumes importants (100 L/min à 250 L/min) et de détecter des concentrations de HAP de l'ordre du ng/m³ avec des volumes d'échantillonnage de 350 m³. La méthode a été validée pour des périodes d'échantillonnage de 24 heures.

Principe

Un échantillon d'air est directement prélevé à l'aide d'une pompe, la phase particulaire étant retenue sur des filtres et la phase gazeuse piégée sur des supports solides. Le filtre et la cartouche d'adsorbant sont extraits simultanément dans un extracteur de type Soxhlet. Après concentration, l'extrait est analysé par CPG/SM. Le dosage est effectué par étalonnage interne (étalons internes : 5 composés deutériés). La concentration combinée de HAP dans l'air répartis en phase gazeuse et en phase particulaire est ainsi mesurée.

Interférences

Les interférences de la méthode peuvent être dues aux impuretés contenues dans les solvants.

Les réactifs doivent être de haute pureté et le matériel en verre et les autres équipements de traitement de l'échantillon doivent être soigneusement nettoyés.

I. NF X 43-294 - Air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (juin 1995).

Domaine d'application

La méthode fournit une valeur conventionnelle de moyenne de concentration sur le temps de prélèvement. Elle peut être utilisée pour la vérification du respect des valeurs limites de moyenne d'exposition (VME) du benzo[g,h,i]pérylène recommandée par la CNAM.

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

La méthode peut être utilisée pour des concentrations atmosphériques supérieures à environ 100 ng/m³ de benzo[g,h,i]pérylène (et non 1 ng/m³ comme indiqué dans la norme ; seuil jugé trop optimiste).

Cette norme annule et remplace la norme NF X 43-265 (novembre 1990).

Principe

L'atmosphère à analyser est échantillonnée à l'aide d'une pompe selon la norme NF T43-257 au travers d'un filtre en quartz qui recueille les HAP présents. Ceux-ci sont ensuite extraits du support à l'aide d'un solvant organique. Ils sont ensuite analysés par HPLC avec détection par fluorescence ou UV, ou par chromatographie en phase gazeuse, le choix du détecteur étant laissé à l'appréciation du laboratoire. La partie analyse de cette norme est issue de la norme NF X 43-025 (octobre 1988 - Qualité de l'air - Air ambiant - Détermination des HAP - Dosage par HPLC et par CG) cette dernière restant toujours valable.

Interférences

L'échantillonnage quantitatif des HAP présents dans l'air est sujet à de nombreuses particularités :

- Il existe une répartition des termes les plus légers (bi- et tricycliques en particulier) entre les phases gazeuses et solides, modulée par leurs propriétés physico-chimiques et les conditions d'échantillonnage.
- Sur un support les HAP réagissent avec, ou sont dégradés par les rayons UV, l'ozone, les oxydes d'azote et le dioxyde de soufre. Ils sont d'autant plus susceptibles d'être perdus par sublimation qu'ils sont légers et exposés à l'influence de l'air et de la température.
- Leur répartition n'est pas uniforme sur les aérosols, ils sont condensés, ils sont surtout présents sur les particules les plus fines (70 à 98 % des particules de diamètre inférieur à 3 µm). Cette observation est en faveur d'un échantillonnage de la fraction inhalable à l'aérosol (voir norme **NF X 43-257**).

En raison des difficultés, la méthode proposée n'est pas autre chose qu'un outil commun de référence pour le prélèvement des HAP en situation d'exposition professionnelle.

J. Méthode INRS METROPOL 011 Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

Domaine d'application

La méthode fournit une valeur conventionnelle de moyenne de concentrations sur le temps de prélèvement, usuellement 8 heures. Elle peut être utilisée pour la vérification du respect des valeurs limites de moyenne d'exposition (VME) du benzo[g,h,i]pérylène recommandée par la CNAM.

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

La méthode peut être utilisée pour des concentrations atmosphériques de l'ordre de 15 ng/m³ de benzo[g,h,i]pérylène.

Principe

L'atmosphère à analyser est échantillonnée à l'aide d'une pompe travaillant à un débit de 1 à 2 L/min, pendant une durée conduisant à un volume de prélèvement de 240 à 480 L. Les HAP présents sont recueillis sur un filtre en quartz ou en fibre de verre. Ils sont extraits du support à l'aide d'un solvant organique. Ils sont ensuite analysés par HPLC avec détection par fluorescence ou UV. La partie analyse de cette norme est issue de la norme NF X 43-025 (octobre 1988 - Qualité de l'air - Air ambiant - Détermination des HAP - Dosage par HPLC et par CG) cette dernière restant toujours valable.

Principe

Outre les interférences analytiques signalées dans la description des autres méthodes, celle-ci rend l'utilisateur attentif à un biais pouvant affecter l'interprétation des résultats : la fumée de cigarette présente dans l'atmosphère à examiner en mélange avec les émanations d'activités industrielles.

K. US EPA Method TO-13A (janvier 1999) - Détermination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS).

Domaine d'application

Cette méthode spécifie les procédures de prélèvement, d'extraction et d'analyse permettant de déterminer la concentration, dans l'air ambiant, de 19 HAP, dont le benzo[g,h,i]pérylène. Elle décrit le prélèvement des phases gazeuses et particulaires de manière séparée puis leur analyse simultanée. L'utilisation de technique de prélèvement de grand volume (0,22 m³/min) est préconisée. Classiquement, le volume et la durée de prélèvement sont respectivement de 300 m³ en 24 heures.

Principe

Un échantillon d'air est directement prélevé à l'aide d'une pompe, la phase particulaire étant retenue sur un filtre et la phase gazeuse piégée sur un support solide (cartouche en mousse de polyuréthane). Le filtre et la cartouche d'adsorbant sont extraits simultanément dans un extracteur de type Soxhlet. Après re-concentration et purification sur micro-colonne de gel de silice, l'extrait est à nouveau re-concentré puis analysé par CPG/SM. Le dosage est effectué par étalonnage interne (utilisation de HAP deutériés comme étalons internes). La concentration combinée de HAP dans l'air répartis en phase gazeuse et en phase particulaire est ainsi mesurée.

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

Interférences

Les interférences susceptibles de perturber les performances de la méthode peuvent être liées aux réactifs, aux solvants ou à la verrerie et également à la matrice étudiée (co-extraction d'impuretés pouvant rendre nécessaire la purification supplémentaire de l'extrait). L'exposition des échantillons à la chaleur, à l'ozone, au dioxyde d'azote ou aux rayonnements ultraviolets, à une étape quelconque du prélèvement, du stockage et de l'analyse, peut entraîner une dégradation des HAP recherchés.

L. Méthode NIOSH 5506 - Polynuclear aromatic hydrocarbons by HPLC (janvier 1998).

Domaine d'application

La présente méthode permet de doser 17 HAP par chromatographie liquide (HPLC) dont le benzo[g,h,i]pérylène dans l'air ambiant. La limite de quantification est de 0,003 à 0,5 µg par échantillon.

Principe

Un échantillon d'air est directement prélevé à l'aide d'une pompe, la phase particulaire étant retenue sur un filtre en PTFE et la phase gazeuse piégée sur un support solide, résine XAD-2. Le filtre et la cartouche d'adsorbant sont extraits simultanément dans un extracteur de type Soxhlet à l'aide d'acétonitrile. Après concentration, l'extrait est analysé par HPLC avec détection UV. Le dosage est effectué par étalonnage externe.

Il est à noter que le rendement des étapes de prélèvement et d'extraction utilisant un filtre PTFE est supérieur à celui des mêmes étapes lorsqu'un support solide résine XAD-2 est utilisé.

Interférences

Au cours de l'échantillonnage, du stockage et du traitement, les HAP risquent de se détériorer s'ils sont exposés à la chaleur, aux UV, à l'ozone ou au peroxyde d'azote (NO₂).

Tout composé élué dans les mêmes conditions HPLC que les HAP peut interférer.

M. Méthode NIOSH 5515 (janvier 1998) - Polynuclear aromatic hydrocarbons by GC.

Domaine d'application

La présente méthode permet de doser 17 HAP, dont le benzo[g,h,i]pérylène par chromatographie en phase gazeuse (CG) dans l'air ambiant. La limite de quantification est de 0,3 à 0,5 µg par échantillon.

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

Principe

Un échantillon d'air est directement prélevé à l'aide d'une pompe, sur un support solide, constitué de charbon actif végétal. Le support est extrait à l'aide d'un solvant approprié. Après re-concentration, l'extrait est analysé par CG avec détection FID.

Interférences

Au cours de l'échantillonnage, du stockage et du traitement, les HAP risquent de se détériorer s'ils sont exposés à la chaleur, aux UV, à l'ozone ou au peroxyde d'azote (NO₂).

Tout composé élué dans les mêmes conditions CG que les HAP peut interférer.

N. XP X 43-329 (avril 1995) : Émission des sources fixes - Prélèvement et mesure d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et des goudrons à l'émission.

Domaine d'application

Cette méthode permet la détermination des HAP dont le benzo[g,h,i]pérylène émis par les sources canalisées. Elle s'applique aux effluents gazeux plus ou moins chargés en poussières et en goudrons et peut être employée pour des niveaux de concentrations supérieurs à 0,1 µg/m³.

Principe

L'échantillon d'air est prélevé de manière isocinétique (avec ou sans division de débit) ; la fraction particulaire est collectée sur un filtre et la fraction gazeuse est piégée sur un support solide. Le filtre et la cartouche d'adsorbant sont extraits simultanément dans un extracteur de type Soxhlet ou aux ultrasons. L'extrait est concentré, puis éventuellement purifié et repris dans un solvant adapté à la technique d'analyse choisie, qui peut être, soit la CLHP/fluorimétrie, soit la CPG/FID.

Interférences

Non mentionnées.

O. ISO 13877 (Mai 1999) - Qualité du sol : Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques - Méthode par chromatographie liquide haute performance.

Domaine d'application

Cette norme décrit deux méthodes de détermination quantitative des HAP contenus dans un sol selon que l'échantillon est faiblement ou fortement pollué. La gamme de concentration couverte est de l'ordre de 1 à 100 voire 1 000 mg/kg.

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

Principe

Pour les échantillons faiblement pollués, l'extraction est effectuée sur sol humide par mise en contact de celui-ci avec un solvant d'extraction polaire (ajout en deux étapes d'acétone puis d'éther de pétrole) sous agitation mécanique. Après décantation les composés polaires et l'acétone sont éliminés par lavage de l'extrait à l'eau. La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de sodium et reconcentrée, éventuellement une purification complémentaire sur phase alumine est opérée. L'éluat est concentré et l'éther de pétrole est totalement échangé avec de l'acétonitrile. Pour les échantillons fortement pollués, l'extraction est effectuée sur sol séché, avec du toluène, dans un extracteur de type soxhlet pendant 4 à 8 heures. Dans les deux cas, l'analyse et le dosage sont réalisés par CLHP/UV ou fluorimétrie. Le dosage est réalisé par étalonnage externe.

Interférences

Les performances de l'extraction peuvent être diminuées pour des sols contenant une quantité élevée de matières organiques. En fonction de la matrice, des interférences chromatographiques peuvent également apparaître. Il convient d'optimiser les conditions de séparation au cas par cas en fonction des échantillons analysés et de ne pas se fier uniquement à la qualité de la séparation obtenue pour l'analyse d'étalons.

P. NF ISO 14507 (septembre 2003) : Qualité du sol - Pré-traitement des échantillons pour la détermination des contaminants organiques.

Domaine d'application

La norme définit une méthode de pré-traitement des échantillons de sol en laboratoire avant détermination des contaminants organiques. Le pré-traitement a pour but de préparer un échantillon pour essai dans lequel la concentration de contaminant est aussi proche que possible de celle du sol d'origine.

Principe

Si aucune prescription particulière n'est apportée par les protocoles à mettre en œuvre, les échantillons sont séchés à basse température à l'aide d'azote liquide, puis concassés à l'aide d'un broyeur à fléau muni d'un tamis de 1 mm.

Interférences

Il est impossible d'obtenir des échantillons composites sans pertes sévères en produits volatils.

Les échantillons pour essai peuvent être prélevés et extraits *in situ* à condition de disposer des dispositifs adéquats. Il convient de prendre des précautions pour éviter toute contamination du liquide d'extraction. Ceci doit être contrôlé par des essais à blanc soumis aux mêmes procédures que les échantillons.

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

Q. US EPA method 8275A (décembre 1996) - Semivolatile organic compounds (PAHs and PCBs) in soils/sludges and solid wastes using thermal extraction/gas chromatography/mass spectrometry (TE/GC/MS).

Domaine d'application

Il s'agit d'une méthode de détermination quantitative rapide des HAP, dont le benzo[g,h,i]pérylène, contenus dans un sol. La limite de quantification est estimée à 1 mg/kg et la limite de détection est de l'ordre de 0,01 à 0,5 mg/kg.

Principe

La méthode consiste en une extraction thermique directe des HAP contenus dans le sol, suivie d'un piégeage cryogénique et d'une analyse par CPG/SM. Le dosage est effectué par étalonnage interne (utilisation de HAP deutériés ou marqués au ^{13}C comme étalons).

Interférences

Il convient de vérifier l'absence d'interférence dans les blancs, les échantillons, les standards et les étalons internes. L'analyse d'échantillons de haute concentration peut entraîner l'apparition de pics fantômes (contamination du système) par saturation de la colonne analytique. Dans ce cas, il est nécessaire de reconditionner la colonne analytique et d'analyser à nouveau des blancs.

6.3.2 autres méthodes

R. FD X 31-610 (novembre 1997) - Qualité du sol : Méthode de détermination semi-quantitative des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les sols - Guide de sélection et d'utilisation des kits de dosage immunoenzymatiques.

Domaine d'application

Cette norme s'applique à la détermination des 16 HAP de la liste US EPA, dont le benzo[g,h,i]pérylène, dans des échantillons de sols. Il s'agit d'une méthode de criblage rapide sur le terrain afin de positionner les échantillons relativement à un ou plusieurs seuils préétablis (par rapport au bas de gamme qui est 1 mg/kg et en général également par rapport à des concentrations de 10 et 100 mg/kg). Cette technique constitue donc un indicateur rapide de la présence éventuelle de HAP dans un sol. Les résultats obtenus sont semi-quantitatifs et doivent être par la suite confirmés ou précisés par des analyses plus fines en laboratoire.

Principe

La méthode décrit la collecte des échantillons, puis leur extraction par agitation dans une solution d'extraction (solution à base de méthanol) suivie d'une filtration et d'une dilution. La concentration en HAP dans les échantillons est ensuite évaluée par dosage

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

immunoenzymatique. Le dosage se fait en comparant la réponse obtenue pour l'échantillon à celle donnée par des étalons de HAP. Le résultat s'exprime en référence à un intervalle de concentrations défini en fonction des étalons.

Interférences

Parmi les interférences signalées figurent les acides humiques, le fer, le pH, les matières en suspension. La probabilité d'avoir de faux résultats négatifs est non négligeable car l'étape d'extraction est parfois limitante du fait d'une faible efficacité. A l'inverse, de faux résultats positifs peuvent aussi être obtenus en fonction de la plus ou moins grande spécificité des kits et de leurs affinités notamment pour des HAP substitués ou des composés aromatiques chlorés. Aucune information n'est disponible sur l'affinité de ces kits vis à vis des intermédiaires de dégradation biologique des HAP.

S. US EPA method 4035 (décembre 1996) - Soil screening for polynuclear aromatic hydrocarbons by immunoassay.

Domaine d'application

Cette norme s'applique à la détermination des 16 HAP de la liste US EPA, dont le benzo[g,h,i]pérylène, dans des échantillons de sols. Il s'agit d'une méthode de criblage rapide sur le terrain permettant de déterminer rapidement si la concentration en HAP est supérieure ou inférieure à 1 mg/kg.

Principe

La méthode décrit la collecte des échantillons, puis leur extraction et le dosage immunoenzymatique (double réaction immunologique et enzymatique) des HAP par comparaison de la réponse obtenue pour l'échantillon à celle donnée par des étalons de HAP.

Interférences

Tout composé ayant une structure chimique proche de celle des HAP (alkyl HAP, HAP halogénés, HAP substitués) est susceptible d'interférer dans la mesure. Les alkyl HAP, les composés aromatiques chlorés ainsi que d'autres composés aromatiques interagissent aussi sur les anticorps et contribuent donc à générer des faux résultats positifs. Les kits sont optimisés pour réagir avec les HAP à 3 à 4 noyaux. La sensibilité des kits vis à vis des autres HAP est assez variable.

Enfin, bien qu'elles ne soient pas détaillées ici, il est fortement conseillé de se reporter à la série des normes EN ISO 5667-n pour toutes les opérations concernant le prélèvement et la conservation des échantillons environnementaux d'eaux.

6.3.3 Tableau de synthèse

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

	Air	Eaux	Sols	Autres compartiments
Prélèvement et pré-traitement	H, I, J, K, L, M, N	A, B,	P, Q, R, S	S, Q
Extraction	H, I, J, K, L, M, N	A, B, E, F, G	P, Q, R, S	S, Q
Dosage	H, I, J, K, L, M, N	A, B, C, D, E, F, G	O, P, R, S, C, D	C, D, S, Q

7. BIBLIOGRAPHIE

ATSDR (1995) - Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S Department of Health and Human Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.

Baars A.J., Theelen R.M.C., Janssen P.J.C.M., Hesse J.M., van Apeldoorn M.E., Meijerink M.C.M., Verdam L. and Zeilmaker M.J. (2001) - Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. RIVM, Rijnsinstituut voor volksgezondheid en milieu. Report 711 701 025.

CE (1996) - Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances. European Commission. Luxembur

CE (1998) - Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998. Communauté européenne. Bruxelles, Belgique.

CE (1999). Directive 99/30/CE du Conseil du 22 avril 1999. Communauté européenne. Bruxelles, Belgique.

CE (2000). Directive 00/69/CE du Conseil du 16 novembre 2000. Communauté européenne. Bruxelles, Belgique.

CE (2004). Directive 04/107/CE du Conseil du 15 décembre 2004. Communauté européenne. Bruxelles, Belgique.

CHEMFATE (2005) - Environmental Fate Data Base: benzo[g,h,i]perylene. <http://esc.syrres.com/scripts/CHFcgi.exe>.

Coover M.P. and Sims R.C. (1987) - The effects of temperature on polycyclic aromatic hydrocarbon persistence in an unacclimated agricultural soil. *Haz Waste Haz Mat*, 4, 69-82.

De Maagd P., Ten Hulscher D., Van Den Heuvel H., Opperhuizen A. and Sijm D. (1998) - Physicochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons: aqueous solubilities, *n*-Octanol/Water partition coefficients, and Henry's law constants. *Environ Toxicol Chem*, 17, 2, 251-257.

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

Deutsch-Wenzel R.P., Brune H., Grimmer G., Dettbarn G. and Misfeld J. (1983) - Experimental studies in rat lungs on the carcinogenicity and dose-response relationships of eight frequently occurring environmental polycyclic aromatic hydrocarbons. *J Nat Cancer Inst*, **71**, 3, 539-544.

Gladen B.C., Zadorozhnaja T.D., Chislovska N., Hryhorczuk D.O., Kennicutt M.C. and Little R.E. (2000) - Polycyclic aromatic hydrocarbons in placenta. *Hum Exp Toxicol*, **19**, 11, 597-603.

Harkey G.A., Van Hoof P.L. and Landrum P.F. (1995) - Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons from a historically contaminated sediment core. *Environ Toxicol Chem*, **14**, 1551-1560.

Hoffmann D. and Wynder E.L. (1966) - Contribution to the carcinogenic action of dibenzopyrenes. *Z Krebsforsch*, **68**, 137-149.

HSDB (2001) - Benzo[ghi]perylene. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

IARC (1983) - IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans. Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical, Environmental and experimental data. Lyon, World Health Organization, pp. 195-204.

IARC (1987) - IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans. Overall evaluations of carcinogenicity: An updating of volumes 1 to 42. Lyon, World Health Organization, p 58.

Kirk P.W.W. and Lester J.N. (1991) - The fate of polycyclic aromatic hydrocarbons during sewage sludge digestion. *Environ Technol*, **12**, 13-20.

Krylov S.N., Huang X.D., Zeiler L.F. and Dixon D.G.G., B.M. (1997) - Mechanistic Quantitative Structure-Activity Relationship Model for the Photoinduced Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: I. Physical Model. *Environ Toxicol Chem*, **16**, 11, 2283-2295.

Lyman W.J., Reehl W.F. and Rosenblatt D.H. (1990) - Benzo[g,h,i]pérylène. Handbook of Chemical Property Estimation Methods. Washington, American Chemical Society, pp. 5-4, 5-10.

Meador J.P., Stein J.E., Reichert W.L. and Varanasi U. (1995) - A review of bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by marine organisms. *Rev Environ Contam Toxicol* **143**, 79-165.

Muller E. (1968) - Carcinogenic substances in water and soils. XX. Studies on the carcinogenic properties of 1,12-benzoperylene. *Arch Hyg*, **152**, 23-26.

Newsted J.L. and Giesy J.P. (1987) - Predictive Models for Photoinduced Acute Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to *Daphnia magna*, Strauss (*Cladocera*, *Crustacea*). *Environ Toxicol Chem*, **6**, 6, 445-461.

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

OMS (2000) - Air Quality Guidelines for Europe. World Health Organization. Copenhagen. 2nd Ed.

OMS (2004) - Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization. Geneva. 3rd Ed.

OMS IPCS (1998) - Environmental Health Criteria n° 202: Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety. <http://www.inchem.org/fullist.htm>.

Otte P.F., Lijzen J.P.A., Otte J.G., F.A. S. and C.W. V. (2001) - Evaluation and revision of the CSOIL parameter set. RIVM report N°711701021.

RIVM (2001) - Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. National Institute of Public Health and the Environment. 711701 025.

Srivastava V.J., Kilbane J.J., Kelley R.L., Gauger W.K., Akin c., Hayes T.D. and Linz d.G. (1989) Bioremediation of former manufactured gas plant sites. *In: Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Chelsea, MI, Eds, 49-60.*

Szczeklik A., Szczeklik J., Galuszka Z., Musial J., Kolarzyk E. and Targosz D. (1994) - Humoral immunosuppression in men exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons and related carcinogens in polluted environments. *Environ Health Perspect*, **102**, 3, 302-304

Ten Hulscher T.E.M., Van Der Velde L.E. and Bruggeman W.A. (1992) - Temperature Dependence of Henry's Law Constants for Selected Chlorobenzenes, Polychlorinated - Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ Toxicol Chem*, **11**, 1595-1603.

TPHCWG (1997a) - Selection of representative TPH fractions based on fate and transport considerations. Total Petroleum Hydrocarbons Criteria Working Group, Toxicology Technical Action Group. Amherst, MA (USA). TPHCWG series volume 3.

TPHCWG (1997b) - Development of fraction specific reference dose (RfDs) and reference concentrations (RfCs) for total petroleum hydrocarbons. Total Petroleum Hydrocarbons Criteria Working Group, Toxicology Technical Action Group. Amherst, MA (USA). TPHCWG series volume 4.

US EPA (1991) - Drinking water criteria document for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Environmental criteria and assessment office, Office of health and environmental assessment, US EPA. Cincinnati, OH. ECAO-CIN-D010.

US EPA (IRIS) (1990) - Benzo[g,h,i]perylene - Carcinogenicity Assessment for Lifetime Exposure. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.

Van Duuren B.L., Katz C. and Goldschmidt B.M. (1973) - Cocarcinogenic agents in tobacco carcinogenesis. *J Natl Cancer Inst*, **51**, 2, 703-705.

BENZO[g,h,i]PÉRYLÈNE

Van Duuren B.L., Sivak A., Goldschmidt B.M., Katz C. and Melchionne S. (1970) - Initiating activity of aromatic hydrocarbons in two-stage carcinogenesis. *J Natl Cancer Inst*, **44**, 5, 1167-1173.

Veerkamp W. and Berge T. (1994) - The Concepts of HESP. Reference Manual. Human Exposure to Soil Pollutants. The Hague, Shell International Petroleum Maatschappij,. 2-10 A.Ed

Verschueren K. (1996) - Benzo[ghi]perylene - Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, New York, Van Nostrand Reinhold Co. 3rd Ed, vol 1, pp. 291-292.

Weaver N.K. and Gibson R.L. (1979) - The U.S. oil shale industry: a health perspective. *Am Ind Hyg Assoc J*, **40**, 6, 460-467.

Wild S.R., Berrow M.L. and Jones K.C. (1990) - The fate and long-term persistence of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils amended with sewage sludges. Contaminated Soil' 90. The Netherlands, Kluwer Acad Publ, 457-462.

Wild S.R. and Jones K.C. (1993) - Biological and abiotic losses of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) from soils freshly amended with sewage sludge. *Environ Toxicol Chem*, **12**, 5-12.