

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

)Dernière mise à jour : 07/02/05

RESPONSABLE DU PROGRAMME

A. PICHARD : annick.pichard@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPE A LA REDACTION

B. DOORNAERT - C. HULOT - S. JOACHIM - G. LACROIX - J.P. LEFEVRE -
L. MALLERET - S.TISSOT

DOCUMENTATION

C. GILLET

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

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

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	8
2.3 Persistance	8
2.3.1 Dégradation abiotique	8
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	11
3.2 Toxicologie aiguë	11
3.3 Toxicologie chronique	12
3.3.1 Effets systémiques	12
3.3.2 Effets cancérigènes	13

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement	15
3.4 Valeurs toxicologiques de référence	15
3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS	15
3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA	15
4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES	16
4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë	16
4.1.1 Organismes aquatiques	16
4.1.2 Organismes terrestres	18
4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique	18
4.2.1 Organismes aquatiques	18
4.2.2 Organismes terrestres	19
5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES	19
5.1 Classification - Milieu de travail	19
5.2 Nomenclature Installations classées (IC)	19
5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France	20
5.4 Valeurs utilisées pour la population générale	20
5.4.1 Qualité des eaux de consommation	20
5.4.2 Qualité de l'air	20
5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques	20
5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC).	21
Propositions de l'INERIS	21
5.5.1 Compartiment aquatique	21
5.5.2 Compartiment sédimentaire	21
5.5.3 Compartiment terrestre	22
6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT	22
6.1 Familles de substances	22
6.2 Principes généraux	22
6.2.1 Eau	22
6.2.2 Air	24

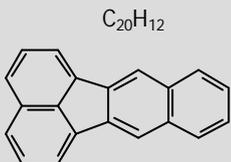
BENZO[k]FLUORANTHÈNE

6.2.3 Sols	25
6.3 Principales méthodes	26
6.3.1 Présentation des méthodes	26
6.3.2 Tableau de synthèse	35
7. BIBLIOGRAPHIE	36

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

1. GÉNÉRALITÉS

1.1 Identification/caractérisation

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
BENZO[k]FLUORANTHÈNE  $C_{20}H_{12}$	207-08-9	205-916-6	8,9-benzofluoranthène 8,9-benzfluoranthène 11-12-benzofluoranthène dibenzo[b,j,k]fluorène 2,3,1,8-binaphtylène B[k]F	solide cristallisé sous forme d'aiguilles

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

1.2 Principes de production

Le benzo[k]fluoranthène est produit lors de la combustion incomplète d'hydrocarbures ou de charbon.

1.3 Utilisations

Il n'existe pas d'utilisation connue du benzo[k]fluoranthène autre que en recherche.

1.4 Principales sources d'exposition

Le benzo[k]fluoranthène est présent dans les combustibles fossiles.

Lors de combustions incomplètes, il est rejeté dans l'atmosphère où il est essentiellement présent sous forme particulaire du fait de sa tension de vapeur extrêmement faible. On le trouve également dans la fumée de cigarette, dans les gaz d'échappement d'automobiles, dans les émissions provenant de la combustion de charbons ou d'huiles, dans les huiles moteur et le goudron de charbon. Il peut être libéré dans l'hydrosphère lors du lessivage par la pluie de stocks de charbon.

L'OMS IPCS (1998) évaluait d'une part à 100 kg par an, la quantité de B[k]F libéré par la cokéfaction du charbon en Hollande et en Allemagne de l'ouest en 1988, et indiquait d'autre part des concentrations de $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et pouvant atteindre $0,4 \mu\text{g}/\text{L}$ respectivement dans les émissions gazeuses et dans les eaux usées (après traitement) de raffineries de pétrole.

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

Concentrations ubiquitaires

Milieu	Concentration
Air	0,1 à 1 ng/m ³ ⁽¹⁾
Eau	
-eaux de rivières	? 50 ng/L ⁽²⁾
-eaux de pluie	? 200 ng/L ⁽³⁾
-eaux souterraines	? 10 ng/L ⁽⁴⁾
Sol	? 50 ?g/kg ⁽⁵⁾
Sédiments	⁽⁶⁾

(1) Valeur variable suivant les saisons (plus élevée l'hiver que l'été dans un rapport de 5 à 10) estimée sur la base de données européennes citées par ATSDR (1995) ; HSDB (2001) et OMS IPCS (1998).

(2) Valeur estimée sur la base de données relatives à des rivières allemandes fournies par OMS IPCS (1998) ; HSDB (2001) ; Verschueren (2001).

(3) HSDB (2001) ; OMS IPCS (1998).

(4) Valeur estimée sur la base de données fournies par HSDB (2001) et Verschueren (2001).

(5) Valeur estimée sur la base de données fournies par ATSDR (1995) ; HSDB (2001) et OMS IPCS (1998).

(6) Les données disponibles sont trop dispersées (10 ?g/kg à 10 000 ?g/kg) pour permettre une évaluation correcte.

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 = 10,49 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,095 ppm		
Seuil olfactif (ppm)	Non disponible		
Masse molaire (g/mol)	252,3		ATSDR (1995), HSDB (2001), OMS IPCS (1998)
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)	480		ATSDR (1995), HSDB (2001), OMS IPCS (1998), Verschueren (2001)
Pression de vapeur (Pa)		1,3.10 ⁻⁸ - 0,7.10 ⁻⁴ ⁽¹⁾	HSDB (2001), OMS IPCS (1998), Verschueren (2001)

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

Densité -vapeur (par rapport à l'air)	8,7		
-solide	non disponible		
Tension superficielle (N/m)	Non concerné		
Viscosité dynamique (Pa.s)	Non concerné		
Solubilité (mg/L) dans l'eau	$7,6 \cdot 10^{-4}$ à 25 °C		ATSDR (1995), HSDB (2001), OMS IPCS (1998)
Log Kow	6,84 ⁽³⁾	6,11 - 6,84	HSDB (2001), OMS IPCS (1998), Verschueren (2001), De Maagd <i>et al.</i> (1998), Ryan <i>et al.</i> (1988), EPRI (1988), CHEMFATE (2002)
Koc (L/kg)	$7,9 \cdot 10^{+5}$		HSDB (2001)
Coefficient de partage sol-eau : Kd (L/kg)	⁽²⁾		
Coefficient de partage sédiments-eau : Kd (L/kg)	⁽²⁾		
Coefficient de partage Matière en Suspension-eau : Kd (L/kg)	⁽²⁾		
Constante de Henry (Pa.m ³ /mol)	0,044 à 20° C 0,069 à 25° C ⁽⁴⁾	0,059 - 0,080 à 25° C	OMS IPCS (1998), Ten Hulscher <i>et al.</i> (1992) HSDB (2001), US EPA (1996)
Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² /s)	$3,33 \cdot 10^{-2}$ ⁽³⁾	$4,40 \cdot 10^{-2}$ - $2,26 \cdot 10^{-2}$ à 25 °C	EPRI (1988), US EPA (1996)
Coefficient de diffusion dans l'eau	$5,13 \cdot 10^{-6}$ ⁽³⁾	$5,56 \cdot 10^{-6}$ - $4,70 \cdot 10^{-6}$ à 25 °C	EPRI (1988), US EPA (1996)

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

(cm ² /s)			
Coefficient de diffusion à travers le PEHD (m²/j)	2.10 ⁻⁷		Veerkamp et Ten Berge (1994)
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse (cm/h)	Non disponible		

Choix des valeurs :

- (1) Les valeurs disponibles sont très dispersées.
- (2) A 20 °C: 1,3.10⁸ Pa (OMS IPCS, 1998) indique ,et 0,7.10⁻⁴ Pa (Verschueren, 2001).
- (3) A 25 °C: 1,3.10⁷ Pa (HSDB, 2001).
- (4) La valeur pourra être calculée à partir de l'expression suivante : $K_d = foc \times K_{oc}$ (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 foc 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 foc_sol, de 0,05 pour foc_sed, de 0,1 pour foc_mes.
- (5) Valeur la plus fréquemment citée
- (6) Moyenne arithmétique des 2 valeurs

2.2 Comportement

2.2.1 Dans l'eau

Le benzo[k]fluoranthène s'adsorbe facilement sur la matière en suspension et sur les sédiments.

Il se volatilise très faiblement à partir des eaux de surface.

2.2.2 Dans les sols

La mobilité du benzo[k]fluoranthène dans les sols est très modérée.

La volatilisation du benzo[k]fluoranthène à partir de sols humides ou secs n'est pas un processus significatif.

2.2.3 Dans l'air

Compte tenu de ses caractéristiques physico-chimiques, il est présent uniquement dans la phase particulaire dans l'atmosphère.

2.3 Persistance

2.3.1 Dégradation abiotique

L'hydrolyse est faible en raison de l'absence de radicaux hydroxyles.

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

2.3.2 Biodégradation

Eaux de surface

Le benzo[k]fluoranthène ne se dégrade pas facilement dans les eaux de surface : des demi-vies allant de 5 à 12 ans ont été mesurées (Howard *et al.*, 1991).

Sol

Le benzo[k]fluoranthène ne se dégrade pas facilement dans les sols : des demi-vies allant de 3 à 6 ans ont été mesurées (Howard *et al.*, 1991).

Les facteurs telles que la température, le type de sol, et la présence d'autres contaminants conditionnent le taux de dégradation (Environnement Canada, 1994).

Sédiments

Aucune information n'est disponible mais on peut supposer que la dégradation est lente.

Eaux souterraines

La présence de solvants organiques mobiles dans les sols peut être à l'origine de la contamination des eaux souterraines par des phénomènes de lixiviation.

Dans ces eaux considérées comme anoxiques des temps de demi-vie de 10 à 23 ans ont été estimés (Howard *et al.*, 1991).

2.4 Bio-accumulation et métabolisme

2.4.1 Organismes aquatiques

Organismes benthiques

Dans les sédiments, le taux d'accumulation du benzo[k]fluoranthène dans les organismes benthiques dépend de plusieurs facteurs dont :

- ✍ les propriétés physico-chimiques de la substance,
- ✍ le temps d'exposition,
- ✍ la nature du sédiment,
- ✍ les taux d'absorption et de désorption par les organismes (varient d'un individu à un autre),
- ✍ le comportement de l'organisme durant la période d'exposition (alimentation, évitement, reproduction).

De plus, la disponibilité des HAP vis à vis des organismes benthiques détritivores est très inférieure à celle d'autres substances possédant des propriétés physico-chimiques similaires (Landrum et Faust, 1991 ; Tracey et Hansen, 1996). La séquestration des HAP dans la matière

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

organique sédimentaire serait à l'origine de cette faible biodisponibilité (Kraaij *et al.*, 2001 ; Van Hoof *et al.*, 2001).

Les résultats des essais disponibles dans la littérature correspondent à une exposition des organismes benthiques à un mélange de HAP. Aucune conclusion ne peut donc être tirée sur la biodisponibilité et l'accumulation du benzo[k]fluoranthène seul.

Microcrustacés

Le taux d'accumulation du benzo[k]fluoranthène a été étudié chez la daphnie. Au bout de 24 heures, l'équilibre entre les concentrations dans l'eau et les organismes a été atteint.

Un BCF (24 h) de 13 225 a ainsi pu être calculé (Newsted et Giesy, 1987).

Poissons

Le facteur de bioconcentration peut être estimé pour les poissons par le coefficient de partage eau-octanol (CE, 1996). Étant donné que cette méthode de calcul ne prend pas en compte les éventuels phénomènes de biotransformation, chez certaines espèces, le facteur de bioconcentration sera surestimé.

Ainsi, le BCF_{poisson} se situe entre 31 000 et 35 000, indiquant qu'il existe un risque de bioaccumulation.

2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux

Aucun résultat d'essai valide permettant de dériver des facteurs de bioconcentration dans les végétaux n'a pu être trouvé dans la littérature.

3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES

L'ensemble des informations citées ci-dessous provient de diverses monographies publiées par des organismes reconnus pour la qualité scientifique de leurs documents (ATSDR, 1995 ; IARC, 1983, 1987 ; US EPA (IRIS) 1994). Les références bibliographiques aux auteurs sont citées pour permettre un accès direct à l'information scientifique mais n'ont généralement pas fait l'objet d'un nouvel examen critique par les rédacteurs de la fiche.

Très peu de données toxicologiques sont disponibles pour le benzo[k]fluoranthène.

Nous invitons le lecteur à lire le rapport INERIS(Doornaert et Pichard, 2003) 'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) : évaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérigènes : Approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique - FET) et approche par mélange ; évaluation de la relation dose-réponse pour des effets non cancérigènes : Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR)'. Ce rapport est disponible sur le

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

site Internet de l'INERIS (<http://www.ineris.fr>) et sur le portail substances chimiques (<http://chimie.ineris.fr>).

3.1 Devenir dans l'organisme

Études chez l'homme

Il n'existe aucune étude sur le devenir dans l'organisme du benzo[k]fluoranthène chez l'homme.

Études chez l'animal

Chez l'animal, très peu d'informations concernant le devenir du benzo[k]fluoranthène sont disponibles.

Une étude *in vitro* réalisée sur des préparations de foies de rats a montré que les métabolites majeurs du benzo[k]fluoranthène étaient le 8,9-dihydro-8,9-dihydroxybenzo[k]fluoranthène, le 2,3-quinone, le 3-hydroxybenzo[k]fluoranthène, le 8-hydroxybenzo[k]fluoranthène et le 9-hydroxybenzo[k]fluoranthène (Weyand *et al.*, 1988).

3.2 Toxicologie aiguë

Études chez l'homme

Chez l'homme, aucune donnée ne porte sur les effets défavorables induits par une exposition aiguë au benzo[k]fluoranthène. Par contre, une étude *in vitro* réalisée sur des cellules hépatiques humaines (lignée Heps) et sur des cellules de carcinomes pulmonaires en lignées (NCI-H322) (Ueng *et al.*, 2000) a permis de montrer que les HAP présents sur les particules émises par les cyclomoteurs pouvaient augmenter l'activité enzymatique des 2 types cellulaires. Une chromatographie en phase gazeuse et une analyse en spectrométrie de masse a permis de mettre en évidence que ces particules contenaient du benz[a]pyrène, du benzo[a]anthracène, du benzo[b]fluoranthène, du benzo[k]fluoranthène, du benzo[g,h,i]pérylène, du chrysène et de l'indéno[1,2,3-c,d]pyrène. L'exposition des deux types cellulaires à 100 µg/mL de particules émises par les cyclomoteurs pendant 24 h induit, quel que soit le type cellulaire utilisé, une augmentation de l'activité de la monooxygénase ainsi qu'une augmentation des activités microsomiales induite par l'augmentation de l'ARNm du cytochrome P-450 1A1 et de la protéine P-450 1A1.

Études chez l'animal

Chez l'animal, une étude a permis d'évaluer l'effet létal de certains HAP sur les embryons de poulets (Brunstrom *et al.*, 1991). Un test de 72 h fut réalisé. Du benzo[k]fluoranthène, du dibenzo[a,h]anthracène, du benzo[a]anthracène, du benzo[b]naphthol[2,3-d]thiophène et d'autres HAP furent injectés en présence d'huile d'arachide à l'intérieur du sac vitellin des œufs (air sacs of eggs) préalablement incubés pendant 7 jours. La DL₅₀ fut calculée pour les 4 HAP les plus toxiques (benzo[k]fluoranthène, dibenzo[a,h]anthracène, benzo[a]anthracène,

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

benzo[b]naphthol[2,3-d]thiophène) et la DL₅₀ mesurée pour le benzo[k]fluoranthène est de 14 µg (56 nmol/kg.œuf). Dans ce cas, le benzo[k]fluoranthène se révèle 3 à 6 fois plus toxique que les 3 autres HAP étudiés.

3.3 Toxicologie chronique

3.3.1 Effets systémiques

Études chez l'homme

Aucune étude épidémiologique ne concerne l'effet spécifique du benzo[k]fluoranthène.

Études chez l'animal

Seules des données cancérigènes sont disponibles (voir chapitre 3.3.2).

Toutefois, afin de comprendre quel type de HAP pouvait induire une immunosuppression chez des salariés exposés par voie respiratoire à un mélange de HAP, des études furent réalisées sur des souris femelles B6C3F1 (Harper *et al.*, 1996). Ces souris ont été exposées par voie respiratoire à 2 types d'allergènes, à du trinitrophényl lipopolysaccharide (THP-LPS) ou à des globules rouges de moutons liés à du trinitrophényl-haptène (SRBCs). Ces souris furent ensuite exposées à un mélange d'HAP, à un mélange d'HAP à 2 cycles (indan, naphthalène, 1-méthyl-naphthalène et le 2-méthyl-naphthalène), à un mélange d'HAP 3 cycles (acénaphthylène, acénaphthène, dibenzofurane, fluorène, phénanthrène et anthracène) ou à un mélange d'HAP à 4 cycles ou plus (pyrène, fluoranthène, benz[a]anthracène, chrysène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène et benzo[a]pyrène). Une diminution des PFC (Splenic plaque-forming cell) est observée en réponse aux SRBC ou au TNP-LPS quel que soit le type de mélange auquel furent exposées les souris. En réponse au SRBCs, les ED₅₀ mesurés pour la diminution des PFC sont respectivement pour les quatre types de mélanges de HAP de 86, 354, 145 et de 23 mg/kg. En réponse au TNP-LPS, les ED₅₀ sont respectivement de 163, 439, 637 et de 31 mg/kg. Une diminution des IgM anti TNP dans le sérum fut également constatée. Pour ce paramètre et en réponse au SRBCs, les ED₅₀ pour les quatre types de mélanges de HAP sont respectivement de 144, 231, 42 et 27 unité. En réponse au TNP-LPS, les ED₅₀ sont respectivement de 161, 406, 312 et 69 unité. L'ensemble de ces résultats permet de mettre en évidence que la réponse immunotoxique observée en présence d'un mélange de HAP est surtout due à l'effet induit par les HAP à 4 cycles ou plus.

Effets systémiques

Substance Chimique	Voies d'exposition	Taux d'absorption		Organe cible	
		Homme	Animal	Principal	Secondaire
	Inhalation	ND*	ND*	Système immunitaire	ND*

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

Ingestion	ND*	ND*	ND*	ND*
Cutanée	ND*	ND*	ND*	ND*

3.3.2 Effets cancérigènes

- Classification

L'Union Européenne

Catégorie2 : substance devant être assimilée à une substance cancérigène pour l'homme (24^{ième} ATP, 1998).

CIRC - IARC

Groupe 2B : L'agent pourrait être cancérigène pour l'homme (IARC, 1987).

US EPA (IRIS)

Classe B2 : substance probablement cancérigène pour l'homme (US EPA (IRIS), 1994).

- Études principales

Études chez l'homme

Chez l'homme aucune étude n'est disponible concernant l'effet cancérigène spécifique du benzo[k]fluoranthène. Toutefois, l'homme est exposé au benzo[k]fluoranthène par la fumée de cigarette, la nourriture et l'eau contaminé. De nombreuses études ont montré que les fumeurs développaient plus facilement des cancers du poumons que les non fumeurs (Maclure et MacMahon, 1980 ; Wynder et Hoffmann, 1967).

Études chez l'animal

Plusieurs expériences de cancérogenèse ont été réalisées chez les souris après exposition cutanée au benzo[k]fluoranthène. Dans l'étude de Wynder et Hoffmann, (1959) cinq groupes de 20 souris Swiss femelles dont l'âge et le poids n'ont pas été spécifiés ont reçu trois applications de benzo[k]fluoranthène (0,1 ou 0,5 % par application) par semaine pendant la durée de leur vie. Le benzo[k]fluoranthène hautement purifié était appliqué en présence d'acétone (véhicule). Un groupe contrôle positif pour l'effet cancérigène (benzo[a]pyrène) a été réalisé. Dans ce groupe, les concentrations de 0,01, 0,05 ou 0,5 % de benzo[a]pyrène dans de l'acétone ont été administrées par voie cutanée sur le dos des souris.

A la fin du treizième mois, les souris vivantes (8/20 pour les souris traitées à 0,1 % de benzo[k]fluoranthène et 3/20 pour les souris traitées à 0,5 % de benzo[k]fluoranthène) ont été tuées. Des papillomes cutanés se sont développés chez 2 souris sur les 20 traitées avec 0,5 % de benzo[k]fluoranthène. Par contre, aucune tumeur cutanée n'est apparue chez les souris traitées avec la dose la plus faible de benzo[k]fluoranthène (0,1 %). Dans le groupe

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

contrôle positif, les pourcentages de papillomes et de carcinomes retrouvés chez les souris sont respectivement de 75 à 85 % et de 75 à 95 %.

Une étude un peu plus récente de Habs *et al.*, (1980) n'a pas permis de mettre en évidence de corrélation entre une augmentation de l'incidence des tumeurs cutanées et l'exposition au benzo[k]fluoranthène. Sept groupes de 40 souris femelles NMRI âgées de 10 semaines ont été exposées par voie cutanée, 2 fois par semaine pendant le reste de leur vie. Ces souris ont été exposées à 0,02 mL d'acétone (contrôle véhicule), à 3,4 à 5,6 ou à 9,2 µg de benzo[k]fluoranthène (pureté ? 95 %) présent dans 0,02 mL d'acétone et à 1,7 à 2,8 ou à 4,6 µg de benzo[a]pyrène présent également dans 0,02 mL d'acétone (contrôle positif). Après un an de traitement, le taux de mortalité est de 8 % pour le groupe contrôle véhicule, de 2 à 10 % pour le groupe traité avec du benzo[k]fluoranthène et de 12 à 20 % pour le groupe contrôle positif (benzo[a]pyrène). Deux ans après le traitement les taux de mortalité sont respectivement de 70 %, 75 à 85 % et de 80 à 100 %. Aucune tumeur locale n'a été observée chez les souris témoins (acétone) ni chez les souris traitées avec du benzo[k]fluoranthène à l'exception d'une souris qui présentait une tumeur (type non spécifié) à la dose la plus faible de benzo[k]fluoranthène testée.

Une étude d'initiation/promotion a été réalisée chez 5 groupes de 20 souris femelles Cr1 :CD-1(ICR)BR outred albinos âgées de 50 à 55 jours. Une fois tous les 2 jours pendant 20 jours, 0,1 mL d'acétone, 3 µg de benzo[a]pyrène présent dans 0,1 mL d'acétone, 3, 10 ou 100 µg de benzo[k]fluoranthène présent également dans 0,1 mL d'acétone ont été appliqués sur la peau des souris. Dix jours après cette application, toutes les souris ont reçu une application de 2,5 µg d'un promoteur, le 12-0-tétradecanoylphorbol acétate (TPA) présent dans 0,1 mL d'acétone. Cette dernière application fut réalisée 3 fois par semaine pendant 20 semaines. A la fin du traitement, toutes les souris vivantes sont tuées et le pourcentage d'animaux présentant des tumeurs cutanées (majoritairement des papillomes à cellules squameuses et quelques kératoacanthomas) a été calculé. Ce pourcentage est de 0 pour le groupe contrôle véhicule, de 85 pour le groupe contrôle positif et de 5, 25 et 75 pour les doses croissantes de benzo[k]fluoranthène. Pour ces mêmes groupes, le nombre de tumeurs par souris est respectivement de 0, 4,9, 0,1, 0,4 et de 4,8. Aucun autre type de tumeur n'a été constaté chez les souris traitées à l'exception d'un carcinome de l'endomètre de l'utérus pour la dose la plus élevée de benzo[k]fluoranthène (LaVoie *et al.*, 1982).

Caractère génotoxique :

Le benzo[k]fluoranthène n'est pas classé par l'Union Européenne. Par contre une étude *in vitro* a montré que le benzo[k]fluoranthène pouvait induire chez *S. typhimurim* des mutations en présence d'activateur (Amin *et al.*, 1985 ; Weyand *et al.*, 1988). Aucune transformation n'a été constatée sur les cellules de poumons de Hamster syriens avec ou sans activation (Emura *et al.*, 1980).

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement

Aucune donnée concernant l'effet du benzo[k]fluoranthène sur la reproduction et le développement n'est disponible aussi bien chez l'homme que chez l'animal et ceci quelle que soit la voie d'exposition.

3.4 Valeurs toxicologiques de référence

Une Valeur Toxicologique de Référence (VTR) est un indice qui est établi à partir de la 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.

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 déterminées.

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non déterminées.

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

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Non déterminées.

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Valeur de référence	Année de révision
Benzo[k]fluoranthène	RIVM	Orale	$CR_{oral} = 5.10^{-3} \text{ mg/kg/j}$	2001
	OEHHA	Inhalation	$ERU_i = 1,1.10^{-4} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$	2002
	OEHHA	Orale	$ERU_o = 1,2 (\text{mg}/\text{kg}/\text{j})^{-1}$	2002

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

Le RIVM propose un CR_{oral} de $5.10^{-3} \text{ mg/kg/jour}$ pour une exposition par voie orale (Baars *et al.*, 2001).

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

Cette concentration correspond à un excès de risque cancérigène de $1:10^4$ pour une exposition continue durant toute la vie. Elle est issue des données d'une étude expérimentale par gavage au benzo[a]pyrène chez le rat (0, 3, 10 et 30 mg/kg/j durant 2 ans, 5j/sem) (Kroese *et al.*, 1999). Une augmentation dose-dépendante de l'incidence de tumeurs a été observée dans de nombreux organes et tissus, notamment le foie et l'estomac et également l'œsophage, la peau, la glande mammaire, le canal auditif, la cavité orale, l'intestin grêle et les reins. Les auteurs ont conclu à un excès de risque cancérigène de $1:10^4$ pour une exposition vie entière à $0,5 \mu\text{g}$ benzo[a]pyrène/kg/j. Le RIVM considère une valeur de 0,1 pour le potentiel cancérigène relatif du benzo[k]fluoranthène par rapport au B[a]P. Le CR_{oral} pour cette substance est donc de $5 \cdot 10^{-3}$ mg/kg/j.

Selon le RIVM, la fiabilité de cette valeur est élevée.

L'OEHHA propose un ERU_i de $1,1 \cdot 10^{-4} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ pour une exposition par inhalation et un ERU_o de $1,2 (\text{mg}/\text{kg}/\text{j})^{-1}$ pour une exposition par voie orale (2002).

Ces valeurs dérivent des excès de risques unitaires du benzo[a]pyrène, qui sont de $1,1 \cdot 10^{-3} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ pour la voie respiratoire et de $12 (\text{mg}/\text{kg}/\text{j})^{-1}$ par voie orale (voir fiche du B[a]P), sachant que le benzo[k]fluoranthène a été affecté d'un facteur d'équivalence de 0,1.

4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES

L'objectif de ce document 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 aigus ne sont pas fournis. Lorsque l'écotoxicité chronique n'est pas suffisamment connue, les résultats d'écotoxicité aigus sont présentés et peuvent servir de base pour l'extrapolation des effets à long terme.

4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë

Les compartiments cibles du benzo[k]fluoranthène sont les sédiments et les sols (voir partie 2.2). Une attention particulière devra donc être apportée à ces deux compartiments lors d'une évaluation des risques.

4.1.1 Organismes aquatiques

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

Organismes pélagiques

Organisme	Espèce	Critère d'effet	Valeur (µg/L)	Référence
Micro-crustacés	<i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ (48 h)	> 1,1	Vindimian <i>et al.</i> , 2000

Micro-crustacés

L'essai sur *Daphnia magna* a été effectué en utilisant un système statique avec un suivi analytique des concentrations dans le milieu d'essai. La CE₅₀ est supérieure au seuil de solubilité de la substance dans le milieu d'essai soit 1,1 µg/L.

Organismes benthiques

Organisme	Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg/kg)	Référence
Organismes	<i>Chironomus riparus</i>	CL ₅₀ (48 h)	> 300	Verrhiest <i>et al.</i> , 2001
benthiques	<i>Hyalella azteca</i>	CL ₅₀ (14 j)	> 300	

Les deux essais ont été effectués sur sédiment artificiel avec des concentrations en benzo[k]fluoranthène allant de 0 à 300 mg/kg. Les concentrations ont été mesurées au début et à la fin des essais. Les résultats sont basés sur les concentrations nominales car aucune perte de substance n'a eu lieu durant l'essai. La concentration induisant un taux de mortalité de 50 % des populations est supérieure à la plus forte concentration testée. Il faut tout de même noter que 45 % de mortalité sont observés pour la population de *Chironomus riparus* au bout de 48 h. Aucune indication n'est donnée pour *Hyalella azteca*.

Remarque :

La toxicité des HAP envers les organismes aquatiques (pélagiques et benthiques) peut être accrue en présence de rayonnement UV et plus particulièrement les UV-A (Landrum *et al.*, 1987; Krylov *et al.*, 1997, Newsted et Giespy, 1987 ; US EPA, 1993 ; Hatch et Burton, 1999; Ankley *et al.*, 1994, Sinha et Chignell, 1983).

Deux types de réactions photochimiques peuvent expliquer l'apparition de ce phénomène

☞ Mécanisme « externe »

La structure des molécules de HAP présents dans le milieu aqueux peut être modifiée sous l'influence de rayonnement UV et en présence d'oxygène. Ces formes modifiées, une fois accumulées dans les organismes provoquent des destructions cellulaires.

☞ Mécanisme « interne »

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

Sous l'influence de rayonnement UV, un transfert d'énergie a lieu entre les HAP et la molécule d'oxygène provoquant la formation d'espèces réactives de l'oxygène. Ces formes réactives de l'oxygène sont à l'origine de la destruction des membranes biologiques. La toxicité induite par la lumière serait régie par un mécanisme « interne » avec en premier lieu une accumulation de HAP dans les tissus puis une formation d'espèces réactives après une exposition aux UV.

Ces deux mécanismes agissent de manière simultanée.

Quelques facteurs régissant l'apparition et l'amplitude de cette toxicité sont :

- ✗ la quantité et la nature des HAP,
- ✗ l'intensité et la durée du rayonnement UV,
- ✗ la nature des espèces présentes,
- ✗ la nature du milieu considérée.

Aucune donnée expérimentale n'existe sur la phototoxicité du benzo[k]fluoranthène. Cependant, des modèles de type QSAR basés sur les propriétés toxiques, photo et physico-chimiques des HAP, montrent que le benzo[k]fluoranthène pourrait être toxique en présence de rayonnement UV (Newsted et Giesy, 1987, Mekenyan *et al.*, 1994). Il faut tout de même noter que ces modèles intègrent seulement les réactions photochimiques du mécanisme « interne ».

4.1.2 Organismes terrestres

Aucune information n'est disponible.

4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique

4.2.1 Organismes aquatiques

Organismes pélagiques

	Espèce	Critère d'effet	Valeur (µg/L)	Référence
Algues	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	CE ₁₀ (72 h)	> 1	Vindimian <i>et al.</i> , 2000
Micro-crustacés	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	CE ₁₀ (7 j)	> 1,1	
Poissons	<i>Brachydanio rerio</i>	NOEC (6 semaines)	0,36	Hooftman et Evers de Ruiter, 1992

Algues

L'essai sur *Pseudokirchneriella subcapitata* a été effectué en utilisant un système statique. Les résultats sont basés sur des concentrations mesurées en tenant compte de leur

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

décroissance au cours du temps dans le milieu d'essai. La CE_{10} est supérieure au seuil de solubilité de la substance dans le milieu d'essai.

Micro-crustacés

L'essai sur *Ceriodaphnia dubia* a été effectué en utilisant un système semi-statique. Les résultats sont basés sur des concentrations mesurées. La CE_{10} est supérieure au seuil de solubilité de la substance dans le milieu d'essai.

Poissons

L'essai sur *Brachydanio rerio* a été effectué en utilisant un système semi-statique avec un contrôle analytique des concentrations. Deux NOEC ont été dérivées : une qui utilise comme critère la mortalité des jeunes et l'autre la croissance. La moyenne géométrique de ces deux NOEC a été effectuée.

Organismes benthiques

Aucune information n'est disponible.

4.2.2 Organismes terrestres

Aucune information n'est disponible.

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.

Classification : Carc. Cat. 2; R45, N; R50-53

Phrases de risque : R 45 - 50/53

Conseil de prudence : S 53 - 45 - 60 - 61

Indication(s) de danger : T, N

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. Cette liste est donnée à titre indicatif.

Rubriques : 1171 - 1172.

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France

Notes documentaires INRS ND 2098-174-99 "Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France" et ND 2154-184-01 "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 six substances suivantes : 1 µg/l

Fluoranthène - Benzo[3,4]fluoranthène - Benzo[11,12]fluoranthène - Benzo[3,4]pyrène - Benzo[1,12]pérylène - Indéno[1,2,3-cd]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 hydrocarbures aromatiques polycycliques : 0,1 µg/L

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

Non concerné.

5.4.2 Qualité de l'air

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

L'OMS a établi un Excès de risque unitaire par inhalation (ERU_i) pour un mélange de HAP. Cet ERU_i correspond à la probabilité de développer un cancer du poumon après une exposition vie entière à un mélange de HAP. Les effets induits sont attribués au seul benzo[a]pyrène retenu alors comme indicateur. L'ERU_i établi par l'OMS est de $8,7 \cdot 10^{-2}$ par µg de benzo[a]pyrène par m³.

5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques

Milieux Biologiques	Valeurs de référence
Sang	ND
Urine	ND
Cheveux	ND
Placenta	ND

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

ND : non déterminées.

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

Les compartiments cibles du benzo[k]fluoranthène sont les sédiments et les sols (voir partie 2.2). Une attention particulière devra donc être apportée à ces deux compartiments lors d'une évaluation des risques.

5.5.1 Compartiment aquatique

Des résultats long terme sur algues, daphnie, et poissons sont disponibles. La Commission Européenne (1996) propose d'appliquer un facteur d'extrapolation de 10 sur la NOEC de l'espèce la plus sensible.

La NOEC de l'essai poisson sera utilisée.

D'où :

$$PNEC_{EAU} = 0,36/10 = 0,036 \mu\text{g/L}$$

NB : Ce calcul ne tient pas compte de l'éventuel phénomène d'induction de la toxicité par les rayonnements UV.

5.5.2 Compartiment sédimentaire

La $PNEC_{SED}$ sera estimée par le calcul suivant :

$$PNEC_{SED} (\mu\text{g/kg poids humide}) = (K_{SED-EAU}/RHO_{SED}) \cdot PNEC_{EAU} \cdot 1\ 000$$

$PNEC_{EAU}$ = concentration prévue sans effet pour le compartiment aquatique (**valeur calculée 0,036 $\mu\text{g/L}$**)

RHO_{SED} = densité des matières en suspension (humides) (valeur par défaut : 1 300 kg/m^3)

$K_{SED-EAU}$ = coefficient de partage entre les matières en suspension et l'eau (m^3/m^3)

$$= Feau_{SED} + Fsolid_{SED} \cdot Kp_{SED} \cdot RHO_{solid}$$

$$= 25\ 000 \text{ m}^3/\text{m}^3$$

$Feau_{SED}$: fraction d'eau dans les matières en suspension (défaut : 0,8 m^3/m^3)

$Fsolid_{SED}$: fraction solide dans les matières en suspension (défaut : 0,2 m^3/m^3)

Kp_{SED} : coefficient de partage eau-sédiments (**50 000 L/kg d'après la Commission Européenne (1996)**)

RHO_{solid} : densité de la phase solide (défaut 2,5 kg/L)

D'où :

$$PNEC_{SED} = 692 \mu\text{g/kg de poids frais} = 1\ 800 \mu\text{g/kg de poids sec}$$

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

5.5.3 Compartiment terrestre

Aucun résultat n'est disponible sur les organismes terrestres. La $PNEC_{SOL}$ sera donc estimée par le calcul suivant :

$$PNEC_{SOL} (\mu\text{g}/\text{kg sol humide}) = K_{SOL-EAU} / RHO_{SOL} \cdot PNEC_{EAU} \cdot 1\,000$$

$PNEC_{EAU}$ = concentration prévue sans effet pour le compartiment aquatique (**valeur calculée 0,036 $\mu\text{g}/\text{L}$**)

RHO_{SOL} = densité du sol (humide) (valeur par défaut : 1 700 kg/m^3)

$K_{SOL-EAU}$ = coefficient de partage sol eau (m^3/m^3)

$$\begin{aligned} &= Fair_{SOL} \cdot K_{AIR-EAU} + Feau_{SOL} + Fsolid_{SOL} \cdot Kp_{SOL} \cdot RHO_{SOLID} \\ &= 30\,000 \text{ m}^3/\text{m}^3 \end{aligned}$$

$K_{AIR-EAU}$ = coefficient de partage entre l'air et l'eau (**proche de zéro**)

$Fair_{SOL}$: fraction d'air dans le sol (défaut : 0,2 m^3/m^3)

$Feau_{SOL}$: fraction d'eau dans le sol (défaut : 0,2 m^3/m^3)

$Fsolid_{SOL}$: fraction solide dans le sol (défaut : 0,6 m^3/m^3)

Kp_{SOL} : coefficient de partage eau-sol (**20 000 L/kg d'après la Commission Européenne (1996)**)

RHO_{SOLID} : densité de la phase solide (défaut 2,5 kg/L)

D'où :

$$PNEC_{SOL} = 635 \text{ mg}/\text{kg de poids frais} = 717,5 \text{ mg}/\text{kg de poids sec}$$

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

6.1 Familles de substances

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

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

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

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 chlorés, 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 prétraitement 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 micro-colonne 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 C_{18} , phase mobile méthanol ou acétonitrile/eau en isocratique ou en gradient) couplée une détection par spectrophotométrie ultra-violet ou/et par fluorimétrie (HPLC/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), avec un dosage par étalonnage externe ou interne ;
- ✎ Soit par chromatographie sur couche mince haute performance couplée à une détection par fluorimétrie (CCMHP/fluorimétrie).

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

6.2.2 Air

Prélèvement

Air ambiant : Un échantillon d'air est directement prélevé à l'aide d'une pompe en dirigeant l'air 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 isocinétique (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 C₈, phase mobile méthanol ou acétonitrile/eau en isocratique ou en gradient) couplée à une détection par spectrophotométrie ultra-violet ou/et par fluorimétrie (HPLC/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 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).

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

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 C_{18} , phase mobile méthanol ou acétonitrile/eau en isocratique ou en gradient) couplée à une détection par spectrophotométrie ultra-violet ou/et par fluorimétrie (HPLC/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 ;
- ✍ Soit par dosage immunoenzymatique.

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

6.3 Principales méthodes

6.3.1 Présentation des méthodes

A/ ISO/DIS 12884 (avril 2000) : Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques en phase gazeuse et particulaire dans l'air ambiant - Prélèvement sur filtres à sorption et analyse par chromatographie gazeuse / spectrométrie de masse.

Domaine d'application

La norme internationale spécifie les procédures de prélèvement, d'extraction et d'analyse permettant de déterminer la concentration, dans l'air ambiant, de 22 HAP, dont le benzo[k]fluoranthène. Elle décrit le prélèvement des phases gazeuse et particulaire de manière séparée puis leur analyse simultanée. Elle s'applique à l'étude de volumes importants d'échantillon (100 à 250 L/min) et permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre de 0,5 ng/m³ pour un volume de prélèvement de 350 m³. Des tests de validation ont été conduits pour des périodes d'échantillonnage de 24 h (fidélité ? 25 %, incertitude globale ? 50 %).

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 reconcentration, l'extrait est analysé par CPG/SM. Le dosage est effectuée 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 susceptibles de perturber les performances de la méthodes peuvent être liées aux réactifs, aux solvants ou à la verrerie et également à la matrice étudiée (co-extraction d'impuretés). Certains composés, tels que les HAP alkylés (notamment problème de coélution de l'acénaphène méthylique avec le fluorène) ou les HAP hétéroatomiques (quinoléine par exemple), peuvent plus particulièrement être gênants. 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. La fumée de tabac dans le laboratoire ou dans des parties contiguës peut être la cause d'une contamination des échantillons.

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

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

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[k]fluoranthène. Elle décrit le prélèvement des phases gazeuse et particulaire de manière séparée puis leur analyse simultanée. L'utilisation d'une technique de prélèvement dite 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 reconcentration et purification sur micro-colonne de gel de silice, l'extrait est à nouveau reconcentré 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.

Interférences

Les interférences susceptibles de perturber les performances de la méthodes 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.

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

Domaine d'application

Cette méthode permet de déterminer une valeur moyenne de concentration sur un temps donné de prélèvement. Elle est applicable à la vérification du respect des valeurs limites de moyenne d'exposition (VME). En revanche, elle ne permet pas de faire le suivi des variations instantanées d'une pollution. La limite de détection mentionnée est de 1 ng/m³.

Principe

L'atmosphère à étudier est prélevée sur un filtre, ensuite extrait au dichlorométhane dans un extracteur de type Soxhlet. L'extrait est concentré, puis éventuellement purifié et repris dans un solvant adapté à la technique d'analyse choisie, qui peut être soit la HPLC/UV et fluorimétrie, soit la CPG/FID.

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

Interférences

Non mentionnées.

D/ 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[k]fluoranthène 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 HPLC/fluorimétrie, soit la CPG/FID.

Interférences

Non mentionnées.

E/ NF T 90-115 (septembre 1988) : Essais des eaux - dosage de 6 hydrocarbures aromatiques polycycliques - Méthode par chromatographie liquide haute pression (HPLC).

Domaine d'application

Cette méthode s'applique à la détermination de 6 HAP dans les eaux potables et les eaux de surface. La limite de détection mentionnée pour le benzo[k]fluoranthène est de 10 ng/L.

Principe

Les HAP sont extraits de l'eau par extraction liquide/liquide au cyclohexane. Après séchage, reconcentration et éventuellement purification sur micro-colonne alumine/sulfate de sodium, l'extrait est évaporé à sec et repris dans du méthanol ou de l'acétonitrile. L'analyse est effectuée par HPLC/fluorimétrie. Pour des eaux ayant des niveaux de MES supérieurs à 200 mg/L, l'eau est filtrée et la fraction dissoute et la fraction particulaire sont extraites séparément en plusieurs extractions successives.

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

Interférences

Tout composé donnant lieu ou atténuant la fluorescence et ayant des propriétés chromatographiques similaires à celles des HAP recherchés peut interférer. En particulier, la présence dans l'échantillon d'autres HAP que les 6 analysés par cette méthode peut donner lieu à des interférences. Afin d'y remédier, il convient soit de procéder à une purification sur micro-colonne, soit de travailler aux longueurs d'onde d'excitation et d'émission spécifiques des composés recherchés, soit encore de procéder par addition d'étalon (méthode des ajouts dosés).

F/ NF ISO DIS 17993 (version de février 2000) : Qualité de l'eau - Détermination des 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau par HPLC avec détection de fluorescence.

Domaine d'application

Cette méthode s'applique à l'analyse de 15 HAP, dont le benzo[k]fluoranthène, 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.

Principe

Les HAP sont extraits de l'eau par extraction liquide/liquide à l'hexane. Après séchage, reconcentration 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 HPLC/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 générant des pertes en HAP. De même pour les échantillonneurs automatiques, il convient d'éviter l'emploi de tubes en silicone ou en caoutchouc. L'évaporation à sec des extraits peut générer des pertes sévères en HAP à 2 ou 3 noyaux.

D'autres interférences peuvent résulter de l'analyse par HPLC. 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[ah]anthracène et l'indéno[1, 2, 3-cd]pyrène, pics incomplètement résolus.

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

De même, le pérylène est incomplètement résolu du benzo[k]fluoranthène, mais à une longueur d'onde adéquate le pic du pérylène peut être supprimé. Les résidus de solvants employés pour le prétraitement 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.

G/ ISO/DIS 7981-1 (avril 2002) : 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.

Domaine d'application

Cette méthode s'applique à l'analyse de 6 HAP, dont le benzo[k]fluoranthène, 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 reconcentrés à sec, 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.

H/ ISO/DIS 7981-2 (avril 2002) : 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

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

Domaine d'application

Cette méthode s'applique à l'analyse de 6 HAP, dont le benzo[k]fluoranthène, 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 reconcentrés à sec et le résidu est repris dans un solvant permettant une analyse ultérieure par HPLC/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.

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 à une fluorescence ou atténuant la fluorescence des HAP 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.

I/ 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[k]fluoranthène, dans les eaux de rejet municipales ou industrielles. Pour le benzo[k]fluoranthène, le rendement de la méthode est de l'ordre de 59 %, la limite de détection est de 17 ng/L. L'analyse par CPG/FID ne permet pas d'obtenir une résolution adéquate pour la séparation de l'indéno[1,2,3-c,d]pyrène et du dibenzo[a,h]anthracène.

Principe

Les HAP sont extraits de l'eau par extraction liquide/liquide au dichlorométhane, les extraits sont ensuite séchés puis reconcentrés. L'analyse est effectuée soit par HPLC/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.

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

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.

J/ 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[k]fluoranthène, 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 solvants pour les purifier. Il convient de montrer par l'analyse de blanc de verrerie que tout le matériel utilisé est exempt d'interférences.

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.

K/ 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[k]fluoranthène, 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.

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

Principe

La méthode décrit la séparation et l'analyse des HAP par HPLC/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'interférences.

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.

L/ 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 EPA, dont le benzo[k]fluoranthène, 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 immunoenzymatique (double réaction immunologique et enzymatique). 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.

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

Interférences

Parmi les interférences signalées figurent les acides humiques, le fer, les matières en suspension, et l'analyse en milieu à pH extrême. 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.

M/ 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 EPA, dont le benzo[k]fluoranthène, 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 1mg/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. Les alkyl HAP, les composés aromatiques chlorés ainsi que d'autres composés aromatiques interagissent aussi sur les anticorps et contribuent donc à induire des résultats faux 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.

N/ 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[k]fluoranthène, 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.

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

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'interférences 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.

O/ NF ISO 13877 (Avril 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.

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 HPLC/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.

6.3.2 Tableau de synthèse

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

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

7. BIBLIOGRAPHIE

Amin S., Hussain N., Balanikas G., Huie K. and Hecht S.S. (1985) - Mutagenicity and tumor initiating activity of methylated benzo[k]fluoranthenes. *Cancer Lett*, **26**, 3, 343-347.

Ankley G.T., Collyard S.A., Monson P.D. and Kosian P.A. (1994) - Influence of ultraviolet light on the toxicity of sediments contaminated with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ Toxicol Chem*, **13**, 11, 1791-1796.

ATSDR (1995) - Toxicological Profiles for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health 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.

Brunstrom B., Broman D. and Naf C. (1991) - Toxicity and EROD-inducing potency of 24 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in chick embryos. *Arch Toxicol*, **65**, 6, 485-489

C E (1996) - Technical guidance document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) N° 1488/94 on risk assessment for existing substances. Office for Official Publications of the EC. Luxemburg.

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

CHEMFATE (2002) - Environmental Fate Data Base: Benzo[k]fluoranthene. <http://esc.syrres.com/efdb.htm>.

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.

Doornaert B. and Pichard A. (2003) - HAP - Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérogènes : approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique - FET) et approche par mélanges. Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets non

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

cancérogènes : Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR). Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. Verneuil en Halatte. 64 pp.

Emura M., Richter-Reichhelm H.B., Schneider P. and Mohr U. (1980) - Sensitivity of Syrian golden hamster fetal lung cells to benzo[a]pyrene and other polycyclic hydrocarbons *in vitro*. *Toxicology*, **17**, 2, 149-155.

Environment-Canada (1994) - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Conservation and Protection Environment Canada. 60. ISBN 0-662-22209-1.

EPRI (1988) - Chemical data for predicting the fate of organic compounds in water - Database. In: Anonymous California: Tetra Techn. Inc. volume 2. Electric Power Research Institute.

Habs M., Schmahl D. and Misfeld J. (1980) - Local carcinogenicity of some environmentally relevant polycyclic aromatic hydrocarbons after lifelong topical application to mouse skin. *Arch Geschwulstforsch*, **50**, 3, 266-274.

Harper N., Steinberg M. and Safe S. (1996) - Immunotoxicity of a reconstituted polynuclear aromatic hydrocarbon mixture in B6C3F1 mice. *Toxicology*, **109**, 1, 31-38.

Hatch A.C. and Burton Jr. G.A. (1999) - Photo-induced toxicity of PAHs to *Hyalella azteca* and *Chironomus tentans*: effects of mixtures and behavior. *Environ Poll*, **106**, 157-167.

Hooftman R.J. and Evers-de Ruiter A. (1992) - Early life stage tests with *Brachydanio rerio* and several polycyclic aromatic hydrocarbons using an intermittent flow-through system. TBO Institute of Environmental Science. Delft. 1992 35. IMW-R 92/210.

Howard P.H., Boethling R.S., Jarvis W.F., Meylan W.M. and Michalenko E.M. (1991) - Handbook of environmental degradation rates. Chelsea, Michigan, Lewis Publisher. Printup HT Ed., p 725.

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

IARC (1983) - IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risks of chemical to humans. IARC. <http://www.inchem.org/documents/iarc/iarc/iarc740.htm>.

IARC (1987) - IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risks of chemical to humans. IARC. <http://www.inchem.org/documents/iarc/iarc/iarc740.htm>.

Kraaij R.H., Ciarelli S., Tolls J., Kater B. and Belfroid A. (2001) - Bioavailability of lab-contaminated and native polycyclic aromatic hydrocarbons to the amphipod *Corophium volutator* relates to chemical desorption. *Toxicol Chem*, **20**, 8, 1716-1724.

Kroese E.D., Muller J.J.A., Mohn G.R., Dortant P.M. and Wester P.W. (1999) - Tumorigenic effects in Wistar rats orally administered benzo[a]pyrene for two years (gavage studies). Implication for human cancer risks associated with oral exposure to polycyclic aromatic

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

hydrocarbons. National Institute of Public Health and the Environment, RIVM draft report n° 658603010.

Krylov S.N., Huang X.-D., Zeiler L.F., Dixon D.G. and Greenberg B.M. (1997) - Mechanistic quantitative structure-activity relationship model for the photoinduced toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons: I. Physical model based on chemical kinetics in a two-compartment system. *Environ Toxicol Chem*, **16**, 11, 2283-2295.

Landrum P.F., Giesy J.P., Oris J.T. and Allered P.M. (1987) Photoinduced toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons to aquatic organisms. Biblio/Sjovol, *In: Oil in Freshwater: Chemistry, Biology and Countermeasure Technology*, J. H. vandermeulen, Hrudey, S.E Eds, Pergamon Books, 304-318.

Landrum P.F. and Faust W.R. (1991) - Effect of variation in sediment composition on the uptake rate coefficient for selected PCB and PAH congeners by the amphipod *Diporeia* sp. *Aquatic Toxicology and Risk Assessment* Vol 14 STP 1124. Philadelphia, American society for testing and materials, vol 10, pp. 263-279.

LaVoie E.J., Hecht S.S., Amin S., Bedenko V. and Hoffmann D. (1980) - Identification of mutagenic dihydrodiols as metabolites of benzo[j]fluoranthene and benzo[k]fluoranthene. *Cancer Res*, **40**, 12, 4528-4532.

LaVoie E.J., Amin S., Hecht S.S., Furuya K. and Hoffmann D. (1982) - Tumour initiating activity of dihydrodiols of benzo[b]fluoranthene, benzo[j]fluoranthene, and benzo[k]fluoranthene. *Carcinogenesis*, **3**, 1, 49-52.

Maclure K.M. and MacMahon B. (1980) - An epidemiologic perspective of environmental carcinogenesis. *Epidemiol Rev*, **2**, 19-48.

Mekenyan O.G., Ankley G.T., Veith G.D. and Call D.J. (1994) - QSARs for photoinduced toxicity. Acute lethality of Polycyclic aromatic hydrocarbons to *Daphnia magna*. *Chemosphere*, **28**, 3, 567-582.

Newsted J. and Giesy J.J. (1987) - Predictive models for photoinduced acute toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons to *Daphnia magna*, Strauss Cladocera, Crustacea. *Toxicol Chem*, **6**, 445-461.

OEHHA (2002) - ERU_i and ERU_o. Office of Environmental Health Hazard Assessment. <http://www.oehha.ca.gov/>.

Official Journal of the European Communities (1998) - Commission Directive 98/73/EC, 24th time Council directive 67/548/EEC. European Commission. Brussels, Belgium.

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

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

OMS IPCS (1998) - Environmental Health Criteria 202 - Selected non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. World Health Organisation, International Programme on chemical Safety. <http://www.inchem.org>.

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

Ryan J.A., Bell R.M., Davidson J.M. and O'Connor G.A. (1988) - Plant uptake of non-ionic chemicals from soils. *Chemosphere*, **17**, 12, 2299-2323.

Sinha B. and Chignell C. (1983) - Binding of anthracene to cellular macromolecules in presence of light. *Photochem Photobiol*, **37**, 33-37.

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.

Tracey G.A. and Hansen D.J. (1996) - Use of biota-sediment accumulation factors to assess similarity of nonionic chemical exposure to benthically-coupled organisms of differing trophic mode. *Arch Environ Contam Toxicol*, **30**, 467-475.

Ueng T.H., Hu S.H., Chen R.M., Wang H.W. and Kuo M.L. (2000) - Induction of cytochrome P-450 1A1 in human hepatoma HepG2 and lung carcinoma NCI-H322 cells by motorcycle exhaust particulate. *J Toxicol Environ Health A*, **60**, 2, 101-119.

US EPA (1993) - Sediment quality criteria for the protection of benthic organisms: fluoranthene. US EPA. Washington DC. 822/R-93/012.

US EPA (IRIS) (1994) - Benzo[k]fluoranthène. U.S. Environmental Protection Agency - Integrated Risk Information System - Carcinogenicity Assessment for lifetime exposure. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.

US EPA (1996) - Soil Screening Guidance: technical background document. <http://www.epa.gov/epahome/search.html>.

Van Hoof P.L., Kukkonen J.V.K. and Landrum P.F. (2001) - Impact of sediment manipulation on the bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons from field-contaminated and laboratory-dosed sediments by an oligochaete. *Environ Toxicol Chem*, **20**, 8, 1752-1761.

Verrhiest G., Clément B. and Blake G. (2001) - Toxicity of sediment-associated PAH on the cladoceran *Daphnia magna*, the amphipod *Hyaella azteca* and the insect *Chironomus riparius*. Cases of phenanthrene, fluoranthene and benzo(k)fluoranthene as single substances and combined. *Ecotoxicology*, **10**, 363-372.

Veerkamp W. and Berge T. (1994) - The Concepts of HESP. Reference Manual. Human Exposure to Soil Pollutants. The Hague, Shell International Petroleum Maatschappij, 2.10a Ed.

Verschueren (2001) - Benzo[k]fluoranthene. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. New-York, John Wiley and Sons, Inc, vol 1, pp. 281-283, 4th Ed.

BENZO[k]FLUORANTHÈNE

Vindimian E., Bisson M., Dujardin R., Flammarion P., Garric J., Babut M., Lamy M.-H., Porcher J.-M. and Thybaud E. (2000) - Complément au SEQ-Eau : méthode de détermination des seuils de qualité pour les substances génotoxiques. Rapport final. INERIS, Agence de l'eau Rhin-Meuse, Verneuil-en-Halatte. 151 pp.

Weyand E.H., Geddie N., Rice J.E., Czech A., Amin S. and LaVoie E.J. (1988) - Metabolism and mutagenic activity of benzo[k]fluoranthene and 3-, 8- and 9-fluorobenzo[k]fluoranthene. *Carcinogenesis*, **9**, 7, 1277-1281.

Wynder E.L. and Hoffmann D. (1959) - The carcinogenicity of benzofluoranthene. *Cancer*, **12**, 1194.

Wynder E.L. and Hoffmann D.J. (1967) - Tobacco and tobacco smoke Academic Press. New York.