

Intersol, le 21 avril 2005

Quid de l'évaluation et des enjeux des sols pollués?

Les polluants, les anciens et les modernes : nouvelle stratégie analytique, apport des outils HPLC/MS/MS et GC/MS/MS

t 02 35 07 91 80
f 02 35 07 91 25
m 06 60 67 91 50
yvon.gervaise@sgs.com

2 bis rue Duguay-Trouin
BP 1282 - 76178 Rouen
www.sgs-multilab.com

M. Yvon Gervaise

Directeur SGS Multilab
Expert français auprès de l'OCDE

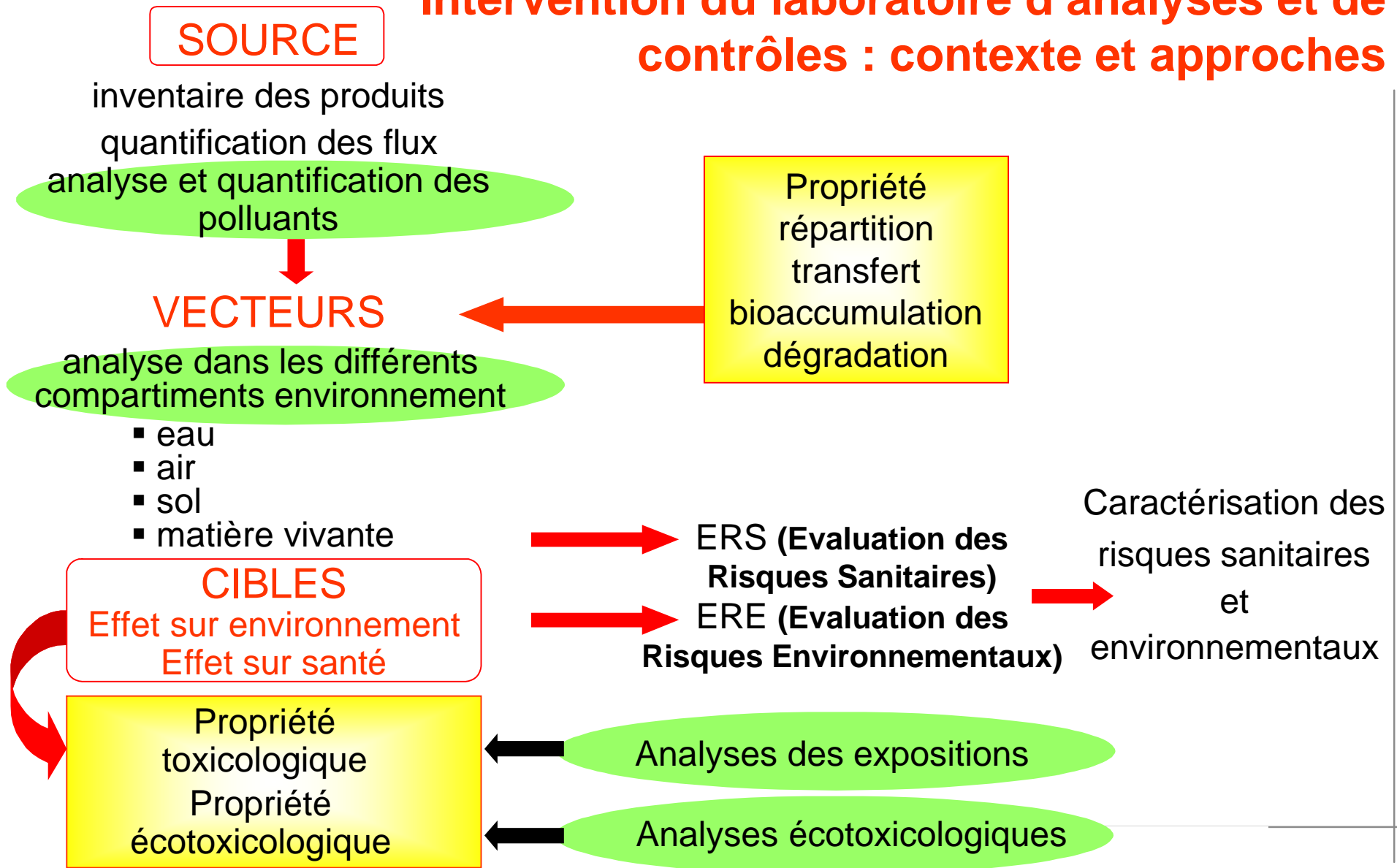
WHEN YOU NEED TO BE SURE



- la loi Bachelot du 30 juillet 2003 relative à la prévention des risques technologiques et naturels et à la réparation des dommages.
- article 27
 - *renforcement de la responsabilité de l'exploitant du site et détention renforcée. L'exploitant doit placer son site dans un état tel qu'il ne puisse porter atteinte aux intérêts mentionnés en L511-1 et qu'il permette un usage futur*
- nécessité d'évaluation et de diagnostics des sols pollués renforcée

⇒ **nouvelle stratégie analytique**

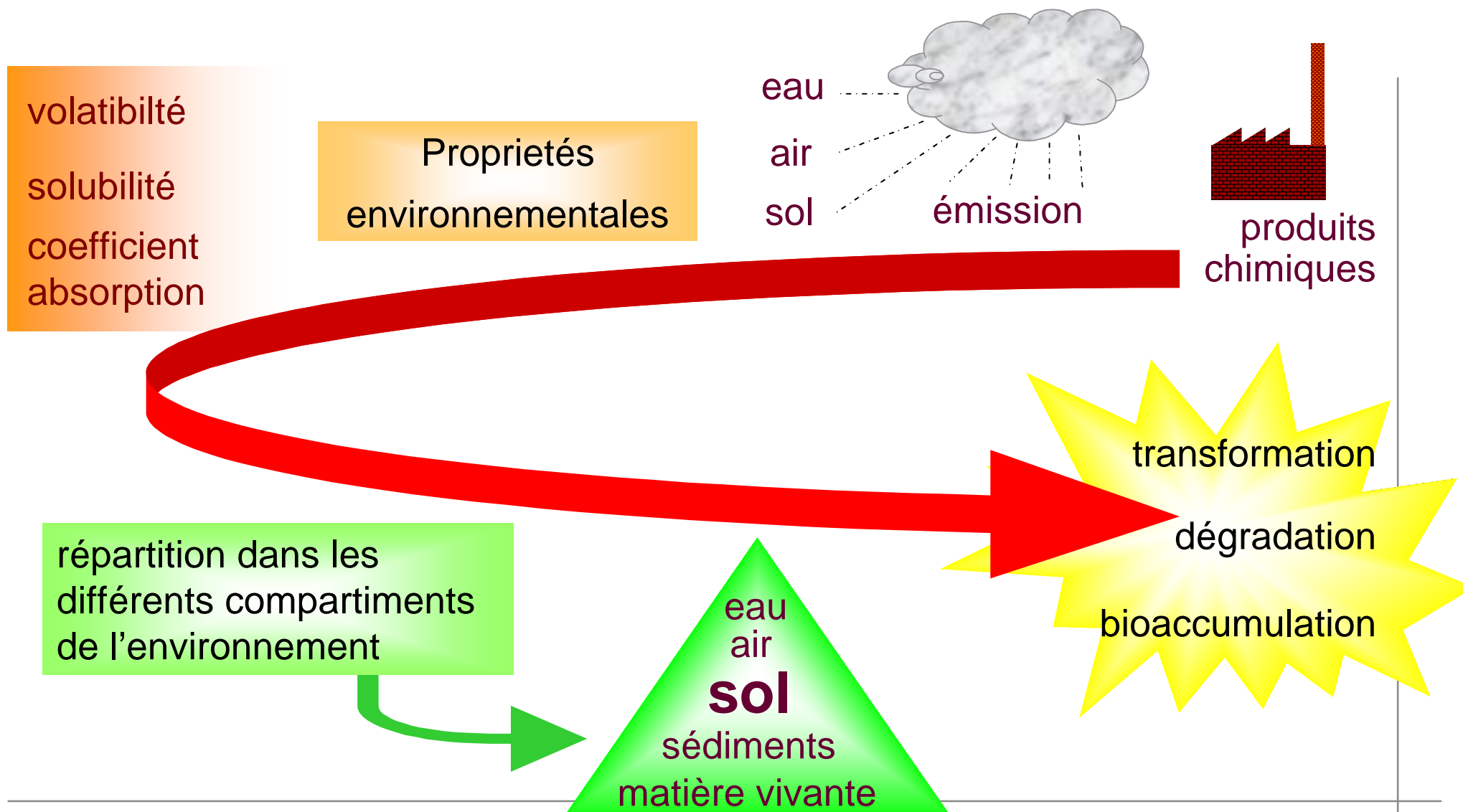
Intervention du laboratoire d'analyses et de contrôles : contexte et approches



Stratégie analytique :

- Quels polluants analyser ?
- Quels outils ?
- Quelles nouvelles méthodes d'analyses pour l'évaluation et le diagnostic des sols pollués ?

Évaluation du risque environnemental et Cycle de vie du produit chimique dans l'environnement



1) Risque pour l'environnement :

➔ ***Fonction des atteintes des compartiments environnementaux (sol, air, eau, matière vivante)***

- Prise en compte du phénomène de transfert
- Perturbation de l'écosystème (faune / flore)
- Phénomène de bioaccumulation, de rémanence

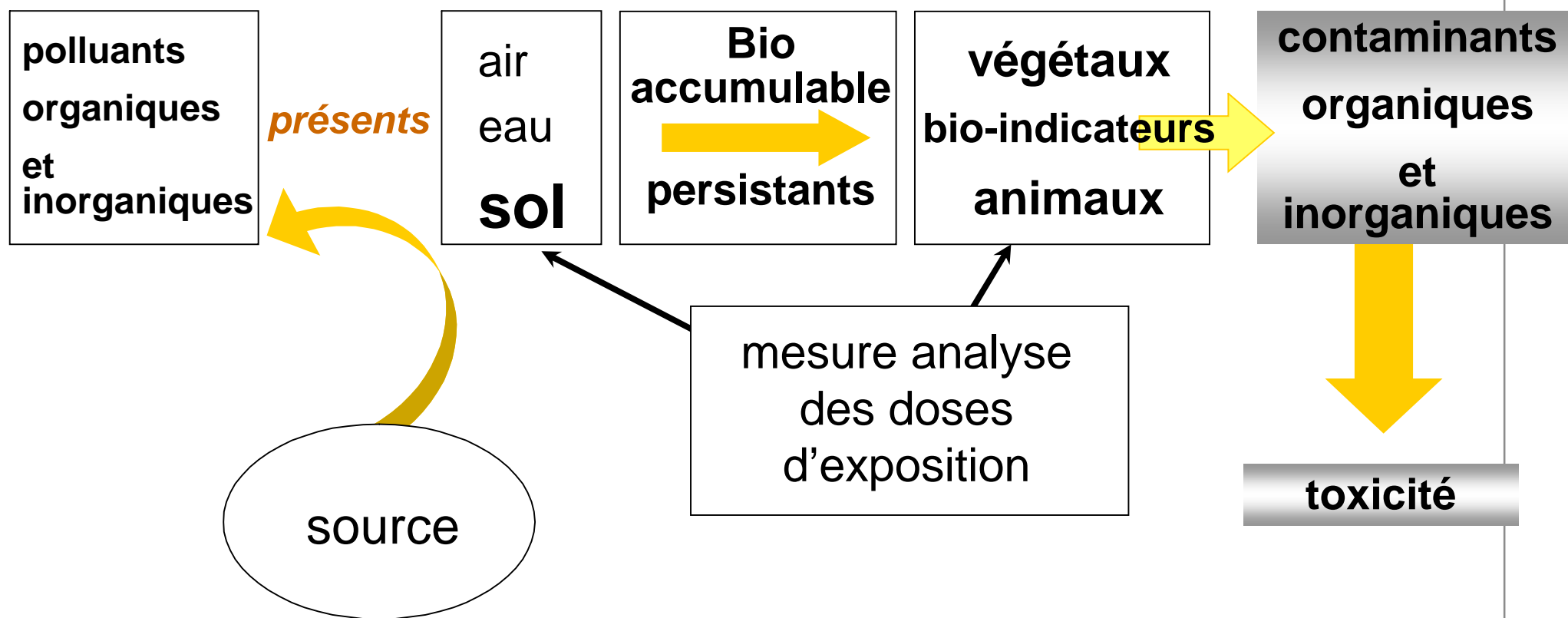
2) Risque pour la santé humaine :

➔ ***Fonction de toxicité de la substance***

➔ ***Fonction de l'exposition***

Évolution de la matrice d'intérêt abiotique \Rightarrow biotique

■ contaminants organiques et inorganiques

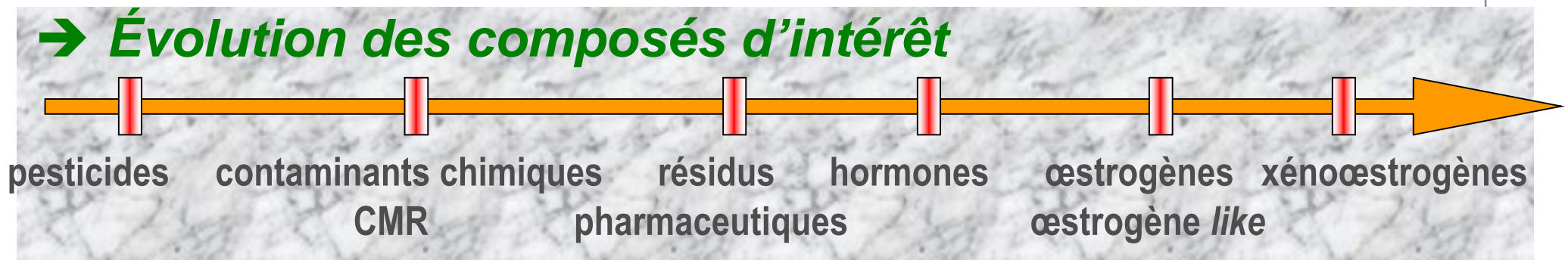


- Fonction des propriétés physicochimiques
 - Composés volatils
 - Composés extractibles
 - Fonction tension de vapeur
 - Fonction des propriétés de solubilité
 - Hydrocarbure / Phénols
- Ex : Phénol très soluble dans l'eau suivant PH
- Fonction des familles chimiques
- Fonction Toxicité CMR
- Fonction écotoxicité

Quels types de polluants analyser?

- Pesticides
- Phénols
- Chlorophénols
- Hydrocarbures
 - Coupe hydrocarbures → spécifier
 - ◆ Alcanes
 - ◆ Aromatiques
 - Méthyl HPA
 - Méthyl naphtalène
 - Alkylbenzène
- Mercure organique / inorganique

1. les polluants POP
2. les hydrocarbures (coupe hydrocarbures à spécifier)
3. les CMR
4. cas particulier des perturbateurs endocriniens
5. résidus phytosanitaires
6. résidus pharmaceutiques
7. Œstrogène *like*
8. radioactivité
9. contamination chimique du site spécifique (activité du site)



Évaluation des sols pollués : nouvelle tendance de développement, nouvelle stratégie analytique pour de meilleures mesures, expertises au risque

- récents développements des techniques d'analyses HPLC/MS/MS, GC/MS. ICP AES, ICP/MS → pour une meilleure réponse à cette nécessité
- de la détection des polluants POP à la détection de nouveaux polluants d'intérêt (perturbateur endocrinien) pour une meilleure compréhension des comportements environnement – santé
- gain et amélioration en exactitude, délai et cadence des analyses, automatisation, optimisation du processus analytique

Evaluation des sols pollués :

1. les enjeux

- identification et quantification des polluants
 - mesure des seuils de contamination
 - mesure des expositions, chaîne alimentaire, ressources en eau

2. les progrès

- la méthode et technologie des analyses ont évolué
 - réponse plus spécifique
 - techniques de préparation et traitement des échantillons plus rapides
 - techniques d'extraction ASE et de minéralisation en évolution
 - apport des méthodes de couplage (sélectivité, sensibilité)
 - méthodes GC/MS, HPLC/MS/MS (analyses multi-composants, contaminants, métaux lourds en ICP, spéciation des métaux)

Définition stratégie analytique

- ❶ Prérequis : laboratoire accrédité COFRAC programmes 134 et 154, bénéficiant de l'agrément MEDD
- ❷ Participation aux essais interlaboratoire
- ❸ Réalisation des analyses avec les techniques sophistiquées ad hoc, prenant en compte :
 - modes opératoires spécifiques ou multirésidus (laboratoire développement concepteur, validation XPT 90 – 210)
 - méthodes normalisées NF ISO lorsqu'elles existent
 - limites de détection LD, taux de rendement d'extraction, incertitude (ISO 17 025)
 - nouvelles approches :
 - **mesures des polluants analysés sur bio-indicateurs (ex. sur végétaux)**
 - **analyses multi-résidus**
 - **essais écotoxicologiques**

Stratégies de dosage des principales familles : quelques exemples associés aux protocoles

Organo étains

- classés groupe I pour l'évaluation des PE*
- analyse par SPME/GC/PFPD éthylation GC/MS ou GC/PFPD ISO 17 353

Pesticides : alochlore, atrazine, endosulfan...

- classés groupe 1 à II pour l'évaluation des PE*
- analyse par GC/MS

HPA

- classés groupe III pour l'évaluation des PE*
- HAP ISO 17 993

PBDE

- classés groupe II pour l'évaluation des PE*
- analyse par GC/MS – projet ISO/WD 22 032
- GC/MS/NCI ou GC/MS/MS

Alkylphénols

- classés groupe II à III pour l'évaluation des PE*
- analyse par SPE/HPLC/Fluo – projet ISO 18 857-1 GC/MS-SIM

PCB, organochlorés, chlorobenzène et multirésidus

- classés groupe I pour l'évaluation des PE (*)
- analyse NF EN ISO 6468

Métaux lourds

* PE : perturbateurs endocriniens

- Analyses des polybromo-diphenyl éther (PBDE)
 - Projet de norme ISO/WD 22032 (dosage dans les boues)
 - Analyses en chromatographie GC en phase gazeuse, détection par spectrométrie de masse par impact électronique ou ionisation chimique négative / MS/MS
 - Limite de détection très basse (de 1 µg/kg à 0.01µg/L)
 - Molécules avec un poids moléculaire élevé et un point d'ébullition également élevé

Screening et quantification multicomposant dans les sols

Des polluants extractibles

- technique ASE accelerated solvent extraction
- (Acétone / Hexane) solvant (Soxhlet : Dichlorométhane)
- GC / MS EI
- 70 composés dosés dans les sols simultanément
- liste EPA 8270 version C



Quantitation Report (Not Reviewed)

Data File C:\MSDCHEM\1\DATA\COSVE16.D
Acq On 5 Aug 2003 23:22
Sample cosv 10
Misc

Vial: 8
Operator:
Inst : Instrumen
Multiplr: 1.00
Sample Amount: 0.00

MS Integration Params: COSV.E
Quant Time: Aug 06 16:02:17 2003

Quant Results File: COSVRECEI.RES

Quant Method C:\MSDCHEM\2\METHODS\COSVRECEI.M (Chemstation Integrator)
Title COSVEV07845
Last Update Wed Aug 06 15:42:34 2003
Response via Initial Calibration
DataAcq Meth COSV

Internal Standards		R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev (Min)
1)	1,4-dichlorobenzene-d4	10.73	150	7771550	5.00	mg/l	0.00
2)	Naphtalene-D8	13.95	136	15187026	5.00	mg/l	0.00
3)	Acenaphtene-D10	18.22	164	8468953	5.00	mg/l	0.00
4)	Phenanthrene-D10	21.71	188	13939351	5.00	mg/l	0.00
5)	Chrysene-D12	28.07	240	15028780	5.00	mg/l	0.01
6)	Perylene-D12	31.24	264	12110041	5.00	mg/l	0.00
Target Compounds							Qvalue
7)	2 methyl 4,6 dinitrophenol	19.80	198	1231614	10.60	mg/l	# 63
8)	4-nitrophenol	18.68	168	39017695	10.00	mg/l	88
9)	2,4 dinitrophenol	18.47	184	307398	10.50	mg/l	# 50
10)	acenaphtene	18.30	153	27210402	10.04	mg/l	99
11)	dimethylphtalate	17.83	163	29866075	10.08	mg/l	# 45
12)	acenaphtylene	17.84	152	31341516	10.23	mg/l	# 39
13)	N-Nitrosodipropylamine	12.04	130	2898902	1.93	mg/l	# 1
14)	4 methylphenol	12.06	107	15363538	10.23	mg/l	94
15)	hexachloroethane	12.02	201	5670153	10.24	mg/l	98
16)	bis2chloroisopropylether	11.70	121	4942950	10.07	mg/l	# 1
17)	2chlorophenol	10.26	128	14095833	10.20	mg/l	100
18)	bis2chloroethylether	10.28	93	13295442	10.12	mg/l	# 60
19)	phenol	10.15	94	15524583	10.19	mg/l	99
20)	1,3 dichlorobenzene	10.62	146	16326008	10.09	mg/l	99
21)	1,4 dichlorobenzene	10.77	146	16657651	10.08	mg/l	98
22)	1,2 dichlorobenzene	11.25	146	15555612	10.11	mg/l	99
23)	2methylphenol	11.68	108	12066688	10.18	mg/l	# 88
24)	nitrobenzene	12.30	77	11932280	10.22	mg/l	98
25)	isophorone	12.91	82	15599464	10.17	mg/l	99
26)	2 nitrophenol	13.11	139	6115486	10.79	mg/l	97
27)	2,4 dimethylphenol	13.35	107	12477728	10.14	mg/l	99
28)	bis 2chloroethoxymethane	13.58	93	14838939	10.14	mg/l	99
29)	2,4 dichlorophenol	13.69	162	12132875	10.25	mg/l	98
30)	1,2,4 trichlorobenzene	13.88	180	14085044	10.10	mg/l	99
31)	naphtalene	14.00	128	43871107	10.07	mg/l	99
32)	4 chloroaniline	14.27	127	10358261	10.24	mg/l	98
33)	hexachlorobutadiene	14.52	225	8510431	10.11	mg/l	99
34)	4 chloro 3 methylphenol	15.52	107	10288192	10.23	mg/l	100
35)	2 methylpnaphthalene	15.70	142	28668600	10.14	mg/l	99
36)	hexachlorocyclopentadiene	16.28	237	1993947	20.16	mg/l	# 94
37)	2,4,6 trichlorophenol	16.48	196	8509545	10.40	mg/l	96
38)	2,4,5 trichlorophenol	16.56	196	8830183	10.35	mg/l	96
39)	2 chloronaphtalene	16.85	162	27767489	10.08	mg/l	99
40)	2 nitroaniline	17.23	138	7602490	10.48	mg/l	99
41)	2,6 dinitrotoluene	17.95	165	5822704	10.37	mg/l	99
42)	3 nitroaniline	18.23	138	6430442	10.48	mg/l	# 94
43)	dibenzofuran	18.68	168	39017695	10.00	mg/l	88
44)	2,4 dinitrotoluene	18.86	165	7468587	10.64	mg/l	96
45)	fluorene	19.51	166	30968673	10.06	mg/l	100
46)	diethylphtalate	19.55	149	27789536	10.07	mg/l	99
47)	4 chlorophenylphenylether	19.59	204	16529639	10.05	mg/l	96
48)	4 nitroaniline	19.70	138	6105413	10.42	mg/l	96
49)	azobenzene	19.95	77	23838431	10.00	mg/l	96
50)	bromophenylphenyl ether	20.74	248	9685352	10.06	mg/l	99
51)	hexachlorobenzene	21.01	284	11586799	10.04	mg/l	99
52)	PCP	21.46	266	3228542	10.11	mg/l	94
53)	phenanthrene	21.77	178	43753943	10.11	mg/l	99

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration
COSVE16.D COSVRECEI.M Mon Oct 13 17:26:06 2003

SGS Multilab
Laboratoire de ROUEN
2 bis, rue Duquesne-Trouin - B.P. 1202
76178 ROUEN Cedex
Tél.: 02 35 07 91 91 - Fax: 02 35 07 91 93

Liste des composés
quantifiés

Cas particulier : recherche de résidus d'hormones dans l'environnement

Delta 9 (11) Estrone, quantité 50 ppb

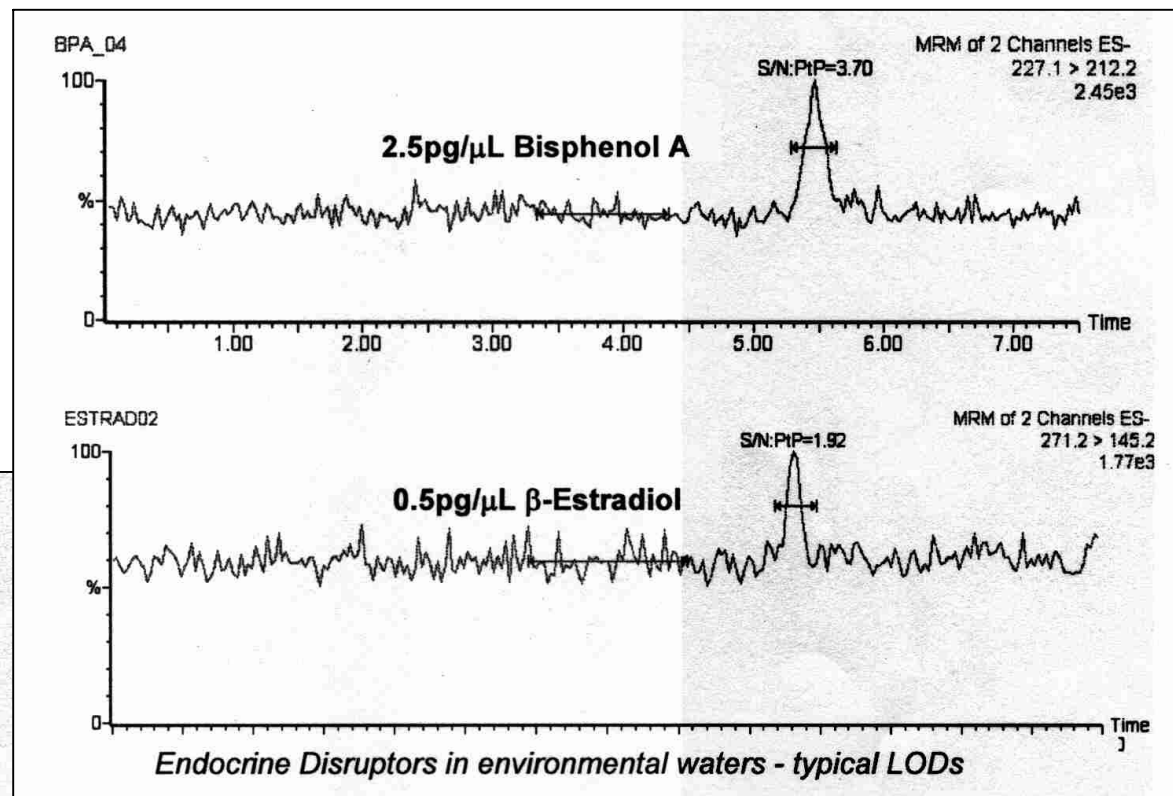
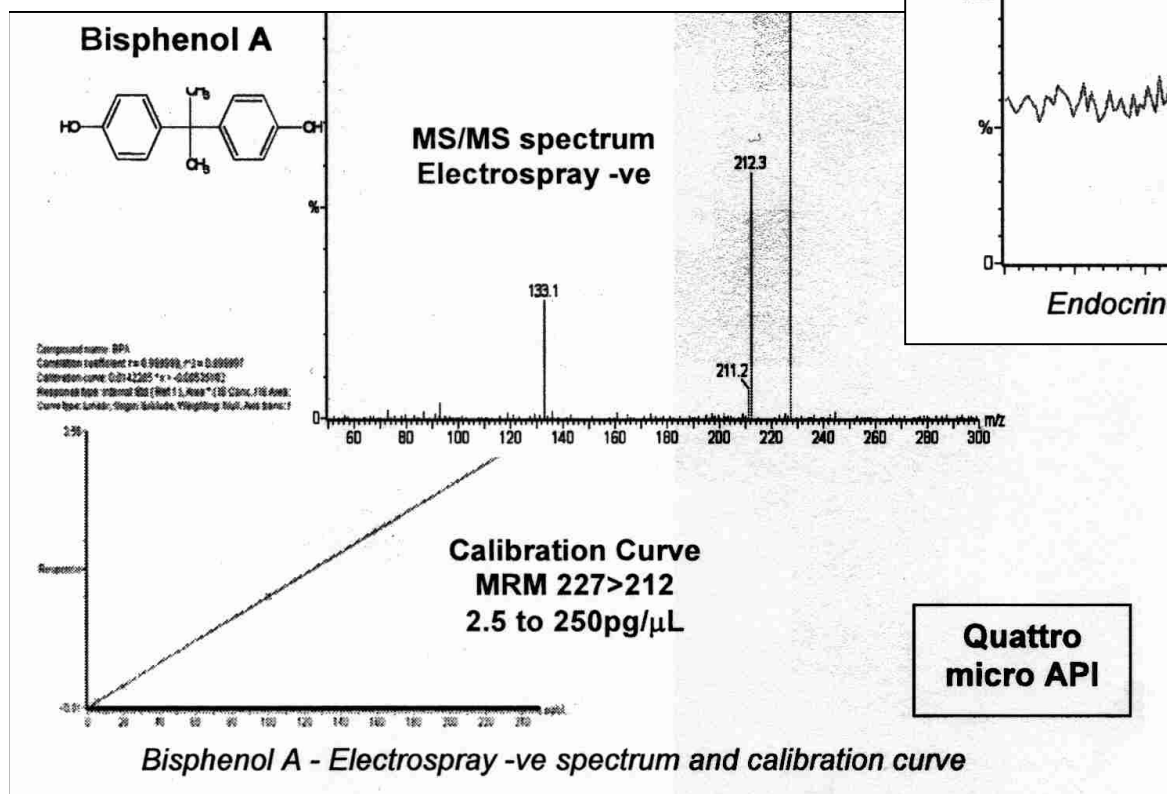
- extraction avec Na_2SO_4 par dichlorométhane
- dérivation par MSTFA

(1 ml d'(extrait organique dans le CH_2Cl_2) évaporation pour séchage)

100 μl MSTFA chauffés pendant 60 mn à 30 °C

mélangés à 2 ml de dichlorométhane

Dosage des perturbateurs endocriniens dans les sols



Dosage du bisphénol
A en LC/MS/MS

AVANTAGES : résultats d'une stratégie analytique

- choix détecteur universel vs détecteur spécifique (scan d'une gamme importante de masse / acquisition MRM)
- analyses multirésidus
- maintenance aisée
- très faible limite de quantification
- économie de temps (moins d'étapes de purification et de preparation)
- économie de réactifs (plus de dérivation post-colonne difficile à stabiliser)

Le laboratoire d'analyses et de contrôles apporte une nouvelle contribution à l'évaluation et au diagnostic des sols pollués :

- dans le cadre de son accréditation COFRAC sur le programme 134 (apport du référentiel iso 17025)
- la mise en œuvre de nouvelles techniques analytiques : spéciation, méthodes multi-résidus
- approche globale avec apport et développement de l'écotoxicologie

Le laboratoire contribue ainsi à un nouvel éclairage dans le cadre des opérations de réhabilitations de sites pollués



Yvon GERVAISE

yvon.gervaise@sgs.com

www.sgs-multilab.com

Directeur de SGS Multilab – Laboratoire de Rouen

Expert français auprès de l'OCDE

2 bis rue Duguay-Trouin - BP 1282 - 76178 Rouen

t 02 35 07 91 80 f 02 35 07 91 25 m 06 60 67 91 50