

COMPARAISON INTERLABORATOIRE DE RÉSULTATS D'ANALYSE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES DANS UN SOL

Laurence Belkessam, Paul Lecomte, Véronique Milon
CNRSSP, Douai

Un test interlaboratoire (9 participants) sur l'analyse des 16 HAP de la liste de l'US EPA, dans un sol pollué d'une ancienne cokerie (quelques dizaines de ppm) a permis, après un rappel des aspects normatifs existants, de dégager un certain nombre de points-clés dans la compréhension des variations habituellement observées lors de l'analyse de ces produits.

S'il ne semble pas y avoir de consensus pour l'utilisation des techniques d'extraction (Soxhlet, Soxtec et ASE), les résultats observés avec chacune d'elles sont par contre très proches.

Les dosages par HPLC/UV-fluorimétrie et GC/MS conduisent à des niveaux de teneurs moyennes comparables, avec cependant une reproductibilité meilleure pour la GC/MS.

Les valeurs de reproductibilité ne semblent pas être fonction de la masse moléculaire mais plutôt des concentrations mesurées, particulièrement pour de faibles concentrations.

In order to understand the analytical difficulties to determine polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a contaminated soil, nine laboratories compared the PAHs contents of the 16 US-EPA list, in a soil coming from a former cookery site, and in the solvent extract. The results show that :

- the analytical protocols are very heterogeneous (nine laboratories and nine analytical methods),
- Soxhlet, Soxtec and ASE extraction methods lead to comparable results,
- Gas chromatography - GC - allows more reproducible results (20 % of variation) than liquid chromatography - HPLC - (between 20 and 80 %), even if both techniques lead to comparable concentration levels,
- the gas chromatography and the liquid chromatography responses seem independent of the molecular weight of the compounds, and rather related to the content levels : the more the content is increasing, the more the variation rate is decreasing.

A subsequent study will focus on the influence of the pre-treatment on the measured values.

INTRODUCTION

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des contaminants organiques persistants dans l'environnement et produits en quantités importantes par certains secteurs industriels. On peut notamment mentionner les activités liées à la carbochimie et à la pyrolyse du charbon (cokeries, usines à gaz). De nombreux auteurs se sont attachés à étudier et synthétiser le comportement de ces hydrocarbures dans le milieu naturel et à déterminer les risques qu'ils représentent pour la santé humaine (Ney, 1981 ; McCarthy and Jimenez, 1985 ; Rao *et al.*, 1990 ; Luthy *et al.*, 1994 ; Bouchez *et al.*, 1996 a et b ; Lindhardt and Christensen, 1996 a et b ; Barbé, 1997 ; Jayr, 1998).

Structurés chimiquement autour de 2 à 6 noyaux benzéniques fusionnés, les composés de cette famille sont très nombreux (plusieurs dizaines) ; dans les études environnementales, les spécialistes ont pris l'habitude d'en considérer plus particulièrement un petit nombre, censé représenter l'ensemble du groupe : 6 pour l'Union Européenne, 10 aux Pays-Bas, 16 aux USA (liste de l'EPA)... Parmi ces 16 molécules, toutes à l'exception du naphthalène, ont un comportement assez similaire : elles sont fortement adsorbées sur la matrice organique solide ($\log K_{oc}/ow > 4$), non volatiles ($P_v < 133 \text{ Pa}$, $k_H < < 100 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), quasi insolubles dans l'eau (solubilité $< 10 \text{ mg/l}$) et d'une densité > 1 (sauf l'acénaphthylène).

L'analyse en laboratoire des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les sols nécessite une phase de préparation de l'échantillon (séchage, tamisage, broyage...), une phase d'extraction des polluants de la matrice solide, et enfin une phase de dosage du polluant proprement dite.

Chacune de ces étapes est susceptible d'introduire une certaine marge d'erreur dans la valeur finale de la concentration mesurée. D'autre part jusqu'à ce jour, la normalisation ne définit pas de conditions précises pour les différentes étapes de l'analyse des HAP dans les sols. De ce fait, les laboratoires procèdent chacun suivant les moyens dont ils disposent. Il n'est donc pas rare que dans un même échantillon, deux laboratoires trouvent des valeurs divergentes qui peuvent amener à des conclusions contradictoires quant à l'état du sol considéré.

C'est dans le but de mieux comprendre les difficultés rencontrées lors de l'analyse de tels composés et de mieux cibler les étapes (ou parties d'étapes) du processus analytique introduisant une erreur significative, qu'un test entre 9 laboratoires spécialisés dans l'analyse de polluants organiques a été proposé.

L'étude a concerné les phases d'extraction des polluants et le dosage dans l'extrait.

ÉTAT DE L'ART ET MISE EN ÉVIDENCE DES BESOINS

Le pré-traitement

En France, il n'existe pas de norme relative à la préparation des solides en vue du dosage des HAP.

Le projet de norme Afnor (NF ISO 13877, 1995) se rapportant au dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques, conseille en préliminaire un mode de conservation des échantillons de sols et un pré-traitement. Il est ainsi estimé adéquat que les échantillons subissent un séchage à l'air à température ambiante et qu'ils soient ensuite émotés dans un mortier avant d'être tamisés à 2 mm. La fraction passant au travers du tamis est retenue pour l'analyse.

Le projet de norme ISO (NF ISO 14507, 1996) décrit le pré-traitement des échantillons de sol pour la détermination des contaminants organiques en général, et distingue trois cas de figures :

1. le cas du dosage de produits volatils (température d'ébullition (300 °C),
2. le cas du dosage de produits peu ou non volatils, pour une demande de résultat très précis et reproductible,
3. le cas du dosage de produits non volatils pour un échantillon homogène, ou lorsqu'un niveau de précision et de reproductibilité moyennes sont acceptables. C'est ce qu'on peut attendre sur des prestations d'audit par exemple ou encore pour des investigations de site, etc.

Dans les cas 1 et 3, aucun pré-traitement n'est réalisé. Les précautions d'usage doivent être prises pour une conservation au froid et un dosage effectué le plus rapidement possible après le prélèvement. La prise d'essai à analyser est prélevée dans la matrice de l'échantillon telle quelle, en prenant soin d'enlever les morceaux grossiers (pierres, débris métalliques...) et d'émietter le sol, à la main, dans le bocal.

Dans le cas de figure 2, pour les composés peu volatils, les échantillons font l'objet d'un séchage à 4 °C (avec du sulfate de sodium et de la poudre de talc, en proportions 4/10 et 1/10 respectivement par rapport au matériau à sécher). Ils sont ensuite refroidis à l'azote liquide (-196 °C) et broyés à l'aide d'un moulin à croisillons muni d'un tamis à 1 mm.

Le guide pour l'analyse chimique des sols pollués, établi au niveau des pays scandinaves, mentionne toutefois que pour un dosage des HAP, un sol est conservé à -18 °C et homogénéisé par broyage et tamisage à 2 mm. C'est la fraction de sol passant à travers les mailles du tamis qui est analysée (Kare

Helge Karstensen, 1996).

Une enquête réalisée auprès de quelques laboratoires français donne une idée des pratiques réelles en terme de pré-traitement d'échantillons avant un dosage de HAP (tableau I).

Tableau I : Différentes techniques de préparation d'un échantillon de sol en vue du dosage de HAP

| Méthode de préparation |
|--|
| 1 Quartage puis broyage-homogénéisation |
| 2 Concassage puis diviseur à lames |
| 3 Tamisage uniquement |
| 4 Tri manuel puis broyage au mortier |
| 5 Malaxage à la main ou broyage et homogénéisation au mortier |
| 6 Séchage à 40 °C, tamisage à 2 mm puis homogénéisation sans broyage |
| 7 Tamisage et broyage du refus |
| 8 Cryobroyage |

Ce tableau révèle bien l'hétérogénéité des pratiques pour la phase de préparation d'un échantillon de sol en vue d'un dosage de HAP.

L'extraction

Il existe diverses techniques d'extraction de polluants organiques d'une matrice solide. La plus ancienne et la plus utilisée est la méthode du Soxhlet, qui, bien que conduisant à des rendements satisfaisants, nécessite des durées d'extraction et des quantités de solvants importantes.

Diverses autres techniques (Soxtec, ultra sons, micro ondes, extraction à haute température et haute pression ASE, fluide super critique SFE,...) sont apparues ensuite, visant à réduire à la fois la durée de l'extraction et les volumes de solvants manipulés. La littérature rapporte un certain nombre de comparaisons comparant l'efficacité des nouvelles techniques à la méthode du Soxhlet : micro ondes, (Barnabas *et al.*, 1995 ; ASE et SFE, Dean, 1996 ; Soxhlet et SFE, Reimer et Suarez, 1995...).

Au niveau normatif en France, aucune technique n'est standardisée pour l'extraction des HAP d'un sol. Le projet de norme Afnor (NF ISO 13877, 1995) distingue deux méthodes différentes suivant le degré de pollution du sol considéré. Quand la teneur attendue est dans la gamme des $\mu\text{g.kg}^{-1}$, il est recommandé d'utiliser un solvant polaire tel que l'acétone, en combinaison avec une agitation mécanique. Dans le cas de sols plus pollués avec des niveaux de concentration supérieurs au mg.kg^{-1} , il est nécessaire d'utiliser un solvant moins polaire, le toluène, capable de dissoudre les HAP des particules de suie ou de goudron, combiné avec une extraction totale au Soxhlet.

Les méthodes normalisées 3540 et 3550 de l'Agence pour la Protection de l'Environnement aux États-Unis (US EPA), décrivent respectivement les techniques d'extraction par Soxhlet (Method 3540) et par ultra-sons (Method 3550).

Le guide des pays scandinaves (op. cité) pour l'analyse chimique de sols contaminés, préconise, dans le cas d'un sol pollué par de la créosote, une extraction à l'acétone sur sol brut par agitation mécanique.

Le dosage

Le dosage représente la dernière étape de l'analyse. Il peut se faire par chromatographie en phase gazeuse (CPG) ou par chromatographie en phase liquide (CLHP) couplées à différents moyens de détection :

– La méthode EPA 8100 décrit le dosage de certains hydrocarbures aromatiques polycycliques dans des eaux ou des sols, par chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID) (Method 8100).

Il est recommandé dans certains cas de confirmer l'identification et même la quantification des composés en utilisant un couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse - GC/MS (Chen et al., 1996). La norme EPA 8270 décrit plus généralement cette technique pour les hydrocarbures (Method 8270).

– La méthode EPA 8310 décrit l'analyse des 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques, dans les eaux et les déchets (y compris les sols pollués), par chromatographie liquide à haute pression (CLHP) avec une détection par ultra-violet (UV) ou par fluorimétrie. La détection par fluorimétrie est une méthode plus sensible et plus sélective que la méthode par UV qui par contre, présente une plage de linéarité plus étendue. La fluorimétrie ne permet pas de détecter la présence d'acénaphthylène (Method 8310).

– Le guide des pays scandinaves (op.cité) préconise l'utilisation d'un couplage entre la chromatographie en phase gazeuse et la détection à ionisation de flamme (FID). Il est mentionné qu'un détecteur à spectrométrie de masse peut venir en complément d'un FID ou encore lui être substitué

(Kare Helge Karstensen, 1996).

– Enfin, en France, il existe un projet de norme (NF ISO 13877, 1995) décrivant le dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans des sols par chromatographie en phase liquide à haute pression. La détection est réalisée par spectrométrie UV (barrette de diodes) ou par détection fluorimétrique.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Chacun des participants au test a reçu un échantillon de sol homogénéisé et un extrait à analyser, suivant ses propres protocoles.

Préparation de l'échantillon de sol

Le sol utilisé pour l'intercomparaison est un sol provenant d'un ancien site sidérurgique. Il a été broyé, tamisé à 250 µm, puis quarté et conditionné dans des bocaux en verre. Une cinquantaine de bocaux, contenant chacun environ 600 grammes de terre ont ainsi été obtenus.

Pour évaluer l'homogénéité de cet échantillon, un dosage des 16 HAP de l'US EPA a été réalisé sur 17 bocaux choisis au hasard. Pour ce faire, une extraction accélérée par solvant (Accelerated Solvent Extraction ASE) a été réalisée à l'aide d'un mélange de dichlorométhane et d'acétone (1/1), en prélevant 3 grammes de sol, au hasard, dans chacun des bocaux. Le rapport solvant/solide est de 5 et la durée de l'extraction est de 20 minutes.

Une fois l'extraction achevée, le solvant a été évaporé sous courant d'azote et « le culot » a été repris avec de l'acétonitrile avant le dosage par chromatographie en phase gazeuse.

Tableau 2 : Protocoles analytiques mis en œuvre par les différents laboratoires participant au test

| Labo | Extraction | | | | | Dosage | | | | |
|------|------------|--------------|-----------------------|---|-------------|----------|-----------|---------------|-------------------|------------|
| | Technique | Durée | Solvant | Prise d'essai | Répétition* | Clean up | Technique | Détection | Identification | Etalonnage |
| 1 | Soxtec | 3 H | DCM** | 1 g + 1 g Na ₂ SO ₄ /70 ml | 1 | Oui | HPLC | UV-fluorim | tr, spectre UV | Interne |
| 2 | Soxhlet | 8 H | Acétone | 20 g/100 ml | 3 | Non | HPLC | UV | *** | Externe |
| 2 | Ultra-sons | 30 min | Acétone | 10 g/50 ml | 6 | Non | HPLC | UV | *** | Externe |
| 2 | ASE | 15 min | Acétone | 10 g/50 ml | 4 | Non | HPLC | UV | *** | Externe |
| 3 | Soxtec | 40 min, 140° | cyc.hex./acét (90/10) | 1 g/70 ml | 1 | Non | HPLC | fluorim | tr | Externe |
| 4 | Soxhlet | 16 H | DCM | 30 g/300 ml | 1 | Non | HPLC | UV-fluorim | tr | Externe |
| 5 | Soxhlet | 6 H | DCM | 2 g/100 ml | 1 | Non | HPLC | UV-fluorim | tr, spectre UV | Externe |
| 9 | ASE | *** | *** | *** | *** | *** | CG | SM | *** | *** |
| 6 | Soxtec | 2H30 | DCM/ Acét | 10 g/40 ml | 3 | Non | CG | SM (ion trap) | masse | Externe |
| 7 | Soxhlet | 16 H | DCM | 10 g + 10 g Na ₂ SO ₄ /100 ml | 3 | Non | CG | SM (ion trap) | tr, ions, caract. | Externe |
| 8 | ASE | 20 min | DCM/ Acét (50/50) | 3 g/15 ml | 1 | Non | HPLC | UV | tr | Externe |
| 8 | Ultra-sons | 30 min | DCM/ Acét (50/50) | 5 g/50 ml | 1 | Non | HPLC | UV | tr | Externe |

* Nombre d'étapes lors d'une extraction

** Dichlorométhane

*** Information non disponible

Un coefficient de variation de 10 % a été obtenu entre les différentes valeurs mesurées, révélant une bonne homogénéité des échantillons distribués aux différents laboratoires.

Les protocoles analytiques mis en œuvre par les différents laboratoires

Le tableau 2 reprend l'ensemble des protocoles analytiques mis en œuvre par les différents laboratoires participant au test.

RÉSULTATS

Les résultats sur la somme des 16 HAP (tableau 3) font clairement ressortir la différence entre les trois premiers types d'extraction d'une part et les ultra-sons d'autre part. Cette dernière technique ne permet de récupérer que 50 % (environ 30 mg.kg⁻¹) des composés extraits à l'aide des autres techniques, qui elles, présentent des résultats relativement uniformes avec une valeur moyenne oscillant entre 59 et 80 mg.kg⁻¹. La différence observée peut être expliquée par le fait que la technique des ultra-sons, telle qu'elle a été employée, ne semble pas optimisée. En effet, les laboratoires concernés rapportent que les extractions n'ont pas été réalisées à l'aide d'une sonde à ultra-sons, mais simplement dans un bac qui sert habituellement au nettoyage de matériel de laboratoire.

Pour l'ensemble des mesures effectuées avec les trois techniques d'extraction, Soxhlet, Soxtec et ASE, le coefficient de variation est de 20 % (moyenne, 75 ; écart-type, 15, en mg.kg⁻¹), ce qui est relativement bas et tendrait à prouver qu'il n'y a pas de différence significative en passant d'une de ces trois techniques d'extraction à une autre.

En ne tenant pas compte des extractions aux ultrasons, la comparaison des deux techniques de dosage (HPLC et GC/MS) n'est pas mauvaise. Un coefficient de variation de 19 % est obtenue par HPLC (22 mesures, 5 labos), alors que par GC/MS, le coefficient de variation est de 8 % (9 mesures, 3 labos). La variabilité semble donc plus élevée avec l'HPLC qu'avec la GC/MS. Le test de Student calculé pour différencier les moyennes, donne une valeur de 0,068, nettement

plus faible que la valeur limite à 95 % de confiance (1,7 pour 29 degrés de liberté), signifiant que les moyennes ne sont pas statistiquement différentes les unes des autres. A ce niveau également, on peut dès lors estimer qu'il n'y a pas de différence significative entre les deux méthodes de dosage dans le test effectué.

Les concentrations mesurées dans l'extrait obtenu par ASE à l'aide du mélange dichlorométhane/acétone, volume/volume, sont présentées dans le tableau 4. Elles montrent la même tendance, puisque d'une part le coefficient de variation est nettement plus important avec l'HPLC (22 %) qu'avec la GC/MS (8 %), et d'autre part la différence entre les deux moyennes n'est pas statistiquement significative ($t = 3,68 \cdot 10^{-4}$, pour une valeur limite à 1,8 à 95 % de probabilité).

Que ce soit dans l'extrait ou dans le sol, il n'y a donc pas de différence réelle entre les deux techniques ; on peut simplement considérer que l'HPLC induit une variabilité un peu plus importante que la GC/MS.

Les résultats obtenus composé par composé apportent d'autres enseignements. Ainsi sur la figure 1 présentant l'évolution du coefficient de variation par rapport à la teneur moyenne dans l'extrait, on constate que le coefficient est d'autant plus élevé que la concentration est faible (ce qui n'est *a priori* pas surprenant) et que par ailleurs, les composés

Tableau 4 : Comparaison interlaboratoire des résultats de dosage des 16 HAP (en µg.l⁻¹) dans l'extrait obtenu par ASE

| Laboratoire | HPLC/UV-fluorimétrie | | | GC/MS | | |
|-------------------|----------------------|------|------|-------------|------|------|
| 1 | 9020 | | | | | |
| 2 | 4809 | | | | | |
| 4 | 8770 | 6620 | 6640 | | | |
| 5 | 9390 | 9990 | 7560 | | | |
| 6 | | | | 7100 | 6030 | 6380 |
| 7 | | | | 6409 | | |
| 9 | | | | 7208 | | |
| Moyenne | 7850 | | | 6625 | | |
| Écart type | 1752 | | | 507 | | |

Tableau 3 : comparaison des résultats obtenus dans le sol (somme des 16 HAP en mg.kg⁻¹)

| Labo | HPLC/UV-fluorimétrie | | | | | | | | | CG/MS | | | | | | | | | |
|-------------------|----------------------|----|----|-----------|----|----|--------|------------|----|-------|-----------|----|----|-----------|-----|----|-----------|--|--|
| | ASE | | | Soxhlet | | | Soxtec | Ultra sons | | | Soxhlet | | | Soxtec | ASE | | | | |
| 1 | | | | | | | | | | 94 | | | | | | | | | |
| 2 | 57 | 55 | 58 | 61 | 61 | 65 | | 35 | 38 | 33 | | | | | | | | | |
| 4 | | | | 75 | 76 | 75 | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | 96 | 95 | 95 | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | | 58 | 57 | 60 | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | | 71 | 66 | 69 | | | | | | |
| 8 | 70 | 90 | 91 | | | | | 25 | 26 | 27 | | | | | | | | | |
| | 92 | 95 | 96 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 96 | 91 | 75 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | | | | | | 58 | 67 | 62 | | | |
| Moyenne | 80 | | | 78 | | | | 31 | | | 69 | | | 59 | | | 63 | | |
| Ecart-type | 16 | | | 15 | | | | 6 | | | 2 | | | 2 | | | 5 | | |

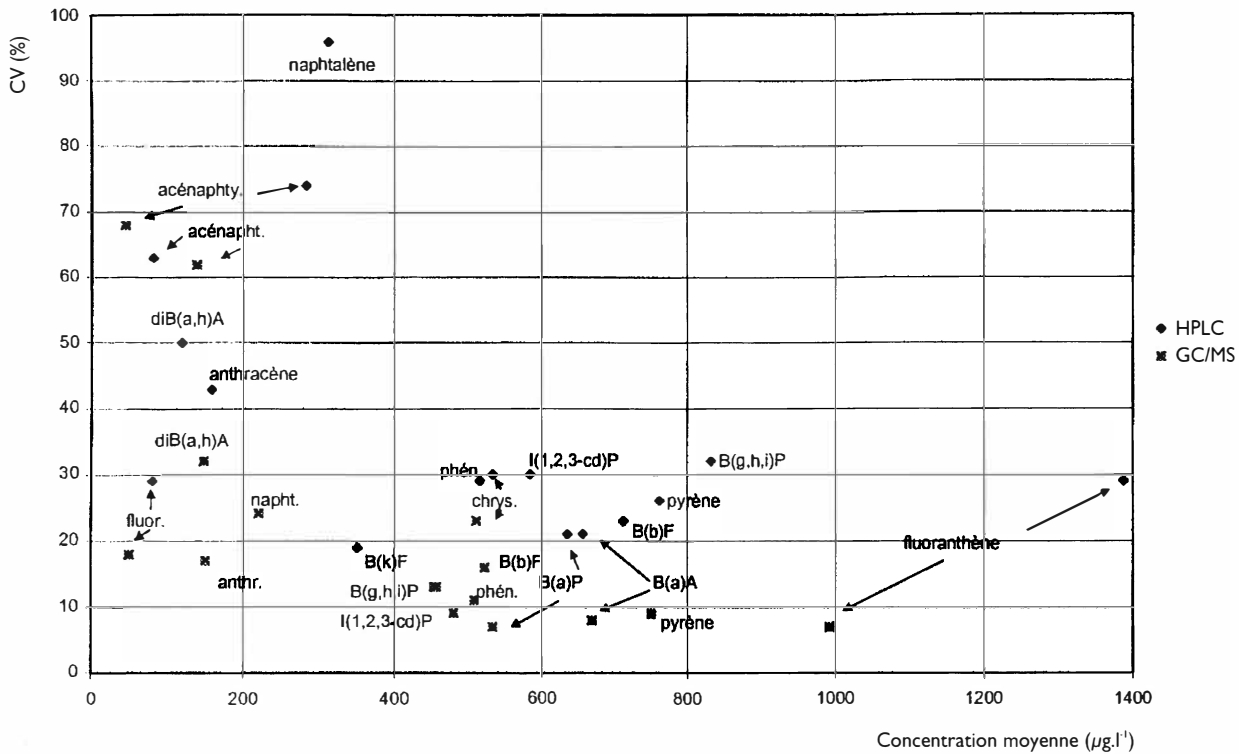


Figure 1 : Résultats de dosage de HAP dans l'extrait par HPLC ou GC/MS. Relation entre la concentration moyenne (µg.l⁻¹) et le coefficient de variation CV (%)

les moins concentrés correspondent aux molécules légères (naphthalène, acénaphthylène, acénaphthène et anthracène). Cette situation est d'ailleurs classiquement rencontrée avec des sols anciens dont la pollution est dite « historique » et où les molécules les plus légères ont eu le temps de se volatiliser, d'être dégradées ou entraînées par les eaux souterraines ou de percolation (Loehr et Webster, 1996). A l'exception des composés cités, les coefficients de variation fluctuent entre 10 et 30 %, ceux obtenus par GC/MS étant systématiquement plus bas (10 à 20 %) que ceux obtenus par HPLC (20 à 30 %) - voir tableau 5. Le coefficient élevé du dibenzo (a, h) anthracène (diB (a, h) A) reflète la plus grande difficulté habituellement rencontrée pour effectuer le dosage de cette molécule par HPLC (car souvent en faible concentration).

Dans le sol (figure 2 et tableau 6), la variabilité des résultats d'analyse est significativement plus élevée pour l'HPLC (40 % et plus pour 7 molécules).

Pour la GC/MS, elle reste du même ordre que ce qui était observé dans l'extrait (10 à 20 %) sauf pour 2 composés légers, acénaphthène et acénaphthylène, et le dibenzo (a, h) anthracène en faible concentration, (coefficients de variation de 40 à 80 %). Indépendamment du poids moléculaire, il semble que comme pour l'extrait, les reproductibilités les moins bonnes soient observées pour des composés en faible concentration.

Rappelons que le dibenzo (ah) anthracène est, parmi les 16 composés dosés, celui qui possède le point d'ébullition le plus

élevé (524 °C), ce qui peut rendre difficile sa détection en chromatographie gazeuse et expliquer son coefficient de variation élevé.

Avec l'HPLC, on peut ajouter aux trois composés cités ci-dessus, le fluoranthène et le fluorène qui ont des coeffi-

Tableau 5 : Teneurs moyennes (µg.l⁻¹) dans l'extrait et coefficients de variation (%) obtenus par composé (en GC/MS, n = 5 et en HPLC, n = 7 à 10, n étant le nombre de mesures réalisées)

| HAP | HPLC | | GC/MS | |
|---------------------------|----------------------------|--------|----------------------------|--------|
| | moy. (µg.l ⁻¹) | CV (%) | moy. (µg.l ⁻¹) | CV (%) |
| Naphtalène | 313 | 96 | 221 | 24 |
| Acénaphthylène | 281 | 74 | 138 | 62 |
| Acénaphthène | 81 | 63 | 44 | 68 |
| Fluorène | 80 | 29 | 49 | 18 |
| Phénanthrène | 516 | 29 | 508 | 11 |
| Anthracène | 159 | 43 | 150 | 17 |
| Fluoranthène | 1388 | 29 | 992 | 7 |
| Pyrène | 763 | 26 | 751 | 9 |
| Benzo (a) anthracène | 656 | 21 | 669 | 8 |
| Chrysène | 534 | 30 | 511 | 23 |
| Benzo (b) fluoranthène | 712 | 23 | 522 | 16 |
| Benzo (k) fluoranthène | 352 | 19 | 453 | 13 |
| Benzo (a) pyrène | 635 | 21 | 533 | 7 |
| Dibenzo (a, h) anthracène | 119 | 50 | 148 | 32 |
| Benzo (g, h, i) pérylène | 832 | 32 | 456 | 13 |
| Indéno (1,2,3-cd) pyrène | 585 | 30 | 480 | 9 |

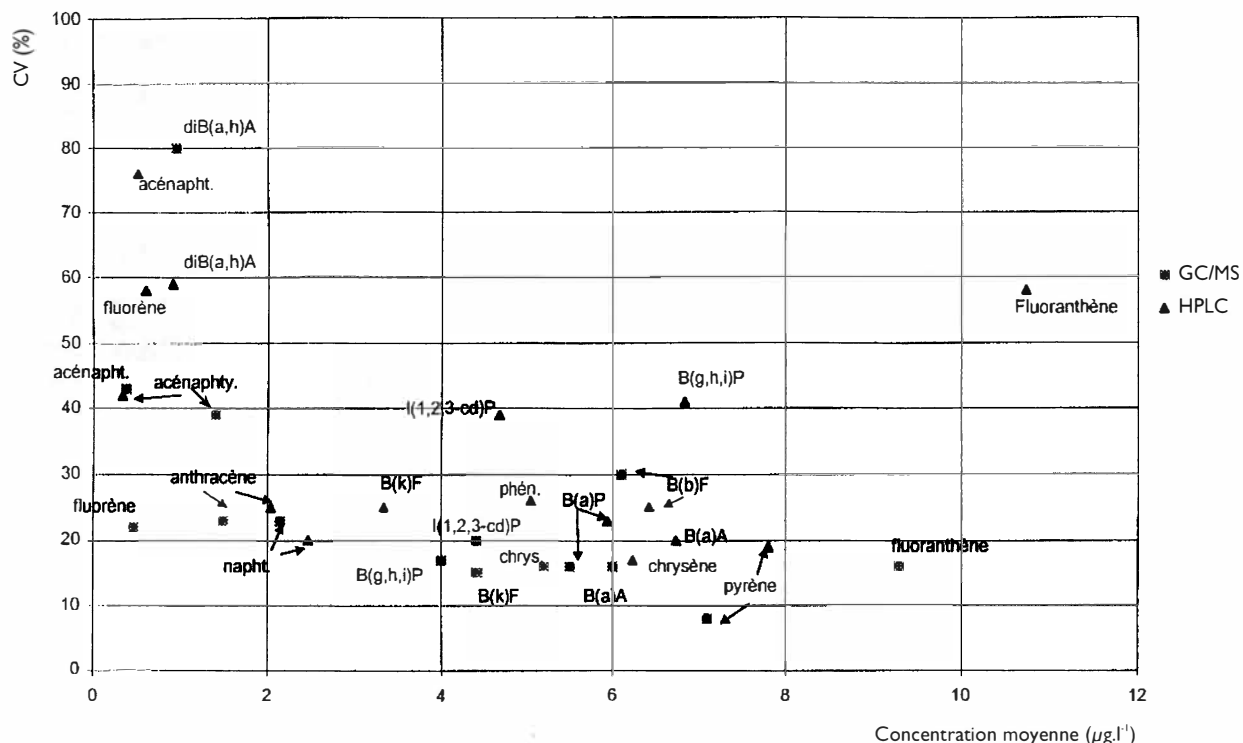


Figure 2 : Résultats dans le sol : Relation entre la concentration moyenne (mg.kg⁻¹) et le coefficient de variation CV (%)

coefficients de variation de près de 60 %, ainsi que le benzo (g, h, i) pérylène et l'indéno (1,2,3-cd) pyrène à 40 %. Contrairement à ce qui a été observé en GC/MS, dans le cas de dosages par HPLC, la reproductibilité n'est pas simple-

Tableau 6 : Teneurs moyennes (mg.kg⁻¹) dans le sol et coefficients de variation (%) obtenus par composé (en GC/MS, n = 9 et en HPLC, n = 13 ou 16, n étant le nombre de mesures réalisées)

| HAP | GC/MS | | HPLC | |
|---------------------------|-----------------------------|--------|-----------------------------|--------|
| | Moy. (mg.kg ⁻¹) | CV (%) | Moy. (mg.kg ⁻¹) | CV (%) |
| Naphtalène | 2,14 | 23 | 2,47 | 20 |
| Acénaphtylène | 1,4 | 39 | 0,33 | 42 |
| Acénaphtène | 0,37 | 43 | 0,51 | 76 |
| Fluorène | 0,46 | 22 | 0,6 | 58 |
| Phénanthrène | 4,42 | 15 | 5,05 | 26 |
| Anthracène | 1,49 | 23 | 2,04 | 25 |
| Fluoranthène | 9,3 | 16 | 10,74 | 58 |
| Pyrène | 7,1 | 8 | 7,81 | 19 |
| Benzo (a) anthracène | 6 | 16 | 6,74 | 20 |
| Chrysène | 5,2 | 16 | 6,24 | 17 |
| Benzo (b) fluoranthène | 6,1 | 30 | 6,43 | 25 |
| Benzo (k) fluoranthène | 4,4 | 15 | 3,34 | 25 |
| Benzo (a) pyrène | 5,5 | 16 | 5,94 | 23 |
| Dibenzo (a, h) anthracène | 0,95 | 80 | 0,91 | 59 |
| Benzo (g, h, i) pérylène | 4 | 17 | 6,84 | 41 |
| Indéno (1,2,3-cd) pyrène | 4,4 | 20 | 4,67 | 39 |

ment fonction du niveau de teneur (pour le fluoranthène, CV 58 % pour 10,74 ppm) ou du poids moléculaire (pour le benzo (g, h, i) pérylène, CV 41 % pour 6,84 ppm). Des biais relatifs à l'étape d'extraction viennent s'ajouter aux erreurs inhérentes à la technique de dosage. La longueur d'onde 254 nm ne correspond pas au maximum du spectre d'absorption de molécules comme le naphtalène, l'acénaphtylène, l'acénaphtène, le fluoranthène, le dib (a, h) A et le benzo (g, h, i), ce qui pénalise la sensibilité sur la quantification ; on peut également noter que pour le fluorène, la discrimination avec le pic de l'acénaphtène n'est pas évidente, surtout à de faibles niveaux de concentration comme c'était le cas ici, et peut provoquer une mauvaise reproductibilité pour ce composé.

CONCLUSION

A l'issue de cette synthèse, il apparaît tout d'abord que du point de vue normatif, il y a très peu d'ouvrages qui permettent à l'analyste de trouver des renseignements précis quand il s'agit de réaliser une analyse de HAP dans un sol. Des méthodes de dosage, aussi bien en chromatographie liquide qu'en chromatographie en phase gazeuse, sont proposées et décrites ; par ailleurs, il n'existe aucun consensus sur la méthode d'extraction.

Pour ce qui est de la phase de pré-traitement de l'échantillon solide, la situation n'est guère meilleure. Il existe un projet de norme commun à tous les composés organiques qui de

plus décrit un protocole faisant appel au cryobroyage, technique relativement fastidieuse et coûteuse.

De la comparaison des résultats d'analyse sur un sol faiblement pollué ($\approx 70 \text{ mg.kg}^{-1}$), on peut retenir les faits suivants :

– Le choix d'une technique d'extraction spécifique n'apparaît pas déterminant. Les extractions au Soxhlet, Soxtec et ASE ont conduit à des rendements identiques ; seule la technique des ultra-sons semble nécessiter une optimisation. La faible efficacité paraît surprenante mais peut s'expliquer par le fait que les extractions n'ont pas été réalisées à l'aide d'une sonde à ultra-sons, mais simplement dans un bac qui sert habituellement au nettoyage de matériel de laboratoire.

– Au niveau du dosage, HPLC/UV-fluorimétrie et GC/MS donnent des concentrations moyennes comparables avec toutefois une meilleure reproductibilité pour la GC/MS. D'autre part, il ne semble pas que la reproductibilité soit fonction du poids moléculaire des composés ; dans le cas étudié, il faudrait préférer l'utilisation de la GC/MS.

– Il apparaît clairement que la reproductibilité est fonction de la concentration mesurée. Lors d'analyses en routine, il est illusoire d'espérer une bonne reproductibilité pour des concentrations de l'ordre du mg.kg^{-1} . En se remettant dans le contexte des sols pollués, cet ordre de grandeur pour chacun des 16 HAP, ne représente qu'une vingtaine de mg.kg^{-1} au niveau de leur somme, ce qui ne représente pas un niveau de pollution très significatif.

Enfin, il faut rappeler que l'étude a porté sur un échantillon « faiblement » pollué provenant d'une pollution historique appauvrie en molécules légères.

A la suite de ce travail, il serait intéressant d'une part, de refaire la comparaison pour un sol plus fortement pollué (1000 mg.kg^{-1} par exemple), et d'autre part, d'étudier l'influence potentielle de l'étape de pré-traitement de l'échantillon sur la variabilité des mesures.

* **Laurence Belkessam, Paul Lecomte, Véronique Milon**

Centre national de recherche sur les sites et sols pollués (CNRSSP) - BP 537 - 59505 Douai cedex

Remerciements

Les auteurs tiennent tout particulièrement à remercier les chimistes des différents laboratoires qui ont accepté de collaborer à cette étude et d'apporter leurs résultats spécifiques et leurs conseils.

Bibliographie

- Barbé P., 1997, *Étude du comportement des HAP sur d'anciens sites d'activité de la pyrolyse du charbon et analyse des modèles de transport de polluants organiques*, Rapport CNRSSP/97/04, pp 95 + annexes, non publié
- Barnabas I.J., Dean J.R., I.A. Fowles et S.P. Owen, 1995, *Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from highly contaminated soils using microwave energy*, *Analyst*, vol. 120, 1897-1904
- Bouchez M., Blanchet D., Haeseler F., Vandecasteele J., 1996a, *Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement. 1^{ère} partie : propriétés, origines, devenir*, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol. 51, n°3, 407-419
- Bouchez M., Blanchet D., Haeseler F., Vandecasteele J. - P., 1996b, *Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement. 2^{ème} partie : la dégradation par voie microbienne*, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol. 51, n° 6, 797-828
- Chen C.S., Rao P.S.C. et L.S.Lee, 1996, *Evaluation of extraction and detection methods for determining polynuclear aromatic hydrocarbons from coal tar contaminated soils*, *Chemosphere*, vol. 32, n° 6, 1123-1132
- Dean J.R., 1997, *Accelerated solvent extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil*, *Analytical communications*, vol. 33, 191-192
- Jayr E., 1998, *Étude de l'accessibilité des HAP dans des sols de friches liées à d'anciennes activités de pyrolyse du charbon - rapport bibliographique*, Rapport CNRSSP/98/08, pp 41, non publié
- Karstensen K.H., 1996, *Nordic guidelines for chemical analysis of contaminated soil samples*, Rapport technique 329, Nortest report, 85-97
- Lindhardt Bo, Christensen T. H., 1996a, *Volatilisation of aromatic hydrocarbons from soils : Part I, fluxes from coal tar contaminated surface soils*, *Water, Air, and Soil Pollution*, 89, 129-146
- Lindhardt Bo, Christensen T. H., 1996b, *Volatilisation of aromatic hydrocarbons from soils : Part II, fluxes from tar contaminated soils residing below the soil surface*, *Water, Air, and Soil Pollution*, 92, 375-389
- Loehr R.C. and Webster M.T. (1996), *Behavior of fresh vs. Aged chemicals in soils*, *Journal of Soil Contamination*, 5 (4) : 361-383
- Luthy R.G., Dzombak D.A., Peters C.A., Toy S.B., Ramaswami A., Nakles D.V., Nott B.R., 1994, *Remediating tar-contaminated soils at manufactured gas plant sites*, *Environ. Sci. Technol.*, 28, pp 266-275
- McCarthy J.F., Jimenez B.D., 1985, *Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material : binding and dissociation*, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 19, n° 11, 1072-1076
- Method 3540 Soxhlet extraction Environmental Protection Agency
- Method 3550 Ultrasonic extraction, Environmental Protection Agency
- Method 8100, 1986, *Polynuclear aromatic hydrocarbons*, Environmental Protection Agency
- Method 8270, *Petroleum waste*, Environmental Protection Agency
- Method 8310, 1986, *Polynuclear aromatic hydrocarbons*, Environmental Protection Agency
- Ney R. E. Jr., 1981, *Fate, Transport and Prediction Model Application to Environmental Pollutants*, Spring Research Symposium, James Madison University, Harrisonburg, Virginia, UP, April 16
- Projet de norme française, 1995, *Qualité du sol - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques par chromatographie en phase liquide à haute performance*, NF ISO 13877
- Projet de norme française, 1996, *Qualité du sol - Prétraitement des échantillons pour la détermination des contaminants organiques*, NF ISO 14507
- Rao P.S.C., Lee L.S., Pinal R., 1990, *Cosolvency and sorption of hydrophobic organic chemicals*, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 647-654
- Reimer G. et Suarez A., 1995, *Comparison of supercritical fluid extraction and Soxhlet extraction for the analysis of native polycyclic aromatic hydrocarbons in soils*, *Journal of chromatography A*, 699, 253-263