

Quels sont aujourd'hui les nouveaux contaminants surveillés perturbateurs endocriniens, pesticides, métaux lourds...) pour évaluer la contamination des sols ?

Quelles sont les méthodes d'extraction et de dosage ?

Quels sont les biotests complémentaires d'évaluation de l'écotoxicité des sols pollués ?

Tél. : 02 35 07 91 80

Fax : 02 35 07 91 90

Mobile : 06 60 67 91 50

Technopôle du Madrillet
65 rue Ettore Bugatti – BP
90014

76801 Saint Etienne du
Rouvray

www.fr.sgs.com/multilab

Yvon GERVAISE

Directeur SGS Multilab Rouen

WHEN YOU NEED TO BE SURE

The logo for SGS, consisting of the letters 'SGS' in a bold, sans-serif font. A vertical line is positioned to the right of the 'S', and a horizontal line is positioned below the 'S'.

Campagne de mesures appropriées

- Prélèvements
- Analyses

➤ Terres

➤ Les eaux superficielles et souterraines

➤ Les végétaux

➤ Poussières ou air



Approche cohérente suivant les prises en compte :

- la nature des polluants
- milieux d'expositions identifiés
- la voie de transfert



Différents polluants en fonction de leurs caractéristiques sont à cibler tels que :

Les caractéristiques physicochimiques

La densité, la solubilité, le degré d'affinité, la volatilité, caractère biodégradable, toxicité



- La disparition des VDSS (valeurs de Définition de Sources-Sol) et des VCI (valeurs de Constat d'Impact) sur lesquelles on se basait pour classer les sites dans l'évaluation simplifiée des risques mais servaient également de seuil de dépollution.
- Maintenant, les seuils sont adaptés à l'usage dont on va faire du site: c'est une nouvelle notion de risque résiduel, plutôt que d'évaluer les risques en fonction d'usages types pour fixer les seuils de dépollution, on définit un niveau de dépollution possible et on valide la compatibilité du seuil résiduel avec l'usage envisagé

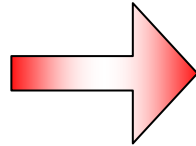
- Élargissement de l'analyse des milieux (transferts alimentaires végétaux - légumes), consommation d'eau de nappes, gaz du sol (80 % des pollutions sont de type volatile)
- Élargissement au voisinage du site pollués
- Nouveau: des sites non classés ICPE pourraient être amenés à être dépollués grâce à une nouvelle réglementation en cours d'élaboration **I'EM**: interprétation de l'État des Milieu.
- En attendant la mise en place de cette nouvelle réglementation des études de mises en décharges des sites pollués sont à l'étude que ce soient des sols, des déchets

- **Substances organiques**
- **Substances minérales**
- **Substances radioactives**

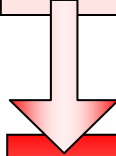


Exposition à des polluants

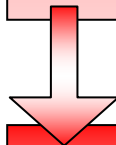
Toxicité



- ① atteinte du génome
- ② perturbation du système endocrinien
- ③ perturbation du fonctionnement des tissus et organes



Pathologie



- C M R
- Autres effets



Classification BKH des 553 substances

| | | |
|-----------------|---|---|
| Groupe 1 | <ul style="list-style-type: none"> ❶ HPV ou très persistant ❷ effet démontré par une étude ❸ forte exposition (60 substances) | Exemple : organo-étains, mirex Atrazine, DBP (phtalate), PCB |
| Groupe 2 | <ul style="list-style-type: none"> ❶ HPV ou très persistant ❷ effet potentiel (51) ou effet démontré par une étude mais exposition moyenne (4) | PDBE (<i>retardateur de flamme</i>) Endosulfan, nonylphénol, nitrofen |
| Groupe 3 | <ul style="list-style-type: none"> • non HPV non persistant (213) ou sans données sur sa persistance (205) • HPV ou persistant (18) sans donnée sur effet et exposition • HPV ou persistant avec effet démontré par une étude mais faible exposition (2) | Œstrogène : mestranol, Alkylphénol, Phtalates, HAP |

Revue des méthodes d'analyse : cas des polluants émergents et perturbateurs endocriniens

| <i>Composés d'intérêt</i> | <i>Méthodes d'analyses</i> |
|--|--|
| Contaminants émergents | Technique de spectrométrie de masse et couplage GC / MS / MS et HPLC / MS / MS |
| Alkylphénols | LC / MS et GC / MS, matrice environnementale eau, sédiment, boue, préparation des échantillons |
| Résidus pharmaceutiques | Analyse suivant composés Méthode séparative HPLC, détection spécifique et LC / MS / MS |
| Stéroïdes et hormones | Extraction + dérivation puis GC / MS |
| Plastifiants phtalates, bisphénol A | LC / MS et GC / MS |
| Musks | Analyse musk polycyclic, tonalide (AHTN), musk xylène, musk cétone |
| BFR, retardateur de flamme | Méthode GC / MS et LC / MS possible |

Pesticides

Quelles sont les méthodes d'extraction et de dosage ?

Quelles accréditations COFRAC ?

Programmes 134 portées fixe et flexible

156 portées fixe et flexible

3 familles de molécules

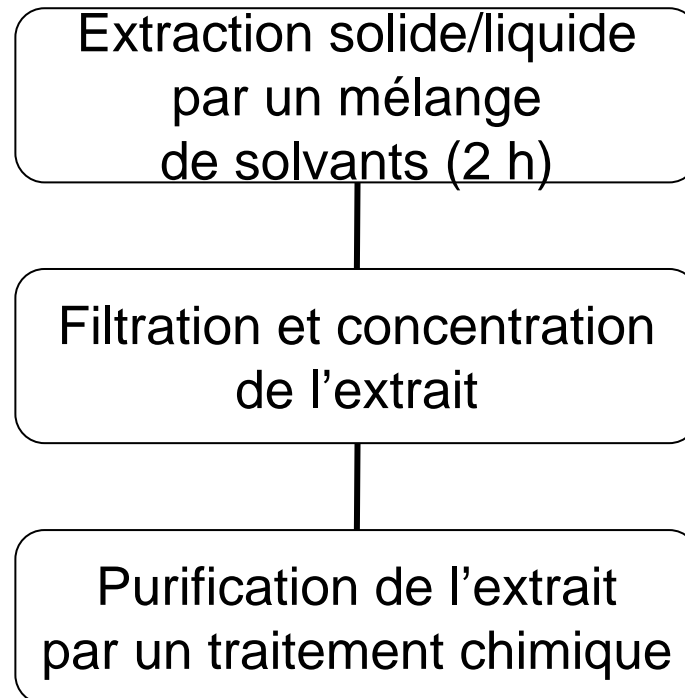
- Pesticides organochlorés
- Pesticides organophosphorés
- Polychlorobiphényles (PCB)

Dosage des organochlorés et PCB

- Deux protocoles d'extraction selon les molécules à doser :
 - 1^{er} cas : PCB seuls
 - 2^{ème} cas : OC et PCB
- Analyse en GC/ECD et/ou GC/MS/MS

Dosage des organochlorés et PCB

- Cas des PCB seuls



Dosage des organochlorés et PCB

- Cas des Organochlorés et PCB

Extraction au soxhlet par
un mélange de solvant (4 h)

Concentration
de l'extrait

Purification de l'extrait sur
colonne SPE ou par un traitement
chimique suivant les molécules
à doser

- Protocole d'extraction
 - Similaire à celui des PCB (extraction S/L puis concentration)
 - Pas d'étape de purification de l'extrait nécessaire
- Analyse en GC/TSD et/ou GC/FPD (mode P) et/ou GC/MS/MS

Sols pollués et accréditations COFRAC du laboratoire

- Accréditation COFRAC en portée flexible sur le **programme 156 sols**
- Dosage des organochlorés et PCB (méthode adaptée de NF EN 12393-2 et 3 et XP-X-33012)
- Dosage des organophosphorés (méthode adaptée de NF EN 12393-2 et 3)

| PROPRIÉTÉ MESURÉE | PRINCIPE DE LA MÉTHODE | RÉFÉRENCE DES MÉTHODES |
|---|---|--|
| <p><u>Polychlorobiphényles</u> :</p> <p>PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180</p> | <p>Extraction à chaud ou à froid, purification et dosage par GC/ECD</p> | <p>Méthode interne ME-0156 selon NF EN 12393-2 (V 03-090-2), NF EN 12393-3 (V 03-090-3) et XP X 33-012</p> |
| <p><u>Pesticides organophosphorés</u> :</p> <p>Azinphos-éthyl, bromophos-méthyl, bromophos-éthyl, chlorfenvinphos, chlorpyriphos-éthyl, chlorpyriphos-méthyl, dichlorvos, diazinon, diméthoate, éthyl-parathion, méthyl parathion, fenclorphos, fenthion, malathion, pirimiphos méthyl, terbufos</p> | <p>Extraction par solvant à froid et dosage par GC/TSD</p> | <p>Méthode interne ME-0157 selon NF EN 12393-2 (V 03-090-2) et NF EN 12393-3 (V 03-090-3)</p> |
| <p><u>Pesticides organohalogénés</u> :</p> <p>Aldrine, chlordane I et II, pp'DDD (pp'TDE), op'DDE, pp'DDE, op'DDT, pp'DDT, dieldrine, endosulfan I et II, endosulfan sulfate, endrine, endrine aldéhyde, HCB (hexachlorobenzène), α-BHC, β-BHC, δ-BHC, heptaclor, heptachlor époxy, lindane, op'TDE</p> | <p>Extraction à chaud ou à froid, purification et dosage par GC/ECD</p> | <p>Méthode interne ME-0156 selon NF EN 12393-2 (V 03-090-2), NF EN 12393-3 (V 03-090-3) et XP X 33-012</p> |

Métaux lourds

Quelles sont les méthodes d'extraction et de dosage ?

Quelles accréditations COFRAC ?

Programmes 156 boue-sédiment

134 sol portées fixe et flexible

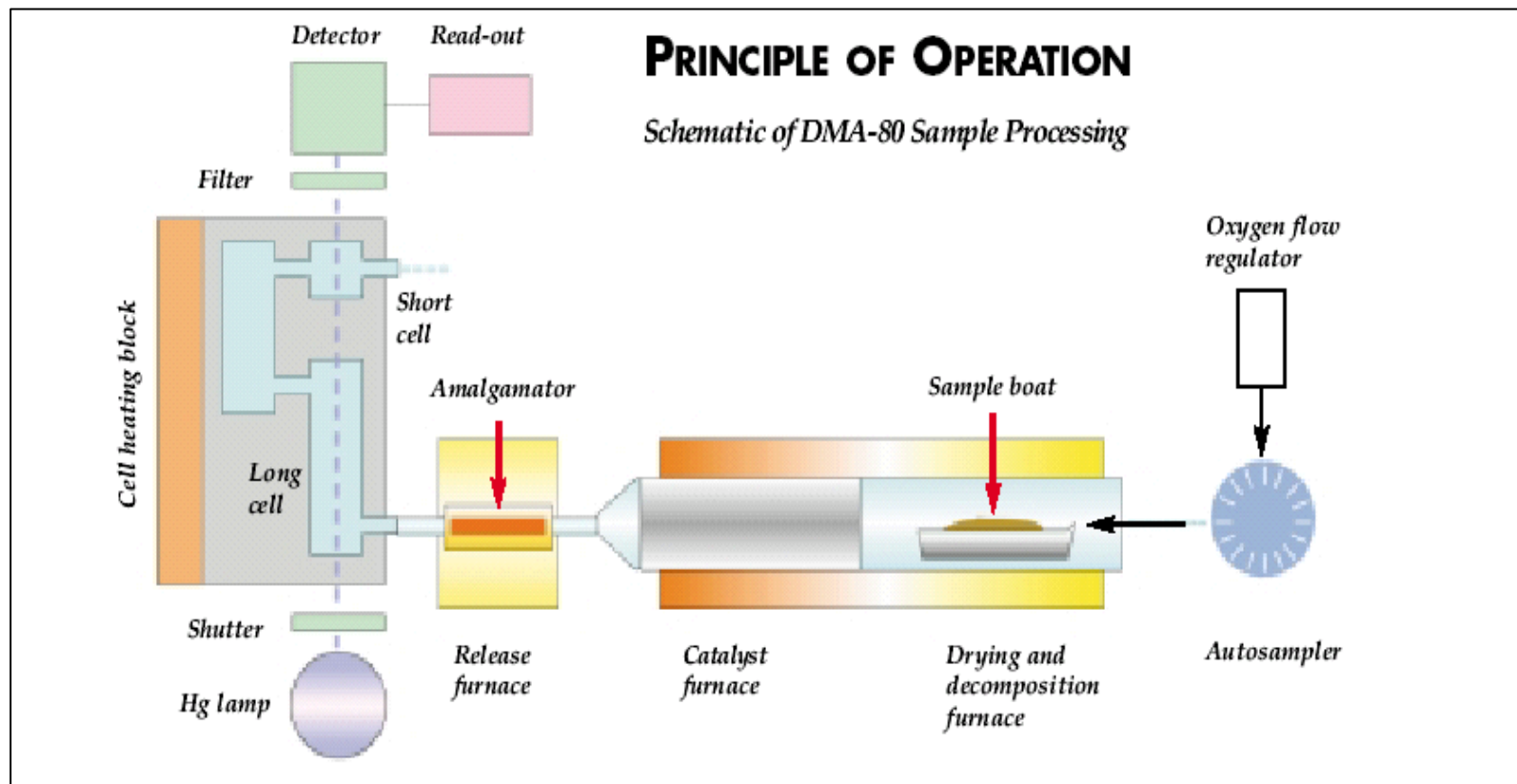
Technique rapide et performante

- Absorption Atomique Amalgame d'Or (selon EPA 7473)
- Pas de minéralisation
- Étalonnage interne à l'équipement vérifié par autocontrôles
- Résultats fournis directement en mg/kg
- Temps d'analyse :
→ **20 minutes**

Hg: AMA 254

Analyseur de mercure par Absorption Atomique sur Amalgame d'or

Référence : EPA 7473 « Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation and atomic absorption spectrometry »

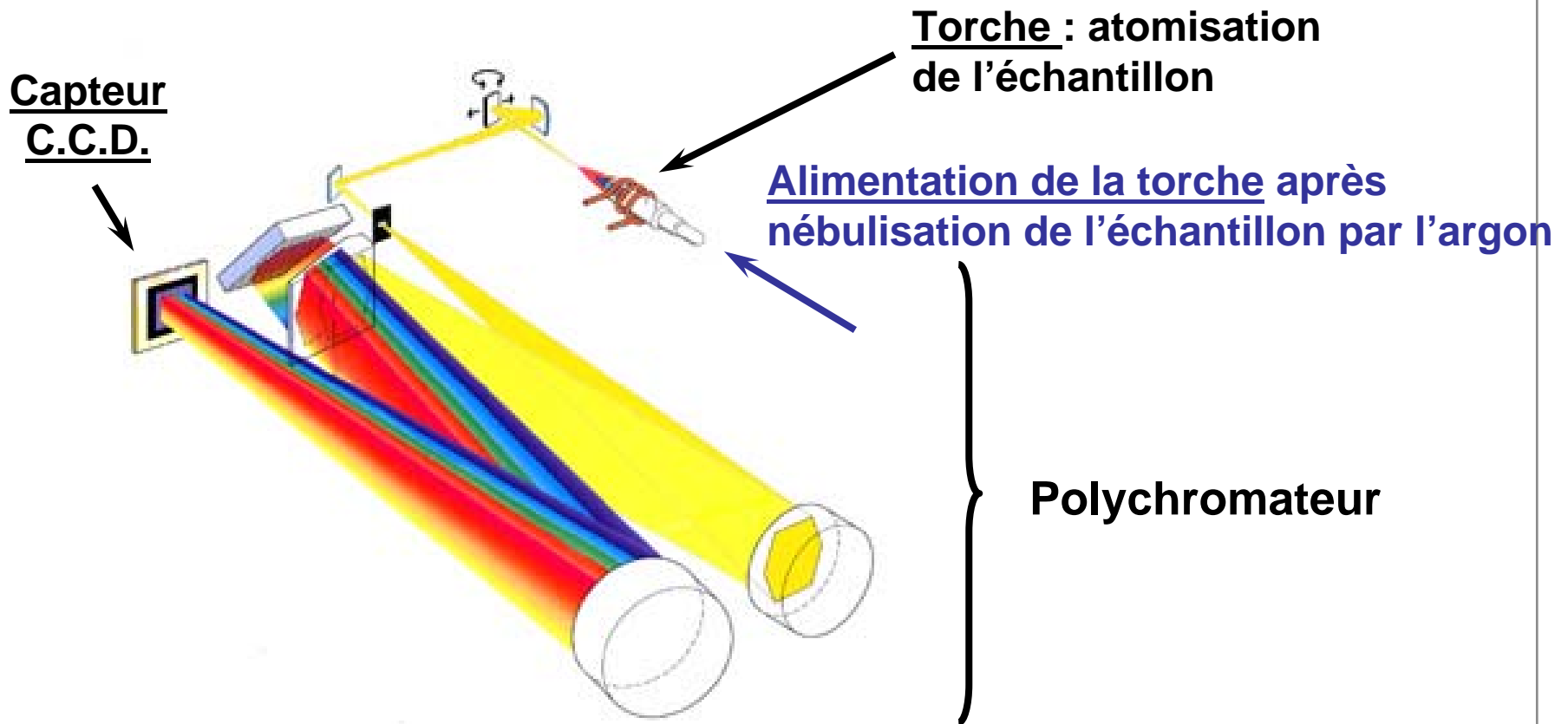


ICP-OES simultané :

Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy

- Analyse de 20 métaux en **3 minutes**
- Nombre de raies analysées sans influence sur le temps d'analyse
- Lecture de **769 nm** à inférieure à **180 nm** :
exemple : analyse de l'aluminium à 167 nm, raie la moins interférée

ICP-OES: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy



Minéralisation: deux options accréditées par le cofrac

Choix: en fonction du trio métal / matrice / seuil

➤ Minéralisation par voie humide selon la norme NF ISO11466 (X31-415):

Méthode de minéralisation validée par notre laboratoire:

→ **l'eau régale** par utilisation d'un bloc chauffant – digiprep

➤ Minéralisation par voie sèche selon la norme NF ISO 14689-2 (X31-428-2) :

Méthode de minéralisation pour les Métaux réfractaires (Al_2O_3 SiO_2):

→ la **fusion alcaline**.

L'utilisation de fondants méta et tétraborate de lithium permet l'abaissement du point de fusion (ex: le Fer 1500°C), lors du chauffage dans un four sous atmosphère d'argon à 1000°C . Cela nous permet donc l'extraction des différents métaux réfractaires pour les mettre en solution.

Accréditation portée flexible (conception et validation)

- L'ensemble des méthodes de dosages des métaux par ICP-OES, SAAFG et AMA ont été validées de manière à ce que nous garantissons l'ensemble de nos résultats avec des incertitudes optimisées et validées selon l'ISO17025.
- Par cette accréditation portée flexible, le COFRAC nous a reconnu sur nos compétence et rigueur à développer des méthodes et conduire leur validation.
- Nous sommes également accrédités en portée fixe sur la matrice déchet.

Préparation de la matrice

Accréditation portée flexible de type 2

| Matrice | Type de préparation | Méthode et/ou principe de méthode |
|--|-------------------------|--|
| Sols Boues et sédiments | <i>Prétraitement</i> | <i>Pré-séchage, Tamisage, Broyage</i> (méthode interne PS0029 selon NF ISO 11464 (X31-412)) |
| | <i>Mise en solution</i> | <u>Minéralisation:</u> <ul style="list-style-type: none"> • <i>Eau régale</i> dans un bloc chauffant Digiprep selon NF ISO11466, NF ISO13346 • <i>Fusion alcaline</i> selon NF ISO14869-2 |
| | <i>Décomposition</i> | Décomposition thermique, amalgame d'or selon EPA 7473 |

Analyse des métaux

Accréditation flexible de type 2

| Matrice | Propriété mesurée | Principe de la méthode | Référence méthode |
|---------------------------------|---|---|---|
| Sols, Boues et Sédiments | <i>Mercure</i> | Décomposition thermique, amalgame d'or | Méthode interne selon EPA 7473 |
| | <i>Arsenic</i> | Minéralisation Eau régale et dosage par SAAVF | Méthode interne selon NF ISO11466(X31415) et NFISO 15586(T90-119) |
| | <i>Aluminium</i> | fusion alcaline et dosage par ICP/AES | Méthode interne selon NFISO 14689-2 et NFEN ISO11885 |
| | <i>Cadmium, chrome, cuivre, nickel, phosphore, plomb et zinc</i> | Minéralisation eau régale et dosage par ICP-OES | Méthode interne selon NF ISO11466(X31415) et NFISO 11885 |

Ecotoxicologie des sols pollués

**Quels sont les biotests
complémentaires d'évaluation de
l'écotoxicité des sols pollués ?**

Les bioessais terrestres et aquatiques

Nombreux bioessais normalisés (reproductibles, comparables)

Matrices solides (sol / déchets) :

TOXICITE CHRONIQUE



⇒ dose faible / durée d'exposition longue
 ⇒ effet sublétal

- *Folsomia candida* (ISO 11267) ↪ collembole (cloporte)
- *Helix aspersa* (NF X 31 – 255- 1,2) ↪ escargot
- *Eisenia fetida* : reproduction (ISO 11268 – 2) ↪ vers de terre
- *Enchytraeus albidus* : reproduction (OCDE 220) ↪ oligochète

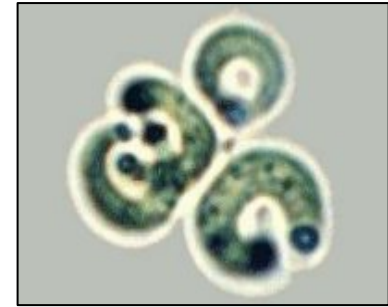
Les bioessais terrestres et aquatiques

TOXICITE AIGUË ⇒ dose importante / durée d'exposition courte
⇒ effet létal, altérations graves
(sur la 1^{ère} génération)

- Germination des végétaux supérieurs (NF X 31-201)
- *Eisenia fetida* : mortalité (ISO 11268 – 1) ↪ vers de terre
- Activités bactériennes (ISO/CD 15685 – FD ISO 14238)
- Croissance des végétaux supérieurs (ISO 11269 – 2)
- Microtox[®] solide ↪ *Photobacterium phosphoreum*
Vibrio fischeri

Matrices liquides (lixiviats / éluats) :

TOXICITE CHRONIQUE



- *Pseudokirchneriella subcapitata* (NFT 90 - 375) :

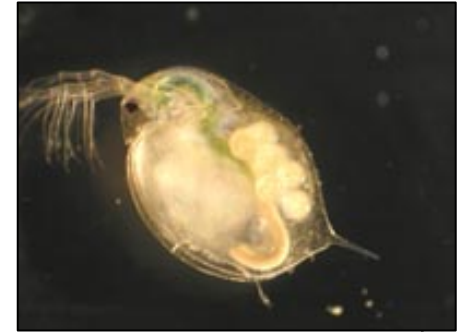
croissance ⇨ algue unicellulaire

- *Ceriodaphnia dubia* (NFT 90 - 376) :

reproduction ⇨ microcrustacé



- *Daphnia magna* (OCDE 211 / NFT 90 – 378)
reproduction ⇨ microcrustacé



- *Brachionus calyciflorus* (NFT 90 – 377) :
reproduction ⇨ rotifère



- *Pseudomonas putida* (NFEN ISO 10712) :



⇨ bactérie

- *Lemna minor* (NF X PT 90 – 337) :

⇒ lentille d'eau



- *Thamnocephalus platyurus*

⇒ microcrustacé

1) Caractérisation des sols pollués

Classiquement : analyse chimique / recherche de polluants

Problème :

- l'identification doit être exhaustive
- effets d'interactions non pris en compte (synergie ou antagonisme)
- biodisponibilité non établie
- voies d'exposition différentes selon les organismes

Les paramètres écotoxicologiques permettent de prendre en compte tous ces facteurs.

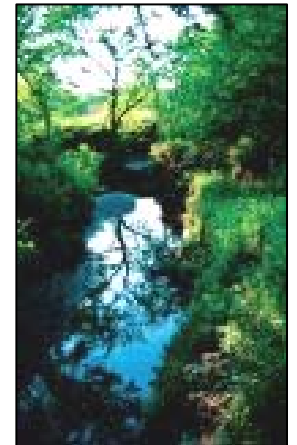
Il existe deux approches complémentaires pour caractériser l'écotoxicité des sols :



approche directe : sol (organismes terrestres)



approche indirecte : extraits aqueux (organismes aquatiques)



Étude des sols et de leurs éluats - biodisponibilité

En effet, les sols pollués ne sont pas des réservoirs statiques de polluants (Robert, 1996) :

- percolation
- lessivage
- circulation des nappes phréatiques

D'où l'intérêt de proposer des batteries de tests suivant les deux modes d'exposition.

Étude des sols et de leurs éluats - biodisponibilité

La biodisponibilité joue un rôle fondamental dans la toxicité des polluants.

Elle varie avec les caractéristiques physico – chimiques des sols :

- ✓ pH
- ✓ température
- ✓ granulométrie
- ✓ hygrométrie
- ✓ composition chimique

Étude des sols et de leurs éluats - biodisponibilité



influence sur :

- ✓ solubilisation
- ✓ précipitation
- ✓ adsorption / désorption
- ✓ oxydo – réduction
- ✓ hydrolyse
- ✓ complexation des substances polluantes

Étude des sols et de leurs éluats - biodisponibilité

⇒ Les essais de toxicité réalisés sur les sols permettent de tenir compte de tous ces facteurs et donc de la biodisponibilité des polluants.

Les essais de toxicité sur les éluats permettent quant à eux de mettre en évidence les impacts sur les organismes de façon plus intense. Ils correspondent à une représentation majorée des effets sur les organismes terrestres et sont moins délicats à mettre en œuvre (la difficulté liée au substrat est évitée).

D'autre part, ils permettent d'estimer la part de toxicité pouvant passer en phase aqueuse et mobile dans les conditions environnementales.

Étude des sols et de leurs éluats - biodisponibilité

DEMARCHE A RETENIR POUR LES VOIES D'EXPOSITION

:

1. essais de toxicité sur les éluats
2. essais de toxicité sur les sols (surtout si aucune toxicité n'a été démontrée en phase aqueuse)

Quels apports des biotests complémentaires d'évaluation de l'écotoxicité des sols pollués ?

Outils écotoxicologiques multiples

Interprétation délicate mais intérêt indéniable pour le diagnostic de pollution

Les Règlementations Européennes tendent à intégrer cet aspect pour la prise en compte de l'impact environnemental

Conclusion

1. La mise en œuvre de campagnes de mesures et d'analyses appropriées pour caractériser l'état des milieux
2. Une approche analytique globale
3. Un référentiel COFRAC d'accréditations portées fixes et flexibles
4. Le laboratoire une nécessité au cœur de la gestion et réaménagement des sites pollués



SGS

WHEN YOU NEED TO BE SURE

yvon_gervaise@sgs.com

www.fr.sgs.com/multilab

SGS Multilab Rouen

65 rue Ettore Bugatti - BP 90014

76801 Saint Etienne du Rouvray

t 02 35 07 91 81 f 02 35 07 91 92