



Compatibilité des méthodes d'analyse des substances organiques avec les exigences des programmes de surveillance de la DCE

Rapport final

*Amalric L. (BRGM), Cabillic J., Lardy-Fontan S.
(LNE), Strub M.P. (INERIS)*

Février 2011

Avec les partenaires Margoum C. (CEMAGREF)

Contexte de programmation et de réalisation

Dans le cadre de l'action n° 15 « AQUAREF – Travaux d'expertise destinés à améliorer la qualité des données du SIE », ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme AQUAREF pour l'année 2010, dans le cadre du partenariat ONEMA-BRGM 2010.

Les auteurs

Laurence AMALRIC
BRGM
l.amalric@brgm.fr

Julie CABILLIC et Sophie LARDY-FONTAN
LNE
julie.cabillic@lne.fr et sophie.lardy-fontan@lne.fr

Marie Pierre STRUB
INERIS
Marie-Pierre.Strub@ineris.fr

Les correspondants

ONEMA : Emilie Breugnot, ONEMA-DAST, emilie.breugnot@onema.fr.

Etablissement : J.P. Ghestem, BRGM/MMA, jp.ghestem@brgm.fr

Référence du document :

Amalric L., Cabillic J., Lardy-Fontan S., Strub M.-P. (2011) - Compatibilité des méthodes d'analyse des substances organiques avec les exigences des programmes de surveillance de la DCE. Rapport final. BRGM/RP-59499-FR, 94 p., 18 ill., 4 ann.

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

Compatibilité des méthodes d'analyse des substances organiques avec les exigences des programmes de surveillance de la DCE

Rapport final

BRGM/RP-59499-FR

Février 2011

Étude réalisée dans le cadre des opérations
de Service public du BRGM 2010

L. Amalric, J. Cabillic, S. Lardy-Fontan, M.-P. Strub

Avec la collaboration de

C. Margoum

Vérificateur :

Nom : GHESTEM Jean-Philippe

Date : 05/2/11

Signature :

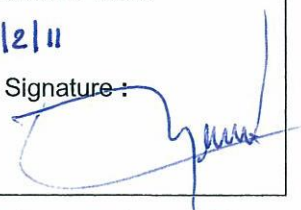


Approbateur :

Nom : HERVOUET Gilles

Date : 07/2/11

Signature :



En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2008.



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Mots clés : Eaux – Matières en suspension – Méthodes d'extractions – SPE - SPME – liquide/liquide – Polluants organiques – Directive Cadre sur l'Eau

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Amalric L., Cabillic J., Lardy-Fontan S., Strub M.-P. (2011) - Compatibilité des méthodes d'analyse des substances organiques avec les exigences des programmes de surveillance de la DCE. Rapport final. BRGM/RP-59499-FR, 94 p., 18 ill., 4 ann.

© BRGM, 2011, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Resumé

Ce rapport est rédigé en collaboration entre le BRGM, le CEMAGREF, l'INERIS et le LNE dans le cadre du programme d'action d'AQUAREF et dans le cadre des conventions de partenariat de ces organismes avec l'ONEMA, pour l'année 2010.

Ce rapport a pour objectif de faire le point sur la compatibilité des techniques d'extraction utilisées pour la réalisation des analyses d'eaux dans le cadre du programme de surveillance de la Directive Cadre sur l'Eau [Directive 2000/60/CE], avec l'exigence de la prise en compte de l'échantillon d'eau dans son intégralité, dite « eau totale », c'est-à-dire de la totalité de l'échantillon prélevé, incluant la fraction dissoute et particulaire, mentionnée dans la directive fille dite directive « NQE » [Directive 2008/105/CE].

Pour l'analyse des polluants organiques dans les eaux, différentes méthodes d'extraction issues ou non de normes d'analyses, sont appliquées par les laboratoires avec ou sans filtration préalable des échantillons. Ces techniques extractives ne prennent pas forcément en compte ou pas de façon identique les polluants adsorbés sur les matières en suspension. Les textes normatifs ne sont pas toujours suffisamment détaillés pour répondre à la problématique de la présence des matières en suspension dans les échantillons.

Ainsi pour aider les laboratoires et les pouvoirs publics à répondre aux exigences de la DCE concernant l'analyse des substances organiques, une étude bibliographique a été réalisée, prenant en compte les travaux de recherche et les travaux normatifs.

Cette étude conduit à des recommandations quant aux méthodes d'extraction à utiliser pour chaque composé de l'annexe X de la DCE et préconise l'utilisation du pKa et du logKow pour prévoir la phase à considérer, pour les autres familles de polluants organiques.

Mots clés (thématique et géographique) : Eaux – Matières en suspension – Méthodes d'extractions – SPE - SPME – liquide/liquide – Polluants organiques – Directive Cadre sur l'Eau

Abstracts

This report was written in collaboration between BRGM, CEMAGREF, INERIS and LNE in the framework of AQUAREF 2010 program and in the framework of the partnerships with ONEMA for 2010. This report aims to review the compatibility of the extraction techniques used to perform water analysis in monitoring programs of the Water Framework Directive [Directive 2000/60/EC] with the requirement of taking into account the fraction called "total water", that is to say the entire sample, including dissolved and particulate fraction, referred in the daughter directive called "EQS" directive [Directive 2008/105/EC]. Concerning the analysis of organic pollutants in water, different extraction methods issued or not of standards are applied by laboratories with or without filtration of the samples. These extraction methods do not necessarily include, or not in the same way, pollutants adsorbed to suspended solids. Normative texts are not always sufficiently detailed to address the problem of the presence of

suspended solids in the samples. To help laboratories and official stakeholder to meet the WFD requirements regarding the analysis of organic substances, a literature review was conducted, taking into account research and normative work. This study led to recommendations on extracting methods used for each compound in Annex X of WFD and advocates the use of pKa and logKow to predict the phase to look for other families of organic pollutants.

Key words (thematic and geographical area): Water - Suspended solids - Methods of Extraction - SPE - SPME - liquid / liquid - Organic Pollutants - Water Framework Directive

Synthèse

Ce rapport est rédigé en collaboration entre le BRGM, le CEMAGREF, l'INERIS et le LNE dans le cadre du programme d'action d'AQUAREF et dans le cadre des conventions de partenariat de ces organismes avec l'ONEMA, pour l'année 2010.

Ce rapport a pour objectif de faire le point sur la compatibilité des techniques d'extraction utilisées pour la réalisation des analyses d'eaux dans le cadre du programme de surveillance de la Directive Cadre sur l'Eau [Directive 2000/60/CE], avec l'exigence de la prise en compte de l'échantillon d'eau dans son intégralité, dite « eau totale », c'est-à-dire de la totalité de l'échantillon prélevé, incluant la fraction dissoute et particulaire, mentionnée dans la directive fille dite directive « NQE » [Directive 2008/105/CE].

Pour l'analyse des polluants organiques dans les eaux, différentes méthodes d'extraction issues ou non de normes d'analyses, sont appliquées par les laboratoires avec ou sans filtration préalable des échantillons. Ces techniques extractives ne prennent pas forcément en compte ou pas de façon identique les polluants adsorbés sur les matières en suspension. Les textes normatifs ne sont pas toujours suffisamment détaillés pour répondre à la problématique de la présence des matières en suspension dans les échantillons.

Ainsi pour aider les laboratoires et les pouvoirs publics à répondre aux exigences de la DCE concernant l'analyse des substances organiques, une étude bibliographique a été réalisée, prenant en compte les travaux de recherche et les travaux normatifs.

Cette étude conduit à des recommandations quant aux méthodes d'extraction à utiliser pour chaque composé de l'annexe X de la DCE et préconise l'utilisation du pKa et du logKow pour prévoir la phase à considérer, pour les autres familles de polluants organiques.

Glossaire

- AKP : alkylphénols et alkylphénol-polyéthoxylés
 - BDE47 congénère 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl éther de la famille des PBDE
 - BDE99 congénère 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl éther de la famille des PBDE
 - BTX : benzène, toluène, xylène
 - COD : carbone organique dissous
 - COP : carbone organique particulaire
 - Colloïdes : grosses molécules organiques ou des microparticules d'argiles associées en micelles, généralement neutres ou chargées électronégativement et de dimensions comprises entre 20 et 500 nm.
 - ELL : extraction liquide liquide
 - HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques
 - Kf (coefficient d'adsorption de Freundlich) : concentration de l'élément dans le sol, les sédiments, etc... lorsque la concentration à l'équilibre dans la phase aqueuse est égale à un.
 - Kd : rapport entre la concentration en élément adsorbé sur la phase solide et la concentration à l'état dissous à l'équilibre. Ce coefficient est utilisé pour quantifier la sorption de la molécule sur toute matrice solide (les sols, les sédiments, les particules en suspension,...). L'intensité de cette sorption dépend des propriétés de l'élément étudié et de celles du solide.
- $K_d (l/g) = \text{Concentration en phase solide (en g/g)} / \text{Concentration en phase dissoute (en g/l)}$
- Koc : rapport entre la quantité d'un élément adsorbée par unité de masse de carbone organique du sol, de matières en suspension ou de sédiment et sa concentration en solution aqueuse à l'équilibre.

Le Koc est le coefficient de partage entre la fraction de carbone organique et l'eau dans le sol ou le sédiment. Il est par conséquent fonction de la teneur en carbone organique (foc) du milieu. Pour les substances non ionisées en particulier, il indique approximativement le degré d'adsorption d'une substance sur le milieu considéré et permet d'effectuer des comparaisons entre différents produits chimiques. On peut considérer qu'à partir de $\log K_{oc} > 3$, la substance est significativement adsorbable sur le milieu.

$$K_{oc}(l/kg) = K_d(l/g) / f_{oc}$$

- Kow (ou P) : coefficient de partage n-octanol/eau d'un composé organique. C'est le rapport entre la concentration à l'équilibre d'une substance chimique dans l'octanol et la concentration en cette même substance dans l'eau.

Une substance hydrophobe possède un logKow (ou logP) qui, se situe entre 4 et 10. En effet plus le logKow est positif et très élevé, plus cela exprime le fait que la substance considérée est bien plus soluble dans l'octanol que dans l'eau, ce qui reflète son caractère lipophile, et inversement. Une valeur de logKow = 0 signifie que la substance se répartit de manière égale entre les deux phases et $C_{oct} = C_{eau}$

- LogD : mesure du logKow en fonction du pH de la phase aqueuse et du pKa du composé étudié. Ce paramètre tient compte ainsi de la concentration en molécules ionisées. La relation entre logP et logD est la suivante:

$$\log D = \log P - (1 + 10^{(pH - pKa)}) \text{ pour les acides et } \log D = \log P - (1 + 10^{(pKa - pH)}) \text{ pour les bases}$$

- Matières en suspension (MES) : ensemble des matières solides contenues dans une eau et pouvant être retenues par filtration ou séparées par centrifugation.
- MOD : matière organique dissoute
- MOP : matière organique particulaire
- PBDE : polybromodiphényléthers • PCPP : produits de soin corporel et produits pharmaceutiques
- PCB : polychlorobiphényles
- PCDD : polychlorodibenzo-p-dioxines
- PCDF : polychlorodibenzo-furanes
- PDMS : polydiméthylsiloxane
- PFCs : composés perfluorés, dont PFOS : perfluorooctanesulfonate
- pKa : pH pour lequel une fonction acide a libéré 50% de ses protons. Une fonction acide est d'autant plus forte que son pKa est faible.
- SBSE : extraction sur phase solide supportée par un barreau d'agitation
- SPE : extraction en phase solide
- SPME : micro-extraction sur phase solide
- Substances humiques : groupes complexes de macromolécules, stables et réfractaires à la dégradation biologique et dont l'origine et la structure sont toujours mal connues à ce jour. Les substances humiques aquatiques peuvent ainsi être

définies de manière opérationnelle comme des acides poly électrolytiques colorés (jaunes, marrons ou noirs), isolés par adsorption sur résines XAD. Les substances humiques aquatiques dissoutes peuvent être divisées en deux grandes catégories : les acides fulviques et les acides humiques. Les acides fulviques représentent la fraction des substances humiques naturelles soluble quel que soit le pH ; les acides humiques représentent celle qui précipite dans des conditions acides ($\text{pH} < 2$).

Sommaire

1. Introduction.....	11
2. Exigences et documents de référence	13
2.1. DIRECTIVE FILLE 2008/105/CE	13
2.2. GUIDE EUROPÉEN “GUIDANCE DOCUMENT N°19 GUIDANCE ON SURFACE WATER CHEMICAL MONITORING UNDER THE WATER FRAMEWORK DIRECTIVE”	13
2.3. DOCUMENT TECHNIQUE AQUAREF A DESTINATION DES AGENCES	14
3. Facteurs affectant la partition des micropolluants organiques dans les ecosystèmes aquatiques	15
3.1. LES CONTAMINANTS ORGANIQUES DANS LES SYSTEMES AQUATIQUES : DISTRIBUTION	15
3.2. FACTEURS INTRINSEQUES AUX MICROPOLLUANTS ORGANIQUES.....	16
3.3. FACTEURS INTRINSEQUES AUX ECOSYSTEMES AQUATIQUES	18
3.3.1. La température.....	19
3.3.2. Le pH	19
3.3.3. La force ionique, la salinité	19
3.3.4. La matière organique dissoute et colloïdale	20
3.3.5. Les matières particulaires ou matière en suspension MES.....	22
3.4. FACTEURS DE TYPE « EFFETS CO-CONTAMINANTS » OU « EFFETS MELANGES »	22
3.5. ETUDES DE CAS DE PARTITION DE CONTAMINANTS ORGANIQUES D'INTERET DANS DES MILIEUX NATURELS.....	23
3.5.1. Les polybromodiphényl éthers PBDE	24
3.5.2. Les alkylphénols et alkylphénol-polyéthoxylés.....	25
3.5.3. Les polychlorobiphényles PCB.....	26
3.5.4. Les composés perfluorés PFCs.....	26
3.5.5. Les résidus médicamenteux	27
3.6. CONCLUSION	30
4. Méthodes d'analyses des composés organiques	33
4.1. DESCRIPTION DES METHODES D'ANALYSES DEDIEES AUX EAUX	33
4.1.1. Extraction liquide/liquide.....	33

4.1.2. Extraction solide/liquide (SPE)	34
4.1.3. Extractions SPME et SBSE	36
4.1.4. Autres techniques d'extraction pour les eaux.....	37
4.1.5. Techniques émergentes	38
4.1.6. Influence des MES et MOD sur les techniques d'extraction.....	38
4.1.7. Extraction pour les matrices solides	39
4.1.8. Méthodes d'analyses normalisées pour les eaux.....	39
5. Bilan et recommandations	43
6. Bibliographie.....	49

Liste des illustrations

Illustration 1 : Partition des contaminants dans l'environnement, facteurs contributifs.	15
Illustration 2 : Partition de contaminants organiques dans les eaux, selon la taille des différentes phases (d'après Jeanneau 2007).	16
Illustration 3 : Principales propriétés physico-chimiques des micropolluants organiques de la liste des substances prioritaires de la Direction de la communication et des éditions.	18
Illustration 4 : Corrélation entre valeurs de log K _{ow} (a) et valeurs de K _{oc} (b) et contribution de la phase particulaire dans la contamination, par une large gamme de micropolluants organiques, de la phase aqueuse d'eaux de sortie d'usines de traitements des eaux urbaines. D'après Zgheib et al. (2010).	18
Illustration 5 : Continuum de taille de la matière organique en milieu aquatique (d'après Thurman, 1985).	21
Illustration 6 : Données de présence et distribution des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans la colonne d'eau en mer Egée (Grèce). (Hatzianestis et al., 2002).	24
Illustration 7 : Distribution des HAP dans les différents compartiments de la colonne d'eau en fonction du nombre de cycles, en Estuaire de Seine. Abondance relative des différentes phases : dissoute (PD), particulaire (MES) et biologique (EA). [D'après Thèse K. Cailleaud, 2005]	24
Illustration 8 : Distribution des PBDE dans la colonne d'eau dans les systèmes aquatiques.	25
Illustration 9 : Distribution des nonylphénols et nonylphénol-éthoxylés dans la colonne d'eau dans les systèmes aquatiques.	25
Illustration 10 : Distribution des PCB dans la colonne d'eau de l'estuaire de la Gironde et l'estuaire de la Seine.....	26
Illustration 11 : Distribution des composés perfluorés dans les eaux de la baie de Tokyo ; Japon [D'après You et al., 2010].....	27

Illustration 12: Distribution de Sulfaméthoxazole, Indométhacine et Diclofénac dans les phases aqueuses dans les systèmes aquatiques. Distribution entre phase dissoute ($<1\text{Kda}$), phase colloïdale ($1\text{Kda}<\text{Colloïdes}<0,7\mu\text{m}$) et phase particulaire ($> 0,7\mu\text{m}$) dans les eaux de rivière et eaux souterraines [D'après Maskaoui, 2010].....	28
Illustration 13: Partition de résidus médicamenteux dans la phase aqueuse d'une rivière en aval d'un rejet de station d'épuration. Distribution du diclofénac, Ibuprofène, Naproxène et Carbamazépine, entre phase dissoute et phase particulaire, concentrations exprimées en ng/L [D'après thèse A. Togola, 2005].....	28
Illustration 14 : LogD en fonction du pH pour une substance à dissociation acide.	29
Illustration 15 : LogD en fonction du pH pour une substance à dissociation basique	29
Illustration 16 : Distribution de 6 substances pharmaceutiques en fonction du pH [sirius analytical].....	30
Illustration 17 : Recommandations pour les techniques d'extraction pour les composés organiques de l'annexe X de la DCE, préconisation d'une prise d'essai de 1 litre et d'une filtration à $0,7\mu\text{m}$	46
Illustration 18: Applications possibles des techniques d'extraction pour les composés organiques, dans le cadre de la DCE.....	46

Liste des annexes

Annexe 1 Extraits des textes de références	57
Annexe 2 Facteurs affectant la partition des micropolluants organiques dans les écosystèmes aquatiques.....	63
Annexe 3 Détails des articles de l'étude bibliographique sur les méthodes d'analyses dédiées aux composés organiques.....	75
Annexe 4 Liste des méthodes normalisées pour l'analyse des micropolluants organiques dans les eaux	85

1. Introduction

Les eaux naturelles sont des matrices hétérogènes dans lesquelles des particules de tailles et de natures chimiques variées sont en suspension dans la phase aqueuse. Actuellement, on considère que le modèle à trois phases comprenant une phase particulaire, une phase colloïdale et une phase dissoute, est suffisamment précis pour être représentatif de la réalité (Duursma 1996 ; Buffle 1992).

La directive fille [Directive 2008/105/CE], dite « directive NQE », définit dans le cadre de la DCE, pour les eaux de surface, les substances prioritaires et les normes de qualité environnementale associées ainsi que les conditions de leur surveillance. La directive fille précise notamment que les substances organiques doivent être analysées sur la fraction totale tandis que les métaux doivent être analysés sur la fraction dissoute.

Les recommandations analytiques concernant l'analyse des substances organiques dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau [Directive 2000/60/CE] sont une analyse sur l'eau brute c'est à dire incluant fraction dissoute et matières en suspension. Les techniques d'analyses des substances organiques sont en constante et rapide évolution. Les méthodologies utilisées par les laboratoires sont variées notamment en ce qui concerne les techniques d'extraction (extractions liquide/liquide, liquide/solide, SPME, extraction en ligne, etc.). Pour certaines de ces techniques, on peut se demander si les exigences DCE de prise en compte de la totalité de l'échantillon y compris la fraction particulaire sont respectées.

Pour répondre à cette question, cette note s'appuie sur une synthèse des exigences réglementaires liées à la DCE, des guides d'application européens sur le sujet et sur une étude bibliographique des travaux déjà réalisés sur ce thème (répartition fraction dissoute et fraction particulaire).

Cette note a donc pour objectif de faire le point sur les techniques d'analyses utilisées et leur compatibilité avec les exigences DCE, pour l'analyse des composés organiques.

Ce document est rédigé en collaboration entre le BRGM, le CEMAGREF, l'INERIS et le LNE dans le cadre du programme d'action d'AQUAREF et dans le cadre des conventions de partenariat de ces organismes avec l'ONEMA, pour l'année 2010.

2. Exigences et documents de référence

Des consignes pour le traitement des échantillons d'eaux en vue de la détermination de composés d'intérêt sont indiquées dans les documents de référence relatifs à la DCE. Ces textes ainsi que les documents techniques AQUAREF à destination des agences sont détaillés ci-après.

2.1. DIRECTIVE FILLE 2008/105/CE

La Directive 2008/105/CE (Annexe 1), dite « directive NQE », définit dans le cadre de la DCE les substances prioritaires et les normes de qualité environnementale associées ainsi que les conditions de leur surveillance, pour les eaux de surface.

Cette directive précise notamment que les NQE sont exprimées en concentrations totales dans l'échantillon entier, à l'exception des métaux. Les substances organiques doivent donc être recherchées sur la fraction totale de l'échantillon d'eau, tandis que les métaux doivent être analysés sur la fraction dissoute obtenue par filtration à travers un filtre de 0,45 µm.

2.2. GUIDE EUROPÉEN “GUIDANCE DOCUMENT N°19 GUIDANCE ON SURFACE WATER CHEMICAL MONITORING UNDER THE WATER FRAMEWORK DIRECTIVE”

Le document « *Guidance on surface water chemical monitoring under the water framework directive* » (Annexe 1) a été rédigé dans le cadre du groupe de travail CMA (*Chemical Monitoring Activity*) constitué d'experts internationaux DCE. Il fournit des éléments non réglementaires concernant les modalités d'application des exigences DCE.

Ce guide précise que la prise en compte de l'eau totale peut se faire soit par une seule analyse de l'eau brute soit par analyses séparées de la fraction solide (phase particulaire ou MES) d'une part et de la phase liquide (phase dissoute) d'autre part. Il dissocie les composés fortement solubles dans l'eau des composés hydrophobes :

- il indique que pour les composés polaires et fortement solubles dans l'eau tels que certains pesticides (alachlore, atrazine, simazine, diuron, isoproturon) et les composés volatils (benzène, dichlorométhane, 1,2-dichlorométhane, trichloroéthane, tétrachloroéthène, trichloroéthène, tétrachlorométhane, trichlorobenzène, naphthalène) l'une ou l'autre approche peut être appliquée indifféremment. Autrement dit, le guide suggère que la fraction solide peut être négligée pour la détermination de la présence de ce type de composés organiques dans les eaux naturelles ;
- pour les composés hydrophobes qui s'adsorbent fortement sur les particules tels que les pentabromodiphényléthers ou les HAP à 5 et 6 cycles, un soin particulier doit être apporté pour extraire totalement la fraction solide. L'analyse séparée de chacune des deux phases est l'option conseillée. Cependant, sur justification, il est

possible de ne considérer que la fraction solide si on connaît le mode de partage des composés. En revanche si la quantité de fraction solide est très faible (e.g. < 3 mg/l) la phase liquide ne peut plus être négligée et doit être analysée ;

- pour les composés moyennement polaires, la quantité présente sur la fraction solide est fonction de la concentration en matières en suspension et de sa teneur en carbone organique ; par conséquent les deux fractions solide et liquide doivent être prises en compte.

2.3. DOCUMENT TECHNIQUE AQUAREF À DESTINATION DES AGENCES

Le document technique AQUAREF qui prend en compte les recommandations du guide européen ci-dessus est plus exigeant et précis (Annexe I). Il indique, notamment, de ne pas filtrer pour les composés volatils, afin de limiter toute manipulation qui pourrait entraîner une perte de ces composés (par volatilisation).

En outre, il définit :

- les composés hydrophiles ou volatils : un composé hydrophile correspond à un composé dont le logKow est inférieur à 4, par opposition à un composé hydrophobe. Il recommande de réaliser une seule extraction sur l'échantillon global et de ne pas filtrer au préalable ;
- les composés hydrophobes : composés dont le logKow est compris entre 4 et 10. Le document indique dans quelle mesure on doit séparer les fractions en fonction de la teneur en matières en suspension, que l'on doit préalablement déterminer. Cependant le traitement mentionné pour le cas $50 < \text{MES} < 250 \text{ mg/l}$ correspond impérativement au cas d'une extraction liquide/liquide et non d'une extraction sur support solide.

3. Facteurs affectant la partition des micropolluants organiques dans les écosystèmes aquatiques

3.1. LES CONTAMINANTS ORGANIQUES DANS LES SYSTÈMES AQUATIQUES : DISTRIBUTION

Les contaminants (organiques aussi bien qu'inorganiques) qui sont présents dans les écosystèmes aquatiques se distribuent entre la phase particulaire, la phase colloïdale et la phase dissoute « phase aqueuse en tant que solution vraie » ; ce processus est connu sous le nom de partition (Illustration 1). Il est important de noter que l'ensemble de ces phénomènes est la résultante d'équilibres dynamiques dans les milieux naturels (Illustration 2).

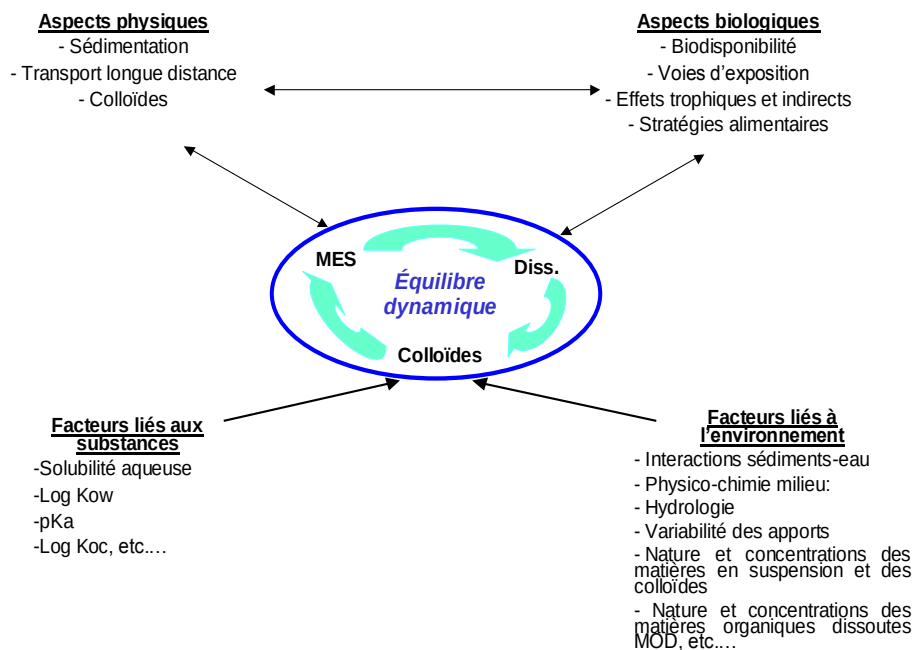


Illustration 1 : Partition des contaminants dans l'environnement, facteurs contributifs.

S'agissant des molécules organiques, cette distribution résulte des affinités relatives de la molécule pour chacune des phases et en conséquence repose sur la nature des forces existantes dans les eaux entre ces substances et les phases solides (Illustration 2).

Weber et al. (1991) ont résumé les interactions susceptibles d'entrer en jeu entre une molécule et un sorbant en trois catégories :

- les interactions basées sur des processus physiques qui peuvent se définir comme toutes interactions impliquant des interactions entre moments dipolaires

(permanentes ou induites). Ces forces, relativement faibles, sont généralement amplifiées dans le cas des contaminants organiques hydrophobes par des gradients thermodynamiques de répulsion par la solution dans laquelle ils sont dissous ;

- les interactions basées sur des processus chimiques qui peuvent se définir comme toutes interactions impliquant des liaisons covalentes et hydrogène ;
- les interactions basées sur des processus électrostatiques qui peuvent se définir comme toutes interactions impliquant des forces ioniques (ion-ion) et ion-dipôle.

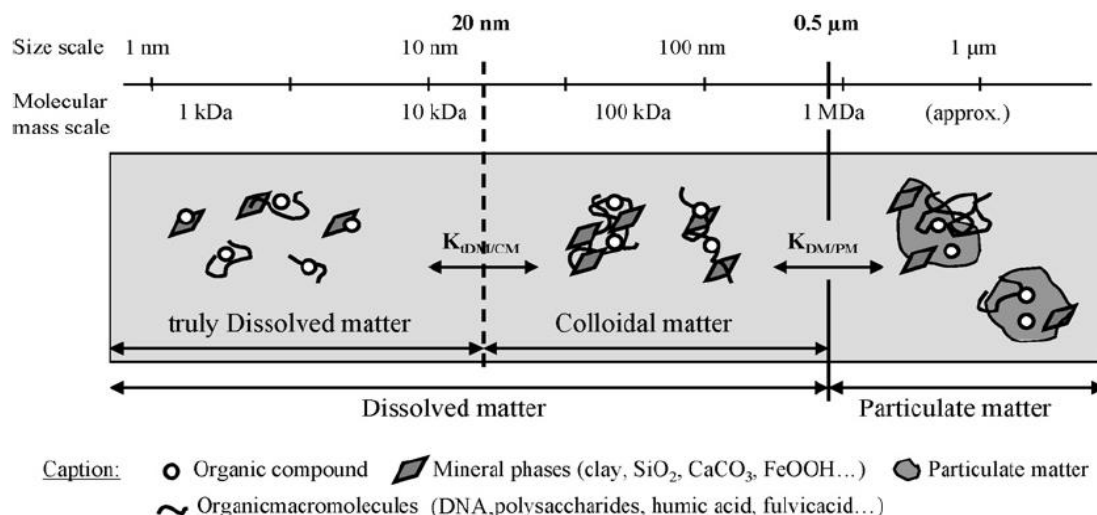


Illustration 2 : Partition de contaminants organiques dans les eaux, selon la taille des différentes phases (d'après Jeanneau 2007).

La partition des molécules organiques dans l'environnement est bien souvent la résultante de la contribution simultanée de chacun de ces mécanismes.

Les facteurs affectant la partition des micropolluants organiques dans l'environnement sont nombreux.

Un tour d'horizon rapide de l'état des connaissances concernant ces phénomènes est proposé dans les chapitres suivants. Il est nécessaire à la compréhension des enjeux liés à la maîtrise de la qualité de la donnée dans le contexte de l'analyse des polluants organiques prioritaires de la DCE

3.2. FACTEURS INTRINSÈQUES AUX MICROPOLLUANTS ORGANIQUES

Les micropolluants organiques peuvent être définis comme toutes substances organiques d'origine anthropique présentes à l'état de traces dans l'environnement et susceptibles d'engendrer des effets toxiques. Ils se caractérisent par un certain nombre de propriétés physico-chimiques. Les plus pertinentes pour rendre compte des mécanismes de partition dans l'environnement sont les suivantes :

- solubilité dans l'eau,

- coefficient de partage octanol-eau,
- constante de Henry,
- constante de dissociation...

L'illustration 3 présente certaines propriétés physico-chimiques d'intérêt (solubilité dans l'eau, logKow et valeurs de Koc) des micropolluants organiques et organométalliques de la liste des 41 substances prioritaires de l'annexe X de la DCE. Il permet d'illustrer la grande diversité des propriétés physico-chimiques des molécules y compris au sein d'une même classe chimique.

Composés		log Kow	Solubilité aqueuse (mg/l)	Koc (l/kg)
Composés du tributylétain		3,19-3,81	1-100	90 000
Alkylphénol	Nonylphénol	4,48	6	5 360
	Octylphénol	3,7-5,13	12,6	3 500-18 500
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	Anthracène	4,54	0,041	2 600-8 600
	Fluoranthène	5,13-5,33	0,265	144 544
	Naphthalène	3,7	30	1 250
	Benzo[a]pyrène	5,97	0,003 8	5 500 000
	Benzo[b]fluoranthène	6,12	0,001 2	550 000
	Benzo[k]fluoranthène	6,57	0,000 55-0,012 2	6 456 540
	Benzo[g,h,i]perylène	6,18-7,23	0,000 26-0,000 3	24 000 000
	Indéno[1,2,3-cd]pyrène	6,4	0,000 05-0,357	33 113 100
Pesticides	Alachlore	2,97	247 à 25°C, 135 à 5°C	100-190
	Atrazine	2,5	faible	86
	Chlorfenvinphos	3,85-4,22 selon isomère	7,3-145, selon isomère	3,82-479
	Chlorpyrifos	5,3	0,39-1,07	4 400-15 500
	Aldrine	5,17-7,4	17-180	407-48 981
	Dieldrine	3,692-6,2	140	12 023-35 483
	Endrine	3,209-5,339	220-260	nr
	Isodrine	nr	nr	nr
	DDT total	4,89-6,914	1,2-5,5	139 969-1 819 870
	Diuron	2,8	42	302-309
	Endosulfan	4,7	0,23-0,41 selon isomérisation	7 969-21 347 alpha
	Isoproturon	2,5	70,2	36-241
	Simazine	2,2	5,29-6,2	103-155
	Trifluraline	5,07-5,34	0,221-1	6 400-47 000
COV	Hexachlorocyclohexane	3,69	7,3	2 164-4 800
	Benzène	2,13	1 800	134,1
	1,2-Dichloroéthane	1,45	8 690	11-220
	Dichlorométhane	1,25	13 200-20 000	8,8
	Hexachlorobenzène	3,93-6,53	0,005-0,006	10 800-1 200 000
	Hexachlorobutadiène	4,78	3,2	25 000
	Pentachlorobenzène	5,03-5,18	0,24-1,33	25 120-125 900
	Tétrachloroéthylène	2,53	149	251
	Trichloroéthylène	2,29	1100	90,2
	Trichlorobenzènes	4,05	36	1 400
Diphényléthers pentabromés	Trichlorométhane	1,97	8 700	185
	BDE 28	4,28	nr	3 630
	BDE 47	6,01-6,19	0,0109	93 332-128 834
	BDE 99	7,25	0,0024	933 337
	BDE 153	8	0,0010	3 802 266
Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)		7,5	0,003	165 000

Composés	log Kow	Solubilité aqueuse (mg/l)	Koc (l/kg)
Chloroalcane C10-13	4,48-8,69	0,15-0,47	91 201-199 500
Tétrachlorure de carbone	2,67	800-1 160	21,4-71
Pentachlorophénol	1,3-4,5 selon pH	14-300 000	3 300-53 000

* suivant les sources

**suivant mélange et suivant les sources

Illustration 3 : Principales propriétés physico-chimiques des micropolluants organiques de la liste des substances prioritaires de la Direction de la communication et des éditions.

D'après : Portail de données des substances chimiques INERIS - Tissier C., Morvan C., Bocquené G., Grossel H., James A. et Marchand M. Les substances prioritaires de la directive cadre sur l'eau (DCE), Fiches de synthèse IFREMER.

Même si les propriétés intrinsèques d'une molécule contribuent à sa partition/distribution dans l'environnement, elles ne suffisent pas, considérées séparément, à comprendre et prédire son occurrence et son devenir dans les systèmes naturels.

Pour les substances organiques la matrice à considérer est l'eau totale selon la directive NQE. Il faut cependant considérer les différences d'hydrophobie des composés qui vont influencer leur partage entre les phases particulaire et dissoute. Les composés organiques de faible logKow (< 4) montreront une affinité plus grande pour la phase dissoute tandis que les composés avec un logKow > 4 sont plus hydrophobes et s'adsorberont préférentiellement sur la matière solide. Cette donnée fondamentale suggère ainsi que la détermination des composés de logKow > 4 doit absolument prendre en compte la phase solide, tandis que la phase dissoute est plus adaptée à la détermination des composés les plus hydrosolubles [Vignati, 2009].

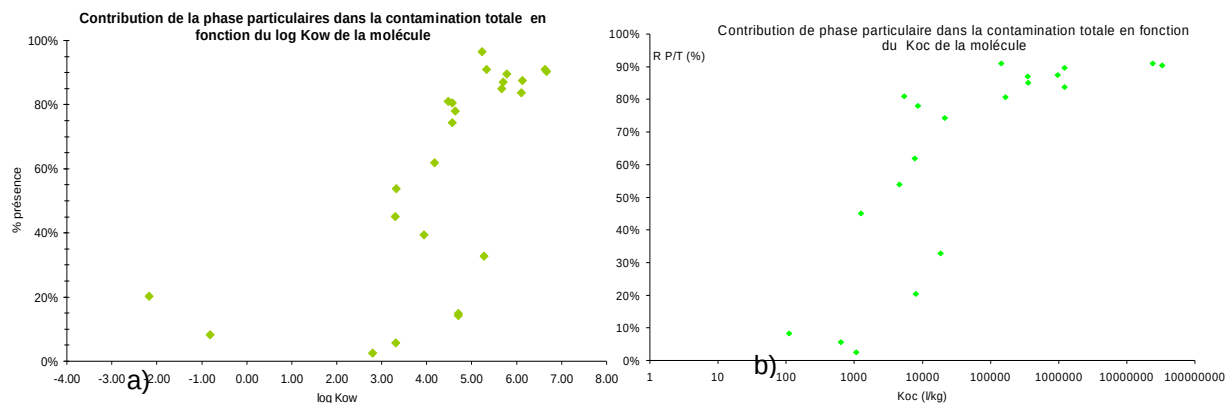


Illustration 4 : Corrélation entre valeurs de log Kow (a) et valeurs de Koc (b) et contribution de la phase particulaire dans la contamination, par une large gamme de micropolluants organiques, de la phase aqueuse d'eaux de sortie d'usines de traitements des eaux urbaines, d'après Zgheib et al. (2010).

Pour éviter les artéfacts liés à la filtration, Smedes [1994] a proposé d'analyser seulement la phase particulaire pour tous les polluants et d'estimer par calcul la teneur dans la phase dissoute au moyen des coefficients de partage tels que le Koc et Kow. Cependant cette proposition n'a pas été retenue par le groupe d'expert international Analyses et Monitoring des Substances Prioritaires [AMPS 2005] car d'une part les données expérimentales confirment que les modèles d'équilibre de partage simples

sous-estiment la contribution de la fraction liée à la matière en suspension et d'autre part le partage entre les phases particulaire et dissoute peut ne pas être à l'équilibre dans l'environnement et présenter des variations spatiales et temporelles considérables. C'est ce que montre l'illustration 4. Ainsi, le besoin de doser à la fois la phase dissoute et la phase particulaire s'est imposé pour les composés organiques.

Peu de données sont publiées sur les constantes de dissociation des substances ioniques ; elles concernent essentiellement les résidus médicamenteux. C'est pourquoi leur influence sur la partition des substances sera traitée dans l'étude de cas relative aux résidus médicamenteux, § 3.5.6.

3.3. FACTEURS INTRINSÈQUES AUX ÉCOSYSTÈMES AQUATIQUES

3.3.1. La température

Il est reconnu que la température affecte la solubilité des molécules en solution. En conséquence, il n'est pas surprenant de constater que ce paramètre affecte la partition des micropolluants dans l'environnement.

Le tableau B de l'annexe 2 présente une synthèse de certains travaux s'étant attachés à l'étude de ce paramètre. Les principaux éléments et enseignements qui peuvent en être tirés sont résumés ci-dessous :

- en raison de la thermo-dépendance des coefficients de sorption et de la solubilité, les effets observés sont donc la résultante combinée des effets de la température sur la sorption et la solubilité ;
- les effets de la température sont analyte-dépendants.

3.3.2. Le pH

Le tableau C de l'annexe 2 présente une synthèse de certains travaux s'étant attachés à l'étude d'effets pH sur les phénomènes de partition. Les principaux éléments et enseignements qui peuvent en être tirés sont résumés ci-dessous :

- des variations de pH, même dans des conditions environnementales, engendrent des modifications des équilibres acido-basiques ;
- certaines interactions entre micropolluants et matières organiques (dissoutes/particulaires) sont pH dépendantes. Par conséquent des phénomènes de sorption/désorption et/ou redistribution sont susceptibles de se dérouler.

3.3.3. La force ionique, la salinité

Il est couramment admis qu'en règle générale les molécules organiques ont une moins bonne solubilité dans une eau salée que dans une eau pure, cet effet est appelé «salting out».

La solubilité est inversement proportionnelle au coefficient d'activité qui affecte le devenir des molécules organiques, e.g. partition. Pour décrire cet effet, Setschenow (1989) a proposé une équation empirique :

$$K_s = K_0 10^{k_s \cdot I}$$

avec K_s coefficient de partage eau-phase solide dans des conditions salées ($L.kg^{-1}$), K_0 coefficient de partage eau-phase solide dans des conditions non salées ($L.kg^{-1}$), k_s constante de Setschenow ($L.mol^{-1}$), I force ionique du milieu ($mol.L^{-1}$).

La conséquence de ce type de phénomène est une plus forte affinité des molécules non ionisées pour la composante colloïdale et/ou particulaire de la colonne d'eau. Sa prise en compte est déterminante dans les études de surveillance en écosystèmes estuariens, qui sont naturellement soumis à de fortes amplitudes de salinité, écosystèmes deltaïques ou bien encore dans le cas de rejets directs (urbains/industriels) en milieux marins. Sa conséquence est en revanche très mal connue sur les molécules ionisées, pour lesquelles très peu d'études sont disponibles.

Le tableau D de l'annexe 2 présente une synthèse de certains travaux s'étant attachés à l'étude de la force ionique et de la salinité. Là encore, leur caractère très parcellaire rend impossible toute généralisation ou extrapolation. Les principaux éléments et enseignements qui peuvent être tirés sont résumés ci-dessous :

- en présence de sels, la structure de la matière colloïdale et des matières organiques dissoutes peut être affectée et par voie de conséquence leurs capacités de sorption ;
- pour un micropolluant donné, le phénomène de «salting out» est dépendant de la nature des sels présents ;
- pour un micropolluant donné, l'existence et l'amplitude du phénomène de «salting out» sont liées à un certain nombre de paramètres du milieu : nature et disponibilité des matières dissoutes, nature et disponibilité des matières particulaires, concentration des matières en suspension, nature des sels.

3.3.4. La matière organique dissoute et colloïdale

La matière organique dissoute constituée par exemple des substances humiques, de virus, des molécules simples telles que les sucres ou les acides aminés, représente l'ensemble des molécules organiques dont la taille est inférieure au seuil de coupure du filtre utilisé. Elle est formée des colloïdes (compris entre 20 et 500 nm) et des espèces présentant une « solubilité vraie » (Illustration 5). Le compartiment « dissous » rassemble des molécules aux propriétés physico-chimiques très différentes et dont la masse molaire varie entre quelques centaines et plusieurs centaines de millions de daltons

La matière organique colloïdale, dont la taille est comprise entre 20 et 500 nm, se situe à l'interface entre la matière organique dissoute et la matière organique particulaire. La matière organique peut facilement passer de l'une à l'autre de ces trois formes (dissoute, colloïdale et particulaire) par sorption/désorption, dissolution/précipitation, agrégation/désagrégation, etc. [Perdue & Ritchie, 2003].

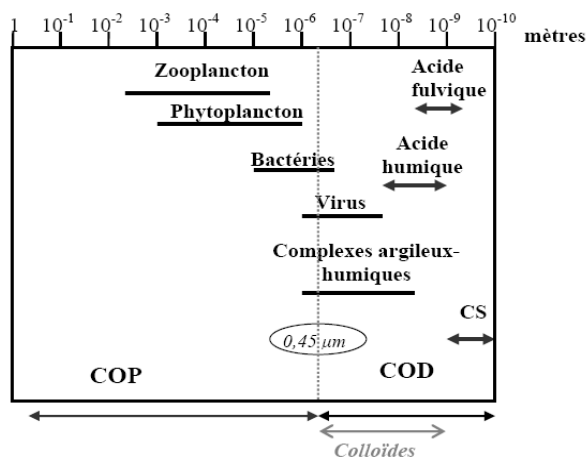


Illustration 5 : Continuum de taille de la matière organique en milieu aquatique (d'après Thurman, 1985).

CS : composés simples, comme les carbohydrates, les acides aminés, les lipides. COD : carbone organique dissous. COP : carbone organique particulaire. NB : coupure à 0,5 µm dans cette référence mais conclusions valables pour 0,7 µm.

La caractérisation de la matière organique dissoute est difficile car sa composition dépend de nombreux facteurs comme le pH, la force ionique et la température de l'eau, l'origine de la matière organique (allochtone ou autochtone) ou l'existence de processus de dégradations photochimiques ou microbiologiques [Leenheer & Croue, 2003].

Le tableau E de l'annexe 2 présente une synthèse de certains travaux s'étant attachés à l'étude de la matière dissoute et particulaire. Les principaux éléments et enseignements qui peuvent en être tirés sont résumés ci-dessous :

- les interactions entre micropolluants organiques et matières organiques dissoutes peuvent être de différentes natures : interactions hydrophobes, liaisons hydrogènes, forces de Van der Waals ;
- les interactions entre micropolluants organiques hydrophobes et matières organiques sont principalement dictées par la présence de cycles aromatique dans la matière organique qui apparaît comme un paramètre critique ;
- les phénomènes de sorption des micropolluants organiques sur la matière organique sont fortement dépendants de la nature, de la qualité et de la quantité des matières organiques présentes dans le milieu ;
- le carbone organique dissous est un paramètre prépondérant pour comprendre les phénomènes de sorption des micropolluants organiques dans les phases dissoutes ;
- la nature des substances humiques notamment leur polarité (déterminée par la présence de fonctions carboxyliques, rapport oxygène/carbone, index de polarité) est susceptible d'affecter significativement la constante Koc d'un micropolluant et donc sa partition dans la phase aqueuse.

3.3.5. Les matières particulaires ou matière en suspension MES

Le terme matière en suspension peut être défini comme l'ensemble des matières solides contenues dans une eau et pouvant être séparées par filtration ou centrifugation.

Le tableau F de l'annexe 2 présente une synthèse de certains travaux s'étant attachés à leurs rôles dans les phénomènes de partition dans les systèmes aquatiques. Là encore, leur caractère très parcellaire rend impossible toute généralisation ou extrapolation. Les principaux éléments et enseignements qui peuvent en être tirés sont résumés ci-dessous :

- les interactions entre micropolluants organiques et matières particulaires sont liées par différents types d'interactions ;
- la nature, la concentration, la taille des matières en suspension sont des facteurs déterminants de la partition des micropolluants organiques dans les matières en suspension ;
- des variations importantes des matières en suspension (en nature, en quantité) sont susceptibles d'engendrer des phénomènes de sorption/ désorption de grande amplitude ;
- la teneur en matière organique particulaire est l'un des paramètres environnementaux les plus importants ;
- des phénomènes de redistribution au sein des phases particulaires sont susceptibles de se dérouler.

3.4. FACTEURS DE TYPE « EFFETS CO-CONTAMINANTS » OU « EFFETS MÉLANGES »

La prise en compte de la problématique de la présence de polluants en mélange dans les écosystèmes aquatiques est inévitable. Si la nécessité de cette prise en compte n'est plus à démontrer dans les démarches d'évaluation du potentiel (éco)-toxique des polluants dans l'environnement, il n'en est pas de même pour ce qui concerne l'évaluation et la compréhension de leur équilibre de partition.

Un certain nombre de travaux, parcellaires, ont cependant démontré que la présence en mélange de polluants dans les systèmes aquatiques pouvait affecter leur devenir et notamment les équilibres de partition. Ces phénomènes sont connus sous le terme «Effet Co-contaminant» et commencent à peine à être évalués.

Le tableau G de l'annexe 2 présente une synthèse de certaines de ces études. Il est intéressant de noter que la grande majorité s'est intéressée à l'évaluation de l'effet de la présence de surfactants sur la partition de contaminants polaires (tels que les résidus pharmaceutiques) à apolaires (tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques).

Les principaux éléments et enseignements qui peuvent être tirés sont résumés ci-dessous:

- le phénomène affecte aussi bien les micropolluants organiques que les micropolluants minéraux ;
- le phénomène peut aussi bien favoriser la solubilité d'une molécule donc sa présence dans la phase dite dissoute de la colonne d'eau (phase dissoute vraie et/ou colloïdale) que la sorption d'une molécule et donc sa présence dans la phase dite particulaire (phase particulaire vraie et/ou colloïdale) ;
- s'agissant des micropolluants organiques, l'effet co-contaminant peut être lié aussi bien à la présence de molécules organiques que de micropolluants minéraux ;
- le phénomène est affecté par la nature du co-contaminant, même au sein d'une même classe chimique, ainsi que sa concentration.

3.5. ÉTUDES DE CAS DE PARTITION DE CONTAMINANTS ORGANIQUES D'INTÉRÊT DANS DES MILIEUX NATURELS

Le paragraphe suivant permet d'illustrer, par les travaux de recherche publiés qui ont été sélectionnés, la complexité des phénomènes de partition dans l'environnement pour un certain nombre de polluants d'intérêts dans le cadre de la mise en œuvre de la directive Cadre sur l'Eau: Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques HAP, polybromodiphényléthers PBDE, alkylphénols AKP, polychlorobiphényles PCB, composés perfluorés PFCs, résidus médicamenteux. L'objectif de ce paragraphe est d'illustrer certains exemples notables à partir d'observations dans des milieux naturels.

3.5.1. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Les illustrations 6 et 7 présentent deux études réalisées dans des milieux marin et estuarien. Ces résultats mettent en évidence que :

- les composés de plus bas poids moléculaire sont très présents dans la phase dissoute (> 50 % de la contamination totale), les composés de haut poids moléculaire sont très présents dans les MES (> 50 % de la contamination totale, illustration 7) ;
- la part de la phase dissoute dans la contamination totale de la colonne d'eau est d'autant plus importante que la contamination est faible ;
- la distribution des HAP est fortement contrainte par des aspects spatiaux et temporels.
- Dans le cadre de notre étude, cela montre que la méthode d'extraction des HAP doit être capable de récupérer à la fois ceux présents dans la phase dissoute et ceux présents en phase particulaire.
- La teneur en HAP et leur nature ne sont bien évidemment pas connues avant leur détermination ; le laboratoire doit donc disposer d'une méthode robuste et efficace applicable à l'ensemble des cas de figure, pour un aspect pratique et économique.

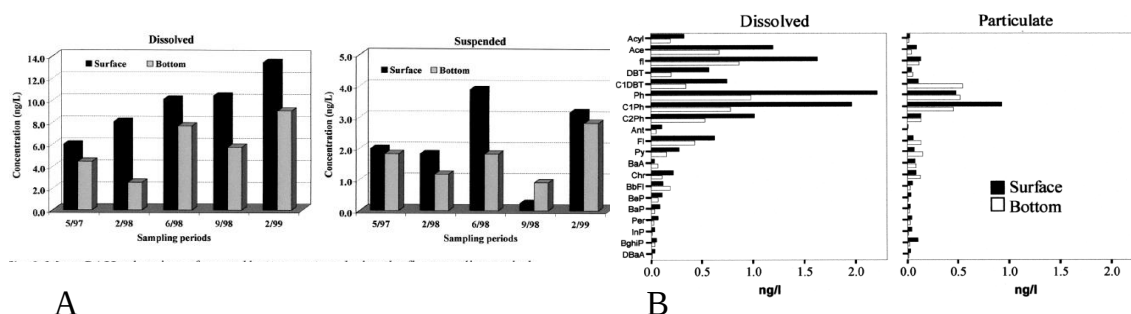


Illustration 6 : Données de présence et distribution des Hydrocarbures Aromatiques

Polycycliques dans la colonne d'eau en mer Egée (Grèce). (Hatziianestis et al., 2002).

A : Partition des HAP dans la colonne d'eau. Concentration sommée en HAP (exprimée en ng/L) dans la colonne d'eau (surface et fond) dans la phase dissoute et la phase particulaire. B : Distribution des HAP (exprimée en ng/L) dans la colonne d'eau (surface et fond) et au sein de la phase dissoute et la phase particulaire

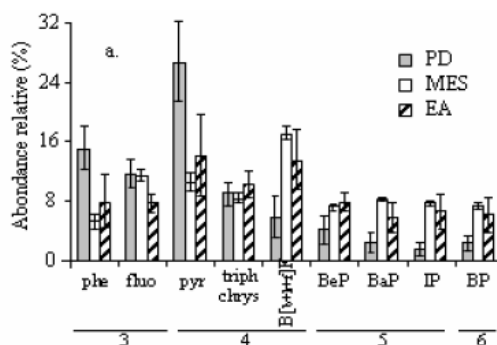


Illustration 7 : Distribution des HAP dans les différents compartiments de la colonne d'eau en fonction du nombre de cycles, en Estuaire de Seine. Abondance relative des différentes phases : dissoute (PD), particulaire (MES) et biologique (EA). [d'après Thèse K. Cailleaud, 2005].

3.5.2. Les polybromodiphényl éthers PBDE

L'illustration 8 présente deux études réalisées dans des milieux marin et estuarien (Delta de la rivière Pearl et Zhujiang). Ces résultats mettent en évidence que :

- les PBDE de plus bas poids moléculaire sont très présents dans la phase aqueuse, les composés de haut poids moléculaire sont très présents dans les MES ;
- la part de la fraction dissoute dans la contamination totale de la colonne d'eau est d'autant plus importante que la contamination est faible ;
- la distribution des PBDE est fortement contrainte par des aspects spatiaux et temporels.

Le constat est identique à celui des HAP. La méthode applicable à l'eau brute doit être suffisamment efficace pour extraire les PBDE présents dans les MES, à moins d'appliquer au préalable une séparation des deux compartiments (eau et MES) et de les extraire séparément, si la teneur de l'échantillon en MES le permet.

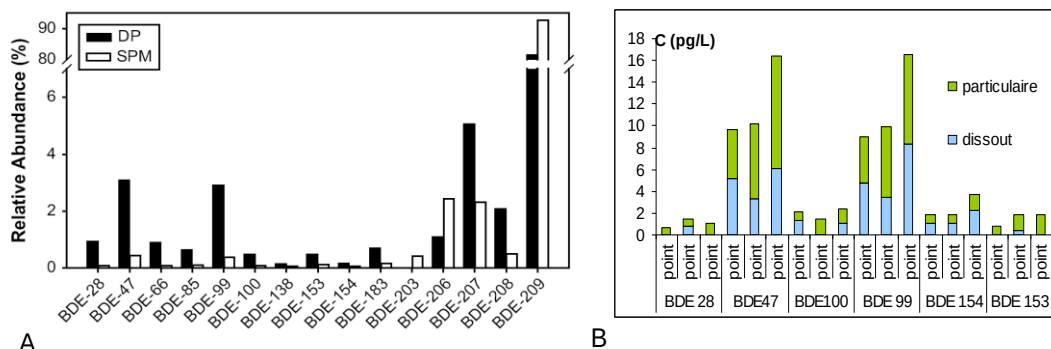


Illustration 8 : Distribution des PBDE dans la colonne d'eau dans les systèmes aquatiques.

A : Profil de contamination par les différents congénères de PBDE de la fraction dissoute (DP) et phase particulaire au niveau de 8 principaux tributaires au niveau du Delta de la rivière Pearl, Chine [Guan *et al.*, 2009]. B : Etude de la distribution de PBDE prioritaires en 3 points de l'Estuaire du Zhujiang, Chine. [D'après Luo X.J. *et al.*, 2008].

3.5.3. Les alkylphénols et alkylphénol-polyéthoxylés

L'illustration 9 présente deux études réalisées dans des milieux dulçaquicole (Tibre) et estuarien (estuaire de Seine). Ces résultats mettent en évidence que :

- les alkylphénols, bien que présentant des valeurs de logKow élevée, ne présentent pas de partition franche vers les phases solides. La nature «amphiphile» de ces molécules complexifie leur devenir dans les écosystèmes aquatiques ;
- la distribution des alkylphénols est fortement contrainte par des aspects spatiaux et temporels.

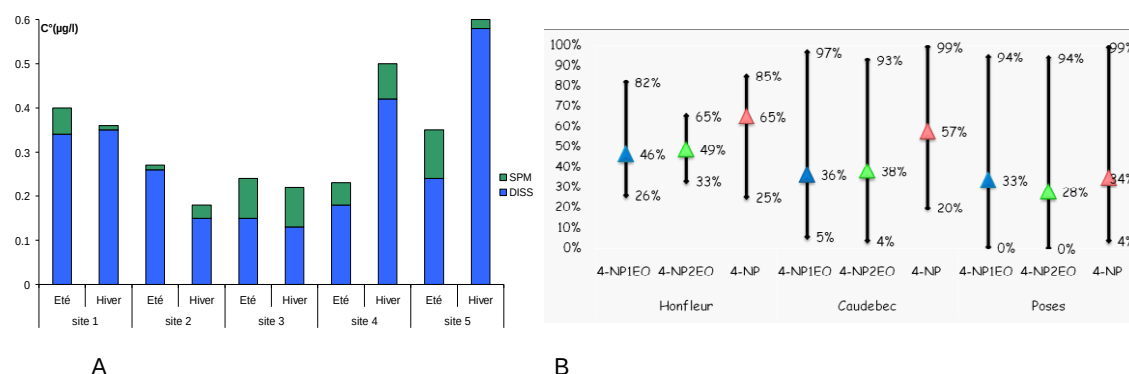


Illustration 9 : Distribution des nonylphénols et nonylphénol-éthoxylés dans la colonne d'eau dans les systèmes aquatiques.

A : Etude spatio-temporelle de la distribution de nonylphénol entre phase dissoute et phase particulaire au niveau du bassin du Tibre, Italie [Patrolecco *et al.*, 2005]. B : Variation de la part de la phase particulaire dans la contamination totale en nonylphénols et nonylphénolpolyéthoxylés en 3 points de l'estuaire de Seine (moyenne, min et max basés sur 5 années de monitoring) [d'après Thèse S. Lardy-Fontan, 2008].

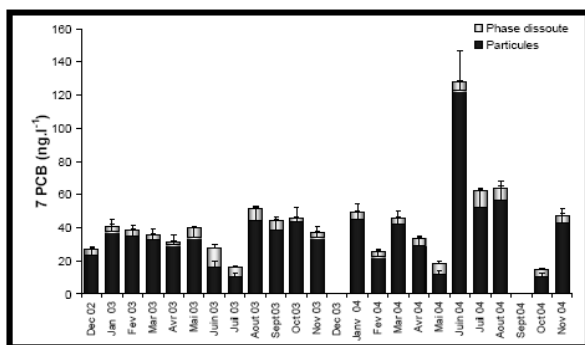
Ramené à notre objectif, ce constat nous indique que la seule prise en compte du logKow qui pourrait indiquer lorsqu'il est peu élevé que le composé est majoritairement en phase aqueuse et que l'on peut faire abstraction du compartiment solide lors de l'extraction, entrainerait une forte sous-estimation de la teneur en alkylphénols. Même

pour des composés très solubles, la présence sur les MES peut être importante ; la méthode d'extraction à appliquer doit donc être robuste quelles que soient les caractéristiques de l'échantillon.

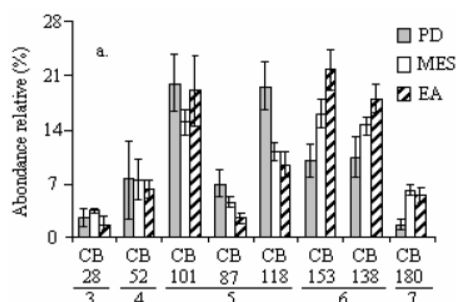
3.5.4. Les polychlorobiphényles PCB

L'illustration 10 présente deux études réalisées dans des milieux estuariens (Gironde et Seine). Ces résultats mettent en évidence que :

- les composés de plus bas poids moléculaire sont très présents dans la phase dissoute, les composés de haut poids moléculaire sont très présents dans les MES ;
- la part de la phase dissoute dans la contamination totale de la colonne d'eau est d'autant plus importante que la contamination est faible ;
- la distribution des PCB est fortement contrainte par des aspects spatiaux et temporels.



Site A



Site B

Illustration 10 : Distribution des PCB dans la colonne d'eau de l'estuaire de la Gironde et l'estuaire de la Seine.

A : Tendances temporelles dans la partition des PCB entre phases dissoutes et phases particulaires au niveau du site de Pauillac estuaire de la Gironde [d'après Thèse de N. Tapie]. B : Distribution des PCB dans les différents compartiments de la colonne d'eau en Estuaire de Seine. Abondance relative des différentes phases : dissoute (PD), particulaire (MES) et biologique (EA) [d'après Thèse K. Cailleaud, 2005].

Le constat est identique à celui des HAP et des PBDE ; une méthode d'extraction englobant le compartiment particulaire doit être appliquée.

3.5.5. Les composés perfluorés PFCs

L'illustration 11 présente une étude réalisée dans des eaux de la baie de Tokyo. Ces résultats mettent en évidence que :

- les composés perfluorés sont principalement présents dans les phases dissoutes ;
- lorsque les concentrations en composés perfluorés diminuent, la part de la phase particulaire dans la contamination globale de la colonne d'eau augmente (50/50) ;

- la distribution des composés perfluorés est fortement contrainte par des aspects spatiaux et temporels.

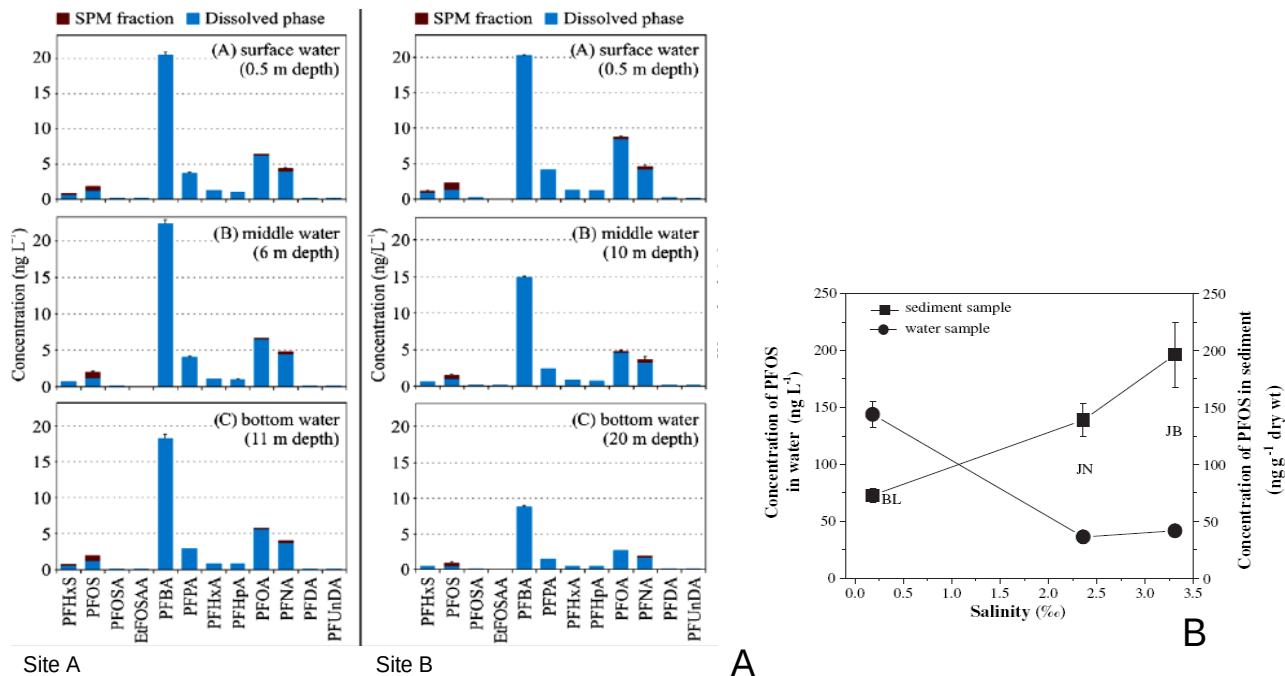


Illustration 11 : Distribution des composés perfluorés dans les eaux de la baie de Tokyo ; Japon [d'après You et al., 2010].

A : Profil vertical de composés perfluorés dans la phase dissoute et dans la phase particulaire des eaux de la Baie de Tokyo, concentrations exprimées en ng/l. B : Concentrations moyennes en PFOS dans les phases aqueuses (exprimées en ng/l) et les phases sédimentaires (exprimées en ng/g) en fonction de la salinité.

Même dans le cas de ces composés très solubles, la matière en suspension ne doit pas être négligée lors de l'extraction pour les d'échantillons peu contaminés. La concentration n'étant pas connue a priori, le laboratoire doit donc appliquer une méthode adaptée également à la phase particulaire pour tous les échantillons.

3.5.6. Les résidus médicamenteux

Les illustrations 12 et 13 présentent deux études réalisées dans des eaux naturelles, en milieu dulçaquicole. Ces résultats mettent en évidence que :

- les résidus médicamenteux, bien que souvent considérés comme des molécules polaires, peuvent présenter une affinité forte pour les composantes particulaires ;
- les résidus médicamenteux présentent une très forte affinité pour les composantes colloïdales ;
- la distribution des résidus médicamenteux entre les phases dissoute-colloïdale-particulaire est fortement contrainte par des aspects spatiaux et temporels.

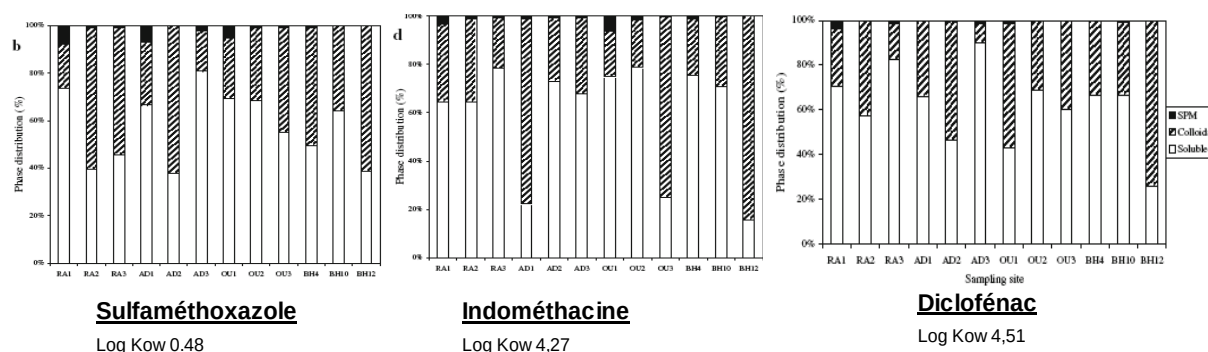


Illustration 12 : Distribution de Sulfaméthoxazole, Indométhacine et Diclofénac dans les phases aqueuses dans les systèmes aquatiques. Distribution entre phase dissoute (< 1 Kda), phase colloïdale (1 Kda < Colloïdes < 0,7 μ m) et phase particulaire (> 0,7 μ m) dans les eaux de rivière et eaux souterraines [d'après Maskaoui, 2010].

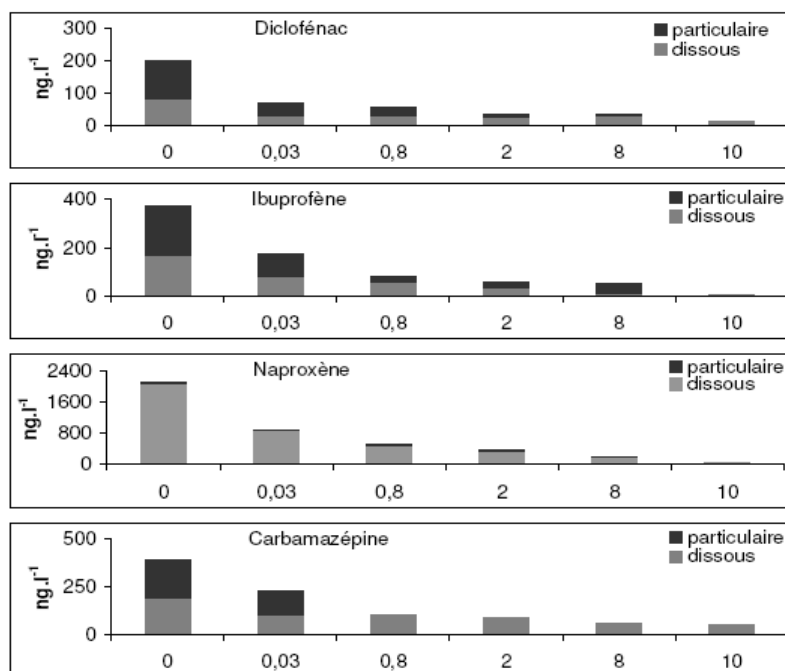


Illustration 13 : Partition de résidus médicamenteux dans la phase aqueuse d'une rivière en aval d'un rejet de station d'épuration. Distribution du diclofénac, Ibuprofène, Naproxène et Carbamazépine, entre phase dissoute et phase particulaire, concentrations exprimées en ng/L [d'après thèse A. Togola, 2005].

Ces constatations sont à mettre en relation avec la nature ionique de nombreuses molécules à visée pharmacologiques : en effet, si pour des molécules non ionisées, le logKow est un descripteur fiable du comportement vis-à-vis de la partition entre compartiments, pour les molécules ionisables, il faut tenir également compte de leur taux de dissociation ionique dans les conditions du milieu en prenant en compte leur pKa [Kha & Brown, 2008]. Si logKow (ou logP) représente le coefficient de partition octanol/eau des espèces neutres, le Kow et le pKa peuvent pour ces molécules être

combinés dans un coefficient de distribution octanol/eau, noté D [Nowosielski & Fein, 1998] :

$$P = \frac{[HA]_o}{[HA]_w} \quad D = \frac{[HA]_o + [A^-]_o}{[HA]_w + [A^-]_w}$$

avec [HA] et [A⁻] les concentrations en espèces neutres et anioniques, dans la phase octanol (o) ou la phase aqueuse (w).

Le logD évolue en fonction du pH comme le montrent les illustrations 14 et 15 :

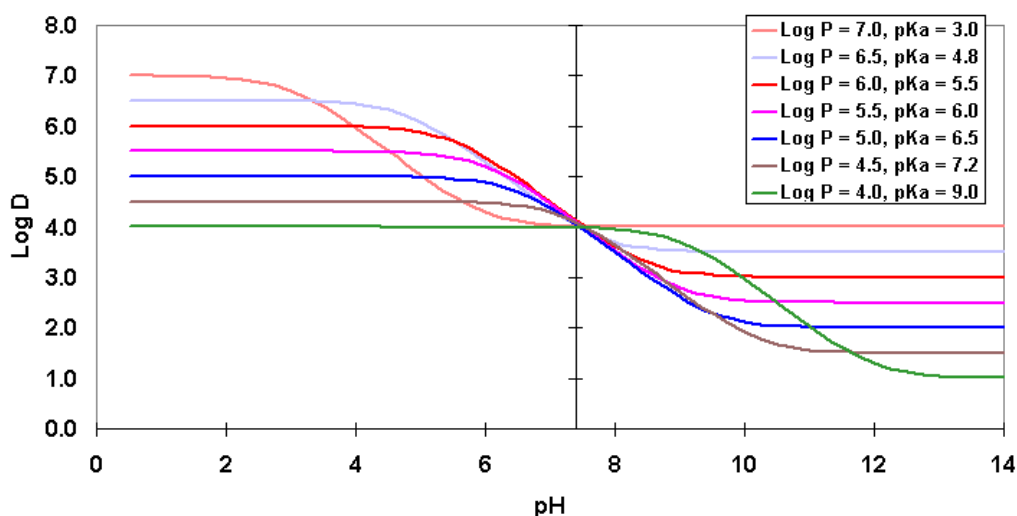


Illustration 14 : LogD en fonction du pH pour une substance à dissociation acide.

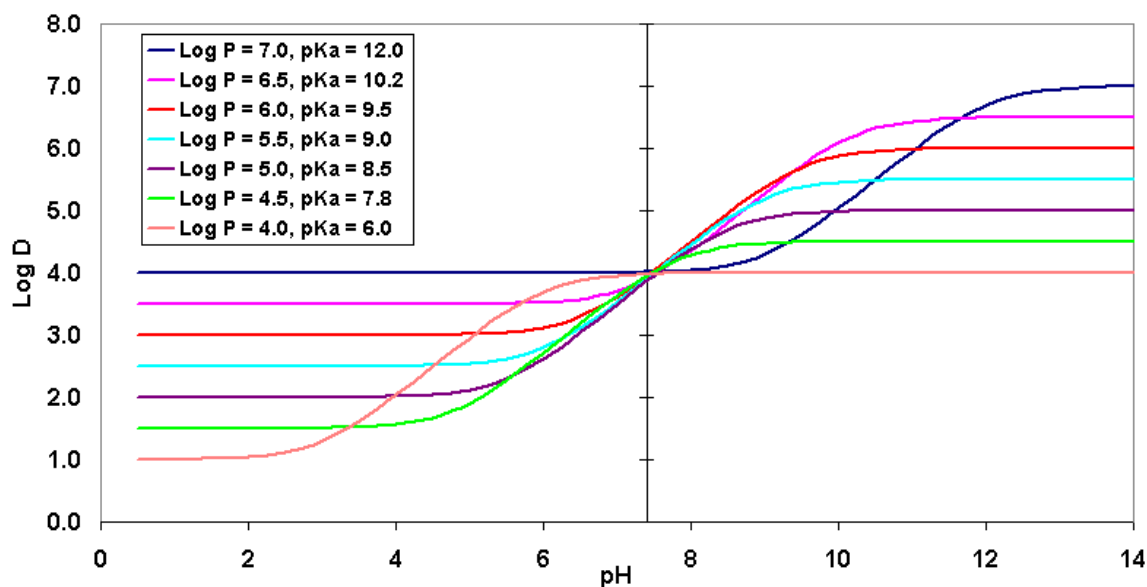


Illustration 15 : LogD en fonction du pH pour une substance à dissociation basique.

L'illustration 16 [sirius analytical] illustre le comportement de 6 molécules d'utilisation pharmaceutique en fonction du pH : la partie plate de la courbe correspond à la zone de pH dans laquelle les substances ne sont pas ionisées. Ces courbes ayant été établies pour des études in vivo, la zone des pH physiologiques y est représentée. Bien que la zone des pH courant des échantillons environnementaux soit plus restreinte, la variation du logD dans celle-ci peut, suivant les molécules, être importante (segments de droite de forte pente), influençant ainsi fortement la distribution de la substance entre les différents compartiments.

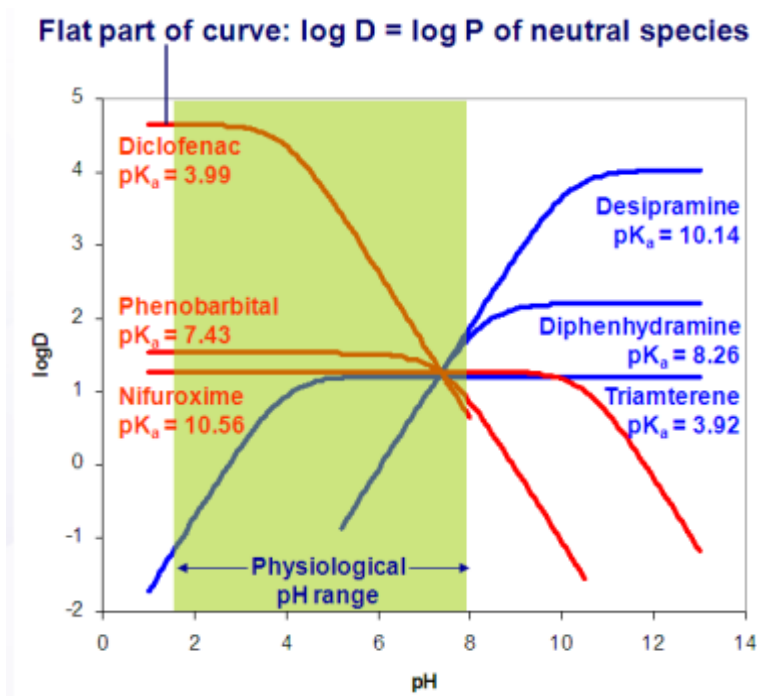


Illustration 16 : Distribution de 6 substances pharmaceutiques en fonction du pH [sirius analytical].

3.6. CONCLUSION

Les éléments développés dans les paragraphes précédents ont permis d'illustrer que la partition des micropolluants organiques dans l'environnement et les systèmes aquatiques en particulier, repose sur la présence d'équilibres dynamiques entre micropolluants et milieu.

En conclusion de l'examen des facteurs intrinsèques aux milieux et en rapport avec notre objectif, nous soulignons les points suivants :

- la température est un paramètre subi au moment du prélèvement. Son influence sur la partition des polluants ne peut être maîtrisée par le laboratoire. En outre, les échantillons sont réfrigérés pendant le transport puis extraits à température ambiante dans le laboratoire ;

- le paramètre pH est important et est bien pris en compte en général dans les différentes normes et méthodes d'extractions dans les laboratoires. Il détermine, pour les composés phytosanitaires notamment, deux grandes familles de molécules, celles extractibles à pH neutre et celles extractibles à pH acide (dans le cas de l'extraction liquide/liquide). La modification de pH de l'échantillon avant l'extraction aura pour effet de favoriser le transfert des composés vers la phase extractrice et donc de mieux les récupérer en vue de leur détermination ;
- la salinité, tout comme le pH, est utilisée dans les laboratoires afin de diminuer la solubilité relative des composés dans l'échantillon d'eau et les transférer plus efficacement dans la phase organique dans le cas de l'extraction liquide/liquide et de la SPME en général. Dans le cas de l'extraction en phase solide la salinité n'a pas d'effet univoque : elle peut améliorer ou diminuer les rendements d'extraction des composés organiques, selon leur polarité et les mécanismes mis en jeu ;
- la teneur et la nature de la matière organique influencent la répartition des micropolluants organiques et doivent être prises en compte pour déterminer la méthode d'extraction la mieux adaptée aux différents types d'échantillons ;
- de la même manière, la présence éventuelle de co-contaminants susceptibles d'affecter d'une part la partition des composés dans l'échantillon et d'autre part la performance des méthodes d'extraction mises en œuvre ne doit pas être négligée ;
- la nature, la concentration, la taille des matières en suspension sont des facteurs déterminants de la partition des micropolluants organiques dans les matières en suspension. Des variations importantes en nature ou en quantité des matières en suspension sont susceptibles d'engendrer des phénomènes de sorption/ désorption de grande amplitude. Des phénomènes de redistribution au sein des phases particulières sont susceptibles de se dérouler ;
- la répartition des composés organiques (HAP, PCB, PBDE, Alkylphénols, PFC, composés pharmaceutiques) se fait à la fois dans la phase dissoute et dans la phase particulaire ; même dans le cas de ces composés très solubles, la matière en suspension ne doit pas être négligée lors de l'extraction pour les d'échantillons peu contaminés.

L'énoncé de ces éléments permet d'illustrer la grande difficulté d'établir des règles uniques dès lors que l'on s'intéresse à des matrices naturelles. Il permet également de mettre en avant le rôle clé de l'analyste dans l'ensemble du processus analytique. C'est aussi son analyse critique des phénomènes qui contribuera à la fiabilité des mesures.

4. Méthodes d'analyses des composés organiques

Comme nous l'avons vu, la robustesse d'une méthode vis-à-vis de la teneur en MES d'un échantillon est une caractéristique primordiale pour son acceptabilité dans le cadre de la surveillance des milieux. Elle ne doit toutefois pas occulter les performances intrinsèques desdites méthodes : une méthode robuste qui permet la récupération fiable d'une fraction restreinte de la teneur totale en analyte peut conduire à des limites de quantification élevées incompatibles avec le but poursuivi. C'est pourquoi il faut s'attacher à favoriser l'emploi de méthodes testées à la fois pour leur performance et leur robustesse.

4.1. DESCRIPTION DES MÉTHODES D'ANALYSES DÉDIÉES AUX EAUX

L'analyse des composés organiques ne peut pas se faire de façon générale par introduction directe de l'échantillon. Il faut extraire les composés de la matrice au préalable et les transférer dans un solvant qui soit compatible avec la méthode de détermination choisie (chromatographie en phase liquide ou en phase gazeuse) et qui va permettre une phase de concentration afin de pouvoir quantifier le composé.

Les méthodes d'extraction principalement rencontrées dans les laboratoires d'analyse sont présentées ci-après, avec les données bibliographiques qui ont été retenues concernant notamment la prise en compte des MES par les différentes techniques d'extraction et la nature des paramètres susceptibles d'influencer la méthode d'analyse.

4.1.1. Extraction liquide/liquide

La méthode d'extraction la plus ancienne est l'extraction liquide/liquide qui consiste à mettre en contact l'échantillon d'eau (0,5 à 1 litre en général) avec un solvant non miscible (50 à 200 ml environ) dans une ampoule à décanter ou le flacon d'origine. Les composés organiques vont être transférés de l'eau vers le solvant. En procédant à plusieurs extractions successives du même échantillon, des taux de récupération supérieurs à 80 % sont généralement obtenus.

En présence de MES, l'extraction liquide/liquide reste possible techniquement, la formation de l'émulsion qui est engendrée peut être supprimée par différentes techniques (centrifugation, ajout de sels, ultrasons, congélation, agitation vigoureuse). Cependant la présence d'émulsions peut affecter le rendement d'extraction des composés présents sur la matière en suspension [Kayali-Sayali *et al.*, 1998 ; Wolska *et al.*, 2005].

La question est de savoir si cette technique est suffisamment efficace pour extraire les composés adsorbés sur les MES, et ce quelle que soit la quantité de MES.

La méthode d'extraction liquide/liquide avec des eaux non filtrées ne permet pas une extraction quantitative des composés organiques hydrophobes fixés sur la matière en suspension [Coquery, 2005 ; Vignati, 2009]. Par conséquent, pour des eaux chargées en MES, cette analyse sur l'eau totale peut entraîner une sous-estimation des concentrations des composés fortement hydrophobes.

Dans le cas des HAP dans une eau chargée en MES (eau résiduaire, 250 mg/l), la quantification directe dans l'eau brute, et la quantification en faisant la somme des deux phases, ne donnent des résultats comparables que pour l'acénaphène et le naphthalène ; en revanche pour les autres HAP, la moyenne obtenue pour l'eau brute est 30 à 46 % plus faible que celle obtenue par cumul des deux phases. Cela met en évidence les difficultés d'extraire en direct (sans séparation préalable) les HAP adsorbés sur les particules dans une matrice chargée, avec une extraction liquide/liquide [Lepot 2004].

4.1.2. Extraction solide/liquide (SPE)

L'extraction liquide-liquide demeure une technique de référence mais a été supplantée par l'extraction sur phase solide. Ce mode d'extraction présente des avantages sur le plan économique et sécuritaire : facilité de mise en œuvre, volume de solvants plus faible, gain de temps en manipulation, possibilité d'automatisation.

Cette méthode consiste à faire percoler l'échantillon d'eau sur un adsorbant (conditionné en cartouche ou en disque). Les composés se fixent sur le support et sont ensuite récupérés par le passage d'un ou plusieurs solvants organiques (quelques millilitres).

L'extraction sur phase solide s'est donc très largement répandue dans les laboratoires, conduisant à l'extraction simultanée de plusieurs dizaines (voir centaines) de molécules appartenant à des classes diversifiées : analyse multi-résidus.

Cette méthode se décline en deux dispositifs, la cartouche et le disque, qui ne présentent pas les mêmes performances.

a) Extraction SPE sur cartouche

Cette méthode consiste à faire percoler, par gravité ou par aspiration, l'échantillon d'eau dans un corps de seringue rempli d'une phase adsorbante. Après adsorption, les composés sont récupérés par élution avec un ou plusieurs solvants organiques.

Le développement des différents types de cartouches d'extraction, notamment les phases de type polymérique, pour l'analyse des composés polaires à moyennement polaires, a contribué à la généralisation des méthodologies SPE pour l'extraction simultanée de plusieurs grandes familles chimiques différentes telles que HAP, PCB et pesticides.

La technique SPE peut maintenant être couplée directement à l'équipement analytique (on parle de SPE on line) pour réaliser l'extraction et l'analyse chromatographique de

façon entièrement automatisée. Les échantillons d'eau (quelques dizaines de millilitres) peuvent être extraits sur une cartouche à usage unique ou multiple. Les méthodes d'extraction SPE avec des eaux non filtrées ne permettent pas une extraction quantitative des composés organiques hydrophobes fixés sur la matière en suspension [Coquery, 2005 ; Vignati, 2009]. Par conséquent, pour des eaux chargées en MES, la mise en œuvre de ce protocole sur l'eau totale peut entraîner une sous-estimation des concentrations des composés fortement liés aux MES.

En présence de MES, l'extraction solide/liquide n'est pas toujours possible : suivant la teneur en MES, la cartouche se colmate progressivement pour se boucher complètement et empêcher la percolation de l'échantillon. Pour cette raison, en pratique les échantillons sont la plupart du temps filtrés au préalable, éliminant ainsi la phase particulaire, qui n'est alors pas prise en compte.

Dans la littérature les travaux utilisant la méthode extraction sur phase solide avec cartouche pour l'analyse des PCB, HAP et herbicides mentionnent une étape préalable de filtration, à 0,7 ou 0,45 μm pour éliminer les MES (Annexe 3) ; l'eau totale n'est donc pas prise en compte.

De plus, lorsque les échantillons ne sont pas filtrés car peu chargés en MES on peut se poser la question de savoir si les composés adsorbés sur les particules ou les colloïdes peuvent être extraits efficacement par cette technique ; en effet leur seul temps de contact avec le solvant se fait lors de la percolation des quelques millilitres.

Certains paramètres, comme la salinité, peuvent avoir un effet sur les rendements de la méthode : augmentation ou diminution des rendements d'extraction, selon la polarité des molécules et les mécanismes impliqués (Annexe 3).

b) Extraction SPE sur disque

La SPE peut être réalisée également sur un disque de polypropylène (25 à 90 mm de diamètre) recouvert d'un adsorbant. Ces disques sont constitués de petites particules ayant une grande surface et une distribution uniforme. Il n'y a pas d'effet tunnel (formation de chemins préférentiels modifiant l'efficacité de l'extraction) comme cela peut se produire avec les cartouches.

Si ce dispositif peut être employé pour les mêmes applications que les cartouches, il est de plus en plus répandu pour l'extraction de matrices chargées en MES car on lui confère une plus grande robustesse en présence de MES. Cependant les résultats ne sont pas tous aussi catégoriques. Beaucoup d'applications existent chez les fournisseurs de cet équipement ; elles ont été établies à partir de dopage d'échantillons d'eaux propres ou d'eaux résiduelles, mais la caractérisation de ces échantillons notamment la teneur en MES n'est pas indiquée.

Des travaux menés sur les HAP et les PCB avec la méthode d'extraction sur phase solide employant les disques (Annexe 3) montrent que cette technique prend en compte les MES pour une concentration inférieure à 1 g/l, mais qu'au-delà elle ne permet pas d'extraire complètement les composés sur les MES.

L'étude de l'institut des eaux de Westphalie IWW [Werres *et al.*, 2009] montre que pour la détermination des 16 HAP, cette technique a de meilleures performances (rendement d'extraction et coefficient de variation) que l'extraction liquide/liquide et est applicable jusqu'à une teneur en MES de 1 g/l. Elle permet d'extraire à la fois la phase dissoute et la phase particulaire pour les essais menés sur une eau dopée avec un sédiment de référence en guise de MES. Cependant l'extraction du sédiment mis en suspension n'est pas complète par rapport aux valeurs de référence obtenues avec des méthodes dédiées à l'extraction des solides.

Une étude [Zhang *et al.*, 2007] propose l'extraction simultanée des 3 familles de polarité différente (56 composés) sur un disque composé de C18 et SDB-XC avec préfiltration sur fibre de verre (0,2-0,6 µm) intégrée. Les composés sont récupérés d'une part sur le disque par élution et d'autre part sur le filtre (phase particulaire retenue) par sonication, avec les mêmes solvants (méthanol / acétone / dichlorométhane). Les rendements sont compris entre 46 et 83 % (HAP), 57 et 121 % (PCB), 73 et 103 % (PCPP).

Pour les PCDD et PCDF, l'extraction liquide/liquide (avec filtration et extraction de la phase solide au Soxtec™) et la SPE sur disque donnent des résultats équivalents (58 à 70 % en ELL et 65 à 77 % en SPE sur disque) dans des eaux, mêmes chargées en MES (29 effluents et une eau dopée à 2 g/l en sédiment chargé en PCDD et PCDF). Pour extraire les composés de la phase particulaire, après percolation de l'échantillon un temps de contact significatif entre le solvant et le filtre est nécessaire [Taylor *et al.*, 1995].

L'étape de préfiltration avant l'extraction sur les disques C18 (C18-Speedisk) influence significativement les concentrations de l'estrone et 17alpha-éthynylestradiol dans l'eau de rivière et l'effluent de STEP (par rapport à l'estriol et 17-alpha-estradiol): ces composés se fixent en partie sur la phase particulaire et ne sont pas récupérés lors des dopages sur l'eau de rivière à 56-73 mg/l en MES non filtrée. L'ajout d'étalon interne isotope avant filtration plutôt qu'après doit être réalisé pour compenser les variations d'efficacité de la SPE dues à la matrice [Chen *et al.*, 2007].

4.1.3. Extractions SPME et SBSE

D'autres techniques basées sur le principe solide/liquide ont émergées : la micro-extraction en phase solide SPME (Solid Phase MicroExtraction) et la technique SBSE (Stir Bar Sorptive extraction).

Le principe de la micro-extraction sur phase solide repose sur l'exposition à l'échantillon (liquide ou gazeux) d'une petite fibre de silice fondue recouverte d'une phase solide appropriée. La fibre est soit introduite directement dans l'échantillon s'il s'agit de liquide ou de gaz, soit exposée à l'espace de tête pour les échantillons liquides plus complexes. Après extraction, la fibre sur laquelle sont fixés les polluants d'intérêt, est rétractée dans une aiguille en inox. La récupération des composés pour analyse (désorption) se fait par voie thermique dans l'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse ou par entraînement par la phase mobile si l'analyse est réalisée par chromatographie en phase liquide. La simplicité de mise en œuvre de la SPME et sa

grande adaptabilité en font un outil particulièrement séduisant pour l'analyse de traces en environnement en alternative à la SPE classique. En comparaison avec la SPE classique, la SPME présente une avancée intéressante car elle permet de simplifier la mise en œuvre, d'éviter l'usage de solvants, de disposer d'un outil réutilisable et d'une grande souplesse d'utilisation (application du même dispositif aux échantillons liquides et gazeux). Cependant, un des inconvénients réside dans la difficulté de réaliser la quantification des polluants en raison de compétitions d'adsorption très souvent observées lorsque des matériaux solides sont utilisés [Desauziers, 2004].

La technique d'extraction sur barreaux SBSE consiste à plonger dans l'échantillon d'eau (ou dans la phase gazeuse) un barreau aimanté revêtu de verre et recouvert d'une phase adsorbante (PDMS). Le barreau est ensuite directement introduit dans l'équipement analytique pour être désorbé. Le rendement d'extraction des analytes dans la phase de PDMS est relié à leur coefficient de partage octanol-eau selon la relation suivante [Baltussen, 1999] :

$$\frac{m_s}{m_0} = \frac{K_{o/w}/B}{1 + (K_{o/w}/B)}$$

avec :

m_s : masse de l'analyte dans le PDMS

m_0 : masse totale de l'analyte initialement présente dans l'échantillon

$B = V_e / V_s$, V_e étant le volume d'échantillon et V_s le volume de phase PDMS.

Les techniques SPME et SBSE n'extraient que les composés en phase dissoute [Lepom, 2009].

Pour la SBSE, l'augmentation de la salinité augmente le signal des composés polaires et en revanche diminue le rendement d'extraction des composés apolaires et des HAP les plus apolaires.

Dans les deux cas SPME et SBSE, la présence de MES peut gêner physiquement le processus et les composés adsorbés sur les MES ne sont pas extraits par le procédé. Seuls les composés contenus dans la phase aqueuse (donc hydrosolubles) sont extraits par les techniques SBSE et SPME, ainsi que les composés volatils.

4.1.4. Autres techniques d'extraction pour les eaux

La micro-extraction liquide-liquide, ou SDME (single drop micro extraction) : c'est une miniaturisation du procédé d'extraction liquide-liquide traditionnelle, où le rapport solvant / phase aqueuse est fortement réduit. Les substances sont extraites par une micro-goutte de solvant organique formée à l'extrémité d'une aiguille de seringue, soit en immersion ou en mode espace de tête. Après extraction, la micro-goutte est rentrée dans l'aiguille et est transférée vers un chromatographe en phase gazeuse pour analyse. Les limites de cette méthode, difficultés de réglage en immersion quels que soient les analytes et moindre fiabilité métrologique pour l'analyse des substances

polaires, la cantonnent actuellement plutôt à l'analyse des composés volatils (par Head Space-SDME), c'est pourquoi nous ne traiterons pas de cette technique plus avant.

4.1.5. Techniques émergentes

Les techniques relatives à l'échantillonnage des polluants dans les milieux aquatiques connaissent actuellement des développements rapides : l'utilisation des échantillonneurs passifs, notamment, est très prometteuse [rapport AQUAREF]. Néanmoins, au moment où ce rapport est rédigé, cet outil est encore insuffisamment documenté sur le plan métrologique pour passer du stade d'outil de criblage au stade de méthode de quantification. Ces dispositifs ne prennent en compte que la fraction dissoute.

Au laboratoire, l'infusion directe d'un échantillon d'eau dans un détecteur, en général un détecteur de masse reste, quant à elle, un outil de recherche inadapté aux conditions de la surveillance du milieu, notamment vis-à-vis de la fraction totale en présence de matières en suspension. Les limites de quantification telles qu'exigées par le guide européen ne sont pas toutes atteignables par cette technique.

4.1.6. Influence des MES et MOD sur les techniques d'extraction

Selon Lepom [Lepom 2009], la présence de MES dans l'eau n'affecte probablement pas la détermination des composés ayant une solubilité dans l'eau forte à modérée, tels que certains pesticides et composés volatils. Pour les composés hydrophobes, la fraction solide seule peut être analysée sauf dans le cas d'eaux avec moins de 5 mg/l de MES où il faudra prendre en compte la fraction dissoute [Lepom, 2009].

Les études (Annexe 3) montrent que les matières organiques dissoutes tout comme les MES contribuent au colmatage des supports d'extraction ; cela diminue les performances d'extraction entraînant une sous-estimation de la concentration en HAP les plus lourds. Ce phénomène peut être supprimé par l'ajout préalable d'isopropanol dans l'échantillon d'eau. Pour la SPME, une étude sur les HAP montre que les composés fixés sur les colloïdes ne sont pas pris en compte ; seule la fraction d'analyte non liée aux colloïdes ou aux MES peut être analysée par cette technique.

Pour les PBDE, la quantité présente en phase dissoute dépend de la teneur et de la nature des particules en suspension [Lepom, 2009]. Une forte proportion des BDE47 et BDE99 en phase dissoute (88 et 81 %, respectivement) a été constatée dans le lac Michigan, en raison de sa faible teneur en MES (0,47 mg/l) [Streets, 2006]. Pour des eaux plus chargées telles que la rivière Po (50 mg/l de MES) une répartition de 50 % en phase dissoute du BDE99 a été mesurée [EU Report 2007]. Les deux fractions MES et phase dissoute doivent donc être considérées. Cependant la concentration dans les eaux de surface est très faible, jusqu'à quelques centaines de pg/l ; il faudrait donc prélever et analyser de gros volumes d'eaux, pour atteindre ces niveaux de concentration. Pour piéger ces composés en phase dissoute, les techniques SBSE et SPME sont une bonne option. Pour la récupération des MES à partir de grands volumes d'eaux, la centrifugation est adaptée mais la discrimination des petites particules peut se produire et impacter les résultats (Lepom, 2009).

L'étude menée sur les HAP dans la rivière Po (EU report 2007], dont la charge en MES est de 45 mg/l, indique qu'il n'y a pas de différence significative entre les résultats de l'analyse des HAP dans les MES, que les MES aient été collectées par centrifugation ou par filtration, et ceux obtenus en sommant les analyses séparées des phases particulaire et liquide. En revanche, si la phase liquide n'est pas analysée, il y a un risque de sous-estimation des HAP de 2 à 4 cycles et dans le cas de faible teneur en MES (< 10 mg/l) d'une sous-estimation supplémentaire des HAP de 5 à 6 cycles. Par conséquent la méthodologie basée sur l'extraction simultanée des phases particulaire et dissoute avec les disques speed-disk décrite dans la norme ISO 28540 est recommandée.

4.1.7. Extraction pour les matrices solides

Des techniques plus puissantes existent pour les matrices solides, telles que les sédiments et les sols, et par extension pour les MES : la méthode classique, l'extraction au Soxhlet consiste à mettre en présence le solide et un solvant (ou mélange de solvants) et de porter à ébullition. Cette méthode longue et coûteuse (en temps et en solvant), s'est vue supplantée par des méthodes d'extraction accélérées soit par des micro-ondes (*Microwave Assisted Extraction*), soit par la température et la pression (*Supercritical Fluid Extraction SFE*, *Pressurized Fluid Extraction PFE* ou *ASE*). Ces nouvelles techniques sont économiques en solvant, plus rapides et présentent également moins de risque pour les manipulateurs.

L'extraction poussée de la matrice solide rend souvent indispensable la mise en place de protocole de purification complémentaire selon la technique d'analyse utilisée : purification sur silice et/ou alumine pour les composés les plus apolaires, purification plus douce par SPE (classiquement mise en application du protocole d'extraction des molécules en matrice aqueuse, mais dans une optique de purification) pour les composés les plus polaires.

4.1.8. Méthodes d'analyses normalisées pour les eaux

Rappelons tout d'abord que les méthodes normalisées sont développées par des groupes d'experts nationaux ou internationaux, et adoptées par consensus. En conséquence, elles peuvent comporter des prescriptions moins contraignantes que les réglementations nationales.

Nous avons recherché dans les normes analytiques internationales si la présence de paramètres d'influence dont les MES est prise en compte dans la technique d'extraction.

Cette étude a porté sur 17 normes européennes et internationales (normes ISO, EN, NF) relatives à l'analyse des substances organiques dans les eaux, regroupées dans l'annexe IV.

L'annexe IV regroupe les différentes normes analytiques disponibles pour la détermination des composés organiques de la DCE dans les eaux. Pour chacune

d'elles nous avons vérifié la présence de consignes sur la pré-filtration et d'indications concernant d'éventuels facteurs contraignants tels que la présence de MES.

Il existe une norme internationale pour l'analyse dans l'eau spécifique à chacune des substances de l'annexe X à l'exception des PBDE et de l'isodrine. Cette dernière peut cependant être analysée selon la norme NF EN ISO 6468 relatives aux composés organochlorés. Pour les PBDE le comité ISO TC147 « Qualité de l'eau » a produit une norme pour la détermination dans les solides, sédiments et boues.

Nous constatons que la notion de MES n'est pas systématiquement abordée par les normes. La question d'une analyse appropriée pour l'eau totale n'est pas traitée explicitement. La façon dont on doit traiter les MES dans l'eau est rarement précisée ce qui implique que les normes n'ont pas été validées avec des échantillons chargés en MES.

Treize normes évoquent la problématique des MES, en signalant le risque d'interférences lors de l'analyse ou le risque d'une diminution de rendement. Seules 8 normes précisent des valeurs critiques de la concentration en MES. Ces valeurs critiques ne sont pas identiques : pour un même type d'extraction, et pour une même association polluant-méthode d'extraction.

Le détail des normes est indiqué ci-après pour les familles de polluants prioritaires DCE.

Pour les composés volatils de la famille des BTX l'analyse par espace de tête (NF ISO 11423-1) et l'analyse par extraction au solvant (NF ISO 11423-2) sont réalisées sur eau brute (tout type d'eaux), sans filtration. La présence de MES affecte l'extraction et la récupération mais ces interférences sont moindres avec la technique par espace de tête (NF ISO 11423-1). Il n'y a pas d'indication sur la concentration en MES limite. Dans le cas de la méthode d'extraction, l'utilisation de la laine de quartz permet de retenir les MES.

La méthode par dégazage et piégeage (NF EN ISO 15680) est applicable à tout type d'eaux non filtrés mais en diluant les eaux résiduaires.

Pour les composés chlorés volatils, la méthode par dégazage et piégeage (NF EN ISO 15680) est applicable à tous types d'eaux non filtrées mais en diluant les eaux résiduaires. La méthode par extraction liquide/liquide (NF EN ISO 10301 section 2) est applicable à tout type d'eaux, sans filtration, sans indication de la teneur en MES. La méthode par espace de tête statique (NF EN ISO 10301 section 3) est applicable à tout type d'eaux, sans filtration; il n'y a pas d'indication de la teneur en MES.

Pour les phtalates (NF EN ISO 18856) les échantillons sont extraits par SPE, sans filtration préalable pour un volume de 250 ml. Les matières solides en suspension ne sont pas éliminées avant l'analyse et il n'est pas fait mention d'un éventuel colmatage ; cette norme est pourtant applicable à tous types d'eaux dont les eaux usées susceptibles d'être très chargées en MES.

Pour les chloroalcane (ISO/DIS 12010), l'échantillon n'est pas filtré, que ce soit pour l'extraction liquide/liquide ou la SPE. Cependant, si la teneur en matières en suspension est supérieure à 200 mg/l, l'échantillon est filtré avant la SPE (filtre de fibre de verre) et les matières en suspension sont extraites séparément.

Pour les alkylphénols et nonylphénols (NE EN ISO 18857-1 et -2) l'échantillon n'est pas filtré que ce soit pour l'extraction liquide/liquide ou la SPE. Il est précisé que la SPE n'est applicable que pour une teneur en MES inférieure à 500 mg/l pour une prise d'essai de 1 000 ml ; au-dessus de 500 mg/l en MES, la prise d'essai est réduite à 100 ml d'échantillon. Cependant la norme précise qu'en cas de colmatage, une filtration de l'échantillon sur laine de quartz ou sable peut être appliquée ; le solvant d'extraction est alors percolé depuis ce filtre.

Pour les organoétains (NF EN ISO 17353), la méthode est une extraction liquide/liquide ; elle est applicable à tout type d'eaux, jusqu'à une teneur en MES de 2 g/l.

Pour les HAP, 3 normes sont disponibles pour le mode l'extraction liquide/liquide. Les normes NF EN ISO 17993 et ISO FDIS 28540 sont applicables à tout type d'eaux, sans filtration, jusqu'à une teneur en MES de 150 mg/l (ISO FDIS 28540) ou sans indication de la teneur en MES (NF EN ISO 17993) dans ce cas la prise d'essai est réduite pour les eaux usées. La norme NF 90-115 (1988) est applicable aux eaux potables et souterraines, pour une extraction liquide/liquide sans filtration jusqu'à une teneur en MES de 200 mg/l ; il faut appliquer au minimum 3 extractions en présence de MES. Au-dessus de 200 mg/l en MES, l'échantillon doit être filtré et les deux compartiments doivent être extraits en appliquant plusieurs extractions pour tout récupérer.

Pour tout type d'eaux non filtrés jusqu'à 1 g/l en MES, le mode SPE sur disques (speed disk, diamètre 50 mm) est applicable (ISO FDIS 28540). Cette norme ISO FDIS 28540 mentionne que dans le cas d'eaux chargées à plus de 1 g/l en MES, la méthode ISO 17858 peut être utilisée ; elle consiste à séparer et extraire uniquement la phase particulaire au Soxhlet après élimination de la phase aqueuse par filtration sur filtre en fibre de verre.

Pour les organochlorés, trichlorobenzènes et pesticides organochlorés (NF EN ISO 6468 : 1997) l'extraction liquide/liquide est possible jusqu'à une concentration en MES de 50 mg/l.

Pour les chlorophénols (NF EN 12673), la méthode est une extraction liquide/liquide. La présence de MES entraîne une diminution du rendement (mais il n'y a pas d'indication sur la concentration en MES). Dans le cas de la présence de deux phases dans l'échantillon, il est préconisé de ne traiter que la phase aqueuse et de le mentionner dans le rapport de résultats. Dans le cas d'échantillons sales, une extraction liquide/liquide préalable est à réaliser.

Pour les composés organophosphorés, l'extraction se fait en mode liquide/liquide (NF EN 12918 de 1999), pour tous types d'eaux. La présence de MES peut réduire le

rendement d'extraction, mais aucune indication de la teneur en MES n'est précisée. Dans la norme NF EN 10695 (2000), l'extraction liquide/liquide est applicable jusqu'à une teneur en MES de 50 mg/l.

Pour les pesticides de la norme NF EN ISO 11369 de 1997, triazines, phénylurées et anilides, l'extraction se fait en mode SPE, sur des eaux souterraines ou potables. Les échantillons peuvent être filtrés sur fibre de verre si nécessaire et cela doit être mentionné dans le rapport. Dans la norme NF EN 10695 (2000), l'extraction se fait en mode liquide/liquide et est applicable jusqu'à une teneur en MES de 50 mg/l.

En conclusion de l'examen de ces différentes normes analytiques, nous constatons pour les différents modes d'extraction :

- pour la méthode SPE la concentration maximale en MES est de 200 (chloroalcanes), 500 (alkylphénols) ou 1000mg/l (HAP),
- pour la méthode liquide/liquide la concentration maximale est de 50 (pesticides azotés ou organophosphorés ou organochlorés), 150 (HAP), 200 (HAP, chloroalcanes) ou 2000 mg/l (organoétains),
- l'extraction séparée de la phase dissoute d'une part et de la fraction particulaire d'autre part n'est mentionnée que pour les chloroalcanes et les HAP (1 norme sur les 3) à partir d'une teneur en MES de 200 mg/l.

Toutefois, les données de validation de ces protocoles reposent sur un essai inter-laboratoires international, pour lequel les caractéristiques de constitution des eaux soumises à essai ne sont publiées que pour les plus récentes. Les cas de validation sur des eaux dont les charges en MES décrivent l'ensemble du domaine d'application revendiqué sont extrêmement rares, et correspondent en général à la frange basse du domaine.

5. Bilan et recommandations

L'étude de la partition des composés organiques dans les écosystèmes aquatiques montre qu'un certain nombre de paramètres affectent la répartition entre la phase dissoute et la phase particulaire, elle-même constituée de plusieurs compartiments.

Les facteurs intrinsèques aux molécules organiques ne suffisent pas pris séparément à prédire le partage entre la phase dissoute et la phase particulaire. Les deux grands facteurs qui se détachent cependant sont le logKow et le Koc.

Cette étude montre notamment que

- les composés tels que HAP, PBDE et PCB se trouvent dans les deux compartiments,
- des composés a priori plus hydrosolubles comme les alkylphénols, les PFOAs et les résidus médicamenteux se retrouvent de manière équilibrée dans les deux phases dissoute et particulaire.

L'étude bibliographique sur les techniques analytiques et les normes analytiques indique une faisabilité de la technique SPE sur cartouche en présence de MES, mais la teneur critique en MES est variable selon les approches. De plus une incertitude sur la capacité de ces protocoles à extraire les substances fixées sur les MES persiste notamment parce que les essais menés dans les normes concernent des échantillons très peu chargés en MES et bien inférieurs aux seuils annoncés. Devant l'absence d'essais réalisés avec de fortes teneurs telles que 250 ou 500 mg/l, le principe de précaution prévaut et nous pousse à estimer que la méthode SPE sur cartouche ne semble pas pour l'instant pouvoir donner lieu à des protocoles suffisamment robustes et étayés dans tous les cas pour les composés fortement présents sur les MES tels que les HAP, PBDE et PCB, en tant que méthode unique. Elle peut néanmoins être utilisée pour la phase dissoute, après filtration de l'échantillon, avec un traitement en parallèle de la phase particulaire.

Les méthodes SPME et SBSE n'extraient que les composés en phase aqueuse et doivent être réservées aux composés présents préférentiellement dans cette phase, ainsi qu'aux composés volatils.

En revanche l'extraction en phase solide sur disque semble prendre en compte à la fois les composés en phase dissoute par adsorption sur le disque, et les composés adsorbés sur les MES en appliquant un temps de contact du solvant avec la phase particulaire récupérée sur le disque.

L'extraction liquide/liquide présente également une certaine capacité à extraire la phase particulaire mais pas aussi efficacement que l'extraction séparée des deux phases dans le cas de composés fortement adsorbés tels que les HAP.

Pour les composés fortement adsorbés sur la phase particulaire, la seule extraction de ce compartiment (qui peut être rencontrée dans certains cas), avec élimination de la phase aqueuse, n'est pas à appliquer, car on sous-estime les résultats dans des eaux peu chargées en MES (< 10 mg/l dans le cas de l'étude considérée), notamment pour les HAP et les PBDE. Nous recommandons de considérer et d'extraire les deux compartiments, quelle que soit la teneur en MES. Ce point est déjà pris en compte pour les chloroalcane dans la norme correspondante.

Nous n'avons pas réussi à déterminer une teneur en MES critique pour chacune des techniques d'extraction et chaque famille de polluants organiques, au regard des documents étudiés.

Les normes analytiques proposent des valeurs limites différentes d'une part pour les méthodes d'extraction, elles varient entre 200 et 1 000 mg/l pour la SPE, 50 et 2 000 mg/l pour l'extraction liquide/liquide et 2 000 mg/l pour réaliser des extractions séparées de la phase dissoute et de la phase particulaire, et d'autre part, en fonction des composés, 150 à 1 000 mg/l dans le cas des HAP.

Sur un plan économique et pratique, il est difficile pour les laboratoires d'adapter la méthode d'extraction à chaque échantillon d'eau de même type (eau de surface, eau de mer, etc.) dont la teneur et la nature en MES varie. Ainsi, nos propositions et recommandations sont faites avec l'objectif de disposer de méthodes génériques ; elles figurent dans l'illustration 17, pour les composés organiques de l'annexe X de la DCE. Elles sont basées sur une prise d'essai de 1 litre pour chaque famille de paramètres, et sur la récupération de 50 mg de phase solide dans le cas d'une séparation des MES par filtration à 0,7 µm.

Les applications possibles des différentes techniques d'extraction dans le cadre de la DCE figurent dans l'illustration 18.

Famille de composés	Molécules	Phases à traiter	Teneur en MES critique	Méthodes d'extraction
Composés du tributylétain		Phase aqueuse et phase particulaire	MES < 50 mg/l	LLE, SPE sur disque de l'eau brute
			MES ≥ 50 mg/l	Extraction des 2 phases en parallèle : - Phase dissoute : SPE cartouche ou disque, LLE, SPME, SBSE - Phase particulaire : soxhlet, ASE, sonication, ou extraction du disque SPE
Alkylphénols	Nonylphénol, Octylphénol	Phase aqueuse et phase particulaire	MES < 50 mg/l	LLE, SPE sur disque de l'eau brute
			MES ≥ 50 mg/l	Extraction des 2 phases en parallèle : - Phase dissoute : SPE cartouche ou disque, LLE, SPME, SBSE - Phase particulaire : soxhlet, ASE, sonication, ou extraction du disque SPE
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	Anthracène Fluoranthène Benzo[a]pyrène Benzo[b]fluoranthène Benzo[k]fluoranthène Benzo[g,h,i]perylène	Phase aqueuse et phase particulaire	*MES < 150 mg/l	LLE, SPE sur disque de l'eau brute
			*MES ≥ 150 mg/l	Extraction des 2 phases en parallèle : - Phase dissoute : SPE cartouche ou disque, LLE, SPME, SBSE

Famille de composés	Molécules	Phases à traiter	Teneur en MES critique	Méthodes d'extraction
	Indéno[1,2,3-cd]-pyrène			- Phase particulaire : soxhlet, ASE, sonication, ou extraction du disque SPE
	Naphtalène	A traiter avec les COV		Méthode COV
Pesticides	Alachlore Atrazine Diuron Isoproturon Simazine	Eau brute ou phase aqueuse	Filtration possible quelle que soit la teneur en MES	SPE disque ou cartouche, LLE, SPME, SBSE
	Chlorfenvinphos Chlorpyrifos Aldrine Dieldrine Endrine Isodrine DDT Endosulfan Trifluraline Hexachlorocyclo-hexane	Phase aqueuse et phase particulaire	MES < 50 mg/l	LLE, SPE sur disque de l'eau brute
	total		MES ≥ 50 mg/l	Extraction des 2 phases en parallèle : - Phase dissoute : SPE cartouche ou disque, LLE, SPME, SBSE - Phase particulaire : soxhlet, ASE, sonication, ou extraction du disque SPE
COV	Benzène 1,2-Dichloroéthane Dichlorométhane Hexachlorobenzène Hexachlorobutadiène Pentachlorobenzène Tétrachloroéthylène Trichloroéthylène Trichlorobenzènes Trichlorométhane	Eau brute (pas de filtration)		SPME, SBSE, HS, Purge and trap, LLE (avec 3 extractions si MES > 250 mg/l)
Diphényléthers -pentabromés	BDE 28 BDE 47 BDE 99 BDE 153 BDE 154	Phase aqueuse et phase particulaire	MES < 50 mg/l	Extraction des 2 phases en parallèle : - Phase dissoute : SPE cartouche ou disque, LLE, SPME, SBSE - Phase particulaire : soxhlet, ASE, sonication, ou extraction du disque SPE.
			MES ≥ 50 mg/l	Phase particulaire : soxhlet, ASE, sonication, ou extraction du disque SPE
Di(2-éthylhexyl) phtalate (DEHP)		Phase aqueuse et phase particulaire	MES < 50 mg/l	SPE disque ou cartouche, LLE sur l'eau brute
			MES ≥ 50 mg/l	Extraction des 2 phases en parallèle : - Phase dissoute : SPE cartouche ou disque, LLE, SPME, SBSE - Phase particulaire : soxhlet, ASE, sonication, ou extraction du filtre ou du disque SPE.
Chloroalcanes C10-13		Phase aqueuse et phase particulaire	MES < 50 mg/l	Extraction des 2 phases en parallèle : - Phase dissoute : SPE cartouche ou disque, LLE, SPME, SBSE - Phase particulaire : soxhlet, ASE, sonication, ou extraction du disque SPE
			MES ≥ 50 mg/l	Phase particulaire : soxhlet, ASE,

Famille de composés	Molécules	Phases à traiter	Teneur en MES critique	Méthodes d'extraction
				sonication, ou extraction du disque SPE
Tétrachlorure de carbone		Eau brute (pas de filtration)		SPME, SBSE, HS, Purge and trap, LLE (avec 3 extractions si MES > 250 mg/l) sur l'eau brute
Pentachloro-phénol		Phase aqueuse et phase particulaire	MES < 50 mg/l	LLE, SPE sur disque sur l'eau brute
			MES ≥ 50 mg/l	Extraction des 2 phases : - Phase dissoute : SPE cartouche ou disque, LLE, SPME, SBSE - Phase particulaire : soxhlet, ASE, sonication, ou extraction du disque SPE.

* 150 mg/l constitue une limite haute du taux de MES pour l'analyse des HAP ; il est donc possible pour rationaliser les circuits de traitement d'échantillons (traitement simultané pour plusieurs familles de composés) de séparer les 2 phases dès 50 mg/l.

Illustration 17 : Recommandations pour les techniques d'extraction pour les composés organiques de l'annexe X de la DCE, préconisation d'une prise d'essai de 1 litre et d'une filtration à 0,7 µm.

Technique d'extraction	Applicable à la fraction dissoute	Applicable à la phase particulaire
SPE cartouche	oui	non ; la récupérer par filtration préalable et la traiter en parallèle
SPE disque	oui	oui si traitement particulier de la phase particulaire restée sur le disque (temps de contact solvant/MES par exemple)
ELL	oui	oui si MES < 250 mg/l
SBSE	oui	non
SPME	oui	non

Illustration 18: Applications possibles des techniques d'extraction pour les composés organiques, dans le cadre de la Direction de la communication et des éditions.

Pour les composés organiques n'appartenant pas à l'annexe X, nous préconisons la prise en compte du pKa et l'utilisation du logKow pour prédire la phase à traiter et orienter le choix de la méthode d'extraction :

- Pour les molécules dont le pKa se situe entre 5 et 9, les molécules doivent être recherchées sur le total.
- La valeur de logKow de 4 est une valeur pour lesquels les composés sont amphiphiles ; afin de s'affranchir de cette zone la valeur critique du logKow est abaissée à 3. Pour les composés ayant un logKow < 3, l'extraction peut se faire uniquement sur la phase dissoute (avec ou sans filtration). Pour les composés avec un logKow > 3 les deux phases doivent être traitées en parallèle, soit par extraction séparée après filtration (par exemple SPE sur cartouche et extraction au soxhlet ou PLE) soit pas extraction sur disque et extraction de la phase particulaire récupérée.
- Pour les composés volatils, l'extraction doit être réalisée sans filtrer l'échantillon.

Enfin, concernant la validation des méthodes, les méthodes développées au sein des laboratoires doivent être caractérisées avec des matrices reflétant le mieux possible celles des échantillons concernés et cela notamment dans le cas d'échantillons chargés en MES ou de composés organiques dont on sait qu'ils sont présents dans les deux phases aqueuse et particulaire. Une validation de méthode « eau brute » doit s'envisager sur la base de la comparaison de la somme teneur de la fraction dissoute ($< 0,7 \mu\text{m}$) et de la teneur de la phase solide ($> 0,7 \mu\text{m}$) avec les résultats de mesures fournis par cette méthode.

Ces recommandations pourraient être faites soit dans le cadre de la révision de l'agrément, soit dans les guides techniques à destination des agences de l'eau et donc par la suite dans les cahiers des charges.

On ne peut qu'encourager les groupes de normalisation à valider les méthodes sur la totalité du domaine d'application revendiqué, et insister sur la prise en compte des MES en réalisant les essais d'intercomparaison avec des échantillons bien représentatifs du domaine.

6. Bibliographie

Ahrens L., Taniyasu S., Yeung L. W.Y., Yamashita N., Lam P. K.S., Ebinghaus R. (2010) - Distribution of polyfluoroalkyl compounds in water, suspended particulate matter and sediment from Tokyo Bay. Japan. *Chemosphere* 79, p. 266-272.

AMPS (2005) - Expert Group, Contributions of the Expert Group on Analysis and Monitoring of Priority Substances to the Water Framework Directive Expert Advisory Forum on Priority Substances and Pollution Control, Report EUR 21857 EN, Ispra (VA) Italy, p. 133.

Annexe 5 à la note du 23 mars 2010 d'adaptations des conditions de mise en œuvre de la circulaire du 5 janvier 2009 relative aux actions de recherche et de réduction des substances dangereuses dans les rejets aqueux des installations classées. (http://www.ineris.fr/rsde/doc/circulaires/RSDE_adaptations_230310.pdf).

Baltussen E., Pat Sandra P., David F., Cramers C. (1999) - Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles. *Journal of microcolumn separations* 11 (10) p. 737-747.

Barker S.A. (2007) Review Matrix solid phase dispersion (MSPD). *Journal of Biochemistry Biophysic Methods* 70, p. 151-162.

Bercaru O., Ulberth F., Emons H., Vandecasteele C. (2006) - Accurate quantification of PAHs in water in the presence of dissolved humic acids using isotope dilution mass spectrometry. *Analytical Bioanalytical Chemistry* 384, p. 1207-1213.

Buffle J., van Leeuwen (Editors) *Environmental Particles* (1992) - Vol 1, Lewis Publishers, Boca Raton FL, USA 1992.

Coquery M., Morin A., Becue A., Lepot B. (2005) - Priority substances of the European Water Framework Directive: analytical challenges in monitoring water quality. *Trends in Analytical Chemistry* 24 (2), p. 117-127.

Cooke C.M., Shaw G., Collins C.D. (2004) - Determination of solid-liquid partition coefficients (Kd) for the herbicides isoproturon and trifluralin in five UK agricultural soils. *Environmental Pollution* 132, pp 541-552

Delle Site A. (2001) - Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. In *American Institute of Physics*

Desauziers V. (2004) - Extraction sur phase solide pour échantillonnage de micropolluants, Science de l'ingénieur, P3850.

Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, du 23 octobre 2000, établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.

Directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil, du 16 décembre 2008, établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/491/CEE, /86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE.

Duursma E.K., Caroll J. (1996) - Environmental Compartments : Equilibria and Assessment of Processes between Air, Water, Sediments and biota. Springer-Verlag, Berlin, Germany.

EAQC—WIISE European Analytical Quality Control in support off the Water Framework Directive via the Water Information System for Europe Specific targeted Research Project Scientific Support to Policies (SSP) D16 Report on existing AQC tools and validated methods, D19 Gaps Analysis for Validated methods.

Essais interlaboratoires de caractérisation du projet de norme ISO/DIS 28540 –HAP rapport d'étude 22/04/2010 N° DRC-09-102844-10024A, INERIS.

EU Report (2007) - Comparison of Monitoring Approaches for Selected Priority Pollutants in surface Water – An initiative in support to the Water Framework Directive Chemical Monitoring activity (EUR 22922 EN).

Gonzfilez-Divila M., Santana-Casiano J.M., Pérez-Pefia J. (1995) - Partitioning of hydrochlorinated pesticides to chitin in seawater: use of the radial diffusion model to describe apparent desorption hysteresis. *Chemosphere* 30 (8), p. 1477-1487.

Gomes R.L., Scrimshaw M.D., Cartmell E., Lester J.N. (2010) - The fate of steroid estrogens: partitioning during wastewater treatment and onto river sediments. *Environment Monitoring Assessment* p. 1-11.

Gorgy T., Li L.Y., Grace J.R., Ikonomou M.G. (2010) - PolybrominatedDiphenyl Ether Leachability from Biosolids and Their Partitioning Characteristics in the Leachate. *Water Air Soil Pollution* 209, p. 109-121.

Guan Y.-F., Sojinu S., Li S.-M., Zeng E.Y. (2009) - Fate of polybrominateddiphenyl ethers in the environment of the Pearl River Estuary, South China. *Environmental Pollution* 157, p. 2166-2172.

Guidance Document n° 19 - Guidance on surface water chemical monitoring under the water framework directive, Technical Report 2009-025.

Hatzianestis I., Sklivagou E. (2002) - Dissolved and Suspended Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in the North Aegean Sea. *Mediterranean Marine Science* 3(1), p. 89-98.

Hoch M., Schwesig D. (2004) - Parameters controlling the partitioning of tributyltin (TBT) in aquatic systems. *Applied Geochemistry* 19, p. 323-334.

Huang W., Peng P., Yu Z., Fu J. (2003) - Review Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry* 18, p. 955-972.

Hulscher Th.E.M. t., Cornelissen G. (1996) - Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants - a review. *Chemosphere* 32 (4), p. 609-626.

Ibafiez M., Pico Y., Mafies J. (1996) - Influence of organic matter and surfactants on solid-phase extraction of diquat, paraquat and difenzoquat from waters. *Journal of Chromatography A*, 727, p. 245-252.

Jeanneau L., Faure P., Jarde E. (2007) - Influence of natural organic matter on the solid-phase extraction of organic micropollutants Application to the water-extract from highly contaminated river sediment. *Journal of Chromatography A*, 1173, p. 1-9.

Jia C., You C., Pan G. (2010) - Effect of temperature on the sorption and desorption of perfluorooctanesulfonate on humic acid. *Journal of Environmental Sciences*, 22(3), p. 355-361

Jonker M.T.O., Muijs B. (2010) - Using solid phase micro extraction to determine salting-out (Setschenow) constants for hydrophobic organic chemicals. *Chemosphere*, in press.

Kah M., Brown C.D. (2007) - Prediction of the Adsorption of Ionizable Pesticides in Soils. *J. Agric. Food Chem.* 55 (6), p. 2312-2322

Kah M., Brown C.D. (2008) - Review LogD: Lipophilicity for ionisable compounds. *Chemosphere* 72, p. 1401-1408.

Kayali-Sayadi M.N., Rubio-Barroso S., Cuesta-Jimenez M.P., Polo-Diez L.M. (1998) - Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea infusion samples by high-performance liquid chromatography and fluorimetric detection based on solid-phase extraction. *Analyst* (10) 123, p. 2145-2148

Kohl S.D., Rice J.A. (1999) - Contribution of lipids to the nonlinear sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to soil organic matter. *Organic Geochemistry* 30, p. 929-936.

Leenheer, J.A., Croue, J.P. (2003) - Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology* 37(1), 18A-26A.

Lepom P., Brown B., Hanke G., Loos R., Quevauviller P., Wollgast J. (2009) - Review Needs for reliable analytical methods for monitoring chemical pollutants in surface water under the European Water Framework Directive. *Journal of Chromatography A*, 1216, p. 302-315.

Lepot B. (2004) - Essai interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et Composés Organiques Halogénés Volatils, rapport INERIS-DRC-CHEN-04-45699-BLe/JL-04.0057.

Li N., Lee H.K. (2001) - Solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water Negative effect of humic acid. *Journal of Chromatography A*, 921, p. 255-263

Li J., Zhou B., Liu Y., Yang Q., Cai W. (2008) - Influence of the coexisting contaminants on bisphenol A sorption and desorption in soil. *Journal of Hazardous Materials*, 151, p. 389-393.

Lorphensri O., Intravijit J., Sabatini D.A., Kibbey T.C.G., Osathaphan K., Saiwan C. (2006) - Sorption of acetaminophen, 17 α -ethynyl estradiol, nalidixic acid, and norfloxacin to silica, alumina, and a hydrophobic medium. *Water research*, 40, p. 1481-1491.

Lüers F., Hulscher Th.E.M. (1996) - Temperature effect on the partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons between natural organic carbon and water. *Chemosphere* 33 (4), p. 643-657.

Luo J., Ma M., Liu C., Zha J., Wang Z. (2009) - Impacts of particulate organic carbon and dissolved organic carbon on removal of polycyclic aromatic hydrocarbons, organochlorine pesticides, and nonylphenols in a wetland. *Soils Sediments* 9, p. 180-187.

Luo X.J., Yu M., Mai B., Chen S. (2008) - Distribution and partition of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in water of the Zhujiang River Estuary. *Chinese Science Bulletin* 53 (4), p. 493-500.

Maskaoui K., Zhou J.L. (2010) - Colloids as a sink for certain pharmaceuticals in the aquatic environment. *Environmental Science Pollution Research* 17, p. 898-907.

Mitsunobu S., Takahashi Y. (2006) - Study of the water solubility and sorption on particulate matter of phthalate in the presence of humic acid using C14 labelled Di(2-ethylhexyl) phthalate. *Water, Air, and Soil Pollution* 175, p. 99-115.

Neale P.A., Escher B.I., Schäfer A.I. (2009) - pH dependence of steroid hormone—organic matter interactions at environmental concentrations. *The Science of the Total Environment* 407, p. 1164-1173.

Neue U.D., Phoebe C.H., Tran K., Cheng Y.-F., Lu Z. (2001) - Dependence of reversed-phase retention of ionizable analytes on pH, concentration of organic solvent and silanol activity. *Journal of Chromatography A*, 925, p. 49-67.

Nowosielski B.E., Fein J.B. (1998) - Experimental study of octanol-water partition coefficients for 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol: derivation of an empirical model of chlorophenol partitioning behavior. *Applied Geochemistry* 13, p. 893-904.

- Pan G., Jia C., Zha D., You C., Chen H., Jiang G.** (2009) - Effect of cationic and anionic surfactants on the sorption and desorption of perfluorooctanesulfonate (PFOS) on natural sediments. *Environmental Pollution* 57, p. 325-330.
- Pan B., Ning P., Xing B.** (2008) - Part IV—sorption of hydrophobic organic contaminants. *Environmental Science Pollution Research* 15, p. 554-564.
- Pan B., Ning P., Xing B.** (2009) - Part V—sorption of pharmaceuticals and personal care products. *Environmental Science Pollution Research*, 16, p. 106-116
- Patrolecco L., Capri S., de Angelis S., Pagnotta R., Polesello S., Valsecchi S.** (2006) - Partition of nonylphenol and related compounds among different aquatic compartments in Tiber river (central Italy). *Water, Air, and Soil Pollution* 172, p. 151-166.
- Perdue, E.M., Ritchie, J.D.** (2003) - Dissolved organic matter in freshwaters. Surface and ground water, weathering and soils, 5, Treatise on Geochemistry, J.I. Drever, p. 273-318. Elsevier-Pergamon, Oxford.
- Poerschmann J., Kopinke F.-D.** (2001) - Sorption of Very Hydrophobic Organic Compounds (VHOCs) on Dissolved Humic Organic Matter (DOM). 2. Measurement of Sorption and Application of a Flory-Huggins Concept To Interpret the Data. *Environmental Science Technology* 35 (6), p. 1142-1148.
- Poole C.F., Poole S.K.** (2010) - Review Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids. *Journal of Chromatography A*, 1217, p. 2268-2286.
- Privat M.** (2009) - Effects of salinity and temperature coupling on solid/liquid equilibria: Thermodynamic bases. *C. R. Chimie*, 12, p. 565-576.
- Prieto A., Basauri O., Rodil R., Usobiaga A., Fernández L.A., Etxebarria N., Zuloaga O.** (2010) - Review Stir-bar sorptive extraction: A view on method optimisation, novel applications, limitations and potential solutions. *Journal of Chromatography A*, 1217, p. 2642–2666.
- Qiao M., Huang S., Wang Z.** (2008) - Partitioning Characteristics of PAHs Between Sediment and Water in a Shallow Lake. *Journal Soils Sediments* 8 (2), p. 69-73.
- Rapport Aquaref (à paraître)** - Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE.
- Raynie D.E.** (2006) - Modern Extraction Techniques. *Analytical Chemistry* 78, p. 3997.
- Rogers H.R., Comber D.W.** (1998) - Solid phase micro-extraction (SPME) fibre performance in turbid aqueous samples. *Chemosphere*, 37(8), p. 1413-1418.
- Rubio S., Perez-Bendito D.** (2009) - Recent Advances in Environmental Analysis. *Analytical Chemistry* 81, p. 4601-4622.

Schifel A.I., Mastrup M., Jensen R.L. (2002) - Particle interactions and removal of trace contaminants from water and wastewaters. *Desalination* 147, p. 243-250.

Setschenow J.Z. (1889) - Über Die Konstitution Der Salzlosungen auf Grund Ihres Verhaltens Zu Kohlensäure. *Z. Physik. Chem.* 4, p. 117-125.

Sirius analytical, <http://www.sirius-analytical.com/science/logP.shtml>.

Smedes F. (1994) - Sampling and partition of neutral organic contaminants in surface waters with regard to legislation, environmental quality and flux estimations. *International Journal Environmental Analytical Chemistry* 57, p. 215-229.

Stottmeister E., Heemken O. P., Hendel P., Donnevert G., Frey S., Allmendinger H., Sawal G., Jandel B., Geiss O. S., Donau R., Koch A., Heinz I., Ottaviani M., Veschetti E., Hartl W., Kubwabo C., Benthe C., Tobinski V., Woldmann H., Spilker R. (2009) - Interlaboratory Trial on the Analysis of Alkylphenols, AlkylphenolEthoxylates, and bisphenol A in Water Samples According to ISO/CD18857-2. *Analytical Chemistry* 81, p. 6765-6773.

Streets S., Henderson S., Stoner A., Carlson D., Simicik M., Swackhamer D. (2006) - Partitioning and Bioaccumulation of PBDEs and PCBs in Lake Michigan. *Environmental Science and technology* 40 (23), p. 7263-7269.

Sun H., Wu W., Wang L. (2009) - Phenanthrene partitioning in sediment-surfactant-fresh/saline water systems. *Environmental Pollution* 157, p. 2520-2528.

Taylor K.Z., Waddell D.S., Reiner E.J., MacPherson K.A. (1995) - Direct Elution of Solid Phase Extraction Disks for the Determination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans in Effluent Samples. *Analytical Chemistry*, 67 (7), p. 1186-1190.

Tanaka F., Fukushima M., Kikuchi A., Yabuta H., Ichikawa H., Tatsumi K. (2005) - Influence of chemical characteristics of humic substances on the partition coefficient of a chlorinated dioxin. *Chemosphere* 58, p. 1319-1326.

Thurman E.M. (1985) - Organic geochemistry of natural waters. MartinusNijhoff / W. Junk Publishers.

Tremblay L., Kohl S.D., Rice J.A., Gagne J.-P. (2005) - Effects of temperature, salinity, and dissolved humic substances on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to estuarine particles. *Marine Chemistry* 96, p. 21- 34.

Turner A., Rawling M.C. (2001) - The influence of salting out on the sorption of neutral organic compounds in estuaries. *Water Research* 35 (18), p. 4379-4389.

Vignati D.A.L., Valsecchi S., Polesello S., Patrolecco L., Dominik J. (2009) - Pollutant partitioning for monitoring surface waters. *Trends in Analytical Chemistry* 28 (2), p. 159-169

Werres F., Balsaa P., Schmidt T.C. (2009) - Total concentration analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples with high suspended particulate matter content. *Journal of Chromatography A*, 1216, p. 2235-2240.

Wolska L., Rawa-Adkonis M., Namiesnik J. (2005) - Determining HAPs and PCBs in aqueous samples: finding and evaluating sources of error. *Analytical Bioanalytical Chemistry* 382 (6), p. 1389-1397.

Xie W.-H., Shiu W.-Y., Mackay D. (1997) - A Review of the Effect of Salts on the Solubility of Organic Compounds in Seawater. *Marine Environmental Research* 44 (4), p. 429-444.

You C., Jia C., Pan G. (2010) - Effect of salinity and sediment characteristics on the sorption and desorption of perfluorooctanesulfonate at sediment-water interface. *Environmental Pollution*, 158, p. 1343-1347.

Zgheib S., Moilleron R., Saad M., Chebbo G. (2011) - Partition of pollution between dissolved and particulate phases: what about emerging substances in urban stormwater catchments?. *Water Research* 45, p. 913-925.

Zhang S., Zhang Q., Shmekadarisaw S., Ehie O., Wang G. (2007) - Simultaneous quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Mississippi river water, in New Orleans, Louisiana, USA. *Chemosphere* 66, (6), p. 1057-1069.

Zhao J., Peng P., Song J., Shexia MA, Sheng G., Fu J. (2009) - Characterization of organic matter in total suspended particles by thermodesorption and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Environmental Sciences* 21, p. 1658-1666.

Zhou J.L., Fileman T.W., Evans S., Donkin P., Readman J.W., Mantour R.F.C., Rowland S. (1999) - The partition of fluoranthene and pyrene between suspended particles and dissolved phase in the Humber Estuary: a study of the controlling factors. *The Science of the Total Environment* 23, p. 305-321.

Zhou W., Zhu L. (2005) - Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil–water system containing a nonionic surfactant. *Chemosphere* 60, p. 1237-1245.

Zhou J.L., Liu R., Wilding A., Hibberd A. (2007) - Sorption of Selected Endocrine Disrupting Chemicals to Different Aquatic Colloids. *Environmental Science Technology*, 41, p. 206-213.

Zhu L., Zhou W. (2008) - Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to solid-sorbed nonionic surfactants. *Environmental Pollution* 152, p. 130-137.

Thèses :

Cailleaud K. (2005) - Mémoire de thèse : Utilisation du copépode Eurytemoraaffinis pour étudier l'écodynamique et les effets biologiques des principaux contaminants organiques (PCB, HAP, Alkylphénols...) en estuaire de Seine, Université Bordeaux 1

Jeanneau L. (2007) - Approche moléculaire quantitative appliquée à l'étude du transfert de micropolluants organiques à la confluence entre la Fensch et la Moselle (France). Thèse n°, université de Nancy.

Lardy-Fontan S. (2008) - Les substances émergentes dans les écosystèmes aquatiques français. Une application aux alkylphénol-polyéthoxylés et aux substances pharmaceutiques, Université Bordeaux 1

Tapie N. (2006) - Mémoire de thèse : Contamination des écosystèmes aquatiques par les PCB et PBDE : Application à l'estuaire de la Gironde, Université Bordeaux 1.

Togola A. (2006) - Mémoire de thèse : Présence et devenir des substances pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques, Université Bordeaux 1.

Annexe 1

Extraits des textes de références

Directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil, du 16 décembre 2008, établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE.

3. Les NQE définies dans la présente annexe sont exprimées en concentrations totales dans l'échantillon d'eau entier, sauf dans le cas du cadmium, du plomb, du mercure et du nickel (ci-après dénommés «métaux»). Pour les métaux, les NQE se rapportent à la concentration de matières dissoutes, c'est-à-dire à la phase dissoute d'un échantillon d'eau obtenu par filtration à travers un filtre de 0,45 µm ou par tout autre traitement préliminaire équivalent.

Guide européen "Guidance Document n° 19 - Guidance on surface water chemical monitoring under the water framework directive, Technical Report 2009-025 »

According to the European Parliament legislative resolution of 17 June 2008 on the Council common position with a view to the adoption of a directive of the European Parliament and of the Council on environmental quality standards in the field of water policy and amending Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and 2000/60/EC (11486/3/2007 – C6-0055/2008 – 2006/0129(COD)), EQS are expressed as total concentrations in the whole water sample except for cadmium, lead, mercury and nickel. The EQS for metals refers to the dissolved concentration measured in the liquid (dissolved) fraction of a water sample obtained by filtration through a 0.45µm filter. This implies reporting monitoring results except for metals as whole water concentrations.

Whole water data may be generated by analysis of the whole water sample, or by separate analyses of the liquid and SPM fractions. Unfortunately, most available analytical methods have not been validated for water samples containing substantial amounts of SPM. This can result in incomplete extraction of hydrophobic organic contaminants adsorbed to SPM, and thus, to an underestimation of the whole water concentration. Specific information whether methods can be applied to the analysis of SPM containing samples can be found in the substance guidance sheets (Annex II).

The SPM content of the water sample is not critical for the analyses of polar and highly water soluble compounds such as some pesticides (e.g., alachlor, atrazine, simazine, diuron, isoproturon) and volatile compounds (benzene, dichloromethane, 1,2-dichloromethane, trichloroethane, tetrachloroethene, trichloroethene, tetrachloromethane, trichlorobenzene, naphthalene). Those compounds can be analysed in the whole water or in the filtered sample.

In case of hydrophobic compounds, which strongly adsorb to particles, including e.g., pentabromodiphenylether or 5 and 6 ring polycyclic aromatic hydrocarbons special care is required to ensure complete extraction of the particle bound fraction. Separate analysis of SPM and of the liquid could be a good option. If it can be justified, for example by considerations of expected contaminant partitioning, analysis of the SPM

fraction as surrogate for whole water may be appropriate. Nevertheless, in water bodies with extremely low SPM content (e.g., < 3 mg/L) the dissolved fraction of those contaminants has to be determined. Dependent on the SPM content of the sample and its organic carbon content, medium polar compounds can adsorb in varying amounts to SPM. In such cases, both fractions (dissolved and adsorbed concentrations) have to be considered.

Ensemble des guides de prescriptions techniques pour les opérations d'échantillonnage en matrice considérée dans le cadre des programmes de surveillance (INERIS-DRC-09-102844-12996B)

Cas Micropolluants organiques :

Tous les échantillons destinés à l'analyse des micropolluants organiques devront être obligatoirement analysés sur la fraction « Eau Brute » [code Sandre 23].

Cas des micropolluants hydrophobes¹ : la liste des substances concernées est stipulée dans l'annexe « liste substances performances associées ».

Pour les composés hydrophobes et selon la teneur en matière en suspension, l'analyse directe sur eau brute n'est que partielle. Il est recommandé aux laboratoires d'analyses de mener en parallèle une extraction sur la phase dissoute et une extraction sur la phase particulaire, après avoir mesuré le taux de MES. Un seuil pour la teneur en MES a été fixé arbitrairement suite aux essais réalisés par le passé.

Pour ces substances, dès réception, la teneur en MES devra être déterminée afin de retenir la méthodologie présentée dans le tableau 1.

Le titulaire devra mettre en œuvre pour les micropolluants organiques hydrophobes la méthodologie présentée dans le tableau 1.

Les laboratoires d'analyses restitueront la somme des résultats obtenus sur la phase dissoute et la phase particulaire combinés de manière à obtenir une teneur en fraction de µg/L d'eau brute.

Cas des micropolluants volatils² ou hydrophiles³ : la liste des substances concernées est stipulée dans l'annexe « liste substances performances associées ».

² Le caractère hydrophobe d'une substance (log Kow, qui traduit l'hydrophobie d'une molécule, se situe entre 4 et 10 pour la substance) fait que cette substance se fixe directement sur les particules contenues dans l'eau et sur les parois des flacons. En effet plus le log Kow est positif et très élevé, cela exprime le fait que la substance considérée est bien plus soluble dans l'octanol que dans l'eau, ce qui reflète son caractère lipophile, et inversement. Une valeur de log Kow = 0 signifie que la substance se répartit de manière égale entre les deux phases et $C_{oct} = C_{eau}$

Tous les échantillons destinés à l'analyse des micropolluants organiques volatils ou hydrophiles devront être obligatoirement analysés sur la fraction « Eau Brute » [code Sandre 23] sans passage par une étape de filtration

Concentration en MES en mg/L	Support d'extraction et traitement
MES < 50	Analyse directe sur eau brute
50 < MES < 250	Répéter 3 fois la phase d'extraction sur l'eau brute
MES > 250	Filtration de l'eau brute sur filtre en fibre de verre à 0,7 µm Extraction de l'eau filtrée Extraction de la phase particulaire Regroupement des extraits Analyse

Tableau 1 : Méthodologie à appliquer pour les micropolluants hydrophobes en fonction de la concentration en MES⁴

²Une substance volatile est une substance ayant pour propriété de se partager entre les phases d'un système binaire air-eau. Plus la constante de Henry (K_H) en [Pa.m³/mol] sera élevée plus la substance sera volatile. A 20-25°C, si $K_H \geq 500$ la substance est considérée très volatile, $100 \leq K_H \leq 500$, la substance est considérée volatile.

³ Une substance « hydrophile » est une substance ayant une affinité pour l'eau et les solvants polaires.

⁴Annexe 5 à la note du 23 mars 2010 d'adaptations des conditions de mise en œuvre de la circulaire du 5 janvier 2009 relative aux actions de recherche et de réduction des substances dangereuses dans les rejets aqueux des installations classées. (http://www.ineris.fr/rsde/doc/circulaires/RSDE_adaptations_230310.pdf)

Annexe 2

Facteurs affectant la partition des micropolluants organiques dans les écosystèmes aquatiques

Les tableaux suivants présentent les données issues de la bibliographie et qui ont permis de construire la réflexion présentée dans la partie 3 du rapport principal. Ils ne se veulent en aucun cas exhaustifs et doivent être considérés comme des exemples illustrant des phénomènes.

Tableau A : Effets des propriétés physico-chimiques des molécules sur la partition dans les systèmes aquatiques

Réf	Classe de micropolluants organiques / Molécules	Observations
Pan et al. (2008)	Composés organiques hydrophobes	La sorption des composés organiques hydrophobes à la matière organique solide est dépendante autant de ses propriétés chimiques que de sa conformation physique. Les interactions de type hydrophobe sont prépondérantes dans les mécanismes de sorption des composés organiques hydrophobes.
Pan et al. (2009)	Produits de soins corporels et pharmaceutiques (PCPP)	En raison de la grande variabilité des propriétés physico-chimiques intrinsèques aux molécules, une classification fine est requise. Le comportement des PCPPs apparaît comme un processus plus complexe comparé à celui des composés organiques hydrophobes. Une sorption non-idéale des PCPP avec les sols et les sédiments est généralement rapportée, La sorption non-idéale est également supportée par la notion de cinétiques de sorption concentrations dépendantes; les notions de sorption deux-stades et sorption trois sites. Parce les valeurs de pKa des PCPP sont bien souvent dans les gammes de pH environnementaux, ces molécules peuvent être présentes sous la forme protonée/déprotonée, et ainsi exister sous différentes espèces : cation, zwitterion, anion. Il existe des coefficients de sorption spécifiques à chaque espèce, ce qui n'est pas le cas des composés organiques hydrophobes.
Maskaoui et al. (2010)	Molécules pharmaceutiques : propanolol, sulfaméthoxazole, carbamazépine, indométacine et diclofénac	Les colloïdes apparaissent comme un puits pour les substances pharmaceutiques : en moyenne entre 22 et 45% des composés ciblés dans l'étude sont présents dans cette phase (1Kda et <0,7 µm). La constance de la présence de certaines molécules sur les phases solides suggère des interactions fortes.
Soulier et al. (2010)	Molécules pharmaceutiques (oestrone, 17 α - estradiol, 17 β - estradiol, 17 α - éthinylestradiol, paracétamol, salbutamol, théophylline, carbamazépine, caféine, terbutaline, nordiazépam, diazépam, amitriptyline, bromazépam, doxépine, fluoxétine)	La majeure partie des hormones se concentre dans la phase dissoute (87 à 100% dans les influents et 90 à 99% dans les effluents). Plus de 90% des oestrogènes étudiés (l'oestrone, la 17α-œstradiol, 17β-œstradiol et la 17α-éthinylestradiol) se trouvent dans la phase dissoute : 2,45<logKow<4,01. La plupart des bêtabloquants étudiés est majoritairement présente dans la phase dissoute en entrée et sortie de station d'épuration STEP (86 à 100%). :- 0,03<logKow<3,26. Paracétamol, salbutamol, théophylline, carbamazépine, caféine, terbutaline, nordiazépam, diazépam = phase dissoute à >70% du au caractère hydrophile des composés -0,39<log Kow<2,87. Amitriptyline, bromazépam, doxépine, fluoxétine = phase dissoute à environ 50% du au caractère plus hydrophobe 3,99<log Kow<4,99 sauf pour le bromazépam considéré comme hydrophile avec log Kow = 1,93.

Dell site (2001)	Composés polaires et ioniques	Les phénomènes de sorption des composés polaires et ionisables sont affectés par un certain nombre de paramètres : - les molécules d'eau apparaissent comme des compétiteurs pour les sites de sorption, les phénomènes de sorption augmentent lorsque la teneur en eau diminue; - pour les composés polaires, la matière organique est impliquée dans les phénomènes de sorption, mais les valeurs de Koc montrent une variabilité bien plus importante que pour les composés non polaires ; les valeurs de Koc pour les composés ioniques (basiques ou acides) qui peuvent exister sous forme dissociée ou neutre sont dépendantes du pH du milieu et du pKa de la molécule. Une valeur différente de Koc est observée selon les formes en raison de mécanismes d'interactions différents (le comportement des formes neutres se rapprochant de celui des composés non polaires).
Kah et al. (2008)	Composés ioniques	En conséquence de leur dissociation, la lipophilie des molécules est pH dépendante. La différence de caractère lipophile entre les espèces neutres et ioniques est molécule dépendante. Dès lors que l'on s'intéresse à des molécules ioniques, la prise en compte des paramètres pH, force ionique et nature des contre-ions semble être déterminante.

Tableau B : Effets de la température du milieu sur la partition des micropolluants organiques dans les systèmes aquatiques

Réf	Classe de micropolluants organiques / Molécules	Observations
Gonzalez-davila et al. (1994)	Pesticides chlorés : endrine et héptachlorépoxyde	Une augmentation de la température (5°C, 22°C, 45°C) diminue les coefficients de sorption caractéristiques des composés apolaires.
Delle site (2001)	NR	En général, les phénomènes de sorption sont exothermiques, en conséquence, généralement, les coefficients de sorption diminuent lorsque la température augmente. En raison de la thermo-dépendance des coefficients de sorption et de la solubilité, les effets mesurés de la température sur les isothermes de sorption sont le résultat combiné des contributions sorption et solubilité.
Haftka et al. (2009)	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques : pyréne, fluoranthène, phénanthrène, fluorène, anthracène et benzo-e-pyrène	Effet de la température sur les interactions entre HAP sélectionnés et matières organiques dissoutes. Fonction de l'analyte.

Tableau C : Effets du pH du milieu sur la partition des micropolluants organiques dans les systèmes aquatiques

Réf	Classe de micropolluants organiques / Molécules	Observations
Rogers et al. (1993)	NR	Une évolution des gradients de pH peut se traduire par un changement des équilibres acide-base qui entraîne des interactions ioniques transferts de charges.
Neale et al. (2009)	Hormones stéroïdiennes : 17- β -estradiol, estrone, progestérone, testostérone	Les interactions entre stéroïdes et matières organiques sont pH-dépendantes. Les liaisons entre analyte et matière organique sont plus fortes en conditions acides, en raison de la nature non-dissociée de la matière organique. La partition décroît significativement dans des conditions alcalines (pH critique entre 7 et 9) (à savoir lorsque la matière organique se charge négativement).
Pan et al. (2009)	Produits de soins corporels et pharmaceutiques (PCPP)	Une augmentation du pH augmente la solubilité de PCPP et diminue leur sorption. Des complexes de type PCPP-métal-matière organique peuvent également se produire notamment en milieu salin.
Hoch et al. (2004)	Tributylétain (TBT)	Lorsque $\text{pH} < \text{pK}_a$, l'adsorption du TBT est de type échange cationique. Lorsque $7 < \text{pH} < 9$, l'adsorption du TBT est contrôlée par des interactions hydrophobes.

Tableau D : Effets de la force ionique et de la salinité du milieu sur la partition des micropolluants organiques dans les systèmes aquatiques

Réf	Classe de micropolluants organiques / Molécules	Observations
Rogers et al. (1993)	NR	Une évolution des forces ioniques peut se traduire soit par un phénomène appelée "salting out" qui entraîne une augmentation du K _p soit par un phénomène de coagulation des matières colloïdales (salinité comprise entre 0 et 5‰) qui engendre des modifications structurales de la matière.
Turner et al. (2003)	naphtalène, anthracène, pyrène, phénanthrène, benzo-a-pyrène, biphenyle, 2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyle, Di(2-ethylhexyl) phtalate (DEHP)	L'amplitude des effets "salting out" est dépendante d'un certain nombre d'effets plus ou moins bien compris et/ou définis qui incluent la nature et la disponibilité des matières organiques dissoutes et sédimentaires, leurs interactions avec les ions marins et une dépendance potentielle de ces effets et la concentration en matière en suspension.
Gonzalez-davila et al. (1994)	Pesticides chlorés : endrine et héptachlorépoxyde	Une augmentation de la salinité 5‰ et 36‰ a un effet sur la partition chitine-eau des molécules. Les coefficients de partition mesurés en eaux marines sont 0,2 unités log plus importants que ceux mesurés en eaux douces.
Guo et al. (2010)	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques : naphtalène, pyrène, phénanthrène	Pas d'effet de CaCl ₂ sur la partition du phénanthrène à la matière organique particulaire.
Murphy et al. (1994)	Composés organiques hydrophobes	Les matières humiques forment des configurations ouvertes ou linéaires lorsque les forces ioniques sont faibles qui ont de plus grandes capacités de sorption pour les composés organiques hydrophobes.
Hoch et al. (2004)	Tributylétain (TBT)	La partition du TBT est très fortement contrainte par la salinité

Tableau E : Effet de la matière dissoute et colloïdale sur la partition des micropolluants organiques dans les systèmes aquatiques

Réf	Classe de micropolluants organiques / Molécules	Observations
Zhou et al. (1994)	Pyréthroïdes	L'aromaticité de la matière organique est un paramètre déterminant dans les phénomènes de sorption des pyrétroïdes et plus généralement des composés organiques hydrophobes. Ceci est cohérent avec des mécanismes de sorption mettant en jeu des liaisons de type hydrophobe. La quantité et la qualité des matières organiques décident du phénomène de sorption.
Delle Site (2001)	NR	Les interactions possibles entre matière organique dissoute et composés chimiques peuvent être des liaisons hydrogènes, des forces de Van der Waals et des associations hydrophobes. Des erreurs significatives dans l'estimation de la partition et la biodisponibilité des composés très hydrophobes peuvent résulter de la non prise en compte des matières organiques dissoutes comme sorbant compétitif. Cette influence est d'autant plus importante que le niveau de matière en suspension est faible. De manière générale, il est admis que ce sont les composés dont les logKow sont supérieurs à 5 qui sont affectés par les liaisons à la matière organique dissoute.
Holbrook et al. (2004)	Hormones stéroïdiennes : 17- β -estradiol et éthynylestradiol	La fraction des analytes piégée par les fractions colloïdales issues de stations d'épuration varie de 1 à 60%.
Neale et al. (2009)	Hormones stéroïdiennes : 17- β -estradiol, estrone, progestérone, testostérone	Les interactions entre stéroïdes et matières organiques dissoutes sont dépendantes de la nature de la matière organique (types de groupements spécifiques)
Haftka et al. (2009)	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques : pyrène, fluoranthène, phénanthrène, fluorène, anthracène et benzo-e-pyrène	La partition vers les MOD aboutit à une diminution de la concentration en forme libre dissoute lorsque la concentration en MOD augmente (cas du BeP). Les propriétés de la MOD doivent être prises en compte.
Katsoyiannis et al. (2007)	Composés organiques hydrophobes : polychlorobiphényles et pesticides organochlorés	Le carbone organique dissous a une corrélation négative avec le coefficient de distribution Kd. Carbone organique dissous = Facteur prépondérant dans la partition des analytes entre phase dissoute et phase particulaire.
Tanaka et al. (2005)	Dioxines : 1,2,3,4,6,7,8 heptachlorodibenzo-p-dioxine	Les valeurs de log Koc de la molécule varient d'un ordre de magnitude pouvant atteindre 1 en fonction de la nature des substances humiques notamment leur polarité (teneur en groupements carboxyliques, rapport O/C et index de polarité).
Zhou et al. (2006)	Perturbateur endocrinien : 4-tert-octylphénol	La fraction de 4-tert-octylphénol piégée par les fractions colloïdales peut atteindre jusqu'à 74%.

Zhou et al. (2007)	Perturbateurs endocriniens : nonylphénol, 4-t-octylphénol, bisphénol A, estrone, 17- β -estradiol, 16- α -hydroxyestradiol, éthynylestradiol	Les interactions potentielles en les électrons π de l'analyte de la matière colloïdale joueraient un rôle fondamental dans les mécanismes de sorption des perturbateurs endocriniens. La distribution des perturbateurs endocriniens entre la vraie fraction dissoute et la fraction colloïdale est molécule-dépendante et colloïde-dépendante.
Hoch et al. (2004)	Tributylétain (TBT)	La composante des MOD est déterminante dans la partition du TBT. Il n'est pas possible de prédire la distribution du TBT en considérant la composante organique seule.

Tableau F : Effets de la matière particulaire sur la partition des micropolluants organiques dans les systèmes aquatiques

Réf	Classe de micropolluants organiques / Molécules	Observations
Rogers et al. (1993)	NR	Une évolution des niveaux de matières en suspension peut se traduire par un phénomène de désorption particulaire induite qui entraîne une diminution du Kp.
Guo et al. (2010)	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques : naphthalène, pyrène, phénanthrène	La sorption des HAP à la matière organique particulaire (MOP) apparaît comme dominée par un phénomène de partition. Ce comportement de sorption semble être différent de celui observée avec les matières humiques notamment les humines. La sorption à ces matériaux apparaît comme transitoire (court terme) et une redistribution entre les matières organiques est possible.
Gorgy et al. (2010)	PBDE	Etude de la partition dans des « lixiviats ». L'étude met en évidence que les molécules ont une plus forte affinité pour les particules ultrafines ($0,45\mu\text{m} < X < 1,75\mu\text{m}$) que pour les particules fines ($> 1,75\mu\text{m}$). Les auteurs avancent l'hypothèse de l'effet surface spécifique et richesse en matière organique.
Soulier et al. (2010)	Molécules pharmaceutiques (oestrone, 17 β -oestradiol, 17 α -oestradiol, 17 α -éthyniloestradiol, paracétamol, salbutamol, théophylline, carbamazépine, caféine, terbutaline, nordiazépam, diazépam, amitriptyline, bromazépam, doxépine, fluoxétine)	En sortie de traitement secondaire : élimination des particules. Les substances sont principalement quantifiées dans la phase dissoute (>70%) sauf la terbutaline et la fluoxétine environ 60% dans la phase dissoute et le bromazépam quantifiés principalement dans la phase particulaire.
Pan et al. (2009)	Produits de soins corporels et pharmaceutiques (PCPP)	S'agissant des particules minérales, leur nature, leur porosité, la taille des particules ainsi que leur densité de charge de surface affectent la sorption des PCPP.
Pan et al. (2008)	Composés organiques hydrophobes	Il apparaît déterminant de connaître la taille et la concentration des régions hydrophobes de la matière organique solide.
Coquery et al.	Perturbateurs endocriniens (nonylphénol (4-NP), 4-t-octylphénol (4-t-OP), Di(2-ethylhexyl) phtalate DEHP, nonylphénolspolyéthoxylés, acide nonylphénoxyéthoxyacétique)	En entrée de Station d'épuration STEP : les substances à caractère plutôt hydrophobe log Kow>5 : DEHP a fdiss de 52%, le 4NP et 4-t-OP ont fdiss de 50 et 56%. Les 4-NP1EO (nonylphénolmonoéthoxylé) et 4-NP2EO (nonylphénoldiéthoxylé) sont quantifiés dans la phase particulaire avec fdiss égale à 42 et 38%. Le 4-NP1EC (acide nonylphénoxyéthoxyacétique) plus hydrophile est majoritairement dans la phase dissoute (fdiss = 60%). Les pesticides sont quantifiés en phase dissoute tandis que les substances hydrophobes (ex. HAP, PCB) sont quantifiées seulement en phase particulaire. En sortie de Station d'épuration STEP : DEHP a une fdiss = 46%,

		4-NP, 4-t-OP, 4-NP1EO et 4-NP2EO ont des f_{diss} comprises 63< f_{diss} <72%, 4-NP1EC plus hydrophile est quantifié quasi exclusivement dans la phase dissoute, f_{diss} = 92%
Hoch et al. (2004)	Tributylétain (TBT)	Une augmentation de 5% du taux de matière organique particulaire engendre une augmentation d'un facteur 50 du K_d du TBT. La proportion de matière organique sur la phase particulaire est un paramètre déterminant dans la partition du TBT.

Tableau G : «Effets mélange» ou «co-contaminant» sur la partition des micropolluants organiques dans les systèmes aquatiques

Réf	Classe de micropolluants organiques / Molécules	Observations
Hari et al. (2005)	Molécules pharmaceutiques : carbamazépine et paracétamol	En présence de Tergitol (mélange commercial de nonylphénolspolyéthoxylés), l'adsorption des deux molécules est favorisée.
Jones-Hughes et al. (2005)	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques : phénanthrène	La sorption du surfactant anionique (SDS) sur les sédiments est linéaire et indépendante des conditions du milieu (repose sur des interactions non spécifiques de type hydrophobe). En présence de SDS, une diminution de la sorption du phénanthrène est observée en conséquence d'une compétition pour les sites hydrophobes présents à la surface particulaire. La sorption du surfactant cationique (HDTMA) sur les sédiments est non linéaire et indépendante des conditions du milieu (repose sur des interactions hydrophobes).
Zhou et al. (2007)	Perturbateurs endocriniens : nonylphénol, 4-t-octylphénol, bisphénol A, estrone, 17- β -estradiol, 16- α -hydroxyestradiol, éthinylestradiol	La présence de surfactants (acide dodécylbenzène sulfonique) a un effet positif sur la liaison des perturbateurs endocriniens étudiés par les colloïdes aquatiques.
Wang et al. (2008)	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique : phénanthrène	En présence de nonylphénol (NP) à faible concentration une inhibition de la sorption du phénanthrène (induite par une action du surfactant sur le film d'eau) est observée. En présence de NP à concentration élevée une augmentation de l'adsorption du phénanthrène est observée.
Li et al. (2008)	Bisphénol A	La présence de métaux lourds et de surfactants cationiques favorise les phénomènes de sorption du bisphénol A (BPA) sur les particules du sol. Au contraire, la présence de certains types de surfactants favorise les phénomènes de désorption.
Gomes et al. (2009)	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	Interactions fortes entre HAP présents dans la phase aqueuse et composés liquides non aqueux (huile silicone). Même si les concentrations de travail sont très supérieures aux concentrations mesurées dans des environnements "classiques", la prise en compte des observations est toutefois intéressante : diminution des HAP libres.
Pan et al. (2009)	Composés perfluorés	Le surfactant cationique (CTAB) et le surfactant anionique (SDBS) ont des impacts contrastés sur la sorption/désorption des composés perfluorés. Le CTAB augmente la sorption des perfluorés sur les sédiments probablement induite par la sorption du surfactant lui-même au niveau des sédiments. Le SDBS a une capacité de sorption plus faible mais présente des propriétés d'augmentation de la solubilité des perfluorés importantes. Une augmentation de la concentration en SDBS entraîne une diminution de la sorption des composés perfluorés.

Annexe 3

Détails des articles de l'étude bibliographique sur les méthodes d'analyses dédiées aux composés organiques

1. Matières en suspension

Les eaux chargées en matières en suspension (MES) posent des problèmes lors de l'étape de préparation de l'échantillon et principalement avec la méthode extraction sur phase solide (SPE). En effet, l'utilisation de cartouche SPE peut engendrer des problèmes de colmatage ou bouchage du support.

Matières en suspension

Références	Composés	Informations
F. Werres et al. / Journal of chromatography A, 1216 (2009) 2235-2240	HAP	L'extraction SPE avec cartouches ne peut pas être utilisée pour les eaux brutes. Elle nécessite une filtration préliminaire pour isoler les particules de la fraction dissoute. En effet, les cartouches peuvent facilement colmater (pas de précision sur le type de filtration).
L. Wolska / Anal Bioanal Chem 391 (2008) 2647-2652	HAP	L'extraction SPE avec cartouches nécessite une étape de filtration préalable pour éviter des problèmes de colmatage (filtration à 0,45 µm sur filtre en cellulose). Cependant il est précisé que dans ce cas, l'eau totale n'est pas prise en compte et il peut également y avoir adsorption des composés sur le filtre.
S-L Fan et al. / Talanta 72 (2007) 1618-1624	HAP	L'extraction SPE avec cartouches pose des problèmes de colmatage lorsque les échantillons sont chargés en MES.
E. Manoli et al. / Trends in analytical chemistry, 6 vol 18 (1999) 417-428	HAP	L'extraction SPE avec cartouches ne peut être utilisée que sur des échantillons "propres". Il est nécessaire de réaliser une filtration pour les échantillons chargés en MES et dans ce cas, il n'y a pas de prise en compte des composés adsorbés sur les particules.
R. Westbomet al. / Journal of chromatography A, 1033 (2004) 1-8	PCB	Extraction SPE pour les PCB dans l'eau : filtration pour éviter le colmatage des cartouches SPE.
S. Dupas et al./ Journal of chromatography A, 737 (1996) 117-126	Herbicides	Extraction on-line et off-line SPE de composés organiques dans les eaux de rivières, et eaux estuariennes : tous les échantillons sont filtrés à 0.7 µm sur un filtre GF/F mais la partie particulaire n'est pas analysée.
S. Rodriguez-Mozaz et al. / Journal of chromatography A, 1152 (2007) 97-115	Contaminants émergents	Lors de l'analyse de matrices complexes, les échantillons sont filtrés pour éviter le colmatage des cartouches.
I. Liska et al. / Journal of High Resolution Chromatography 12 (1989) 577-590	Composés organiques	La présence de fines particules peut boucher les sites actifs de la cartouches ou bien entraîner des risques de colmatage.

Références	Composés	Informations
F. Werres et al. / Journal of chromatography A, 1216 (2009) 2235-2240	HAP	La technique d'extraction SPE sur disk ne permet pas d'extraire complètement les MES. Elle est cependant utilisable pour des taux de MES allant jusqu'à 1000 mg/L (sans colmatage).
L. Wolska / Anal Bioanal Chem 391 (2008) 2647-2652	HAP	La SPE disk ne permet pas d'extraire efficacement les composés dans l'eau totale.
A. Filipkowska et al. / Analytica Chimica Acta 547 (2005) 243-254	HAP	Des problèmes de colmatage sont observés sur les disks SPE dus à la présence de MES.
IWW results on PAH analysis using extraction discs (2006)	HAP	La technique d'extraction SPE disk permet d'extraire jusqu'à 750mg de sédiments en utilisant un solvant fort type acétone même si dans ce cas l'étape de séchage n'est pas complète (les rendements d'extraction du sédiments de référence sont de -33 à 17%)
R. Westbom et al. / Journal of chromatography A, 1033 (2004) 1-8	PCB	Pour éviter le colmatage des disks, une filtration est réalisée au préalable (filtre en fibre de verre à 0,47 µm). Ce filtre est élué plusieurs fois pour éviter des pertes de composés.

E. Pujadas et al. / Chemosphere 43 (2001) 449-454	PCDD PCDF	La technique d'extraction sur disque avec une membrane C18 (C18- Speedisk) est appliquée à l'extraction des PCDD et PCDF présents en phase dissoute et en phase particulaire dans des échantillons chargés en MES. Application à des échantillons d'eau de mer, pluie, lixiviat de décharge, effluent industriel, entré et sortie de STEP. Absences de données plus précises notamment pour les MES et comparaison avec d'autres techniques.
K. Taylor et al / Anal. Chem. 67 (1995) 1186-1190	PCDD PCDF	Les techniques d'extraction liquide/liquide (avec filtration et extraction de la phase solide au Soxtec) et SPE sur disque donnent des résultats équivalents (58 à 70% en LLE et 65 à 77% en SPE) pour l'analyse des PCDD et PCDF dans les eaux, mêmes chargées en MES (29 effluents et une eau dopée à 2 g/l en sédiment chargé en PCDD et PCDF). Pour extraire les composés de la phase particulaire, après percolation de l'échantillon un temps de contact entre le solvant et le filtre est nécessaire.
S. Zhang et al. / Chemosphere 66 (2007) 1057-1069	HAP PCB PCPP	Extraction simultanée des 3 familles de polarité différente (56 composés) sur un disque Empore composé de C18 et SDB-XC avec préfiltration sur fibre de verre (0,2-0,6 µm) intégrée ; récupération des composés sur le disque par élution et sur le filtre (phase particulaire retenue) par sonication avec les mêmes solvants (méthanol /acétone / dichlorométhane). Rendements compris entre 46 et 83% (HAP), 57 et 121% (PCB), 73 et 103% (PCPP).
C-Y Cheng et al. / Sc. Total Env. 378 (2007) 352-265	stéroïdes oestrogènes	L'étape de préfiltration avant l'extraction sur les disques C18 (C18-Speedisk) influence significativement les concentrations de l'estrone et 17alpha-éthynylestradiol dans l'eau de rivière et l'effluent de STEP (par rapport à l'estriol et 17alpha-estradiol): ces composés se fixent en partie sur la phase particulaire et ne sont pas récupérés lors des dopages sur l'eau de rivière à 56-73 mg/l en MES non filtrée. L'ajout de standard interne isotope avant filtration plutôt qu'après doit être réalisé pour corriger les variations d'efficacité de la SPE dues à la matrice

Références	Composés	Informations
Influence des matières en suspension sur l'analyse des substances prioritaires dans les eaux, Rapport INERIS, Amauty BECUE (2004)	COV, PCB, HAP	COVs non ou peu adsorbables sur les MES : Trichlorobenzènes, Chlorobenzènes, Dichlorobenzènes, Chlorotoluènes (tous), BTEX (tous), COHVs (tous, sauf l'hexachloropentadiène et l'hexachlorobutadiène). Pour ces composés, l'extraction s'effectue par espace de tête à partir de l'échantillon brut. COVs non adsorbables sur les MES : Chloronitrobenzènes (tous), Nitroaromatiques (tous), Anilines (toutes), Acides chloroacétiques, Epichlorhydrine, Tributylphosphate. Ces composés sont extraits par extraction L/L. L'extraction S/L peut également s'effectuer pour les chloronitrobenzènes, nitroaromatiques, anilines, epichlorhydrine. Pour tous les autres composés de la liste des 87 substances :- <i>Si teneur en MES de l'effluent < 50 mg/L</i> : analyse réalisée sur l'échantillon brut (avec vérification des rendements) - <i>Si teneur en MES de l'effluent > 50 mg/L</i> : réaliser plusieurs extractions L/L successives (avec vérification des rendements) - <i>Si teneur en MES de l'effluent > 500 mg/L</i> : la phase aqueuse et la phase particulaire doivent être séparées par filtration (ou éventuellement par centrifugation) de l'échantillon brut puis analysées séparément (sauf pour les PBDE analysés uniquement sur la phase solide).
Essai interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau, rapport, B. Lepot (2004)	HAP	La concentration moyenne en HAP exprimée en µg/L obtenue par mesure directe dans l'eau résiduaire brute, ou en faisant la somme des deux phases, est du même ordre de grandeur pour l'acénaphthène (93,6%) et le naphthalène (92,3%). Par contre, pour les autres substances, la moyenne obtenue pour l'eau résiduaire brute est 30 à 46 % plus faible que celle obtenue par cumul des 2 phases. Ceci met en évidence les difficultés d'extraire en direct (sans séparation préalable) les HAP adsorbés sur les particules dans une matrice eau résiduaire brute contenant 250 mg/l de matières en suspension.
INERIS	HAP	Le document montrent que : - les HAP les plus lourds (> fluoranthène) se retrouve principalement dans la fraction particulaire (>75%) - les résultats obtenus sur eau brute sont plus faibles que ceux obtenus en faisant la somme eau filtrée + MES.

2-Matières organiques dissoutes

Les matières organiques dissoutes comprennent à la fois les colloïdes, dont la taille est comprise entre 20 nm et 500 nm et des espèces réellement dissoutes, dont la taille est comprise entre 1 nm et 20 nm.

Matières organiques

Références	Techniques	Composés	Informations
L. Jeanneau et al. / Journal of chromatography A, 1173 (2007) 1-9	SPE	Micropolluants organiques	La présence d'acide humique dans l'échantillon a un impact sur les rendements des composés polaires et non polaires en SPE. Ce phénomène semble être du à des problèmes de colmatage des disques qui entraînent des compétitions entre les macromolécules organiques et les molécules organiques pour les sites disponibles sur l'adsorbant : par exemple, le rendement des HAP diminue lors de l'ajout d'acide humique dans l'échantillon principalement sur les composés les plus lourds. Cette effet peut être partiellement évité par l'ajout d'isopropanol dans les échantillons avant extraction.
M. Ibanez et al. / Journal of chromatography A, 727 (1996) 245-252	SPE	Diquat, paraquat, difenzoquat	Les rendements d'extraction de pesticides dans des échantillons contenant de fortes concentrations en carbone organique dissous peuvent être plus faibles que ceux attendus. La présence de carbone organique dissous peut saturer les sites actifs de la phase adsorbante (particules organiques non spécifiques ou acides humiques). Il peut également se produire des interactions entre les acides humiques et les herbicides cationiques. Un essai a été réalisé sur du saccharose et l'effet de l'acide humique sur l'efficacité de l'extraction n'a pas été observé.
M.S. Garcia-Falcon et al. / Analytica Chimica Acta 508 (2004) 177-183	SPE	HAP	La colonne conventionnelle C18 SPE n'est pas efficace pour des échantillons d'eau chargés en particules organiques dissoutes : ces particules ne sont pas retenues à la cartouche et par conséquent les HAP liés avec elles ne le sont pas non plus. Une solution proposée est l'utilisation du surfactant CTABr pour retenir tous les HAP sur la cartouche : retenir les HAP liés aux particules organiques dissoutes par des échanges ioniques.
P. Önnnerfjord et al. / Journal of Chromatography A, 737, Issue 1, (1996) 35-45	SPE-on line	-	Avec l'utilisation d'une pré colonne LiChrolut EN, les interférences matricielles augmentent significativement entraînant des problèmes d'identification et de quantification des composés les plus polaires avec l'utilisation du PDAD.
A.J. King et al. / Analytica Chimica Acta 523 (2004) 259-267	SPME	HAP	En présence d'acide humique, les rendements d'extraction des HAP diminuent. Cela montre que la SPME permet d'extraire les composés réellement dissous dans l'échantillon et ne prend pas en compte ceux liés aux colloïdes. Les résultats présentés suggèrent que ces effets sont d'autant plus importants que les concentrations sont faibles (0 à 10 mg/L DOC).
S. Rodriguez-Mozaz et al. / Journal of chromatography A, 1152 (2007) 97-115	LC	Contaminants émergents	Des pics liés à la matrice (attribués à la préconcentration de l'échantillon : substances organiques naturelles, acides humiques et fulviques...) peuvent masquer un grand nombre de petits pics de composés, par exemple des pharmaceutiques. Ils peuvent également être responsables de l'exaltation du signal.
M-C. Hennion / Journal of chromatography A, 856 (1999) 3-54	LC	-	La plupart des composés organiques polaires ne peuvent pas être déterminés à des concentrations très faibles à cause de leur co élution avec les substances humiques et fulviques présentes en grandes quantités dans les sols et eaux naturelles. Une étape de purification est nécessaire avant l'analyse.
M. E. Lindsey et al. / Analytical Chemistry, 73 n19 (2001)	LC		La matière organique est responsable des effets matriciels. La matière organique naturelle a des propriétés de surfactant qui peuvent entraîner l'augmentation du signal de l'électrospray en favorisant l'ionisation de l'électrospray positif.

3-Force ionique

Forces ioniques			
Références	Techniques	Composés	Informations
C. F. Poole et al. / Journal of chromatography A, 885 (2000) 17-39	SPE	-	Il est nécessaire de maintenir un pouvoir ionique constant pour les échantillons et les standards quand la SPE est réalisée par phase inverse. C'est un paramètre critique lors de l'extraction par phase échangeuse d'ions.
J. Wu et al. / Journal of chromatography A, 1217 (2010) 1471-1475	SPE / LC-ESI-MS-MS	Résidus pharmaceutiques	La salinité a un effet aussi bien sur l'étape d'extraction SPE que sur l'efficacité de l'ionisation de l'ESI. Les rendements SPE augmentent avec la salinité tandis que l'effet de suppression du signal sur l'ESI augmente avec la concentration de sel dans l'eau. Une proposition avancée est d'augmenter le volume de rinçage des cartouches SPE avec de l'eau desionisée pour enlever le sel des cartouches.
Z.L. Zhang et al. / Journal of chromatography A, 1154 (2007) 205-213	SPE	Composés pharmaceutiques	La présence de sel entraîne la diminution des rendements pour la monensin et pas pour d'autres composés.
M. Ibanez et al. / Journal of chromatography A, 823 (1998) 137-16	SPE	Diquat, paraquat, difenzoquat	Une augmentation du pouvoir ionique peut augmenter significativement ou diminuer les rendements, cela dépend de la polarité des pesticides et des mécanismes impliqués dans la SPE. Les phénomènes observés en faisant varier la quantité de sel dans l'échantillon confirment le processus d'échange d'ion entre les herbicides cationiques et les groupements silanols de la phase adsorbante.
E. Pérez-Carrera et al. / Journal of chromatography A, 1170 (2007) 82-90	SBSE	Pesticides, HAP, PCB	L'augmentation du pouvoir ionique augmente l'intensité du signal pour la plupart des composés polaires (spécialement les triazines et HCHs). L'addition de sel affecte le coefficient d'activité de l'analyte et augmente la concentration en composés solubles dans l'eau absorbés sur la phase PDMS. Pour les HAP apolaires et les autres composés apolaires, l'efficacité d'extraction diminue avec l'augmentation du pouvoir ionique.
P. Önnérjörd et al. / Journal of Chromatography A 737, Issue 1 (1996) 35-45	SPE-on line	-	Des concentration en sel très élevées usent plus rapidement les pré colonnes et modifient leur comportement. Les pré colonnes doivent être changées toutes les cinq injections.
S. Ozcan et al. / Analytica Chimica Acta, 647, Issue 2, (2009),182-188	USAEME	PCB	Le pouvoir ionique a un impact négatif sur l'extraction des PCB. Le pouvoir ionique a une influence sur les coefficients de partition des composés mais également sur la viscosité et la densité. Cela peut entraîner une diminution de l'efficacité des processus de transfert de masse et par conséquent une diminution des rendements. Ces effets peuvent être un obstacle au phénomène d'émulsification.
E. Puvaskiene et al. / Chemija 20 n°3 (2009) 175-179	DLLME	HAP	L'ajout de sel peut avoir des effets sur l'efficacité de l'extraction. Les rendements diminuent avec l'augmentation de NaCl, probablement parce que le NaCl dissout peut changer les propriétés physiques et faire obstacle à l'extraction.
Q. Xiao / J. Am. Soc. Mass Spectrom 18 (2007) 1740-1748	HF-LPME	PBDE	La présence de sel peut entraîner des changements sur les propriétés physiques du film d'extraction et réduire le niveau de diffusion des analytes vers la phase organique.
USAEME : Ultrasound-assisted emulsification-micro-extraction DLLME : Dispersive Liquid-Liquid Microextraction HF-LPME : Hollow Fiber - Liquid Phase MicroExtraction			

4-Le pH

pH			
Références	Techniques	Composés	Informations
P. Önerfjord et al. / Journal of Chromatography A 737, Issue 1 (1996) 35-45	SPE-on line	-	Le pH de l'échantillon peut avoir des effets pendant l'étape de préconcentration sur : 1. La charge de l'analyte et par conséquent sur les propriétés de rétention sur l'adsorbant. 2. La solubilité de l'analyte et des interférents dans la matrice. Il est cependant recommandé d'éviter au possible de modifier l'échantillon pour minimiser les erreurs pendant l'analyse. Il a été montré que lorsqu'on se place à fort pH, la complexité de la matrice diminue.
Z.L. Zhang et al. / Journal of chromatography A, 1154 (2007) 205-213	SPE	Composés pharmaceutiques	Pour certain composé, on remarque un effet du pH sur l'efficacité d'extraction : 1. Augmentation du pH d'acide à basique entraîne la diminution des rendements pour la sulfaméthoxazole, mebervine, tamoxifène, mecoprop et indométhacine, probablement parce que leur forme ionique est moins adsorbée sur la phase SPE. De même, un pH compris entre 4,15 et 7,96 n'affecte pas les rendements d'extraction obtenus pour les composés phénoliques et stéroïdiens mais une augmentation du pH entraîne la diminution de l'efficacité d'extraction en particulier pour le 4-ter-octylphénol et le 4-nonylphénol.

5-Etapes de concentration de l'échantillon**SPE : étape de séchage de la cartouche**

Références	Composés	Informations
C. F. Poole et al. / Journal of chromatography A, 885 (2000) 17-39		L'étape de séchage est importante, lorsqu'il est excessif il peut entraîner de faibles rendements d'extraction par évaporation ou rétention dans les zones faiblement solvatées de l'adsorbant.
O. Delhomme et al. / Chromatographia 65 (2007) 163-171	PAH	Si le séchage est négligé, les pores de l'adsorbant sont remplis d'eau et le solvant d'élution ne peut pas y pénétrer ou bien trop lentement pour permettre l'élution des composés. Le rendement d'extraction est alors dégradé.

Etape de concentration de l'extrait

Références	Composés	Informations
Gyula Kiss et al. / Journal of Chromatography A 725, Issue 2 (1996) 261-272	HAP	Lorsque l'élution des composés est réalisée avec un solvant apolaire, l'eau doit être éliminée de la cartouche pour avoir de bon rendement d'extraction. Si cette étape est négligée, les pores de l'adsorbant sont gorgés d'eau et le solvant d'élution ne peut pas ou peut difficilement pénétrer dans les pores afin d'éluer les composés. C'est un problème de miscibilité et/ou de viscosité.
D. Muir et al. / Anal. Bioanal. Chem., 386,(2006) 769-789	PCB, pesticides organochlorés	L'étape d'évaporation est utilisée dans une grande partie des méthodes analytiques. La qualité des rendements dépend beaucoup de la perte de composés lors de cette étape.

Annexe 4

Liste des méthodes normalisées pour l'analyse des micropolluants organiques dans les eaux

Norme		Principe	matrices	facteurs limitant		MES			composés liste DCE	
Référence	Date					O/N	Protocole	CAM		
NF EN ISO 6468	1997	Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide	EP, ESo, ESu, EU	O	matières organiques, matières en suspension, colloïdes	O		50 mg/L	composés du benzène	Benzène
										Hexachlorobenzène
										Pentachlorobenzène
										Trichlorobenzènes
									DDT	DDT
										pp'DDT
									pesticides	Aldrine
										Dieldrine
										Endosulfan
										Endrine
										Hexachloro cyclohexane
										Isodrine
NF EN ISO 10301	1997	Dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils Méthodes par chromatographie en phase gazeuse - sections 2 & 3	EP, ESo, ESu, EU, EI	O	matières organiques	N			1,2dichloroéthane	
									Dichlorométhane	
									Tétrachloroéthylène	
									Tetrachlorure de carbone	
NF EN ISO 10695	2000	Dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils Méthodes par chromatographie en phase gazeuse - sections 3	EP, ESo, ESu, EU	O	matières organiques, chlore libre	N			Trichlorométhane	
NF EN ISO 11369	1997	Dosage de certains composés organiques azotés et phosphorés sélectionnés Méthodes par chromatographie en phase gazeuse	EP, ESo, ESu, EU	O		O	filtration au travers d'un filtre en fibre de verre si SPE	50 mg/L	Atrazine	
									Simazine	
									Trifluraline	
NF EN ISO 11370	1997	Dosage de certains agents de traitement des plantes. Méthode par chromatographie en phase liquide haute performance (CLHP) avec détection UV après extraction solide-liquide	EP, ESo	O		O	filtration au travers d'un filtre en fibre de verre		Atrazine	
									Diuron	
									Isoproturon	
									Simazine	
ISO/TS 11370	2000	Dosage de certains agents organiques de traitement des plantes – Méthode automatisée par développement multiple (ADM)	E	O		O	filtration recommandée		Alachlore	
									Atrazine	
									Chlorfenvinphos	
									Simazine	
									Trifluraline	

Norme		Principe	matrices	facteurs limitant		MES			composés liste DCE
Référence	Date					O/N	Protocole	CAM	
NF ISO 11423 -1	1997	Détermination du benzène et de certains dérivés benzéniques Partie 1 : Méthode par chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête	E, ER			O	En comparaison avec la procédure d'extraction de l'ISO 11423-2, les interférences dues aux matières en suspension ou aux émulsifiants sont moins fréquentes avec la méthode d'analyse d'espace de tête.		Benzène
ISO/DIS 12010	2010	Détermination d'alcane polychlorés à chaîne courte (SCCP) dans l'eau : utilisation de la spectrométrie de masse chromatographie en phase gazeuse (GC-MS) avec ionisation négative (ECNI) après ELL ou SPE	EP, ESo, ESu, EU	N		O	<u>dans tous les cas</u> : absence de filtration avant analyse <u>SPE</u> : Si le contenu en matières en suspension est supérieur d'environ 200 mg/l, l'échantillon de filtrat à travers un filtre de fibre de verre, recueillir le filtrat dans la bouteille. Ajouter 10 ml de méthanol au filtre (sans vide), extraire séparément les matières en suspension, laisser tremper pendant 5 min, puis utiliser sous vide pour ajouter le méthanol dans l'échantillon	ELL : / SPE : 200 mg/L	Chloroalcane
NF EN 12673	1999	Dosage par chromatographie en phase gazeuse de certains chlorophénols dans les eaux d'acétylation suivie d'une extraction liquide/liquide et détermination par chromatographie en phase gazeuse et détection par capture d'électrons ou détection sélective en masse.	EP, ESo, ESu, EU, EM	O	agents de surface, émulsifiants, concentrations plus fortes de solvants polaires et autres substances phénoliques, particules en suspension, composés d'huiles minérales, hydrocarbures halogénés très volatils, graisses et cires émulsionnées	O			Pentachlorophénol

Norme		Principe	matrices	facteurs limitant		MES			composés liste DCE
Référence	Date					O/N	Protocole	CAM	
NF EN 12918	1999	Dosage du parathion, méthyl-parathion et certains autres composés organophosphorés dans les eaux après extraction au dichlorométhane et analyse par chromatographie en phase gazeuse	EP, ESu, ER	O		O			Chlorfenvinphos
									Chlorpyrifos
NF EN ISO 15680	2004	Dosage par chromatographie en phase gazeuse d'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, du naphthalène et de divers composés chlorés par dégazage, piégeage et désorption thermique	EP, ESo, ESu, EM, ERs (diluée)	O	chlore libre	N			1,2dichloroéthane
									Benzène
									Dichlorométhane
									Hexachlorobutadiène
									Naphtalène
									Trichlorométhane
NF EN ISO 17353	2005	Dosage de composés organostanniques sélectionnés - Méthode par chromatographie en phase gazeuse	EP, ESu, EU	O	matières en suspension	O		2 000 mg/L	TBT cation (et plus généralement OTC cations)
NF EN ISO 17993	2004	Dosage de 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau par HPLC avec détection par fluorescence après extraction liquide-liquide	EP, ESo, ESu, EU	N		N			HAP
									Anthracène
									Bap
									BbF
									BghiP
									BkF
									IP
									Naphtalène
NF EN ISO 18 85 6	jui n-05	Dosage de certains phtalates par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse	ESo, ESu, EU, EP	O		O	En général, les échantillons sont étudiés sans prétraitement, ce qui signifie que les matières solides en suspension ne sont pas éliminées avant l'analyse.		DEHP
ISO 18 85 7 -2	20 09	Dosage d'alkylphénols sélectionnés - Partie 2 : dosage par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse d'alkylphénols, de leurs éthoxylates et de bisphénol A dans des échantillons non filtrés après extraction en phase solide et dérivation	EP, ESo, ESu, ER			O	Les échantillons contenant des matières en suspension à des concentrations de plus de 500 mg/L et les échantillons d'eaux usées sont extraits en passant un échantillon de 100 mL sur la cartouche.	500 mg/L	Nonylphénols
									Octylphénols

Norme				Principe	matrices	facteurs limitant		MES			composés liste DCE			
Référence			Date					O/N	Protocole	CAM				
NF EN ISO	18 85 7	-1	20 06	Dosage d'alkylphénols sélectionnés-Méthode pour échantillons non filtrés par extraction en phase liquide- liquide et chromatographie en phase gazeuse avec détection sélective de masse	EP, ESo, ESu, ER			N				Nonylphénols		
												Octylphénols		
ISO FDIS	28 54 0		20 08	Dosage de 16 hydrocarbures aromatique polycycliques (HAP) dans l'eau - Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (CG/SM)	E	O		O		ELL: 150 mg/L ; SPE: 1 000 mg/L.	HAP	Anthracène		
												Bap		
												BbF		
												BghiP		
												BkF		
												Fluoranthène		
												IP		
NF T	90- 11 5		19 88	Dosage de 6 hydrocarbures aromatiques polycycliques. Méthode par chromatographie en phase liquide haute performance	EP, ESu	O		O	il est recommandé de procéder à une filtration préalable de l'échantillon puis à plusieurs extractions successives sur l'eau filtrée et les matières en suspension.	200 mg/L	HAP	Naphtalène		
												Fluoranthène		
												Bap		
												BbF		
												BghiP		
											BkF			
											IP			
NR												PentaBDE		



Centre scientifique et technique
Service métrologie, monitoring et analyses
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34