

# ETUDE DE STABILITE DE 17 HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP) DANS DES ECHANTILLONS D'EAU DE SURFACE

**Action C : Améliorer les opérations d'échantillonnage**

**S. NGO - B. LEPOT- S. LARDY-FONTAN**  
Juin 2017

Programme scientifique et technique  
Année 2016

Document final

En partenariat avec



Avec le soutien de

## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2016 (convention ONEMA-INERIS) au titre de l'action C « Améliorer les opérations d'échantillonnage ».

Auteurs :

Sylvie Ngo  
INERIS  
[sylvie.ngo@ineris.fr](mailto:sylvie.ngo@ineris.fr)

Bénédicte Lepot  
INERIS  
[benedicte.lepot@ineris.fr](mailto:benedicte.lepot@ineris.fr)

Sophie Lardy-Fontan  
LNE  
[sophie.lardy-fontan@lne.fr](mailto:sophie.lardy-fontan@lne.fr)

---

Vérification du document :

Sophie Lardy-Fontan  
LNE  
[sophie.lardy-fontan@lne.fr](mailto:sophie.lardy-fontan@lne.fr)

Pauline Moreau  
BRGM  
[p.moreau@brgm.fr](mailto:p.moreau@brgm.fr)

## Les correspondants

---

AFB : Sandrine Lorient, [sandrine.lorient@afbiodiversite.fr](mailto:sandrine.lorient@afbiodiversite.fr)

INERIS : Bénédicte Lepot

Référence du document : Sylvie Ngo, Bénédicte Lepot, Sophie Lardy-Fontan - Etude de stabilité de 17 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans des échantillons d'eau de surface - Rapport AQUAREF 2016 - 64 p.

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

<b>1. GLOSSAIRE .....</b>	<b>7</b>
<b>2. INTRODUCTION.....</b>	<b>8</b>
<b>3. METHODOLOGIE.....</b>	<b>9</b>
3.1 Choix des molécules. ....	9
3.2 Protocole de l'étude et niveaux de dopage. ....	9
<b>4. MISE EN OEUVRE .....</b>	<b>11</b>
4.1 Caractérisation initiale des matrices .....	11
4.2 Dopage des matrices .....	12
4.3 Mise en flacon.....	13
4.4 Extraction et analyse .....	13
<b>5. EXPLOITATION DES RESULTATS .....</b>	<b>14</b>
5.1 Validation des données à J0 .....	14
5.2 Etude statistique des données.....	17
5.3 Prise de décision.....	23
<b>6. CONCLUSION.....</b>	<b>27</b>
<b>7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>30</b>

Liste des annexes :

---

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Répétabilité de la méthode analytique pour l'analyse de 17 HAP dans l'eau.	1
Annexe 2	Concentrations théoriques et concentrations moyennes à J0 dans les eaux de la Neuville en Hez et de l'Oise.	1
Annexe 3	Incertitudes utilisées pour le calcul des concentrations théoriques en HAP dans les eaux de la Neuville en Hez et de l'Oise.	1
Annexe 4	Traitement graphique des données de l'étude de stabilité.	27

## RESUME

La surveillance des milieux aquatiques implique de fortes contraintes pour l'analyse des échantillons d'eau notamment dans les départements d'outre-mer (DOM). En effet, certaines analyses ne pouvant s'effectuer sur place, les échantillons doivent être envoyés en métropole pour y être analysés, ce qui conduit à un délai de mise en analyse allant de 48h à 72h. Ce constat pose donc la question de la stabilité des substances à surveiller durant ce temps de transport.

Ainsi, afin de compléter les connaissances actuelles sur la stabilité des substances surveillées dans le milieu aquatique, une étude de stabilité de 17 Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) a été menée. Cette étude applique la méthodologie développée au sein d'AQUAREF décrite dans le rapport « Lignes directrices pour la conduite et la validation d'études de stabilité des paramètres physico-chimiques dans le domaine de l'eau » [4]. Pour ce faire, 2 matrices d'eau de surface sont utilisées : l'eau de la Neuville en Hez et l'eau de l'Oise. Des dopages de ces matrices ont été réalisés à 2 niveaux de concentrations, représentatives des niveaux de HAP fréquemment retrouvés en surveillance dans le milieu naturel : 10ng/L et 50ng/L. Dans le but de simuler les conditions de transport entre l'échantillonnage et l'analyse, ces eaux sont ensuite conservées à  $5\pm 3^{\circ}\text{C}$  pendant la durée de l'étude. Des analyses ont été réalisées après 0h (J0), 24h (J1), 48h (J2), 72h (J3) et 168h (J7) de stockage.

Le traitement statistique permet de déterminer pour chaque substance, et chaque niveau de dopage s'il existe des différences significatives entre les concentrations mesurées à chaque pas de temps. Dans cette étude, le délai maximal admissible avant analyse (DMAA), correspondant au délai maximal admissible entre la fin du processus d'échantillonnage et le début des opérations d'analyse, a été déterminé pour chacun des 17 HAP dans les 2 matrices d'eau de surface en utilisant :

- la valeur opérationnelle arbitrairement fixée à 20% de la moyenne à J0 ;
- l'incertitude élargie à J0 correspondant à 2 fois le coefficient de variation de répétabilité des données obtenues à J0 et notée  $2CV_r(J0)$ .

L'exploitation des données montre que dans les conditions suivantes (transport des échantillons à  $5\pm 3^{\circ}\text{C}$  durant 48h à 72h), seules ces substances sont stables selon les 2 approches de détermination de la DMAA dans les 2 matrices d'eaux et aux 2 niveaux de concentration étudiés :

- le naphthalène ;
- le 2-méthyl-naphthalène ;
- le pyrène ;
- le benzo(a)anthracène ;
- le chrysène ;
- le méthyl-2-fluoranthène.

**Mots clés (thématique et géographique) :** stabilité, HAP, eau de surface, délai maximal avant analyse

ABSTRACT

Monitoring of water quality involves strong constraints especially for French overseas territories regarding the analysis of water samples. Indeed, samples must be sent to metropolitan France because some analysis cannot be performed on site. Transportation between overseas territories and metropolitan France usually lasts 48 to 72 hours. This fact raises the question of the stability of monitored substances in water samples during transportation between sample sites and the laboratory.

Thus, a stability study of 17 Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) in surface water has been carried out to complete current knowledge on the stability of monitored substances in water. This study put into practice the methodology developed by AQUAREF and described in the following report "Lignes directrices pour la conduite et la validation d'études de stabilité des paramètres physico-chimiques dans le domaine de l'eau » [4]. To do so, 2 types of surface water had been studied: water from Neuville en Hez and water from Oise river. They had been spiked at 2 concentration levels representative of frequently measured levels in natural environments: 10ng/L and 50ng/L.

To recreate the transportation conditions of water samples in laboratory, those 2 waters have been stored at  $5\pm 3^{\circ}\text{C}$  during the study. Analysis have been carried out after 0 hours (D0), 24h (D1), 48h (D2), 72h (D3) and 168h (D7) storage.

Statistical processing is implemented for each substance and at each concentration level to determine whether concentrations measured at each time steps are significantly different from each other. In this study, the maximal delay before analysis is equivalent to the maximal allowed delay between the end of the sampling process and the beginning of analytical operations. This maximal delay before analysis is determined for each studied 17 PAH into the 2 types of surface water using:

- the operational value, arbitrarily set to be equal to 20% of the mean of D0 data;
- the increased uncertainty of D0 data.

Data analysis shows that under the following conditions ((transportations of samples at  $5\pm 3^{\circ}\text{C}$  during 48h to 72h), only these PAH seem to be stable according to the 2 approaches to determine the maximal delay before analysis, 2 studied type of surface water and the 2 concentration levels:

- Naphtalene
- 2-methyl-naphtalene
- Pyrene
- Benzo(a)anthracene
- Chrysene
- Methyl-2-fluoranthene.

**Key words (thematic and geographical area):** stability, PAH, surface water, maximal delay before analysis

## **1. GLOSSAIRE**

AQUAREF : Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques

BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières

COT : Carbone Organique Total

DMAA : Délai Maximal Admissible avant Analyse

DMF : N,N-Diméthylformamide

DOM : Départements d'Outre-Mer

EN : Ecart Normalisé

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

HPLC : Chromatographie en phase Liquide Haute Performance

IMA : Instabilité Maximale Admissible

INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

LQ : Limite de Quantification

MES : Matières En Suspension

## **2. INTRODUCTION**

Dans le cadre de la surveillance des milieux aquatiques, de fortes contraintes concernant l'analyse d'échantillons d'eau existent pour les départements d'outre-mer (DOM). En effet, l'analyse de certains paramètres telles que les substances organiques n'est pas réalisée par les laboratoires locaux. Ainsi, de nombreux échantillons d'eau sont envoyés en métropole pour y être analysés ce qui induit un délai de mise en analyse allant de 48h à 72h. Le problème de la conservation des échantillons et par extension de la stabilité des substances à surveiller se pose donc pour les DOM.

En 2014 et 2015, un état des lieux [1] a été effectué sur les données de stabilité pour environ 450 substances dont la plupart font partie des listes de surveillance actuelles. Cet état des lieux inclut pour ces mêmes substances les délais maximaux admissibles avant analyse (DMAA), définissant le délai maximal admissible entre la fin du processus d'échantillonnage et le début des opérations d'analyse. Ce rapport montre qu'actuellement les données sont manquantes ou contradictoires pour de nombreuses substances, soulignant la nécessité d'apporter des informations supplémentaires en réalisant des études de stabilité.

C'est dans ce contexte qu'en 2015, le BRGM a réalisé une étude de stabilité de 46 pesticides dans des échantillons d'eau de surface [2]. En 2016, le BRGM a étudié la stabilité dans des eaux de surface de 11 substances pertinentes à surveiller [3]. La présente étude a été menée par l'INERIS en 2016 et porte sur l'étude de la stabilité de 17 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP).

Ces données sont acquises en appliquant les lignes directrices d'un guide développé au sein d'AQUAREF [4]. La finalité de ces travaux est de mettre à disposition des laboratoires et des gestionnaires des exigences consolidées et harmonisées à respecter pour la réalisation d'études de stabilité au laboratoire afin de déterminer les DMAA.

Dans un premier temps, ce document présente l'étude de stabilité de 17 HAP dans des eaux de surface. La méthodologie choisie ainsi que la mise en œuvre de l'étude y sont décrites. Puis dans un second temps, une discussion sur la validation des données et leur exploitation statistique sont présentées. Pour chaque substance, le délai maximal admissible avant analyse découlant de cette étude est annoncé.

### 3. METHODOLOGIE

#### 3.1 CHOIX DES MOLECULES.

Le choix des substances s'est effectué parmi celles listées dans l'état des lieux sur les données de stabilité publié par AQUAREF en 2015 [1] et dont les données sur la stabilité étaient, soient manquantes, soient discordantes. Pour cette étude, le travail s'est focalisé sur la famille des HAP et plus particulièrement les 17 HAP énumérés dans le tableau suivant. Certains d'entre eux sont réglementés par l'arrêté de surveillance 2015, ils sont identifiés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Substances sélectionnées pour l'étude de stabilité

Substances	Code SANDRE	Arrêté surveillance 2015
Benzo(a)anthracène	1082	
Benzo(a)pyrène	1115	X
Benzo(b)fluoranthène	1116	
Benzo(k)fluoranthène	1117	
Benzo(g,h,i)pérylène	1118	
Fluoranthène	1191	X
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	1204	
Acénaphène	1453	
Anthracène	1458	X
Chrysène	1476	
Naphtalène	1517	X
Phénanthrène	1524	
Pyrène	1537	
2-Méthyl-Naphtalène	1618	
Méthyl-2-Fluoranthène	1619	
Dibenzo(a,h)anthracène	1621	
Fluorène	1623	

#### 3.2 PROTOCOLE DE L'ETUDE ET NIVEAUX DE DOPAGE.

Les lignes directrices du guide méthodologique pour la réalisation d'études de stabilité publié par AQUAREF [4] ont été mises en œuvre dans cette étude. Ce protocole a également été discuté avec les partenaires AQUAREF BRGM, Irstea et LNE au sein du groupe de travail « Stabilité ».

Deux matrices « eau de surface » ont été sélectionnées :

- l'eau de l'Oise prélevée à Verneuil en Halatte, représentative d'une eau de cours d'eau contenant des matières en suspension (MES);
- l'eau de la Neuville en Hez choisie pour ses très faibles teneurs voire son absence en MES.

Le choix a été fait de travailler avec ces deux eaux car ce sont des eaux, fréquemment utilisées dans le cadre d'essais inter-laboratoires, connues pour leurs caractéristiques physico-chimiques différentes (notamment concernant les teneurs en MES).

Pour chaque matrice « eau de surface », deux niveaux de concentration en HAP représentatifs du milieu ont été considérés. Lors de cette étude, le choix a été fait de travailler à des niveaux de concentrations fréquemment retrouvés en surveillance dans les eaux de surface. Ainsi, les concentrations sélectionnées sont de 10ng/L et de 50ng/L en HAP (soit 10% et 50% du domaine d'application de la méthode analytique).

Ces matrices ont été étudiées selon le protocole représenté en Figure 1. Il s'appuie sur l'approche pseudo isochrone qui consiste à extraire les échantillons à chaque pas de temps défini dans l'étude de stabilité. Ces extraits sont ensuite stockés dans des conditions de référence [5] [6] jusqu'à leur analyse dans la même séquence d'analyse à la fin de l'étude pour garantir les conditions de répétabilité. Ce protocole a donc été effectué selon les étapes suivantes :

- dopage des matrices « eau de surface » le premier jour de l'essai (J0) ;
- stockage des échantillons en flacon à une température de  $5\pm 3^{\circ}\text{C}$  afin de simuler les conditions de transports des échantillons comme recommandées par AQUAREF et la norme NF EN ISO 5667-3 [5] ;
- extraction des échantillons à chaque pas de temps : 5 pas de temps sont considérés J0, J1, J2, J3, J7 ;
- stockage des extraits à  $3\pm 2^{\circ}\text{C}$  jusqu'au dernier pas de temps (J7) ;
- analyse à la fin de l'étude de tous les extraits, au sein de la même séquence analytique et dans un ordre aléatoire.

Le dopage à ces niveaux de concentration a été réalisé dans un volume unique de 20L. Après homogénéisation du volume dopé, l'eau dopée a été distribuée dans les différents flacons.

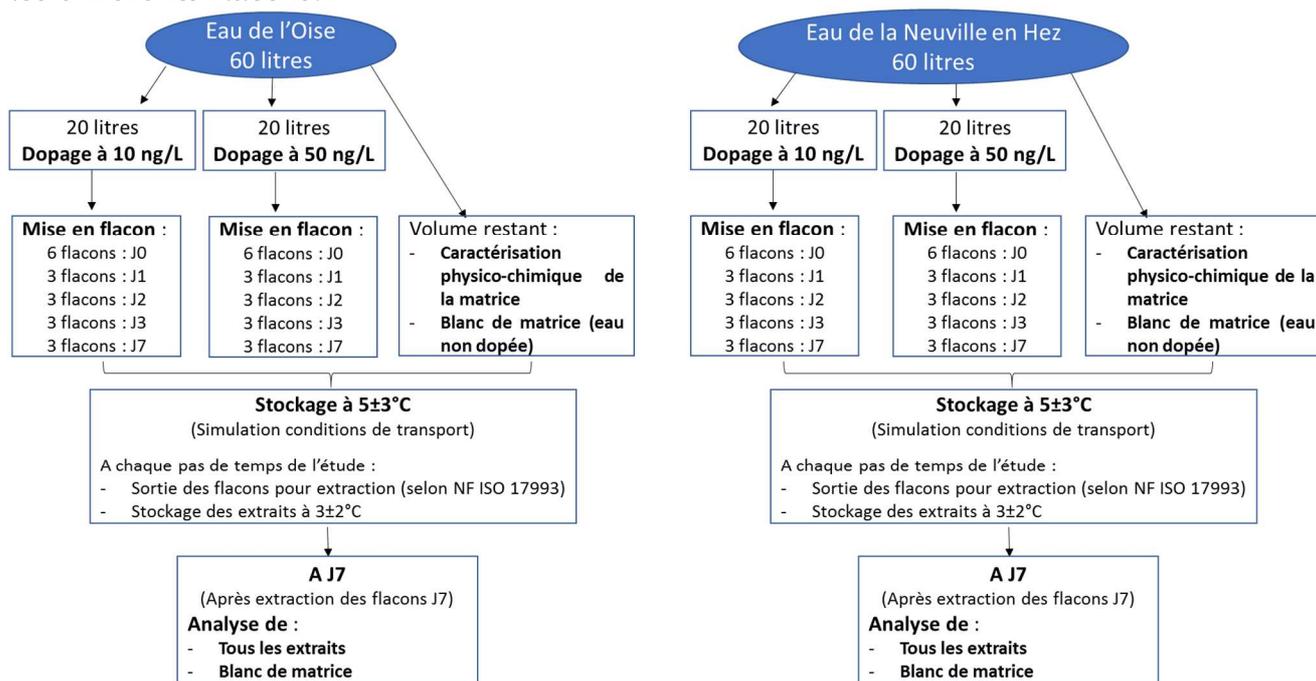


Figure 1 : Protocole de l'étude de stabilité

L'extraction des flacons et l'analyse des extraits ont été réalisées selon la norme NF EN ISO 17993 [6] définissant la méthode pour le dosage des HAP dans l'eau.

La répétabilité de la méthode analytique, évaluée lors de la validation de la méthode, indique des conditions de répétabilité inférieures à 10%. Ainsi, en se basant sur les lignes directrices du guide méthodologique d'AQUAREF [1] et afin d'assurer la robustesse de l'étude, les essais à J0 ont été réalisés avec une répétabilité de n=6. Pour les pas de temps suivants, les essais ont été réalisés en triplicat (n=3).

## 4. MISE EN OEUVRE

### 4.1 CARACTERISATION INITIALE DES MATRICES

Afin d'avoir suffisamment de volume d'échantillons pour assurer cette étude, 60L de chaque matrice ont été prélevés. Chaque matrice a été caractérisée sans étape de filtration préalable.

Les résultats des mesures in situ et de la caractérisation physico-chimique des eaux de la Neuville en Hez et de l'Oise sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Mesures in situ et caractérisation physico-chimique de l'eau de la Neuville en Hez et de l'Oise avant dopage

Eau	Mesures in situ		Caractérisation (mg/L)									
	pH	Conductivité (µS/cm)	MES	COT	Ca	K	Mg	Na	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Neuville en Hez	7,97	1102	<0,5	1,52	92,2	2,10	29,8	14,9	15,2	<0,5	37,0	401
Oise	7,85	705	8,00	3,98	129	5,06	11,6	19,9	31,1	23,2	43,1	334

Les deux matrices possèdent des caractéristiques physico-chimiques différentes. Les différences portent essentiellement sur :

- la teneur en matières en suspension (MES), inférieure à la limite de quantification (LQ) pour l'eau de la Neuville en Hez et de 8,0 mg/L pour l'Oise ;
- le carbone organique total (COT) qui est deux fois plus important dans l'eau de l'Oise que dans l'eau de la Neuville en Hez.

La conductivité de l'eau de l'Oise est inférieure à celle prélevée à la Neuville en Hez. Hormis l'ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et le magnésium, la concentration des espèces caractérisées dans l'eau de l'Oise est supérieure aux niveaux mesurés dans l'eau de la Neuville en Hez.

Il faut noter que la teneur en MES dans l'eau de l'Oise est inférieure au niveau souhaité. La détermination de cette teneur ayant été réalisée tardivement par le laboratoire sous-traitant (plus de 48h après le prélèvement), la concentration en MES dans l'eau de l'Oise est probablement sous-estimée.

Une analyse de la concentration en HAP dans ces deux matrices (non filtrées) avant dopage a également été réalisée. Ces concentrations sont données dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Concentrations (en ng/L) des 17 HAP étudiés dans l'eau de la Neuville en Hez et dans l'eau de l'Oise avant dopage

Substances	Concentrations dans l'échantillon non dopé (ng/L)	
	Neuville en Hez	Oise
Naphtalène	5,5	< 1
2-Méthyl-naphtalène	11	< 1
Acénaphène	< 1	< 1
Fluorène	1,9	< 1
Phénanthrène	3,6	< 1
Anthracène	< 1	< 1
Pyrène	< 1	< 1
Benzo(a)anthracène	< 1	< 1
Chrysène	< 1	< 1
Benzo(b)fluoranthène	< 1	< 1
Benzo(k)fluoranthène	< 1	< 1
Benzo(a)pyrène	< 1	< 1
Dibenzo(a,h)anthracène	< 1	< 1
Benzo(g,h,i)pérylène	< 1	< 1
Fluoranthène	< 1	< 1
Méthyl-2-fluoranthène	< 1	< 1
Indéno(1,2,3,-cd)pyrène	< 1	< 1

Les concentrations des 17 HAP étudiés dans l'eau de l'Oise sont toutes inférieures à la limite de quantification. Quant à l'eau échantillonnée à la Neuville en Hez, le naphtalène, le 2-méthyl-naphtalène, le fluorène et le phénanthrène y sont quantifiés à des teneurs 2 à 11 fois supérieures à la LQ substance.

## 4.2 DOPAGE DES MATRICES

Le protocole de dopage appliqué lors de cette étude de stabilité est celui mis en œuvre dans le cadre de notre accréditation « organisateurs de comparaison inter-laboratoires ».

Au premier jour de l'étude (J0), chaque matrice d'eau de surface (non filtrée) a été répartie dans des touries en verre de 20 litres. Le dopage a été directement effectué dans ces touries. Il a été réalisé avec une solution certifiée contenant 10mg/mL de HAP.

Deux solutions filles ont été faites à partir de cette solution certifiée :

- la solution A contenant 200ng/mL de HAP ;
- la solution B contenant 1000ng/mL de HAP.

La solution A a été diluée au 1/50<sup>ème</sup> dans la première tourie suivie d'une homogénéisation durant 30 minutes afin d'obtenir un volume homogène de concentration 10ng/L.

Le 2<sup>ème</sup> niveau de concentration de 50ng/L a été obtenu suite à la dilution au 1/10<sup>ème</sup> de la solution fille B suivi d'une homogénéisation pendant 30 minutes.

### 4.3 MISE EN FLACON

Après dopage, les échantillons ont été répartis de manière aléatoire dans des flacons en verre d'un litre, ambrés et calcinés.

Le protocole d'essais induit le remplissage de :

- 18 flacons pour les eaux dopées à 10ng/L (6 flacons pour J0 et 3 flacons pour J1, J2, J3 et J7)
- 18 flacons pour les eaux dopées à 50ng/L (6 flacons pour J0 et 3 flacons pour J1, J2, J3 et J7)

A l'exception des flacons du pas de temps J0 qui ont été extraits à J0 (voir paragraphe 4.4), les autres flacons ont été stockés à  $5\pm 3^{\circ}\text{C}$  en attendant leur extraction. Ce stockage permet de simuler les conditions de transport des échantillons entre le lieu de prélèvement et le laboratoire d'analyse.

### 4.4 EXTRACTION ET ANALYSE

Les HAP contenus dans les échantillons pour essais sont extraits en suivant les étapes décrites ci-dessous selon la norme ISO 17993 [6] :

- extraction liquide-liquide en ajoutant 50mL d'hexane à l'échantillon pour essais ;
- rinçage du flacon par ajout de 10mL d'hexane ;

L'extraction s'est effectuée en une seule fois.

- séchage de l'extrait avec du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puis évaporation du solvant (hexane) ;
- ajout du DMF (N,N-Diméthylformamide) à l'extrait précédemment enrichi ;
- Reprise de l'extrait enrichi dans 1mL d'acétonitrile, solvant utilisé pour l'analyse.

Les extraits analytiques, dont la stabilité a été démontrée [6], ont par la suite été stockés à  $3\pm 2^{\circ}\text{C}$  en attendant l'analyse qui a lieu à la fin de l'étude [5].

Comme indiqué dans la norme ISO 17993 [6], les extraits ont été analysés par chromatographie en phase liquide haute performance munie d'un détecteur de fluorescence (HPLC-Fluo). Ils ont été placés aléatoirement dans la même séquence analytique.

## **5. EXPLOITATION DES RESULTATS**

L'exploitation des résultats s'appuie sur les lignes directrices du guide méthodologique d'AQUAREF pour la réalisation d'études de stabilité [4].

### **5.1 VALIDATION DES DONNEES A J0**

La validation des données à J0 est une étape cruciale pour la conclusion de l'étude de stabilité puisqu'elle valide le bon déroulement de la méthode analytique. Cette validation est aussi un moyen de vérifier la performance analytique mais aussi la bonne préparation de la matrice d'essai. La robustesse de l'étude repose donc sur la fiabilité des données recueillies à J0. Cette validation suit les lignes directrices du guide méthodologique pour la réalisation d'études de stabilité [4], les étapes sont détaillées ci-après.

- **Etape 1 : Dispersion des données à J0.**

La répétabilité de la méthode analytique définit la plus faible variation observable des données (Annexe 1). Ainsi pour être valide, la dispersion des données à J0 doit être inférieure ou égale à la dispersion de la méthode. C'est pourquoi, dans un premier temps, la dispersion des données à J0 est calculée en appliquant la formule suivante :

$$CV_r = \frac{\text{Ecart Type } J_0}{\text{Moyenne } J_0}$$

avec  $CV_r$  : coefficient de variation de répétabilité.  
Les valeurs des  $CV_r$  sont présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Détermination de la dispersion des concentrations en HAP à J0 (CVr) et de l'écart normalisé des données à J0 pour les eaux de l'Oise et de la Neuville en Hez

Substances	NEUVILLE EN HEZ				OISE			
	Basse concentration 10ng/L		Haute concentration 50ng/L		Basse concentration 10ng/L		Haute concentration 50ng/L	
	Dispersion J0 (CVr %)	Ecart normalisé EN < 2  ?	Dispersion J0 (CVr %)	Ecart normalisé EN < 2  ?	Dispersion J0 (CVr %)	Ecart normalisé EN < 2  ?	Dispersion J0 (CVr %)	Ecart normalisé EN < 2  ?
Naphtalène	4,54	-2,51	2,85	-1,92	18,32	-0,18	5,64	0,18
2-Méthyl-naphtalène	5,78	-1,78	3,24	0,43	14,74	-0,85	6,96	0,08
Acénaphène	3,51	-0,97	2,04	-0,86	6,79	-0,21	5,26	0,32
Fluorène	1,77	-1,25	1,54	-0,54	4,58	-0,28	5,10	0,21
Phénanthrène	2,45	-0,65	1,69	-0,17	3,96	-0,15	5,00	0,34
Anthracène	1,69	-1,12	1,62	-0,53	4,31	-0,43	4,56	0,20
Pyrène	2,69	-0,47	1,72	-0,43	4,95	-0,46	3,83	0,12
Benzo(a)anthracène	3,47	-0,54	1,28	-0,57	3,29	-0,48	3,49	0,20
Chrysène	5,29	-0,12	1,40	-0,48	3,75	-0,07	3,56	0,19
Benzo(b)fluoranthène	4,88	-0,45	1,57	-0,77	3,34	-1,12	3,32	-0,34
Benzo(k)fluoranthène	4,66	-0,57	1,90	-1,09	3,01	-1,72	3,58	-0,90
Benzo(a)pyrène	4,38	-0,87	1,48	-1,14	3,02	-1,15	3,66	-0,57
Dibenzo(a,h)anthracène	10,24	-1,45	3,35	-1,78	4,49	-1,98	3,46	-0,97
Benzo(g,h,i)pérylène	7,73	-1,26	1,97	-1,79	3,75	-1,39	3,36	-0,58
Fluoranthène	2,04	-0,60	1,87	-0,33	5,04	-0,33	4,43	0,17
Méthyl-2-fluoranthène	4,72	-0,36	1,81	-0,44	4,90	-0,66	3,52	0,18
Indéno(1,2,3,-cd)pyrène	7,90	-1,42	1,15	-1,86	3,96	-2,84	5,15	-2,10

En comparant la dispersion des données à J0 avec les données de validation initiale de la méthode analytique (Annexe 1), il est observé que la dispersion à J0 du dibenzo(a,h)anthracène dans l'eau de la Neuville en Hez dopée à 10ng/L est supérieure aux données de validation initiale de la méthode analytique (7,5%). De plus, ce même constat est observé pour le naphtalène et le 2-méthyl-naphtalène au niveau de concentration à 10ng/L de l'eau de l'Oise. L'évaluation lors de la validation initiale de la répétabilité de notre méthode analytique est peut-être sous-estimée d'autant plus que le naphtalène et le 2-méthyl-naphtalène sont des substances volatiles et plus complexes à analyser. Au regard des données issues de la validation de la méthode analytique, le choix a été fait de travailler avec une répétabilité de n=6 à J0. Or comme recommandé par le guide méthodologique d'AQUAREF [4] et au regard des CVr obtenus, il aurait été pertinent d'augmenter à 8 voire 10 le nombre de réplicats à J0.

Toutefois, la recherche de valeurs aberrantes dans le jeu de données de ces 3 HAP ne révélant rien d'anormal, les valeurs obtenues à J0 pour toutes les substances étudiées ont été considérées comme suffisamment robustes pour continuer l'étude. Cependant, les conclusions obtenues pour ces 3 substances seront à prendre avec précaution.

- **Etape 2 : Ecart normalisé EN.**

Une seconde étape pour valider les données de J0 est le calcul de l'écart normalisé EN. Lorsque que la dispersion des valeurs obtenues à J0 est inférieure à la dispersion de la méthode analytique, l'écart normalisé s'obtient à partir de la moyenne des concentrations mesurées à J0 ( $V_{J0}$ ), de la concentration théorique ( $V_{théo}$ ), de l'incertitude sur les concentrations mesurées à J0 ( $u_{J0}$ ) et celle sur la concentration théorique ( $u_{théo}$ ). Ainsi, EN suit la relation suivante :

$$EN = \frac{V_{J0} - V_{théo}}{\sqrt{u_{J0}^2 + u_{théo}^2}}$$

La concentration théorique d'une substance ( $V_{théo}$ ) est obtenue en additionnant la concentration de la matrice dopée (10ng/L ou 50ng/L selon le niveau de concentration considéré de cette substance) à la concentration de cette substance contenue dans l'échantillon non dopé. Lorsque la concentration dans l'échantillon non dopée est inférieure à la valeur de la limite de quantification (LQ), sa concentration est considérée comme étant égale à la valeur de LQ/2.

Les concentrations théoriques pour les eaux de la Neuville en Hez et de l'Oise sont présentées en annexe 2.

Concernant l'incertitude sur la concentration théorique ( $u_{théo}$ ), cette dernière dépend :

- de l'incertitude liée à la préparation des solutions de dopage ( $u_{dopage}^2$ ) ;
- de l'incertitude de la méthode analytique au niveau de concentration de l'eau non dopée ( $u_{méthode analytique}^2$ ).

Si ces concentrations sont inférieures à la LQ, l'incertitude considérée est alors

$$u_{méthode analytique} = \frac{LQ/2}{\sqrt{3}}$$

L'incertitude sur la concentration théorique suit alors la relation suivante :

$$u_{théo} = \sqrt{u_{dopage}^2 + u_{méthode analytique}^2}$$

Les incertitudes utilisées pour déterminer EN sont exprimées à k=1 et sont présentées en annexe 3.

Si la valeur de l'EN est inférieure à 2, les données expérimentales obtenues à J0 sont considérées comme valides. Les valeurs des écarts normalisés des 17 HAP de l'étude pour les deux niveaux de concentrations des deux matrices « eau de surface » sont récapitulées dans le Tableau 4 présenté en amont.

Au vu des conclusions de l'étape 1, concernant l'absence de valeurs aberrantes dans les données du dibenzo(a,h)anthracène pour l'eau de la Neuville en Hez, du naphthalène et du méthyl-2-naphthalène dans l'eau de l'Oise, la détermination de l'écart normalisé de ces 3 HAP a été effectuée en appliquant ces mêmes formules. Il est constaté que ces 3 substances ont un EN inférieur à 2. Ce constat montre que les données à J0 de ces 3 HAP sont dispersées mais que les valeurs obtenues sont tout de même proches des valeurs théoriquement attendues.

L'écart normalisé du naphthalène à 10ng/L dans l'eau de la Neuville en Hez est supérieur à 2.

Pour les 2 niveaux de concentrations de l'eau de l'Oise, les écarts normalisés de l'indéno(1,2,3,-cd)pyrène ne respectent pas non plus ce critère.

Le critère fixé pour l'EN n'est pas respecté pour ces 2 substances alors que le critère de répétabilité l'est ( $CV_r$  inférieur ou égal à 5). La concentration théorique de l'indéno(1,2,3,-cd)pyrène étant supérieure aux valeurs expérimentales à J0, cela laisse supposer une partielle extraction de la substance. Quant au naphthalène, sa présence dans l'eau non dopée a contribué à augmenter la valeur de sa concentration théorique à 15,5 ng/L alors que la concentration de la solution de dopage est de 10 ng/L. Or la moyenne à J0 vaut 10,6 ng/L. Cette différence de concentration peut provenir du nombre de répétitions différent entre la matrice non dopée (1 seule analyse) et les échantillons pour essais à J0 (6 analyses).

Malgré ce non-respect du critère fixé pour l'EN, il est décidé de poursuivre l'exploitation de l'ensemble des jeux de données de l'étude. Néanmoins, tout comme pour le naphthalène, le 2-méthyl-naphthalène et le dibenzo(a,h)anthracène, les conclusions de cette étude pour l'indéno(1,2,3,-cd)pyrène seront à prendre avec précaution.

## 5.2 ETUDE STATISTIQUE DES DONNEES

Une fois les données à J0 validées, l'ensemble des données expérimentales de l'étude peut être analysées statistiquement afin d'aboutir à des conclusions concernant la stabilité des HAP dans le temps pour les eaux de surface.

Cette étude statistique suit les étapes décrites dans le logigramme présenté en Figure 2, extrait du guide méthodologique pour la mise en place d'étude de stabilité [4].

Les données des matrices « eau de l'Oise » et « eau de la Neuville en Hez » ont été traitées statistiquement de façon séparée.

Dans un premier temps, pour tous les résultats confondus (i.e. sans différencier les données selon l'effet temps ou l'effet concentration), la normalité de la distribution et l'homogénéité des variances ont été vérifiées. L'hypothèse de l'homogénéité des variances est vérifiée par l'intermédiaire du test de Levene. Lorsque la distribution des données ne suit pas une loi normale, une normalisation en  $1/x$  est appliquée.

Selon les résultats de ces vérifications :

- si la distribution des données est normale et que les variances sont homogènes, la comparaison des moyennes par l'analyse ANOVA est alors appliquée. Elle permet de déterminer s'il y a une différence significative entre les moyennes de chaque pas de temps de l'étude et/ou pour différentes concentrations en HAP dans la matrice. Si une différence est détectée, le test statistique de Dunnett permet de déterminer à quelle concentration et/ou à partir de quel pas de temps les moyennes journalières des données diffèrent significativement ;
- si les données ne suivent pas une loi normale (même après normalisation en  $1/x$ ) et/ou que l'homogénéité des variances n'est pas vérifiée, l'étude de stabilité se poursuit avec le test statistique de Kruskal-Wallis. Celui-ci compare les médianes des différents pas de temps pour les 2 niveaux de

concentration de l'étude et détermine si une différence significative existe entre les médianes. Le cas échéant, l'identification du facteur d'influence de la stabilité est donnée par une représentation graphique par boîtes à moustaches.

Si une différence significative selon le niveau de concentration est détectée, les tests de normalité et d'homogénéité, l'analyse ANOVA ou le test de Kruskal-Wallis ainsi que le test de Dunnett ou la représentation de boîtes à moustaches sont à nouveau appliqués mais sur des jeux de données séparant les niveaux de concentration.

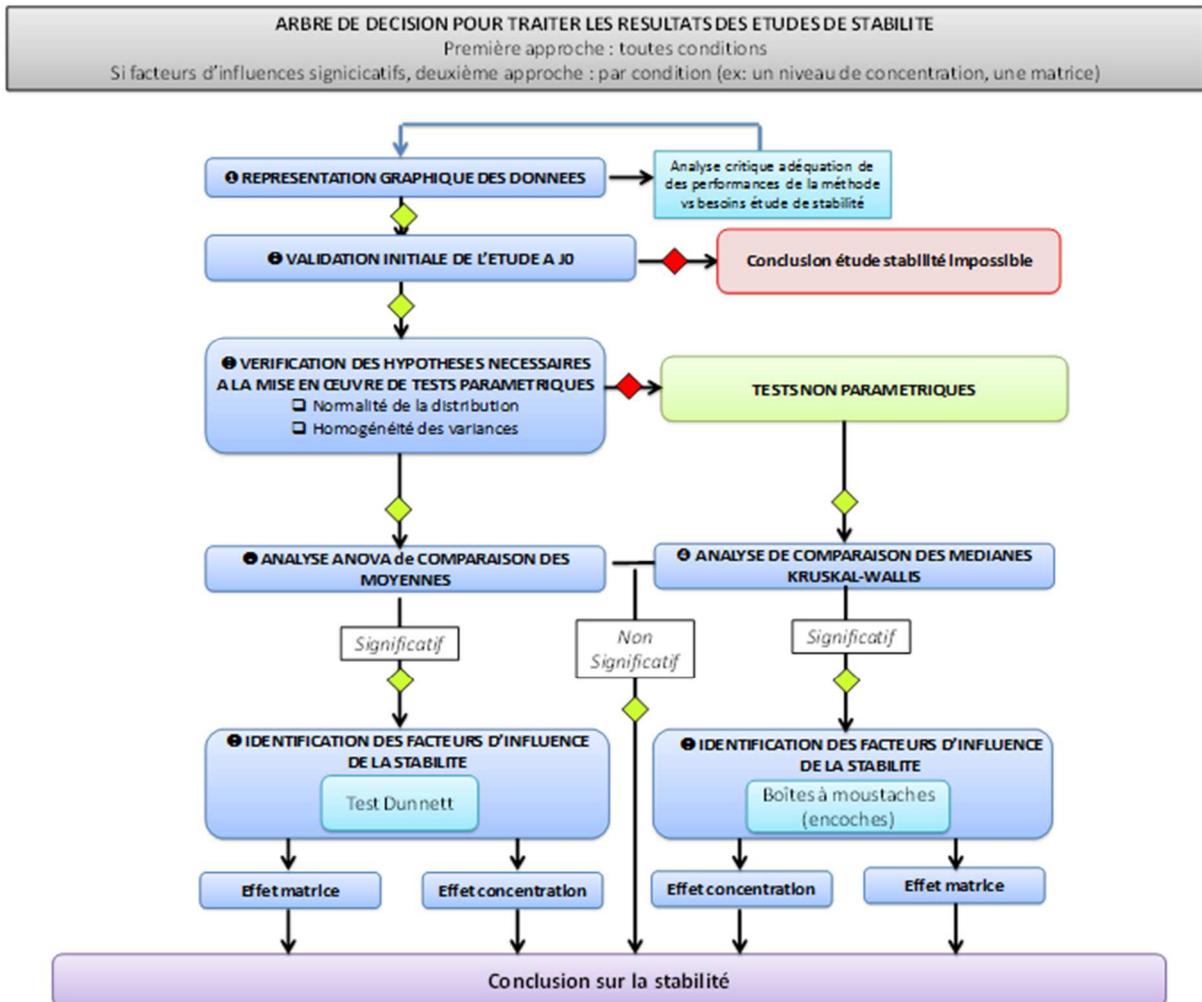


Figure 2 : Arbre de décision pour traiter les résultats des études de stabilité extrait du guide méthodologique pour la réalisation d'études de stabilité [4]

Les traitements statistiques des données de l'eau de l'Oise et de l'eau de la Neuville en Hez sont présentés dans les Tableau 5 et Tableau 6 suivants.

Tableau 5 : Traitement statistique de données de l'étude de stabilité de l'eau de la Neuville en Hez

Substances	NEUVILLE EN HEZ						
	Distribution normale?	Homogénéité des variances	ANOVA	Kruskal Wallis	Dunnett (si ANOVA) ou Boite à moustache (si Kruskal Wallis)		
	Toutes conditions				Toutes conditions	Basse concentration	Haute concentration
naphtalène	oui	ok	temps	-	J7	-	-
2 méthyl naphtalène	normalisation 1/x	ok	temps	-	J1, J2, J3, J7	-	-
acénaphtène	normalisation 1/x	ok	temps et concentration	-	-	J7	J2, J3, J7
fluorène	oui	non	-	temps	J3, J7	-	-
phénanthrène	oui	ok	temps	-	J3, J7	-	-
anthracène	oui	non	-	temps	J7	-	-
pyrène	oui	ok	temps	-	J1, J2, J3, J7	-	-
benzo(a)anthracène	oui	ok	temps	-	J1, J2, J3, J7	-	-
chrysène	oui	ok	temps	-	J3, J7	-	-
benzo(b)fluoranthène	oui	ok	temps	-	J3, J7	-	-
benzo(k)fluoranthène	normalisation 1/x	non	-	temps et concentration	-	temps non significatif	J7
benzo(a)pyrène	oui	ok	temps	-	J3, J7	-	-
dibenzo(a,h)anthracène	oui	ok	temps	-	J7	-	-
benzo(g,h,i)pérylène	oui	ok	temps	-	J3, J7	-	-
fluoranthène	oui	ok	concentration	-	-	temps non significatif	J2, J3, J7
méthyl 2fluoranthène	oui	ok	temps	-	J1, J2, J3, J7	-	-
indéno(1,2,3,-cd)pyrène	oui	ok	temps	-	J3, J7	-	-

Tableau 6 : Traitement statistique des données de l'étude de stabilité de l'eau de l'Oise

Substances	OISE						
	Distribution normale?	Homogénéité des variances	ANOVA	Kruskal Wallis	Dunnett (si ANOVA) ou Boite à moustache (si Kruskal Wallis)		
	Toutes conditions				Toutes conditions	Basse concentration	Haute concentration
naphtalène	non	non	-	temps	J3, J7	-	-
2 méthyl naphtalène	normalisation 1/x	ok	temps	-	J3, J7	-	-
acénaphène	oui	ok	concentration	-	-	temps non significatif	temps non significatif
fluorène	oui	ok	temps	-	J7	-	-
phénanthrène	normalisation 1/x	ok	temps	-	J7	-	-
anthracène	oui	ok	temps	-	J7	-	-
pyrène	non	non	-	non significatif temps et concentration	-	-	-
benzo(a)anthracène	oui	ok	temps	-	J7	-	-
chrysène	normalisation 1/x	ok	non significatif temps et concentration	-	-	-	-
benzo(b)fluoranthène	oui	ok	temps	-	J1, J2, J3, J7	-	-
benzo(k)fluoranthène	oui	ok	temps	-	J1, J2, J3, J7	-	-
benzo(a)pyrène	oui	ok	temps	-	J1, J2, J3, J7	-	-
dibenzo(a,h)anthracène	oui	ok	temps	-	J3, J7	-	-
benzo(g,h,i)pérylène	oui	ok	temps	-	J3, J7	-	-
fluoranthène	non	non	-	non significatif temps et concentration	-	-	-
méthyl 2fluoranthène	oui	ok	non significatif temps et concentration	-	-	-	-
indéno(1,2,3,-cd)pyrène	oui	ok	temps	-	J1, J2, J3, J7	-	-

Le terme « normalisation 1/x » signifie que la distribution des données est normale à condition de les normaliser en 1/x.

Dans les colonnes présentant les résultats des tests ANOVA et Kruskal-Wallis, le terme « temps » apparaît lorsque l'un de ces 2 tests révèle un effet du temps sur les données. Le terme « concentration » signifie que le test ANOVA ou Kruskal-Wallis a mis en évidence un effet de la concentration.

Le traitement de ces données révèle 4 cas de figure présentés ci-dessous. Chaque cas est illustré par un exemple qui explique la façon d'interpréter les données des Tableau 5 et Tableau 6.

- 1- **Aucune différence significative ni selon le temps ni selon les niveaux de concentration.** C'est par exemple le cas du pyrène dans l'eau de l'Oise : l'analyse Kruskal-Wallis sur les données toutes conditions confondues ne révèle aucune différence significative que ce soit selon le temps ou selon les niveaux de concentration.  
Ce cas n'est observé que pour l'eau de l'Oise et concerne les substances pour lesquelles l'indication « non significatif temps et concentration » apparaît dans le Tableau 6.
- 2- **Détection d'une différence significative seulement selon le temps.** Ce cas est illustré par le 2-méthyl-naphtalène dans l'eau de l'Oise. L'analyse ANOVA appliquée aux données toutes conditions confondues indique une différence significative selon le temps. Puis le test DUNNETT signale que pour les 2 niveaux de concentration, les moyennes obtenues à J3 et à J7 sont significativement différentes des moyennes des précédents pas de temps.  
Ce cas de figure est le plus observé. Il se retrouve pour toutes les substances dont l'indication « temps » apparaît dans le Tableau 5 et le Tableau 6.
- 3- **Détection d'une différence significative seulement selon les niveaux de concentration.** Les exemples du comportement du fluoranthène dans l'eau de la Neuville en Hez et de l'acénaphène dans l'eau de l'Oise illustrent ce cas. La première analyse ANOVA sur les données du fluoranthène indique une différence significative seulement selon les niveaux de concentrations. Une seconde ANOVA est alors appliquée sur chaque jeu de données à haute et basse concentration du fluoranthène. Dès lors, aucune différence significative n'est détectée pour la concentration basse tandis qu'à 50ng/L les données à J2, J3 et J7 sont significativement différentes des autres (J0 et J1).  
Quant à l'acénaphène dans l'eau de l'Oise, la seconde analyse ANOVA, appliquée sur les données des 2 niveaux de concentration, ne montre aucune différence significative en fonction du pas de temps. Le traitement statistique de cette substance révèle donc une différence de comportement selon sa concentration dans l'eau.  
Les substances dont l'indication « concentration » est présente dans les Tableau 5 et Tableau 6 sont concernées par ce cas de figure.
- 4- **Détection d'une différence significative selon les niveaux de concentration et selon le temps.** L'étude du benzo(k)fluoranthène dans

l'eau de la Neuville en Hez illustre ce point. En effet, l'analyse Kruskal-Wallis, sur ces données toutes conditions confondues, dévoile une différence significative selon les concentrations et le temps. L'analyse Kruskal-Wallis est donc à nouveau appliquée pour les données de chaque niveau de concentration séparément. Dès lors, la représentation par boîtes à moustache informe qu'aucune différence significative selon le temps n'est détectée à basse concentration. Néanmoins, à 50ng/L, la moyenne à J7 est significativement différente des moyennes à J0, J1, J2 et J3. Ce cas de figure n'est observé que pour l'eau de la Neuville en Hez et concerne les substances pour lesquelles l'indication « temps et concentration » apparaît dans le Tableau 5.

La comparaison des résultats de l'étude statistique de l'eau de l'Oise et de l'eau de la Neuville en Hez est synthétisée dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Comparaison des résultats de l'étude statistique des données de l'eau de la Neuville en Hez et de l'eau de l'Oise

Conclusion identique pour les 2 eaux	Conclusions différentes pour les 2 eaux	
Effet significatif « temps »	<b>Neuville en Hez :</b> Effet significatif « temps » ou « concentration » <b>Oise :</b> Aucun effet significatif	<b>Neuville en Hez :</b> Effet significatif « temps et concentration » <b>Oise :</b> Effet significatif « temps »
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Naphtalène</li> <li>- 2-méthyl-naphtalène</li> <li>- Fluorène</li> <li>- Phénanthrène</li> <li>- Anthracène</li> <li>- Benzo(a)anthracène</li> <li>- Benzo(b)fluoranthène</li> <li>- Benzo(a)pyrène</li> <li>- Dibenzo(a,h)anthracène</li> <li>- Benzo(g,h,i)pérylène</li> <li>- Indéno(1,2,3-cd)pyrène</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pyrène</li> <li>- Chrysène</li> <li>- Fluoranthène</li> <li>- Méthyl-2-fluoranthène</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Acénaphène</li> <li>- Benzo(k)fluoranthène</li> </ul>

Seul l'effet significatif « temps » est observé communément dans l'Oise et la Neuville en Hez.

Parmi les substances citées (première colonne du Tableau 7), les conclusions du test de Dunnett aboutissent aux mêmes constats, à savoir temps significativement différents dans les 2 eaux pour l'anthracène (J7) et le benzo(g,h,i)pérylène (J3 et J7). Les tests statistiques attribuent des temps supérieurs dans l'eau de la Neuville en Hez pour le naphtalène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(a)pyrène, le dibenzo(a,h)anthracène et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène. Le cas contraire (temps inférieurs pour l'eau de la Neuville en Hez) est constaté pour le 2-méthyl-naphtalène, le fluorène, le phénanthrène et le benzo(a)anthracène.

Lorsque les conclusions de l'étude statistique sont différentes d'une eau à l'autre, 2 cas de figure se présentent :

- certains HAP présentent un effet « temps » ou « concentration » dans l'eau de la Neuville en Hez mais dans l'eau de l'Oise aucun de ces 2 effets n'est observé ;
- les tests statistiques montrent un effet significatif du temps et de la concentration dans l'eau de la Neuville en Hez mais ne révèlent plus qu'un seul des 2 effets dans l'eau de l'Oise.

### 5.3 PRISE DE DECISION

Le délai maximal admissible avant analyse (DMAA) est défini par l'instabilité maximale admissible (IMA). L'IMA est définie par l'opérateur. Dans cette étude, la tolérance est fixée selon 2 approches :

- **l'incertitude élargie obtenue à J0**. Cette incertitude est calculée en appliquant la formule suivante :

$$incertitude = \pm 2 CV_r(J0)$$

avec  $CV_r(J0)$ , le coefficient de variation de répétabilité à J0

Avec ce critère, c'est la dispersion des données à J0 qui définit l'IMA. Au regard de la répétabilité de la méthode analytique, l'incertitude élargie définit la plus faible dispersion observable des données. Ce critère est dépendant de la méthode analytique mise en œuvre.

- **La valeur opérationnelle** : c'est une valeur arbitraire, fixée à  $\pm 20\%$  de la moyenne à J0 dans le cas de notre étude. Cette valeur peut être revue au cours du temps, d'où l'intérêt de présenter les résultats en parallèle avec le critère de l'incertitude élargie afin de pouvoir les réexploiter plus aisément.

Ces deux approches permettent de fixer des bornes minimales et maximales. Projetées sur la représentation graphique des résultats de l'étude de stabilité, ces bornes définissent un « tunnel de dispersion » encadrant les données obtenues à J0. Ainsi, lorsque la droite de régression représentant l'évolution des données expérimentales d'une substance en fonction du temps « sort » de ce tunnel, le jour à partir duquel elle ne peut plus être considérée comme stable se lit à l'intersection entre le « tunnel » et la droite.

Les Tableau 8 et Tableau 9 synthétisent les résultats issus du traitement graphique de l'étude pour les 2 eaux étudiées. Les graphiques pour chaque substance sont présentés en Annexe 4.

Lorsque l'étude statistique (partie 5.2) des données a signalé une différence significative selon le niveau de concentration pour une substance, celle-ci est traitée graphiquement à partir d'un jeu de données différenciant les niveaux de concentration.

**Tableau 8 : Récapitulatif des conclusions de l'étude de stabilité des 17 HAP de l'eau de la Neuville en Hez selon les hypothèses choisies**

Substances	NEUVILLE EN HEZ					
	Valeur opérationnelle : 20% de la moyenne à J0			Incertitude élargie : 2CVr de J0		
	Toutes conditions	Basse concentration	Haute concentration	Toutes conditions	Basse concentration	Haute concentration
naphtalène	stabilité à J7	-	-	stabilité à J7	-	-
2 méthyl naphtalène	stabilité à J7	-	-	stabilité assurée jusqu'à J3	-	-
acénaphène	-	stabilité à J7	stabilité à J7	-	stabilité à J7	instabilité à J2
fluorène	stabilité à J7	-	-	instabilité à J2	-	-
phénanthrène	stabilité à J7	-	-	instabilité à J3	-	-
anthracène	stabilité à J7	-	-	instabilité à J2	-	-
pyrène	stabilité à J7	-	-	stabilité assurée jusqu'à J3	-	-
benzo(a)anthracène	stabilité à J7	-	-	stabilité assurée jusqu'à J3	-	-
chrysène	stabilité à J7	-	-	stabilité à J7	-	-
benzo(b)fluoranthène	stabilité à J7	-	-	stabilité à J7	-	-
benzo(k)fluoranthène	-	stabilité à J7	stabilité à J7	-	stabilité assurée jusqu'à J3	instabilité à J2
benzo(a)pyrène	stabilité à J7	-	-	stabilité assurée jusqu'à J3	-	-
dibenzo(a,h)anthracène	stabilité assurée jusqu'à J3	-	-	stabilité assurée jusqu'à J3	-	-
benzo(g,h,i)pérylène	stabilité assurée jusqu'à J3	-	-	stabilité assurée jusqu'à J3	-	-
fluoranthène	-	stabilité à J7	stabilité à J7	-	stabilité à J7	instabilité à J2
méthyl 2fluoranthène	stabilité à J7	-	-	stabilité à J7	-	-
indéno(1,2,3,-cd)pyrène	stabilité à J7	-	-	stabilité assurée jusqu'à J3	-	-

Tableau 9 : Récapitulatif des conclusions de l'étude de stabilité des 17 HAP de l'eau de l'Oise selon les hypothèses choisies

Substances	OISE					
	Valeur opérationnelle : 20% de la moyenne à J0			Incertitude élargie : 2CVr de J0		
	Toutes conditions	Basse concentration	Haute concentration	Toutes conditions	Basse concentration	Haute concentration
naphtalène	stabilité assurée jusqu'à J3	-	-	stabilité à J7	-	-
2 méthyl naphtalène	stabilité à J7	-	-	stabilité à J7	-	-
acénaphène	-	stabilité à J7	stabilité à J7	-	stabilité à J7	stabilité à J7
fluorène	stabilité à J7	-	-	stabilité à J7	-	-
phénanthrène	stabilité à J7	-	-	stabilité assurée jusqu'à J3	-	-
anthracène	stabilité à J7	-	-	stabilité assurée jusqu'à J3	-	-
pyrène	stabilité à J7	-	-	stabilité à J7	-	-
benzo(a)anthracène	stabilité à J7	-	-	stabilité assurée jusqu'à J3	-	-
chrysène	stabilité à J7	-	-	stabilité à J7	-	-
benzo(b)fluoranthène	stabilité assurée jusqu'à J3	-	-	instabilité à J1	-	-
benzo(k)fluoranthène	stabilité assurée jusqu'à J3	-	-	instabilité à J1	-	-
benzo(a)pyrène	stabilité assurée jusqu'à J3	-	-	instabilité à J1	-	-
dibenzo(a,h)anthracène	stabilité assurée jusqu'à J3	-	-	instabilité à J2	-	-
benzo(g,h,i)pérylène	stabilité à J7	-	-	instabilité à J2	-	-
fluoranthène	stabilité à J7	-	-	stabilité à J7	-	-
méthyl 2fluoranthène	stabilité à J7	-	-	stabilité à J7	-	-
indéno(1,2,3,-cd)pyrène	instabilité à J2	-	-	instabilité à J1	-	-

Les résultats de l'eau de la Neuville en Hez (Tableau 8) révèlent que toutes les substances traitées par l'approche « valeur opérationnelle » sont au minimum stables jusqu'à J3 peu importe le niveau de concentration en HAP.

L'incertitude élargie à J0 montre que la stabilité est au moins assurée jusqu'à J3 pour 11 substances (toutes concentrations confondues). Parmi les 6 autres HAP étudiés, 3 sont stables au minimum jusqu'à 72h à basse concentration (10ng/L) tandis qu'à haute concentration ils semblent instables dès J2. Le fluorène, le phénanthrène et l'anthracène sont instables à J3 voire dès J2 toutes concentrations confondues selon cette même approche.

Il apparaît donc que pour les 17 HAP traités avec ces 2 approches, on observe la même conclusion concernant la stabilité de 6 substances : le naphthalène, le chrysène, le benzo(b)fluoranthène, le dibenzo(a,h)anthracène, le benzo(g,h,i)pérylène et le méthyl-2-fluoranthène. Pour les 11 autres substances, l'approche opérationnelle annonce une stabilité supérieure à celle donnée par l'approche de l'incertitude élargie. Par exemple, l'application de la valeur arbitraire de 20% signale une stabilité jusqu'à J7 pour le fluorène, le phénanthrène, et l'anthracène tandis que l'incertitude élargie indique une instabilité dès J2 ou J3 (pour le phénanthrène). Il semble alors que l'approche opérationnelle soit moins restrictive que l'approche de l'incertitude élargie.

En prenant en compte les 2 approches, la stabilité des substances est au moins assurée jusqu'à J3 et aux 2 niveaux de concentrations pour la plupart des HAP hormis pour le fluorène, le phénanthrène, l'anthracène, l'acénaphthène à 50ng/L, le benzo(k)fluoranthène à 50ng/L et le fluoranthène à 50ng/L (paramètres instables après J3 selon l'approche « incertitude élargie »).

Concernant l'eau de l'Oise (Tableau 9), l'approche de la valeur opérationnelle établit une stabilité au moins jusqu'à J3 pour 16 substances. Seul l'indéno(1,2,3-cd)pyrène est annoncé instable dès J2.

L'approche de l'incertitude élargie indique que 11 HAP sont stables au moins jusqu'à 3 jours pour tous les niveaux de concentration. Les 6 autres substances de l'étude se révèlent instables dès J1 voire J2 selon cette approche.

En combinant les conclusions issues des 2 approches, les mêmes constats sur la stabilité sont observés pour 7 substances : le 2-méthyl-naphthalène, l'acénaphthène, le fluorène, le pyrène, le chrysène, le fluoranthène et le méthyl-2-fluoranthène. Il apparaît que l'approche opérationnelle annonce une stabilité plus longue que l'approche de l'incertitude élargie pour 9 HAP tandis que le constat inverse n'est observé que pour une substance : le naphthalène. En effet, l'exemple du phénanthrène ou encore celui de l'anthracène montre qu'en considérant l'outil opérationnel, la substance est stable jusqu'à J7 tandis que l'incertitude élargie assure une stabilité que jusqu'à J3.

Pour d'autres substances, comme par exemple, le benzo(b)fluoranthène ou encore le benzo(g,h,i)pérylène, les conclusions des 2 approches sont très différentes voire contradictoires. En effet, l'outil opérationnel démontre une stabilité jusqu'à J7 pour le benzo(g,h,i)pérylène tandis que l'interprétation de la projection de l'incertitude élargie annonce une instabilité de la substance dès J2.

De manière générale, les bornes définies par l'approche « incertitude élargie » sont plus étroites que celles issues de l'approche « valeur opérationnelle ». En effet, l'incertitude élargie à J0 est inférieure à 20% pour toutes les substances et dans les 2 eaux sauf pour le naphthalène et le 2-méthyl-naphthalène dans l'eau de

l'Oise. L'approche de l'incertitude élargie est donc plus restrictive que l'approche « valeur opérationnelle » pour la majorité des substances de notre étude.

D'un point de vue opérationnel DOM, les échantillons sont transportés vers la métropole pour un délai de mise en analyse allant de 2 jours à 3 jours. Cette étude met en évidence que les substances stables, c'est-à-dire qui pourraient être transportées jusqu'en métropole à  $5\pm 3^{\circ}\text{C}$ , selon les 2 approches graphiques dans les 2 matrices et aux 2 niveaux de concentration jusqu'à 3 jours sont :

- le naphthalène ;
- le 2-méthyl-naphthalène ;
- le pyrène ;
- le benzo(a)anthracène ;
- le chrysène ;
- le méthyl-2-fluoranthène.

## **6. CONCLUSION**

Le protocole de l'étude de stabilité s'est appuyé sur le guide méthodologique d'AQUAREF présentant les lignes directrices pour la conduite et la validation d'études de stabilité des paramètres physico-chimiques dans le domaine de l'eau [4]. Ainsi, l'étude de stabilité de 17 HAP s'est effectuée sur 2 matrices d'eau de surface (l'eau de l'Oise et l'eau de la Neuville en Hez) et à 2 niveaux de concentrations choisis comme étant représentatifs des concentrations observées dans les eaux de surface au niveau national (10ng/L et 50ng/L). Les pas de temps sélectionnés ont été J0, J1, J2, J3 et J7.

Ces 2 eaux sont faiblement chargées en MES (plage de concentrations en MES oscillant entre inférieur à la LQ et 8 mg/L). Il faut souligner la difficulté à trouver une eau de surface plus chargées en MES au moment où l'étude s'est déroulée.

Afin de simuler en laboratoire les conditions de transport des échantillons, ces eaux ont été stockées à  $5\pm 3^{\circ}\text{C}$  (selon les recommandations ISO 5667-3 [5]) avant l'extraction des HAP réalisée à différents pas de temps selon la norme NF EN ISO 17993 [6].

Les données ainsi obtenues ont été traitées statistiquement par matrice et substance par substance. Cette exploitation donne lieu à un premier aperçu de la stabilité des HAP selon la matrice, le pas de temps et le niveau de concentration. En effet, elle permet de déterminer s'il existe des différences significatives selon les pas de temps et/ou les niveaux de concentration dans les jeux de données obtenues.

La seconde exploitation consiste à déterminer l'instabilité maximale admissible afin de prendre une décision quant à la stabilité de la substance considérée. Les conclusions tirées de l'étude, pour les 2 matrices et les 2 niveaux de concentration confondus, sont synthétisées dans le Tableau 10. Lorsque la conclusion sur la stabilité est différente selon la matrice étudiée, c'est le constat le plus pénalisant qui a été pris en compte. Deux pas de temps ont été retenus dans ces tableaux, le pas de temps J3 correspondant au temps de transport des échantillons des DOM vers la Métropole et le pas de temps J7 correspondant au dernier pas de temps de l'étude de stabilité menée.

**Tableau 10 : Synthèse des conclusions sur la stabilité des HAP selon l'approche "Valeur opérationnelle" et l'approche "Incertitude élargie", toutes matrices et toutes concentrations confondues**

Substances	Approche " Valeur Opérationnelle" : 20% de la Moyenne			Approche "Incertitude Elargie" : 2CVr(J0)			Transportable en métropole (J3) pour les 2 approches?
	Stable à J3	Stable à J7	Transportable en métropole (J3)?	Stable à J3	Stable à J7	Transportable en métropole (J3)?	
Naphtalène	Oui	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
2-Méthyl-naphtalène	Oui	Oui	Oui	Oui	Non	Oui	Oui
Acénaphtène	Oui	Oui	Oui	Oui si concentration à 10ng/L Non si concentration à 50ng/L	Oui si concentration à 10ng/L Non si concentration à 50ng/L	Oui si concentration à 10ng/L Non si concentration à 50ng/L	Non
Fluorène	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Non	Non
Phénanthrène	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Non	Non
Anthracène	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Non	Non
Pyrène	Oui	Oui	Oui	Oui	Non	Oui	Oui
Benzo(a)anthracène	Oui	Oui	Oui	Oui	Non	Oui	Oui
Chrysène	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Benzo(b)fluoranthène	Oui	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
Benzo(k)fluoranthène	Oui	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
Benzo(a)pyrène	Oui	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
Dibenzo(a,h)anthracène	Oui	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
Benzo(g,h,i)pérylène	Oui	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
Fluoranthène	Oui	Oui	Oui	Oui si concentration à 10ng/L Non si concentration à 50ng/L	Oui si concentration à 10ng/L Non si concentration à 50ng/L	Oui si concentration à 10ng/L Non si concentration à 50ng/L	Non
Méthyl-2-fluoranthène	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Indéno(1,2,3,-cd)pyrène	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non

De manière générale, les 2 approches montrent une **stabilité assurée jusqu'à 3 jours** après échantillonnage et aux deux niveaux de concentration pour 6 HAP (indiqués en vert dans le Tableau 10) : le **naphtalène**, le **2-méthyl-naphtalène**, le **pyrène**, le **benzo(a)anthracène**, le **chrysène** et le **méthyl-2-fluoranthène**.

Dans le cadre des programmes de surveillance, il est proposé de se baser sur le DMMA avec l'IMA correspondant à la valeur opérationnelle (20%) toutes matrices confondues. Ce choix a été effectué au regard de la faible incertitude ( $2CV_r$ ) observée pour certaines substances à J0, conduisant dans le cadre de cette approche à une instabilité non justifiée. En effet, l'acénaphène, le fluorène, le phénanthrène, l'anthracène, le pyrène, le benzo(a)anthracène et le fluoranthène ont une incertitude ( $2CV_r$ ) à J0 inférieure à 5% dans l'eau de la Neuville en Hez aboutissant à une conclusion trop restrictive sur leur stabilité. Cette approche « valeur opérationnelle » met en évidence que toutes les substances HAP étudiées sont stables (Tableau 11) jusqu'à 3 jours hormis l'indéno(1,2,3-cd)pyrène). Ce constat signifie que, dans les conditions de l'étude (matrices, méthode analytique, etc), 16 HAP sur 17 semblent être transportables en métropole en vue d'y être analysés.

Tableau 11 : Délais maximaux avant mise en analyse (en jours) des 17 HAP de l'étude de stabilité

Substances	Délai Maximal avant Mise en Analyse (DMMA)
Naphtalène	3 jours
2-Méthyl-naphtalène	7 jours
Acénaphène	7 jours
Fluorène	7 jours
Phénanthrène	7 jours
Anthracène	7 jours
Pyrène	7 jours
Benzo(a)anthracène	7 jours
Chrysène	7 jours
Benzo(b)fluoranthène	3 jours
Benzo(k)fluoranthène	3 jours
Benzo(a)pyrène	3 jours
Dibenzo(a,h)anthracène	3 jours
Benzo(g,h,i)pérylène	3 jours
Fluoranthène	7 jours
Méthyl-2-fluoranthène	7 jours
Indéno(1,2,3,-cd)pyrène	1 jour

Néanmoins, ces résultats ne peuvent pas être généralisables à l'ensemble des eaux de surface car seulement 2 niveaux de concentration ont été testés. De plus, les 2 matrices étudiées ont des caractéristiques physico-chimiques peu différentes. Il serait alors intéressant de compléter cette étude en étudiant le comportement des HAP sur d'autres matrices d'eau de surface et à différentes concentrations afin de vérifier les DMMA cités ci-dessus.

## **7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

[1] Moreau P. (2016) - Délais de mise en analyse de paramètres surveillés dans les eaux naturelles continentales : synthèse documentaire et premières recommandations opérationnelles. Rapport final. BRGM/RP-65507-FR

[2] Moreau P., Yari A., Ghestem J-P. (2016) - Etude de stabilité de 46 pesticides dans des échantillons d'eau de surface. Rapport final. BRGM/RP-65034-FR, 93 p., 2 fig., 7 tabl., 1 ann.

[3] Moreau P. - Etude de la stabilité dans des eaux de surface de 11 substances pertinentes à surveiller - Rapport AQUAREF 2016 - BRGM/RP- 66632 -FR

[4] Lardy-Fontan S., Lalere B. - Lignes directrices pour la conduite et la validation d'études de stabilité des paramètres physico-chimiques dans le domaine de l'eau - Rapport AQUAREF 2016

[5] NF EN ISO 5667-3 (Mai 2013) - Qualité de l'eau - Echantillonnage - Partie 3 : Conservation et manipulation des échantillons d'eau.

[6] NF EN ISO 17993 (Juillet 2004) - Qualité de l'eau - Dosage de 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau par HPLC avec détection par fluorescence après extraction liquide/liquide. AFNOR Ed Paris, 21 pages.

## **ANNEXE 1**

---

Répétabilité de la méthode analytique pour l'analyse de 17  
HAP dans l'eau

Dans le cadre de l'étude, l'incertitude analytique correspond à la répétabilité de la méthode d'analyse mise en place. Ces données sont issues de l'étude de validation initiale de la méthode analytique utilisée dans le cadre de ces essais. Cette méthode analytique met en application la norme ISO 17993. L'incertitude analytique des 17 HAP est exprimée en % à k=1, pour les 2 niveaux de concentration de l'étude.

Substances	Incetitude (%) à 10ng/L	Incetitude (%) à 50ng/L
Naphtalène	12	11
2-Méthyl-naphtalène	12	12
Acénaphtène	6,5	4,5
Fluorène	9,5	9,5
Phénanthrène	8,5	5,5
Anthracène	4	4
Pyrène	6	6
Benzo(a)anthracène	6	5,5
Chrysène	5	5
Benzo(b)fluoranthène	6	6
Benzo(k)fluoranthène	4	4
Benzo(a)pyrène	7,5	5,5
Dibenzo(a,h)anthracène	7,5	7
Benzo(g,h,i)pérylène	7	7
Fluoranthène	5,5	5,5
Méthyl-2-fluoranthène	5,5	5,5
Indéno(1,2,3,-cd)pyrène	8,5	7

## **ANNEXE 2**

---

Concentrations théoriques et concentrations moyennes à J0  
dans les eaux de la Neuville en Hez et de l'Oise

### Eau de la Neuville en Hez

Eau de la Neuville en Hez			Dopage à 10 ng/L		Dopage à 50 ng/L	
Substances	LQ	Concentrations eau non dopée (ng/L)	Concentrations théoriques (ng/L)	Concentrations moyennes à J0 (ng/L)	Concentrations théoriques (ng/L)	Concentrations moyennes à J0 (ng/L)
naphtalène	1,0	5,5	15,5	10,6	55,5	41,9
2 méthyl naphtalène	2,0	11	21	16,2	61	65,1
acénaphtène	1,0	< LQ	10,5	9,1	50,5	45,6
fluorène	1,0	1,9	11,9	9,9	51,9	48,1
phénanthrène	1,0	3,6	13,6	12,5	53,6	53,0
anthracène	1,0	< LQ	10,5	9,0	50,5	47,5
pyrène	1,0	< LQ	10,5	9,8	50,5	47,9
benzo(a)anthracène	1,0	< LQ	10,5	9,7	50,5	47,1
chrysène	1,0	< LQ	10,5	10,3	50,5	47,7
benzo(b)fluoranthène	1,0	< LQ	10,5	9,8	50,5	45,9
benzo(k)fluoranthène	1,0	< LQ	10,5	9,7	50,5	44,3
benzo(a)pyrène	1,0	< LQ	10,5	9,2	50,5	43,8
dibenzo(a,h)anthracène	1,0	< LQ	10,5	8,4	50,5	39,8
benzo(g,h,i)pérylène	1,0	< LQ	10,5	8,7	50,5	39,7
fluoranthène	1,0	< LQ	10,5	9,6	50,5	48,5
méthyl 2fluoranthène	1,0	< LQ	10,5	10,0	50,5	47,9
indéno(1,2,3,-cd)pyrène	1,0	< LQ	10,5	8,4	50,5	39,3

### Eau de l'Oise

Eau de l'Oise			Dopage à 10 ng/L		Dopage à 50 ng/L	
Substances	LQ	Concentrations eau non dopée (ng/L)	Concentrations théoriques (ng/L)	Concentrations moyennes à J0 (ng/L)	Concentrations théoriques (ng/L)	Concentrations moyennes à J0 (ng/L)
naphtalène	2,0	< LQ	11	10,7	51	52,4
2 méthyl naphtalène	1,0	< LQ	10,5	9,1	50,5	51,1
acénaphtène	1,0	< LQ	10,5	10,2	50,5	52,4
fluorène	1,0	< LQ	10,5	10,1	50,5	52,1
phénanthrène	1,0	< LQ	10,5	10,3	50,5	52,6
anthracène	1,0	< LQ	10,5	9,9	50,5	51,7
pyrène	2,0	< LQ	11	10,3	51	51,8
benzo(a)anthracène	1,0	< LQ	10,5	9,8	50,5	51,7
chrysène	1,0	< LQ	10,5	10,4	50,5	51,6
benzo(b)fluoranthène	1,0	< LQ	10,5	8,9	50,5	48,4
benzo(k)fluoranthène	1,0	< LQ	10,5	8,1	50,5	45,4
benzo(a)pyrène	1,0	< LQ	10,5	8,8	50,5	47,1
dibenzo(a,h)anthracène	1,0	< LQ	10,5	7,6	50,5	44,5
benzo(g,h,i)pérylène	1,0	< LQ	10,5	8,5	50,5	46,9
fluoranthène	2,0	< LQ	11	10,5	51	52,0
méthyl 2fluoranthène	1,0	< LQ	10,5	9,6	50,5	51,6
indéno(1,2,3,-cd)pyrène	1,0	< LQ	10,5	6,4	50,5	38,0

Lorsque la concentration de la substance dans l'eau non dopée est inférieure à la LQ, il est considéré que sa concentration équivaut à LQ/2 pour le calcul des concentrations théoriques des eaux dopées.

## **ANNEXE 3**

---

Incertitudes utilisées pour le calcul des concentrations théoriques en HAP dans les eaux de la Neuville en Hez et de l'Oise

Les incertitudes renseignées dans les 2 tableaux suivants sont exprimées en ng/L.

Eau de la Neuville en Hez						
Substances	Dopage à 10 ng/L			Dopage à 50ng/L		
	U dopage	U méthode analytique	U théorique	U dopage	U méthode analytique	U théorique
naphtalène	1,31	0,69	1,48	5,35	0,69	5,39
2 méthyl naphtalène		1,32	1,86		1,32	5,51
acénaphène		0,29	1,34		0,29	5,36
fluorène		0,18	1,32		0,18	5,35
phénanthrène		0,38	1,36		0,38	5,36
anthracène		0,29	1,34		0,29	5,36
pyrène		0,29	1,34		0,29	5,36
benzo(a)anthracène		0,29	1,34		0,29	5,36
chrysène		0,29	1,34		0,29	5,36
benzo(b)fluoranthène		0,29	1,34		0,29	5,36
benzo(k)fluoranthène		0,29	1,34		0,29	5,36
benzo(a)pyrène		0,29	1,34		0,29	5,36
dibenzo(a,h)anthracène		0,29	1,34		0,29	5,36
benzo(g,h,i)pérylène		0,29	1,34		0,29	5,36
fluoranthène		0,29	1,34		0,29	5,36
méthyl 2fluoranthène		0,29	1,34		0,29	5,36
indéno(1,2,3,-cd)pyrène		0,29	1,34		0,29	5,36

Eau de l'Oise						
Substances	Dopage à 10 ng/L			Dopage à 50ng/L		
	U dopage	U méthode analytique	U théorique	U dopage	U méthode analytique	U théorique
naphtalène	1,31	0,58	1,43	5,35	0,58	5,38
2 méthyl naphtalène		0,29	1,34		0,29	5,36
acénaphène		0,29	1,34		0,29	5,36
fluorène		0,29	1,34		0,29	5,36
phénanthrène		0,29	1,34		0,29	5,36
anthracène		0,29	1,34		0,29	5,36
pyrène		0,58	1,43		0,58	5,38
benzo(a)anthracène		0,29	1,34		0,29	5,36
chrysène		0,29	1,34		0,29	5,36
benzo(b)fluoranthène		0,29	1,34		0,29	5,36
benzo(k)fluoranthène		0,29	1,34		0,29	5,36
benzo(a)pyrène		0,29	1,34		0,29	5,36
dibenzo(a,h)anthracène		0,29	1,34		0,29	5,36
benzo(g,h,i)pérylène		0,29	1,34		0,29	5,36
fluoranthène		0,58	1,43		0,58	5,38
méthyl 2fluoranthène		0,29	1,34		0,29	5,36
indéno(1,2,3,-cd)pyrène		0,29	1,34		0,29	5,36

## **ANNEXE 4**

---

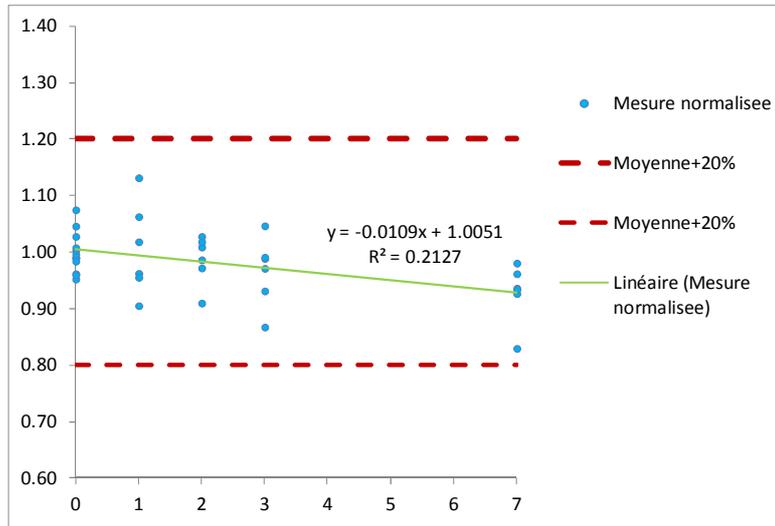
Représentation graphique des données de l'étude de stabilité

## Matrice « Eau de la Neuville en Hez »

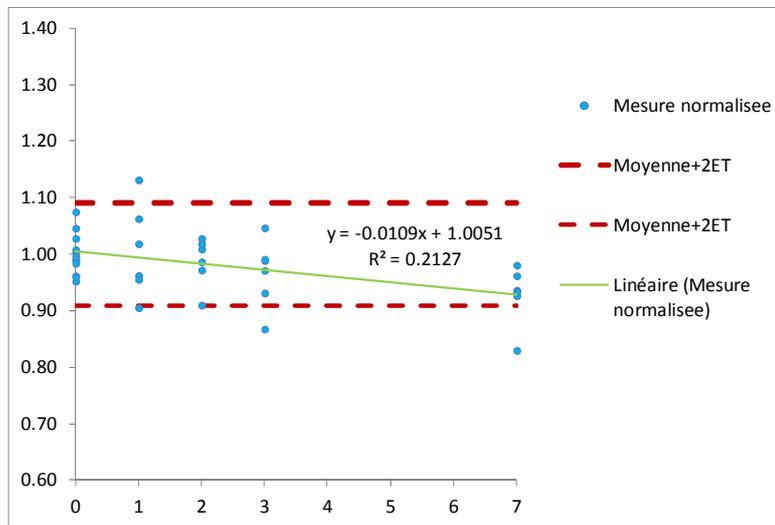
Les bornes définies par la valeur opérationnelle correspondent à la moyenne à  $J0 \pm 20\%$ .  
Les bornes définies par l'incertitude élargie correspondent à la moyenne à  $J0 \pm 2CV_r(J0)$ . Sur les représentations graphique, « 2ET » correspond à  $2CV_r(J0)$ .

### - Naphtalène

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

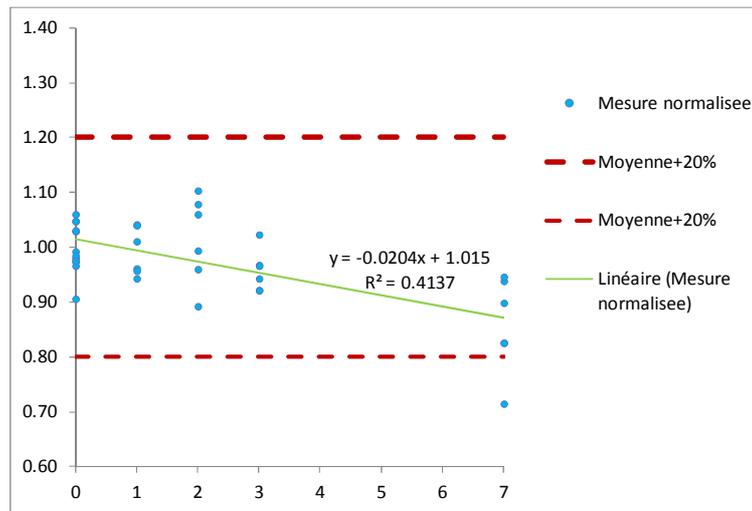


Toutes conditions, incertitude élargie :

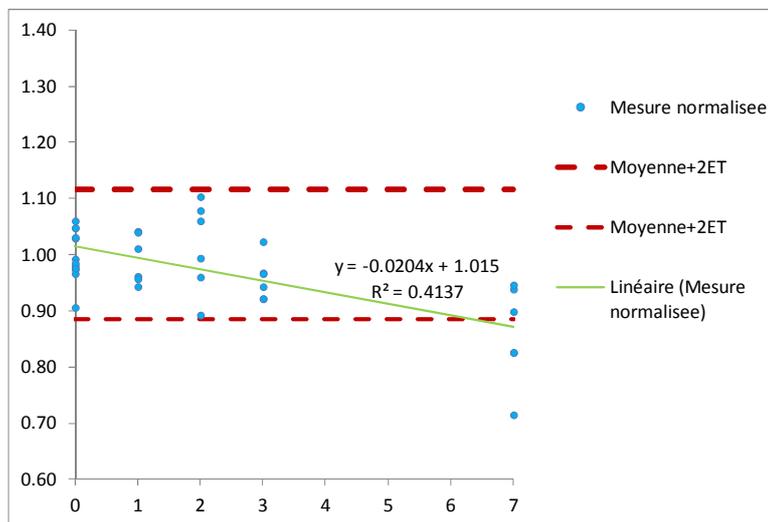


- 2-méthyl-naphtalène

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

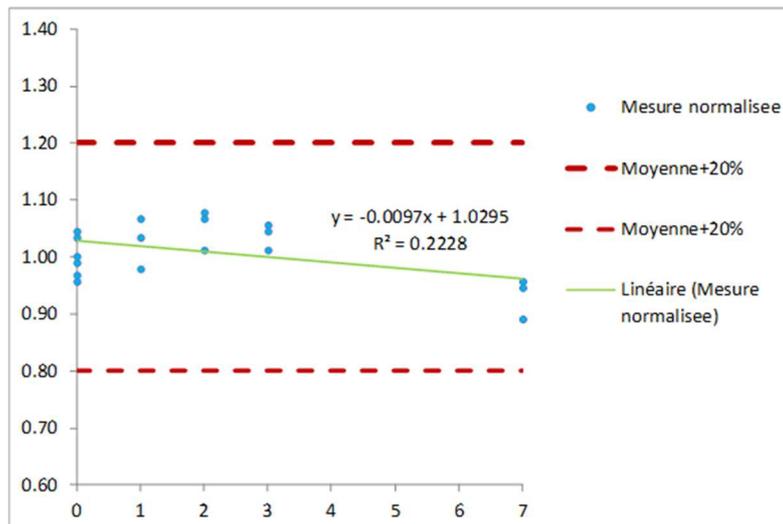


Toutes conditions, incertitude élargie :

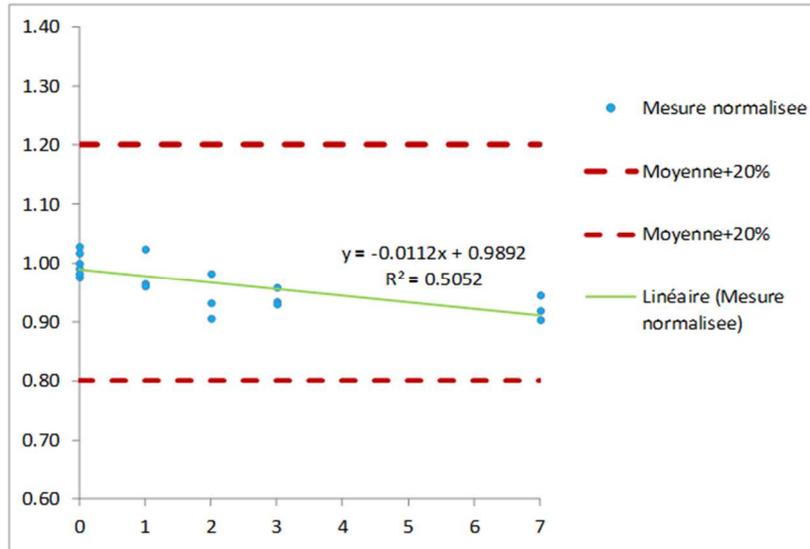


- Acénaphène

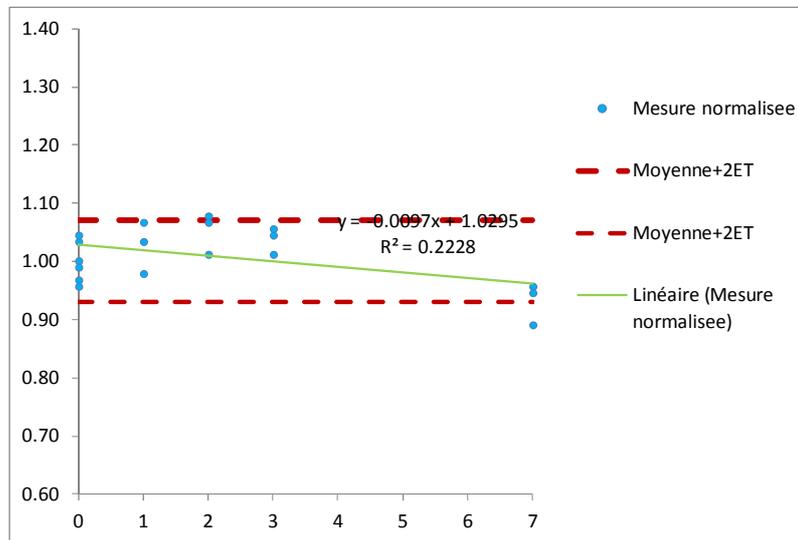
Base concentration, valeur opérationnelle :



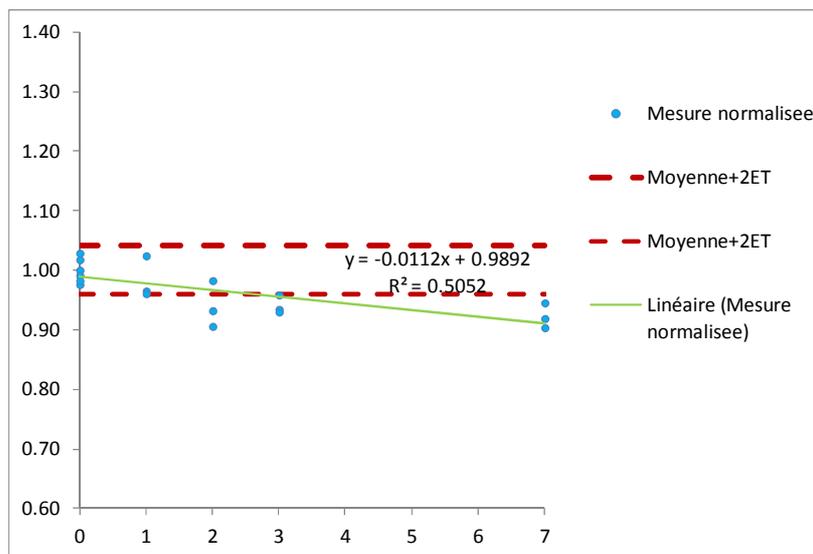
Haute concentration, valeur opérationnelle :



Basse concentration, incertitude élargie :

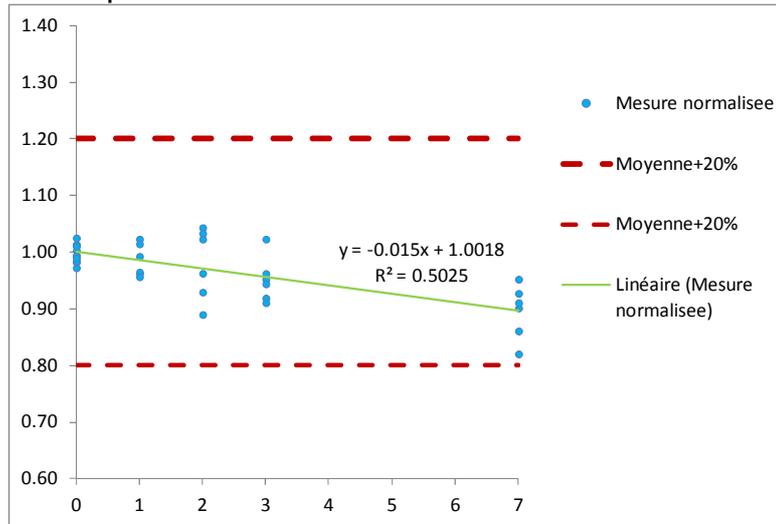


Haute concentration, incertitude élargie :

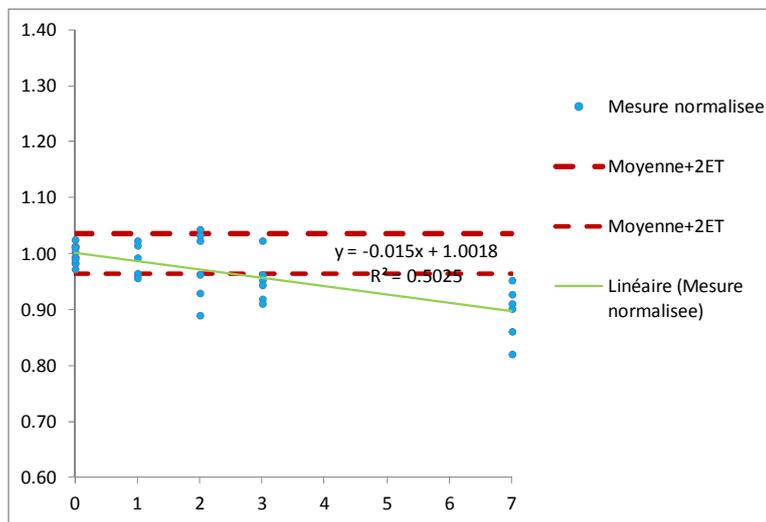


- **Fluorène**

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

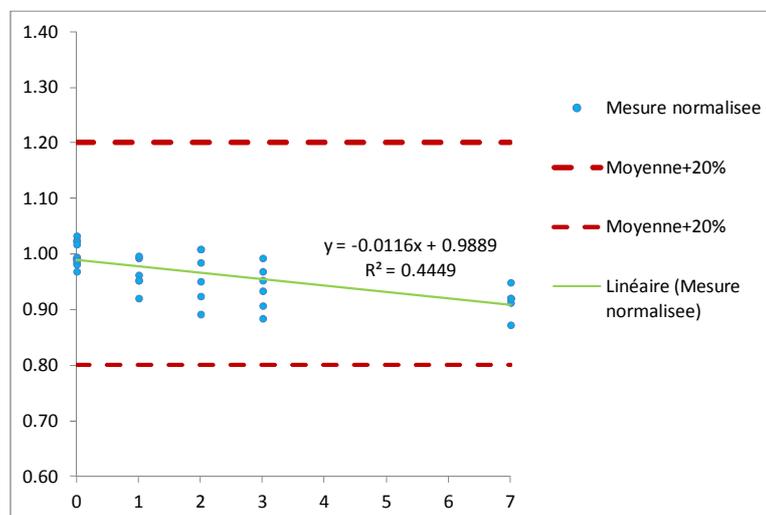


Toutes conditions, incertitude élargie :

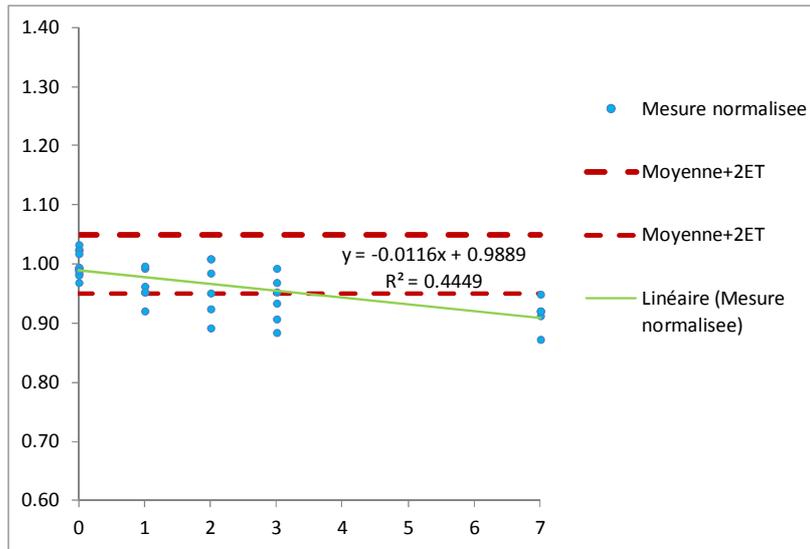


- **Phénanthrène**

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

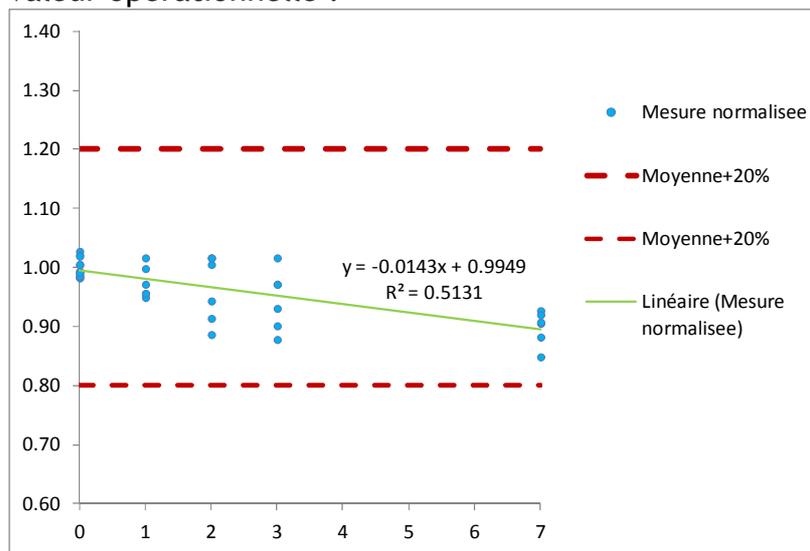


Toutes conditions, incertitude élargie :

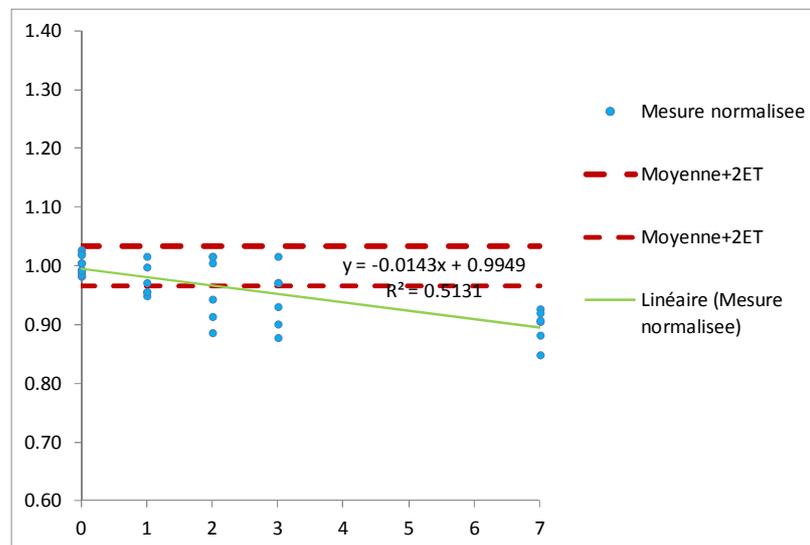


- **Anthracène**

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

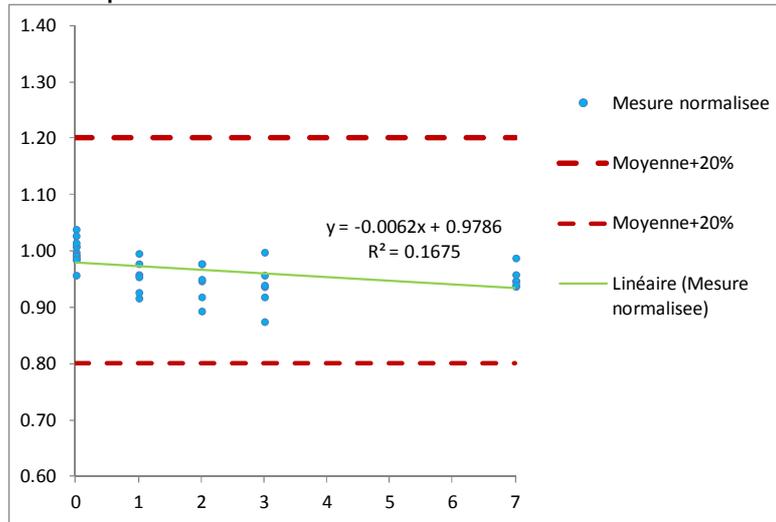


Toutes conditions, incertitude élargie :

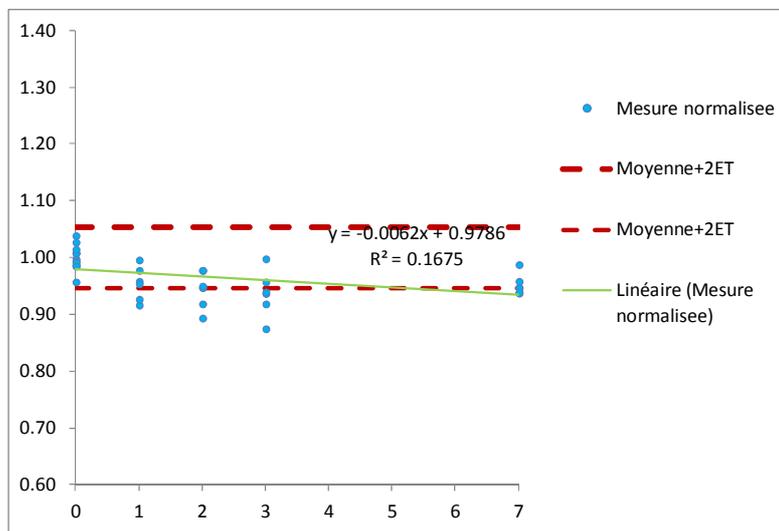


- **Pyrène**

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

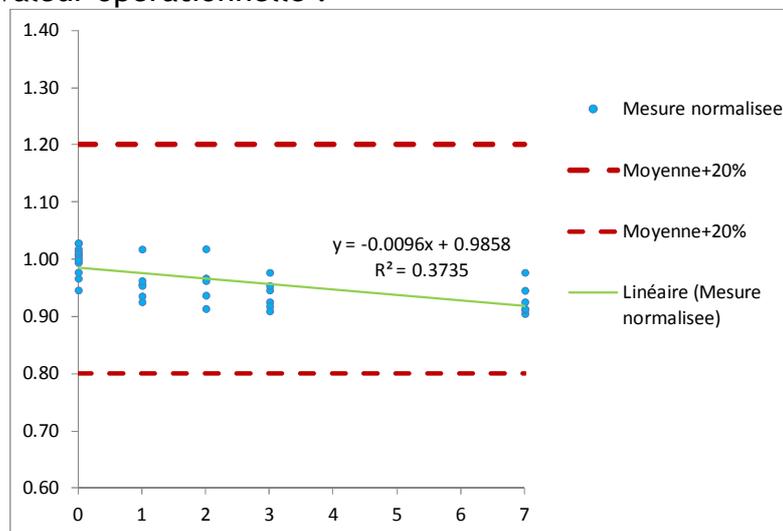


Toutes conditions, incertitude élargie :

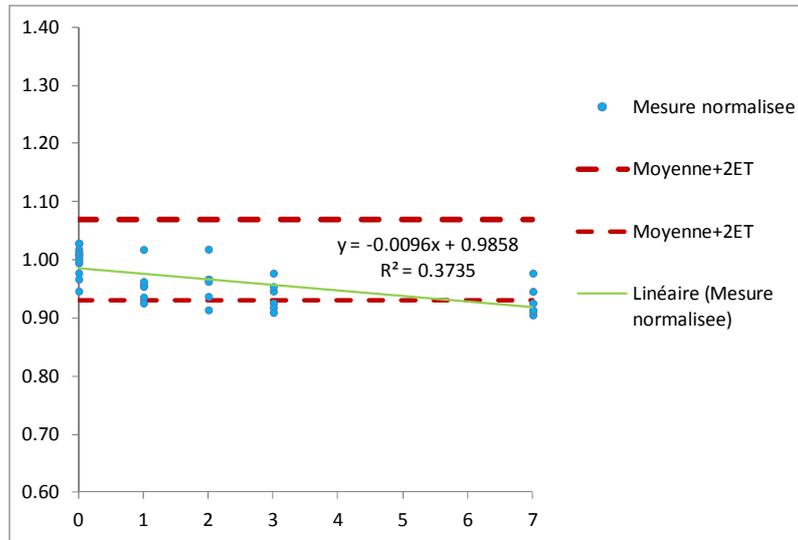


- **Benzo(a)anthracène**

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

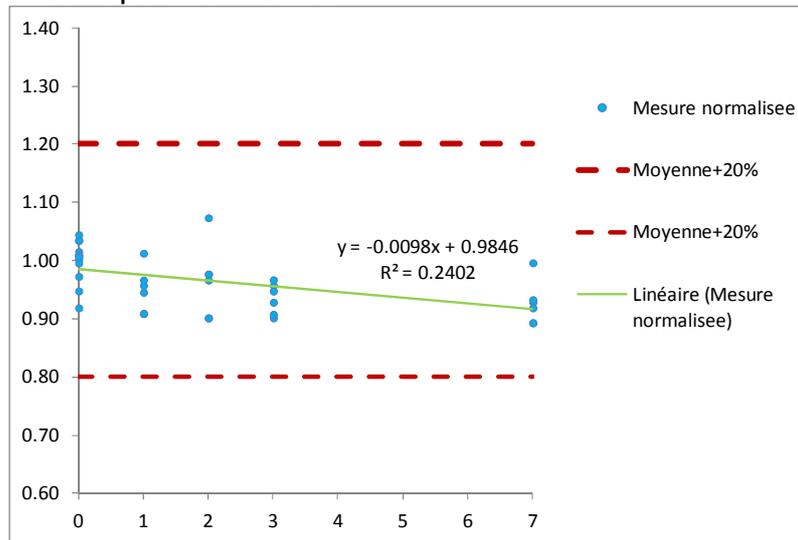


Toutes conditions, incertitude élargie :

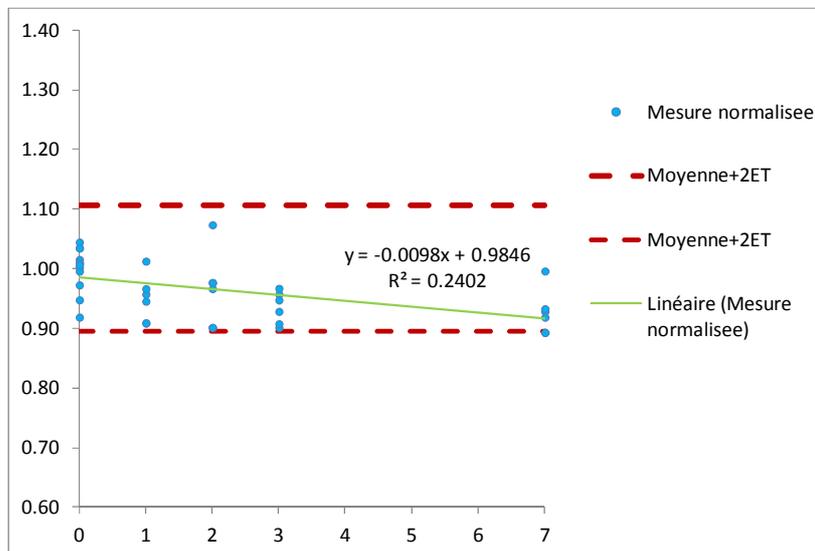


- Chrysène

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

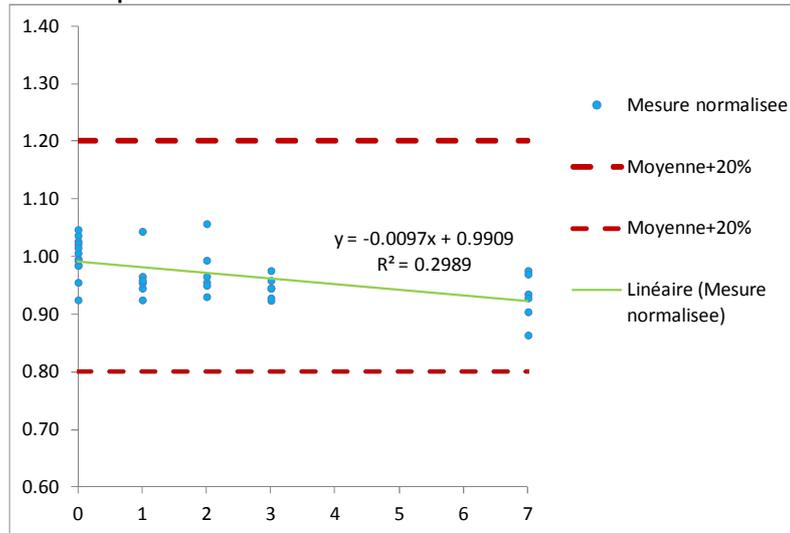


Toutes conditions, incertitude élargie :

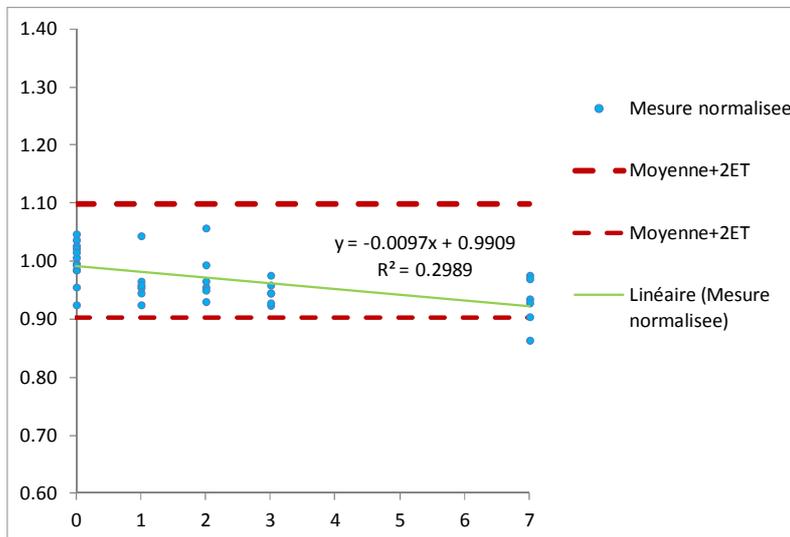


- **Benzo(b)fluoranthène**

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

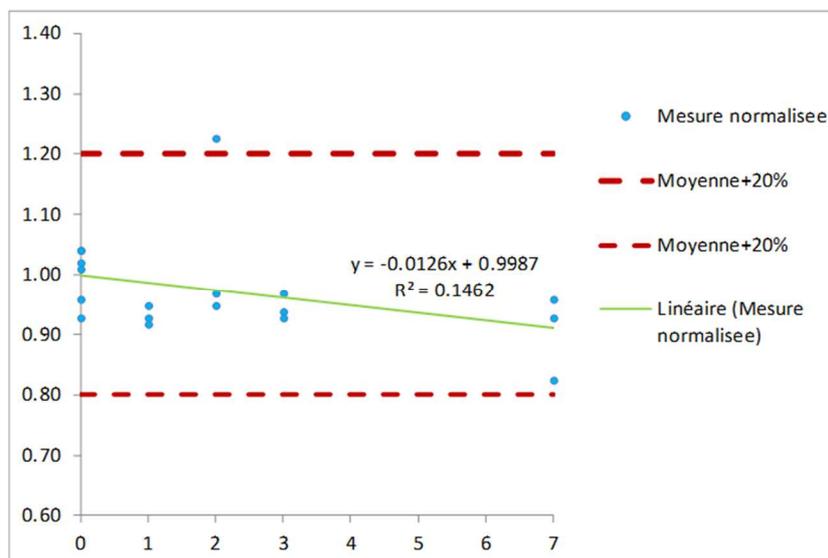


Toutes conditions, incertitude élargie :

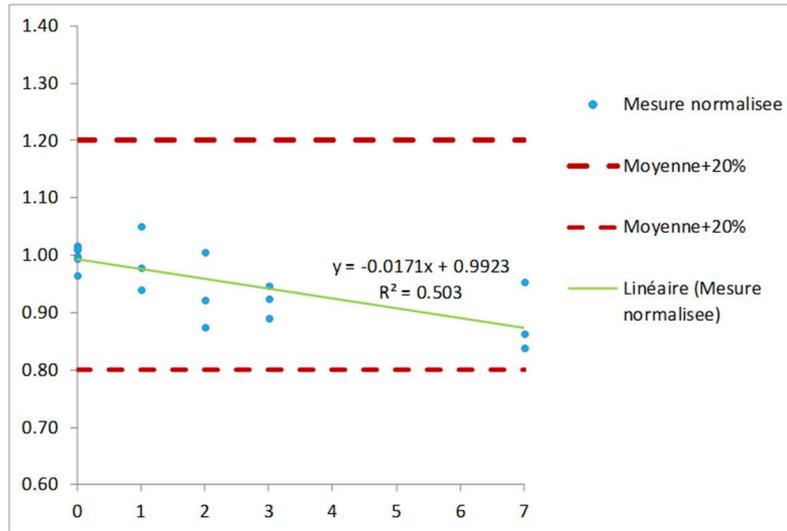


- **Benzo(k)fluoranthène**

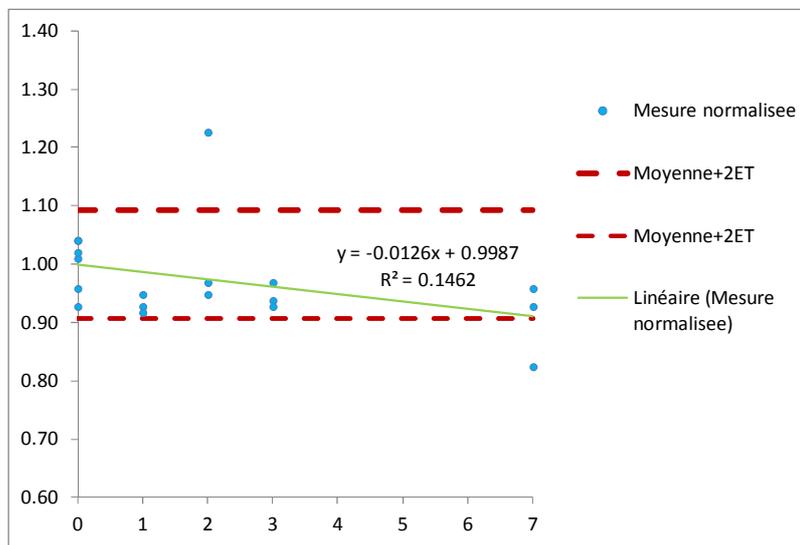
Basse concentration, valeur opérationnelle :



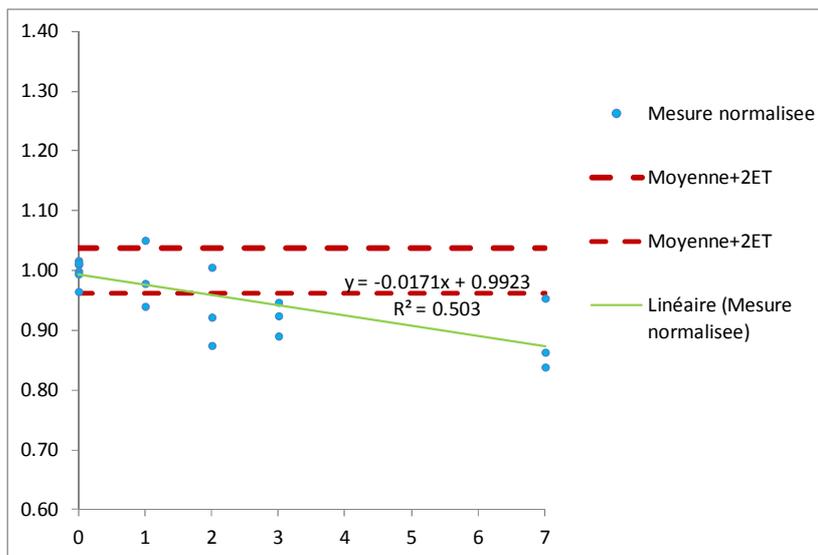
Haute concentration, valeur opérationnelle :



Basse concentration, incertitude élargie :

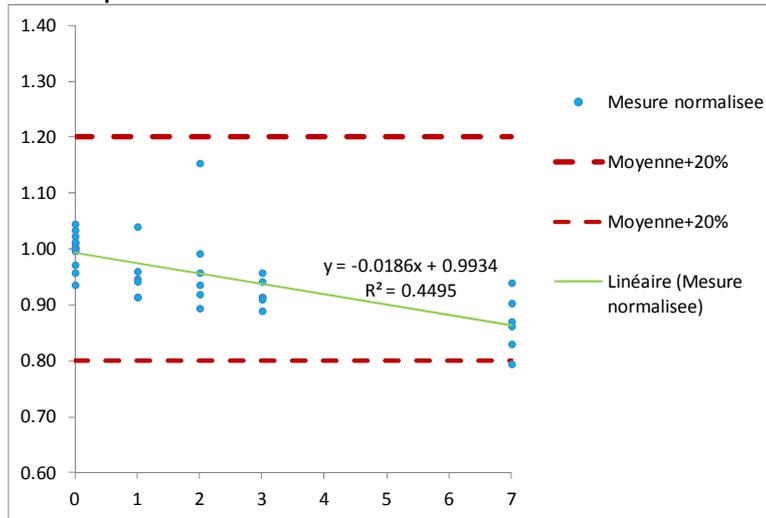


Haute concentration, incertitude élargie :

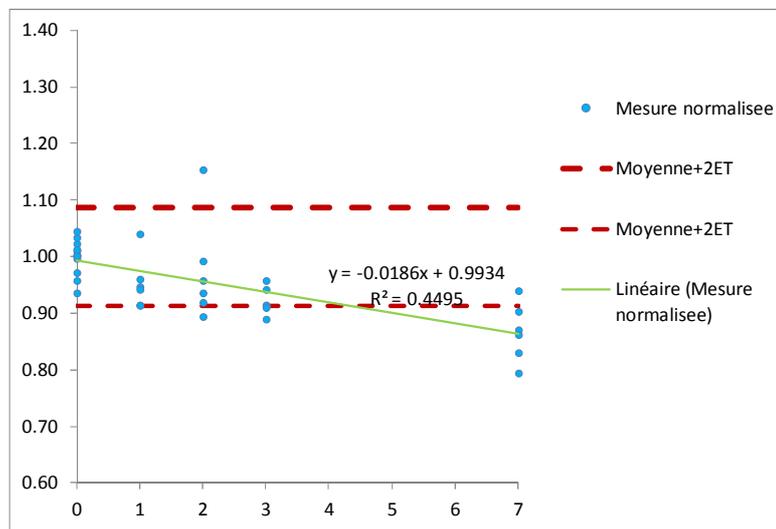


- **Benzo(a)pyrène**

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

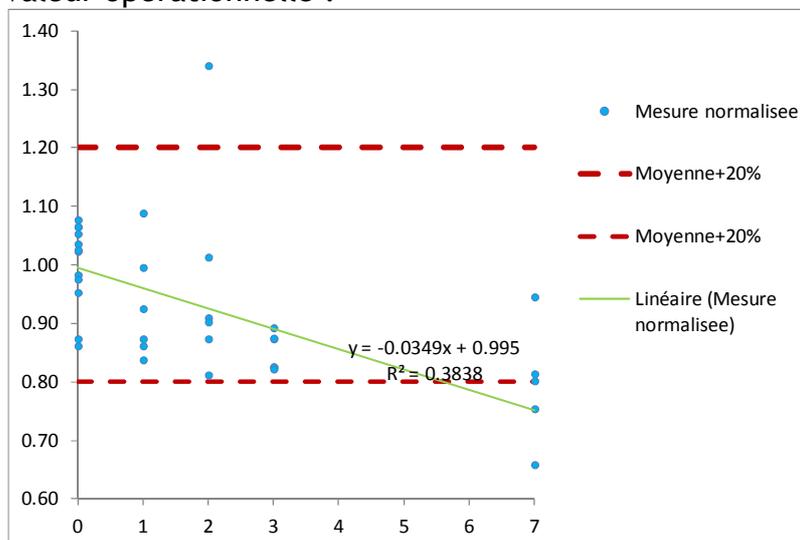


Toutes conditions, incertitude élargie :

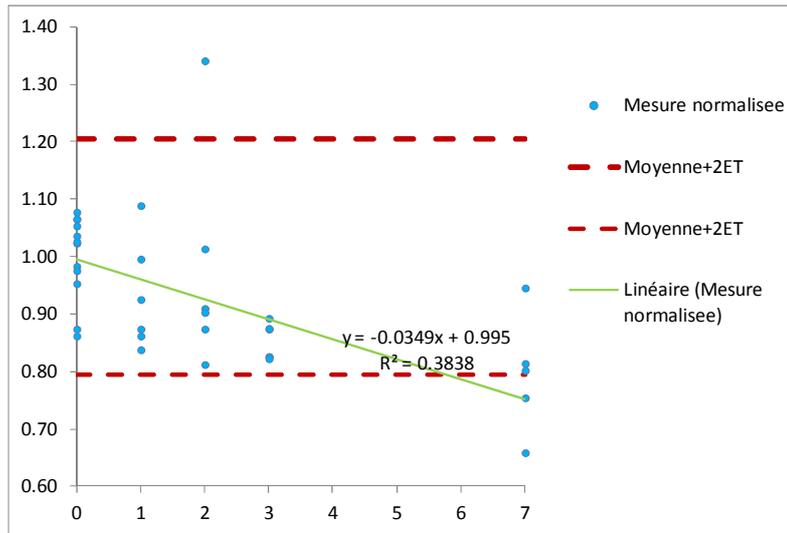


- **Dibenzo(a,h)anthracène**

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

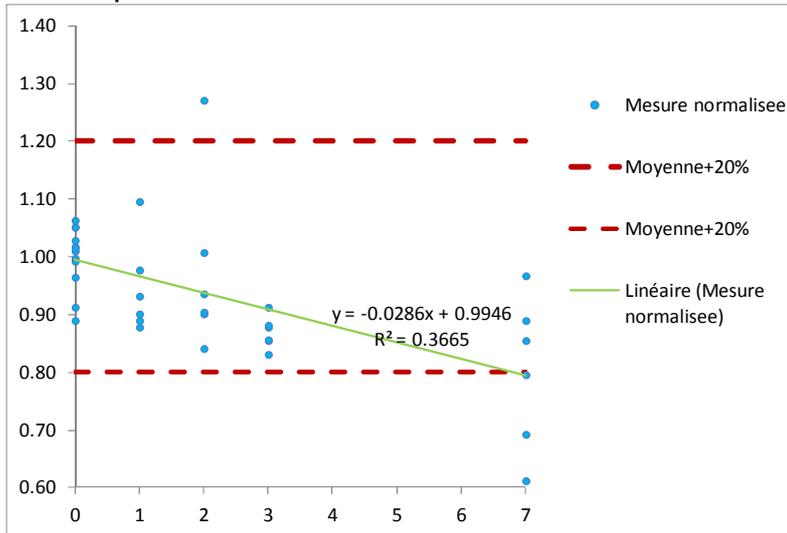


Toutes conditions, incertitude élargie :

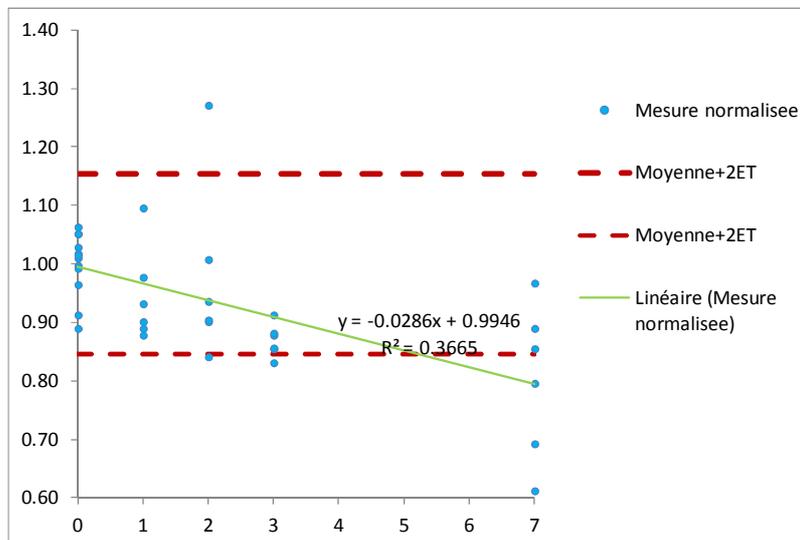


- Benzo(g,h,i)pérylène

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

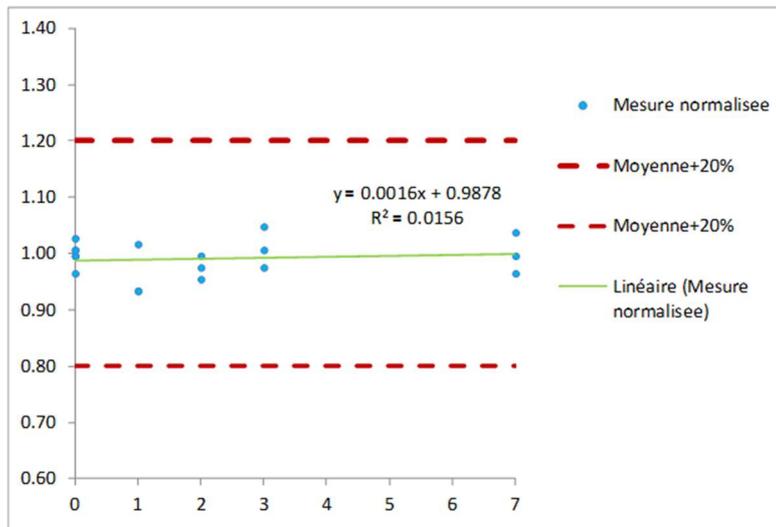


Toutes conditions, incertitude élargie :

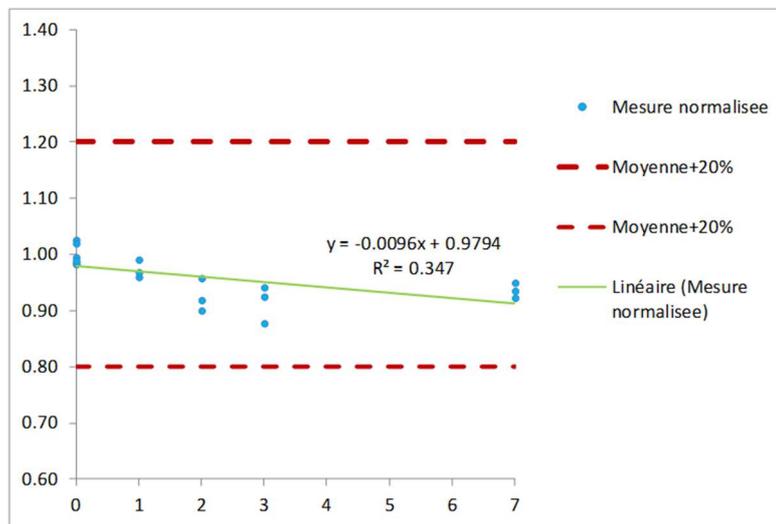


- **Fluoranthène**

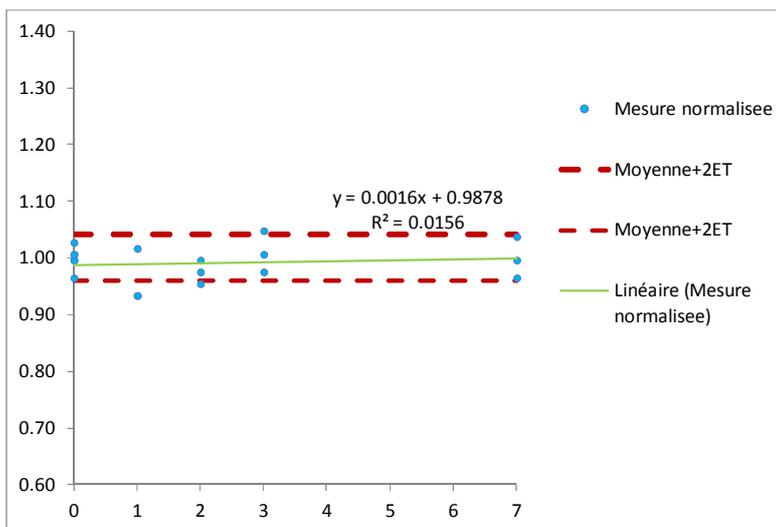
Basse concentration, valeur opérationnelle :



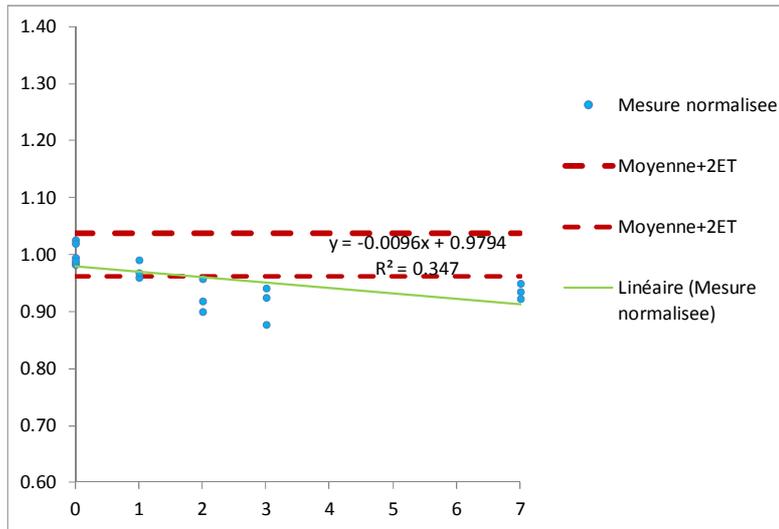
Haute concentration, valeur opérationnelle :



Basse concentration, incertitude élargie :

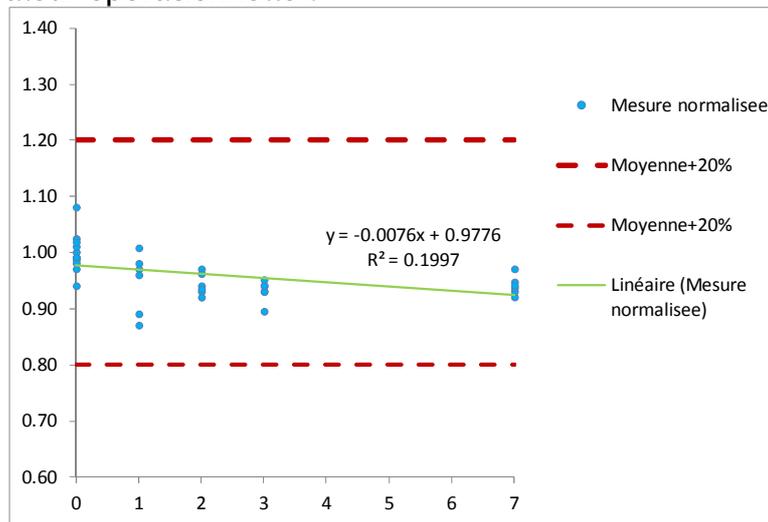


Haute concentration, incertitude élargie :

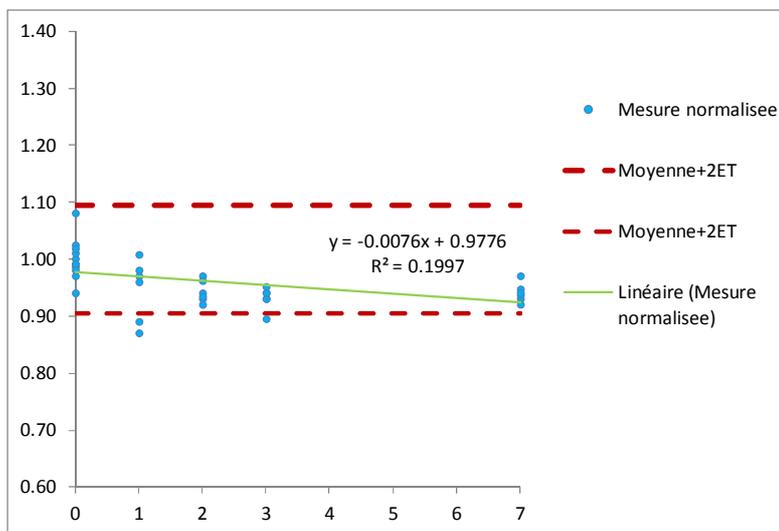


- Méthyl-2-fluoranthène

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

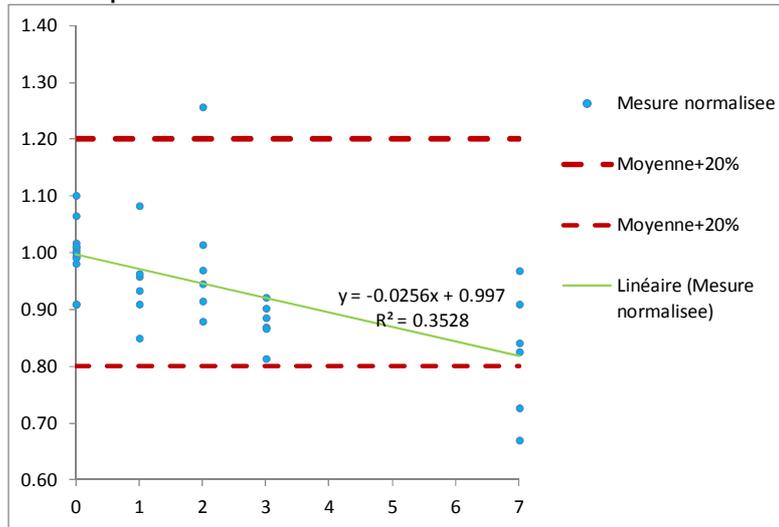


Toutes conditions, incertitude élargie :

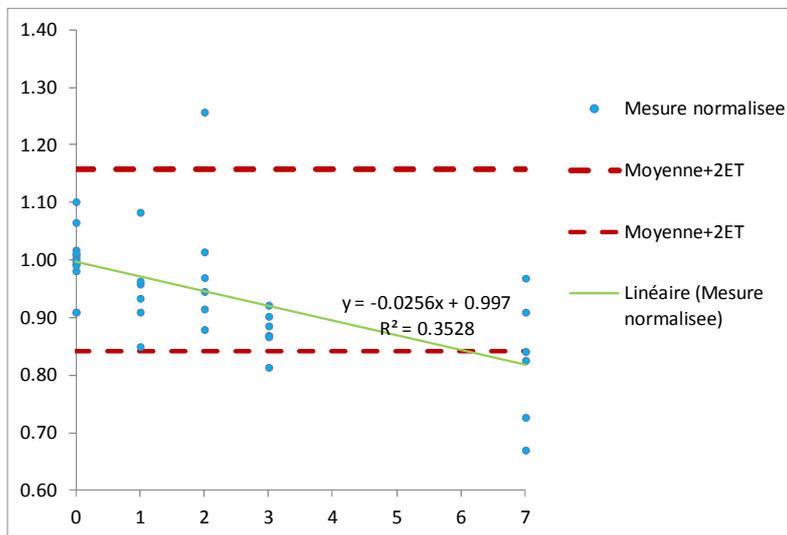


- Indéno(1,2,3-cd)pyrène

Toutes conditions, valeur opérationnelle :



Toutes conditions, incertitude élargie :

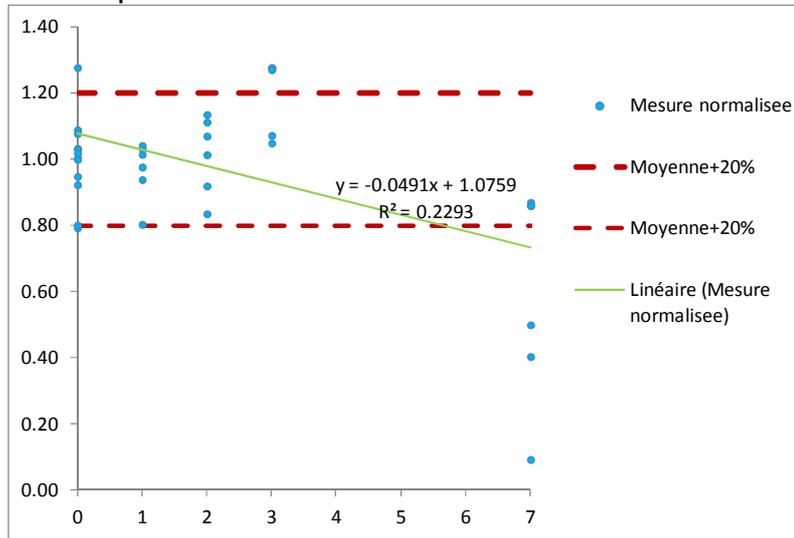


## Matrice Eau de l'Oise

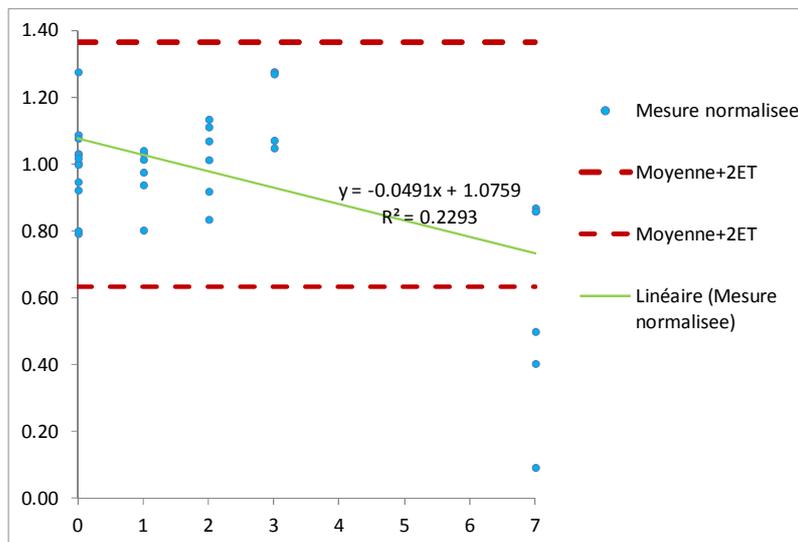
Les bornes définies par la valeur opérationnelle correspondent à la moyenne à  $J0 \pm 20\%$ .  
Les bornes définies par l'incertitude élargie correspondent à la moyenne à  $J0 \pm 2CV_r(J0)$ . Sur les représentations graphique, « 2ET » correspond à  $2CV_r(J0)$ .

### - Naphtalène

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

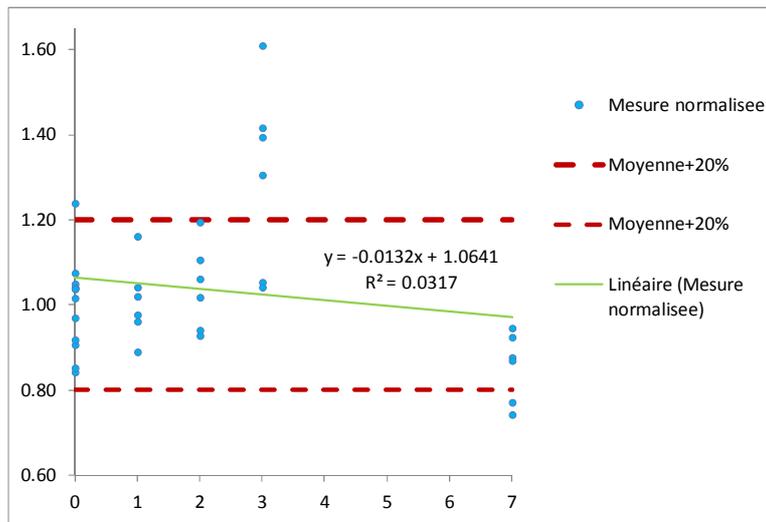


Toutes conditions, incertitude élargie :

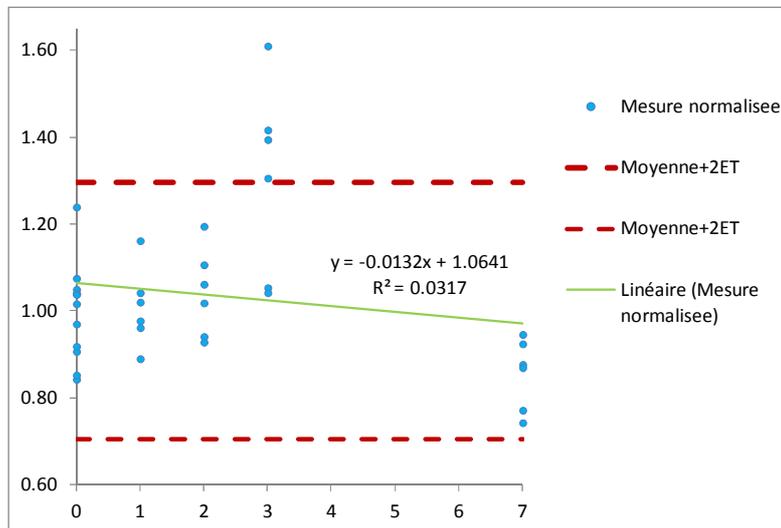


- 2-méthyl-naphtalène

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

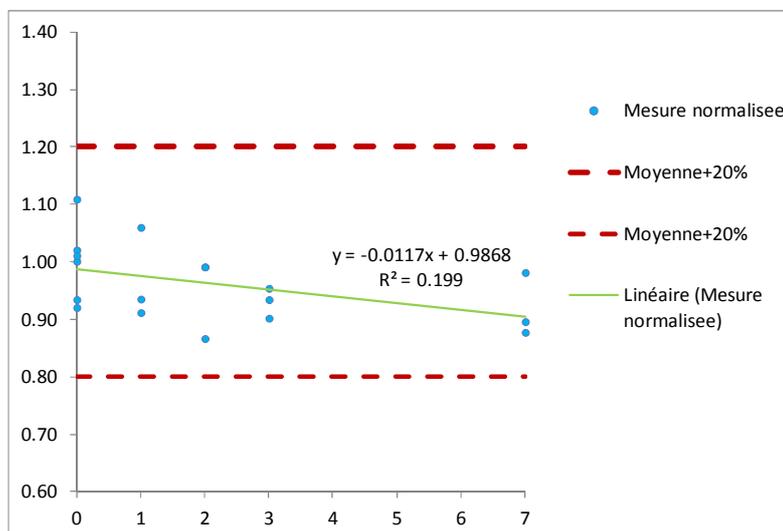


Toutes conditions, incertitude élargie :

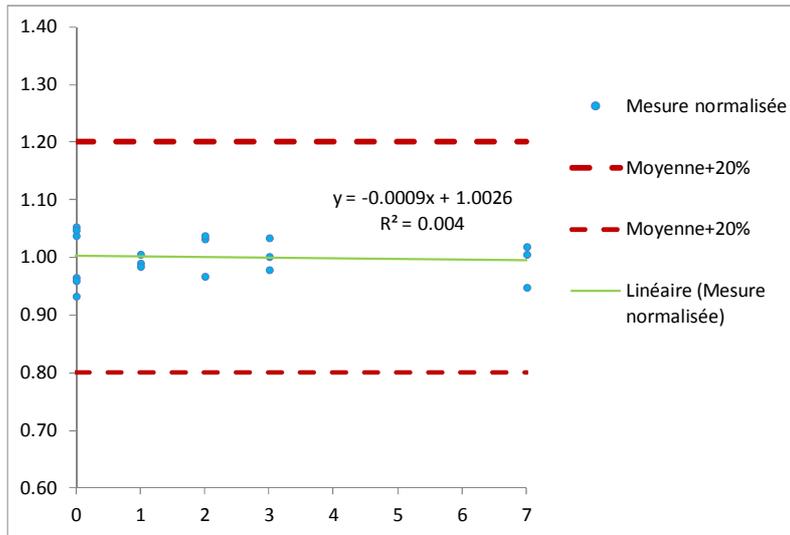


- Acénaphène

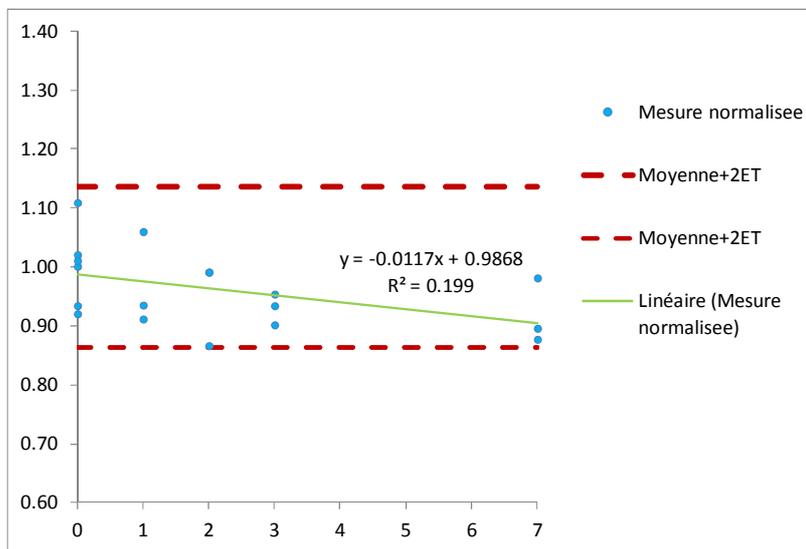
Basse concentration, valeur opérationnelle :



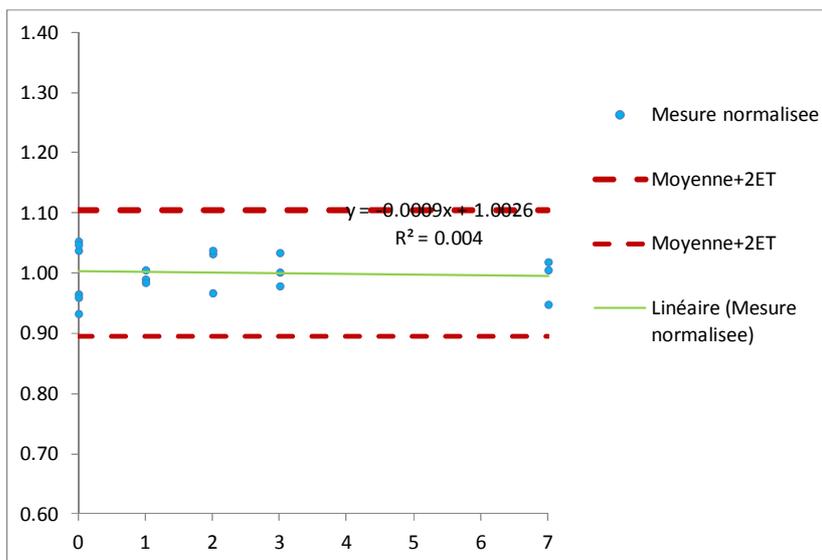
Haute concentration, valeur opérationnelle :



Basse concentration, incertitude élargie :

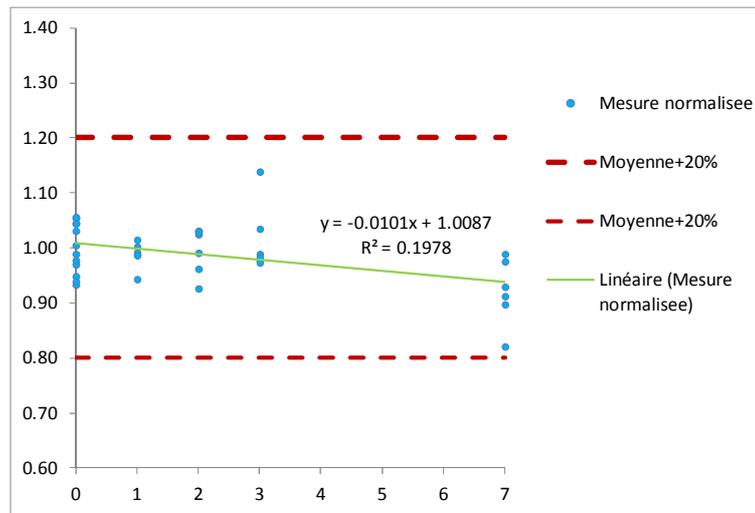


Haute concentration, incertitude élargie :

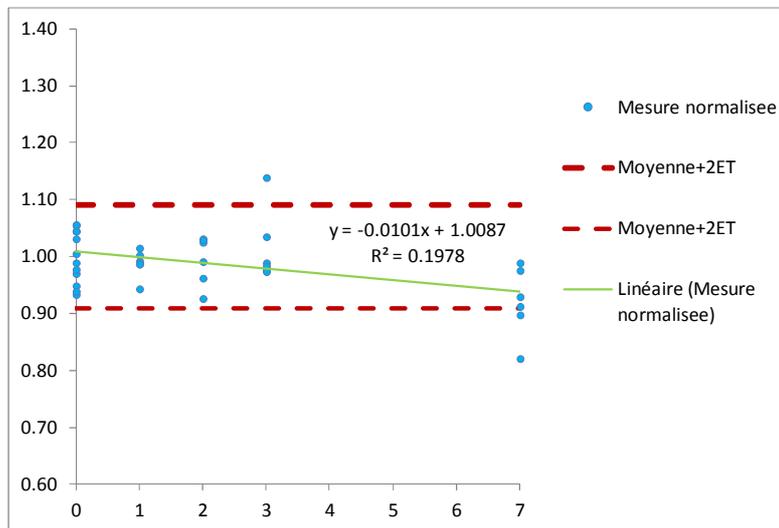


- Fluorène

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

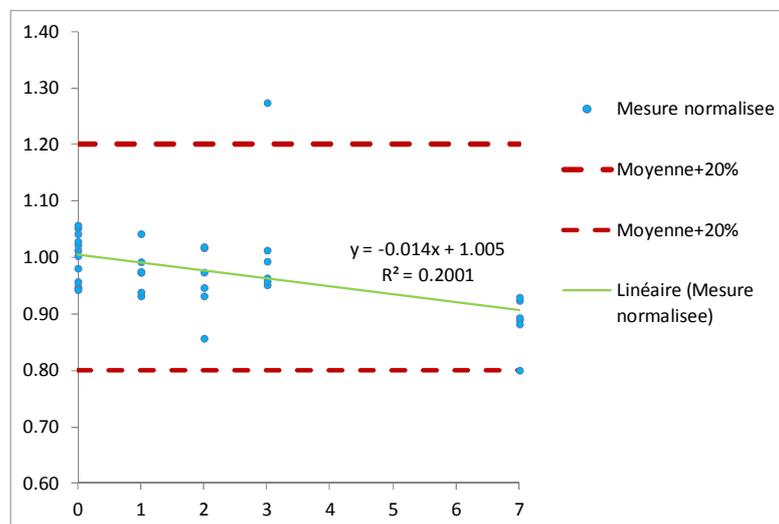


Toutes conditions, incertitude élargie :

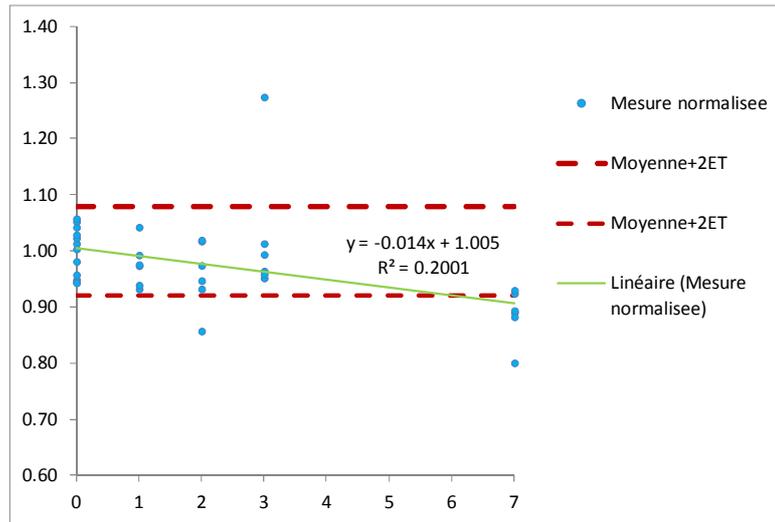


- Phénanthrène

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

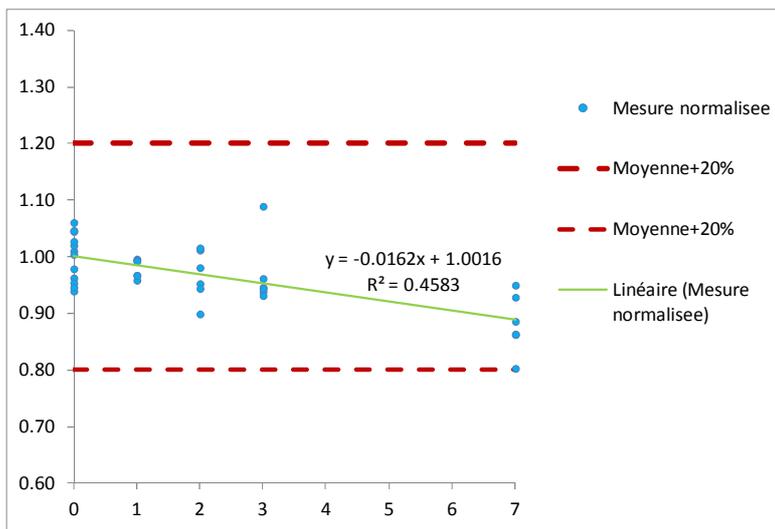


Toutes conditions, incertitude élargie :

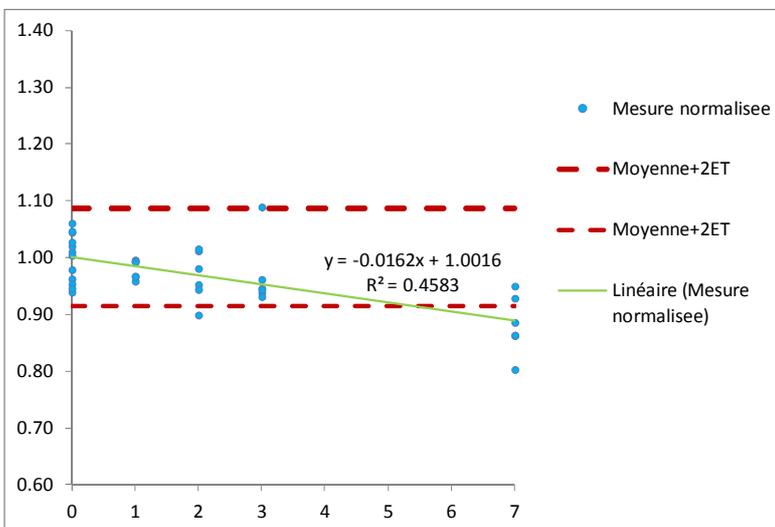


- Anthracène

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

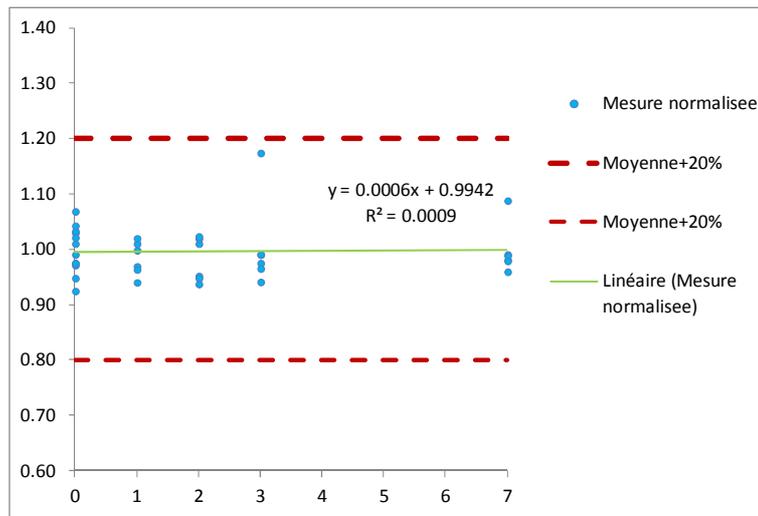


Toutes conditions, incertitude élargie :

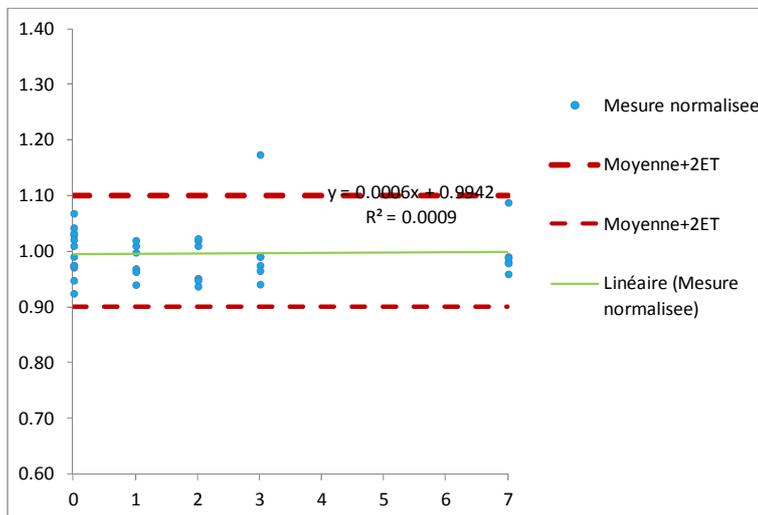


- Pyrène

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

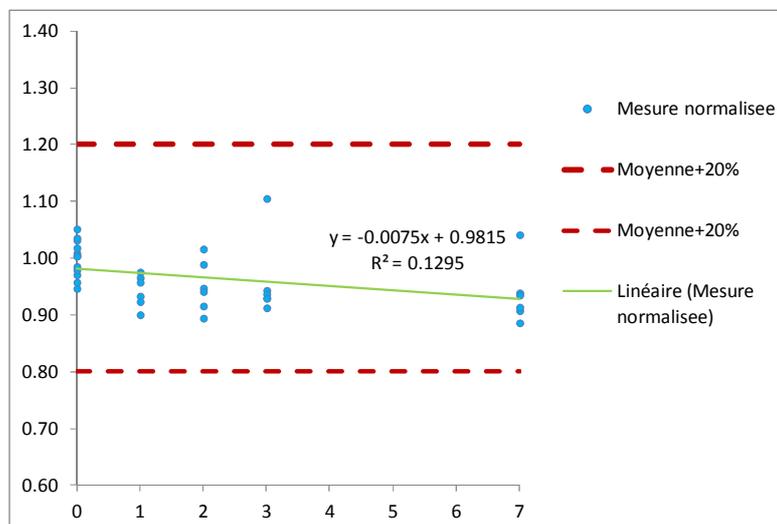


Toutes conditions, incertitude élargie :

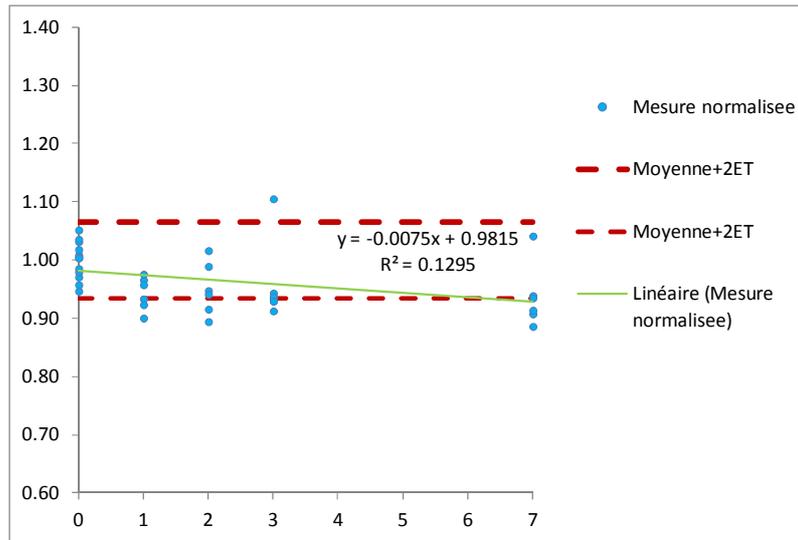


- Benzo(a)anthracène

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

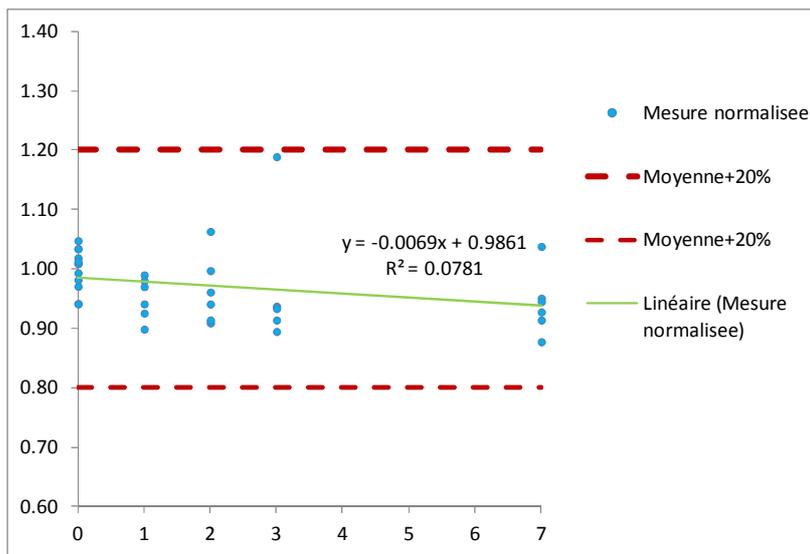


Toutes conditions, incertitude élargie :

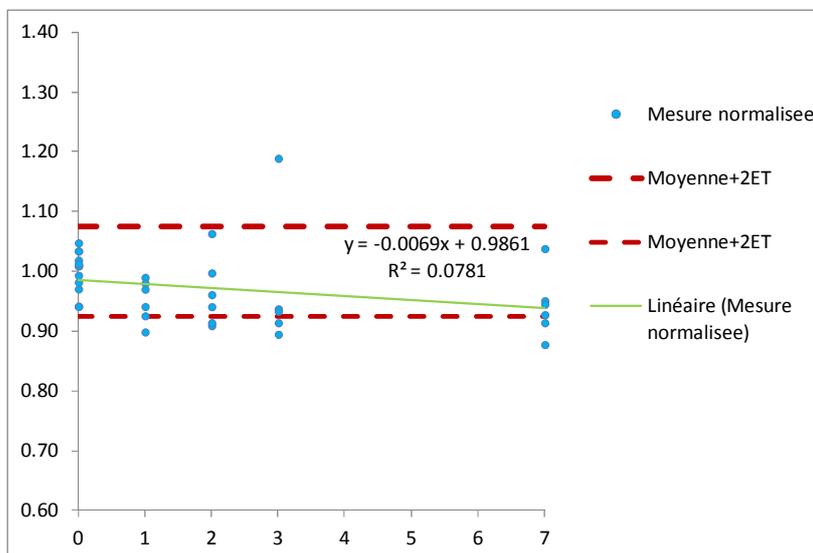


- Chrysène

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

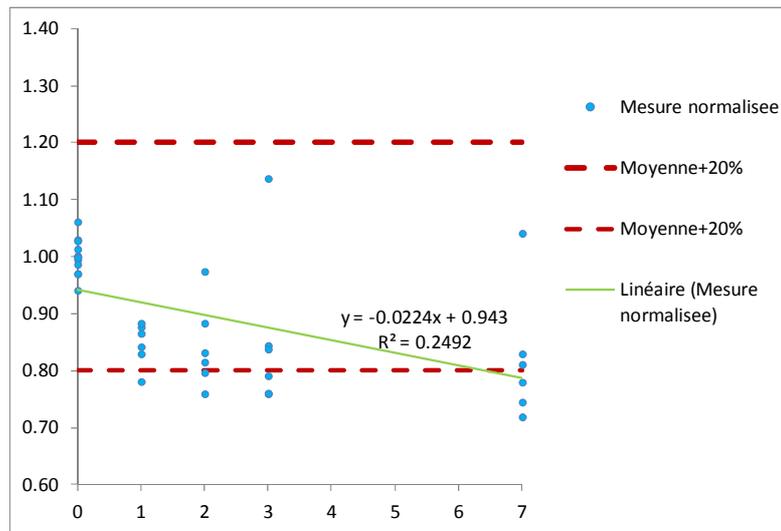


Toutes conditions, incertitude élargie :

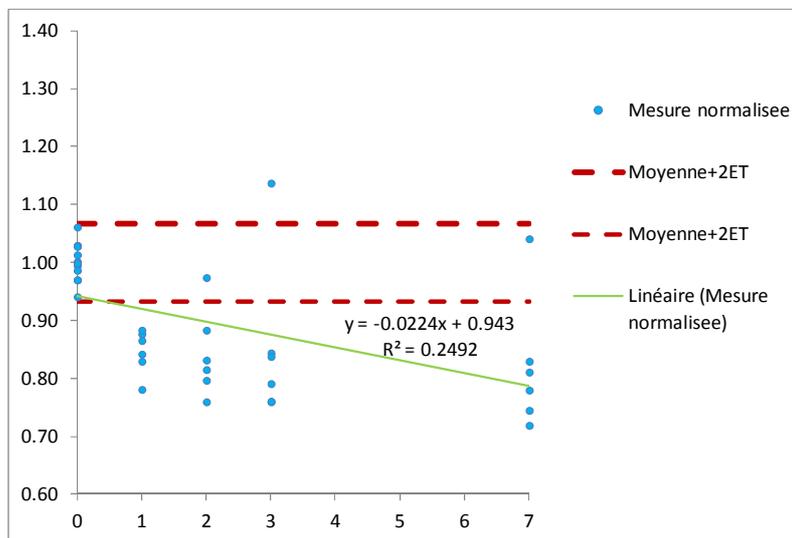


- **Benzo(b)fluoranthène**

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

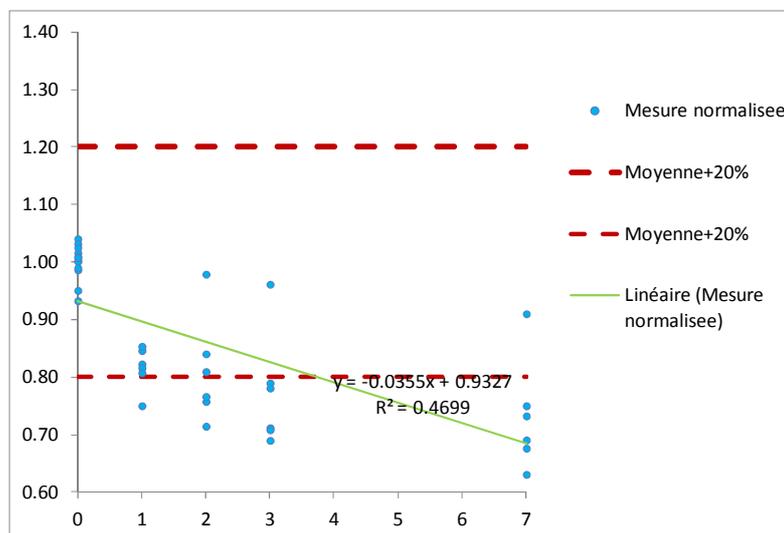


Toutes conditions, incertitude élargie :

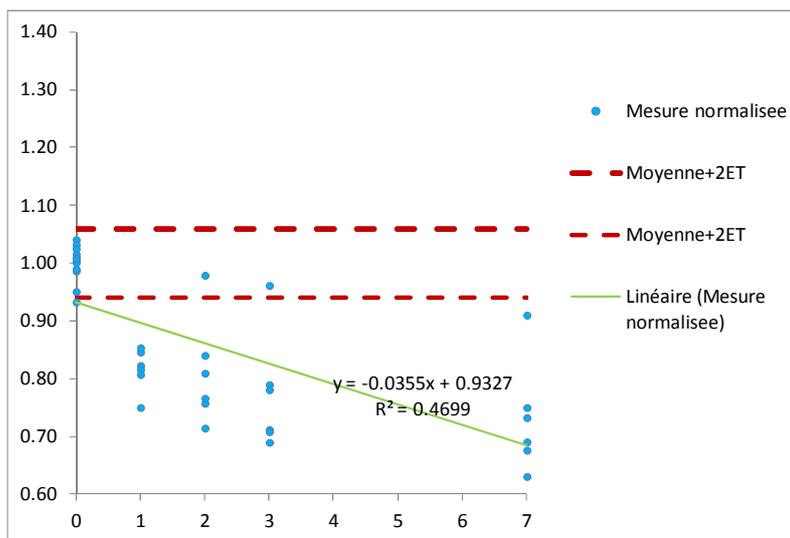


- **Benzo(k)fluoranthène**

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

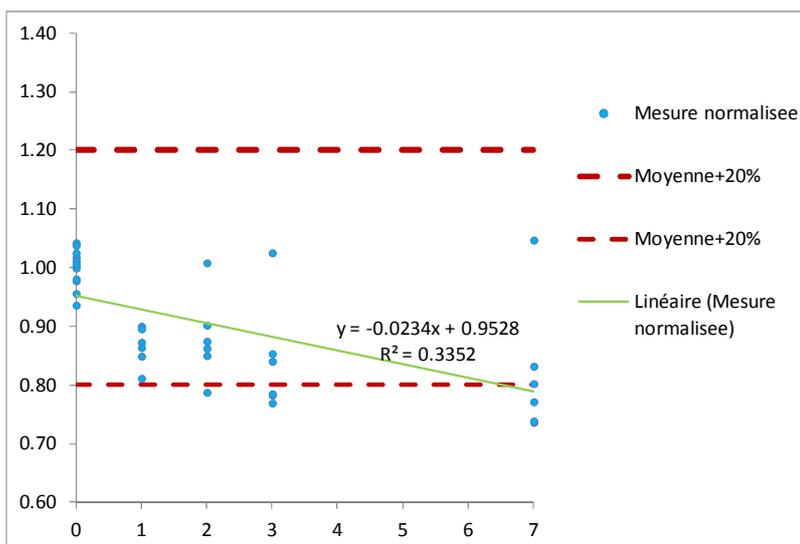


Toutes conditions, incertitude élargie :

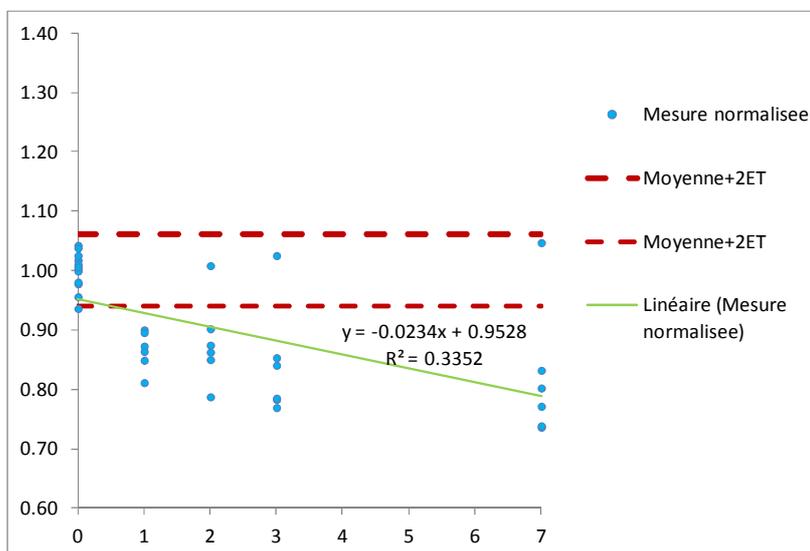


- **Benzo(a)pyrène**

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

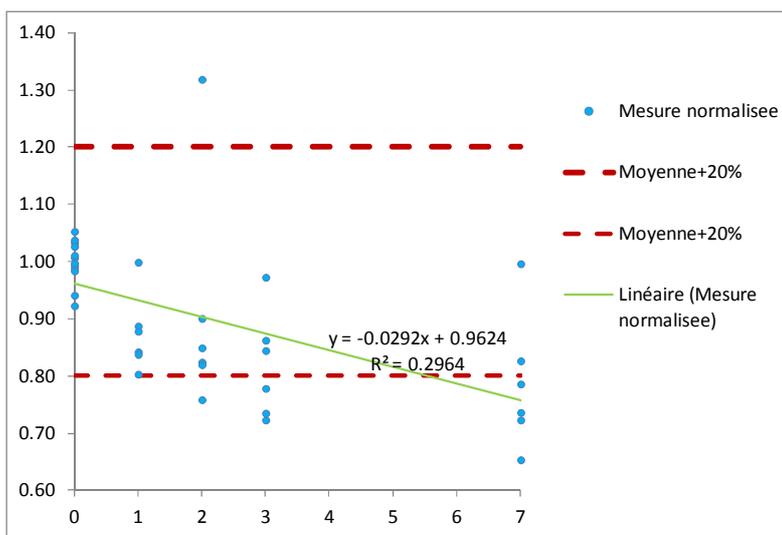


Toutes conditions, incertitude élargie :

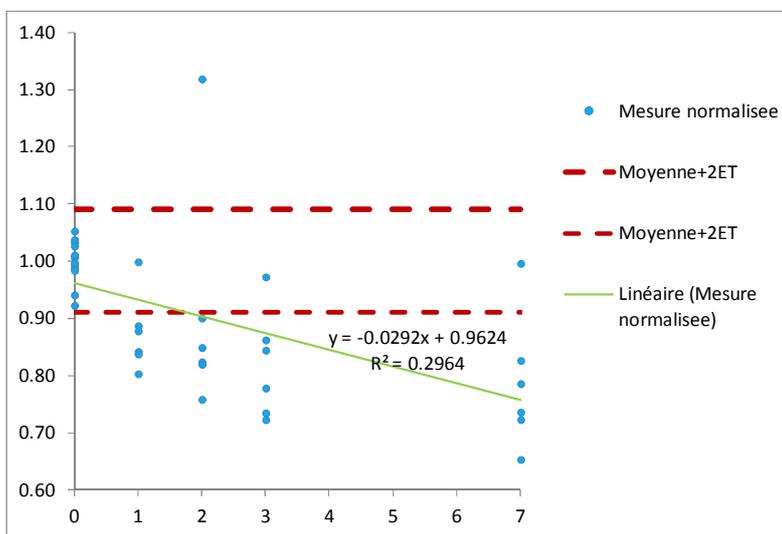


- Dibenzo(a,h)anthracène

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

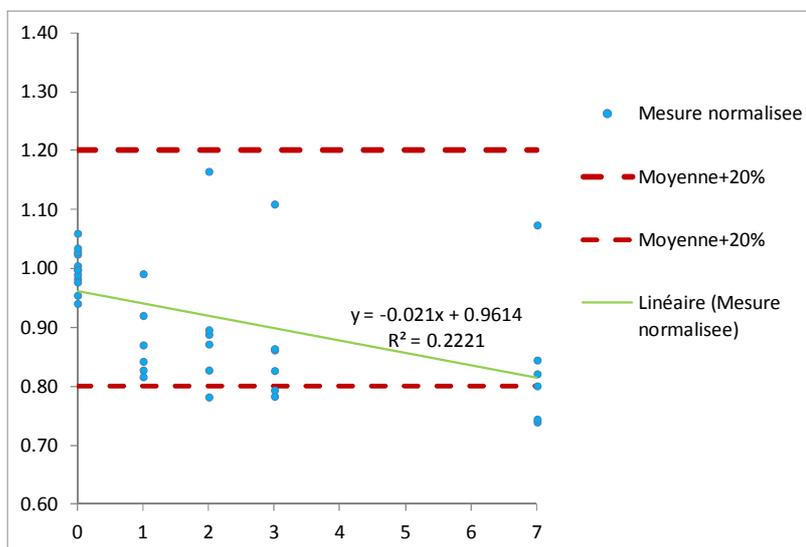


Toutes conditions, incertitude élargie :

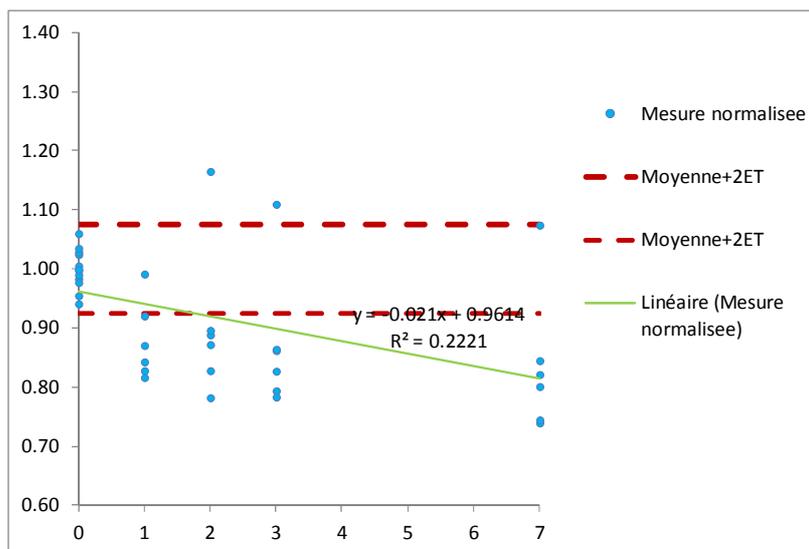


- Benzo(g,h,i)pérylène

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

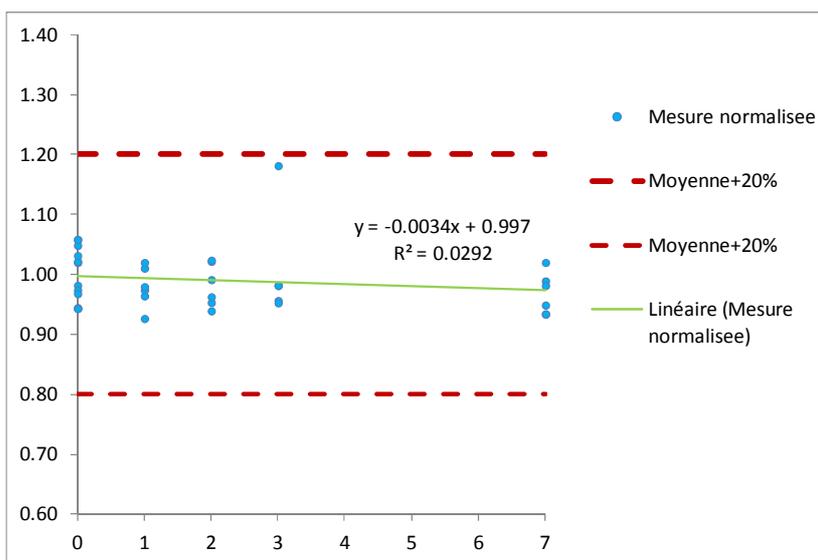


Toutes conditions, incertitude élargie :

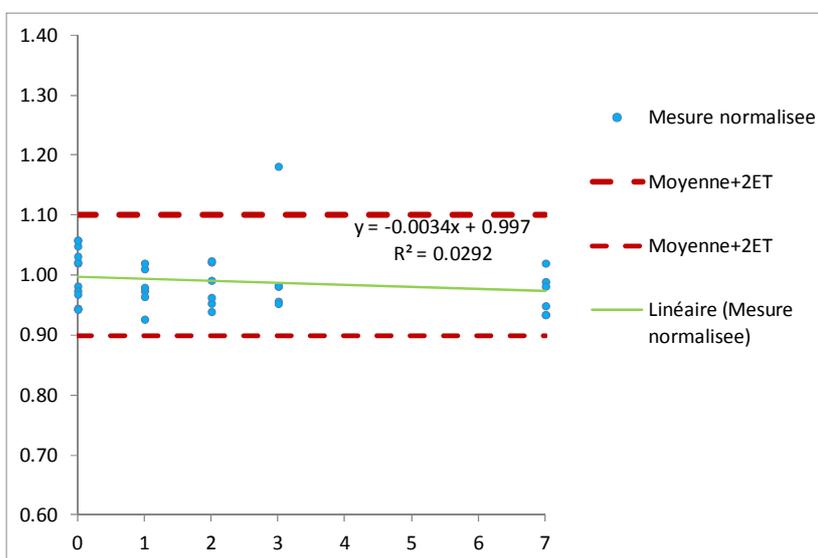


- Fluoranthène

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

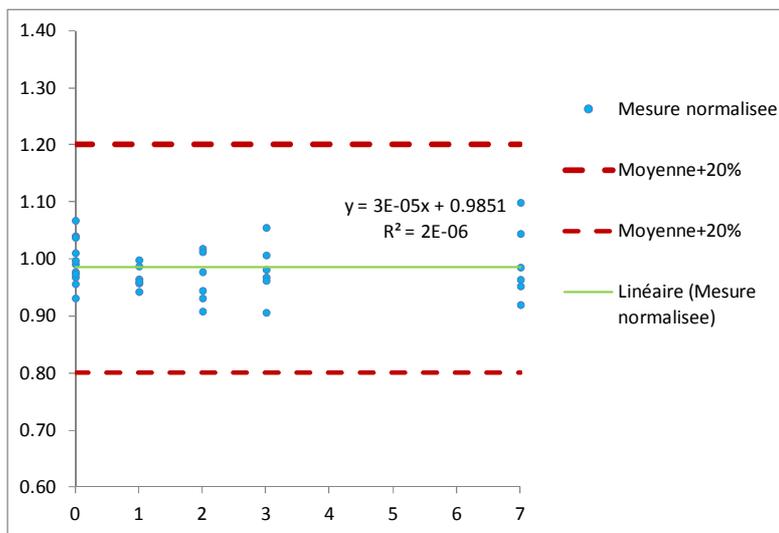


Toutes conditions, incertitude élargie :

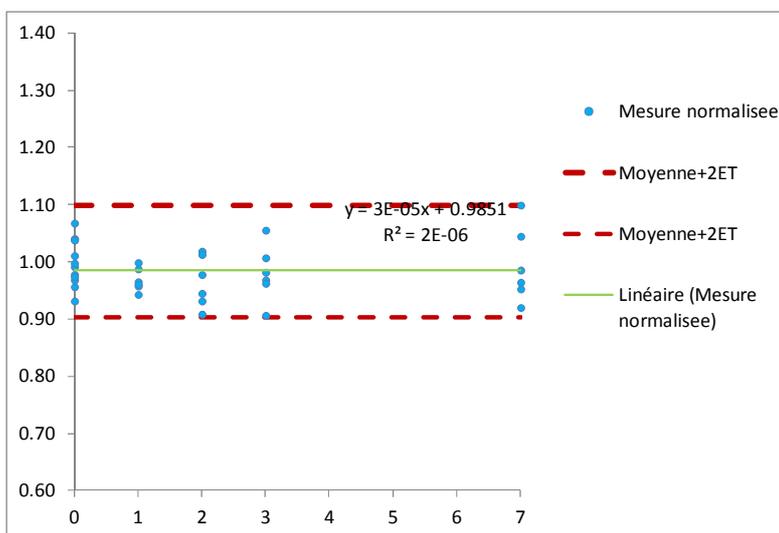


- Méthyl-2-fluoranthène

Toutes conditions, valeur opérationnelle :

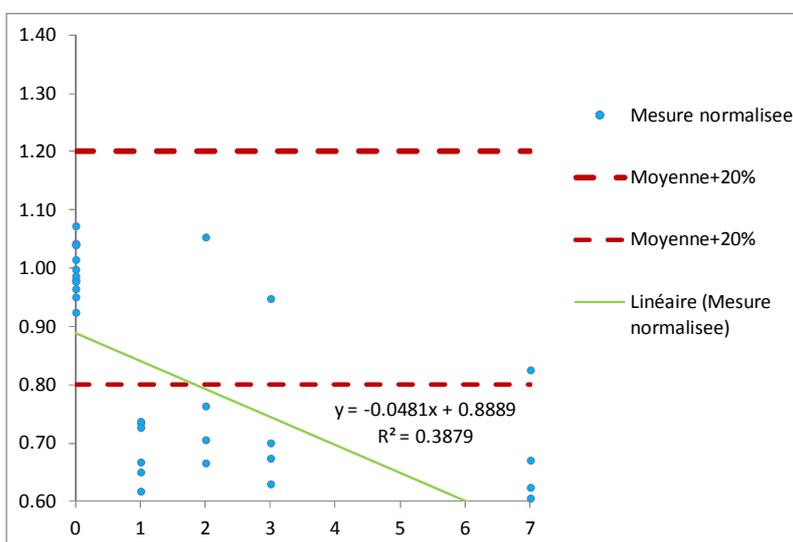


Toutes conditions, incertitude élargie :



- Indéno(1,2,3-cd)pyrène

Toutes conditions, valeur opérationnelle :



Toutes conditions, incertitude élargie :

