

ANALYSE DE POLLUANTS ORGANIQUES DANS LES SÉDIMENTS : PROCÉDURES DE DOPAGE POUR LA VALIDATION DES MÉTHODES

Qualité des données

I-A-03

L. Amalric
avec la collaboration de
J. Cabillic, F. Lestremeau et C. Margoum

MARS 2012

Programme scientifique et technique

Année 2011

Document final

En partenariat avec



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2011.

Auteur(s) :

Laurence AMALRIC
BRGM
l.amalric@brgm.fr

Christelle MARGOUM
Cemagref/Irstea
christelle.margoum@irstea.fr

Julie CABILLIC
LNE
julie.cabillic@lne.f

François LESTREMAU
Francois.LESTREMAU@ineris.fr
INERIS

Vérification du document :

Christian Jourdan
ONEMA
christian.jourdan@onema.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@onema.fr

BRGM : Jean-Philippe Ghestem, jp.ghestem@brgm.fr

Référence du document : Laurence Amalric - Analyse de polluants organiques dans les sédiments : procédures de dopage pour la validation des méthodes - Rapport AQUAREF 2011- 36 p.

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>

1. Introduction	7
2. Caractéristiques du sédiment.....	9
2.1. LA GRANULOMÉTRIE	9
2.2. LA MATIÈRE ORGANIQUE.....	9
2.3. LA TENEUR EN EAU.....	11
2.4. LE PH.....	11
3. Les méthodes de dopage pour la matrice sédiment.....	13
3.1. HOMOGENÉITÉ DE L'ÉCHANTILLON DE TRAVAIL	13
3.2. PROCÉDÉ DE DOPAGE DES SÉDIMENTS.....	14
3.2.1. Méthode standard ou directe [5, 6]	14
3.2.2. Méthode de dopage « à sec » [6]	14
3.2.3. Méthode de dopage par cristallisation ou germination	14
3.2.4. Méthode de dopage en « voie humide »	15
3.2.5. Choix du solvant « entraîneur »	17
3.3. TEMPS D'ÉQUILIBRE OU PÉRIODE DE STABILISATION APRÈS DOPAGE.....	17
3.4. COMPARAISON DES MÉTHODES DE DOPAGE	18
3.5. COMMENTAIRES ET SYNTHÈSE	20
4. État des pratiques en laboratoire	21
4.1. EXIGENCES DU COFRAC.....	21
4.2. PRATIQUES DES LABORATOIRES NATIONAUX	21
4.2.1. Besoins des laboratoires	21
4.2.2. Pratiques de dopage.....	22
4.2.3. Vérification de la limite de quantification	24
4.2.4. Taux de récupération.....	24
4.3. COMMENTAIRES ET SYNTHÈSE	25
5. Bilan et propositions.....	27
6. Conclusion.....	31
7. Bibliographie	33

Liste des annexes

Annexe 1 : Liste des matériaux de référence certifiés disponibles pour la matrice sédiment	34
--	----

ANALYSE DE POLLUANTS ORGANIQUES DANS LES SÉDIMENTS : PROCÉDURES DE DOPAGE POUR LA VALIDATION DES MÉTHODES

L. Amalric

RESUMÉ

Ce rapport a été élaboré dans le cadre du programme d'activités AQUAREF pour l'année 2011 et dans le cadre de la convention de partenariat ONEMA-BRGM.

Pour la validation de leurs méthodes d'analyse chimique, les laboratoires d'analyse environnementale utilisent, quand cela est possible, des matériaux de référence certifiés. Ces matériaux sont des échantillons naturels possédant des caractéristiques d'homogénéité et de stabilité démontrées, et dont les teneurs en certains micropolluants sont parfaitement connues. Ils permettent de s'assurer des performances de la méthode mise en place pour la matrice considérée. Le cas idéal pour valider de façon la plus fiable possible une méthode d'analyse est de disposer d'un matériau contenant toutes les composés d'intérêt dans la matrice représentative de la méthode.

Pour la matrice sédiment, seules quelques familles de micropolluants organiques sont actuellement disponibles sous la forme de matériaux de référence ; il s'agit des polychlorobiphényles (PCB), hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), quelques pesticides organochlorés, des diphényléthers bromés (PBDE) et des organoétains.

Pour les autres composés organiques, aucun matériau n'est disponible. Afin de pallier ce manque, des préparations par dopages de matériaux solides sont réalisés par les laboratoires, mais il n'existe aucune méthode normalisée de préparation d'un sédiment dopé. Or le mode de dopage peut avoir un impact non négligeable sur la pertinence de la validation de la méthode d'analyse. En effet, il est indispensable pour garantir la fiabilité de la méthode et notamment sa « justesse » (le taux de récupération des composés), de réaliser les essais de validation sur un matériau le plus proche possible d'un matériau « naturel » au sein duquel les micropolluants ont des interactions multiples avec la matrice. La bibliographie réalisée dans cette étude montre que plusieurs méthodes de dopage peuvent être utilisées.

Les laboratoires réalisant des analyses sur la matrice sédiment ont été interrogés par l'intermédiaire d'un questionnaire afin de recenser les pratiques existantes. Les réponses, en nombre très limité (sept dont trois organismes de recherche), montrent que les pratiques ne sont pas harmonisées. La méthode directe (dépôt directement sur le matériau solide) est largement utilisée mais les types de matrices utilisées et la façon de procéder varient d'un laboratoire à un autre.

Dans le cadre de ce rapport, il est conseillé de réaliser un dopage sur sédiment humide avec un temps de contact d'une nuit. Plusieurs propositions et recommandations sont mentionnées afin d'aider le laboratoire dans ses étapes de validation.

Mots-clés (thématique et géographique) : sédiment - matériau de référence certifié - dopage - composés organiques - analyse - validation

ANALYSIS OF ORGANIC POLLUTANTS IN SEDIMENTS: DOPING PROCEDURES FOR METHOD VALIDATION

L. Amalric

ABSTRACTS

This report was developed under the program of activities AQUAREF for 2011 and as part of the partnership agreement ONEMA-BRGM.

For validation of their analytical methods, environmental laboratories use, where possible, certified reference materials. These materials are natural samples with characteristics of homogeneity and stability demonstrated, and that levels of certain micropollutants are well known. They help ensure performance of the method for setting up the matrix in question. Ideally way to validate the most reliable method of analysis is to have a material containing all compounds of interest in the matrix representative of the method.

For the sediment matrix, only a few families of organic micropollutants are currently available as reference materials, these are polychlorinated biphenyls (PCBs), polycyclic aromatic polycycliques (PAHs), some organochlorine pesticides, brominated diphenyl ethers (PBDEs) and organotins.

For other organic compounds, no material is available. To overcome this lack of, preparations by doping solid materials are made by the laboratories, but there is no standardized method for producing a spiked sediment. The mode of doping can have a significant impact on the relevance of validating the analytical method. Indeed, it is essential to ensure the reliability of the method and especially its "trueness" (the compound recovery), to perform validation tests on a material as close as possible as a "natural" material in which micropollutants have multiple interactions with the matrix. The bibliography compiled in this study shows that several doping methods can be used.

Laboratories performing analyzes on the sediment matrix were interviewed through a questionnaire to identify existing practices. The answers, in very limited numbers (seven including three research organizations), show that the practices are not harmonized. The direct method (direct deposit on the solid material) is widely used but the types of matrices used and how to do this vary from one laboratory to another.

As part of this report, it is advisable to perform a doping wet sediment with a contact time of night. Several proposals and recommendations are given to assist the laboratory in its validation steps.

Keywords (thematic and geographical area): sediment - certified reference material-spiking - organic compound - analysis - validation

Analyse de polluants organiques dans les sédiments : procédures de dopage pour la validation des méthodes

Rapport final

BRGM/RP-60988-FR

Mars 2011

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

L. Amalric

Avec la collaboration de

J. Cabillic (LNE), F. Lestremau (INERIS) et C. Margoum (IRSTEA)

Vérificateur :

Nom : BRISTEAU S.

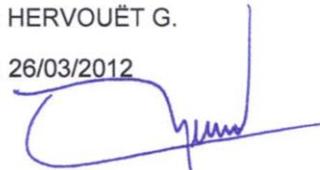
Date : 13/03/2012



Approbateur :

Nom : HERVOUËT G.

Date : 26/03/2012



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.

Mots-clés : Sédiment, Matériau de référence certifié, Dopage, Composés organiques, Analyse, Validation.

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

Amalric L., avec la collaboration de **Cabillic J., Lestremau F. et Margoum C.** (2012) – Analyse de polluants organiques dans les sédiments : procédures de dopage pour la validation des méthodes. Rapport final. BRGM/RP-60988-FR. 39 p., 5 ill., 1 ann.

Sommaire

1. Introduction.....	7
2. Caractéristiques du sédiment.....	9
2.1. LA GRANULOMÉTRIE	9
2.2. LA MATIÈRE ORGANIQUE.....	9
2.3. LA TENEUR EN EAU	11
2.4. LE PH.....	11
3. Les méthodes de dopage pour la matrice sédiment	13
3.1. HOMOGENÉITÉ DE L'ÉCHANTILLON DE TRAVAIL	13
3.2. PROCÉDÉ DE DOPAGE DES SÉDIMENTS.....	14
3.2.1. Méthode standard ou directe [5, 6].....	14
3.2.2. Méthode de dopage « à sec » [6].....	14
3.2.3. Méthode de dopage par cristallisation ou germination.....	14
3.2.4. Méthode de dopage en « voie humide »	15
3.2.5. Choix du solvant « entraîneur »	17
3.3. TEMPS D'ÉQUILIBRE OU PÉRIODE DE STABILISATION APRÈS DOPAGE ..	17
3.4. COMPARAISON DES MÉTHODES DE DOPAGE	18
3.5. COMMENTAIRES ET SYNTHÈSE.....	20
4. État des pratiques en laboratoire	21
4.1. EXIGENCES DU COFRAC.....	21
4.2. PRATIQUES DES LABORATOIRES NATIONAUX	21
4.2.1. Besoins des laboratoires.....	21
4.2.2. Pratiques de dopage.....	22
4.2.3. Vérification de la limite de quantification	24
4.2.4. Taux de récupération	24
4.3. COMMENTAIRES ET SYNTHÈSE.....	25
5. Bilan et propositions	27
6. Conclusion	31
7. Bibliographie.....	33

Liste des illustrations

Illustration 1 :	Avantages et inconvénients des différentes méthodes de dopage recensées dans la littérature.....	19
Illustration 2 :	Réponses apportées par les laboratoires sur la matrice employée et sa caractérisation pour la réalisation de matériaux en vue de la validation des méthodes d'analyse sur sédiments.....	22
Illustration 3 :	Réponses apportées par les laboratoires sur la méthode de dopage des matériaux en vue de la validation des méthodes d'analyse sur sédiments.....	23
Illustration 4 :	Critères d'acceptation appliqués par les laboratoires pour le traceur d'extraction lors de l'analyse des composés organiques dans les sédiments.....	24
Illustration 5 :	Essais pouvant être réalisés lors de la validation de méthodes d'analyses sur la matrice sédiment.....	29

Liste des annexes

Annexe 1 :	Liste des matériaux de référence certifiés disponibles pour la matrice sédiment.....	37
------------	--	----

1. Introduction

Dans un laboratoire d'analyse environnementale, la validation d'une méthode de détermination doit prendre en compte les caractéristiques de la matrice d'intérêt. Une méthode applicable à une eau douce n'est pas directement transposable à une eau résiduaire ou à un sédiment.

Pour considérer la matrice lors de la mise en place de la méthode d'analyse, il est fortement conseillé au laboratoire d'utiliser un matériau de référence (certifié ou non) de même nature que la matrice, qui lui permet, par comparaison de son résultat à la valeur de référence, de vérifier les performances et la justesse (dans le cas d'un matériau certifié) de sa méthode dans les conditions réelles d'application.

Malheureusement, il n'existe pas de matériau de référence pour toutes les matrices et toutes les familles de contaminants.

Dans ce cas, le laboratoire réalise lui-même la préparation de ses matériaux par dopage. Pour la matrice eau, les dopages sont réalisés dans une eau aussi proche que possible des échantillons qui seront à traiter. Dans le cas des eaux « propres » (eaux de surfaces, eaux souterraines), une eau de source embouteillée, une eau naturelle que le laboratoire a pu prélever/collecter en grande quantité, un mélange composite d'eaux naturelles sont utilisés pour un dopage extemporané. Cette matrice étant qualifiée de simple par rapport à la matrice eau résiduaire ou sédiment, il est admis que le dopage suivi rapidement de l'analyse soit suffisant pour être représentatif. Pour les eaux résiduaires, des effets de matrice importants sont à considérer ; le laboratoire doit alors vérifier par dopage dans une eau représentative les performances de la méthode (notamment le respect de la limite de quantification). Des ajouts de composés « traceur » peuvent permettre de compenser et corriger ces effets « matrice ».

Pour le domaine de l'eau, le document NF T 90-210 « Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire » décrit l'établissement des performances de la méthode au moyen d'ajouts dans une eau représentative et l'étude de l'exactitude au moyen d'une valeur de référence issue par exemple d'une valeur théorique. Cependant, ce document ne renseigne pas plus l'opérateur sur le mode de dopage d'une eau, le choix d'une eau représentative ou sur la représentativité de l'eau dopée par rapport à une eau naturelle.

Pour les sédiments, au sein desquels des interactions complexes avec les micropolluants organiques existent, la difficulté est de déterminer si la méthode d'analyse permet de récupérer la totalité des composés présents dans l'échantillon et pas uniquement ceux qui viennent d'être introduits par dopage et qui n'ont donc pas eu le temps de réagir avec les constituants de la matrice. En d'autres termes, il est très difficile en pratiquant par dopage de se rapprocher d'un échantillon représentatif et de simuler l'ensemble des interactions entre la matrice et les composés à analyser. Les diverses méthodes de dopage possible ne sont cependant pas toutes équivalentes et certaines ont été imaginées afin de se rapprocher au maximum de conditions

« réelles ». Il n'existe cependant pas à l'heure actuelle de texte normatif pour les méthodes de dopage à des fins de validation des méthodes analytiques dans cette matrice.

La validation des méthodes d'analyse des composés organiques dans les sédiments est donc délicate dans le cas où il n'existe pas de matériau de référence certifié ou bien d'essais inter-laboratoires. Le laboratoire ne dispose pas alors de tests lui permettant d'appréhender la justesse de sa méthode et d'établir sa capacité à récupérer la totalité des composés organiques ou du moins une quantité maîtrisée.

Cela représente non seulement une difficulté technique pour le laboratoire, mais également des différences de pratiques qui peuvent engendrer des difficultés d'inter comparabilité des informations (limite de quantification, rendement, incertitudes), voire d'interprétation des résultats.

L'absence de matériaux de référence concerne beaucoup de substances organiques, car seuls sont disponibles des matériaux de référence certifiés pour des teneurs en PCB, HAP, organo-étains et quelques pesticides organochlorés (Annexe 1).

Dans le cadre de ce rapport, il est proposé de faire le point sur les méthodes de dopage des sédiments disponibles dans la littérature et sur les pratiques des laboratoires nationaux, afin d'émettre des recommandations à l'intention des laboratoires et éventuellement des instances d'accréditation.

2. Caractéristiques du sédiment

Plusieurs paramètres vont définir les caractéristiques du sédiment utilisé. Cela peut être important selon les composés organiques visés et le domaine d'application de la méthode souhaité, car certains paramètres vont influencer sur la sorption des contaminants sur le sédiment.

Les caractéristiques importantes pour l'interaction sédiment / composé organique sont la granulométrie, la matière organique (COT), la teneur en eau et le pH.

2.1. LA GRANULOMÉTRIE

Il s'agit de définir les pourcentages massiques des fractions granulométriques suivantes :



A : argile,

LF : limons fins,

LG : limons grossiers,

SF : sables fins,

SG : sables grossiers.

Les composés organiques vont s'adsorber sur les différentes fractions granulométriques des sols ou sédiments.

Selon le niveau de tamisage réalisé sur le matériau (< 80 µm, < 25 µm, < 2 mm), la fraction granulométrique analysée sera différente, tout comme la quantité de composé organique récupérée. Si le matériau est broyé au préalable afin que la majeure partie passe au travers d'un tamis déterminé, l'information sera également différente. Il faut donc bien préciser, dans le cas d'une méthode d'analyse, quel sera le prétraitement appliqué au sédiment et la fraction considérée.

2.2. LA MATIÈRE ORGANIQUE

Les quelques éléments suivants présentent les principaux modes d'interaction entre les micropolluants organiques et la matière organique du sédiment.

La matière organique consiste en un mélange de produits de plantes et d'animaux à différents stades de décomposition et de substances qui ont été synthétisées chimiquement et biologiquement. Elle peut être divisée en deux familles de substances :

- les substances humiques : principalement acides humiques, acides fulviques et humine. Les acides humiques possèdent des groupes fonctionnels de différentes natures : des acides carboxyliques, des énols, des alcools, des phénols, des cétones, etc. Tous ces groupes donnent un caractère polaire aux substances humiques ; dans le même temps, la présence de nombreux cycles aromatiques leur permet de présenter des sites hydrophobes ;
- les substances non humiques : acides organiques, hydrocarbures, protéines, peptides, acides aminés, lipides, HAP, lignine.

Les interactions sédiment-polluant sont liées à deux phénomènes d'adsorption :

- la physisorption, qui est réversible et réside dans la création de forces de type électrostatique, liaison hydrogène ou de type de Van der Waals ;
- la chimisorption, qui fait intervenir une liaison covalente entre le polluant et les constituants du sédiment.

La sorption de polluants non ionisables sur la matrice sédiment est essentiellement corrélée à la matière organique du sédiment. Les principaux constituants du sédiment mis en jeu dans ces différentes interactions sont les substances humiques [1]. En effet, les substances humiques présentent de nombreux sites hydrophobes propices à la rétention des polluants neutres tels que les polychlorobiphényles. D'autre part, la présence de cycles aromatiques dans les acides humiques et fulviques favorise le phénomène de liaison π .

Les principaux mécanismes d'adsorption des polluants neutres polaires sont : la liaison hydrogène, la sorption hydrophobe et le transfert de charge. Le mécanisme prédominant est déterminé par le nombre de sites polaires par rapport à l'étendue des surfaces hydrophobes. Cependant, on peut également observer l'adsorption à la surface des argiles et des oxyhydroxydes.

Chiou *et al.* [2] montrent que l'adsorption du parathion est corrélée avec le carbone organique total (COT) et que les différences d'adsorption observées entre les différents sédiments sont dues aux différences de composition des matériaux humiques et à l'effet produit par la présence de composés humiques dissous dans le sédiment. Cependant ces résultats ne sont valables que dans le cas du parathion adsorbé à partir d'une solution aqueuse.

Dans le cadre de ce rapport, les conclusions suivantes peuvent être soulignées :

- dans un sédiment humide, la sorption des composés organiques à partir d'une solution aqueuse se fait sur les sites d'adsorption de la matière organique ;
- dans un sédiment sec, la sorption de composés organiques à partir de solvants organiques est réalisée sur les surfaces minérales.

2.3. LA TENEUR EN EAU

Dans le milieu naturel, l'adsorption des polluants organiques dans le sol ou sédiment s'effectue sur le solide humide.

La teneur en eau du sédiment est un facteur important pour la répartition du polluant dans les sédiments.

2.4. LE PH

L'adsorption des organocations a été largement étudiée en agronomie car certains pesticides peuvent se trouver sous forme ionisée (en fonction du pH) comme par exemple l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D), anionique à $\text{pH} > 2,6$, le terbutryne, cationique à $\text{pH} < 4,4$, le diquat et le paraquat, tous les deux sous forme cationique [3]. Le pH est donc un paramètre dont la connaissance est indispensable, car il donne une indication sur les formes sous laquelle le polluant et la surface de la matrice sont, et donc sur la nature des interactions.

On a remarqué que l'adsorption était maximale lorsque le pH du milieu était proche du pKa, car :

- lorsque $\text{pH} < \text{pKa}$, il y a compétition de l'ion H^+ avec les organocations pour les sites chargés négativement ;
- lorsque $\text{pH} > \text{pKa}$, la concentration en acide conjugué est plus faible.

3. Les méthodes de dopage pour la matrice sédiment

Une étude bibliographique a été réalisée afin d'identifier les méthodes de dopage sur sédiments les plus fiables et les plus couramment utilisées. Nous avons retenu dans les textes recensés (normes, guides, articles scientifiques) l'examen du procédé de dopage, la nature humide ou sèche de la matrice, le prétraitement de la matrice employée, le temps d'équilibration, les contaminants étudiés.

Outre le fait de disposer d'un matériau représentatif et homogène, toute la difficulté de la préparation d'un matériau solide dopé repose sur la connaissance de la valeur de dopage. C'est un point essentiel puisque que la maîtrise de l'ajout des composés cibles (en termes de quantité déposée sur le sédiment) permettra de déterminer la capacité de récupération de la méthode d'analyse et d'approcher sa justesse.

3.1. HOMOGENÉITÉ DE L'ÉCHANTILLON DE TRAVAIL

Le sédiment utilisé pour la réalisation des dopages doit être homogène, surtout si une quantité importante est préparée pour réaliser plusieurs prises d'essai.

L'ASTM Standard E 1391-94 [4] préconise, pour obtenir un échantillon homogène à partir d'un sédiment, d'utiliser une des méthodes citées ci-dessous :

- mélange manuel (à l'aide d'une spatule) ;
- roulement de l'échantillon de sédiment à plat sur une toile en plastique ou en aluminium et déplacement du sédiment en levant chaque coin de plastique successivement ;
- moulage du sédiment (coning) suivi d'un quartage et d'une homogénéisation ;
- homogénéisation du sédiment par agitation mécanique (pour faciliter le mélange, possibilité de rajouter un volume d'eau du lieu de prélèvement (mélange en vol/vol : 2/1).

Le temps d'homogénéisation des sédiments varie suivant les caractéristiques du sédiment (couleur, texture, humidité, volume, etc.), mais est généralement compris entre une et plusieurs minutes.

Les homogénéiseurs mécaniques peuvent altérer la distribution de la taille des particules. Il est recommandé que la taille des particules soit déterminée en priorité suivant le procédé d'homogénéisation utilisé.

3.2. PROCÉDÉ DE DOPAGE DES SÉDIMENTS

3.2.1. Méthode standard ou directe [5, 6]

Le dopage est réalisé directement sur le sédiment humide, à partir d'une solution de composés organiques dans un solvant organique généralement du méthanol ou de l'acétone. Le séchage à l'air permet l'évaporation du solvant et la formation d'un résidu à la surface du sédiment. Le sédiment dopé est ensuite homogénéisé par un agitateur à rouleaux pendant 20 heures. Cette méthode nécessite de disposer du sédiment à l'état naturel (humide).

3.2.2. Méthode de dopage « à sec » [6]

Dans cette méthode, un sous-échantillon de sédiment brut, 20 % de la masse, est séché. Les composés organiques sont solubilisés dans un solvant (acétone ou méthanol), puis mélangés au sous-échantillon de sédiment séché. L'ensemble est séché à l'air, afin d'éliminer le solvant organique, entraînant la formation d'un résidu cristallin à la surface du sédiment.

Le sédiment humide restant, ainsi que de l'eau du lieu de prélèvement, sont ensuite ajoutés au sédiment sec dopé. L'ajout d'eau du milieu de prélèvement permet de compenser la perte d'eau lors du séchage du sous-échantillon. L'ensemble est ensuite agité par agitateur à rouleaux pendant quelques minutes à quelques heures avant utilisation

Cette méthode est plus complexe que la précédente, même si elle n'impose que le séchage d'une partie seulement du sédiment. Elle nécessite de disposer du sédiment à l'état naturel (humide) et d'une quantité suffisante d'eau du milieu.

Une méthode de dopage sur un sédiment sec avec ajout d'une solution est la méthode conseillée dans le guide américain dédié à la préparation des essais collaboratifs sur sédiments [7].

3.2.3. Méthode de dopage par cristallisation ou germination

La technique de dopage par cristallisation ou germination est aussi appelée dopage par rotation humide. Elle exige un dispositif spécial de rotation d'un flacon, décrit par Distworth [8]. Il s'agit d'un système de rouleaux horizontaux actionnés par un moteur qui fait tourner les récipients contenant les sédiments. Cette technique permet l'obtention de volumes relativement importants et homogènes.

Les composés organiques sont dilués dans un solvant organique (acétone). Cette solution est introduite dans le flacon en verre. Le flacon est laissé ouvert durant la rotation de quelques minutes à quelques heures, ce qui permet l'évaporation du solvant. Les contaminants sont doncensemencés sur les parois du flacon.

Le sédiment humide est ensuite introduit dans le flacon ensemencé et agité durant plusieurs minutes à quelques heures par un agitateur à rouleaux. La rotation se fait à une température prédéfinie et la vitesse de rotation du dispositif doit être inférieure à la vitesse de centrifugation (généralement 15 rpm). Cette méthode, selon Disworth [8], conduit à une répartition du contaminant organique uniforme dans la matrice, y compris dans l'eau interstitielle, identique à la méthode d'ajout de solution organique sur le sédiment humide (voir § 3.2.4.), mais elle a été appliquée à un composé hydrophobe, le fluoranthène. La vérification du transfert effectif des composés organiques du verre au sédiment n'est pas mentionnée dans l'article.

L'avantage de la méthode est l'élimination du solvant avant l'introduction du sédiment dans les récipients.

3.2.4. Méthode de dopage en « voie humide »

Cette méthode consiste à doper un mélange de sédiment et d'eau. Selon les références et leurs applications, le rapport solide/liquide et le temps de contact diffèrent.

Le guide canadien dédié à la réalisation des essais de toxicité sur sédiment dopé [9] décrit les méthodes de dopages à employer. Ces essais de toxicité consistent à mettre en contact des organismes avec un sédiment contaminé par dopage ; le sédiment doit donc être à l'état le plus naturel possible. Ce guide favorise donc l'application de méthodes en voie humide malgré de bons résultats observés pour le dopage en composés organiques sur des sédiments séchés car le séchage à l'air du sédiment peut provoquer une perte de composés volatils et des changements des caractéristiques du sédiment (taille des particules, complexation et disponibilité des métaux [10]).

Les méthodes recommandées dans ce guide peuvent être transférées à notre problématique ; il s'agit des trois méthodes de base qui diffèrent par la quantité d'eau présente dans le mélange.

Dopage par rotation du sédiment humide [8]

Cette technique par rotation du sédiment est décrite par Diswoth [8], avec son dispositif spécial de rotation d'un flacon. Le mélange se produit par voie gravimétrique sous l'effet d'une rotation du bocal à une vitesse inférieure à la vitesse critique à laquelle le contenu subirait une centrifugation.

Le sédiment humide est introduit dans le flacon avant l'ajout de la solution contenant le composé organique. Le matériau est saturé d'eau de dilution (eau du site par exemple) avant la rotation.

En cas d'agglomérations ou de formation de boules, une aliquote d'eau de dilution doit être ajoutée pour augmenter la fluidité.

La rotation doit être effectuée deux heures minimum et peut s'étendre jusqu'à huit heures. Une rotation prolongée (plus d'une semaine) doit être évitée afin de minimiser les changements dans la répartition granulométrique ; une oxydation peut également se produire.

Cette technique produit un mélange homogène sédiment-composé, mais les données se limitent à des sédiments de teneur moyenne à élevée en limon ou en argile. Les auteurs mentionnent qu'elle serait applicable facilement à des matériaux de teneur plus importante, moyennant des tests pour optimiser le volume de solution ajoutée. Elle est particulièrement efficace pour des composés organiques non ioniques.

Dopage d'une suspension de sédiment [11-14]

L'eau de dilution (eau du site par exemple, 700 mL) et le matériau (200 g de masse sèche) sont mis dans un flacon. Les composés organiques sont dissous dans 100 mL d'eau de dilution et la solution est introduite dans le flacon. Il est nécessaire d'avoir un rapport eau/sédiment approximativement de 4/1 (volume/masse). Le mélange est ensuite agité durant quatre heures minimum à l'aide d'une tige ou d'un agitateur mécanique. Après agitation, le mélange est laissé au repos durant une nuit. Après cette décantation, l'eau excédentaire recouvrant le sédiment est éliminée.

Des variantes de cette technique avec des ratios différents sont mentionnées selon les articles : à un kilogramme de sédiment humide sont ajoutés deux litres d'eau du lieu de prélèvement. Le sédiment boueux est ensuite dopé avec au maximum 250 µL d'une solution de dopage contenant des contaminants solubilisés dans un solvant (acétone ou méthanol). Le tout est mélangé à l'aide d'un moteur agitateur (vortex) à température ambiante pendant une durée de 8 à 18 heures et est stocké à 4 °C pendant 18 à 24 heures. L'eau surnageante est soutirée à l'aide d'une pompe péristaltique.

Cette technique a été appliquée avec succès à des dopages en dioxines.

Elle devrait être surtout applicable aux composés apolaires. En effet, les composés polaires se répartiront entre les deux phases (solide et aqueuse) et une part non négligeable risque d'être éliminée avec l'eau excédentaire.

Dopage d'un sédiment à l'état de boue liquide [15-16]

Cette technique diffère de la technique de dopage d'une suspension de sédiment par le rapport eau/sédiment qui est plus beaucoup faible et la façon d'ajouter le composé organique.

Un échantillon de sédiment de contrôle, soit 250 g de sédiment sec, est introduit dans un récipient auquel on ajoute 25 mL d'eau distillée déionisée contenant les composés organiques. Les récipients sont scellés avec du papier aluminium et de l'adhésif, agités durant cinq jours ou agités énergiquement pendant 60 s deux fois par jour pendant sept jours. Le mélange est ensuite centrifugé, afin d'éliminer l'eau excédentaire. La teneur en eau du sédiment devrait être alors de 15 à 20 %.

Cette méthode a donné de bons résultats avec des composés organiques hydrophobes tels que les HAP.

3.2.5. Choix du solvant « entraîneur »

Les composés organiques sont généralement introduits au moyen d'un solvant « entraîneur » afin d'en assurer la solubilité, y compris pendant le mélange. Le choix du solvant doit être effectué en fonction de la solubilité du composé organique et du type d'analyse qui doit être réalisé ultérieurement [17]. Les solvants les plus utilisés sont le méthanol et l'acétone.

Pour un dopage sur sédiment séché, le critère déterminant est la pression de vapeur saturante car le solvant doit être facilement évaporable. Ainsi, le pentane ou l'hexane sont conseillés pour le dopage de composés hydrophobes. L'acétone ou le méthanol peuvent être utilisés dans les autres cas.

Pour un dopage sur sédiment humide, l'emploi d'un solvant soluble dans l'eau est indispensable. Si le solvant n'est pas assez soluble dans l'eau, il va se former des petites gouttelettes de solvant dans l'eau. Le dopage ne sera pas optimal.

Dans de nombreuses méthodes de dopage, le polluant dissous dans un solvant organique est ajouté directement au sédiment avant évaporation, puis l'eau est ajoutée ; cette méthode semble avoir pour résultat la sorption des composés en des endroits du sédiment qui diffèrent de ceux observés dans le cas où l'eau est le seul solvant [18].

La nature du solvant entraîneur peut avoir un effet sur la qualité du dopage : ainsi, une comparaison entre la glycine, le chlorure de méthylène et l'éthanol comme solvant entraîneur a été réalisée pour le dopage d'un sédiment en DDT. Cette étude montre que la glycine est l'entraîneur le plus efficace après sept jours de mélange [19].

Un solvant entraîneur polaire (méthanol) a peu d'influence sur le partage des composés non polaires dans une matière organique dissoute, à des concentrations allant jusqu'à 15 % d'entraîneur par volume [20]. Une autre étude [21] montre qu'un changement de partage d'un facteur 2 environ se produit en présence de 10 % de méthanol comme co-solvant pour la sorption de l'anthracène. L'effet exercé par le volume de l'entraîneur sur le partage des composés organiques est équivoque.

Une répartition plus homogène du composé dans les particules de taille différente pourrait être obtenue en ajoutant le composé goutte à goutte à la suspension de sédiment ou à la boue, pendant le mélange [9].

3.3. TEMPS D'ÉQUILIBRE OU PÉRIODE DE STABILISATION APRÈS DOPAGE

Pour la phase de mélange, les durées varient. Le guide canadien [9] mentionne qu'il n'existe aucune étude indiquant le temps requis pour obtenir un mélange homogène. Il est suggéré de limiter le temps de mélange à quelques heures.

Une fois le dopage réalisé et après homogénéisation, il est nécessaire que le matériau dopé soit stocké durant un certain temps afin que l'équilibre chimique soit atteint [22]. Le temps d'équilibre préconisé dans les études de toxicité varie selon la nature du sédiment et le composé organique ; il varie de quelques heures à plusieurs semaines. Cependant, les objectifs des études de toxicité diffèrent quelque peu de notre étude ; pour une validation de méthode d'analyse, il faudra veiller à ce que le temps de contact n'entraîne pas de dégradation des composés organiques d'intérêt.

Dans tous les cas, le dopage ne permet pas d'être représentatif des phénomènes d'interactions et d'adsorption qui sont présents dans un échantillon réel. La période d'équilibre permet seulement de se rapprocher d'un matériau naturel.

3.4. COMPARAISON DES MÉTHODES DE DOPAGE

Les avantages et les inconvénients que présentent les techniques précédemment décrites sont regroupés dans l'illustration 1. Aucune n'apporte la garantie de disposer d'une valeur de référence fiable.

Les méthodes de dopage se font sur sédiment humide ou sur sédiment sec. Cependant, concernant les composés organiques, le séchage du sédiment provoque :

- la perte de composés volatils ;
- une évolution des caractéristiques du sédiment (taille des particules).

Parmi les méthodes recensées pour le dopage en milieu humide, les méthodologies de dopage diffèrent principalement sur la quantité d'eau présente dans le mélange pendant le dopage, le solvant utilisé pour introduire le contaminant et la méthode d'homogénéisation.

La durée d'homogénéisation peut être plus ou moins longue selon la méthode de dopage. Par exemple, l'équilibre est atteint plus rapidement avec un dopage à l'état de « boue liquide ». Le temps d'équilibre est un paramètre important, la durée minimale conseillée est une nuit.

Stewart [14] a effectué des essais de comparaison de ces quatre méthodes sur le fluoranthène. Les résultats montrent que les concentrations mesurées à l'issue des dopages par les différentes techniques sont globalement comparables avec les valeurs attendues. Il y a cependant une exception, la méthode de sédiment à l'état de boue liquide fournit un résultat plus élevé que la valeur nominale, sans qu'une explication soit fournie.

Dans une étude de l'INERIS (résultats non publiés), des expériences ont été menées afin de comparer l'efficacité des techniques de dopage en fonction de la polarité des composés en étudiant les PCB (apolaires) et des composés phytosanitaires (plus polaires) (dichlorvos, malathion, parathion, diazinon).

Méthode	Avantages	Inconvénients
Méthode standard <i>Ajout solvant sur sédiment humide et séchage à l'air</i>	<ul style="list-style-type: none"> - simplicité de mise en œuvre, - quantité faible de solvant utilisée, - utilisable sur sédiment humide. 	<ul style="list-style-type: none"> - n'est pas applicable pour les composés organiques volatils, - le contaminant doit être suffisamment soluble dans le solvant pour maintenir une quantité de solvant faible dans le sédiment, - l'ajout est localisé à un endroit du sédiment, il faut par la suite bien homogénéiser (ce qui diffère d'immerger le sédiment et d'avoir une répartition plus homogène des polluants sur le sédiment).
Germination ou cristallisation <i>Ajout de la solution organique sur les parois du flacon, évaporation, puis ajout du sédiment humide</i>	<ul style="list-style-type: none"> - le solvant est éliminé avant l'introduction du sédiment ce qui évite toute altération du sédiment. 	<ul style="list-style-type: none"> - nécessite le dispositif de rotation, - n'est pas applicable sur sédiments secs, - nécessite de vérifier qu'il ne reste rien sur les parois du flacon pour s'assurer que la totalité des contaminants se trouve sur le sédiment.
Méthode à sec <i>Ajout solvant sur sédiment sec et évaporation puis ajout sédiment humide et eau du milieu</i>	<ul style="list-style-type: none"> applicable aux composés très hydrophobes 	<ul style="list-style-type: none"> - méthode plus complexe car nécessite plusieurs étapes, - nécessite un séchage préalable (perte de certains composés volatils, évolution des caractéristiques du sédiment), - nécessite l'ajout d'eau du milieu, - l'ajout est localisé sur sédiment sec, il faut par la suite bien homogénéiser.
Méthode de dopage en voie humide <i>Ajout solution aqueuse (présence solvant) sur sédiment humide avec excès d'eau du milieu puis élimination excès d'eau</i>	<ul style="list-style-type: none"> - temps d'équilibre réduit - le dopage est réparti sur l'ensemble du sédiment pas immersion 	<ul style="list-style-type: none"> - nécessite l'ajout d'eau du milieu, - peu adapté pour les composés hydrophiles en raison de la perte possible lors de l'élimination de l'eau en excès, - se limite à des sédiments de teneur moyenne à élevée en limon ou en argile, - nécessite de déterminer la perte éventuelle due à l'élimination de l'excès d'eau.

Illustration 1 : Avantages et inconvénients des différentes méthodes de dopage recensées dans la littérature.

Les méthodes de dopage par voie humide et dopage par germination ont été testées. Il apparaît que le dopage par voie humide permet de récupérer la totalité des composés phytosanitaires (rendement proche de 100 %). Par contre, cette méthode est inadaptée aux composés apolaires (rendement quasiment nul), ce qui confirme les résultats de Stewart [14].

3.5. COMMENTAIRES ET SYNTHÈSE

La bibliographie réalisée confirme qu'il n'y a pas de méthode de référence pour le dopage des sédiments en vue de l'analyse des composés organiques. Les méthodes recensées sont issues de différents contextes.

Les méthodes pourraient être choisies selon l'hydrophobicité des composés à analyser. La méthode sur une suspension de sédiment pourrait être réservée aux composés hydrosolubles, mais en caractérisant leur perte dans l'eau éliminée. Les trois autres méthodes semblent plus universelles quant à leur domaine d'application.

4. État des pratiques en laboratoire

4.1. EXIGENCES DU COFRAC

Le COFRAC, dans ses derniers compte-rendus de réunion d'harmonisation des experts techniques du programme 156 « analyse des boues et des sédiments » [23-24], demande pour l'analyse des composés organiques :

- que le rendement d'extraction soit connu et mis à la disposition du client ;
- que le rendement d'extraction soit déterminé pour au moins deux niveaux de concentration incluant la limite de quantification ;
- que les tests soient effectués avec le mélange des composés lorsque la méthode s'adresse à plusieurs contaminants.

Ce document précise également :

- qu'en l'absence d'indication dans la norme, le résultat peut être corrigé ou non du rendement et cela doit être mentionné au client ;
- qu'il n'y a pas d'exigence de rendement minimal ;
- qu'un rendement faible n'est pas critiquable s'il est accompagné d'un dossier de validation correct et de résultats reproductibles ;
- qu'en l'absence de matériaux de référence le travail s'effectue sur des matrices dopées ou par la méthode des ajouts dosés.

Il mentionne enfin que ces points sont à considérer comme des guides à destination des évaluateurs et non comme des exigences s'ajoutant aux référentiels du COFRAC (LAB Réf. 02, programme 156 et normes de référence).

4.2. PRATIQUES DES LABORATOIRES NATIONAUX

Les laboratoires effectuant des analyses sur sédiments ont été interrogés via l'envoi d'un questionnaire, afin de connaître leurs pratiques et leurs besoins. Sept réponses ont été obtenues provenant de quatre laboratoires d'analyse et trois organismes de recherche. Les questions portaient sur la validation des méthodes et l'analyse de routine des composés organiques dans les sédiments, en l'absence de matériaux de référence certifiés.

4.2.1. Besoins des laboratoires

Actuellement, il existe peu de matériau de référence pour la matrice sédiment (annexe 1). Pour les laboratoires interrogés, il serait nécessaire de développer des CRM pour les composés suivants :

- les trichlorobenzènes ;

- les pentachlorobenzènes ;
- l'hexachlorobutadiène ;
- les chloroalcanes ;
- les pesticides organophosphorés (chlorfenvinphos, chlorpyrifos-éthyl, oxydemeton-methyl) ;
- le pentachlorophénol ;
- certains pesticides organochlorés (trifluraline, DDT, alpha et bêta endosulfan, endrine, isodrine, les HCH, chlordécone) ;
- pesticides moyennement hydrophyles à hydrophyles ;
- pesticides et leurs produits de dégradation ;
- composés émergents ;
- certains métaux ;
- le COT ;
- les composés azotés analysés par la méthode de Kjeldahl.

4.2.2. Pratiques de dopage

Choix de la matrice et prétraitements

Les matrices utilisées pour la validation des méthodes sur sédiments par les laboratoires ayant répondu au questionnaire sont regroupées dans l'illustration 2.

Matrice	Sédiment	Boue	Sables de Fontainebleau
Forme	Lyophilisé ou séché à l'étuve	Matrice en suspension	Séché
Prétraitement(s)	Lyophilisation avec une matière sèche résiduelle < 5 % Tamisage à 2 mm, 250 µm ou 200 µm selon les laboratoires	aucun	aucun
Caractérisation préalable	Variable selon les laboratoires : Aucune COT, cations majeurs, granulométrie, humidité résiduelle, C, N	teneur en eau	COT, HCT, métaux, anions, matière sèche, pH
Nombre de laboratoires utilisant ce type de matrice	5/7	1/7	1/7

Illustration 2 : Réponses apportées par les laboratoires sur la matrice employée et sa caractérisation pour la réalisation de matériaux en vue de la validation des méthodes d'analyse sur sédiments.

La matrice utilisée pour la préparation des matériaux de référence dédiés à l'analyse des composés organiques dans les sédiments varie entre les laboratoires, mais la matrice sédiment est la plus utilisée. Le matériau utilisé est systématiquement séché, à l'exception d'un laboratoire qui travaille sur une suspension de boue.

La majorité des laboratoires effectue une caractérisation complète préalable de leur matériau.

Méthode de dopage

Les méthodes de dopage utilisées par les laboratoires ayant répondu au questionnaire sont regroupées dans l'illustration 3.

Matrice	Extrait de sédiment	Sédiment	Boue	Sables de Fontainebleau
Type de dopage	dopage de l'extrait issu de l'extraction d'un sédiment vierge séché	Méthode directe : dopage sur le sédiment séché avec évaporation du solvant	directe : dopage sur la boue en suspension avec évaporation du solvant	dopage sur le matériau sans évaporation du solvant
Utilisation de solvant	/	Hexane, ou dichlorométhane ou acétone	Hexane	Hexane / acétone ou méthanol
Rapport solide/liquide	/	non renseigné	non renseigné	25 g/0,5 ml
Évaporation du solvant avant homogénéisation	/	Oui, ou non, faible quantité de solvant	Oui	non, faible quantité de solvant
Homogénéisation	/	- Agitateur à roulement 1 nuit - Mélange manuel - aucune, car prise d'essai unique	30 minutes Agitateur électrique	/
Temps d'équilibre avant utilisation	/	1 heure minimum, 1 nuit minimum 1 nuit 48 h	30 minutes	1 nuit minimum
Nombre de laboratoires utilisant ce type de matrice	1/7	4/7	1/7	1/7

Illustration 3 : Réponses apportées par les laboratoires sur la méthode de dopage des matériaux en vue de la validation des méthodes d'analyse sur sédiments.

Le matériau utilisé est systématiquement séché, à l'exception d'un laboratoire qui travaille sur une suspension de boue.

La méthode la plus répandue est le dopage du matériau sec au moyen d'une solution en solvant (6/7), et le solvant est évaporé dans la plupart des cas (4/6). La nature du solvant diffère entre les laboratoires. Le mode d'homogénéisation et le temps de contact (ou temps d'équilibre) varient d'un laboratoire à l'autre et cela conduit au final à cinq méthodes différentes pour les six laboratoires concernés.

Contrôles effectués sur le matériau dopé

Le paragraphe qui suit traite des réponses des six laboratoires réalisant le dopage sur matrice solide ; le laboratoire dopant dans l'extrait n'est de fait pas concerné.

Aucun laboratoire ne vérifie l'homogénéité du matériau dopé.

Aucun laboratoire ne fait analyser le matériau dopé par un autre laboratoire, à l'exception d'un organisme mais pour une application particulière.

Les matériaux dopés sont généralement préparés pour chaque série d'analyse mais un laboratoire les conserve durant un mois.

Seuls deux laboratoires préparent des matériaux dopés sur l'ensemble de la gamme de travail. Les autres (4/7) préparent un matériau à un niveau de dopage situé, généralement, à 30-50 % de la gamme et au niveau de la limite de quantification (§ 4.2.3.), soit deux niveaux de concentration au total.

4.2.3. Vérification de la limite de quantification

Les réponses des sept laboratoires sont prises en compte pour cet item.

Pour valider la limite de quantification, la majorité des laboratoires préparent un matériau dopé au niveau de concentration correspondant et l'extraient (6/7). Un laboratoire mentionne la difficulté à disposer de matériaux vierges et précise que, dans ce cas, du sable ou une matrice synthétique peuvent être utilisés pour simuler un sédiment.

Le laboratoire, avec une pratique différente, réalise un dopage au niveau de la limite de quantification dans un extrait de matrice.

4.2.4. Taux de récupération

Tous les laboratoires interrogés utilisent un traceur d'extraction pour chaque échantillon. En revanche, les limites d'acceptabilité diffèrent systématiquement et sont plus ou moins larges selon les laboratoires (Illustration 4), ce qui peut tout à fait être justifié selon les composés organiques analysés.

Critères d'acceptation du traceur d'extraction	Minimum de 40 % Minimum de 50-60 % Bornes de 60-120 % ; 60-140 % Bornes de 70-120 % ; 70-130 % Bornes de 80-120 %
--	---

Illustration 4 : Critères d'acceptation appliqués par les laboratoires pour le traceur d'extraction lors de l'analyse des composés organiques dans les sédiments.

Deux pratiques sont en vigueur pour l'expression des résultats : correction des résultats avec prise en compte du taux de récupération du traceur, ou absence de

correction des résultats. Ces deux pratiques peuvent co-exister au sein du même laboratoire (2/7). La tendance générale consiste à ne pas corriger les résultats (5/7).

4.3. COMMENTAIRES ET SYNTHÈSE

Les réponses des laboratoires au questionnaire confirment que les méthodes de dopage sur matrice solide sont majoritairement utilisées pour la validation de méthodes d'analyse de sédiments en l'absence de matériau de référence.

Les laboratoires interrogés dopent un matériau séché avec une solution de solvant. Le solvant est évaporé sauf s'il est en quantité minimale, et il n'y a pas d'ajout d'eau du site.

Les méthodes ne sont pas harmonisées : nature de la matrice, granulométrie, mode et durée d'homogénéisation et enfin temps de contact varient d'un laboratoire à l'autre.

5. Bilan et propositions

La validation de méthodes d'analyses des composés organiques sur la matrice sédiment devrait s'appuyer sur les exigences de la norme applicable dans le domaine de l'eau (NF T 90 210) qui définit un protocole d'évaluation initiale d'une méthode d'analyse développée ou adaptée par le laboratoire à savoir :

- vérification du rendement d'extraction et notamment absence de dégradation ou perte maîtrisée ;
- maîtrise des interférences générées par la matrice ;
- vérification des performances à la limite de quantification : taux de récupération et incertitudes, capacité à extraire quantitativement la valeur annoncée ;
- étude de l'exactitude de la méthode sur l'ensemble du domaine de concentration.

Afin de répondre à ces exigences, il est possible d'effectuer un ou plusieurs types d'essai décrits dans l'illustration 5.

Dans tous les cas, la validation doit être réalisée avec un sédiment plutôt que toute autre matrice (notamment le sable) afin d'être au plus près de la nature des échantillons qui seront traités avec la méthode à développer/valider.

Il semble préférable de travailler avec des sédiments dopés en voie humide et avec un vieillissement minimum d'une nuit. En cas d'impossibilité technique, on pourra travailler sur un sédiment sec dopé, avec un vieillissement d'une nuit.

Des essais de dopage d'un sédiment au niveau de la limite de quantification doivent être réalisés, afin de caractériser les performances de la méthode à ce niveau de concentration et de bien estimer notamment les pertes lors de l'extraction et des phases de concentration, purification et l'impact des interférences.

Le sédiment utilisé pour les essais doit être caractérisé pour les paramètres : teneur en eau, COT, pH, granulométrie, composition, en fonction de l'impact de ces paramètres sur la méthode d'analyse. Les déterminations se feront sur la fraction du sédiment < 2 mm obtenue après séchage (NF ISO 11464, 2006), broyage (mortier en agate ou broyeur à billes en agate ou à couteau avec lames en acier inoxydable) et tamisage, selon le guide européen de référence [25] et le rapport AQUAREF qui en découle [26].

Cependant, l'impact de la préparation physique (broyage, séchage...) sur le composé à analyser doit être étudié ; en l'absence de données bibliographiques, des essais devront être menés sur des sédiments bruts (humides, en suspension) afin de vérifier les pertes potentielles lors de ces étapes.

Des essais complémentaires de type étude de la spécificité de la méthode devront être menés avec des sédiments d'origine diverses (sédiment d'eau douce, marin, portuaire)

et de natures variées (teneur en matière organique, salinité...), selon le domaine de la méthode à couvrir.

Dans le cas où le taux de récupération du composé est insuffisant ou trop peu répétable pour le laboratoire, il faudra en tout premier lieu s'interroger sur les points suivants avant de remettre la méthode d'analyse en question :

- le dopage réalisé n'est pas quantitatif et le protocole de dopage n'a pas permis d'assurer une valeur de dopage fiable (perte physique du composé) ;
- le protocole de dopage et notamment le vieillissement a engendré une dégradation du composé ;
- le matériau dopé n'est pas homogène ;
- le protocole d'extraction appliqué est insuffisant.

Quels que soient les essais réalisés, il faut bien garder à l'esprit qu'on ne peut qu'essayer d'approcher la représentativité d'un matériau naturel. Le dopage d'un matériau ne peut en aucun cas se substituer à l'emploi de matériaux de référence ou de matériaux caractérisés aux moyens d'essais d'intercomparaison. Il est clair au regard de l'existant qu'il y a un besoin très fort de matériaux de référence pour la matrice sédiment.

Permet de	Vérifier qu'il n'y a pas de perte ou de dégradation du composé lors de l'étape d'extraction	Mettre en évidence des interférences possibles lors de l'analyse issues de la matrice	Déterminer le taux de récupération du composé ajouté	Vérifier l'extraction à épuisement (extractions successives du même échantillon)	Vérifier que la méthode d'extraction est adaptée même pour des phénomènes « supposés » de sorption plus fort
Type d'essai Dopage d'un sédiment sec avec un temps d'équilibre long (adapté à la dégradabilité du composé d'intérêt)	oui	oui	oui	oui	oui
Dopage d'un sédiment humide avec un temps d'équilibre long (adapté à la dégradabilité du composé d'intérêt)	oui	oui	oui	oui	oui
Dopage d'un sédiment sec immédiatement avant extraction	oui	oui	oui	non	non
Dopage de l'extrait	non	oui permet d'isoler l'origine des interférences (attribuer le cas échéant la baisse de signal à un effet matrice et non à une extraction faible)	non	non	non

Illustration 5 : Essais pouvant être réalisés lors de la validation de méthodes d'analyses sur la matrice sédiment.

6. Conclusion

Aucune méthode n'est recommandée en France, pour la préparation de sédiments destinés à l'analyse des composés organiques. Il en découle, comme le montre le sondage réalisé auprès des laboratoires, que les pratiques de dopage et de validation ne sont pas harmonisées.

L'étude bibliographique réalisée montre qu'il existe plusieurs méthodes de dopage. Parmi ces techniques, la méthode sur une suspension de sédiment pourrait être réservée aux composés hydrosolubles, mais en caractérisant leur perte dans l'eau éliminée. Les méthodes de dopages sur sédiment sec ou humide semblent plus universelles quant à leur domaine d'application. Les laboratoires utilisent plus volontiers la méthode de dopage sur sédiment sec, mais avec des matrices différentes.

Devant ces disparités, les possibilités de pratique, et compte tenu du fait qu'un dopage ne permet que d'approcher la représentativité d'un matériau naturel, quatre axes se dégagent :

- il apparaît nécessaire de disposer d'un guide pour la validation des méthodes d'analyses des composés organiques sur la matrice sédiment, qui devrait s'appuyer sur les exigences de la norme applicable dans le domaine de l'eau (NF T 90 210), afin de lister les points clefs (vérification du rendement d'extraction, absence de dégradation ou perte maîtrisée, maîtrise des interférences générées par la matrice, vérification des performances à la limite de quantification). Les recommandations du domaine agroalimentaire (protocole de caractérisation en vue de la validation d'une méthode d'analyse quantitative par construction du profil d'exactitude V03-11027) devraient également être considérées ;
- il est primordial de favoriser la préparation de matériaux de référence, afin d'aider les laboratoires à valider les méthodes sur sédiments, devant le peu de matériaux disponibles ;
- il faut accentuer l'organisation d'essais interlaboratoires sur matrices solides pour aider les laboratoires à évaluer leurs méthodes sur sédiment ;
- AQUAREF devrait faire annuellement un bilan des besoins, des priorités et contribuer à initier les essais interlaboratoires pour les nouveaux paramètres.

7. Bibliographie

- 1 **Charlet L., Manceau A.** (1993) - Structure, formation and reactivity of hydrous oxide particles: insights from X-ray absorption spectroscopy - *Lewis Publ.*, **2**: p. 117-164.
- 2 **Chiou C.T., Shoup T.D., P.E.** (1995) - Porter Mechanistic roles of soil humus and minerals in the sorption of nonionic organic compounds from aqueous and organic solutions. - *Org. Geochem*, **8**: p. 9-14.
- 3 **Barriuso E., Calvet R.** (1992) - Soil Type and herbicides adsorption. - *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **46**: p. 117-128.
- 4 **Standard Guide for Collection, Storage** (1994) - Characterization and Manipulation of Sediments for Toxicologicals Testing – ASTM E 1391.
- 5 **Standard Guide for Collection, Storage** (1994) - Characterization and Manipulation of Sediments for Toxicologicals Testing – ASTM E 1391.
- 6 **Stewart K.M and Thompson R.S.** (1995) - Brixham Environmental Laboratory - Fluoranthene as a model toxicant in sediment studies with *Chironomus riparius* – *J. of Aquat. Ecosyst. Health*, **4**: p. 231-238.
- 7 American Society for Testing and Material, Standard practice for development and use (preparation) of samples for collaborative testing of methods for analysis of sediments, D3975-93, reapproved 2008.
- 8 **Disworth G.R., Schults D.W., Jones J.K.P.** (1990) - Preparation of Benthic Substrates for Sediment Toxicity Testing – *Environ. Tox.and Chem.*, **9**: p. 1523-1529.
- 9 **Environnement Canada** (1995) - Document d'orientation sur la mesure de la précision des essais de toxicité sur sédiment de contrôle dopé avec un produit toxique de référence, Rapport SPE 1/RM/30.
- 10 **Kersten M. and Förstner U.** (1987) - Cadmium associations in freshwater and marine sediment. p. 51-88, *in* Cadmium in the Aquatic Environment, J.O. Nriagu and J.B. Sprague (eds.) John Wiley and sons, New York, 1987.
- 11 **Cairns M.A., Nebeker A.V., Gakstatter J.H. and Griffis W.L.** (1984) - Toxicity of copper-spiked sediments to freshwater invertebrates. *Environ. Toxicol. Chem.*, **3**: p. 435-445.
- 12 **Stemmer C.E.** (1977) - Methods for calculating an LC50, p. 65-84 *in* Aquatic Toxicology and Hazard Evaluation, F.L. Mayer and J.L. Hamelink, ASTM STP 634, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.

- 13 **Landrum P.F., Eadie B.J. and Faust W.R.** (1991) - Toxicokinetics and toxicity of a mixture of sediment-associated polycyclic aromatic hydrocarbons to the amphipod *Diporeia* sp., *Environ. Toxicol. Chem.*, 10: p. 35-46.
- 14 **Stewart K.M. and Thompson-Brixham R.S.** (1995) - Fluoranthene as a model toxicant in sediment studies with *C. hironomus riparius*, *J. of Aquat. Ecosyst. Health* 4: p. 231-238.
- 15 **Landrum P.F., Eadie B.J. and Faust W.R.** (1992) - Variation in the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons to the amphipod *Diporeia* sp. With sediment aging, *Environ. Sci. Technol.*, 11: p. 1197-1208.
- 16 **Francis P.C., Birge W.C. and Black J.A.** (1984) - Effects of cadmium-enriched sediment on fish and amphibian embryo-larval stages, *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 8: p. 378-387.
- 17 **Northcott G.L., Jones K.C.** (2000) - Spiking hydrophobic organic compounds into soil and sediment: a review and critique of adopted procedures. *Environmental toxicology and chemistry* 19: p. 2418-2430.
- 18 **Hakanson L.** (1984) - Sediment sampling in different aquatic environments: statistical aspects. *Water Resour. Res.*, 20: p. 41-46.
- 19 **Word J.Q., Ward J.A, Franklin L.M., Cullinan V.I. and Kiesser S.L.** (1987) - Evaluation of the equilibrium partitioning theory for estimating the toxicity of the nonpolar organic compound DDT to the sediment dwelling amphipod *Rhepoxynius abronius*, Battelle Marine Research Laboratory Report (Task 1, WA 56), Sequim, WA, 650 p.
- 20 **Webster G.R.G., Servos M.R., Choudhry G.G., Sarna L.P. and Muir G.C.G.** (1990) - Methods for dissolving hydrophobics in water for studies of their interactions with dissolved organic matter, p. 191-192 in Abstracts vol. 27, Advances in Chemistry Series, presented at 193rd National Meeting of the American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry.
- 21 **Nkeddi-Kizza P., Rao P.S.C. and Hornsby A.G.** (1985) - Influence of organic cosolvents on sorption of hydrophobic organic chemicals by soils. *Environ. Sci. Technol.*, 19: p. 975-979.
- 22 **United States Environmental Protective Agency**, Disponible sur : <http://water.epa.gov/polwaste/sediments/cs/upload/ch5.pdf>.
- 23 **Blatt S., Margas C.** (2004) - Compte rendu de la réunion d'harmonisation des experts techniques du programme 156 « analyse des boues et des sédiments ». Cofrac 30/09/2004.
- 24 **Margas C.** (2006) - Compte rendu de la réunion d'harmonisation des experts techniques du programme 156 « analyse des boues et des sédiments ». Cofrac 21/11/2006.

- 25 **Guidance Document n° 25** - Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive, Technical report 2010-041, Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC).
- 26 **Schiavone S., Coquery M.** (xxxx) - Guide d'échantillonnage et de prétraitement des sédiments en milieu continental pour les analyses physico-chimiques de la DCE. Cemagref, 24 p.

Annexe 2

Liste des matériaux de référence certifiés disponibles pour la matrice sédiment

Substances de la DCE 2008/105/CE	Sédiments	
	Eaux douces	Eaux marines
Anthracène	LGC-6188, NMIJ CRM 7307-a	NIST (1941b, 1944,)
Diphényléthers bromés		NIST 1944
Cadmium et ses composés	LGC6187, LGC6189, BCR-280R, BCR-701, NIM (GBW07309 to 311, GBW07319 to 321, GBW07323, GBW07327),	NIST (1646a, 1944, 2702), NMIJ CRM7303-a, BCR-277R, BCR-320R, NRC-MESS-3, NRC-PACS-2, NRC-HISS-1
DDT total		NMIJ (CRM 7304a, CRM 7305a), NIST 1944,
Fluoranthène	LGC6188, NMIJ CRM 7307-a	NIST (1941b, 1944),
Hexachlorobenzène		NIST (1941b, 1944)
Hexachlorocyclohexane		NMIJ (CRM7304-a, CRM 7305-a)
Plomb et ses composés	LGC6187, LGC6189, BCR701, BCR280R, NIM (GBW07309 to 311, GBW07319 to 321, GBW07323, GBW07327),	NIST (1646a, 1944, 2702, 2703),BCR320R, LGC6137, NMIJ CRM7302-a, NIM-GBW07315, NRC-MESS-3, NRC-PACS-2, NRC-HISS-1
Mercure et ses composés	LGC6187, BCR-280R, NIM (GBW07309 to 311, GBW07319 to 321, GBW07323, GBW07327), ERM-CC580,	NMIJ (CRM 7303a, CRM 7302a), NIST (2702, 2703), BCR 277R, BCR 320R, NRC-MESS-3, NRC-PACS-2, NRC-HISS-1, NIM-GBW07315
Naphtalène	LGC6188, NMIJ CRM 7307-a	NIST (1941b, 1944)
Nickel et ses composés	BCR701, BCR280R, LGC6187, LGC6189, NIM (GBW07309 to 311, GBW07319 to 321, GBW07323, GBW07327, GBW07327), NMIJ (CRM7302a, CRM7303a), BCR280R, BCR701,	BCR277R, BCR320R, NIST (1944, 2702), NIM GBW07315, NRC-MESS-3, NRC-PACS-2, NRC-HISS-1
Benzo(a)pyrène	LGC6188, NMIJ CRM 7307-a	BCR 535, NIST (1941b, 1944)
Benzo(b)fluoranthène		
Benzo(k)fluoranthène		
Benzo(ghi)perylène		
Indeno(123,cd)pyrène		
Composés du tributylétain	BCR646, NMIJ CRM7301a	BCR 462, NMIJ CRM7306a, NRC-HIPA-1, NRC-SOPH-1
PCB	NIST 1939a, JSAC0431, JSAC0432,	NIST (1941b, 1944), BCR 536, NMIJ (CRM 7304-a, CRM 7305-a), JSAC0451

Onema
Hall C – Le Nadar
5, square Félix Nadar

94300 Vincennes

01 45 14 36 00

www.onema.fr

BRGM

MMA

3, avenue Claude Guillemin

BP 36009

45060 Orléans Cedex 2

02 38 64 34 34

www.brgm.fr