



Liberté • Égalité • Fraternité

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE



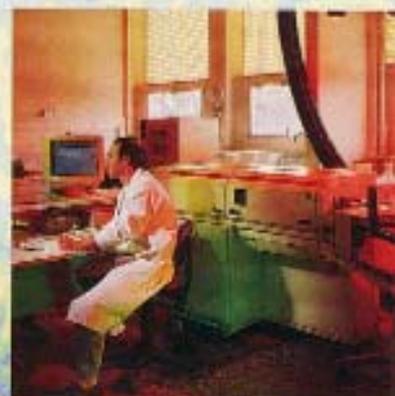
MINISTÈRE DE
L'AMÉNAGEMENT DU TERRITOIRE
ET DE L'ENVIRONNEMENT

DIRECTION DE LA PRÉVENTION
DES POLLUTIONS ET DES RISQUES

Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués



www.brgm.fr



Documents
du **BRGM** 298

GUIDE MÉTHODOLOGIQUE POUR L'ANALYSE DES SOLS POLLUÉS

**R. Jeannot
B. Lemièrè
S. Chiron**

**Avec la collaboration de
F. Augustin
D. Darmendrail**

Documents du BRGM 298

2001

Éditions BRGM
3, avenue Claude Guillemin, B.P. 6009
45060 Orléans cedex 2, France
Tél. : 02.38.64.30.28

© BRGM 2001

Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans la présente publication (ou le présent ouvrage), faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et, d'autre part, les analyses et courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées. (Loi du 11 mars 1957 – art. 40 et 41 et Code Pénal art. 425).

Avant-propos

Le présent guide a été élaboré par le BRGM dans le cadre de sa mission de service public, et d'une convention d'étude avec le Ministère chargé de l'Environnement (1998).

Il n'a pas pour objectif d'être un recueil de méthodes pour les laboratoires d'analyse.

Il fait le point sur :

- les différentes substances potentiellement polluantes ;
- les techniques disponibles pour les caractériser ;
- les contraintes s'appliquant au prélèvement et à la préparation des échantillons ;
- les niveaux de sensibilité requis ;
- l'assurance qualité des résultats et l'accréditation des laboratoires ;

afin de permettre au lecteur d'établir une stratégie d'analyse lorsqu'il est en présence de sols potentiellement pollués.

Il ne contient aucun élément d'interprétation, ni de données sur la toxicité potentielle des polluants recherchés.

Il s'adresse à tous les utilisateurs des analyses environnementales de sols : responsables publics chargés de faire appliquer les réglementations, administrations décentralisées et collectivités locales ; acteurs économiques et industriels, désireux de fournir aux premiers des informations pertinentes ou souhaitant disposer d'une connaissance précise des sites sous leur responsabilité.

Plus particulièrement, le lecteur trouvera au chapitre 11 les éléments destinés à **évaluer la pertinence ou la validité d'une analyse de sol, à partir des données l'accompagnant**. Ces données seront celles qu'un Inspecteur des Installations Classées, par exemple, ou bien un auditeur environnemental, s'attendent à trouver dans le rapport du bureau d'études ou sur le bulletin d'analyse émis par le laboratoire. Elles doivent être suffisantes pour permettre, le cas échéant, à une tierce expertise de s'effectuer.

Le document contient quelques rappels sur la réglementation, la normalisation et les concepts de base en analyse. Il présente les principales familles de contaminants recherchés dans les sols :

- les métaux lourds ;
- les hydrocarbures ou huiles minérales ;
- les hydrocarbures aromatiques volatils et les hydrocarbures halogénés volatils ;
- les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ;
- les dioxines et furannes ;
- les polychlorobiphényles (PCB) et les polychloroterphényles (PCT) ;
- les phénols et les chlorophénols ;
- les pesticides ;
- les cyanures ;
- les phtalates ou esters phtaliques ;
- les substances chimiques à usage militaire et les explosifs, et les autres éléments chimiques recherchés dans les sols pollués.

Un schéma de démarche générale est proposé pour les analyses de polluants dans les sols.

Le conditionnement des échantillons, leurs conditions de stockage et de conservation sont examinés.

Le document fait le point sur la préparation des échantillons avant analyse (prétraitement des échantillons, méthodes d'extraction des polluants pour les métaux lourds, les composés organiques volatils (COV) et les composés semi-volatils et non volatils, essais de lixiviation et tests de percolation, purification).

Il contient une introduction aux méthodes d'analyse des composés organiques (chromatographie en phase gazeuse : GC, chromatographie liquide : LC) et des composés inorganiques (spectrométrie d'absorption atomique flamme (AAS) de fluorescence atomique et à four graphite (GFAAS), chromatographie ionique, plasma à couplage in-

ductif (ICP), détection optique (ICP/AES) ou spectrométrie de masse (ICP/MS).

Il présente aussi les tests écotoxicologiques, les méthodes rapides de terrain (Rock-Eval, tests immuno-enzymatiques), les méthodes de laboratoire adaptées au terrain et les méthodes *in situ* en dé-

veloppement (biocapteurs, capteurs chimiques à fibres optiques ou FOCS).

L'assurance de la qualité et l'accréditation du laboratoire sont abordées sous l'angle des exigences générales et celui, plus spécifique, de l'analyse de sols pollués.

Table des matières

Avant-propos	3
Introduction	12
1. Rappels généraux	15
1.1. Réglementation et normalisation.....	15
1.1.1. Rappels sur la réglementation.....	15
1.1.2. La normalisation	15
1.2. Concepts de base en analyse.....	15
2. Principales familles de contaminants recherchés dans les sols	18
2.1. Les métaux lourds	19
2.1.1. Définition.....	19
2.1.2. Origine.....	19
2.1.3. Particularités	20
2.2. Hydrocarbures ou huiles minérales	20
2.2.1. Définition.....	20
2.2.2. Origine	21
2.3. Les hydrocarbures aromatiques volatils et les hydrocarbures halogénés volatils	22
2.3.1. Définition.....	22
2.3.2. Origine	22
2.4. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	22
2.4.1. Définition.....	22
2.4.2. Origine	22
2.5. Dioxines et furannes	23
2.5.1. Définition.....	23
2.5.2. Origine	23
2.6. Les polychlorobiphényles (PCB) et les polychloroterphényles (PCT)	23
2.6.1. Définition.....	23
2.6.2. Origine	24

2.7. Les phénols et les chlorophénols.....	24
2.7.1. Définition.....	24
2.7.2. Origine.....	25
2.8. Les pesticides.....	25
2.8.1. Définition.....	25
2.8.2. Origine.....	25
2.9. Les cyanures.....	25
2.9.1. Définition.....	25
2.9.2. Origine.....	26
2.10. Les phtalates ou esters phtaliques.....	26
2.10.1. Définition.....	26
2.10.2. Origine.....	26
2.11. Les substances tensio-actives.....	26
2.11.1. Définition.....	26
2.11.2. Origine.....	26
2.12. Les substances chimiques à usage militaire et les explosifs.....	26
2.12.1. Définition.....	26
2.12.2. Origine.....	27
2.13. Autres éléments chimiques recherchés dans les sols pollués.....	27
2.14. Autres polluants divers.....	27
3. Démarche générale suivie pour les analyses de polluants dans les sols.....	28
4. Conditionnement des échantillons, conditions de stockage, conservation.....	31
4.1. Objectifs.....	31
4.2. Choix du flaconnage.....	31
4.3. Conditions de stockage.....	31
4.4. Temps de stockage.....	31
5. Préparation des échantillons avant analyses.....	32
5.1. Objectifs.....	32

5.2. Prétraitement des échantillons	32
5.3. Méthodes d'extraction des polluants	33
5.4. Méthodes d'extraction exhaustives	33
5.4.1. Principe et objectifs	33
5.4.2. Métaux lourds	35
5.4.3. Composés organiques volatils (COV)	35
5.4.4. Composés semi-volatils et non volatils	36
5.5. Essais de lixiviation et tests de percolation	41
5.6. Purification	41
6. Introduction aux méthodes d'analyse	43
7. Analyse des composés organiques	44
7.1. Chromatographie en phase gazeuse (GC)	44
7.1.1. Introduction	44
7.1.2. Choix de la colonne, du système d'injection et du détecteur	44
7.2. Chromatographie liquide (LC)	47
7.2.1. Introduction	47
7.2.2. Choix de la colonne, du système d'injection et du détecteur	47
8. Analyse des composés ou éléments inorganiques	52
8.1. Spectrométrie d'absorption atomique flamme (AAS) de fluorescence atomique et à four graphite (GFAAS)	52
8.2. Chromatographie ionique	52
8.3. Plasma à couplage inductif (ICP), détection optique (ICP/AES) ou spectrométrie de masse (ICP/MS)	52
9. Les tests écotoxicologiques	56
10. Les méthodes rapides de terrain	57
10.1. Principe et objectifs	57
10.2. Limitations et contraintes d'utilisation	57

10.3. Les méthodes <i>in situ</i> commercialisées.....	57
10.3.1. La méthode Rock-Eval	57
10.3.2. Tests immuno-enzymatiques (ELISA)	58
10.4. Méthodes de laboratoire adaptées au terrain	59
10.5. Les méthodes <i>in situ</i> en développement	60
10.5.1. Les biocapteurs	60
10.5.2. Les capteurs chimiques à fibres optiques (FOCS).....	60
11. Rapports d'essai : éléments clés pour l'interprétation et l'exploitation des résultats des analyses	62
11.1. Éléments relatifs à l'organisation du laboratoire.....	62
11.1.1. Accréditations ou agréments du laboratoire	62
11.1.2. Signature	62
11.2. Éléments relatifs au prélèvement	62
11.2.1. Contexte des prélèvements	62
11.2.2. Modalités des prélèvements.....	62
11.2.3. Moyens de conservation utilisés entre le prélèvement et l'analyse	62
11.3. Éléments relatifs à l'échantillon	63
11.3.1. Identification.....	63
11.3.2. Date de réception des échantillons.....	63
11.4. Éléments relatifs à la préparation	63
11.5. Éléments relatifs à l'analyse	63
11.6. Éléments relatifs à la présentation et aux informations contenues dans les rapports d'essai	63
11.6.1. Identification du laboratoire.....	63
11.6.2. Identification du demandeur	63
11.6.3. Présentation des résultats	63
12. Assurance de la qualité/accréditation	64
12.1. Principe et objectifs	64
12.2. Les exigences générales et spécifiques en analyses de sols pollués.....	64
Conclusion.....	67

Bibliographie	68
Annexe 1 - Méthodes normalisées	69
Annexe 2 - Exemples	75
Annexe 3 - Glossaire	76

Liste des figures

Fig. 1 - Pollution ponctuelle.....	12
Fig. 2 - Pollution diffuse.....	12
Fig. 3 - Pollution accidentelle vs. chronique.....	13
Fig. 4 - Métaux lourds dans la classification périodique.....	19
Fig. 5 - Octane et isooctane (modèles moléculaires).....	20
Fig. 6 - Chromatogramme d'un mélange d'hydrocarbures.....	21
Fig. 7 - Toluène (modèle moléculaire).....	22
Fig. 8 - Modèles moléculaires simplifiés du naphthalène, de l'anthracène et du benzopyrène.....	22
Fig. 9 - Formule de la 2, 3, 7, 8 - tetrachloro-dibenzo-p-dioxine.....	23
Fig. 10 - Formule générique des PCB (trois à sept atomes de chlore sur les positions 2 à 6, 2' à 6').....	24
Fig. 11 - 2, 3, 4, 5, 6 – Pentachlorophenol, insecticide, herbicide, traitement des bois.....	25
Fig. 12 - Échantillonneur automatique 16 postes pour analyse de COV en mode « Purge & Trap », placé en amont de l'appareillage de la figure 13.....	35
Fig. 13 - Appareillage permettant l'introduction en chromatographie en phase gazeuse, des composés organiques volatils par la méthode de l'espace de tête dynamique.....	36
Fig. 14 - Équipement d'extraction soxhlet.....	36
Fig. 15 - Équipement ASE.....	37
Fig. 16 - Schéma du système d'extraction accélérée par solvant.....	38
Fig. 17 - Extraction assistée par micro-ondes en systèmes ouvert et fermé.....	39
Fig. 18 - Représentation schématique de deux types d'extraction assistée par micro-ondes.....	39
Fig. 19 - Schéma d'un système d'extraction par fluide supercritique.....	40
Fig. 20 - Schéma représentant la purification des solutions d'extraits sur cartouche.....	42
Fig. 21 - Schéma d'un détecteur ECD.....	44

Fig. 22 - Chromatogramme obtenu pour la détermination des composés organiques volatils par espace de tête dynamique et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.....	45
Fig. 23 - Identification après analyse GC/MS d'un échantillon de sol, du 2, 4, 6 trichlorophénol par comparaison du spectre de masse avec des spectres de référence en bibliothèque.....	46
Fig. 24 - Spectre de masse obtenu par analyse GC/MS d'un échantillon de sol contenant du 2, 4, 6-trichlorophénol	46
Fig. 25 - Détecteur UV à barrettes de diodes	47
Fig. 26 - Exemple de spectre UV pour Dinoterb.....	48
Fig. 27 - Détecteur à fluorescence pour HPLC	48
Fig. 28 - Spectres d'absorption et de fluorescence du Fluoranthène.....	48
Fig. 29 - 1 - Chromatogramme obtenu sur un mélange d'herbicides par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse. 2 – Spectre de masse permettant d'identifier la simazine	49
Fig. 30 - 1 - Spectre UV d'atrazine. 2 - Chromatogramme d'un mélange d'herbicides (triazines et phénylurées) obtenu en chromatographie liquide associée à une détection UV, à la longueur d'onde de 220 nm	49
Fig. 31 - Chromatogramme d'un mélange de HAP en GC/MS selon le mode d'acquisition courant ionique total	50
Fig. 32 - Identification du fluorène par spectrométrie de masse.....	50
Fig. 33 - Confirmation de l'identification d'un HAP (fluorène) par son spectre de masse obtenu après soustraction du bruit de fond.....	51
Fig. 34 - Profil de la raie d'émission utilisée en ICP pour l'étude de l'élément Plomb ($\lambda = 220.353$ nm).....	53
Fig. 35 - Profil de la raie d'émission utilisée en ICP pour l'étude de l'élément Zinc ($\lambda = 213.856$ nm).....	53
Fig. 36 - Spectre de masse sur un échantillon de sol en ICP/MS pour l'élément Plomb (isotopes 204-206-207-208)	54
Fig. 37 - Spectre de masse acquis en ICP/MS sur un échantillon de sol dans l'intervalle 105-125 unités de masse atomique	54
Fig. 38 - Pyrolyseur Rock-Eval 6.....	58
Fig. 39 - Rock-Eval 6. Exemples d'enregistrements obtenus à partir d'une roche mère	58
Fig. 40 - Exemple de kit immuno-enzymatique.....	59
Fig. 41 - Chromatographe en phase gazeuse portable.....	60
Fig. 42 - Chromatographe couplé GC/MS sur le terrain	60
Fig. 43 - Exemple de fiche utilisée pour le contrôle de qualité des résultats analytiques (cas du mercure contrôlé avec le matériau de référence NIST 2709).....	65
Fig. 44 - Exemple de résultats observés au cours d'un essai interlaboratoires portant sur la détermination des PCB (congénère 153) dans un sol de friche industrielle broyé à 80 μm et homogénéisé (d'après AGLAE : Association Générale des Laboratoires d'Analyse en Environnement).....	66

Liste des annexes

Ann. 1 - Méthodes normalisées	69
Ann. 2 - Exemples	75
Ann. 3 - Glossaire.....	76

Introduction

Le présent guide a été élaboré par le BRGM dans le cadre de sa mission de service public, et d'une convention d'étude avec le Ministère chargé de l'Environnement (1998).

Les activités humaines passées ou présentes, et en particulier les activités industrielles, mais aussi agricoles ou domestiques, libèrent dans l'environnement une grande variété de substances potentiellement dangereuses, appelées globalement contaminants ou polluants.

Il y a contamination lorsqu'une telle substance potentiellement dangereuse est introduite artificiellement dans un milieu naturel, quelle que soit sa teneur (contaminant). Il y a pollution lorsque la teneur est potentiellement dangereuse, ou lorsqu'elle atteint les valeurs limites fixées par les normes (valeurs-guides). Le contaminant est alors un polluant. Ces définitions sont précisées dans le glossaire (voir annexe 3, et le guide : Gestion des sites (potentiellement) pollués, annexe 20).

Ces substances sont rejetées vers les milieux de transfert et d'exposition qui sont l'air, l'eau et le sol.

On distingue **deux types de pollution du sol** :

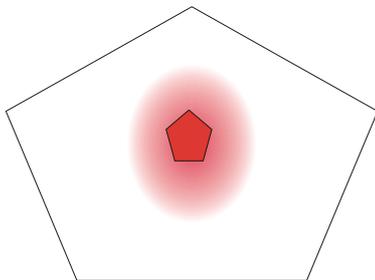


Fig. 1 - Pollution ponctuelle.

- les pollutions ponctuelles (dépôt ou épandage de polluants sur une surface restreinte, que l'on peut assimiler à une source) ;

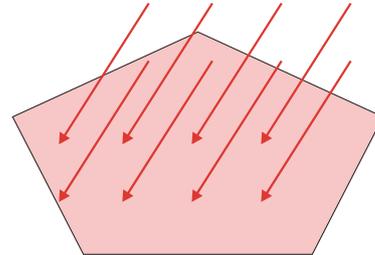


Fig. 2 - Pollution diffuse.

- les pollutions diffuses (épandage ou retombée de polluants sur une grande surface).

La démarche présentée ici concerne avant tout les sols affectés par des pollutions ponctuelles et/ou concentrées ; elle s'applique aux sols non contaminés ou aux pollutions diffuses moyennant quelques précautions.

Pour chacun de ces types, on distingue **deux origines de pollution** :

- les **pollutions accidentelles** (déversement ou dépôt ponctuel de polluants), où une grande quantité de polluant est déversée en fonction du temps ;
- les **pollutions chroniques** (apport continu de contaminants par fuite ou lessivage), dont les effets cumulés peuvent être plus importants que ceux d'une pollution accidentelle.

Géométriquement, on peut distinguer les cas suivants :

- épandage direct de contaminants sur le sol ;
- dépôt de contaminants, de solides contaminés ou de déchets sur le sol, exposés à la pluie ou au ruissellement. Les eaux entraînent les contaminants par lessivage et s'infiltrent dans le sol, directement ou à la faveur de fuites des dispositifs de rétention ;

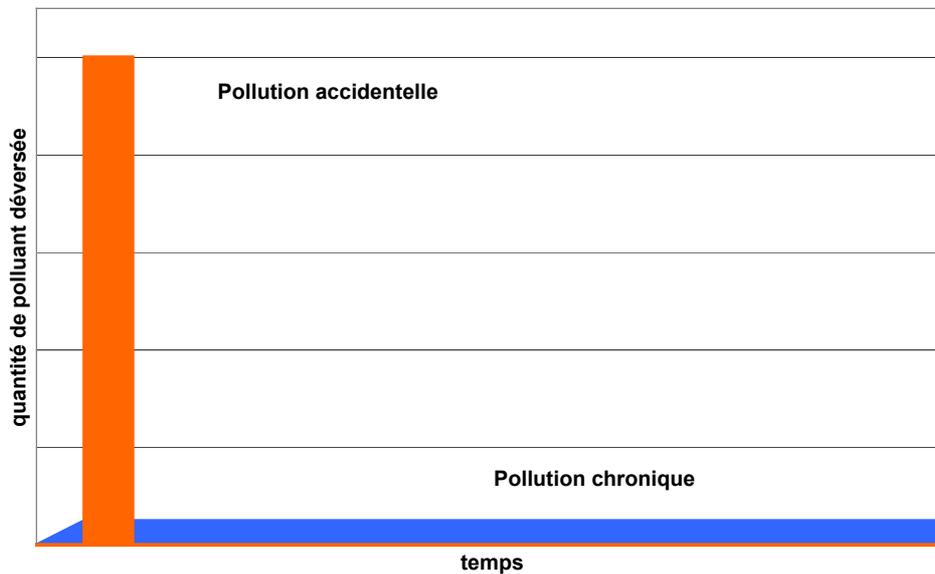


Fig. 3 - Pollution accidentelle vs chronique.

- enfouissement superficiel de contaminants, de solides contaminés ou de déchets, exposés aux eaux d'infiltration et/ou aux nappes superficielles. Les eaux entraînent les contaminants par lessivage et les diffusent dans le sol ;
- rejet d'un contaminant vers le milieu aérien (vapeur, poussière), suivi de son dépôt sur les sols environnant la source de contamination. Exemples : retombées de vapeurs organiques autour d'un site chimique, poussières métallifères autour d'une aciérie...
- rejet d'un contaminant vers le milieu aquatique (égout, collecteur, réseau hydrographique de surface) suivi d'infiltration des eaux contaminées dans le sol.

Dans tous ces cas, le sol retiendra de façon plus ou moins stable tout ou partie des contaminants.

Un sol pollué représente **trois types de risques environnementaux** :

- mise en contact direct des polluants avec l'occupant du sol (ex. : jeux d'enfants sur un site pollué) ;
- lessivage des polluants par les eaux d'infiltration et transfert des polluants vers les eaux souterraines et superficielles (pollution possible des ressources en eau) ;

- réintroduction des polluants dans la chaîne alimentaire par les végétaux et les organismes vivants du sol.

Les contaminants sont généralement classés par familles chimiques. Certaines familles de contaminants sont plus spécifiquement liées à un type d'activité humaine (ex. : pesticides liés à l'agriculture et à l'industrie chimique de production). D'autres familles de contaminants sont émises par une grande variété d'activités (ex. : les « métaux lourds »). Une classification chimique sera retenue dans le chapitre décrivant les différentes familles de contaminants.

Cette classification présente l'avantage de regrouper des produits présentant des propriétés chimiques ou physiques assez proches. Or, ce sont ces propriétés qui déterminent le comportement du contaminant dans le sol et dans les eaux :

- hydrosolubilité ;
- durée de demi-vie ;
- coefficient de partage octanol/eau ;
- *mobilité* c'est-à-dire la probabilité pour un contaminant de migrer dans les eaux souterraines ou superficielles en relation avec ses propriétés physico-chimiques (hydrosolubilité, stabilité, ...) et celle des sols au contact ;

et la prédiction de son devenir dans l'environnement.

Les **effets biologiques** du contaminant (toxicité directe, écotoxicité) dépendent également de sa nature chimique. Il est souvent possible de regrouper les contaminants par familles chimiques vis-à-vis de ces critères.

Toutefois, cette approche n'est pas adaptée à l'investigation directe d'un sol contaminé. On dispose plus généralement d'informations sur la nature des activités qui ont eu lieu sur ce sol (agriculture mo-

derne, industrie, habitations, décharges...). À partir de l'historique des activités connues sur ce sol, on peut déduire les familles de contaminants susceptibles d'être présentes. On déduira de cette liste la démarche à suivre pour caractériser les contaminants présents. Dans le cas où l'historique serait mal connu ou complexe, on pourra recourir à une stratégie plus exhaustive, visant à identifier l'ensemble des contaminants possibles liés aux activités industrielles, puis quantifier les contaminants détectés dans le sol.

On utilisera à cette fin des matrices activités-contaminants (voir : Gestion des sites (potentiellement) pollués, version 1, annexe 3).

1. Rappels généraux

1.1. RÉGLEMENTATION ET NORMALISATION

1.1.1. Rappels sur la réglementation

Dans le cadre de la mise en place de la politique nationale en matière de gestion et de réhabilitation des sites et sols pollués, le Ministère chargé de l'Environnement a entrepris l'élaboration de différents guides méthodologiques et techniques présentant les différents outils nécessaires à une approche cohérente et homogène. Les outils de diagnostics mis en place font régulièrement référence aux prélèvements de sols en vue d'analyses des contaminants. La mesure des concentrations en polluants des sols est une étape importante de l'évaluation des risques qui sert d'outil de base à la politique nationale, et ce quel que soit le niveau atteint dans l'approche de gestion :

- afin d'identifier une source de pollution constituée de sols (par comparaison avec les valeurs de définition de source sol - VDSS) ;
- pour une comparaison aux valeurs de constat d'impact lors d'une évaluation simplifiée des risques ;
- pour connaître les concentrations auxquelles sont exposées les populations présentes sur le site ou dans ses environs lors d'une évaluation détaillée des risques ;
- lors des contrôles post traitement afin de vérifier si les objectifs de réhabilitation fixés ont bien été atteints.

Dans tous les cas de figures, il y a lieu de connaître les limites et contraintes de recours à des analyses de sols.

1.1.2. La normalisation

Le référentiel normatif français (AFNOR) disponible pour la réalisation des analyses de sols en provenance des sites potentiellement pollués, ne couvre pas l'ensemble des paramètres devant faire l'objet d'une évaluation quantitative au laboratoire. En particulier, pour les déterminations de polluants organiques, dans la situation présente, les laboratoires français spécialistes des analyses de sols en relation avec l'environnement, sont contraints de s'appuyer :

- 1 - soit sur des projets de normes en cours d'élaboration dans les différentes commissions de travail de ISO dont certains ont fait l'objet de traductions et d'enquêtes par l'intermédiaire de AFNOR ;
- 2 - soit sur des méthodes publiées par les organismes de normalisation d'autres pays en avance sur la publication des travaux normatifs dans cette discipline : EPA (USA), NNI (Pays-Bas), DIN (Allemagne) ;
- 3 - soit, en dernière limite, utiliser des méthodes spécifiques, internes à chaque laboratoire, résultant fréquemment de l'adaptation aux échantillons de sols de méthodes normalisées dévolues initialement aux analyses d'eaux.

Du fait de cette multiplicité d'approches, l'homogénéité et la justesse des résultats ne peuvent être garanties pour les paramètres ne faisant pas l'objet d'un cadre normatif unique. Un besoin urgent de mise à disposition, pour les laboratoires, de méthodes de référence est, de ce fait, manifeste. En atteste le faible nombre de paramètres associés à une méthode de référence figurant dans le programme 134 du Comité Français d'Accréditation (analyse des sols en relation avec l'environnement).

1.2. CONCEPTS DE BASE EN ANALYSE

L'outil de mesure de la pollution est généralement la concentration en contaminant dans le sol ou dans le lixiviat, c'est-à-dire l'eau ou la phase aqueuse mise en contact avec le sol.

Ces concentrations sont mesurées par analyse chimique, mais il est important de savoir qu'il y a différentes manières d'analyser le sol, qui correspondent à différentes préoccupations environnementales et scientifiques. Ces différentes manières donnent des résultats différents. Elles sont toutes valables à la condition d'être choisies à bon escient et interprétées en connaissance de cause. Les résultats d'analyses doivent être accompagnés de leurs conditions d'obtention avant d'être confrontés aux valeurs de concentration figurant dans la règle-

mentation, les normes ou reprises dans les décrets d'application.

La concentration en contaminant dans le sol est la masse de contaminant par unité de masse du sol. On utilise généralement comme unité le mg/kg ou le µg/kg de matière sèche (1 mg/kg = 1 ppm = 1 g/tonne).

Pour la mesurer, le laboratoire peut tenter de mettre en solution le contaminant, ou d'analyser tout l'échantillon (sol compris). Dans le premier cas, l'analyse représentera la quantité de contaminant susceptible d'être libérée, tandis que dans le deuxième cas c'est la quantité totale de contaminant présent, libérable ou fixé par la matrice du sol, qui sera dosée.

Ces deux résultats sont intéressants, mais il n'est alors pas possible de comparer les caractéristiques de deux sols contaminés analysés selon des méthodes différentes. Au contraire, la comparaison des résultats d'analyse obtenus de manière différente sur un même sol est très utile pour comprendre le comportement environnemental du contaminant, et notamment la disponibilité de celui-ci pour le milieu vivant.

Cette distinction est simple pour les contaminants organiques, qui sont presque tous artificiels. Elle est plus complexe pour les contaminants minéraux : métaux (plomb, mercure...), sels (chlorures, sulfates...), métalloïdes (arsenic, soufre...), qui sont tous présents naturellement dans les sols en faible quantité. L'analyse totale d'un sol pollué au plomb comprendra donc les sels de plomb mobilisables, le plomb fixé par la matrice du sol et le plomb naturellement présent dans les minéraux du sol.

Les concepts de base utilisés en analyse (limites de quantification, limites de détection, fidélité, reproductibilité : ces définitions sont reprises en annexe 3) sont nécessaires pour l'exploitation des résultats d'analyse et leur interprétation par rapport aux valeurs de concentration figurant dans la réglementation, les normes ou les arrêtés d'application.

Les limites de quantification et de détection varient selon le laboratoire, son équipement et son savoir-

faire. Le choix d'un laboratoire devra donc prendre en compte le niveau de sensibilité analytique requis par rapport aux différents contaminants, en fonction des teneurs soumises à des contraintes réglementaires ou normatives (« teneurs de référence »).

- **la limite de détection d'un contaminant**, pour un laboratoire, est la teneur en dessous de laquelle le laboratoire n'identifiera pas le contaminant, même s'il est présent. Elle devra être largement inférieure à la teneur de référence, en général d'un ordre de grandeur (facteur 10) au minimum : elle est par convention fixée à la concentration équivalant à trois fois la valeur de l'écart-type déterminé sur une série de mesures effectuées sur des essais à blanc ;

- **la limite de quantification**, ou limite de dosabilité inférieure, est la plus petite valeur que le laboratoire peut porter sur le bulletin de résultats dans des conditions de fiabilité suffisantes, résultant de ses procédures analytiques et de sa démarche qualité. Elle devra être toujours largement inférieure à la teneur de référence : elle est par convention, fixée à la concentration équivalant à dix fois la valeur de l'écart-type déterminé sur une série de mesures effectuées sur des essais à blanc ;

- **la limite de dosabilité supérieure**, est la plus grande valeur que le laboratoire peut porter sur le bulletin de résultats dans des conditions de fiabilité suffisantes. Elle devra être toujours largement supérieure à la teneur de référence. Si les teneurs rencontrées dans le sol pollué dépassent cette valeur, une analyse complémentaire devra être effectuée par une autre technique, adaptée au dosage de concentrations élevées ;

- **la fidélité** mesure l'aptitude d'un laboratoire donné à produire des valeurs stables quelle que soit la date d'analyse. Le défaut correspondant est **la dérive** ;

- **la reproductibilité** mesure l'aptitude d'un laboratoire donné à produire des valeurs voisines pour un même échantillon analysé plusieurs fois, au sein d'une même série ou de séries différentes.

2. Principales familles de contaminants recherchés dans les sols

Analyse des composés organiques par familles

Le très grand nombre de composés organiques utilisés, préparés ou synthétisés par l'industrie, et susceptibles de polluer les sols, rend excessivement lourde toute démarche de recherche systématique d'une substance. C'est pour répondre à ce problème que la directive européenne 76/464 a préconisé la recherche de substances prioritaires parmi une liste préétablie.

La pratique courante consiste à rechercher et doser des familles de composés organiques, regroupés par classification chimique et selon des propriétés physico-chimiques telles que la volatilité, la présence de fonctions halogénées, aromatiques.... On distingue ainsi couramment les hydrocarbures volatils (**COV**¹) et les hydrocarbures aromatiques volatils (**CAV** ou **BTEX**), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (**HAP**), les polychlorobiphényles (**PCB**), les phénols, les amines aromatiques... On y ajoute des familles de composés définis par leur fonction : **détergents**, **pesticides**... au sein desquelles on retrouve des classifications chimiques (exemples : tensio-actifs anioniques ; pesticides organo-chlorés ou organo-phosphorés,...).

Trois méthodes de laboratoire sont utilisées pour évaluer dans leur globalité les composants d'une famille chimique :

- effectuer une **mesure** de laboratoire, représentant **globalement** l'abondance des composés d'une famille. Cette démarche est celle des **indices** (hydrocarbures totaux, phénols, AOX, substances extractibles par le chloroforme, « cyanures totaux »). La représentativité de cette méthode par rapport à l'analyse effective de l'ensemble des composés varie en fonction de la nature de l'échantillon, et en fonction des composés effectivement présents ;
- analyser systématiquement les **molécules les plus courantes** de cette famille : constitution de **listes types** (cas des COV, CAV, HAP) ;
- analyser **certains composés** et leur affecter une **pondération** de manière à obtenir soit une valeur représentative pour la famille chimique, soit une appréciation des risques liés à la présence de certains composés de la famille chimique (abondance de la famille exprimée en équivalent substance comme dans le cas des PCB évalués avec 7 congénères ou encore le cas des dioxines-furannes dont la toxicité est évaluée avec 17 congénères).

¹ Les initiales COV (ou COHV) peuvent aussi désigner les composés organohalogénés volatils, dont une liste type comprend : Tétrachlorure de carbone, Trichloréthylène, Dichlorométhane, Chloroforme, 1,1,1-Trichloréthane, Dibromomonochlorométhane, Dichloromonobromométhane, Tétrachloréthylène, 1,2-Dichloréthane, 1,1-Dichloréthane, trans 1,2 dichloroéthylène, cis 1,2 dichloroéthylène.

Exemple :

Parmi les 210 dioxines et furannes, seuls 17 congénères sont reconnus comme toxiques. Ces 17 congénères toxiques n'ont pas tous la même toxicité, le plus toxique étant la 2,3,7,8-TCDD identifiée lors de l'accident de Seveso. Pour traduire cette différence de toxicité, il a été établi un coefficient de pondération pour chacun des 17 congénères toxiques en prenant comme base un coefficient de 1 pour le congénère le plus toxique (2,3,7,8-TCDD). La mesure de toxicité d'un échantillon passe obligatoirement par la mesure quantitative des 17 congénères toxiques, auxquels est appliqué le facteur d'équivalent toxique, ce qui permet d'obtenir pour un échantillon donné sa teneur en équivalent toxique dioxines et furannes ou I-TE. La dose journalière admissible pour l'homme, selon l'OMS, est de 1 à 4 pg I-TE/kg de poids corporel.

2.1. LES MÉTAUX LOURDS

2.1.1. Définition

L'expression « *métal lourd* » désigne pour les chimistes des métaux de numéro atomique élevé, de densité supérieure à 5 g/cm³ et qui forment des sulfures insolubles. Le cadmium, le manganèse, le cobalt, le chrome, le cuivre, le plomb, le mercure, le nickel et le zinc sont les métaux lourds les plus souvent rencontrés dans les sols.

Dans le domaine de l'environnement, on associe fréquemment aux métaux lourds l'arsenic, qui est un métalloïde lourd. L'arrêté du 2 février 1998, qui définit les éléments devant faire l'objet d'un contrôle pour les installations classées, prend en compte Cd, Hg, Ni, As, Co, Pb, Sb, Cr, Cu, Mn, V, Sn, Se, Te, Zn, Tl.

H																Elément																He																																																																													
Li	Be													B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Métaux lourds

Non-métaux et métalloïdes associés

Fig. 4 - Métaux lourds dans la classification périodique.

2.1.2. Origine

Il est important de rappeler que les métaux et métalloïdes lourds sont présents de façon naturelle dans les sols. Ils proviennent en grande partie de l'altération de la roche mère du sous-sol. La plupart des sources de métaux lourds dans les sols sont aussi liées à l'activité humaine :

stockage de déchets industriels et urbains (mines et fonderies de métaux non ferreux, décharges publiques) ; pratiques agricoles (pratique de la fertilisation à l'aide de compost urbain, de déjections animales ou de boues de station d'épuration) ; pollutions dues à des retombées atmosphériques (utilisation de combustibles fossiles, essence au plomb, poussières des industries métallurgiques, incinération des ordures ménagères...).

2.1.3. Particularités

Pour évaluer la toxicité de ces substances, les laboratoires doivent déterminer, de plus en plus, non seulement la teneur totale de chaque élément, mais aussi la forme chimique de chaque élément. L'analyse de spéciation a pour objet d'identifier et de quantifier la ou les formes chimiques d'un élément contenu dans un échantillon. Par exemple, l'élément chrome est présent dans la nature sous différents états de valence (CrIII-CrVI) dont les propriétés physico-chimiques, biochimiques et donc toxicologiques diffèrent fortement. Le chrome hexavalent (CrVI), beaucoup plus soluble et assimilable, représente un polluant potentiellement plus nocif que le chrome trivalent, plus stable. L'évaluation des risques liés à une pollution par le chrome ne repose pas seulement sur le dosage du chrome total mais aussi (et surtout) sur le dosage du chrome VI. L'arsenic possède aussi deux formes ionisées (AsIII-AsV) de comportement et de toxicité différents ; l'analyse de spéciation est également utile.

Le terme « *forme chimique* » désigne un élément qui présente une structure moléculaire, électronique ou nucléaire spécifique et unique. Les formes organométalliques d'un élément, par exemple, représentent le plus souvent une faible fraction de l'élément total mais ces formes peuvent être beaucoup plus toxiques que les formes inorganiques de l'élément (cas de certaines formes organométalliques du mercure ou de l'étain, ou inversement de l'arsenic moins toxique sous la forme organométallique).

2.2. HYDROCARBURES OU HUILES MINÉRALES

2.2.1. Définition

Les hydrocarbures regroupent différents produits pétroliers (pétrole brut, pétrole raffiné, kérosène, essences, fuel, lubrifiants, huiles à moteurs).

Cette famille inclut :

- les alcanes (hydrocarbures aliphatiques) constitués de chaînes linéaires ou ramifiées comprenant au minimum cinq atomes de carbone, caractérisés par un point d'ébullition compris dans l'intervalle 35 °C – 490 °C ;

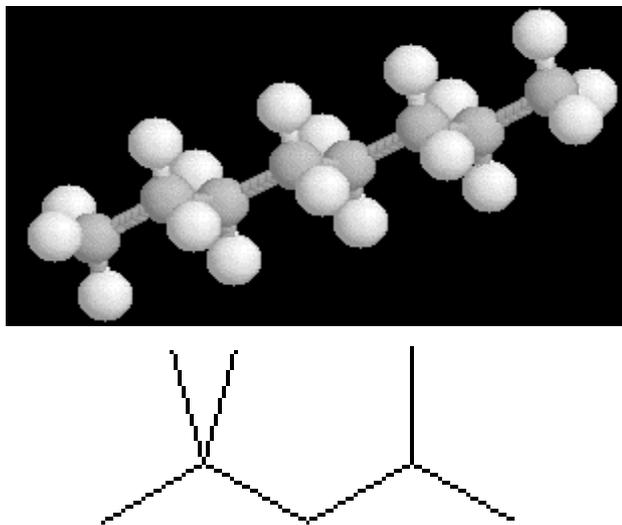


Fig. 5 - Octane et isoctane (modèles moléculaires).

- les hydrocarbures aromatiques monocycliques (benzène, toluène, xylènes,...) ou polycycliques (Benzo(a)pyrène), qui sont traités ci-dessous (§ 3 et 4).

Les hydrocarbures (ou huiles minérales selon AFNOR X 31410) sont caractérisés en première approche au laboratoire, de façon globale au moyen de l'indice huiles minérales déterminé par spectrophotométrie infrarouge ou encore par analyse quantitative selon un étalon défini dans la norme AFNOR X 31-410, utilisant pour les échantillons, l'aire du signal obtenue en chromatographie en phase gazeuse : (sous forme de pics résolus ou d'enveloppe non résolue) sur l'ensemble de la zone chromatographique correspondant à des hydrocarbures comprenant une chaîne composée de 10 à 40 atomes de carbone.

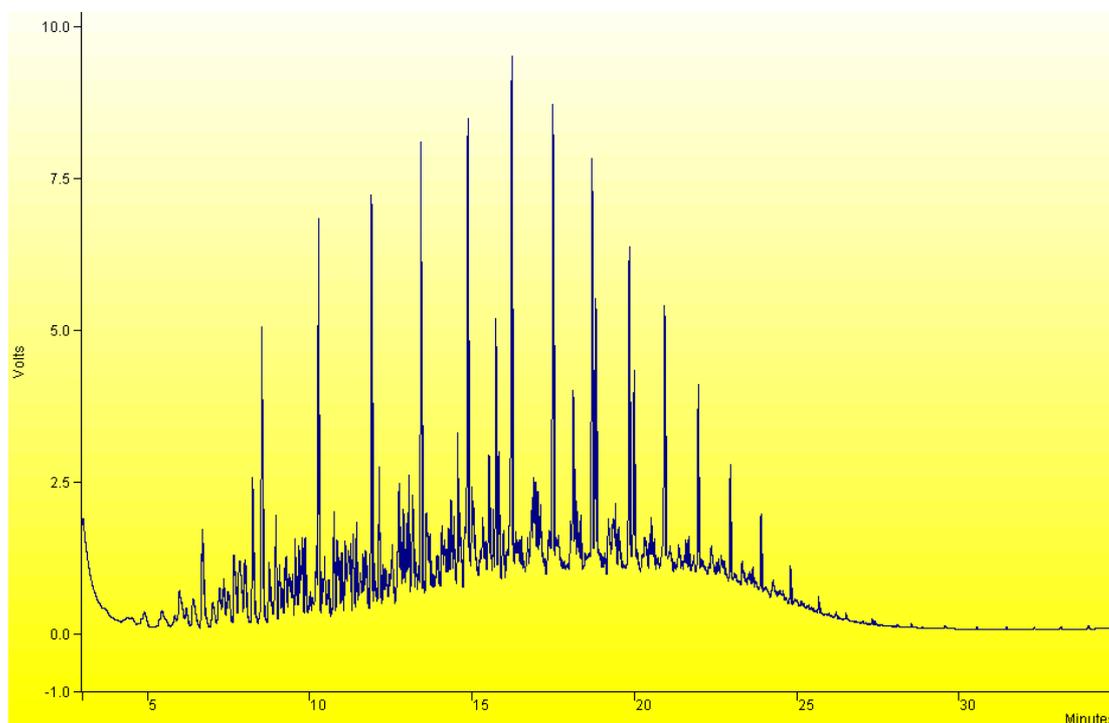


Fig. 6 - Chromatogramme d'un mélange d'hydrocarbures.

(profil d'un gas-oil par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme : les composants sont formés de chaînes carbonées de longueurs comprises entre 10 et 24 carbones).

Remarque :

La mesure de l'indice huiles minérales par spectrophotométrie infrarouge nécessite l'utilisation d'un solvant transparent dans le domaine infrarouge d'absorption des liaisons carbone-hydrogène. Le solvant actuellement utilisé est le fréon 113, qui sera prochainement retiré du marché car très dangereux pour l'environnement et pour la santé humaine (personnels des laboratoires). C'est pourquoi cette méthode est publiée par l'ISO sous forme d'un rapport technique et non sous forme d'une norme définitive, afin de pouvoir être retirée dès que les textes d'application de l'interdiction de l'utilisation du fréon 113 seront publiés.

La méthode destinée à la remplacer fera appel à l'extraction par un solvant non halogéné (éther de pétrole) suivie d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse avec une détection par ionisation de flamme.

Lorsque cet indice montre l'existence d'une forte pollution par hydrocarbures, il est utile, voire nécessaire de préciser le type de mélange d'hydrocarbures présents et de le quantifier par rapport à un (ou des) étalon(s) adapté(s).

2.2.2. Origine

Les hydrocarbures ou huiles minérales présents dans les sols proviennent généralement d'une pollution pétrolière (production, raffinage, transport et utilisation des hydrocarbures) ou issue de la pétrochimie, d'usines à gaz, de l'industrie chimique de base, la

fabrication de caoutchouc, ou les industries mécaniques.

2.3. LES HYDROCARBURES AROMATIQUES VOLATILS ET LES HYDROCARBURES HALOGÈNES VOLATILS

2.3.1. Définition

Les hydrocarbures halogénés volatils (COV), les chlorofluorocarbones (CFC) et les hydrocarbures aromatiques volatils (CAV ou BTEX) constituent une famille de composés dont les propriétés physico-chimiques sont très hétérogènes. Ils possèdent tous un point d'ébullition inférieur à 300 °C et une tension de vapeur supérieure à 0.2 kPa à 20 °C.

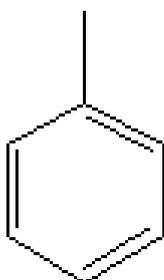
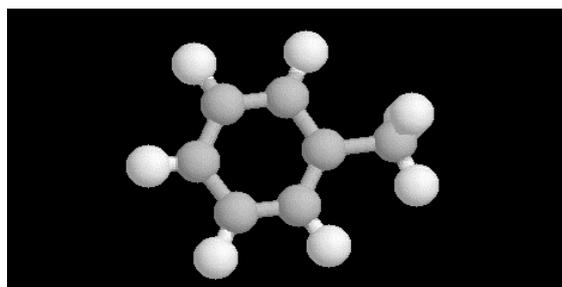


Fig. 7 - Toluène (modèle moléculaire).

2.3.2. Origine

L'origine des hydrocarbures aromatiques volatils et des hydrocarbures halogénés volatils dans les sols peut être très variée, notamment : travail des métaux et industries mécaniques, traitement de surfaces, industrie du cuir, textile, imprimerie, industrie chimique de base, des colorants et des plastiques, activités utilisant des réfrigérants.

2.4. LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP)

2.4.1. Définition

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont généralement définis comme un groupe de composés comportant au moins deux noyaux benzéniques fusionnés entre eux et renfermant seulement des atomes d'hydrogène et de carbone.

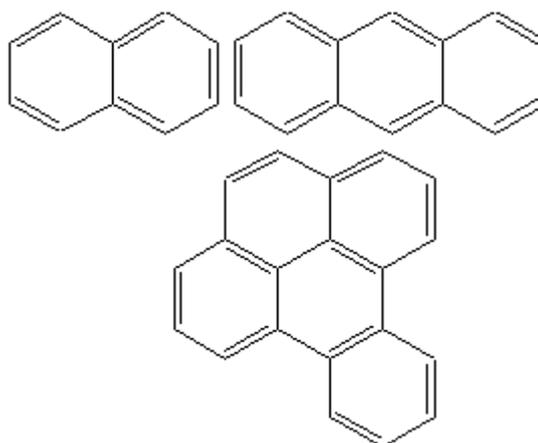


Fig. 8 - Modèles moléculaires simplifiés du naphthalène, de l'anthracène et du benzopyrène.

Seize composés de cette famille sont considérés le plus souvent (par exemple, liste US-EPA) comme représentatifs de ces polluants prioritaires : le naphthalène, l'acénaphthalène, l'acénaphtylène, le fluorène, le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène, le pyrène, le benzo (a) anthracène, le chrysène, le benzo (b) fluoranthène, le benzo (k) fluoranthène, le benzo (a) pyrène, le benzo (ghi) pyrène, le dibenzo (ah) anthracène et l'indéno (1, 2, 3, cd) pyrène. Il existe d'autres HAP comportant sur les noyaux aromatiques des groupements alkyles ou, dans la structure aromatique, des atomes de soufre, azote, oxygène.

2.4.2. Origine

Il est établi que les HAP parents, comprenant uniquement des noyaux aromatiques sans chaîne alkylée sont essentiellement d'origine pyrolytique ou proviennent de combustion (moteurs, chauffage, ...). Ils sont donc très présents sur les sites de cokéfaction, les usines à gaz et les sites carbochimiques. Toutefois, à côté de cette source majoritaire, les HAP sont également introduits dans l'environnement par contamination par des produits pétroliers (raffinage, transport et pétrochimie, notamment) ou par transformation de précurseurs naturels comme les triterpènes ou les stéroïdes

(chimie organique). L'analyse des différents HAP (identification, séparation chromatographique) permet souvent de connaître l'origine d'une pollution par profils types. Il existe des HAP qui ont une origine naturelle (ex. : sols des forêts de sapins ou de hêtres autour des lacs, suintements sous-marins, zones constituant des champs pétrolifères).

2.5. DIOXINES ET FURANNES

2.5.1. Définition

Les polychlorodibenzo-para-dioxines (PCBB) et les polychlorodibenzofurannes (PCDF) constituent un groupe comprenant 210 composés organiques tricycliques chlorés comprenant 75 dioxines et 135 furannes qu'il est convenu de nommer sous le terme générique de dioxines. Ces composés ont en commun la propriété d'être stables à température élevée, d'être fortement lipophiles, entraînant leur bioaccumulation dans la chaîne alimentaire. Parmi les 210 dioxines et furannes, 17 congénères sont reconnus comme toxiques (normes NF EN 1948-1 à 3). Ces 17 congénères toxiques n'ont pas tous la même toxicité, le plus toxique étant la 2, 3, 7, 8-TCDD identifiée lors de l'accident chimique de Seveso.

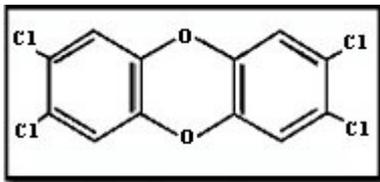


Fig. 9 - Formule de la 2, 3, 7, 8 – tétrachloro-dibenzo-p-dioxine.

2.5.2. Origine

Les dioxines et furannes ne sont généralement pas présents tels quels dans les processus industriels. Ce sont des composés secondaires, générés à partir de molécules organiques au cours de certains processus de combustion ou industriels de haute température tels que l'incinération des déchets, la production cimentière, l'agglomération de minerai, la production d'énergie thermique et le chauffage urbain, l'industrie papetière. Malgré d'importantes précautions prises par les industriels concernés, des rejets de dioxines et furannes sont encore enregistrés. En effet, les teneurs auxquelles ces substances sont susceptibles d'être nocives sont très basses, et les facteurs de concentration dans les chaînes alimentaires sont importants.

2.6. LES POLYCHLOROBIPHÉNYLES (PCB) ET LES POLYCHLOROTERPHÉNYLES (PCT)

2.6.1. Définition

Il existe 209 structures possibles de chlorobiphényles, appelés congénères, dans lesquelles de 1 à 10 atomes de chlore sont liés au groupement biphenyle. 132 congénères ont été identifiés dans des spécialités industrielles. Les plus toxiques sont ceux non substitués en position ortho, ils sont qualifiés « planaires ». Leur teneur en chlore varie de 20 à 60 %. Ils sont présents à l'état de traces sous la forme de mélanges complexes renfermant plusieurs dizaines de congénères. Sur la base de données sur leur persistance, leur toxicité et leur relative ubiquité dans l'environnement, le Bureau Communautaire de Référence a établi en 1982 une liste prioritaire de 7 congénères comprenant :

PCB-28	2,4,4'- trichlorobiphényle	PCB-52	2,2',5,5'- tétrachlorobiphényle
PCB-101	2,2',4,5,5'- pentachlorobiphényle	PCB-118	2,3',4,4',5- pentachlorobiphényle
PCB-138	2,2',3,4,4',5'- hexachlorobiphényle	PCB-153	2,2',4,4',5,5'- hexachlorobiphényle
PCB-180	2,2',3,4,4',5,5'- heptachlorobiphényle		

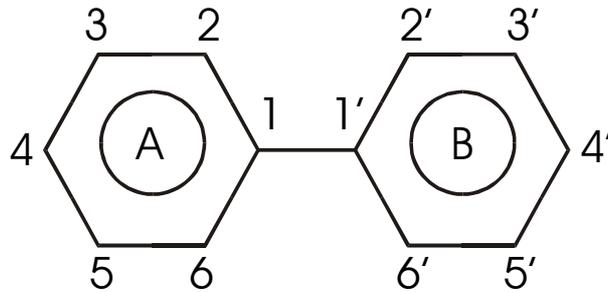


Fig. 10 - Formule générique des PCB (trois à sept atomes de chlore sur les positions 2 à 6, 2' à 6').

Pour des raisons liées aux méthodes analytiques utilisées, les PCB et insecticides organochlorés sont souvent déterminés simultanément.

Les PCT sont formés de trois noyaux aromatiques (terphényle) sur lesquels sont fixés de 5 à 12 atomes de chlore. On distingue selon le nombre de chlores liés aux noyaux aromatiques huit homologues formant les penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona-, déca-, undéca-, dodécaterphényles en mélange dans des proportions variables dans les solutions commerciales Aroclor 5460 et Lerecoll 141.

2.6.2. Origine

Dans l'industrie, les PCB et les PCT sont utilisés comme diélectriques de transformateur et de condensateur, comme fluides caloporteurs et hydrauliques, comme plastifiants, lubrifiants, dans les peintures, les vernis, les encres, les papiers autocopiants, les huiles de coupe, etc.

Ils sont commercialisés sous différentes appellations (Pylène, Aroclor, Clophen, Phénoclor, ...). Les sources directes de PCB ont pratiquement disparu

depuis l'interdiction de leur fabrication en 1986. En revanche, les sources indirectes (apports atmosphériques et apports fluviaux) sont responsables de leur dispersion dans les différents compartiments de l'environnement. Leur combustion en milieu oxydant entraîne la formation de polychlorodibenzofurannes et polychlorodibenzodioxines.

2.7. LES PHÉNOLS ET LES CHLOROPHÉNOLS

2.7.1. Définition

Les phénols sont des composés aromatiques hydroxylés comprenant le phénol et ses substitués tels les chlorophénols (mono-, di-, tri-, tétra-, penta-), les nitrophénols, les crésols, les diméthylphénols ou xylols. D'après les informations disponibles actuellement, la future norme internationale pour les sols ne devrait prendre en considération que les chlorophénols. Ils sont aussi présents dans les effluents de raffineries, de cokeries, de pétrochimie, etc.

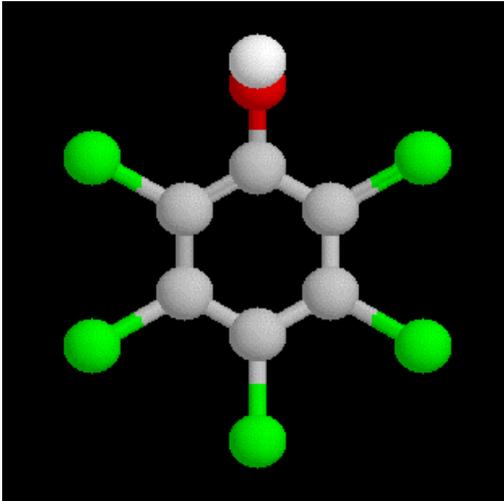


Fig. 11 - 2, 3, 4, 5, 6-Pentachlorophénol, insecticide, herbicide, traitement des bois.

2.7.2. Origine

Les phénols font partie de nombreux procédés industriels comme la fabrication du papier, des plastiques, des colorants ou des produits pharmaceutiques et agrochimiques. Les phénols proviennent également de la dégradation des insecticides organophosphorés et des herbicides chlorophénoxyacides ainsi que de transformation de composés organiques naturels comme les lignines, les tanins et les acides humiques. Dans le groupe des chlorophénols, le pentachlorophénol est considéré comme un polluant prioritaire car il a été longtemps utilisé dans le traitement du bois. La combustion des chlorophénols en milieu oxydant entraîne la formation de polychlorodibenzofurannes et polychlorodibenzodioxines.

2.8. LES PESTICIDES

2.8.1. Définition

Les « pesticides » ou substances **phytosanitaires ou agropharmaceutiques** constituent une famille très hétérogène de substances utilisées contre les parasites animaux ou végétaux des cultures. Les pesticides sont dispersés dans l'environnement en présence d'agents de formulation. Traditionnellement, on distingue trois grandes classes de pesticides, les herbicides et deux groupes d'insecticides :

- les **herbicides**, comprenant les groupes des amides, acides aryloxyalkanoïques, diphényl-éther, urées, sulfonilurées, triazines, carbamates ;
- les **insecticides organophosphorés**, carbamates, pyréthroïdes ;
- les **insecticides organochlorés** et les fongicides comprenant les groupes des azoles, des dithiocarbamates,...

Les herbicides représentent la classe économiquement et quantitativement la plus importante. De plus, les herbicides sont davantage persistants dans les sols que les insecticides et les fongicides et génèrent des produits de dégradation stables qui peuvent également présenter une activité biocide. Ces composés, bien que non introduits tels quels dans le sol, n'en constituent pas moins des polluants potentiels. C'est le cas par exemple des produits de dégradation de l'atrazine : la déséthylatrazine (DEA) et désisopropylatrazine (DIA). Les pesticides sont la principale source de pollution diffuse dans l'environnement. Le projet de norme ISO CD 11264 devrait inclure 26 herbicides appartenant pour l'essentiel aux classes des phénylurées, des triazines et des amides.

2.8.2. Origine

Les pesticides dans les sols sont amenés par les activités agricoles, mais aussi des activités non agricoles, comme le désherbage des réseaux routiers et ferrés, ou l'entretien des espaces verts et jardins. Les industries chimiques produisant ces composés et leurs stockages peuvent constituer des sources ponctuelles ou concentrées.

2.9. LES CYANURES

2.9.1. Définition

Les cyanures correspondent chimiquement à l'ensemble des composés cyanés (ex. : cyanures alcalins, cyanures métalliques doubles tels les ferrocyanures et ferricyanures) qui, après traitement à chaud à l'acide sulfurique en présence de sulfate de cuivre (II) et de chlorure d'étain (II) libèrent de l'acide cyanhydrique (NF X 31-430). Cette méthode permet de déterminer une concentration en « cyanures totaux » réagissant dans ces conditions expérimentales, sachant toutefois que certains composés cyanés tels les cyanates, les thiocyanates,

tes, les cobaltocyanures ou encore le chlorure de cyanogène ne peuvent être analysés par cette méthode. La toxicité des cyanures est liée au pH du milieu.

On distingue, outre les cyanures totaux (CNT), les cyanures faiblement dissociables en milieu acide faible (WAD), les cyanures libres (CNL), les cyanures oxydables par le chlore et les thiocyanates (SCN). Ces différentes formes chimiques présentent des toxicités distinctes et s'analysent de façon spécifique.

2.9.2. Origine

Les cyanures se trouvent sur les sites où ils sont des sous-produits indésirables (cokéfaction, usines à gaz, carbochimie ; eaux de lavages des hauts fourneaux, pétrochimie : plastiques, pesticides, teintures). Ils se trouvent également là où ils sont utilisés comme réactifs ou comme base de synthèse (traitement de surfaces, galvanoplastie, traitement des minerais d'or et d'argent).

2.10. LES PHTALATES OU ESTERS PHTALIQUES

2.10.1. Définition

Ces produits résultent de l'estérification d'alcools (éthanol, butanol-1, 2-éthyl-hexanol) par l'acide phtalique (acide benzène 1,4-dicarboxylique) ; on aboutit à des produits finaux tels le phtalate de di-nbutyle, le phtalate de diéthyle, le phtalate de di(2-éthylhexyl).

2.10.2. Origine

Ils sont utilisés dans les peintures, les laques, les encres, les emballages alimentaires. Ils jouent un rôle important comme plastifiants des résines cellulose et vinyliques.

2.11. LES SUBSTANCES TENSIO-ACTIVES

2.11.1. Définition

On distingue les agents de surface anioniques, non ioniques et cationiques. Les agents de surface anioniques comprennent des alkylbenzènes sulfonates à chaîne ramifiée résistants, peu biodégradables, des

alkylsulfates et des alkylbenzènes sulfonates à chaîne linéaire (ABS) biodégradables.

Les agents de surface non ioniques sont synthétisés par addition d'alcools à longues chaînes ou d'alkylphénols (ex. : le nonylphénol) sur un nombre variable de motifs d'oxyde d'éthylène ; ils sont biodégradables d'autant plus facilement que le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène sur lesquelles s'est réalisée l'addition est plus élevé. Ces composés sont actuellement analysés de manière globale par des méthodes spectrophotométriques. Toutefois leur toxicité variable implique, dans le futur, qu'ils soient identifiés séparément de manière fiable.

Les agents de surface cationiques comprennent essentiellement des dérivés d'ammoniums quaternaires et des chlorhydrates d'hydroxylamine.

2.11.2. Origine

Ces produits sont employés en quantités importantes pour le nettoyage industriel et domestique (industrie textile, industries métallurgiques, cosmétologiques et pharmaceutiques), et sont présents dans la formulation de la plupart des produits ménagers.

2.12. LES SUBSTANCES CHIMIQUES À USAGE MILITAIRE ET LES EXPLOSIFS

2.12.1. Définition

Les explosifs et les métabolites provenant de leur dégradation en milieu naturel, représentent un domaine très spécifique qui ne fera pas l'objet de développements particuliers dans le présent document. Les principaux composés de cette famille sont : Hexogène ; 1,3-dinitrotoluène ; 2-nitrotoluène ; 2,6-dinitrotoluène ; 2-amino,4-nitrotoluène ; 2-amino,4,6-dinitrotoluène ; 1,3,5-trinitrobenzène ; 3-nitrotoluène ; 2,4-dinitrotoluène ; 2,4,6-trinitrotoluène ; 2-amino-6-nitro-toluène.

2.12.2. Origine

Ces composés se trouvent dans les sols des anciens terrains militaires, des sites d'industries de l'armement, des poudres et des explosifs.

2.13. AUTRES ÉLÉMENTS CHIMIQUES RECHERCHÉS DANS LES SOLS POLLUÉS

Certains éléments non analysés par les méthodes instrumentales habituelles, comme le carbone, l'azote, le phosphore, le soufre sont

recherchés dans le cadre des analyses élémentaires. Outre leur intérêt informatif sur la nature des sols, ils peuvent révéler des anomalies liées à des pollu-

tions organiques ou minérales et ainsi être utilisés comme des paramètres globaux de pollution.

2.14. AUTRES POLLUANTS DIVERS

De nombreux autres composants organiques non répertoriés dans les familles précédemment décrites peuvent constituer une source de contamination non négligeable pour les sols de certains sites industriels ; on peut énumérer, sans être exhaustif, dans cette catégorie :

- les alcools, les cétones, les aldéhydes, qui constituent la famille des solvants polaires ;
- les amines aromatiques et aliphatiques ;
- les dérivés chlorés et nitrés du benzène.

3. Démarche générale suivie pour les analyses de polluants dans les sols

Rappelons ici que la démarche présentée concerne avant tout les sols affectés par des pollutions ponctuelles et/ou concentrées ; elle s'applique aux sols non contaminés ou aux pollutions diffuses moyennant quelques précautions. L'évolution dans le temps des concentrations des substances polluantes présentes dans les matrices de sols en provenance de sites industriels, est dépendante des propriétés physico-chimiques de ces substances et de celles du sol qui les contient. Les substances présentes dans les échantillons de sols prélevés

pour analyses au laboratoire, subissent une évolution analogue durant la phase précédant l'analyse, c'est-à-dire du prélèvement à l'étape analytique proprement dite.

Le tableau « **Plan général d'une analyse de sol** » ci-après résume les principales étapes de l'analyse d'un sol, avec pour chacune des étapes, des informations sur les sources d'erreurs potentielles.

Principales propriétés physico-chimiques utiles à l'analyse des polluants et à la prévision de leur comportement dans l'environnement et lors de leur stockage.

La solubilité dans l'eau ou hydrosolubilité : la solubilité définit la concentration maximale d'une substance se dissolvant dans l'eau lorsque l'eau et la substance sont en équilibre. Cette propriété indique la tendance à la mobilisation de la substance par lessivage lors d'épisodes pluviométriques ou par ruissellement.

La stabilité : le temps de demi-vie d'une substance dans l'environnement caractérise cette stabilité ; il représente le temps durant lequel une fraction représentant 50 % de la quantité initiale de substance est dégradée. Plus ce temps est important, plus le composé montre des potentialités de persistance dans l'environnement.

La polarité : la polarité est directement reliée au coefficient de partage n-octanol/eau (K_{ow}). K_{ow} est le rapport de concentration à l'équilibre d'un composé entre deux phases, l'une l'eau, l'autre le n-octanol. Les composés dits non polaires ou apolaires possèdent un $\log K_{ow}$ supérieur à 4-5 alors que les composés polaires ont un $\log K_{ow}$ inférieur à 1-1,5. Les composés ayant des valeurs de $\log K_{ow}$ comprises entre ces deux valeurs sont considérés comme moyennement polaires.

La polarité d'un polluant influe sur la manière dont il se fixe dans les sols, dont il en est libéré par l'eau de pluie ou dont il en est extrait lors des opérations de dépollution.

Le Koc, ou coefficient d'adsorption au carbone organique des sols : il définit la distribution d'un composé entre les phases solide et liquide d'un sol. Il caractérise la tendance d'un composé à être retenu par la matière organique des sols.

La volatilité : la volatilité d'un composé organique est définie par sa constante de tension de vapeur à 20 °C. La tension de vapeur est la pression partielle d'un composé dans la phase gazeuse, en équilibre avec le solide pur ou le liquide pur. Il existe une relation entre la tension de vapeur et le point d'ébullition d'un composé organique. Plus sa tension de vapeur est faible, plus son point d'ébullition est élevé. Les constantes de tension de vapeur n'étant connues que pour un nombre limité de composés, la classification de volatilité s'effectue, pour des raisons pratiques, sur la base des points d'ébullition des composés.

Un composé est considéré comme volatil si son point d'ébullition est inférieur à 300 °C à une pression de 101 kPa (exemples : hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils, naphthalène, certains chlorophénols).

Un composé est considéré comme semi-volatil si son point d'ébullition est supérieur à 300 °C (exemples : HAP, PCB et pesticides).

La volatilité d'un polluant influe sur la manière dont il s'infiltré dans les sols, dont il s'en libère par évaporation naturelle ou dont il peut en être éliminé lors des opérations de dépollution ; cette propriété est importante pour le choix d'une technique de dépollution.

pKa : constante d'ionisation acide-base : elle définit la tendance à l'ionisation des composés dans les sols de pH compris entre 5 et 8.

Plus cette valeur de pKa est élevée, plus faible est le caractère acide du composé et plus faible également sa tendance à être ionisé. Les composés acides avec un pKa inférieur à 3-4 seront mobiles dans les sols tandis que les composés basiques avec un pKa supérieur à 10 seront retenus. Cette donnée est également utile pour définir les conditions d'extraction des polluants, notamment la fixation du pH d'extraction.

Il est important de noter qu'une des plus fréquentes sources d'erreurs ne fait pas partie du processus analytique : il s'agit des erreurs d'**échantillonnage**, qui affectent la représentativité d'un résultat analytique par ailleurs exact. Elles comprennent notamment :

- les erreurs de stratégie d'échantillonnage (point non représentatif du secteur prélevé),
- les erreurs de technique d'échantillonnage (échantillon non représentatif du point prélevé).

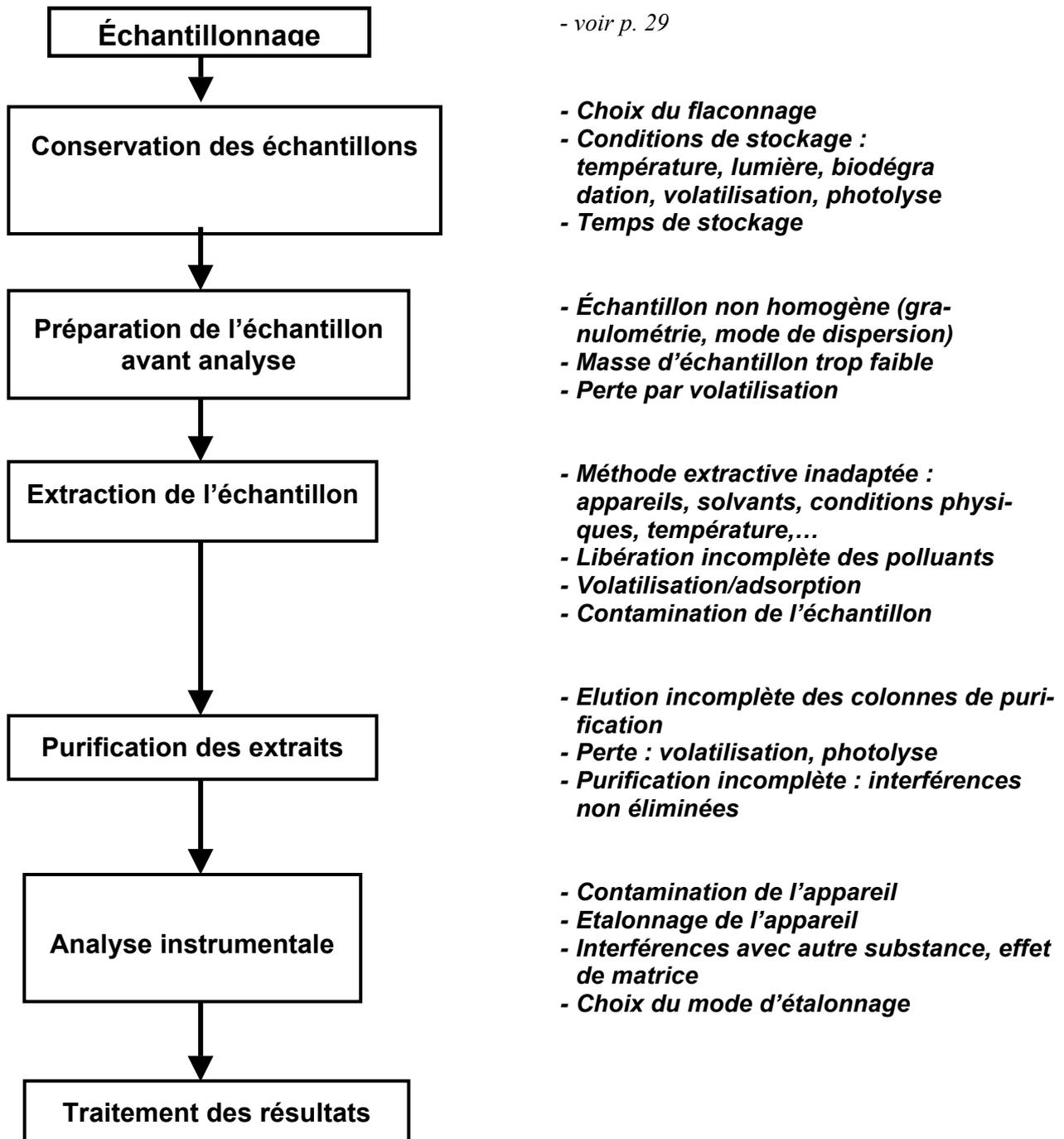
Parmi celles-ci, on peut citer (liste non limitative) :

- un prélèvement aérant le sol et favorisant le dégazage des polluants volatils ;
- la dilution du polluant dans un sol par une masse trop importante de constituants inertes ;
- une répartition fautive entre fines et fragments plus grossiers.

On note à cette occasion qu'il est important de connaître la position des polluants par rapport à la matrice (superficiel sur les particules du sol, associé aux fines, etc).

PLAN GÉNÉRAL D'UNE ANALYSE DE SOL
Sources d'erreurs au cours du processus analytique

Sources d'erreurs



4. Conditionnement des échantillons, conditions de stockage, conservation

4.1. OBJECTIFS

Durant le stockage des échantillons (pendant le transport, lors de son arrivée au laboratoire avant le lancement des analyses ou après les dosages pour d'éventuelles vérifications), il est indispensable de minimiser toutes les causes de pertes liées aux propriétés physico-chimiques des micropolluants recherchés, au conditionnement et aux conditions de stockage :

- adsorption des polluants sur les parois des flacons de prélèvement ;
- volatilisation des polluants ayant un point d'ébullition inférieur à 300 °C ;
- transformations physiques et photochimiques ;
- transformations chimiques : oxydation, réduction ;
- transformations biologiques pour les substances biodégradables.

Un résumé des techniques recommandées pour le transport, le stockage et le conditionnement des échantillons de sol figure dans le classeur : Gestion des sites (potentiellement) pollués, version 1, annexe 20.

4.2. CHOIX DU FLACONNAGE

Pour l'analyse des micropolluants organiques, il faut éviter tout flacon en plastique. Si les composés sont photosensibles, il est indispensable de ne prendre que du verre brun.

4.3. CONDITIONS DE STOCKAGE

En règle générale, les échantillons doivent être conservés à une température inférieure à 10 °C jusqu'à l'analyse, et à l'abri de la lumière.

4.4. TEMPS DE STOCKAGE

Les temps de stockage maximaux dans ces conditions sont variables selon les paramètres devant être analysés ; ils dépendent des risques de volatilisation, de biodégradation, de transformations chimiques, ...

Pour l'analyse de composés volatils, le temps de stockage doit être aussi bref que possible afin d'éviter les pertes. Les échantillons sont maintenus dans des flacons de verre hermétiquement clos. Il est préconisé de ne pas dépasser 4 jours de stockage (ISO FDIS 14 507) ; toutefois cette durée peut être prolongée en cas de congélation des échantillons.

5. Préparation des échantillons avant analyses

5.1. OBJECTIFS

La préparation des échantillons est souvent l'étape la plus longue et surtout celle qui génère le plus de sources d'erreur dans la chaîne analytique. A ce titre, la préparation de l'échantillon est souvent considérée comme le maillon faible de la chaîne analytique. Cette opération comprend différentes tâches précédant l'analyse proprement dite :

- prétraitement des échantillons : séchage, broyage, tamisage, quartage ;
- extraction des polluants des échantillons ;
- purification des extraits avant analyse : cette étape est optionnelle.

5.2. PRÉTRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS

Le but du prétraitement des échantillons est d'obtenir un échantillon représentatif du sol d'origine, et dans lequel la concentration en polluant est aussi proche que possible de celle présente dans le sol d'origine. La masse d'échantillon doit être au moins égale à 10 g dans le cas courant avec une granulométrie fixée à 2 mm, cette masse pouvant être supérieure ou inférieure pour différentes autres granulométries. Les étapes de base pour le prétraitement des échantillons sont les suivantes :

- **séchage** à une température compatible avec les caractéristiques des polluants recherchés, ou séchage chimique ou lyophilisation ;
- **tamisage** pour éventuellement éliminer les gros fragments solides, ceux-ci n'étant habituellement pas considérés comme faisant partie du sol (cette règle peut faire l'objet d'exceptions dans les cas où les phases porteuses des polluants sont de grosses particules : morceaux de briques par exemple,) ;
- **homogénéisation** de l'échantillon par mélange et broyage pouvant être réalisée dans des conditions cryogéniques, afin d'obtenir une taille de particule inférieure à 2 mm (NF ISO.11464).

Le **séchage** de l'échantillon peut s'effectuer par voie chimique, par séchage à l'air à une tempéra-

ture généralement inférieure à 40 °C en étuve ventilée, ou encore par lyophilisation. La lyophilisation désigne une opération au cours de laquelle l'eau est séparée par sublimation d'une phase gelée. Le passage de l'eau de l'état solide à l'état gazeux s'effectue sans apparition d'eau sous l'état liquide.

Un projet de guide ISO (ISO/FDIS 14507) élaboré pour le prétraitement des échantillons de sols en vue de l'analyse des polluants organiques de caractéristiques physico-chimiques très variables, décrit et précise la démarche la plus appropriée en fonction de la nature des sols et du type de polluants recherchés :

- certains peuvent être thermolabiles (par ex. : pesticides) et donc peuvent se décomposer à température élevée ;
- certains, photosensibles, peuvent se dégrader sous l'action de la lumière (par ex. : HAP, organostanniques) ;
- certains sont volatils (quelques mono et dichlorophénols) alors que d'autres sont semi-volatils (HAP), voire non volatils.

Parmi l'ensemble de ces paramètres, la **volatilité** apparaît comme le facteur le plus critique :

- pour l'analyse des polluants volatils, aucun prétraitement des échantillons n'est possible afin d'éviter les pertes ;
- pour l'analyse des composés semi- et non volatils, séchage, broyage et tamisage de l'échantillon s'avèrent souvent indispensables.

Lorsque plusieurs polluants de propriétés différentes sont analysés dans un échantillon, plusieurs techniques de préparation doivent être mises en œuvre en parallèle sur différentes fractions de l'échantillon afin de concilier représentativité et préservation des concentrations initiales des composés recherchés.

Il convient alors de définir un plan de préparation, dont un exemple est présenté ci-après.

5.3. MÉTHODES D'EXTRACTION DES POLLUANTS

Rappelons ici que deux démarches générales sont envisageables :

- tenter de mettre en solution le polluant, par une lixiviation ou une extraction ménagée. Dans ce cas, l'analyse représentera la quantité de polluant susceptible d'être libérée ou adsorbée (étude de comportement), d'être mobilisable par les végétaux, le lessivage ;
- analyser tout l'échantillon (sol compris) ou effectuer une extraction aussi exhaustive que possible. Dans ce cas, c'est la quantité totale de polluant présent, comprenant la fraction libérable du contaminant, aussi bien que la fraction du contaminant fixée par la matrice du sol, qui sera dosée.

5.4. MÉTHODES D'EXTRACTION EXHAUSTIVES

5.4.1. Principe et objectifs

L'extraction des échantillons a pour but premier de mettre en solution l'ensemble des polluants avant analyse. A cette étape, correspond la notion de taux de recouvrement qui peut être défini comme l'efficacité de l'extraction des analytes de la matrice solide ou plus simplement la quantité de polluant extraite de l'échantillon de sol à l'aide d'une technique d'extraction donnée. Le taux de recouvrement est généralement obtenu en utilisant un matériau de référence certifié. Il est à noter que ce taux de recouvrement est lié non seulement à la technique d'extraction utilisée, mais aussi à la composition physico-chimique du sol. Il est reconnu, par exemple, que les polluants présents dans un sol ayant une forte teneur en argile seront plus difficiles à extraire que dans un sol plutôt sablonneux.

La mise en solution des échantillons est source d'un certain nombre d'erreurs aléatoires dues essentiellement soit à la **perte** des composés, soit à la **contamination**² des échantillons. L'erreur sera d'autant plus grande que la quantité des composés recherchés est faible. Parmi les raisons principales de perte des analytes, on peut mentionner :

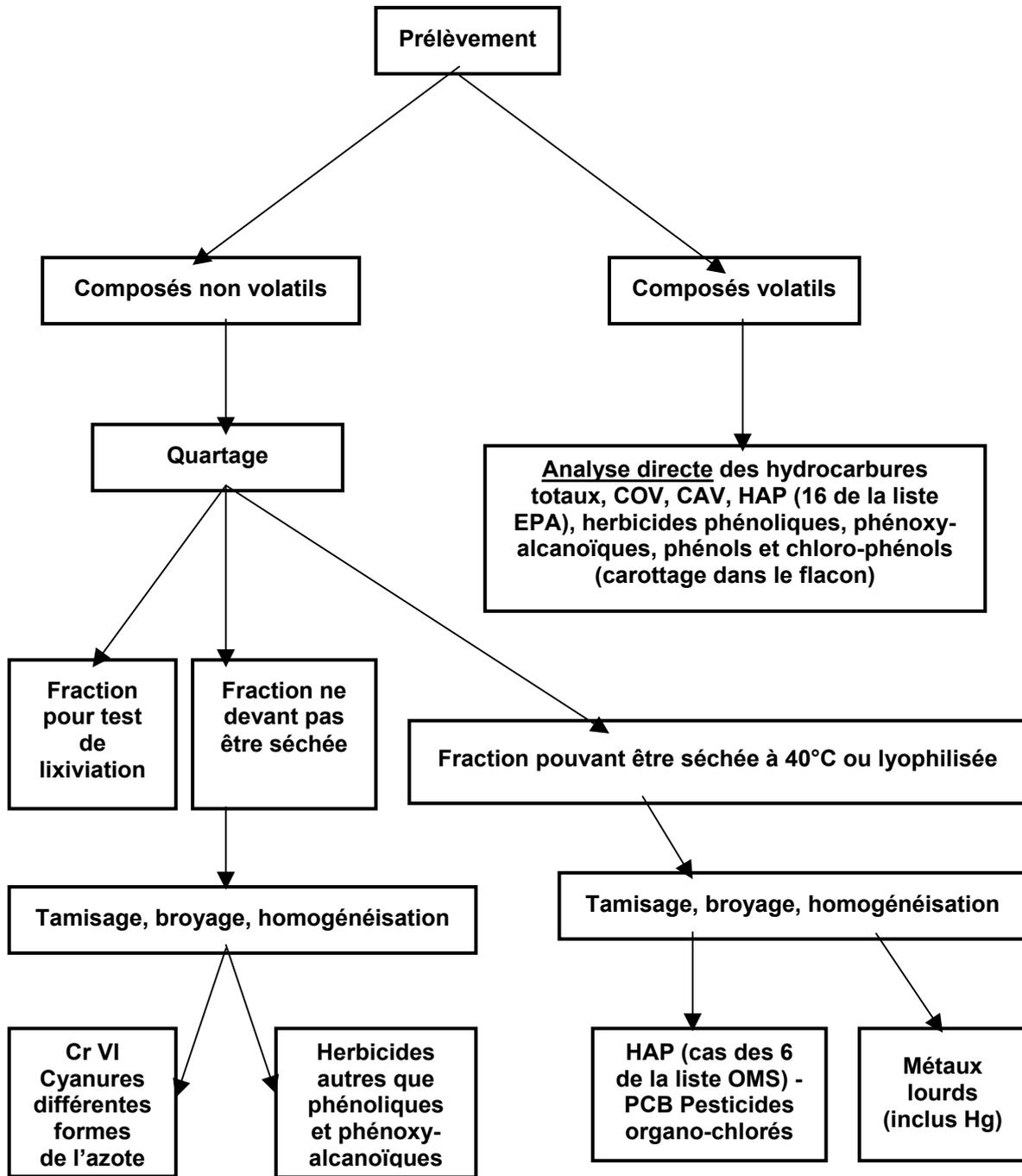
- pertes par volatilisation ;
- pertes par occlusion (libération incomplète des polluants de l'échantillon de sol) ;
- pertes par adsorption des analytes sur les parois des récipients.

La contamination des échantillons est souvent liée à l'atmosphère du laboratoire, à la pureté des solvants et des réactifs ou encore à la propreté des récipients utilisés. La contamination des échantillons est contrôlée en réalisant des blancs analytiques.

Comme pour le prétraitement des échantillons, il existe différentes méthodes d'extraction :

- 1 - la minéralisation par attaques acides pour les éléments métalliques ;
- 2 - la méthode de l'espace de tête (dynamique ou statique) pour les composés organiques volatils ;
- 3 - les méthodes suivantes pour les composés organiques semi-volatils ou non volatils :
 - la méthode soxhlet avec une variante, la méthode soxtec,
 - l'agitation mécanique,
 - l'extraction par ultrasons,
 - l'extraction accélérée par solvants à haute température sous pression,
 - l'extraction assistée par micro-ondes,
 - l'extraction par fluide supercritiques.

² Rappelons ici qu'au laboratoire, la terminologie courante désigne par « polluant » la substance indésirable qu'on veut doser dans le sol, et « contaminant » une substance indésirable introduite involontairement dans l'échantillon, entre son prélèvement sur site et son analyse.



La méthode sera choisie en fonction des caractéristiques physico-chimiques des polluants recherchés.

La méthode dite **soxhlet** (voir p. 36) est la méthode de référence pour les molécules organiques car la plus usuellement et la plus anciennement utilisée dans les laboratoires. Des méthodes alternatives mettant en œuvre des technologies nouvelles décrites ci-dessous, sont utilisables mais doivent être préalablement validées par le laboratoire.

5.4.2. Métaux lourds

La solubilisation des métaux lourds est réalisée par minéralisation des échantillons de sols. Schématiquement, la minéralisation est la dissolution des minéraux et de la matière organique par oxydation. La minéralisation peut être obtenue selon divers modes en calcinant l'échantillon (four à moufle à 500-550 °C) : les cendres obtenues sont en général facilement solubilisées en milieu acide ; cette méthode entraîne la perte des éléments les plus volatils tels le mercure, l'arsenic, le plomb ou encore le cadmium.

La méthode de mise en solution totale par attaque acide dans un milieu ouvert ou fermé et à chaud (150 °C) est donc recommandée pour l'analyse des métaux lourds (NF ISO 11466) : les acides utilisés sont l'acide nitrique, le mélange acide chlorhydrique - acide nitrique ou un mélange d'acide perchlorique et d'acide fluorhydrique.

L'analyse du tellure, du sélénium, du mercure et de l'arsenic requiert un mélange d'acides spécifiques. Les méthodes pour ces derniers éléments sont en cours d'examen par l'ISO.

5.4.3. Composés organiques volatils (COV)

L'extraction des composés volatils s'effectue par la méthode dite d'espace de tête dynamique (technique dite « Purge & Trap »). Cette méthode, dans l'attente de la publication en norme d'un projet ISO (ISO/DIS 150009 reprise en projet AFNOR X31-426), est régie par les normes EPA 8240 et 8260 qui distinguent les échantillons faiblement pollués (COV < 1 mg/kg) des échantillons fortement pollués. Les échantillons faiblement contaminés sont directement mis en suspension dans l'eau (4 g pour 10 ml). Les COV sont alors extraits de l'échantillon par passage d'un flux d'hélium ou d'azote dans les solutions et sont enfin concentrés sur un adsorbant, généralement du Tenax. Après dé-

sorption thermique des COV de l'adsorbant, ces derniers sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. L'analyse directe des échantillons fortement contaminés entraîne des erreurs de quantification. Pour ces échantillons, seulement un aliquote d'un extrait méthanolique de l'échantillon de sol (100 µl d'un extrait méthanolique réalisé avec 20 g de sol brut extraits par agitation dans 50 ml de méthanol) est dilué dans 5 ml d'eau avant extraction des COV.

La mise en œuvre de la méthode de l'espace de tête statique sur des échantillons de sols préalablement extraits au méthanol est également possible. Elle consiste à injecter directement sous forme gazeuse les composés organiques volatils en condition d'équilibre avec l'extrait méthanolique dilué en milieu aqueux, dans une enceinte hermétiquement close et thermostatée.



Fig. 12 - Échantillonneur automatique 16 postes pour analyse des COV en mode « Purge & Trap », placé en amont de l'appareillage de la figure 13.



Fig. 13 - Appareillage permettant l'introduction en chromatographie en phase gazeuse, des composés organiques volatils par la méthode de l'espace de tête dynamique.

Cette méthode de l'espace de tête statique peut être associée à la microextraction sur phase solide qui consiste à substituer à une injection directe des COV, leur exposition à une fibre revêtue d'un film de polydiméthylsiloxane pour adsorption des COV suivie d'une injection dans le circuit chromatographique par désorption thermique des composés adsorbés et analyse (SPME : Solid Phase Micro Extraction sur fibre imprégnée d'un film de 100 µm d'épaisseur, de polydiméthylsiloxane).

5.4.4. Composés semi-volatils et non volatils

Actuellement, plusieurs méthodes sont disponibles pour l'extraction des composés semi-volatils et les composés non volatils :

a) Le soxhlet

La méthode de référence est l'extraction au soxhlet. L'extraction de type soxhlet est décrite par la méthode 3540 de l'EPA, et les méthodes spécifiques ISO. Le principe du soxhlet est basé sur l'extraction liquide solide par recirculation continue sur l'échantillon de sol de solvant porté à ébullition et recondensé. L'échantillon est placé dans une cartouche en acétate de cellulose qui est régulièrement remplie par un solvant, porté à ébullition dans un ballon de distillation, et qui en se recondensant redescend et imprègne l'échantillon. Quand le liquide atteint un certain niveau, un siphon l'aspire dans le récipient de

distillation. Ceci assure une extraction progressive des polluants et une régénération en continu du solvant. Cette technique requiert des volumes importants en solvant (200 ml à 300 ml par échantillon) et un temps d'extraction d'au moins 16 heures. Cette méthode est appliquée pour l'extraction des HAP de sols fortement contaminés (ISO/FDIS 13877).



Fig. 14 - Équipement d'extraction soxhlet.

Une variante plus rapide de la méthode du soxhlet, utilisant moins de solvant (40 ml au lieu de 200-300 ml), a été développée sous le nom de soxtec. Le temps d'extraction avec cette technique est réduit à trois heures au lieu de seize heures par la méthode soxhlet.

b) Agitation mécanique à froid

Le principe de l'agitation mécanique à froid est basé sur l'extraction liquide-solide. Cette méthode consiste à agiter mécaniquement l'échantillon en présence d'un solvant extractant à pression atmosphérique et température ambiante. Cette méthode apparemment très simple est néanmoins intéressante car elle donne des résultats qui sont au moins aussi bons que ceux obtenus par la technique du soxhlet. Comme pour l'extraction au soxhlet, cette méthode requiert des volumes importants en solvant organique (200 mL) et des temps d'extraction longs. Cette méthode est préconisée pour extraire les herbicides (ISO/CD 11264) et les HAP pour des sols peu pollués (ISO/FDIS 13877), les PCB et pesticides organochlorés (ISO/CD 10382.2), ainsi que les hydrocarbures totaux (ISO TR 11046).

c) Ultrasons

On qualifie d'ultrasons des ondes caractérisées par une fréquence minimale de 16 kilohertz. La propagation des ondes ultrasoniques se traduit par un mouvement rapide du solvant extractant lié à sa compression et sa raréfaction. Les couches chimiques entre eau et solvant organique sont dispersées, permettant une meilleure solubilisation des polluants dans le solvant extractant. L'utilisation d'ultrasons a pour but d'augmenter la vitesse d'extraction des polluants des échantillons de sols. L'extraction par ultrasons est régie par la méthode 3550 de l'EPA. Cette méthode est proposée pour l'extraction des chlorophénols (ISO/TC 190/SC 3/WG 6).

La fréquence et la puissance des ultrasons, les temps d'application doivent être définis et contrôlés afin d'assurer une bonne répétabilité des mesures.

d) Méthodes émergentes

De nouvelles technologies d'extraction ont vu le jour récemment. Elles ont pour objectif l'accélération des processus, la diminution des volumes de solvant requis ou leur suppression, et plus généralement une augmentation de la productivité sans sacrifier la qualité.

Trois d'entre elles ont plus particulièrement été développées : l'extraction par micro-ondes (MAE), l'extraction en phase supercritique (SFE) et l'extraction par un solvant chaud sous pression (PSE).

e) Extraction par un solvant chaud sous pression (PSE)

Son principe repose sur l'extraction liquide-solide au moyen de solvants portés à haute température (100 °C) et haute pression (2 000 psi ou 100 bars). La température modifie les propriétés d'un solvant. Une augmentation de température entraîne une augmentation de son pouvoir de solvation et de son pouvoir de diffusion dans les matrices solides ce qui permet d'espérer de meilleurs rendements d'extraction ainsi qu'une réduction considérable des temps d'extraction et/ou des volumes de solvant. D'autre part, la pression élevée permet de maintenir le solvant sous forme liquide à températures élevées.

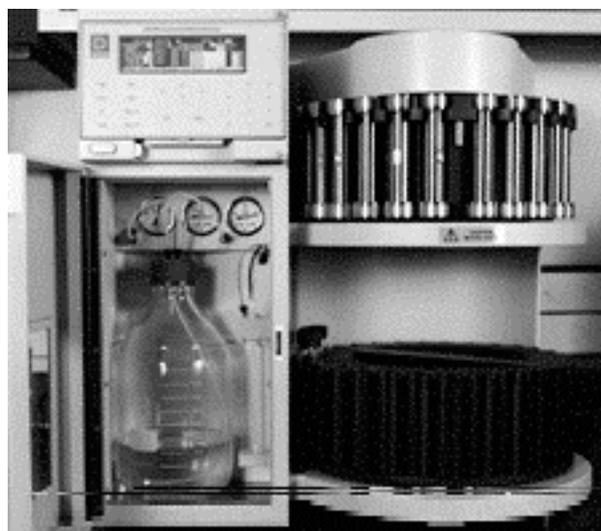


Fig. 15 - Équipement PSE.

La référence EPA est la méthode EPA 3545.

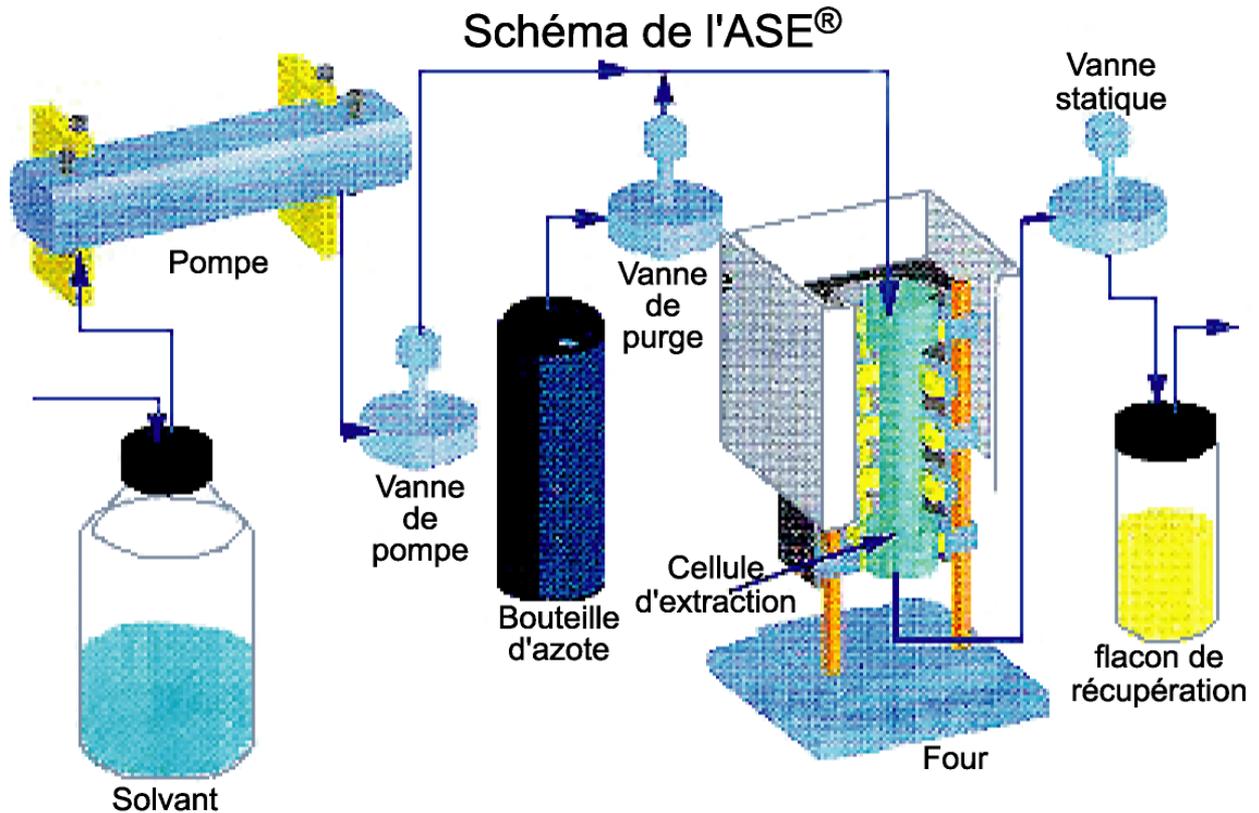


Fig. 16 - Schéma du système d'extraction par un solvant chaud sous pression (PSE).

f) Extraction par micro-ondes (MAE)

Les micro-ondes sont des radiations électromagnétiques non ionisantes. La fréquence la plus utilisée est 2 450 mégahertz. Le principe de base de l'extraction par micro-ondes repose sur l'interaction onde-matière. Cette interaction entraîne la transformation de l'énergie électromagnétique en chaleur permettant la libération des polluants adsorbés dans les sols. Ce mode de chauffage est plus homogène que le chauffage classique par conduction

qui génère un gradient décroissant de température de la surface vers l'intérieur de l'échantillon.

Les conditions de l'extraction (température, temps, puissance des micro-ondes) doivent être maîtrisées.

Il existe deux types d'extracteur à micro-ondes : les systèmes ouverts et les systèmes fermés. Les systèmes ouverts fonctionnent à pression atmosphérique alors que les systèmes fermés fonctionnent sous pression et permettent une régulation de la température du solvant.



Fig. 17 - Extraction assistée par micro-ondes en systèmes ouvert et fermé.

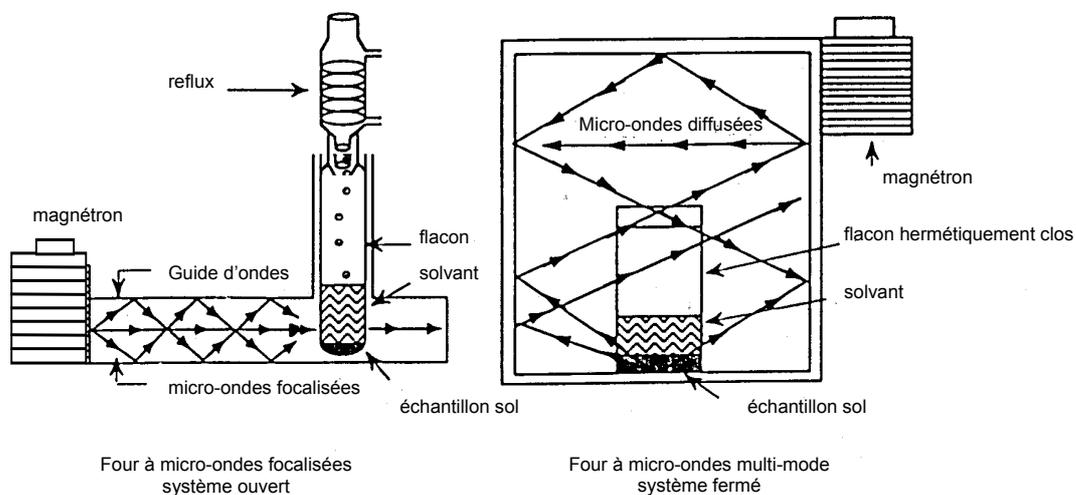


Fig. 18 - Représentation schématique de deux types d'extraction assistée par micro-ondes.

g) Extraction par fluides supercritiques (SFE)

À partir d'une certaine combinaison de température et de pression appelée point critique, un fluide possède à la fois les caractéristiques d'un liquide et d'un gaz, à savoir les bonnes capacités de solubilisation d'un liquide et la faible viscosité et donc le haut pouvoir pénétrant d'un gaz dans les matrices solides. Au-delà du point critique, un fluide est

appelé fluide supercritique. En théorie, de nombreux solvants peuvent être utilisés en SFE. En pratique, certains sont de manipulation difficile (ammoniaque, hydrocarbures), d'autres ont des points critiques trop élevés pour la technologie actuelle (eau). Un des

fluides le plus couramment utilisé en SFE est le dioxyde de carbone (CO_2). Le CO_2 peut être mélangé au méthanol ou à d'autres solvants afin d'augmenter sa polarité et afin de mieux extraire les polluants polaires dans les matrices difficiles.

Cette technique est décrite par l'EPA dans la méthode EPA 3545.

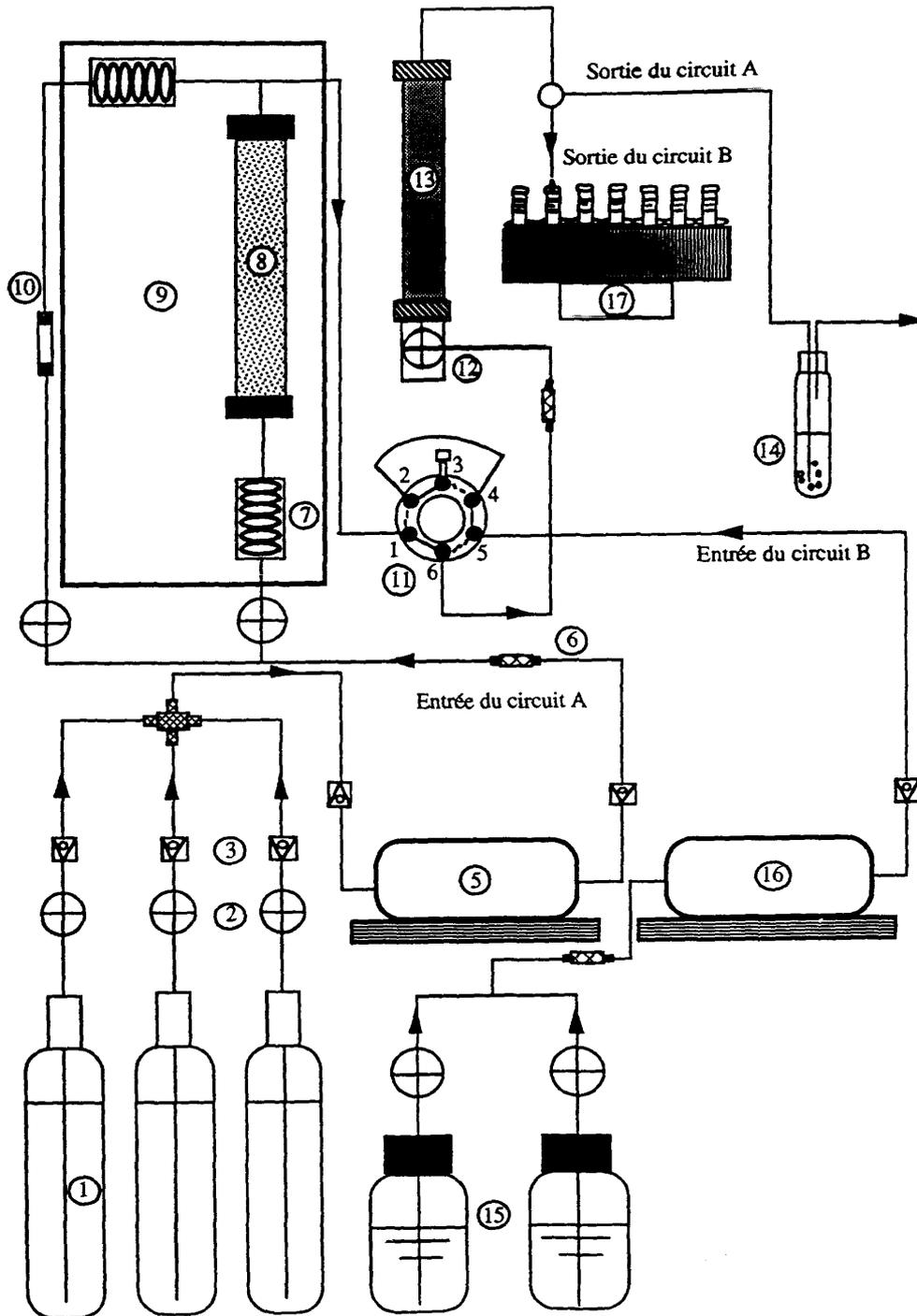


Fig. 19 - Schéma d'un système d'extraction par fluide supercritique.

Les avantages de ces nouvelles technologies sont de plusieurs ordres :

- augmentation des rendements d'extraction ;
- réduction des temps d'extraction ;
- réduction de la consommation de solvants organiques souvent toxiques ;
- productivité améliorée.

Le principal inconvénient de l'extraction par fluide supercritique réside dans la nécessité d'une mise au point des conditions expérimentales par type de matrice.

Ces nouvelles méthodes d'extraction doivent être validées en comparant leurs performances avec la méthode de référence (% de récupération des substances, répétabilité, robustesse,...) : l'extraction au soxhlet. L'AFNOR a publié une norme (X 90-210), et le COFRAC un document (1113) décrivant les différentes étapes à suivre afin d'évaluer une méthode alternative d'analyse quantitative par rapport à une méthode de référence.

5.5. ESSAIS DE LIXIVIATION ET TESTS DE PERCOLATION

Trois types de comportements, en concurrence avec la rétention sont principalement mis en jeu dans les sols : la percolation par l'eau, la volatilisation vers l'air et la dégradation biologique des composés. Les tests de lixiviation donnent des indications sur l'évolution d'une pollution et ses interactions avec l'environnement. En particulier, ces tests permettent d'évaluer l'effet de la contamination d'un sol sur les eaux souterraines par simulation de la libération des polluants dans l'eau.

Les essais de lixiviation normalisés pour évaluer le potentiel polluant des déchets (NF X 31-210) peuvent être utilisés pour évaluer le potentiel polluant des sols au regard des eaux souterraines. La mise en contact de l'échantillon avec une solution aqueuse permet de déterminer la fraction de polluants (organiques et inorganiques) accessible au ruissellement de l'eau de pluie. Les techniques d'analyses des extraits aqueux renvoient aux techniques d'analyse d'échantillons d'eau.

Cependant, les tests de lixiviation ont été conçus essentiellement pour les déchets en vue de l'évaluation de leur comportement dans le temps et de leur impact potentiel d'une part, pour leur acceptation dans les centres de stockage des déchets d'autre part.

En ce qui concerne la gestion des sites pollués, les besoins suivants ont été exprimés à l'AFNOR lors d'un recensement des besoins des administrations en charge de ces problèmes, pour programmer des travaux de normalisation de tests applicables aux sols des sites contaminés :

- évaluation des risques de relargage des polluants vers les eaux souterraines et superficielles ;
- évaluation des risques pour la faune et la flore ;
- critères d'acceptation des terres polluées après dépollution en décharge.

Dans ce cadre, différentes démarches sont à l'étude à l'AFNOR pour une normalisation de tests de lixiviation :

- tests en batch ;
- tests en colonne (ascendant et descendant).

5.6. PURIFICATION

La purification (clean-up), étape suivant l'extraction, a pour objectif d'éliminer les substances coextraites avec les polluants, qui peuvent interférer lors de l'analyse instrumentale. L'autre rôle de la purification est de protéger les colonnes chromatographiques et d'augmenter leur durée de vie en éliminant des échantillons des interférences (matières organiques souvent polaires). Comme pour les étapes précédentes, la méthode à suivre dépend de la nature du polluant recherché et de celle des constituants de l'échantillon co-extraits. On procède généralement par chromatographie d'adsorption sur alumine, silice ou Florisil, et plus rarement par chromatographie de perméation de gel (en fonction de la taille des molécules).

Les opérations de purification sont suivies de la concentration des extraits par évaporation du solvant sous flux d'azote. Une fraction non négligeable des composés les plus volatils peut être perdue

lors de cette étape, si des précautions importantes de manipulation ne sont pas suivies, entraînant une sous-estimation des concentrations mesurées.

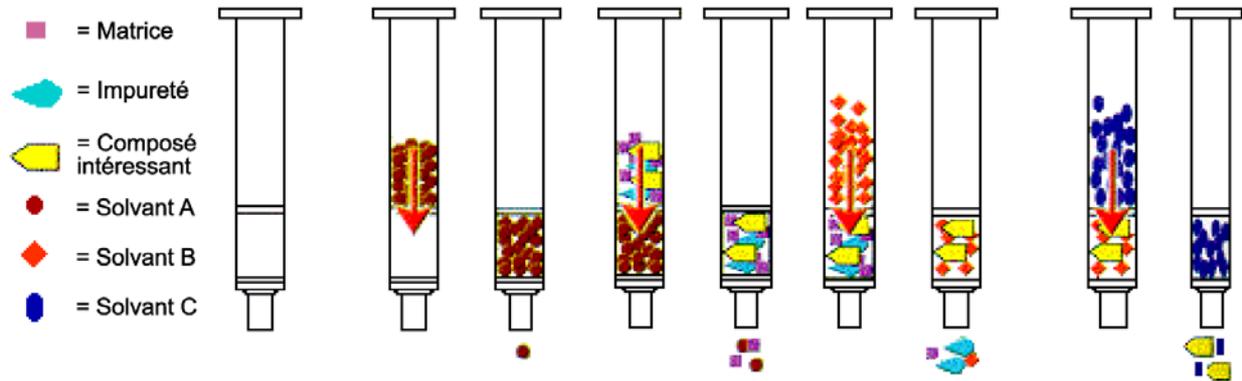


Fig. 20 - Schéma représentant la purification des solutions d'extraits sur cartouche.

6. Introduction aux méthodes d'analyse

L'analyse instrumentale a pour but d'effectuer une quantification directe par des méthodes spectroscopiques (Absorption atomique, ICP/ émission optique, ICP/MS) ou une séparation préalable des polluants, généralement par chromatographie ionique, par chromatographie liquide (LC) ou par chromatographie gazeuse (GC) suivie d'une détection quantitative et (ou) de l'identification des polluants.

Les analyses quantitatives impliquent l'étalonnage de l'appareil avec l'ensemble des polluants recherchés. L'étalonnage permet de définir le domaine de linéarité du détecteur, ainsi que les limites de détection et de quantification de chaque polluant. L'utilisation d'un standard interne est nécessaire pour les analyses quantitatives en ICP/MS et en GC, et facultative en LC car les volumes d'injection en LC sont reproductibles. Le standard interne permet de mesurer les réponses relatives des polluants recherchés. Il est également conseillé d'ajouter avant extraction de l'échantillon un traceur (angl.: surrogate, traduisible par traceur). Ce composé traceur, absent des échantillons, permet de s'assurer qu'aucune perte de polluant n'a pu se produire lors des étapes d'extraction et de purification.

À la quantification des analytes, s'associent des incertitudes. Les incertitudes et erreurs proviennent pour l'essentiel : de l'étalonnage de l'appareil, d'interférents coéluant avec les polluants, entraînant une surestimation de leur quantité dans les échantillons, de présence de contaminants dans les blancs de l'appareillage (effet mémoire) ou encore d'erreurs d'identification.

Enfin, afin d'éviter les « faux positifs » (échantillons de sol non pollué dans lesquels le laboratoire détermine la présence d'un polluant), on doit utiliser des techniques alternatives ou complémentaires pour confirmer la présence des polluants. Ceci peut être réalisé en chromatographie, en utilisant une deuxième colonne de polarité différente. Toutefois, la méthode la plus incontestable en chromatographie et en ICP est la spectrométrie de masse. C'est la raison pour laquelle de nombreuses méthodes d'analyses font appel, désormais, au couplage des techniques chromatographiques et des techniques utilisant les plasmas, avec la spectrométrie de masse.

7. Analyse des composés organiques

7.1. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (GC)

7.1.1. Introduction

La chromatographie en phase gazeuse (GC, ou en français CPG ou CPV) est la méthode chromatographique la plus utilisée pour l'analyse des polluants organiques dans les sols. Les raisons en sont les suivantes :

- la GC est une technique bien établie que les chimistes maîtrisent ;
- le pouvoir de résolution des colonnes capillaires est élevé ;

Le pouvoir de résolution peut être défini comme la capacité de séparer chromatographiquement deux composés.

- les détecteurs sont sélectifs et sensibles.

Un détecteur universel répond à tous les composés, alors qu'un détecteur sélectif répond à un groupe de composés présentant des caractéristiques similaires.

La GC permet l'analyse directe de composés volatils, thermostables et semi-volatils.

7.1.2. Choix de la colonne, du système d'injection et du détecteur

a) Colonne

L'analyse des composés apolaires requiert l'utilisation de colonnes renfermant une phase stationnaire apolaire (ex. : 5 % phénylméthylpolysiloxane) de longueur allant de 10 à 50 m et de diamètre interne entre 0,2 à 0,7 mm.

b) Injecteur

L'injecteur le plus couramment utilisé est l'injecteur de type split/splitless. Ce type d'injection empêche les interférences non volatiles d'entrer dans

la colonne analytique. Le volume d'injection est de 1 à 2 μl .

c) Détecteur

Les détecteurs les plus utilisés en GC sont le détecteur à capture d'électrons et le spectromètre de masse. Le détecteur à capture d'électrons (ECD) est utilisé pour la détermination sélective des composés renfermant un ou plusieurs atomes de chlore. L'ECD renferme une source radioactive de ^{63}Ni qui émet des électrons. Le principe de ce détecteur est basé sur la réduction de la conductivité quand les électrons sont capturés par un composé halogéné.

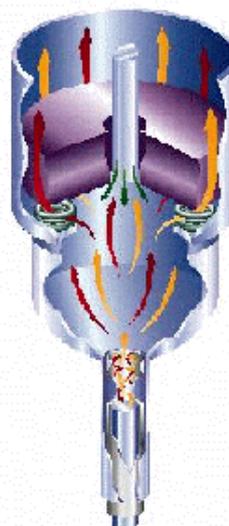


Fig. 21 - Schéma d'un détecteur ECD.

La GC peut être facilement couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS, ou CG/SM en français). Le mode d'ionisation le plus couramment utilisé est alors l'impact électronique. Les composés sont identifiés en comparant les spectres des composés d'intérêt avec des spectres de référence contenus dans des bibliothèques de spectres.

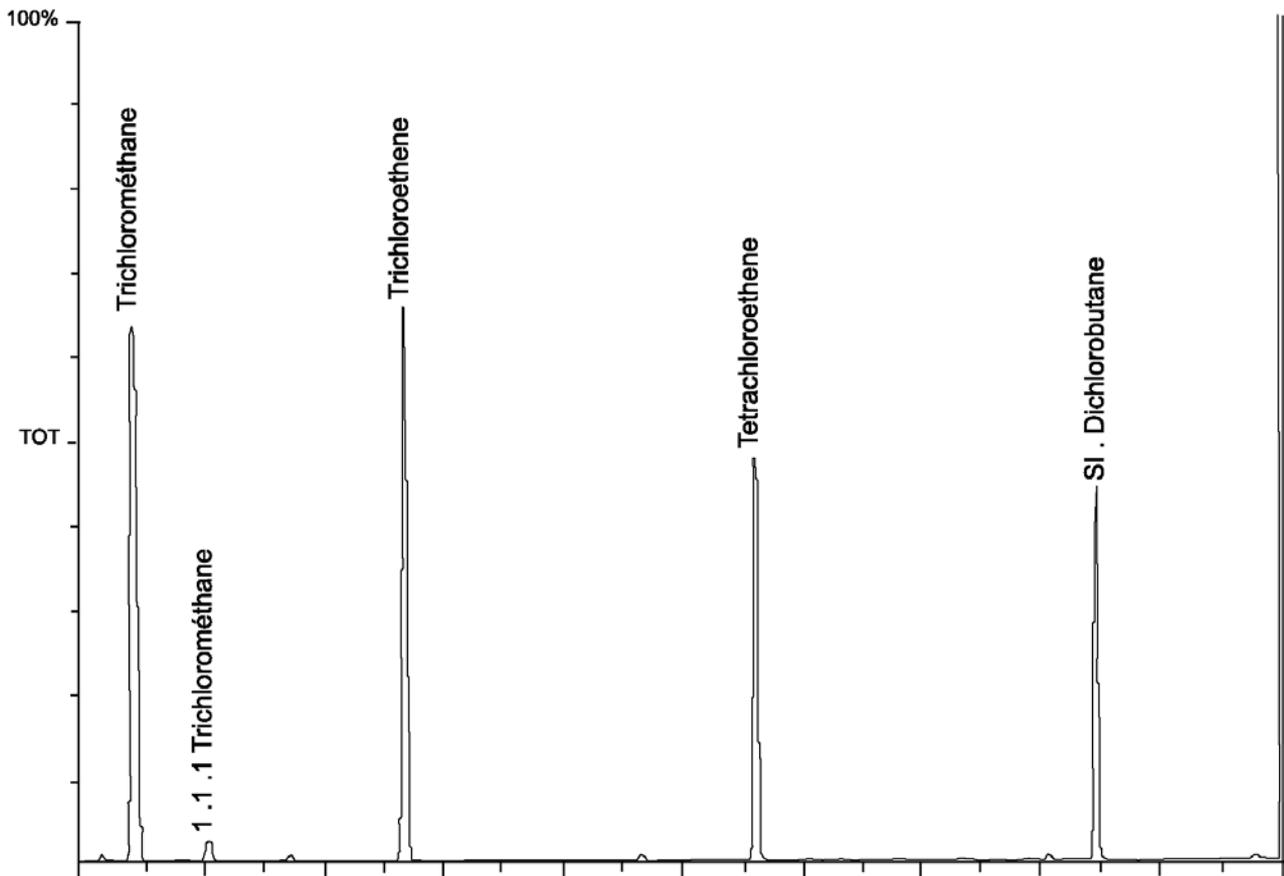


Fig. 22 - Chromatogramme obtenu pour la détermination des composés organiques volatils par espace de tête dynamique et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Enfin, l'analyse des dioxines et des furannes requiert le couplage de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse haute résolution prenant en compte le rapport isotopique $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$.

Les méthodes de chromatographie en phase gazeuse sont utilisées pour l'analyse des hydrocarbures totaux, des COV, des PCB et des pesticides organochlorés, des chlorophénols dans les échantillons de sol.

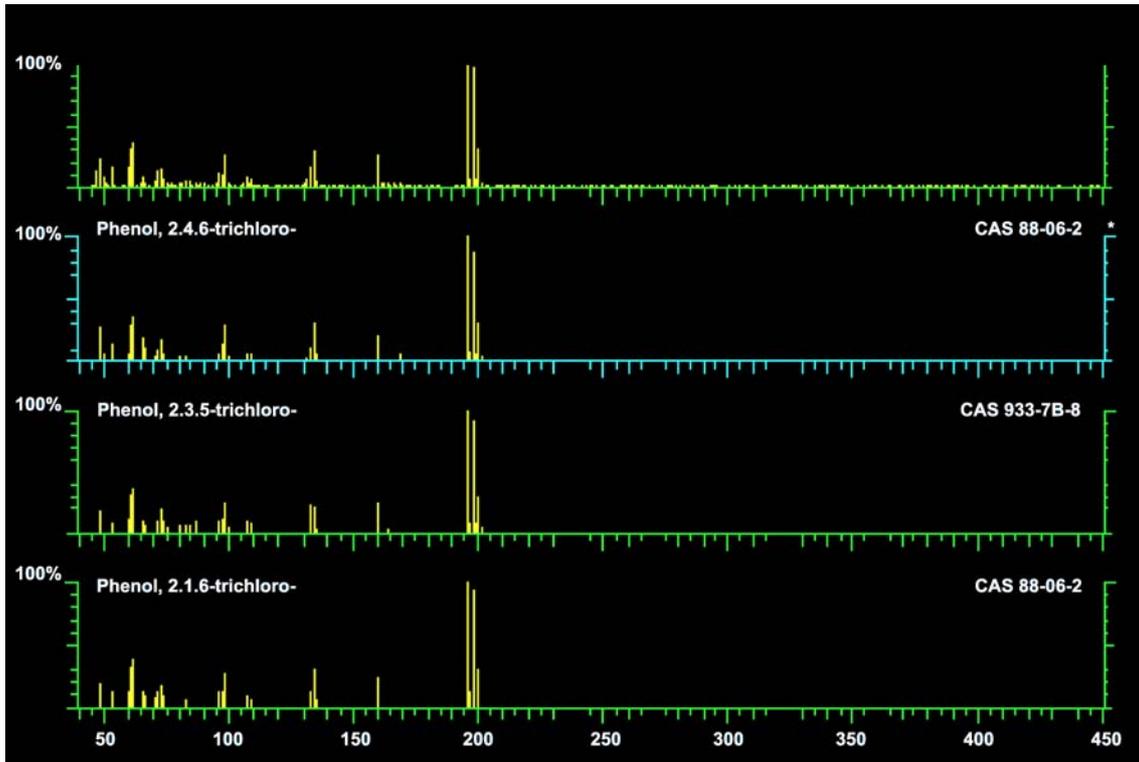


Fig. 23 - Identification après analyse GC/MS d'un échantillon de sol, du 2,4,6-trichlorophénol par comparaison du spectre de masse avec des spectres de référence en bibliothèque.

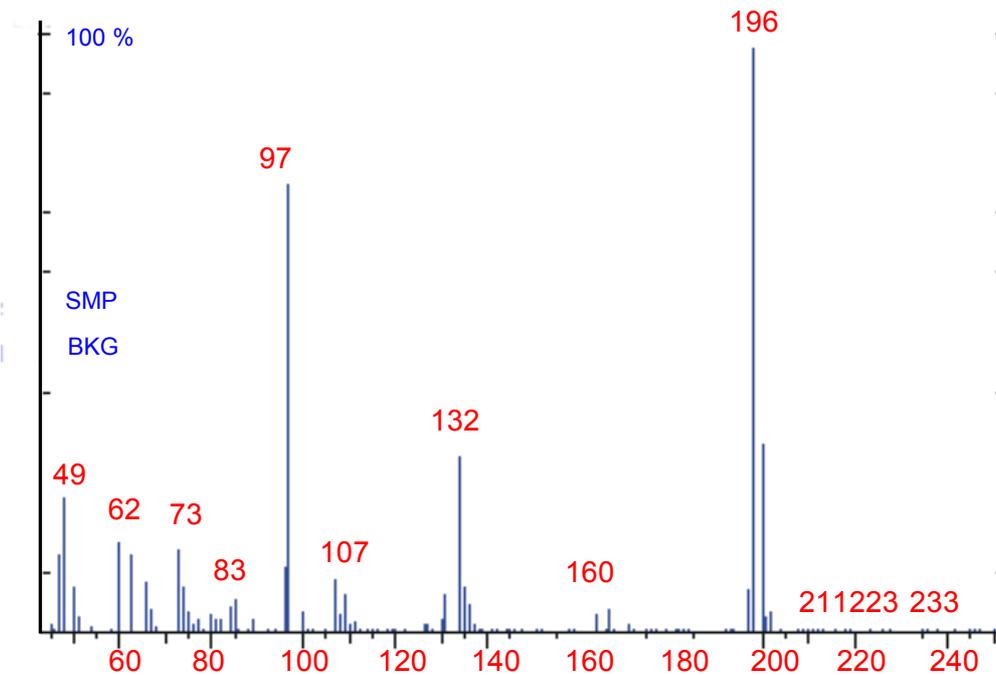


Fig. 24 - Spectre de masse obtenu par analyse GC/MS d'un échantillon de sol contenant du 2,4,6-trichlorophénol.

7.2. CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE (LC)

7.2.1. Introduction

La chromatographie liquide (LC) permet de séparer, à température ambiante des composés polaires en utilisant une phase mobile de type eau-méthanol ou acétonitrile-eau. Par conséquent, la LC est complémentaire de la GC, car elle permet l'analyse de composés polaires, non volatils et/ou thermolabiles qui ne peuvent pas être directement analysés en GC.

Cette technique est aussi connue sous le nom de Chromatographie liquide haute performance (HPLC, ou CLHP en français).

7.2.2. Choix de la colonne, du système d'injection et du détecteur

a) Colonne

Les colonnes analytiques les plus utilisées contiennent une phase inverse de type silice greffée avec des groupements alkyl C-18, de longueur 15-25 cm et de diamètre interne de 4 à 5 mm.

b) Injecteur

L'injecteur universel est la vanne d'injection à six entrées qui permet l'injection de volumes reproductibles sans arrêter le débit de la phase mobile. Le volume d'injection est de 10 à 100 μl .

c) Détecteur

Les détecteurs les plus utilisés en LC sont : le détecteur ultraviolet (UV), le détecteur de fluorescence et le spectromètre de masse.

Détecteur UV

L'introduction du détecteur UV à barrettes de diodes permet l'obtention des spectres UV des polluants. La comparaison des spectres obtenus avec des spectres de référence contenus dans une bibliothèque est un moyen de confirmer les composés recherchés. La possibilité d'obtenir des informations sur la pureté des pics chromatographiques permet d'éviter les erreurs lors de la quantification des composés. Le principal problème du détecteur UV est son manque de sélectivité lors de l'analyse d'échantillons complexes comme les extraits de sols.



Fig. 25 - Détecteur UV à barrettes de diodes

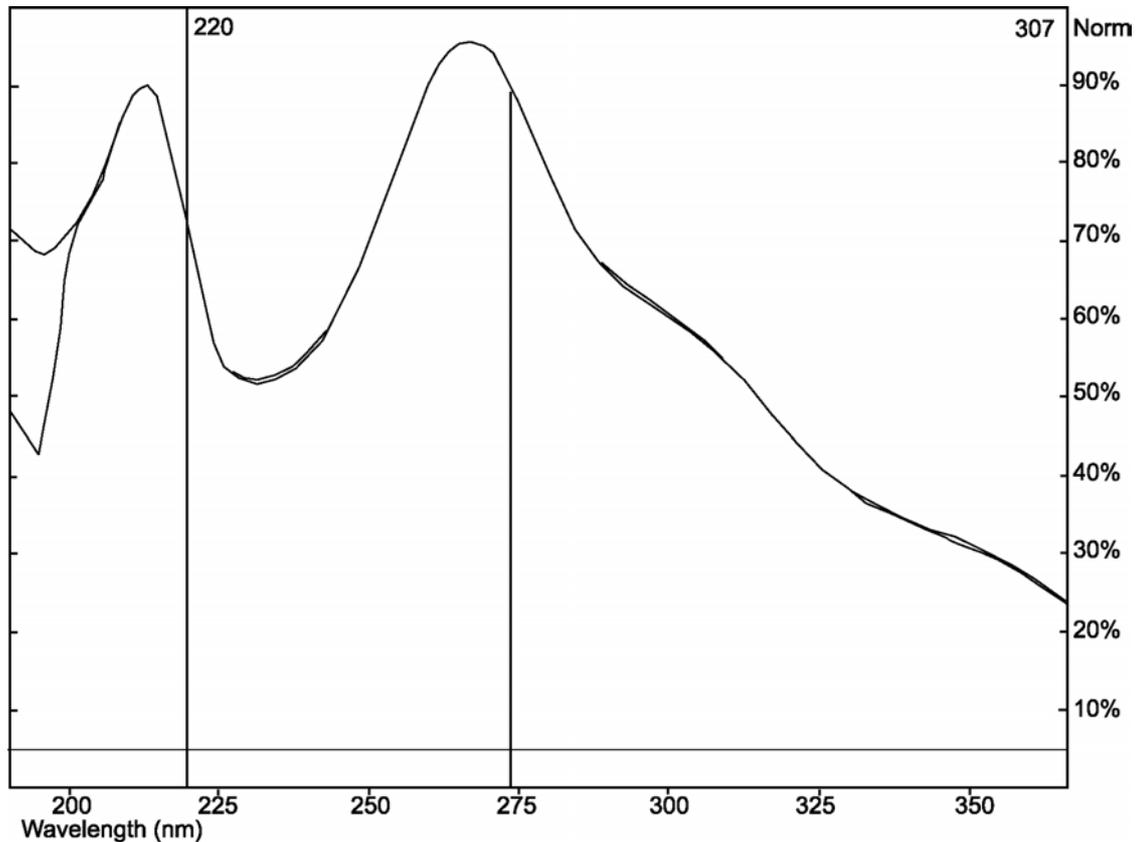


Fig. 26 - Exemple de spectre UV pour Dinoterb.

Détecteur à fluorescence

Le détecteur de fluorescence est plus sélectif et plus sensible que le détecteur UV. Son principe est basé sur la lumière émise, et seulement quelques composés ont la possibilité de réémettre une partie de la lumière absorbée et ce, à une longueur d'onde plus élevée.

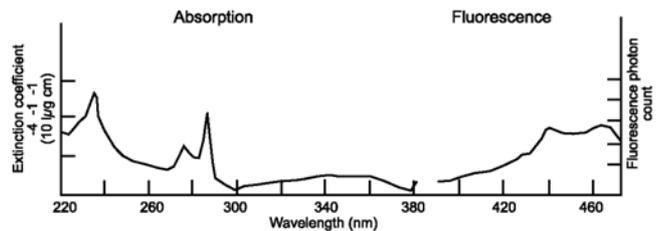


Fig. 28 - Spectres d'absorption et de fluorescence du fluoranthène.



Fig. 27 - Détecteur à fluorescence pour HPLC.

Spectromètre de masse

Le couplage de la LC avec la spectrométrie de masse (LC/MS ou HPLC/MS) est désormais une technique robuste pour l'analyse de composés polaires, en utilisant soit une source électrospray, soit une source à ionisation chimique à pression atmosphérique.

Les techniques de chromatographie liquide sont utilisées pour l'analyse des HAP et des herbicides dans les sols.

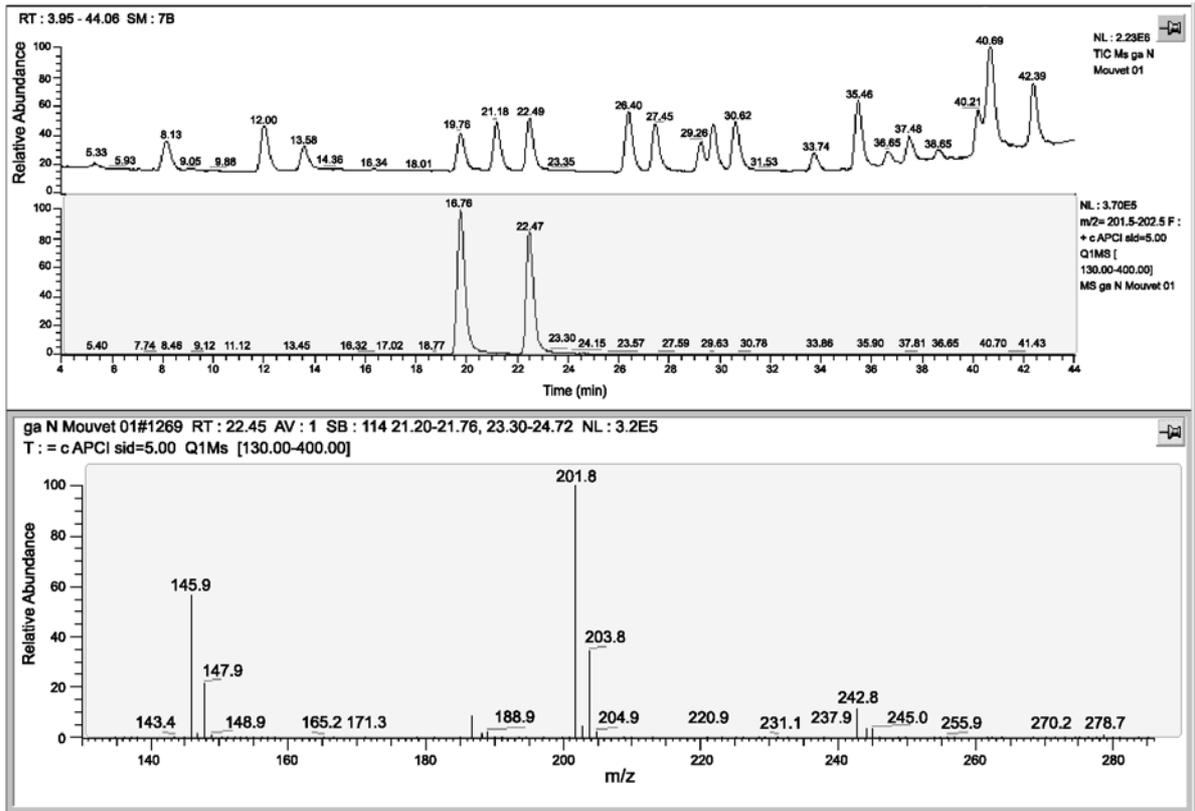


Fig. 29 - 1. Chromatogramme obtenu sur un mélange d'herbicides par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse. 2. Spectre de masse permettant d'identifier la simazine.

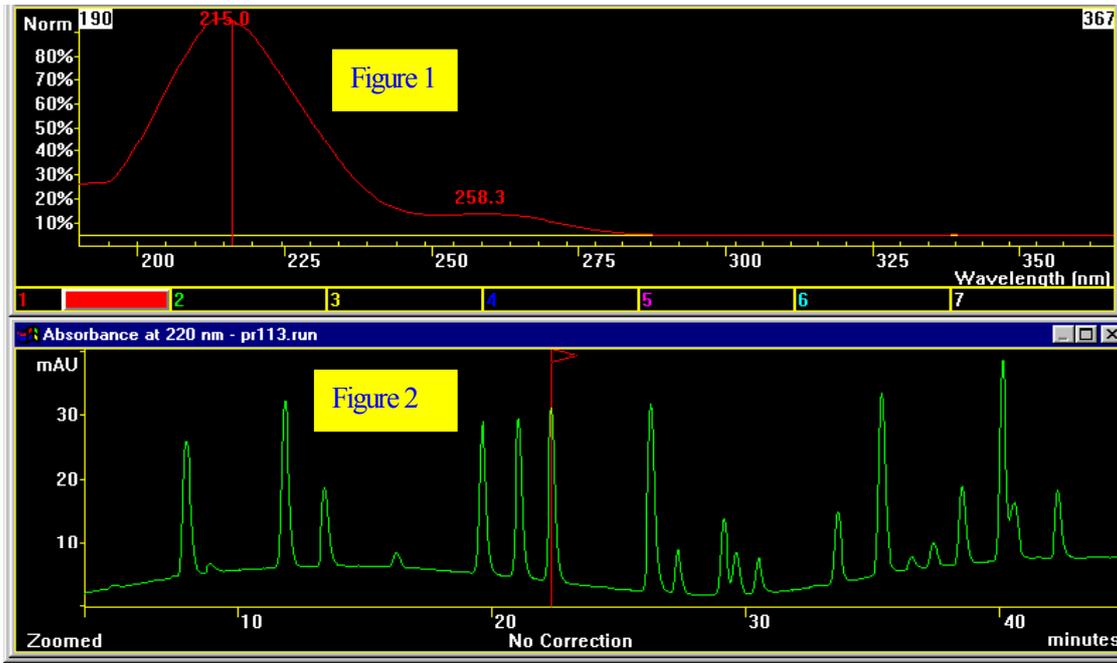


Fig. 30 - 1. Spectre UV d'atrazine. 2. Chromatogramme d'un mélange d'herbicides (triazines et phénylurées) obtenu en chromatographie liquide associée à une détection UV, à la longueur d'onde de 220 nm.

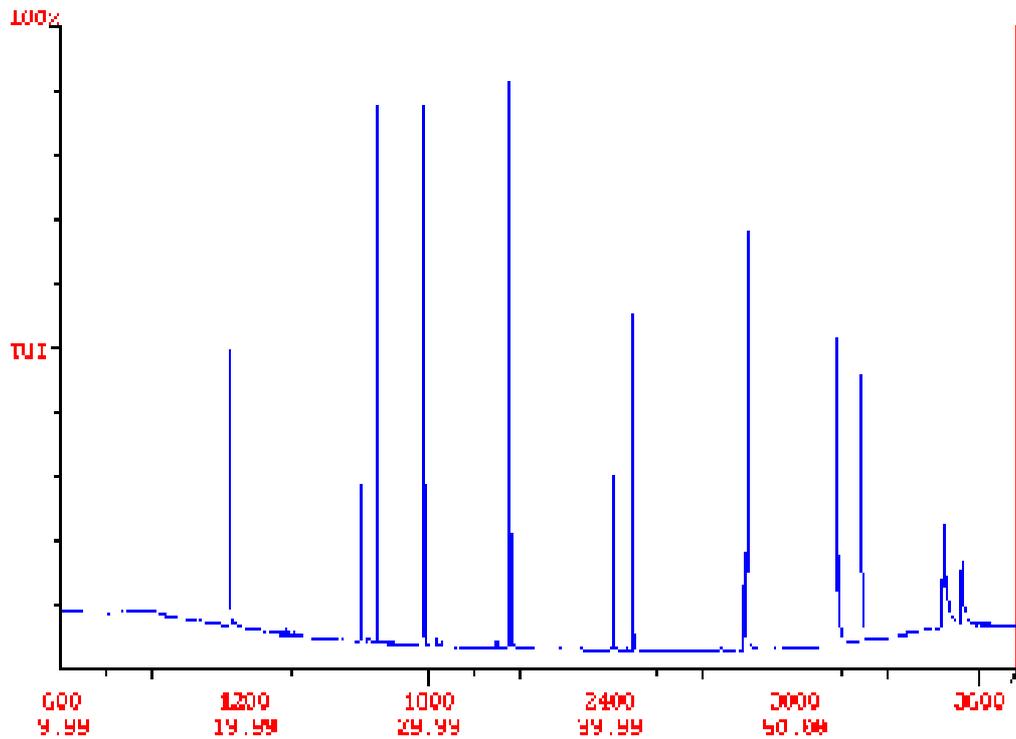


Fig. 31 - Chromatogramme d'un mélange de HAP en GC/MS selon le mode d'acquisition courant ionique total.

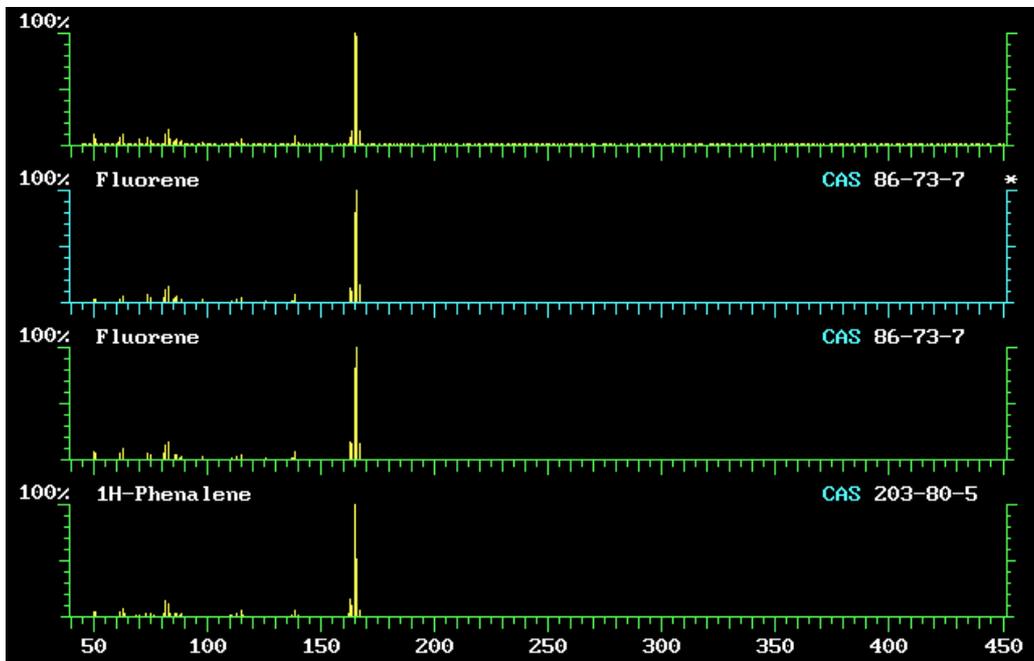


Fig. 32 - Identification du fluorène par spectrométrie de masse.

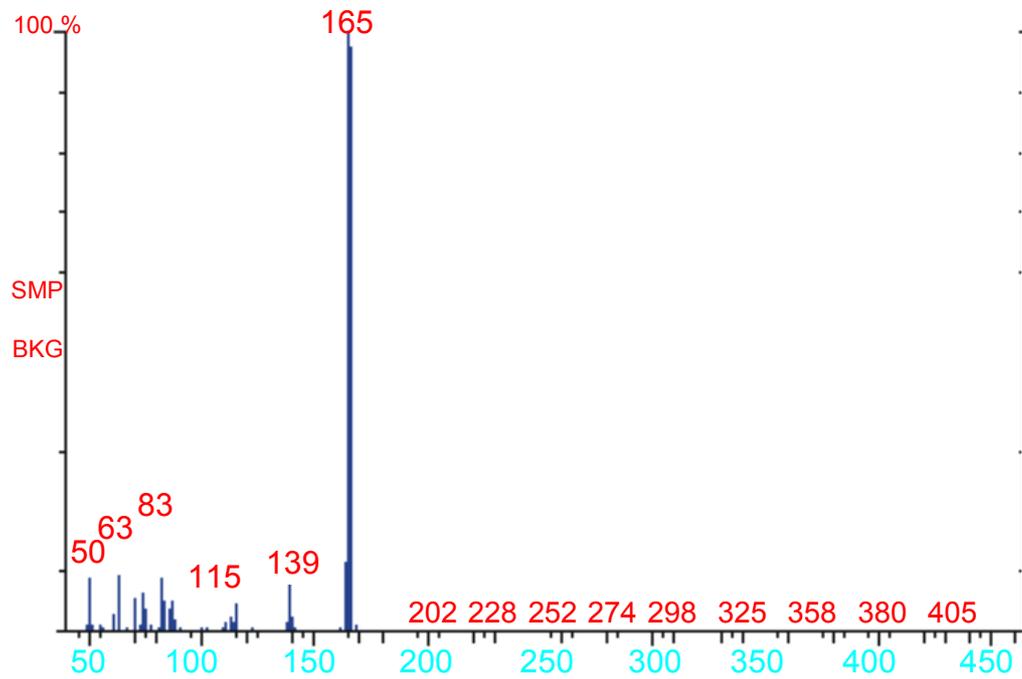


Fig. 33 - Confirmation de l'identification d'un HAP (fluorène) par son spectre de masse obtenu après soustraction du bruit de fond.

8. Analyse des composés ou éléments inorganiques

8.1. SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE FLAMME (AAS) DE FLUORESCENCE ATOMIQUE ET À FOUR GRAPHITE (GFAAS)

Dans le cas de l'absorption atomique, l'intensité d'une source lumineuse émettant un faisceau à la longueur d'onde de résonance de l'élément à analyser est focalisée dans un milieu contenant les atomes de l'élément à l'état fondamental. Cette intensité lumineuse initiale est diminuée dans une proportion en relation avec la concentration en atomes.

En absorption atomique flamme, l'énergie thermique nécessaire pour dissocier les composants chimiques en solution en atomes libres est fournie par une flamme acétylène-air ou une flamme acétylène-proxyde d'azote.

En absorption atomique à four graphite, cette énergie pour produire les atomes est fournie dans un four contenant un tube graphite. Dans ce cas, le rendement d'atomisation beaucoup plus élevé que dans une flamme, permet l'analyse des éléments métalliques à l'état de traces.

Dans le cas de la fluorescence atomique, les atomes à l'état fondamental sont excités par des photons de la source lumineuse ; au lieu de mesurer le signal résultant de l'absorption lumineuse, on mesure celui de l'émission provenant du retour des atomes à l'état fondamental. La lampe utilisée dans le cas de la fluorescence est désalignée du système optique afin que le détecteur ne mesure que le signal de fluorescence. Cette méthode très sensible et spécifique est applicable à des éléments tels le mercure, l'arsenic, le sélénium.

8.2. CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

La chromatographie ionique est une variante de la chromatographie liquide précédemment décrite en 1.1.2 ; elle permet de séparer et analyser quantitativement en solution aqueuse et à température ambiante, des anions (chlorures, fluorures, bromures, nitrites, nitrates, sulfates, sulfites,...) ou des cations (lithium, sodium, calcium, potassium, magnésium,...) en utilisant une phase mobile liquide

(solutions aqueuses). Les colonnes analytiques les plus fréquemment utilisées contiennent des supports comprenant des groupements échangeurs de cations ou d'anions.

Les détecteurs les plus utilisés sont le détecteur conductimétrique, le détecteur ampérométrique, le détecteur UV.

8.3. PLASMA À COUPLAGE INDUCTIF (ICP), DÉTECTION OPTIQUE (ICP/AES) OU SPECTROMÉTRIE DE MASSE (ICP/MS)

Les plasmas de gaz rares induits par hautes fréquences (en anglais inductively coupled plasma) sont largement utilisés pour l'analyse élémentaire et en particulier pour l'analyse des métaux lourds. Le succès de la technique provient de plusieurs qualités :

- la température élevée de la décharge (5 000°K) permet une bonne efficacité d'émission ;
- du fait de l'utilisation de l'argon, gaz rare chimiquement inerte et d'énergie d'ionisation élevée, il est possible de déterminer 70 éléments de la classification périodique et donc de réaliser une analyse multiélémentaire ;
- cette analyse peut s'effectuer en mode simultané, ce qui augmente fortement la productivité de l'appareil et permet la recherche systématique de métaux selon un programme prédéfini dans un grand nombre d'échantillons ;
- le niveau d'interférences physico-chimiques (effet de matrice, effets inter-éléments) est très faible comparé aux autres techniques, telles la spectrométrie d'absorption atomique avec flamme ou avec four de graphite ;
- les limites inférieures de quantification obtenues sont meilleures que celles fournies par la spectrométrie d'absorption atomique avec flamme. Seule la spectrométrie d'absorption atomique avec four à graphite donne de meilleures limites, mais seulement pour quelques éléments non réfractaires.

En ICP, l'échantillon, dilué en milieu acide, est introduit directement dans l'appareil. La détection peut s'effectuer :

- soit par détection optique (spectrométrie d'émission atomique, ICP/AES) ;
- soit par spectrométrie de masse (ICP/MS).

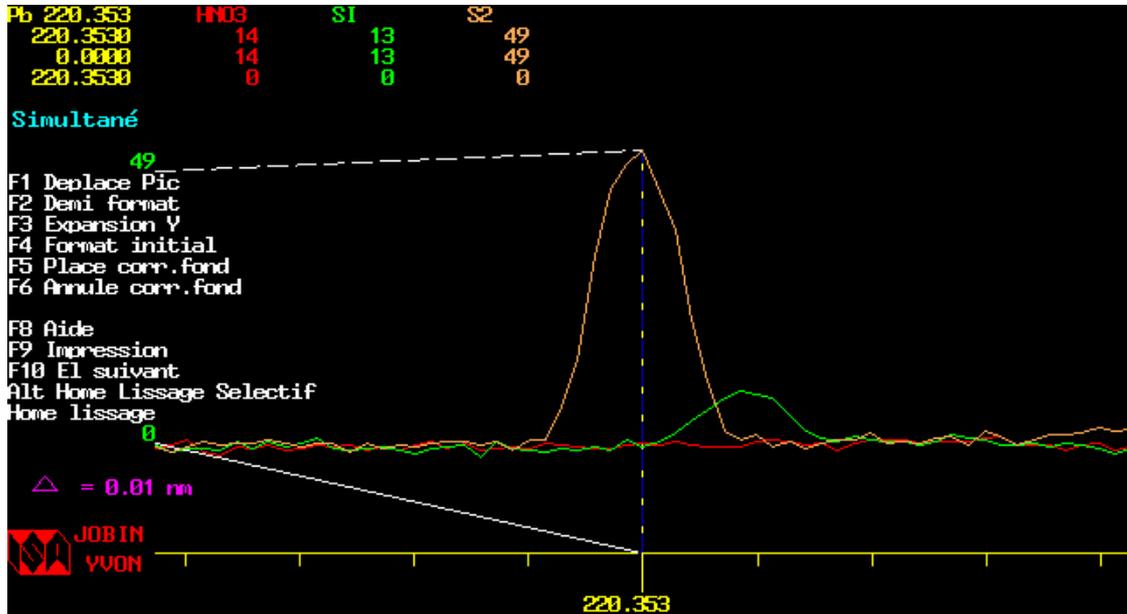


Fig. 34 - Profil de la raie d'émission utilisée en ICP pour l'étude de l'élément Plomb ($\lambda = 220.353 \text{ nm}$).

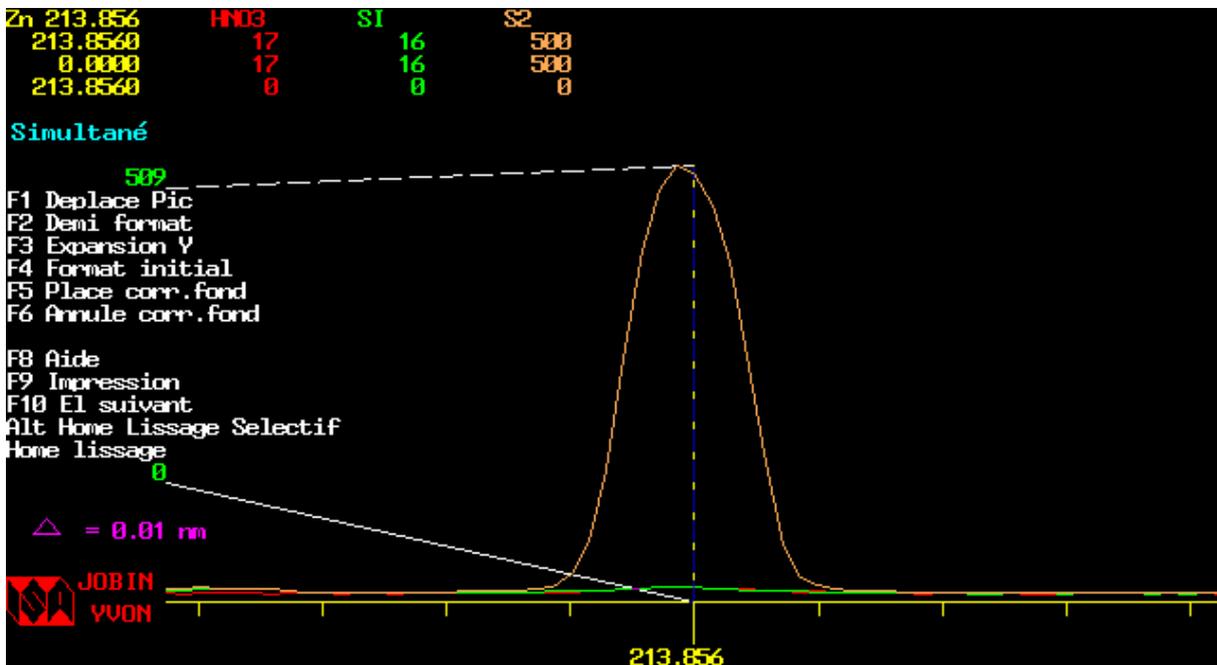


Fig. 35 - Profil de la raie d'émission utilisée en ICP pour l'étude de l'élément Zinc ($\lambda = 213.856 \text{ nm}$).

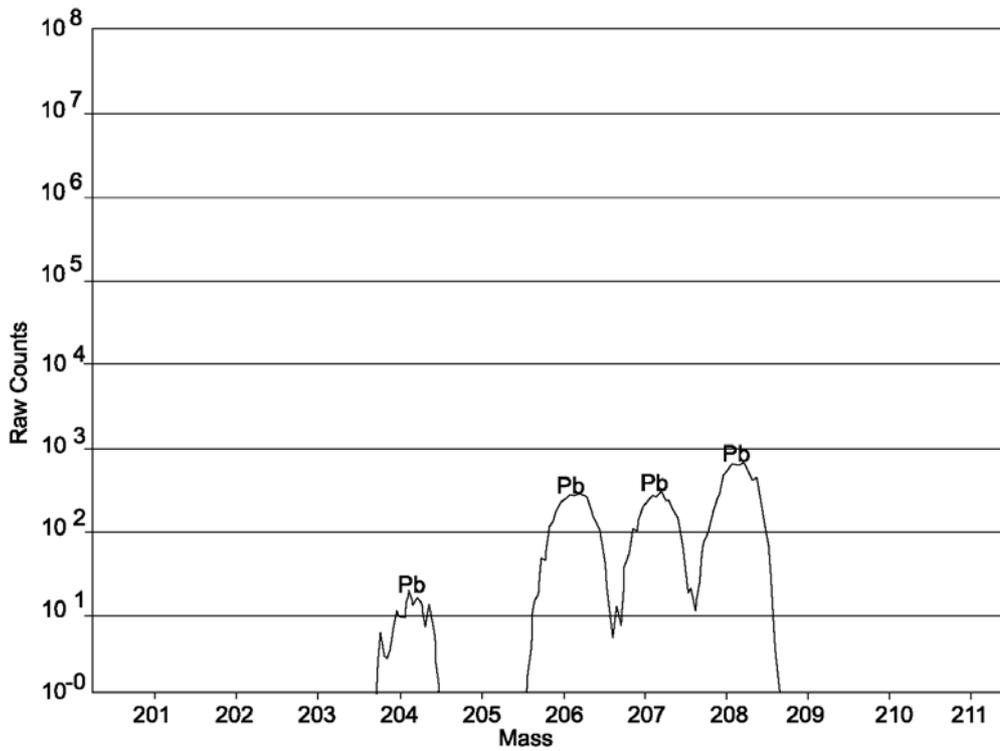


Fig. 36 - Spectre de masse sur un échantillon de sol en ICP/MS pour l'élément Plomb (isotopes 204-206-207-208).

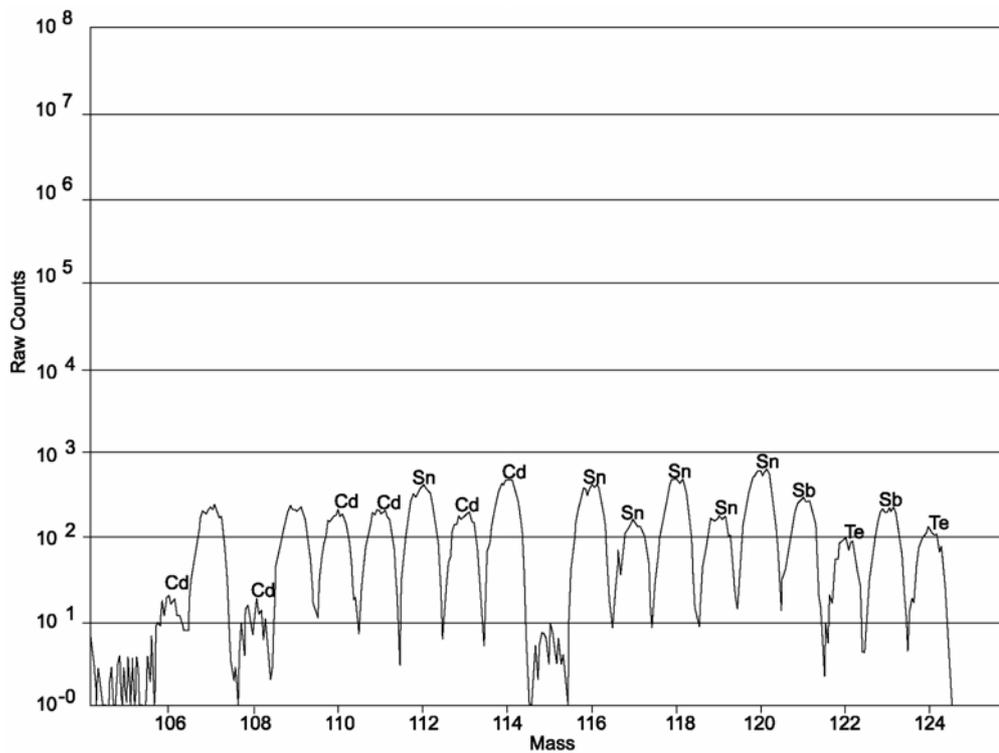


Fig. 37 - Spectre de masse acquis en ICP/MS sur un échantillon de sol dans l'intervalle 105 - 125 unités de masse atomique.

Toutefois, la détection optique présente plusieurs inconvénients. En particulier, les spectres d'émission sont très riches en raies ce qui augmente les risques d'interférences spectrales et donc les erreurs pour la quantification des métaux lourds. De plus, les limites de détection présentent une dispersion de plusieurs ordres de grandeurs selon l'élément considéré. Pour ces raisons, il est préférable d'utiliser la spectrométrie de masse

comme technique de détection. Les limites de détection sont améliorées et plus homogènes.

De plus, le spectromètre de masse permet de déterminer les rapports isotopiques et d'utiliser la méthode d'étalonnage par dilution isotopique.

L'ICP et l'ICP/MS s'appliquent à l'analyse multiélémentaire des métaux dans les échantillons de sol.
--

9. Les tests écotoxicologiques

Il existe de nombreux tests normalisés sur les phases liquides (eaux et/ou lixiviats), d'autres sont en développement sur les phases solides (sols). Les biotests consistent à exposer des espèces biologiques définies à des doses croissantes de polluants afin de mesurer les effets sur la mortalité, la croissance ou encore la reproduction.

Ces essais, contrairement aux analyses chimiques, sont destinés à évaluer l'existence d'un danger. Deux approches sont possibles : l'approche directe où l'organisme est mis en contact direct avec le sol contaminé et l'approche indirecte qui consiste à extraire les polluants du sol avec de l'eau afin de déterminer la fraction biodisponible des polluants et à exposer, ensuite, des organismes à cet extrait. Concernant l'impact des polluants sur la microflore du sol, deux normes concernant la détermination de la biomasse bactérienne (ISO 14240-1) et le potentiel de nitrification du sol (ISO 14238) ont été développés. Le test d'inhibition de la luminescence de *Vibrio fischeri* est le plus souvent utilisé pour éva-

luer la toxicité de molécules dissoutes (NFT 90-320). De plus certains tests développés en milieu aqueux comme les tests Microtox peuvent être directement appliqués directement sur les suspensions de sol.

L'ensemble de ces tests permet d'évaluer la toxicité aiguë des polluants. Il existe d'autres tests bactériens pour l'étude de la génotoxicité tels les tests de Ames (NFT 03-351) et Mutatox. Par ailleurs, deux tests ont été développés pour identifier les dangers des sols pollués pour la microfaune : les tests de mortalité et de reproduction sur ver de terre ou sur collembole (NF X 31-251 et Iso/TC190/SC4/ WG2/N46). Enfin, pour évaluer l'impact des polluants sur la flore, le test classiquement employé est le test d'inhibition de croissance de l'algue *Pseudokirschneriella subcapitata* (NF 906304). Sur phase solide, les tests les plus employés sont les tests de germination (X 31-201) et de croissance (X 31-202). Ils peuvent utiliser une grande variété de plantes.

10. Les méthodes rapides de terrain

10.1. PRINCIPE ET OBJECTIFS

Les méthodes de terrain ou méthodes *in situ* désignent des méthodes capables de donner directement des résultats analytiques sur le terrain. Si on compare ces dernières aux méthodes classiques d'analyse en laboratoire, on se rend compte que les méthodes *in situ* regroupent un certain nombre d'avantages :

- elles fournissent des réponses rapides, ce qui permet de sélectionner plus précisément les échantillons et donc de limiter le nombre d'échantillons qui seront envoyés au laboratoire pour des analyses complètes ;
- elles permettent généralement de multiplier le nombre d'analyses effectuées, et donc d'obtenir des données statistiques plus fiables pour évaluer le degré de pollution du site ;
- elles sont faciles à mettre en œuvre.

Certaines méthodes de terrain sont déjà commercialisées alors que d'autres sont encore en voie de développement.

10.2. LIMITATIONS ET CONTRAINTES D'UTILISATION

Parmi les inconvénients des méthodes *in situ*, on peut citer :

- obtention de données souvent semi-quantitatives,
- nécessité de valider ces méthodes en les comparant avec les méthodes de référence de laboratoire,
- manque de robustesse de l'appareillage, qui est souvent sensible aux variations de température, à la poussière et à l'humidité,
- forte dépendance des résultats par rapport à la composition du sol.

D'une manière générale, on n'utilisera pas les résultats quantitatifs des méthodes *in situ* par rapport à des

valeurs absolues telles que des normes, des valeurs-guides, etc. Pour cet usage, il est nécessaire de n'utiliser que des analyses de laboratoire.

On ne comparera pas entre eux des résultats obtenus *in situ* sur des matrices différentes. On pourra comparer des résultats obtenus *in situ* sur des matrices similaires, notamment en vue d'identifier sur un site des secteurs plus ou moins contaminés et de hiérarchiser des lots d'échantillons. On peut ainsi souvent réaliser une cartographie semi-quantitative, dont les valeurs absolues seront à ne considérer qu'à titre indicatif.

Les méthodes *in situ* sont particulièrement adaptées pour sélectionner les échantillons que l'on soumettra au laboratoire.

Enfin, il est essentiel de ne pas regrouper des analyses *in situ* et des analyses de laboratoire dans un même tableau de résultats ou un même traitement statistique ou cartographique.

10.3. LES MÉTHODES *IN SITU* COMMERCIALISÉES

10.3.1. La méthode Rock-Eval

La méthode Rock-Eval, développée pour la prospection pétrolière à l'Institut Français du Pétrole, a été adaptée à la caractérisation des sols contaminés par des composés hydrocarbonés tels les produits pétroliers ou les goudrons de houille contenant des HAP. L'analyseur Pollut-Eval est un appareil entièrement automatique constitué de deux microfours, d'un passeur d'échantillon et de deux types de détecteurs : un détecteur à ionisation de flamme (FID) dont la réponse est proportionnelle à la concentration d'hydrocarbures et une cellule infrarouge enregistrant les dégagements de CO et de CO₂ au cours de l'analyse.

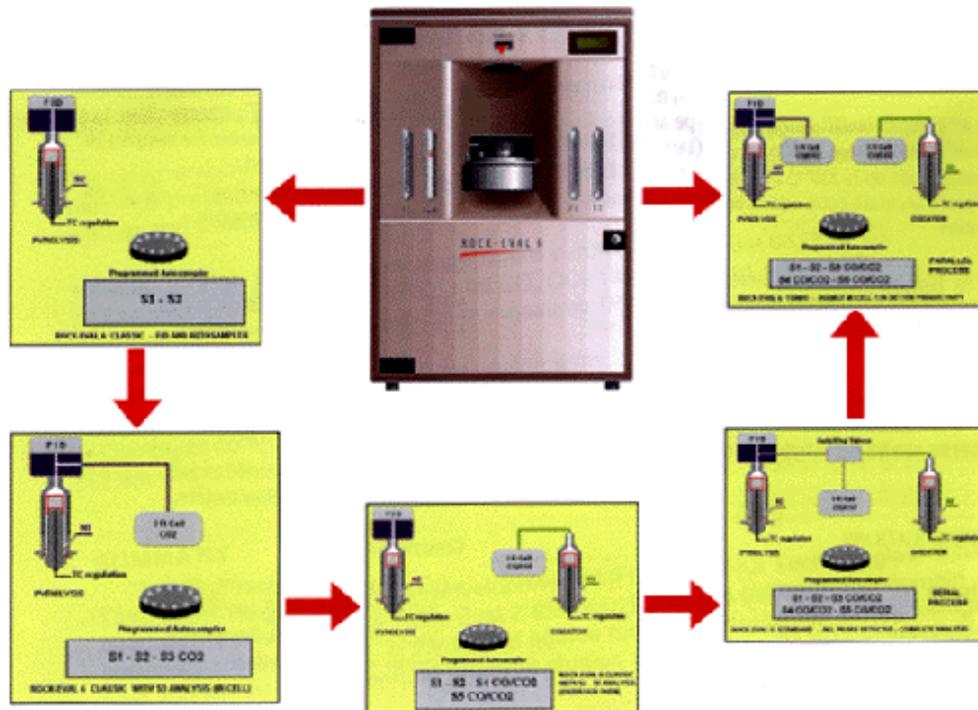


Fig. 38 - Pyrolyseur Rock-Eval 6.

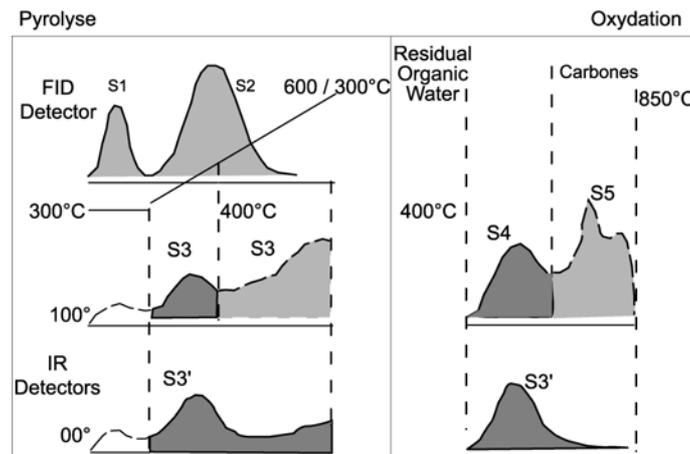


Fig. 39 - Rock-Eval 6. Exemples d'enregistrements obtenus à partir d'une roche mère.

Les indices d'oxygène (OI, OI') ont été calculés à partir de S3 et S3', le carbone résiduel (RC) à partir de S4 et S4', et le carbone minéral (MINC) à partir de S5 et S3". Le COT (carbone organique total) comprend le carbone calculé à partir de S3' pour les roches mères, et le carbone calculé à partir de S3 + S3' pour les charbons et les kérogènes.

10.3.2. Tests immuno-enzymatiques (ELISA)

Le principe de base des tests ELISA repose sur l'interaction spécifique antigène-anticorps. L'antigène est le polluant organique recherché. L'anticorps du polluant recherché se lie spécifiquement

au polluant. L'anticorps, immobilisé à la surface d'un solide ou sur des particules magnétiques est mis en présence d'un mélange de l'échantillon à analyser et d'un réactif qui contient un analogue de l'analyte greffé à un marqueur et qui est introduit en quantité précise. L'anticorps peut se lier soit au polluant recherché, soit à cet analogue marqué. Après compétition des différents composés du mélange pour l'anticorps, l'excès de molécules non fixées à la phase solide est éliminé par lavage. On mesure ensuite la quantité de marqueur fixé. On emploie, pour cela une réaction enzymatique qui transforme un substrat incolore en un produit de réaction coloré. La coloration développée se me-

sure à l'aide d'un photomètre et est inversement proportionnelle à la concentration du polluant dans l'échantillon.

De nombreuses études ont montré qu'il existe une bonne corrélation entre la précision des mesures obtenues à l'aide des tests ELISA et les méthodes de références. Les tests immuno-enzymatiques se présentent sous forme de kits que l'on peut trouver sur le marché pour identifier certains pesticides, les PCB (US-EPA 4020), les HAP (US-EPA 4035), les chlorophénols (particulièrement le pentachlorophénol, US-EPA 4010A) et les hydrocarbures pétroliers aromatiques ou non (US-EPA 4030).

Une norme française (FD X 31-610) décrit l'utilisation de tests immuno-enzymatiques pour la détermination des HAP dans les sols et les eaux.



Fig. 40 - Exemple de kit immuno-enzymatique.

Parmi les inconvénients de cette technique, on peut citer l'impossibilité de réaliser une approche multi-résiduelle puisque chaque test Elisa est spécifique d'un polluant ou dans le meilleur des cas d'une famille de polluant. Par ailleurs, les tests Elisa actuellement commercialisés ne couvrent pas l'ensemble des polluants recherchés.

10.4. MÉTHODES DE LABORATOIRE ADAPTÉES AU TERRAIN

Ce groupe de méthodes inclut les spectromètres à fluorescence X pour l'analyse élémentaire, les spectromètres infrarouge pour l'analyse des gaz et vapeurs organiques et les techniques de chromatographie gazeuse avec des détecteurs à photo-ionisation ou à conductivité thermique ou encore couplées à la spectrométrie de masse pour l'analyse des polluants organiques et semi-volatils.

Ces appareils issus des laboratoires ont été rendus compacts et ont été simplifiés dans leur fonctionnement par les constructeurs. La conséquence de cette simplification est une plus grande incertitude sur les mesures de terrain en comparaison avec celle obtenue avec les méthodes de référence au laboratoire.

A noter aussi les détecteurs globaux comme les détecteurs à ionisation de flamme (FID) ou à photo-ionisation (PID) qui permettent une analyse globale des polluants organiques volatils. Ainsi les normes XP X 31-612, XP X 31-613 décrivent des méthodes destinées à la recherche de COV présents dans la phase gazeuse interstitielle de la zone non saturée du sol. Un fascicule AFNOR FD X 31-611 édité en 2 parties, donne les lignes directrices pour la réalisation des analyses des gaz des sols *in situ*, comprenant un guide pour l'utilisation des méthodes géophysiques de terrain.

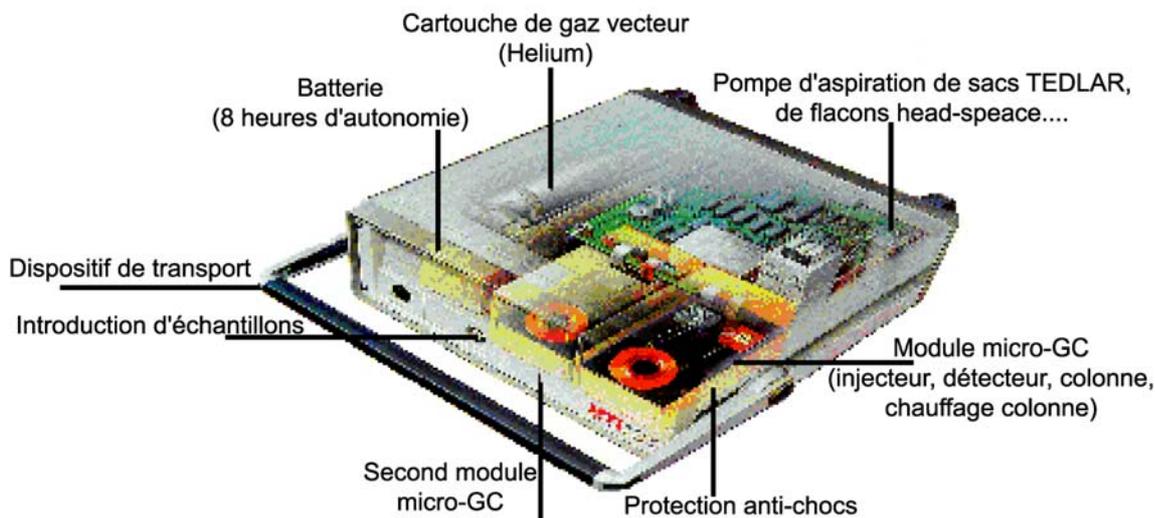


Fig. 41 - Chromatographe en phase gazeuse portable.



Fig. 42 - Chromatographe couplé GC/MS sur le terrain.

10.5. LES MÉTHODES *IN SITU* EN DÉVELOPPEMENT

10.5.1. Les biocapteurs

Afin de mettre en place des méthodes de contrôle en continu des polluants, l'accent est mis sur le développement des biocapteurs. Un biocapteur est défini comme un instrument miniaturisé qui comprend un capteur biologique immobilisé et un traducteur de signal. Le traducteur de signal peut être de nature optique, électrochimique ou acoustique. Il existe trois sortes de biocapteurs :

- les immunocapteurs : le capteur biologique est un anticorps. Un immunocapteur permet le suivi en continu d'un seul polluant voire d'une famille de polluants ;
- les capteurs à enzymes : le capteur biologique est une enzyme. Contrairement aux immunocapteurs, les capteurs à enzyme sont des instruments d'alerte de pollution car ils répondent à une gamme relativement large de composés. Les capteurs à enzymes les plus avancés traitent les pesticides et les métaux lourds ;
- les capteurs à cellules ou organites : le capteur biologique est un microorganisme ou un organite. Les plus connus sont les biocapteurs qui permettent une mesure de la demande biochimique en oxygène (DBO) et ceux qui évaluent l'activité photosynthétique.

10.5.2. Les capteurs chimiques à fibres optiques (FOCS)

Les méthodes basées sur la spectroscopie de fluorescence ou phosphorescence constituent une approche très prometteuse pour concevoir des appareils de mesure de terrain. Ces méthodes utilisent la propriété de certaines molécules d'émettre une photoluminescence lorsqu'elles sont éclairées par une source lumineuse de longueur d'onde donnée.

En intégrant cette technologie aux techniques géologiques (sonde pénétrométrique), il est possible de balayer de grandes surfaces afin de localiser des polluants. Ces méthodes s'appliquent aux polluants fluorescents tels les HAP, les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène), certains phénols ou pesticides.

La source excitatrice est généralement un laser à azote ou une lampe au mercure. La transmission des faisceaux lumineux d'excitation et d'émission est possible via la technologie des fibres optiques. Par exemple, l'intensité émise entre 400 et 460 nm est proportionnelle à la concentration de HAP dans l'échantillon.

11. Rapports d'essai : éléments clés pour l'interprétation et l'exploitation des résultats des analyses

Selon le projet de guide ISO/CEI DIS 17025 intitulé « prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnage et d'essai », dans le chapitre 10 consacré aux rapports d'essais, il est précisé que ceux-ci doivent comporter des résultats consignés de façon claire et univoque et être conformes au niveau de leur présentation et de leur contenu, aux instructions données dans les méthodes d'essai normalisées dans le chapitre « rapport d'essai ».

Ce guide énumère le minimum d'indications suivantes devant figurer obligatoirement dans les rapports d'essai afin de fournir aux donneurs d'ordres, destinataires de ces rapports, des informations exhaustives et claires leur permettant une utilisation efficace et adaptée des résultats.

11.1. ÉLÉMENTS RELATIFS À L'ORGANISATION DU LABORATOIRE

11.1.1. Accréditations ou agréments du laboratoire

Les points suivants doivent être précisés sur le rapport :

- nom de l'organisme accréditeur ;
- nom de l'administration ou de l'organisme officiel qui a agréé le laboratoire ;
- le numéro du programme d'accréditation ou le logo ou le numéro d'agrément.

Le donneur d'ordre devra s'assurer auprès du laboratoire du champ d'application de l'accréditation et de l'agrément ; les aspects relatifs à la qualité et l'accréditation sont présentés dans le chapitre 12.

11.1.2. Signature

Les noms, les fonctions et les signatures des personnes validant les rapports d'essai doivent y figurer.

11.2. ÉLÉMENTS RELATIFS AU PRÉLÈVEMENT

Le laboratoire n'est pas directement impliqué à cette étape ; cependant, l'organisme qui réalise les prélèvements, doit être en mesure de fournir les informations suivantes.

11.2.1. Contexte des prélèvements

Le rapport doit préciser le lieu et la date de chaque prélèvement avec les informations sur l'environnement du prélèvement (site industriel, friches industrielles) et le contexte de l'étude (audit, contrôles réglementaires,...).

11.2.2. Modalités des prélèvements

Le rapport doit contenir des informations sur les procédures d'échantillonnage avec référence à une méthode, la masse et le conditionnement des échantillons, les conditions de stockage et de transport.

11.2.3. Moyens de conservation utilisés entre le prélèvement et l'analyse

Le rapport doit préciser les conditions de stockage minimisant l'évolution des composés à analyser doivent être précisées en association avec les références normatives.

11.3. ÉLÉMENTS RELATIFS À L'ÉCHANTILLON

11.3.1. Identification

La nature des échantillons soumis à l'essai sera précisée avec un identifiant unique par échantillon.

11.3.2. Date de réception des échantillons

En fonction des paramètres, il peut être pertinent d'ajouter les dates d'analyses. Cette indication complémentaire permet de juger si les résultats sont cohérents au regard des délais de réalisation compatibles avec une bonne conservation des paramètres.

11.4. ÉLÉMENTS RELATIFS À LA PRÉPARATION

Les références normatives (préparation physique et minéralisation si celle-ci n'est pas incluse dans la méthode de dosage) à des méthodes normalisées relatives aux opérations de préparation des échantillons utilisées avant analyse doivent figurer.

En cas d'utilisation de méthodes de préparation non normalisées, les informations suivantes sur ces méthodes devront être notifiées :

- tri préalable des échantillons (élimination ou non des particules grossières, des débris végétaux,...) ;
- séchage (méthode : étuvage, lyophilisation, séchage chimique, température, durée) ;
- broyage (technique utilisée : cryogénie,...) ;
- tamisage (définition de la granulométrie) ;
- méthodes d'attaques acides utilisées pour les déterminations des éléments métalliques ;
- méthodes d'extraction utilisées pour les déterminations de substances organiques (méthodes : soxhlet, microondes, ASE, ...).

11.5. ÉLÉMENTS RELATIFS À L'ANALYSE

Les méthodes normalisées relatives aux essais (référence, titre et date de la norme) doivent être indiquées dans le rapport d'essai.

Les méthodes ne faisant pas l'objet d'une norme doivent faire l'objet d'une brève description.

Tout écart ou tout incident de nature à avoir une incidence sur les résultats doit être reporté.

11.6. ÉLÉMENTS RELATIFS À LA PRÉSENTATION ET AUX INFORMATIONS CONTENUES DANS LES RAPPORTS D'ESSAI

11.6.1. Identification du laboratoire

Le nom et l'adresse du laboratoire exécutant les essais doivent figurer, avec une indication sur le lieu de déroulement des essais si celui-ci diffère de la localisation du laboratoire.

11.6.2. Identification du demandeur

Le nom du donneur d'ordre doit être identifié de façon complète.

11.6.3. Présentation des résultats

- les molécules, espèces ou éléments doivent être clairement identifiables à la simple lecture ;
- les paramètres accrédités doivent faire l'objet d'une identification claire ;
- les unités de mesures avec le nombre de chiffres significatifs en accord avec les données sur les incertitudes des mesures et les limites de quantification doivent être mentionnées ;
- au minimum, une estimation globale de l'incertitude de mesure relative aux essais doit être fournie ;
- la pagination doit permettre d'assurer que chacune des pages constitutives du rapport est présente.

12. Assurance de la qualité/accréditation

12.1. PRINCIPE ET OBJECTIFS

En raison des enjeux importants liés au diagnostic résultant pour partie de l'exploitation des résultats analytiques produits dans le cadre des investigations sur les sites potentiellement pollués, ces résultats doivent répondre à des garanties de fiabilité les rendant admissibles par toutes les parties concernées. Cette fiabilité assurée par la mise en place au sein des laboratoires d'une pratique métrologique rigoureuse est officiellement reconnue au travers de l'attribution de l'accréditation pour les essais de laboratoires par des organismes nationaux et internationaux tel le COFRAC en France (Comité Français d'Accréditation, membre de EA : European Association for Accreditation).

L'accréditation est une démarche volontaire des laboratoires, elle est délivrée pour la réalisation des analyses de sols provenant de sites potentiellement pollués, par la section essais du COFRAC. Les essais concernés sont consignés dans le programme n° 134/00 (mars 1996) « Analyse des sols en relation avec l'environnement ». Ce programme ne concerne que quelques paramètres reflétant au moment de son élaboration par la commission sectorielle environnement l'état de la normalisation française.

Il peut être étendu à d'autres paramètres ne figurant pas dans le programme ; dans ce cas, le laboratoire doit présenter lors de l'audit un dossier technique en conformité avec la procédure COFRAC 1133 : validation interne de méthodes d'essais, destinée à être évaluées par l'auditeur technique.

12.2. LES EXIGENCES GÉNÉRALES ET SPÉCIFIQUES EN ANALYSES DE SOLS POLLUÉS

Pour être accrédité, un laboratoire doit remplir des conditions générales définies dans la norme EN 45001 et le guide ISO/CEI 25, documents auxquels devrait se substituer prochainement la norme en projet ISO/CEI DIS 17025 « prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnage et d'essais ».

Ces exigences générales s'appliquent au management des laboratoires (organisation et direction du laboratoire, système qualité, appels d'offre, contrats, sous-traitance, traitement des réclamations et anomalies,...) et énumèrent un certain nombre de prescriptions techniques auxquelles les laboratoires doivent se conformer (personnel, locaux, méthodes d'essai, équipement, traçabilité des mesures,...).

Les exigences spécifiques du programme 134 traitent les aspects suivants :

- le domaine d'application du programme, excluant de celui-ci la partie relative au prélèvement ;
- l'organisation de l'activité des locaux en précisant les incompatibilités éventuelles entre activités de préparation et d'analyses ;
- la préparation des échantillons en précisant les règles de base pour les opérations de séchage, broyage, tamisage ;
- le choix des méthodes de préparation appropriées aux composés volatile ;
- les méthodes de mise en solution pour les éléments métalliques ;
- les conditions de stockage des échantillons ;
- la préservation des informations analytiques : la traçabilité des résultats ;
- les conditions d'acceptation des méthodes alternatives ;
- le suivi de prescriptions métrologiques pour les températures, les masses, les volumes ;
- l'obligation de participer à des essais d'inter-comparaison.

L'évaluation des laboratoires est réalisée lors d'audits au cours desquels sont examinés par un auditeur qualitatif et un auditeur technique spécialiste des essais, mandatés par l'organisme d'accréditation (COFRAC en France), les différents aspects du programme d'accréditation et le respect par les laboratoires des exigences générales et spécifiques énumérées dans ce programme.

Les difficultés rencontrées pour soumettre les mesures chimiques dans les sols pollués aux principes

de métrologie tiennent au fait que la liaison entre une substance présente dans une matrice particulière de type sols et un étalon n'est pas directe ; les laboratoires doivent en conséquence avoir recours à des matériaux de référence proches des échantillons analysés.

Ces matériaux de référence certifiés, utilisés par les laboratoires, doivent montrer une totale traçabilité sur une succession d'étapes complexes incluant les informations sur : l'extraction des polluants de la matrice (rendements d'extraction, répétabilité de cette étape), la purification, le mode d'étalonnage, ainsi que des informations détaillées sur les méthodes analytiques et les méthodes de quantification....

Représentation de la dispersion des laboratoires observée pour le dosage de polychlorobiphényle (PCB) -

congénère 153 sur un sol pollué (unité dans laquelle est exprimé le paramètre : en $\mu\text{g}/\text{kg}$ de matière sèche).

L'évaluation de la qualité des performances des laboratoires présentée sous forme de tableaux de suivi (cartes de contrôles) est réalisée selon deux voies : par les tests inter laboratoires et par le suivi régulier des résultats obtenus lors des analyses de matériaux de référence à valeurs certifiées (contrôles des taux de récupération des polluants, fidélité et justesse des mesures,...).

Cette démarche conduit à la détection d'éventuels travaux d'essai non conformes devant faire l'objet d'analyses des causes de non-conformité suivies d'actions correctives.

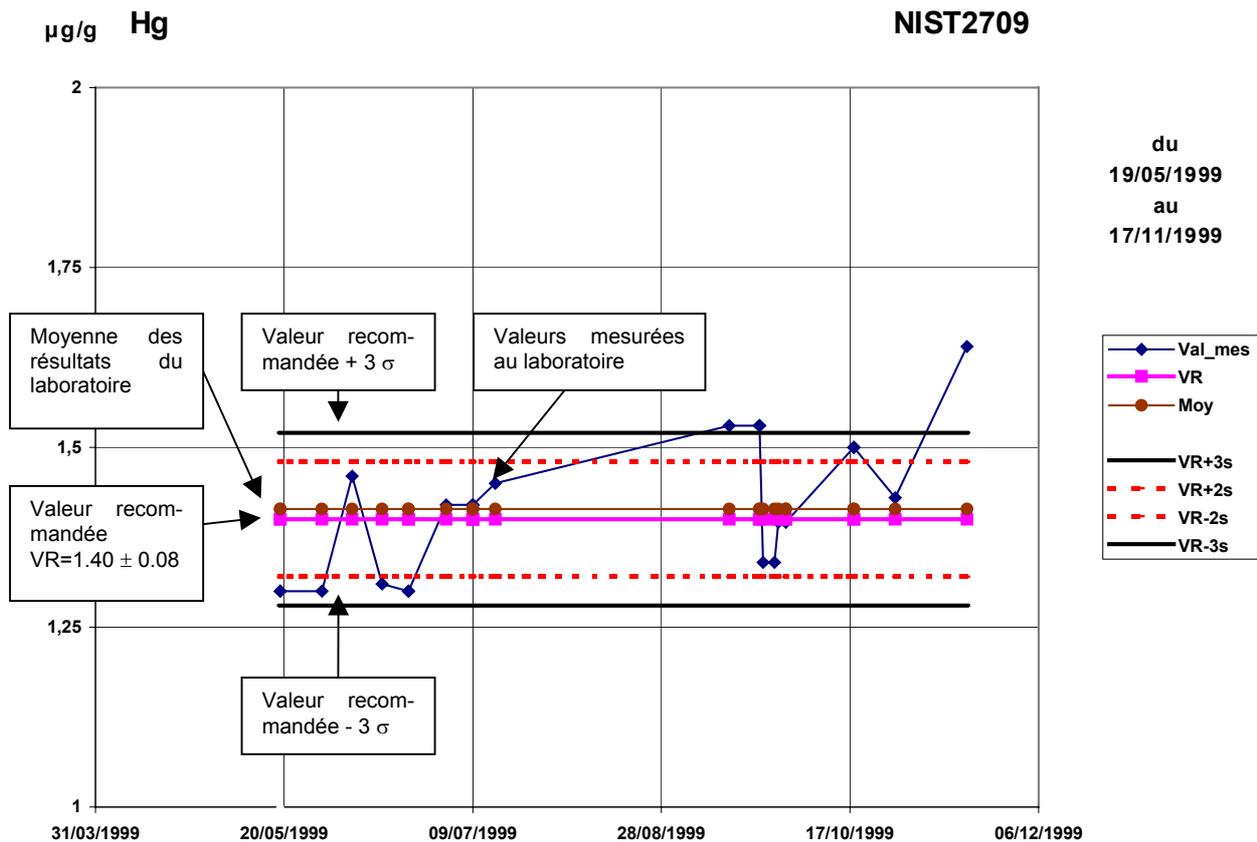


Fig. 43 - Exemple de fiche utilisée pour le contrôle de qualité des résultats analytiques (cas du mercure contrôlé avec le matériau de référence NIST 2709).

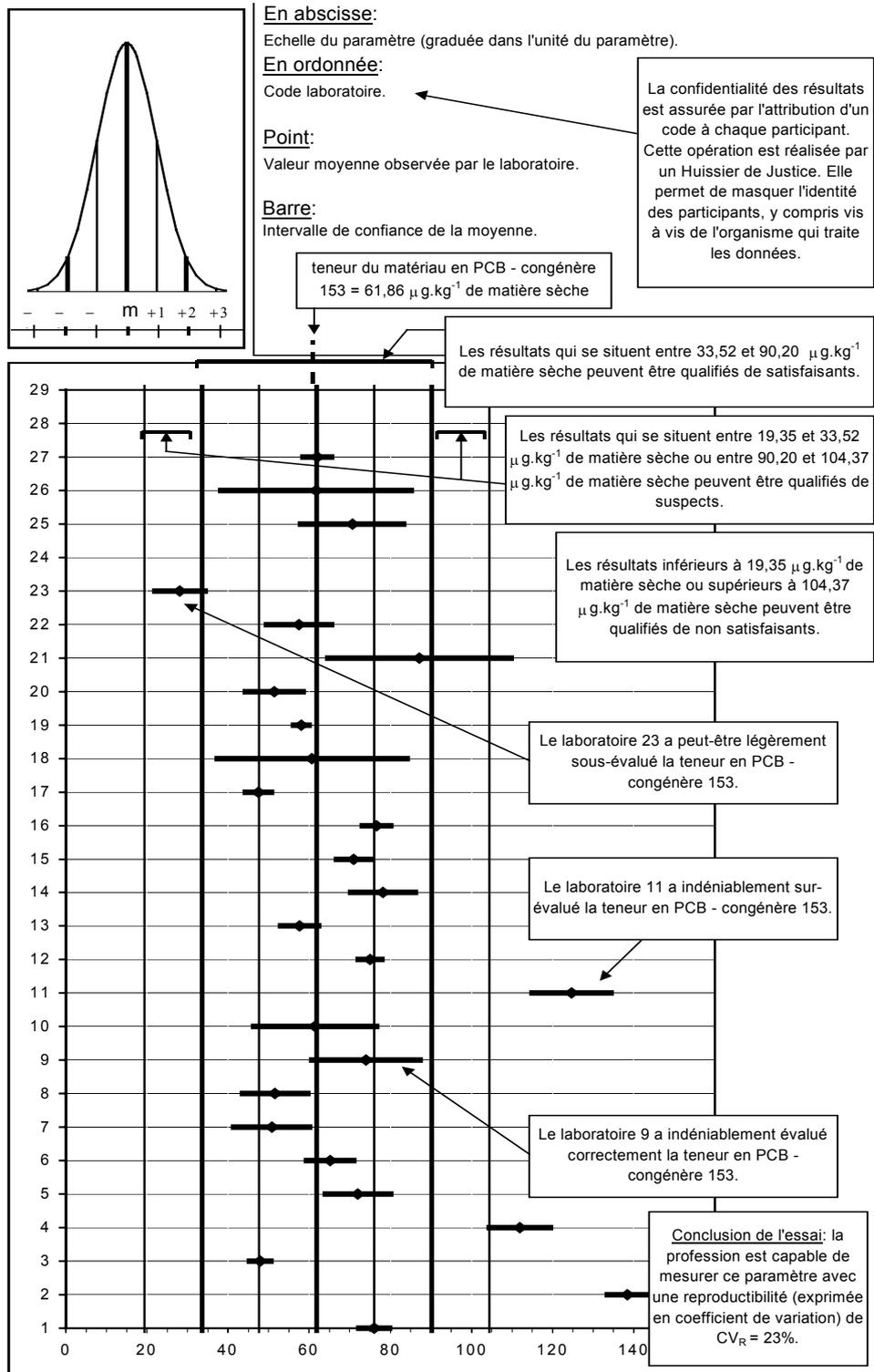


Fig. 44 - Exemple de résultats observés au cours d'un essai interlaboratoires portant sur la détermination des PCB (congénère 153) dans un sol de friche industrielle broyé à 80 μm et homogénéisé (d'après AGLAE : Association Générale des Laboratoires d'Analyse en Environnement).

Conclusion

Afin de permettre un diagnostic précis sur le niveau de contamination d'un sol, un certain nombre de précautions doivent être respectées dans la démarche analytique.

Les principales bases de cette démarche ont déjà fait l'objet des annexes 6, 7 et 9 du guide « Gestion des sites (potentiellement) pollués ».

Le présent document précise comment réaliser ces analyses afin de satisfaire aux contraintes réglementaires et normatives. Une liste de référence des normes applicables est fournie ; elle est susceptible d'évoluer constamment, et le lecteur est invité à l'actualiser avant toute application.

Les principales familles de contaminants recherchés dans les sols et autres éléments chimiques analysés dans le cadre de la démarche sont présentées et classifiées (métaux lourds, composés organiques artificiels).

La démarche générale suivie pour les analyses de polluants dans les sols est discutée ; on précise comment le conditionnement des échantillons, leurs conditions de stockage et de conservation sont susceptibles d'influer sur les résultats. Les

différents modes de préparation des échantillons au laboratoire sont présentés, afin d'orienter leur choix en fonction des objectifs de l'analyse.

Les techniques d'analyse applicables à l'étude environnementale des sols sont présentées (analyse des composés organiques, analyse des éléments ou composés inorganiques). Les informations fournies par les tests écotoxicologiques sont situées par rapport aux analyses : ces tests fournissent une information relative au risque et non à la contamination elle-même.

Les méthodes rapides de terrain sont présentées et leur domaine d'application est précisé. Dans une démarche de diagnostic de site, elles ne peuvent se substituer aux analyses en laboratoire. Par contre, elles les complètent très utilement en permettant une hiérarchisation des secteurs contaminés et une sélection des échantillons à analyser.

Les aspects relatifs à l'assurance de la qualité et à l'accréditation du laboratoire sont abordés : rappelons qu'ils conditionnent la validité du diagnostic, et que seuls les laboratoires accrédités peuvent fournir des résultats recevables pour les dossiers réglementaires.

Bibliographie

Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, BRGM (2000) - Gestion des sites (potentiellement) pollués, version 2. *BRGM Editions* - Orléans. 143 pages, 20 annexes.

Sites Internet où obtenir la mise à jour du référentiel normatif :

AFNOR : <http://catafnor.afnor.fr>

ISO : <http://www.iso.ch>

US-EPA : <http://www.epa.gov>

Annexe 1 - Méthodes normalisées

Normes françaises, européennes et internationales existant à fin 1999 dans les domaines de la préparation et de l'analyse d'échantillons de sols.

NB : Le thème de la qualité des sols n'est pas traité au niveau européen mais au niveau international à travers le comité technique de l'ISO CT 190 Qualité des sols.

Liste des normes AFNOR relatives à l'échantillonnage, aux prélèvements, aux déterminations de paramètres généraux et aux déterminations d'éléments minéraux dans les sols

NF X 31-151 juin 1993 - Qualité des sols - Sols, sédiments, boues de station d'épuration - Mise en solution d'éléments métalliques en traces (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) par attaques acides. Statut : homologuée. 7 p.

XP X 31-148 juillet 1997 - Qualité du sol - Détermination de la teneur en fluor total par électrode spécifique après fusion alcaline. Statut : expérimentale. 8 p.

NF X 31-147 juillet 1996 - Qualité des sols - Sols, sédiments - Mise en solution totale par attaque acide. Statut : homologuée. 12 p.

NF ISO 10390 novembre 1994 - Qualité des sols - Détermination du pH. Statut : homologuée. 8 p.

XP X 31-115 mai 1995 - Qualité des sols - Prélèvement et conservation des échantillons de sol en vue de la détermination de l'azote minéral sur sol frais. Statut : expérimentale. 8 p.

NF ISO 11265 janvier 1995 - (X31-113) Qualité des sols - Détermination de la conductivité électrique spécifique. Statut : homologuée. 7 p.

NF ISO 11261 juin 1995 - (X 31-111) Qualité des sols - Dosage de l'azote total - Méthode de Kjeldahl modifiée. Statut : homologuée. 8 p.

NF X 31-109 mai 1993 - Qualité des sols - Méthodes chimiques - Détermination du carbone organique par oxydation sulfochromique. Statut : homologuée. 7 p.

NF ISO 11465 août 1994 - (X31-102) Qualité des sols - Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau. Méthode gravimétrique. Statut : homologuée. 7 p.

NF X 31-101 novembre 1992 - Qualité des sols - Préparation d'un échantillon de sol pour analyse physico-chimique. Séchage, émottage et tamisage à 2 mm. Statut : homologuée. 7 p.

NF X 31-100 décembre 1992 - Qualité des sols - Echantillonnage - Méthode de prélèvement d'échantillons de sols. Statut : expérimentale. 11 p.

NF X 31-071 février 1983 - Qualité des sols - Matériaux types - Définitions - Prélèvement. Statut : expérimentale. 3 p.

PROJET X 31-008 1 février 1996 - Qualité du sol échantillonnage partie 1 : lignes directrices pour l'établissement des programmes d'échantillonnage. Projet. 162 p.

NF ISO 11074 2 mars 1999 - (X31-002-2) Qualité des sols - Vocabulaire - Partie 2 : termes et définitions relatifs à la protection et à la pollution du sol. Statut : homologuée. 34 p.

NF ISO 11074 1 janvier 1997 - (X31-002-1) Qualité des sols - Vocabulaire - Partie 1 : termes et définitions relatifs à la protection et à la pollution du sol. Statut : homologuée. 34 p.

NF ISO 14235 septembre 1998 - (X31-419) Qualité des sols - Dosage du carbone organique par oxydation sulfochromique. Statut : homologuée. 9 p.

NF ISO 11466 juin 1995 - (X31-415) Qualité des sols - Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale. Statut : homologuée. 10 p.

NF ISO 11464 décembre 1994 - (X31-412) Qualité des sols - Prétraitement des échantillons pour analyses physico-chimiques. Statut : homologuée. 12 p.

NF ISO 10694 juin 1995 - (X31-409) Qualité des sols - Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire). Statut : homologuée. 11 p.

PROJET X 31-407 mai 1999 - Qualité des sols - Dosage des cyanures. Projet. 21 p.

NF X 31-211 août 1994 - Déchets - Essai de lessivage d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification. Statut : expérimentale. 13 p.

XP X 31-210 mai 1998 - Déchets - Essais de lixiviation. Statut : expérimentale. 16 p.

PROJET X 31-428 1 mai 1998 - Qualité du sol - Détermination de la teneur totale en oligo-éléments. Partie 1 : Minéralisation à l'acide fluorhydrique et perchlorique.

PROJET X 31-430 mai 1999 - Qualité des sols - Dosage de l'indice de cyanures totaux dans les sols. Projet. 14 p.

PROJET X 31-122 juin 1999 - Qualité des sols - Extraction du bore soluble à l'eau bouillante. Projet. 57 p.

Liste des normes AFNOR relatives aux analyses de composés organiques dans les sols

FD X 31-144 septembre 1997 - Qualité des sols - Détermination de l'indice phénol. Statut : fascicule de doc. 9 p.

PROJET X 31-425 avril 1996 - Qualité du sol. Prétraitement des échantillons pour la détermination des contaminants organiques.

NF ISO 13877 avril 1999 - (X31-417) Qualité des sols - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques - Méthode par chromatographie en phase liquide à haute performance. Statut : homologuée. 22 p.

NF X 31-410 septembre 1994 - Qualité du sol - Dosage des huiles minérales - Méthode par spectrométrie à l'infrarouge et méthode par chromato-

graphie en phase gazeuse. Statut : expérimentale. 18 p.

FD ISO 11266 avril 1997 - (X31-220) Qualité des sols - Lignes directrices relatives aux essais en laboratoire pour la biodégradation de produits chimiques organiques dans le sol sous conditions aérobies. Statut : fascicule de doc. 12 p.

PROJET X 31-426 mars 1999 - Qualité des sols - Détermination par chromatographie en phase gazeuse des teneurs en hydrocarbures aromatiques volatils, en naphthalène et en hydrocarbures halogénés volatils. Méthode par purge et piégeage avec désorption thermique. Projet. 18 p.

Liste de normes AFNOR relatives aux tests de toxicité pratiqués sur des échantillons de sols

NF X 31-203 mai 1994 - Qualité du sol - Détermination des effets des polluants sur la flore du sol. Partie 1 : méthode de mesurage de l'inhibition de la croissance des racines. Statut : fascicule de doc. 15 p.

NF X 31-202 septembre 1986 - Qualité des sols - Essai d'inhibition de la croissance des végétaux par une substance. Statut : expérimentale. 7 p.

NF X 31-201 octobre 1982 - Qualité des sols - Essai d'inhibition de germination de semences par une substance. Statut : expérimentale. 5 p.

NF X 31-251 mai 1994 - Qualité du sol - Effets des polluants vis-à-vis des vers de terre (*Eisenia*)

(fetida). Partie 1 : détermination de la toxicité aiguë en utilisant des substrats de sol artificiel. Statut : fascicule de doc. 11 p.

NF X 31-250 octobre 1984 - Qualité des sols - Détermination de la toxicité d'une substance vis-à-vis des lombriciens (espèce *Eisenia*) (fetida). Méthode « artilsol ». Statut : expérimentale. 5 p.

PROJET X 31-260 août 1999 - Qualité du sol. Effets des polluants vis-à-vis des larves d'insectes (*Oxythyrea funesta*) détermination de la toxicité aiguë en utilisant un substrat de sol artificiel. Projet. 18 p.

Liste des normes AFNOR relatives aux analyses sur site

FD X 31-610 novembre 1997 - Qualité des sols - Méthode de détermination semi-quantitative des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les sols - Guide de sélection et d'utilisation des kits de dosage immunoenzymatiques. Statut : fascicule de doc. 8 p.

FD X 31-611-1 juillet 1997 - Qualité du sol - Méthodes de détection et de caractérisation des pollutions - Partie 1 : guide général pour les analyses des gaz et des sols *in situ* employées en criblage de terrain. Statut : fascicule de doc.

FD X 31-611-2 août 1999 - Qualité du sol - Méthodes de détection et de caractérisation des pollu-

tions - Partie 2 : guide général pour l'utilisation de méthodes géophysiques en criblage de terrain. Statut : fascicule de doc.

XP X 31-612 novembre 1997 - Qualité du sol - Méthodes de détection et de caractérisation des pollutions. Mesure *in situ* des COV dans les gaz du sol et du sous-sol d'un site. Statut : expérimentale.

FD X 31-614 octobre 1999 - Qualité du sol - Méthodes de détection et de caractérisation des pollutions. Réalisation d'un forage de contrôle de la qualité de l'eau souterraine au droit d'un site potentiellement pollué. Statut : expérimentale.

Liste des documents de travail disponibles ou en cours d'élaboration à l'ISO

ISO/AWI 10382 - Soil quality - Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls - Gas chromatographic method.

ISO 10390 : 1994 - Soil quality - Determination of pH.

ISO 10694 : 1995 - Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis).

ISO 11047 : 1998 - Soil quality - Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc - Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods.

ISO 11048 : 1995 - Soil quality - Determination of water-soluble and acid-soluble sulfate.

ISO/DIS 11262 - Soil quality - Determination of cyanide.

ISO 11465 : 1995 - Soil quality - Extraction of trace elements soluble in aqua regia.

ISO/CD 14154 - Soil quality - Determination of phenols and chlorophenols.

ISO/DIS 14869-1 - Soil quality - Extraction of total trace elements. Part 1 : Digestion with hydrofluoric and perchloric acids.

ISO/DIS 14869-2 - Soil quality - Extraction of total trace elements. Part 2 : Dissolution by alkaline fusion.

ISO/DIS 15178 - Soil quality - Extraction of total sulfur by dry combustion.

ISO/DIS 14255 : 1998 - Soil quality - Determination of nitrate nitrogen, ammonium nitrogen and total soluble nitrogen in air-dry soils using calcium chloride as extractant.

ISO/DIS 14256 -1 - Soil quality - Determination of nitrate, nitrite and ammonium in field moist

soils by extraction with potassium chloride solution. Part 1 : Manual method.

ISO/DIS 14256 -2 - Soil quality - Determination of nitrate, nitrite and ammonium in field moist soils by extraction with potassium chloride solution. Part 2 : Automated method.

ISO/WD 16703 - Soil quality - Determination of mineral oil content by gas chromatography.

ISO/WD 16720 - Soil quality - Determination of dry residue by freezing.

ISO/WD 16772 - Soil quality - Determination of mercury in aqua regia soil extracts.

ISO 13878 : 1998 - Soil quality - Determination of total nitrogen by dry combustion (« elemental analysis »).

ISO 11263 : 1994 - Soil quality - Determination of phosphorus - Spectrometric determination of phosphorus soluble in sodium hydrogen carbonate solution.

**Synthèse des méthodes de référence utilisées pour les analyses de sols
en provenance de sites potentiellement pollués**

Éléments et composés analysés	Références des méthodes ISO/AFNOR	Principe des méthodes	Limites de quantification
PH	ISO 10390 (X31-117)	Suspension du sol dans l'eau et mesure du pH de l'extrait par potentiométrie	
Carbone total	ISO 10694 (X31-409)	Combustion sèche en courant d'oxygène et analyse du CO ₂ par détection infrarouge	0,05%
Carbone organique	ISO 10694 (X31-409)	Combustion sèche en courant d'oxygène et analyse du CO ₂ par détection infrarouge après décarbonatation	0,01 %
Carbone organique	NF X31-109	Oxydation sulfochromique et analyse par spectrophotométrie	0,01 %
Carbone organique	NF X31-419	Oxydation sulfochromique et analyse par spectrophotométrie	0,01 %
Azote total (Kjeldahl modifiée)	ISO 11261 (X31-111)	Minéralisation en milieu acide sulfurique avec le dioxyde de titane, suivie d'une détermination quantitative de l'ammoniac par titrimétrie	0,01 %
Phosphore soluble	ISO 11263 (X31-403)	Solubilisation des formes phosphorées dans une solution d'hydrogénocarbonate de sodium et dosage final de la solution par spectrophotométrie	0,01 %
Fluorures	NF X 31-148	Mise en solution du fluor par fusion alcaline et analyse du fluor total par électrode spécifique	50 mg/kg
Soufre total	ISO/DIS 15178	Combustion sèche et dosage du dioxyde de soufre par détection infrarouge	0,01 %
Sulfates	ISO 11048	Solubilisation en milieu acide chlorhydrique et analyse par méthode gravimétrique	0,05 %
Teneur pondérale en matière sèche et en eau	ISO 11465 (X31-102)	Perte de masse à 105 °C	

Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués

Eléments et composés analysés	Références des méthodes ISO/AFNOR	Principe des méthodes	Limites de quantification
Métaux par attaque acide	NF X 31-151	Attaque du sol à l'eau régale ou avec un mélange acide fluorhydrique/perchlorique et analyse des métaux dans la solution d'attaque par spectrométrie d'absorption atomique	1-10 mg/kg selon les éléments
Métaux traces solubles dans eau régale	ISO 11466 (NF X31-415)	Attaque du sol à l'eau régale et analyse des métaux dans la solution d'attaque par spectrométrie d'absorption atomique	1-10 mg/kg selon les éléments
Métaux : mise en solution totale	NF X 31-147	Attaque du sol par un mélange acide fluorhydrique/perchlorique et analyse des métaux dans la solution d'attaque par spectrométrie absorption atomique	1-10 mg/kg selon les éléments
Cyanures totaux	NF X 31-407	Décomposition des cyanures complexes en milieu acide sulfurique et analyse des cyanures sous forme libre par spectrophotométrie	0,1 mg/kg
Indice phénol	FD X 31-144	Extraction des phénols à l'eau, distillation et analyse par spectrophotométrie	0,2 mg/kg
Hydrocarbures aromatiques volatils et hydrohalogénés volatils	NF X31-426	Espace de tête dynamique et chromatographie en phase gazeuse	0,01 mg/kg
Pesticides et PCB	Projet ISO/DIS 10382	Extraction éther de pétrole/acétone et analyse par CPG avec détecteur à capture d'électrons	1-10 mg/kg selon les composés
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	ISO 13877	Extraction par toluène ou acétone et analyse par HPLC/UV et fluorescence	0,1 mg/kg
Huiles minérales	NF X31-410	Extraction des hydrocarbures au fréon 113 - et analyse quantitative par CPG avec détecteur à ionisation de flamme ou par spectrophotométrie infrarouge	100 mg /kg
Herbicides (Triazines, phénylurées, amides,...)	Projet ISO/CD 11264	Extraction par acétone/eau et analyse par HPLC/UV	5-20 mg/kg selon subst.
Phénols/chlorophénols	Projet ISO/CD 14154	Extraction par acétone/hexane à pH acide et analyse après dérivation par CPG avec détecteur à capture d'électrons	1-10 mg/kg selon les composés

Annexe 2 - Exemples

Présentation de deux cas de divergences de résultats d'analyses avec deux origines différentes et conduisant à des décisions opposées.

1. Cas de divergence de résultats sur des sols contaminés par des chlorophénols ayant pour origine la méthode de préparation des échantillons

Echantillons	2,4 Dichlorophénol (mg/kg de MS)			2,4,6 Trichlorophénol (mg/kg de MS)		
	Laboratoire A	Laboratoire B	ratio B/A	Laboratoire A	Laboratoire B	ratio B/A
Echantillon 1	18,8	950	51	53,1	340	6,4
Echantillon 2	0,78	15	19	0,97	20	20,6
Echantillons	2,6 Dichlorophénol (mg/kg de MS)			Somme chlorophénols (mg/kg de MS)		
	Laboratoire A	Laboratoire B	ratio B/A	Laboratoire A	Laboratoire B	ratio B/A
Echantillon 1	21,6	400	18,5	93,5	1690	18,1
Echantillon 2	0,47	14	29,8	2,22	59	26,6

2. Cas de divergence de résultats sur des analyses de sols de friche industrielle contenant de l'arsenic (origine : méthode de solubilisation de l'arsenic)

	Arsenic - mg/kg		
	valeur minimale	valeur maximale	valeur limite réglementaire
Laboratoire A	3	15	60
Laboratoire B	200	9000	60
ratio valeurs B/A	66	60	

Origine de la divergence des résultats

Les conclusions découlant des résultats fournis par les deux laboratoires étaient contradictoires, l'un concluant à un sol conforme à la valeur réglementaire, le second déclarant ce sol non conforme. En fonction de ces résultats, la position face à l'évaluation des risques était diamétralement opposée.

L'écart important provenait d'une différence de méthode de minéralisation des échantillons pour solubilisation de l'arsenic total, la méthode du laboratoire B conduisant à des résultats plus élevés et démontrant sa plus grande efficacité.

Le laboratoire B a utilisé un procédé de fusion au peroxyde de sodium avec reprise finale à l'acide chlorhydrique : cette méthode est très largement pratiquée sur les échantillons d'origine géologique et a fait l'objet de nombreuses vérifications sur

différentes matrices solides dans le cadre d'essais d'intercomparaison et sur des matériaux de référence à valeurs certifiées.

La méthode pratiquée par le laboratoire A utilisait une mise en contact des échantillons avec l'acide nitrique dilué (2 % en solution) et un faible volume d'acide chlorhydrique : cette attaque ménagée non testée sur des matériaux de référence, ne permettait qu'une mobilisation partielle de l'arsenic et conduisait à une forte sous-estimation des concentrations de cet élément dans les matrices solides.

Annexe 3 - Glossaire

Une grande partie de ce glossaire est extraite du guide GESTION DES SITES (POTENTIELLEMENT) POLLUÉS, version 1, ANNEXE 20 : Glossaire sites et sols pollués

AQUIFÈRE : terrain perméable, contenant une nappe d'eau souterraine, suffisamment conducteur pour permettre l'écoulement significatif d'une nappe et le captage de quantités d'eau appréciables.

Equivalent anglosaxon : Aquifer.

ARGILE : terme désignant soit une fraction granulométrique (ensemble des particules dont la taille est inférieure à 2 µm), soit un minéral (famille de silicates en feuillets dont les cristaux excèdent parfois 2 µm et possédant des propriétés très particulières notamment en ce qui concerne la fixation et l'échange d'ions), soit une roche (roches sédimentaires ou résiduelles à grain très fin contenant au moins 50 % de minéraux argileux).

Equivalent anglosaxon : Clay, Claystone.

ASSURANCE QUALITÉ : cf. contrôle qualité.

BLANC : échantillon artificiel destiné à contrôler l'introduction d'artefacts dans un procédé, une méthode, ... De nombreux types de blancs existent :

Blanc d'équipement : utilisé pour vérifier la propreté des équipements de prélèvement de terrain.

Equivalent anglosaxon : Equipment blank

Blanc de terrain : matériau utilisé sur le site, pendant et sur l'emplacement des prélèvements et échantillonnages, pour déterminer si l'un des polluants présents sur le site a pu fausser l'intégrité des échantillons prélevés.

Equivalent anglosaxon : Field blank.

Blancs de laboratoire : matériaux utilisés pour tester la méthode, l'appareillage et les réactifs de laboratoire en termes d'interférence ou de pollution.

Equivalent anglosaxon : Equipment blank, rinsate blank.

Ces blancs sont différents d'autres échantillons faisant partie intégrante du contrôle qualité (estimation du biais, de la précision, ...).

BONNES PRATIQUES DE LABORATOIRE (BPL) : méthodes et systèmes requis dans les laboratoires afin de garantir la haute qualité des études effectuées ; les principaux domaines couverts par les BPL sont :

- * l'équipement des laboratoires et le personnel spécialisé,
- * le programme de contrôle de qualité,
- * les installations,
- * l'appareillage, le matériel et les réactifs,
- * les systèmes de test,
- * les substances de référence,
- * les modes opératoires standard,
- * l'exécution de l'étude,
- * la rédaction des résultats de l'étude,
- * l'archivage et la conservation des dossiers et des études.

Equivalent anglosaxon : Good Laboratory Practice (GLP).

BRUIT DE FOND : concentration représentative ambiante en un élément, en un composé, ou en une substance dans un milieu donné. Elle tient compte des concentra-

tions naturelles (fond géochimique naturel) et de celles provenant éventuellement de sources d'origine anthropique autres que celles du site étudié (ex. : pollution diffuse par engrais, pesticides, ...).

Equivalent anglosaxon : Background level.

CONTAMINATION : présence anormale d'une substance, de micro-organismes dans un milieu, un objet, ou un être vivant. La notion de contamination est appliquée historiquement et dans l'ordre aux micro-organismes, puis aux substances radioactives.

Equivalent anglosaxon : Contamination.

DEMI-VIE (TEMPS DE OU PÉRIODE DE) : laps de temps nécessaire pour qu'une masse, une concentration, une activité d'un agent chimique ou physique soit diminuée de moitié.

Equivalent anglosaxon : Half life.

DÉPOLLUTION : opération qui consiste à traiter, partiellement ou totalement, un milieu pollué (sol, eaux, air) pour en supprimer ou en diminuer fortement le caractère polluant, dans le but de restaurer leurs fonctions et les remettre en état pour un usage.

Equivalent anglosaxon : Decontamination, pollution control.

DÉRIVE : la dérive est le défaut d'un laboratoire qui produit des valeurs variables en fonction de la date d'analyse.

Equivalent anglosaxon : Drift.

ÉCHANTILLON : quantité de matière sur laquelle les observations faites peuvent fournir des données sur l'ensemble dans lequel l'échantillon a été prélevé.

Echantillon composite : mélange de façon intermittente ou continue en proportions adéquates d'au moins deux échantillons ou parties d'échantillons, et dont peut être obtenue la valeur moyenne de la caractéristique désirée. Les proportions d'échantillons sont généralement calculées à partir des mesures du temps ou du débit (AFNOR X 31 - 150).

Echantillon ponctuel (localisé) : échantillon discret prélevé dans une masse d'eau de façon aléatoire (en ce qui concerne le moment et/ou l'emplacement) - (AFNOR T 90 - 502).

Equivalent anglosaxon : Sample.

ÉCHANTILLONNAGE : action qui consiste à prélever une partie considérée comme représentative d'un milieu en vue de l'examen de diverses caractéristiques définies.

Equivalent anglosaxon : Sampling.

ÉCOTOXICITÉ : capacité d'une substance, du fait de sa toxicité, de produire des effets nuisibles ou incommodes pour des micro-organismes, des animaux, des plantes, ou pour l'homme par le biais de l'environnement.

Equivalent anglosaxon : Ecotoxicity.

ÉCOTOXICOLOGIE : science qui étudie l'impact des substances chimiques sur les écosystèmes. Elle prend en compte d'une part, le devenir des substances dans l'environnement (phénomènes de dégradation biotique et abiotique) et d'autre part, les effets toxiques ou l'écotoxicité des substances, et les mécanismes par lesquels s'effectue la pollution de la biosphère.

Equivalent anglosaxon : Ecotoxicology.

EFFLUENT : liquide, traité ou non, qui provient d'ouvrages urbains, d'installations individuelles (fosses septiques), d'une activité industrielle ou agricole, et qui est rejeté dans l'environnement.

Equivalent anglosaxon : Effluent.

ÉTUDE DES SOLS : étude préliminaire d'un site (potentiellement) pollué visant à :

- (1) identifier les pollutions potentielles, voire à constater l'impact sur la santé humaine et l'environnement des activités, passées ou présentes, pratiquées sur ce site,
- (2) recueillir les informations indispensables pour mettre en œuvre la méthode d'évaluation des risques simplifiée et de classement des sites en vue de hiérarchiser les priorités d'intervention.

Se référer au logigramme de présentation de la politique nationale de gestion et de réhabilitation des sites et sols pollués.

Ne pas confondre avec la pédologie, science de l'étude des sols.

Equivalent anglosaxon : Preliminary investigation, Preliminary assessment.

FIDÉLITÉ : la fidélité mesure l'aptitude d'un laboratoire donné à produire des valeurs stables quelle que soit la date d'analyse. Le défaut correspondant est la dérive.

FOND GÉOCHIMIQUE NATUREL : concentration naturelle en un élément, en un composé ou en une substance dans un milieu donné, en l'absence de tout apport extérieur spécifique, tel que l'activité humaine.

Equivalent anglosaxon : Geochemical background.

GRANULOMÉTRIE : répartition des minéraux par catégorie de grosseur (diamètre).

Equivalent anglosaxon : Granulometry.

HYDROSOLUBILITÉ : ou solubilité dans l'eau : la solubilité définit la concentration d'une substance se dissolvant dans l'eau lorsque l'eau et la substance sont en équilibre. Cette propriété indique la tendance à la mobilisation de la substance par lessivage lors d'épisodes pluviométriques ou par ruissellement.

Equivalent anglosaxon : Hydrosolubility.

IN SITU : mesure ou traitement en place, dans l'environnement naturel (terme latin).

Koc (coefficient de partage avec le carbone organique) : rapport entre la quantité adsorbée d'un composé par unité de poids de carbone organique du sol ou du sédiment et la concentration en ce même composé en solution aqueuse à l'équilibre. La tendance d'un composé à s'adsorber sur un sol dépend de ses propriétés physico-chimiques et de la teneur en carbone organique du sol ou du sédiment. Koc peut être utilisé pour déterminer la répartition d'un composé entre l'eau et le solide.

Kow (coefficient de partage Octanol/Eau (Water)) : rapport entre la concentration à l'équilibre d'une substance chimique dans l'octanol et la concentration en cette même substance dans l'eau. Il est utilisé pour estimer, de façon indirecte, la sorption d'une substance organique dans un sol ou le facteur de bioconcentration.

Kp (ou Kd) (coefficient de partage eau/solide) : rapport entre la concentration en élément adsorbé et la concentration à l'état dissous à l'équilibre. Il est généralement utilisé pour quantifier la sorption sur les sols, les sédiments ou les particules en suspension. L'intensité de cette sorption dépend des propriétés de l'élément étudié et de celles du sol.

LESSIVAGE : entraînement par l'eau à travers les horizons de sols des substances fixées sur des particules fines.

Equivalent anglosaxon : Leaching.

LIMITE DE DÉTECTION (MÉTHODE) : plus basse concentration d'un élément ou d'une substance décelable pour une méthode et une matrice données.

La limite de détection d'un contaminant, pour un laboratoire, est la teneur en dessous de laquelle le laboratoire n'identifiera pas le contaminant, même s'il est présent. Elle devra être largement inférieure à la teneur de référence, en général d'un ordre de grandeur (facteur 10) au minimum : elle est par convention fixée à la concentration équivalant à trois fois la valeur de l'écart type déterminé sur une série de mesures effectuées sur des essais à blanc.

Equivalent anglosaxon : Method detection limit.

LIMITE DE DOSABILITÉ INFÉRIEURE : voir limite de quantification.

LIMITE DE DOSABILITÉ SUPÉRIEURE : c'est la plus grande valeur que le laboratoire peut porter sur le bulletin de résultats dans des conditions de fiabilité suffisantes. Elle devra être toujours largement supérieure à la teneur de référence. Si les teneurs rencontrées dans le sol pollué dépassent cette valeur,

une analyse complémentaire devra être effectuée par une autre technique, adaptée au dosage de concentrations élevées.

LIMITE DE QUANTIFICATION : concentration au-dessus de laquelle dans une matrice définie, une mesure quantitative peut être réalisée par une méthode donnée, avec un niveau de confiance spécifié.

La limite de quantification, ou limite de dosabilité inférieure, est la plus petite valeur que le laboratoire peut porter sur le bulletin de résultats dans des conditions de fiabilité suffisantes, résultant de ses procédures analytiques et de sa démarche qualité. Elle devra être toujours largement inférieure à la teneur de référence : elle est par convention, fixée à la concentration équivalant à dix fois la valeur de l'écart type déterminé sur une série de mesures effectuées sur des essais à blanc ;

Equivalent anglosaxon : Limit of quantification.

LIXIVIATION : dissolution et entraînement de substances d'un solide complexe sous l'action d'un solvant (exemple : eau à travers les horizons d'un sol).

Equivalent anglosaxon : Leaching.

MÉTAL LOURD : ce terme désigne pour les chimistes des métaux de numéro atomique élevé, de densité supérieure à 5 g/cm^3 et qui forment des sulfures insolubles. Le cadmium, le manganèse, le cobalt, le chrome, le cuivre, le plomb, le mercure, le nickel et le zinc sont les métaux lourds les plus souvent rencontrés dans les sols.

Dans le domaine de l'environnement, on associe fréquemment aux métaux lourds l'arsenic, qui est un métalloïde lourd. L'arrêté du 2 février 1998, qui définit les éléments

devant faire l'objet d'un contrôle pour les installations classées, prend en compte Cd, Hg, Ni, As, Co, Pb, Sb, Cr, Cu, Mn, V, Sn, Se, Te, Zn, Tl.

MOBILITÉ : aptitude d'une substance ou de particules à migrer, soit sous l'action de la gravité, soit sous l'influence de forces locales.

Equivalent anglosaxon : Mobility.

NIVEAU GUIDE (ou VALEUR GUIDE) : valeur de référence pour une grandeur (concentration en un élément donné), destinée à servir d'aide à la réflexion ou à la décision. Valeur en règle générale recommandée par une autorité, sans obligation légale, utilisée (avec un jugement professionnel) lors de l'évaluation d'un site pollué.

Equivalent anglosaxon : Guideline.

NORME : spécification technique approuvée par un organisme reconnu à activité normative, pour application rationnelle, répétée ou continue, sur la base des techniques opérationnelles du moment, mais dont l'observation n'est pas obligatoire.

Equivalent anglosaxon : Standard.

OBJECTIF DE QUALITÉ : recherche d'un résultat avec un niveau de qualité que souhaite atteindre ou conserver un décideur pour l'usage d'un milieu, eau superficielle, eau souterraine, sol, air, ...

Equivalent anglosaxon : Quality objective.

pKa : constante d'ionisation acide-base : elle définit la tendance à l'ionisation des composés dans les sols de pH compris entre 5 et 8. Plus cette valeur de pKa est élevée, plus faible est le caractère acide

du composé et plus faible également sa tendance à être ionisé. Les composés acides avec un pKa inférieur à 3-4 seront mobiles dans les sols tandis que les composés basiques avec un pKa supérieur à 10 seront retenus. Cette donnée est également utile pour définir les conditions d'extraction des polluants, notamment la fixation du pH d'extraction.

POLARITÉ : la polarité d'un polluant est directement reliée au coefficient de partage n-octanol/eau (Kow). Kow est le rapport de concentration à l'équilibre d'un composé entre deux phases, l'une l'eau, l'autre le n-octanol. Les composés dits non polaires ou apolaires possèdent un log Kow supérieur à 4-5 alors que les composés polaires ont un log Kow inférieur à 1-1,5. Les composés ayant des valeurs de log Kow comprises entre ces deux valeurs sont considérés comme moyennement polaires. La polarité d'un polluant va influencer sur la manière dont il se fixe dans les sols, dont il en est libéré par l'eau de pluie ou dont il en est extrait lors des opérations de dépollution.

Equivalent anglosaxon : Polarity.

POLLUANT : produit, substance ou composé chimique responsable d'une pollution. On distingue les polluants primaires, rejetés directement dans le milieu naturel, des polluants secondaires qui proviennent de réactions sur les premiers, ou entre eux.

Equivalent anglosaxon : Pollutant.

POLLUTION : introduction, directe ou indirecte, par l'activité humaine, de substances, préparations, de chaleur ou de bruit dans l'environnement, susceptibles de contribuer ou de causer :
- un danger pour la santé de l'homme,

- des détériorations aux ressources biologiques, aux écosystèmes ou aux biens matériels,
- une entrave à un usage légitime de l'environnement.

Equivalent anglosaxon : Pollution, contamination.

PRÉLÈVEMENT : recueil d'une portion représentative d'un milieu pour l'analyse et les essais.

PRISE D'ESSAI : partie discrète d'un échantillon qui sera soumise aux analyses.

REPRODUCTIBILITÉ : la reproductibilité mesure l'aptitude d'un laboratoire donné à produire des valeurs voisines pour un même échantillon analysé plusieurs fois, au sein d'une même série ou de séries différentes.

Equivalent anglosaxon : Reproducibility.

SITE : ensemble du secteur géographique sur lequel une pollution de l'environnement est susceptible d'être rencontrée du fait des anciennes activités pratiquées.

Site (industriel) : secteur géographique correspondant à l'emprise industrielle (limites de propriété).

Site (pollué) : site présentant un risque pérenne, réel ou potentiel, pour la santé humaine ou l'environnement du fait d'une pollution de l'un ou l'autre des milieux, résultant de l'activité actuelle ou ancienne.

Site (orphelin) : site (potentiellement) pollué dont le responsable n'est pas connu ou insolvable (notamment du fait du montant des travaux à engager pour réduire ou supprimer les risques constatés) ; un site est reconnu orphelin par décision du Ministre de l'Environnement, qui saisit le comité visé à l'article 22.3 de la loi n° 75.633 du 15 juillet

1975. Après décision du comité d'affectation des crédits sur ce site, le Préfet est autorisé à charger alors l'ADEME de l'exécution d'office des études, traitements et actions de toute nature nécessaires pour en maîtriser autant que faire se peut l'impact sur la santé humaine et l'environnement.

Equivalent anglosaxon : Site.

SOL : « couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matière organique, d'eau, d'air et d'organismes » (selon le projet de norme internationale ISO/TC 190 sur la qualité des sols).

Ce projet de norme rappelle aussi que « dans le contexte de la protection du sol, il faut prêter attention au sol superficiel, au sous-sol et aux couches plus profondes, et aux gîtes minéraux associés à l'eau souterraine. Il faut aussi faire attention aux matériaux d'origine anthropique introduits dans ou sur le sol, comme les déchets domestiques ou industriels, les boues, les boues de curage de cours d'eau et les résidus miniers. Ceux-ci sont importants, parce qu'ils peuvent influencer certaines fonctions du sol et constituer une source de substances dangereuses pour le sol et affecter les sols naturels voisins. Les processus pédologiques peuvent, en temps et lieu, intervenir dans ces matériaux anthropiques de la même manière que dans la roche mère naturelle et les dépôts de surface ».

Sens pédologique : partie des formations naturelles superficielles soumises aux processus pédologiques et subissant des évolutions plus ou moins importantes dans la composition chimique et la constitution minéralogique ; le type de sol qui va progressivement prendre naissance dépendra (1) de la nature de la roche mère de départ (conditions lithologiques), (2) de la nature des réactifs

d'attaque (conditions physico-chimiques), (3) de la valeur des paramètres réglant l'équilibre thermodynamique (conditions thermodynamiques).

Sens hydrogéologique : partie des formations pédologiques et lithologiques comprises entre la surface et le niveau de la nappe phréatique (zone non saturée), dont les fonctions ou l'utilisation sont susceptibles d'être affectées, de façon négative, du fait de l'apport de substances ou polluants dangereux.

Equivalent anglosaxon : Soil.

SOLUBILITÉ DANS L'EAU :
voir hydrosolubilité.

SORPTION : terme générique incluant l'absorption, l'adsorption, la désorption et l'échange d'ions ; la sorption est le processus majeur de subsurface affectant le devenir et le transport des polluants dans l'environnement.

Equivalent anglosaxon : Sorption.

SOURCE (DE POLLUTION) : terme générique désignant une entité (spatialement délimité, foyer) ou un ensemble d'entités dont les caractéristiques ou les effets permettent de les considérer comme à l'origine de nuisances ou de dangers. Il s'agit en général de zones où des substances dangereuses, des déchets ont été déposés, stockés ou éliminés.
Equivalent anglosaxon : Source of pollution.

SPÉCIATION : définition de la forme chimique ou de la phase porteuse, dans laquelle se trouve un élément (forme ionique, structure moléculaire, association physique, support minéral ou organique).

Equivalent anglosaxon : speciation.

STABILITÉ : la stabilité d'une substance dans l'environnement est caractérisée par son temps de demi-vie ; il représente le temps durant lequel une fraction représentant 50 % de la quantité initiale de substance est dégradée. Plus ce temps est important, plus le composé montre des potentialités de persistance dans l'environnement.

Equivalent anglosaxon : Stability.

VALEUR GUIDE : cf. niveau guide

VALEUR LIMITE : valeur numérique (concentration, flux, ...) dont l'application peut être imposée par voie réglementaire. En général, une valeur limite est définie pour une substance, un milieu donné et un usage spécifié (cf. concentration maximale admissible pour l'alimentation en eau potable).

Equivalent anglosaxon : Maximum contaminant level (MCL)

VECTEUR (DE POLLUTION) : milieu, organisme, support physique minéral ou organique, liquide ou solide ou gazeux, susceptible de transmettre un élément polluant ou infectieux vers une cible à partir d'une source de pollution, par des processus de transport identifiés.

Equivalent anglosaxon : Pollution vector, pollution pathway.

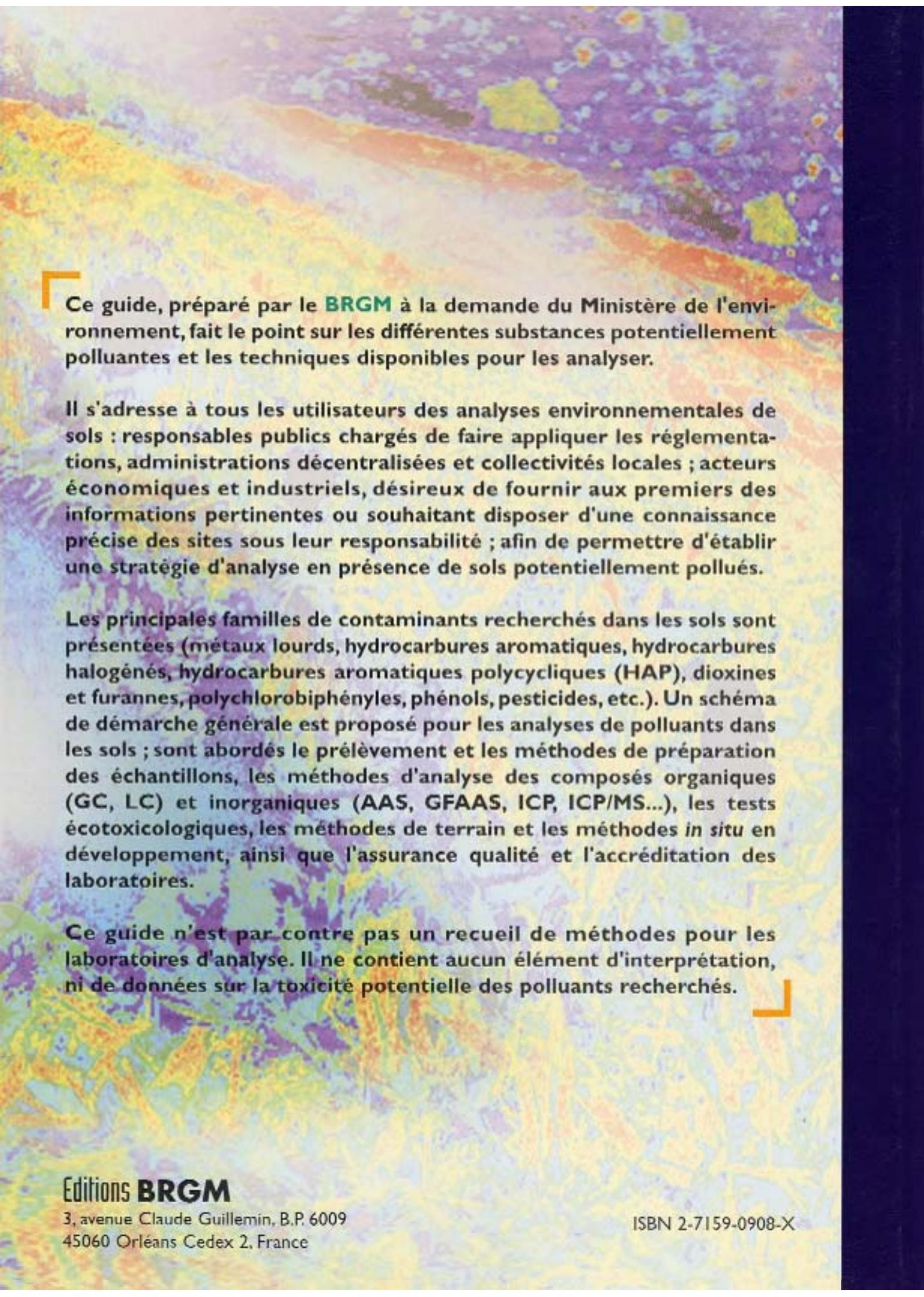
VOLATILITÉ : aptitude d'une substance à s'évaporer. La volatilité d'un composé organique est définie par sa constante de tension de vapeur à 20 °C. La tension de vapeur est la pression partielle d'un composé dans la phase gazeuse, en équilibre avec le solide pur ou le liquide pur. Il existe une relation entre la tension de vapeur et le point d'ébullition d'un composé organique. Plus sa tension de vapeur est faible, plus son point d'ébullition est élevé. Les constantes de tension de vapeur n'étant connues que pour un nombre limité de composés, la classification de volatilité s'effectue, pour des raisons pratiques, sur la base des points d'ébullition des composés.

- Un composé est considéré comme volatil si son point d'ébullition est inférieur à 300 °C à une pression de 101 kPa (exemples : hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils, naphthalène, certains chlorophénols).

- Un composé est considéré comme semi-volatil si son point d'ébullition est supérieur à 300 °C (exemples : HAP, PCB et pesticides).

La volatilité d'un polluant influe sur la manière dont il s'infiltré dans les sols, dont il s'en libère par évaporation naturelle ou dont il peut en être éliminé lors des opérations de dépollution ; cette propriété est importante pour le choix d'une technique de dépollution

Equivalent : Volatility.



Ce guide, préparé par le **BRGM** à la demande du Ministère de l'environnement, fait le point sur les différentes substances potentiellement polluantes et les techniques disponibles pour les analyser.

Il s'adresse à tous les utilisateurs des analyses environnementales de sols : responsables publics chargés de faire appliquer les réglementations, administrations décentralisées et collectivités locales ; acteurs économiques et industriels, désireux de fournir aux premiers des informations pertinentes ou souhaitant disposer d'une connaissance précise des sites sous leur responsabilité ; afin de permettre d'établir une stratégie d'analyse en présence de sols potentiellement pollués.

Les principales familles de contaminants recherchés dans les sols sont présentées (métaux lourds, hydrocarbures aromatiques, hydrocarbures halogénés, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), dioxines et furannes, polychlorobiphényles, phénols, pesticides, etc.). Un schéma de démarche générale est proposé pour les analyses de polluants dans les sols ; sont abordés le prélèvement et les méthodes de préparation des échantillons, les méthodes d'analyse des composés organiques (GC, LC) et inorganiques (AAS, GFAAS, ICP, ICP/MS...), les tests écotoxicologiques, les méthodes de terrain et les méthodes *in situ* en développement, ainsi que l'assurance qualité et l'accréditation des laboratoires.

Ce guide n'est par contre pas un recueil de méthodes pour les laboratoires d'analyse. Il ne contient aucun élément d'interprétation, ni de données sur la toxicité potentielle des polluants recherchés.

Editions **BRGM**

3, avenue Claude Guillemin, B.P. 6009
45060 Orléans Cedex 2, France

ISBN 2-7159-0908-X