



RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE

*Liberté
Égalité
Fraternité*



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Document à accès immédiat

Comparaison des méthodes d'analyse pour le naphthalène dans les sols

Rapport final

BRGM/RP-72395-FR

Version 0 du 10 décembre 2022

Étude réalisée dans le cadre des projets d'appui aux politiques publiques

Pauline Moreau, Laurence Amalric

Vérificateur :

Nom : Sophie FAVEREAUX

Fonction : Chef de projet SSP

Date : 16/12/2022

Signature :

Approbateur :

Nom : Emeric FREJAFON

Fonction : Directeur adjoint DEPA

Date : 20/01/2023

Signature :

Le système de management de la qualité et de l'environnement du BRGM
est certifié selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.

Contact : qualite@brgm.fr

Avertissement

Ce rapport est adressé en communication exclusive au demandeur, au nombre d'exemplaires prévu.

Le demandeur assure lui-même la diffusion des exemplaires de ce tirage initial.

La communicabilité et la réutilisation de ce rapport sont régies selon la réglementation en vigueur et/ou les termes de la convention.

Le BRGM ne saurait être tenu comme responsable de la divulgation du contenu de ce rapport à un tiers qui ne soit pas de son fait et des éventuelles conséquences pouvant en résulter.

Votre avis nous intéresse

Dans le cadre de notre démarche qualité et de l'amélioration continue de nos pratiques, nous souhaitons mesurer l'efficacité de réalisation de nos travaux.

Aussi, nous vous remercions de bien vouloir nous donner votre avis sur le présent rapport en complétant le formulaire accessible par cette adresse <https://forms.office.com/r/yMgFcU6Ctg> ou par ce code :



Mots clés : Analyse – Naphtalène – Sites et sol pollués

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

Pauline Moreau, Laurence Amalric (2022) – Comparaison des méthodes d'analyse pour le naphtalène dans les sols. Rapport final V0. BRGM/RP-72395-FR, 8 p.

© BRGM, 2022, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.
IM003-MT008-P2-22/09/2022

Synthèse

Le naphthalène est le composé le plus volatil de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Son analyse dans un sol peut être réalisée soit dans la filière « volatils » (après mise en contact du sol avec du méthanol), soit dans la filière « HAP » (par extraction du sol avec un solvant). En 2015, les discussions techniques relatives à l'analyse des sols au sein du « Groupe de Travail Laboratoires » avaient abouti, en vue de sa préservation maximale, à privilégier son analyse dans la filière « volatils ». Néanmoins, il est constaté que ce composé est encore souvent analysé en filière « HAP ».

L'objectif de cette étude est de comparer les résultats d'analyse du naphthalène dans le sol en « filière volatils » et en « filière HAP » obtenus dans un même laboratoire, sur la base des résultats disponibles dans certains laboratoires du « Groupe de Travail Laboratoires ». L'analyse du naphthalène dans un échantillon par les 2 filières n'est pas une situation de routine pour les laboratoires, elle est réalisée uniquement sur demande du client.

Dans le cadre de cette étude, quatre laboratoires (Agrolab, Eurofins, SGS et Wessling) ont fourni des données qui diffèrent en terme de nombre d'échantillons et de gammes de concentrations.

Le jeu de données complet comporte 4695 échantillons. Un traitement séparé a été réalisé pour les échantillons dont les 2 concentrations en naphthalène sont < LQ (70% des échantillons), les échantillons dont les 2 concentrations en naphthalène sont positives (10% des échantillons) et pour les échantillons dont une des concentrations en naphthalène est < LQ (20% des échantillons).

L'exploitation de ces données montre qu'aucun effet systématique de la filière n'a été identifié. C'est-à-dire qu'il n'y a pas une filière qui conduit systématiquement à une concentration plus élevée que l'autre.

Afin de tenter d'expliquer les écarts entre les concentrations en naphthalène en filière « HAP » et en filière « volatils », il a été demandé aux laboratoires de fournir des métadonnées (concentrations en COT, autres HAP, PCB, HCT, BTEX, COV, matière sèche, lithologie du sol). Un seul laboratoire a fourni ces métadonnées. Aucune corrélation n'a été identifiée entre l'écart des concentrations en filières « HAP » et « volatils » et les teneurs en COT, somme des HAP, HCT, BTEX, COV, matière sèche. Il n'a pas été possible de faire l'étude pour les PCB, par manque de données. La lithologie du sol n'a pas été fournie. Il aurait été intéressant de pouvoir étudier son influence notamment lors de l'étape d'extraction du sol.

A partir de ces métadonnées, la somme des 16 HAP a été calculée en considérant le naphthalène obtenu soit en filière « HAP » soit en filière « volatils » afin d'identifier les cas où il y a un effet de la filière d'analyse, par rapport par exemple à différents seuils. Pour les échantillons avec 2 valeurs en naphthalène positives (259 échantillons), considérant les seuils d'admission en installation de stockage à 50 et 100 mg/kg, la conclusion permettant de savoir si on est « au-dessus » ou « au-dessous du seuil » est différente uniquement pour 7 échantillons.

Il est très difficile, compte tenu du faible nombre de données et de la diversité entre les laboratoires, d'établir des conclusions robustes pour privilégier systématiquement l'une ou l'autre filière. Selon les pollutions ciblées au droit des sites (HAP ou volatils), les deux filières restent pertinentes pour répondre aux problématiques SSP.

Sommaire

1. Introduction	7
2. Vision globale des données.....	8
3. Echantillons pour lesquels les 2 résultats sont inférieurs à la limite de quantification (LQ) ...	10
4. Echantillons pour lesquels les 2 résultats sont positifs (quantifiés)	11
4.1. Exploitation des résultats faibles (<3 mg/kg)	13
4.2. Exploitation des résultats élevés (> 3 mg/kg)	16
5. Echantillons pour lesquels un des résultats est quantifié (positif) et l'autre < LQ	17
5.1. Cohérence mathématique	17
5.2. tolérance de 60%	17
6. Etude des métadonnées.....	18
6.1. Corrélations.....	18
6.2. Etude complémentaire sur la somme des 16 HAP	18
6.2.1. Cas des échantillons avec 2 concentrations en naphthalène positives.....	19
6.2.2. Cas des échantillons avec une des concentrations en naphthalène inférieure à la LQ	20
7. Conclusion	21
8. Bibliographie	23

Liste des figures

Figure 1 : répartition des échantillons de l'étude.....	8
Figure 2 : Représentation graphique de la répartition des échantillons et des données par laboratoire	9
Figure 3 : Nombre d'échantillons pour chaque LQ : filière « volatils » (gauche) et filière « HAP » (droite). Pour les histogrammes qui n'apparaissent pas en entier, le nombre d'échantillons est donné au-dessus.....	10
Figure 4 : Concentration en naphthalène mesurée en filière « HAP » en fonction de la concentration en naphthalène mesurée en filière « volatils » pour chaque échantillon, tous laboratoires confondus en haut et pour chaque laboratoire (milieu et bas). La droite représente le cas idéal où les concentrations mesurées par les 2 filières sont égales.	11
Figure 5 : Nombre d'échantillons avec des résultats incohérents pour chaque laboratoire, selon que la filière « HAP » donne un résultat plus élevé que la filière « volatils » (> 40%) ou inversement.....	13
Figure 6 : Concentration en naphthalène mesurée en filière « HAP » en fonction de la concentration en naphthalène mesurée en filière « volatils », tous laboratoires confondus en haut et pour chaque laboratoire (milieu et bas). La droite représente le cas idéal où les concentrations mesurées par les 2 filières sont égales. Les droites en pointillés représente le seuil d'acceptation à 40%.....	14

Figure 7 : Concentrations < 3 mg/kg : proportions d'échantillons cohérents / incohérents (selon que la filière « volatils » donne une concentration plus importante que la filière « HAP » avec un écart de plus de 40% ou l'inverse) 15

Figure 8 : Concentrations > 3 mg/kg : proportions d'échantillons cohérents / incohérents (selon que la filière « volatils » donne une concentration plus importante que la filière « HAP », avec un écart de plus de 40% ou l'inverse) 16

Figure 9 : Comparaison des 3 sommes de HAP dans le cas où les concentrations en naphthalène dans les 2 filières sont positives, plage de concentrations de 0 à 250 mg/kg 19

Figure 10 : comparaison des 3 sommes de HAP dans le cas où les concentrations en naphthalène dans les 2 filières sont positives, zoom sur les concentrations de 0 à 15 mg/kg..... 20

Figure 11 : Comparaison des 3 sommes de HAP dans le cas où une des concentrations en naphthalène est inférieure à la LQ, zoom sur les concentrations de 0 à 20 mg/kg – cercle rouge : concentrations élevées en filière « volatils » qui ne sont pas retrouvées en filière « HAP » 20

Liste des tableaux

Tableau 1 : Nombre de données transmises pour l'étude 8

Tableau 2 : Répartition des échantillons et des données par laboratoire..... 9

Tableau 3 : Nombre d'échantillons cohérents / incohérents prenant en compte une tolérance de 40% entre les 2 résultats..... 12

Tableau 4 : Exemples d'échantillons pour lesquels la LQ en filière « volatils » est très élevée par rapport à la concentration positive obtenue en filière « HAP ». 17

1. Introduction

Le naphthalène fait partie de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Sa température d'ébullition est de 218°C¹ ; elle se situe entre celles des autres HAP (279 - 550°C) et celles des composés organiques volatils (40 - 180°C). Le naphthalène peut donc être analysé dans ces 2 filières : filière « HAP » et filière « volatils ». En 2015, les discussions techniques relatives à l'analyse des sols au sein du « Groupe de Travail Laboratoires » avaient abouti, en vue de sa préservation maximale, à privilégier son analyse dans la filière « volatils » par un prélèvement en kit méthanol [1] qui consiste à mettre le sol en contact avec du méthanol dès le prélèvement sur site, puis, au laboratoire, à prélever une aliquote de méthanol pour l'analyser par GC/MS (chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse).

Néanmoins, l'analyse du naphthalène dans les sols est encore souvent réalisée dans la filière « HAP » par les laboratoires, par un prélèvement dans le pot de sol brut puis une extraction par solvant et une analyse par chromatographie gazeuse (GC) ou par chromatographie liquide (LC) après concentration du solvant.

Lors de l'essai interlaboratoires mené en 2020 dans le cadre du GT Laboratoire sur un échantillon très chargé en hydrocarbures [2], 5 laboratoires ont analysé le naphthalène en filière « volatils » par un prélèvement dans le pot de sol brut et une agitation au méthanol avant analyse par GC/MS avec les composés volatils, et 2 laboratoires ont réalisé l'analyse en filière « HAP » par un prélèvement dans le pot de sol brut et une extraction avant analyse avec les 15 HAP. Les concentrations en naphthalène étaient plus élevées pour les 2 laboratoires ayant réalisé l'analyse en filière « HAP ». Les concentrations des autres HAP n'étaient pas plus élevées pour ces 2 laboratoires ; la différence est donc due à la méthode d'analyse du naphthalène. Cela avait soulevé des questions sur la filière analytique pour l'analyse du naphthalène, et une comparaison des résultats d'analyse du naphthalène en « filière volatils » et en « filière HAP » sur la base des résultats disponibles dans des laboratoires, avait été proposée.

L'objectif de cette étude est de comparer les résultats d'analyse du naphthalène en « filière volatils » et en « filière HAP » obtenus dans un même laboratoire, sur la base des résultats disponibles dans des laboratoires. Les laboratoires volontaires ont donc fourni les concentrations en naphthalène mesurées sur un même échantillon par les 2 filières, pour des échantillons « de routine » pour lesquels les clients ont fait une demande d'analyse du naphthalène en filière « HAP » et en filière « volatils ». Il est important de noter, à ce stade, que la demande d'une double analyse du naphthalène ne représente pas une situation habituelle pour les laboratoires. En effet, les clients demandent généralement l'analyse du naphthalène dans une seule filière ; la demande des 2 filières est formulée uniquement pour des contextes particuliers. Il y a, en conséquence, un très grand nombre de données des laboratoires pour l'analyse du naphthalène qui ne sont pas considérées pour ce travail.

¹ https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_204

2. Vision globale des données

Quatre des 7 laboratoires du GT Laboratoires ont transmis des données (Agrolab, Eurofins, SGS et Wessling). Au cours de l'exploitation des données, il a été convenu en GT que des métadonnées supplémentaires pourraient apporter un éclairage nouveau et compléter le traitement. Les laboratoires ont donc été à nouveau sollicités pour fournir non seulement les concentrations en naphthalène mesurées en filière « HAP » et en filière « volatils » sur un même échantillon, mais également les concentrations des autres HAP, des BTEX, des COV, des PCB, des HCT, du COT, de la matière sèche et la lithologie des échantillons réceptionnés. Suite à cette demande, un seul laboratoire a fourni un fichier avec ces métadonnées.

Les données collectées sont présentées dans le Tableau 1.

	Nombre d'échantillons
nombre de laboratoires	4
nombre d'échantillons analysés par les 2 filières	4695
nombre d'échantillons présentant les 2 résultats < LQ	3275
nombre d'échantillons présentant les 2 résultats quantifiés	475
nombre d'échantillons présentant 1 résultat quantifié et 1 résultat <LQ	945

Tableau 1 : Nombre de données transmises pour l'étude

La répartition des échantillons de l'étude est présentée dans la Figure 1.

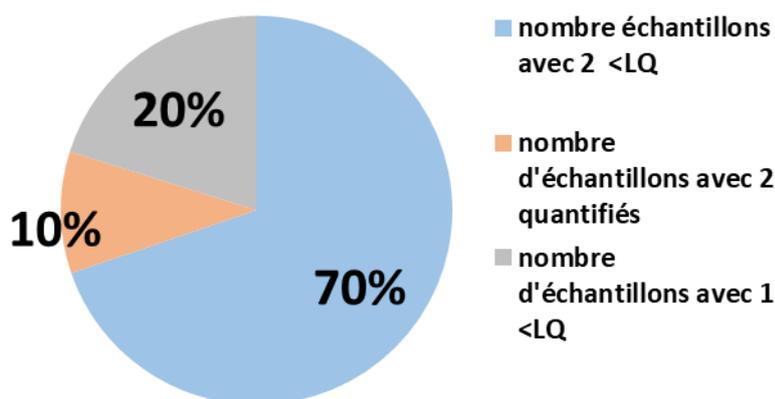


Figure 1 : répartition des échantillons de l'étude

Le Tableau 2 présente le détail anonymisé des répartitions des échantillons par laboratoire, ainsi que la préparation physique des échantillons pour l'analyse en filière « HAP » ; la Figure 2 donne une représentation graphique de ces données. Tous les laboratoires ont réalisé l'analyse du naphthalène en filière « volatils » à partir d'un pot de sol brut (pas d'utilisation de kit méthanol).

Code labo	Nombre d'échantillons	avec 2 < LQ	avec 2 quantifiés	avec 1 < LQ et 1 quantifié	Préparation physique pour la filière HAP
1	272	210	11	51	NF EN ISO 14507 (division, séchage et broyage selon la granulométrie)
2	2326	1805	175	346	Analyse sur échantillon brut
3	1826	1076	259	490	Analyse sur échantillon brut
4	272	184	30	58	Analyse sur échantillon brut
Total (nombre)	4696	3275	475	945	
Total (%)		70	10	20	

Tableau 2 : Répartition des échantillons et des données par laboratoire

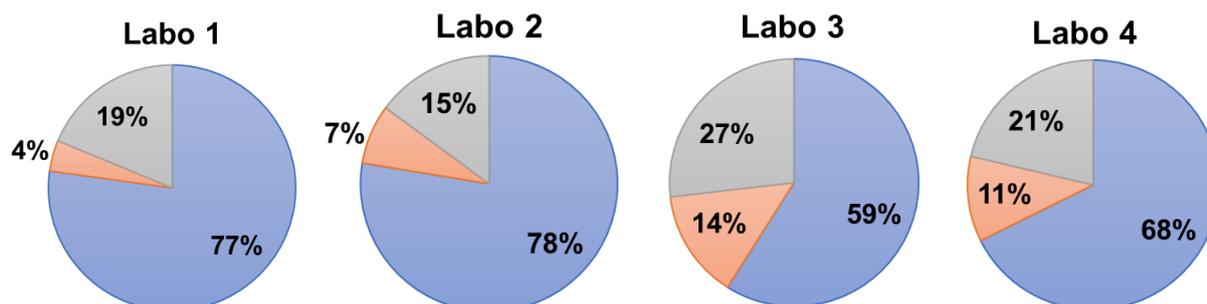


Figure 2 : Représentation graphique de la répartition des échantillons et des données par laboratoire

Il n'y a pas le même nombre de données pour chaque laboratoire, mais les proportions sont similaires. Pour la majorité des échantillons, les 2 résultats sont < LQ (entre 60 et 80% des échantillons selon les laboratoires). La proportion d'échantillons avec 2 résultats quantifiés est faible, de 4 à 14%. La proportion d'échantillons avec des données correspondant à l'une positive et l'autre < LQ est de 15 à 27%.

Pour l'analyse en filière « volatils » avec un pot de sol brut, un carottage dans le bocal en plusieurs points du bocal et sur toute la hauteur permet d'avoir la prise d'essai pour analyse, à laquelle est ajouté du méthanol. Après agitation, une partie du méthanol est prélevée pour analyse par GC/MS. Pour l'analyse des HAP, selon les laboratoires, l'échantillon a été extrait brut ou après préparation physique (séchage/broyage).

3. Echantillons pour lesquels les 2 résultats sont inférieurs à la limite de quantification (LQ)

Dans le cadre de cette étude, 70% des données reçues (3281 échantillons) présentent des résultats inférieurs à la LQ dans les 2 filières. Pour ces données, un examen détaillé des valeurs des LQ des 2 filières est réalisé.

Pour l'analyse du naphtalène en filière « volatils », il y a 26 LQ différentes, qui sont comprises entre 0,02 à 100 mg/kg MS. En filière « HAP », il y a 21 LQ différentes qui varient de 0,01 à 2,1 mg/kg MS. La Figure 3 présente le nombre d'échantillons pour chaque LQ, et pour chaque filière.

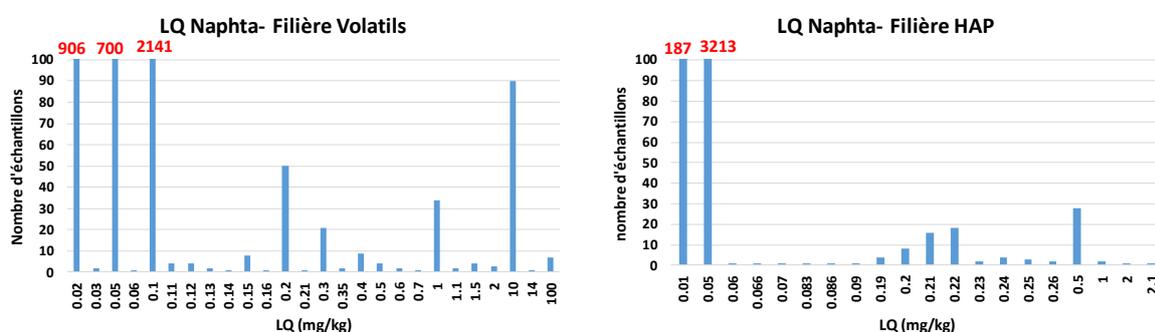


Figure 3 : Nombre d'échantillons pour chaque LQ : filière « volatils » (gauche) et filière « HAP » (droite). Pour les histogrammes qui n'apparaissent pas en entier, le nombre d'échantillons est donné au-dessus.

La LQ pour le naphtalène dans l'arrêté du 22 février 2022 est 0,1 mg/kg MS

Pour chaque filière, la conformité par rapport à la LQ de l'arrêté est évaluée. La LQ est conforme pour 94% des échantillons en filière « volatils », et pour 97% des échantillons en filière « HAP ». 3 à 6% des échantillons ont une LQ supérieure à la LQ de l'arrêté.

Des LQ très élevées (10 à 100 mg/kg) ont été relevées en filière « volatils ». Cela peut poser des questions pour la gestion qui est faite de ces résultats. Les laboratoires expliquent que des concentrations très élevées pour d'autres polluants analysés dans la même séquence analytique les obligent à réaliser des dilutions, parfois très importantes. Cela conduit à des augmentations de LQ. Il n'est souvent pas possible de réaliser l'analyse de l'échantillon non dilué (qui permettrait de respecter la LQ), car cela risquerait de polluer les équipements. En termes de sensibilité, les 2 filières permettent de répondre à l'exigence de LQ de l'arrêté.

4. Echantillons pour lesquels les 2 résultats sont positifs (quantifiés)

Dans cette partie, on s'intéresse aux échantillons pour lesquels les 2 filières ont rendu des résultats positifs (valeurs quantifiées). Cela représente 10% des données reçues (475 échantillons). La Figure 4 présente graphiquement les résultats, pour l'ensemble des 4 laboratoires et pour chaque laboratoire.

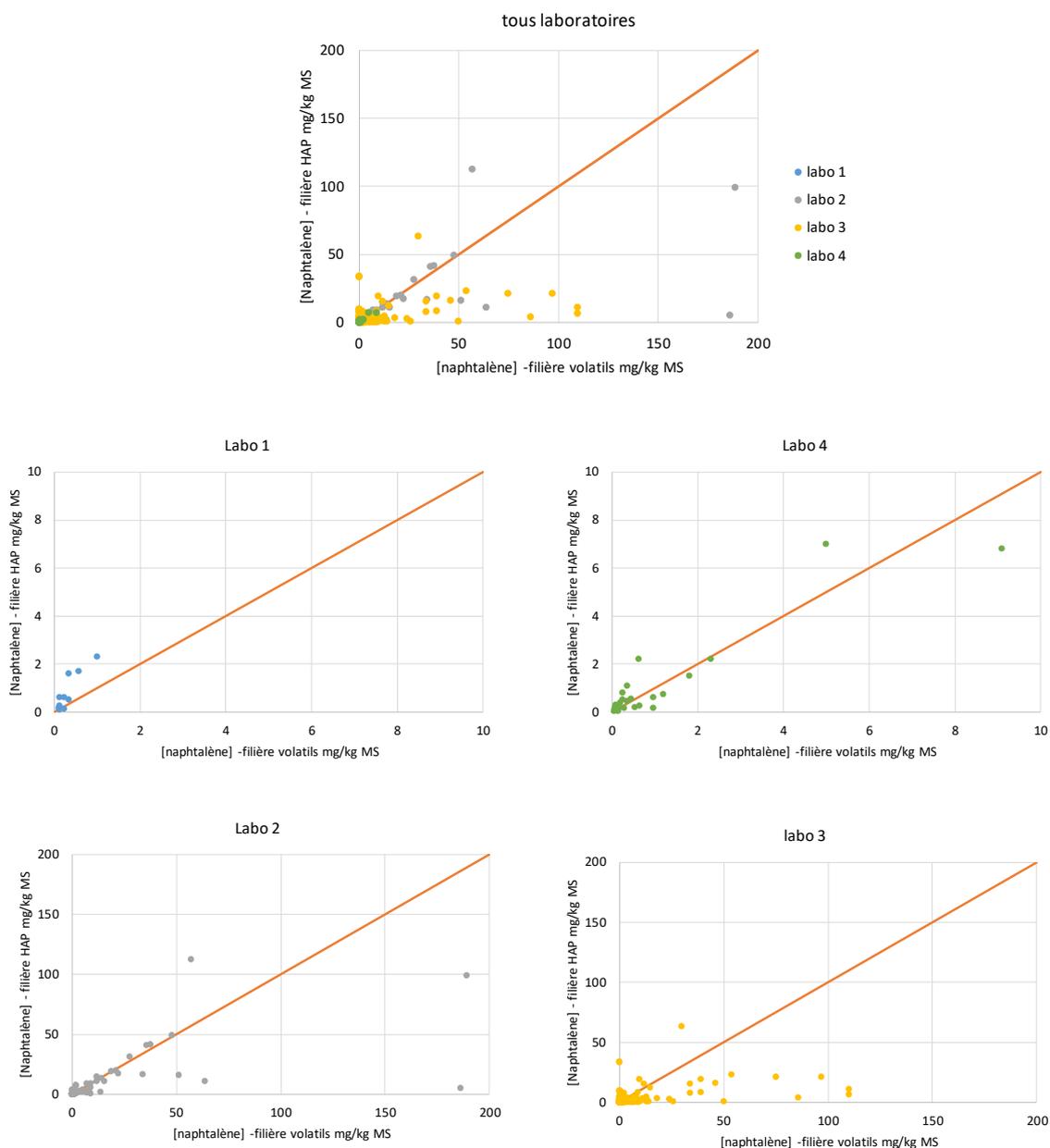


Figure 4 : Concentration en naphthalène mesurée en filière « HAP » en fonction de la concentration en naphthalène mesurée en filière « volatils » pour chaque échantillon, tous laboratoires confondus en haut et pour chaque laboratoire (milieu et bas). La droite représente le cas idéal où les concentrations mesurées par les 2 filières sont égales.

Il est important de remarquer que le nombre de données et les plages de concentrations sont différentes selon les laboratoires. En particulier, il y a peu de données pour les concentrations les plus élevées (> 10 mg/kg), et uniquement dans les laboratoires 2 et 3.

Pour les laboratoires 1 et 4 (Figure 4, milieu), peu de données sont disponibles, et les concentrations des échantillons sont faibles, en comparaison de celles obtenues dans les laboratoires 2 et 3 (Figure 4, en bas).

Pour le laboratoire 3, on constate des concentrations élevées en filière « volatils » qui ne sont pas retrouvées en filière « HAP ». Cette remarque semble également vraie pour le laboratoire 2 mais dans une moindre mesure.

Dans cette partie, la « cohérence » entre les 2 filières est évaluée avec le rapport suivant en normalisant par rapport à la filière « volatils » :

$$\frac{[\text{Naphta volatils}] - [\text{Naphta HAP}]}{[\text{Naphta volatils}]}$$

Le seuil d'acceptation pour la cohérence entre les 2 filières est fixé à 40% ; cela signifie que les résultats obtenus par les 2 filières sont considérés cohérents si l'écart entre les 2 est inférieur à 40%.

<i>laboratoire</i>	<i>nombre d'échantillons</i>	<i>nombre d'échantillons avec des résultats cohérents</i>	<i>nombre d'échantillons avec des résultats non cohérents</i>
1	11	2 (18%)	9 (82%)
2	175	94 (54%)	81 (46%)
3	259	54 (21%)	205 (79%)
4	30	14 (47%)	16 (53%)
<i>total</i>	475	164 (35%)	311 (65%)

Tableau 3 : Nombre d'échantillons cohérents / incohérents prenant en compte une tolérance de 40% entre les 2 résultats.

En prenant en compte l'ensemble des résultats des 4 laboratoires, les 2 filières ne sont pas cohérentes pour 65% des échantillons, c'est-à-dire qu'il y a un écart de plus de 40% entre les 2 résultats mesurés sur un même échantillon.

Le meilleur taux de cohérence est obtenu pour le laboratoire 2 avec 54% des échantillons (soit 1 sur 2 environ).

Afin de déterminer s'il y a une tendance à une quantification plus importante en filière « HAP » ou en filière « volatils », la Figure 5 présente le nombre d'échantillons incohérents (écart > 40%) pour chaque laboratoire, en distinguant les cas où la filière « HAP » donne des concentrations plus importantes et les cas où la filière « volatils » donne des concentrations plus importantes.

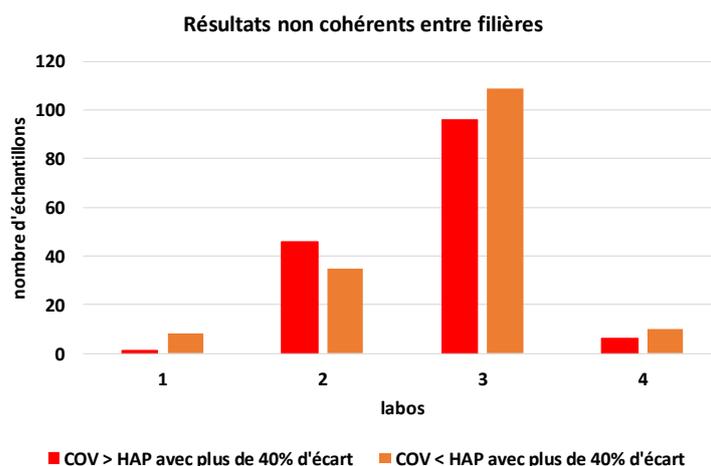


Figure 5 : Nombre d'échantillons avec des résultats incohérents pour chaque laboratoire, selon que la filière « HAP » donne un résultat plus élevé que la filière « volatils » (> 40%) ou inversement.

En prenant en compte les résultats des 4 laboratoires, il n'y a pas de d'effet systématique, où une filière conduirait toujours à une concentration plus importante que l'autre filière. En effet, il y a autant d'échantillons pour lesquels la filière « HAP » donne une concentration supérieure à celle de la filière « volatils » avec un écart de plus de 40% (162 échantillons) que l'inverse (i.e. la filière « volatils » donne une concentration supérieure à celle de la filière « HAP » avec un écart de plus de 40% - 149 échantillons).

Afin de regarder les données plus en détail, une étude en plusieurs parties est réalisée. Dans un premier temps, les concentrations faibles (< 3 mg/kg) sont exploitées puis les concentrations élevées (> 3 mg/kg). La concentration de coupure à 3 mg/kg a été choisie en considérant le seuil ISDI à 50 mg/kg pour les 16 HAP, qui, ramené à une contribution égale pour chaque HAP donne une limite de 3 mg/kg ($50/16 = 3,125$).

4.1. EXPLOITATION DES RESULTATS FAIBLES (<3 mg/kg)

L'exploitation des résultats faibles concerne 375 échantillons. La Figure 6 présente graphiquement les résultats obtenus pour chaque laboratoire pour les concentrations < 3 mg/kg.

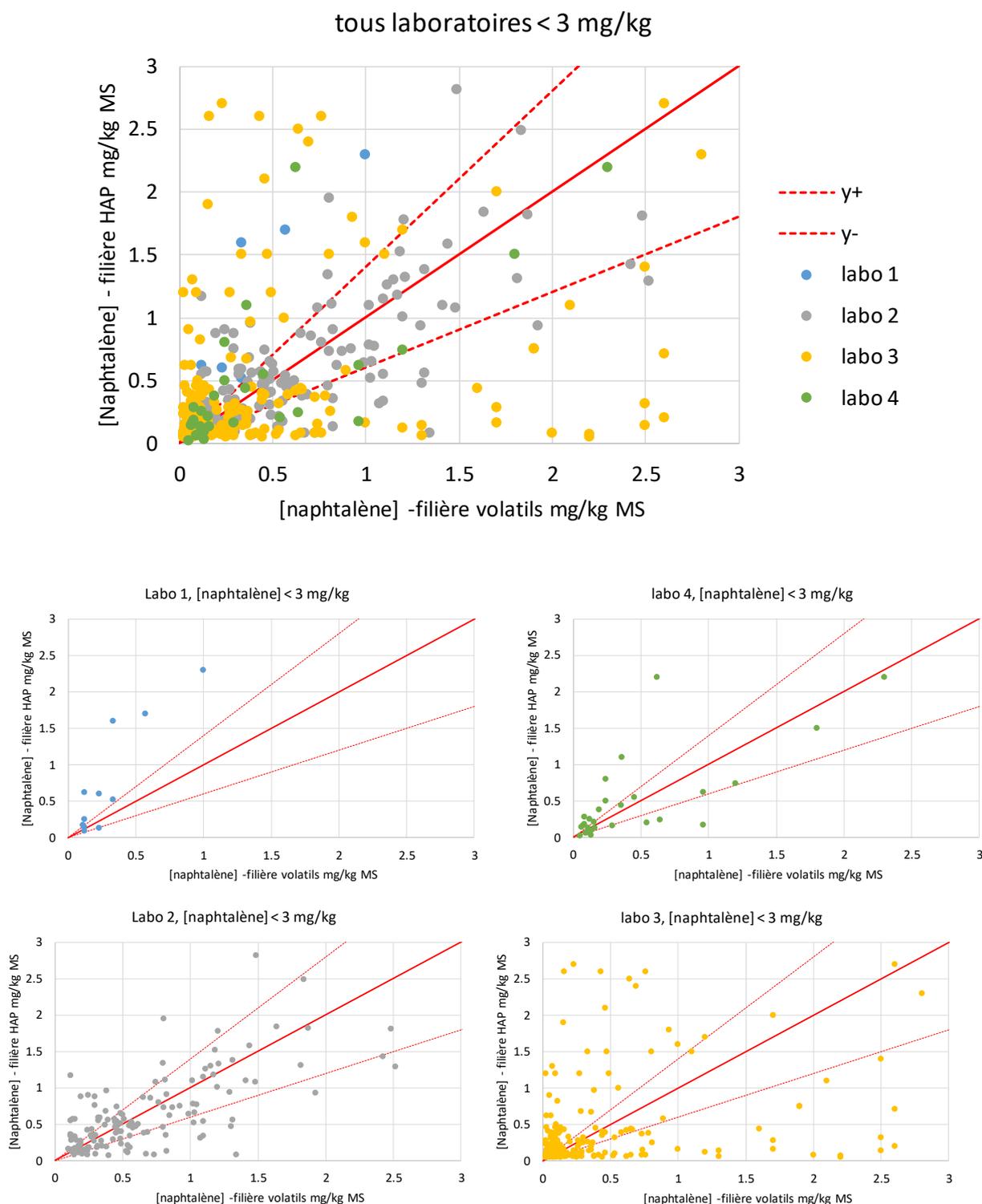


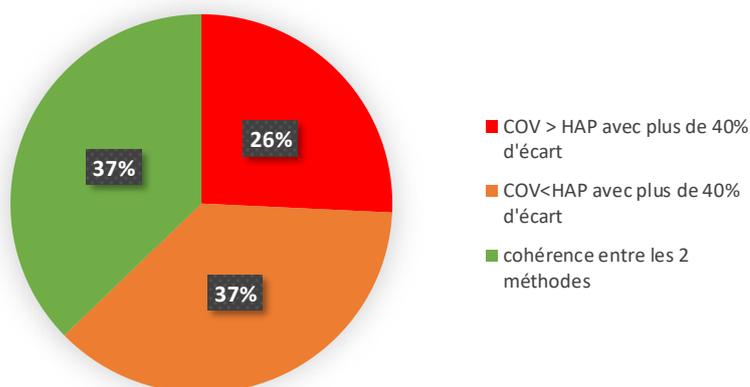
Figure 6 : Concentration en naphtalène mesurée en filière « HAP » en fonction de la concentration en naphtalène mesurée en filière « volatils », tous laboratoires confondus en haut et pour chaque laboratoire (milieu et bas). La droite représente le cas idéal où les concentrations mesurées par les 2 filières sont égales. Les droites en pointillés représente le seuil d'acceptation à 40%.

Les points sont très dispersés. Le nombre de données par laboratoire est très différent, on a deux groupes : les laboratoires 1 et 4 d'une part avec moins de 30 données, et les laboratoires 2 et 3

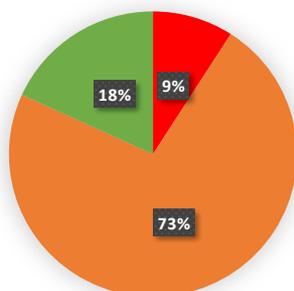
d'autre part. Cela rend cette exploitation délicate. On peut cependant constater que les résultats du laboratoire 2 semblent mieux alignés autour de la droite idéale, tandis que les résultats du laboratoire 3 sont très dispersés. Pour ce laboratoire 3, les écarts entre les 2 filières pour un même échantillons peuvent être très importants et il y a autant d'échantillons où c'est la filière « HAP » qui est supérieure que d'échantillons où c'est la filière « volatils » (voir Figure 7).

Les proportions de résultats cohérents / incohérents dans le cas des concentrations < 3 mg/kg sont présentées Figure 7.

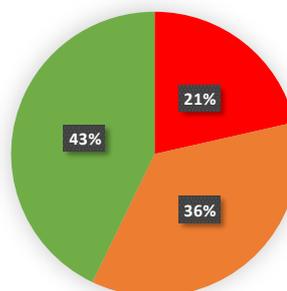
Tous labos : 365 échantillons



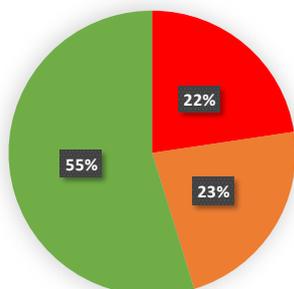
Labo 1 : 11 échantillons



Labo 4 : 28 échantillons



Labo 2 : 137 échantillons



Labo 3 : 189 échantillons

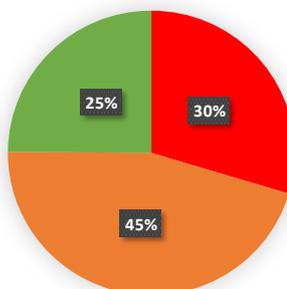


Figure 7 : Concentrations < 3 mg/kg : proportions d'échantillons cohérents / incohérents (selon que la filière « volatils » donne une concentration plus importante que la filière « HAP » avec un écart de plus de 40% ou l'inverse)

En prenant en compte les résultats des 4 laboratoires, il y a 1/3 des échantillons (37%) pour lesquels les filières sont cohérentes. Les répartitions par laboratoires sont assez différentes, avec un taux de cohérence faible entre les filières pour les laboratoires 1 et 3 (respectivement 18% et 25% d'échantillons cohérents) et plus important pour les laboratoires 2 et 4 (respectivement 43 et 55% d'échantillons cohérents).

Pour les 2/3 de résultats non cohérents (écart de plus de 40% entre les 2 filières), il y a une proportion un peu plus importante d'échantillons pour lesquels la concentration mesurée par la filière « HAP » est plus importante que celle en filière « volatils » (37% des échantillons, voir Figure 7 en haut). C'est le cas pour chaque laboratoire avec un pourcentage atteignant 73%, sauf pour le laboratoire 2 pour lequel les proportions sont proches.

Cette étude ne permet pas d'identifier une filière qui donnerait systématiquement des concentrations plus importantes que l'autre.

4.2. EXPLOITATION DES RESULTATS ELEVES (> 3 mg/kg)

L'exploitation des résultats élevés représente environ 110 échantillons. Il s'agit d'un nombre faible d'échantillons, il est donc difficile de généraliser. Le laboratoire 1 n'a pas de données pour des concentrations supérieures à 3 mg/kg. Le laboratoire 4 a 2 échantillons avec des concentrations > 3mg/kg et les filières sont cohérentes pour ces 2 échantillons.

Les répartitions pour les laboratoires 2 et 3 sont données dans la Figure 8.

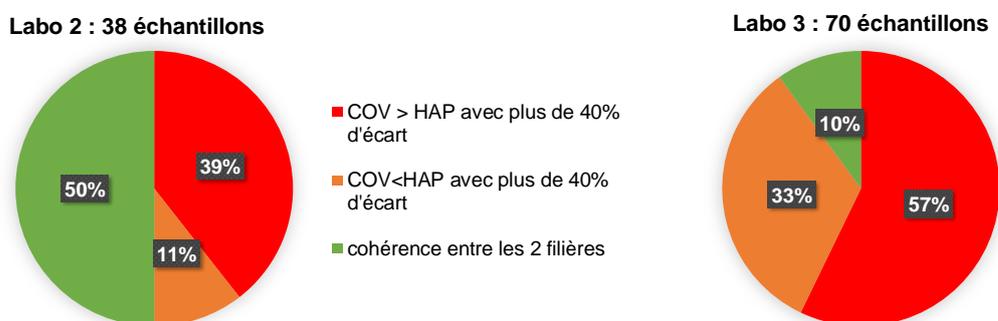


Figure 8 : Concentrations > 3 mg/kg : proportions d'échantillons cohérents / incohérents (selon que la filière « volatils » donne une concentration plus importante que la filière « HAP », avec un écart de plus de 40% ou l'inverse)

La répartition n'est pas la même entre les 2 laboratoires, avec 50% d'échantillons cohérents pour le laboratoire 2 et seulement 10% pour le laboratoire 3.

Considérant les échantillons « incohérents », c'est-à-dire ceux avec un écart de plus de 40% entre les 2 filières, pour les 2 laboratoires, il y a une plus forte proportion d'échantillons avec une concentration élevée en filière « volatils » qui n'est pas retrouvée en filière « HAP » (39% des échantillons du laboratoire 2 et 57% des échantillons du laboratoire 3).

5. Echantillons pour lesquels un des résultats est quantifié (positif) et l'autre < LQ

Dans le cadre de cette étude, 945 échantillons présentent un résultat quantifié (positif) et l'autre < LQ, soit 20% des données. Le traitement de ces données est réalisé en plusieurs temps.

5.1. COHERENCE MATHEMATIQUE

Dans un premier temps, la cohérence mathématique entre la LQ d'une filière et la valeur quantifiée de l'autre filière est comparée. Si la valeur quantifiée est inférieure à la LQ de l'autre filière, les résultats sont cohérents. C'est le cas par exemple si on a < 0,2 mg/kg MS pour une filière et 0,15 mg/kg MS pour l'autre filière. Cela représente 361 échantillons soit 38%.

Parmi ces échantillons, dans certains cas, la valeur de LQ en filière « volatils » est très élevée par rapport la concentration mesurée en filière « HAP ». Quelques exemples sont donnés dans le Tableau 4.

[Naphta] COV mg/kg	[Naphta] HAP mg/kg
< 10	0,06
< 10	0,61
< 10	2,17
< 100	5,5
< 100	0,8
< 100	17,1

Tableau 4 : Exemples d'échantillons pour lesquels la LQ en filière « volatils » est très élevée par rapport à la concentration positive obtenue en filière « HAP ».

Cela conduit à un niveau d'information différent pour les clients. On ne retrouve pas de LQ aussi élevée en filière « HAP », comme cela a déjà été présenté dans la Figure 3.

5.2. TOLERANCE DE 60%

Dans un second temps, sur les 584 échantillons restants, une tolérance de 60% à la limite de quantification est considérée acceptable. Ainsi, en comparant « LQ+60% x LQ » de la première filière et la valeur quantifiée par l'autre filière, 111 échantillons supplémentaires (12%) sont considérés cohérents.

Il reste 50% d'échantillons pour lesquels la valeur positive obtenue et la valeur de la LQ de l'autre filière ne sont pas cohérentes. Il est choisi de se focaliser sur les cas pour lesquels ces écarts sont importants, supérieurs à 2 mg/kg ; par exemple, une concentration de 4,73 mg/kg est mesurée en filière « volatils », tandis que « < 0,5 mg/kg » est rendu en filière « HAP ». C'est le cas pour 46 échantillons soit 5% des données. Parmi ces 46 échantillons, la valeur mesurée en filière « volatils » est supérieure à la LQ HAP pour 26 échantillons et la valeur mesurée en filière HAP est supérieure à la LQ « volatils » pour 20 échantillons. Il n'y a donc pas d'effet systématique.

6. Etude des métadonnées

Pour réaliser cette étude complémentaire, il a été demandé aux laboratoires de fournir les concentrations pour les paramètres listés ci-dessous, en plus des concentrations en naphthalène par les filières « HAP » et « volatils ».

- 15 autres HAP
- COT
- HCT
- BTEX / chlorés
- PCB
- Analyse granulométrique de l'échantillon de sol (limons, argile, sable...)
- Matière sèche

Un seul laboratoire a fourni des données (laboratoire 3). Aucune donnée n'a été fournie sur la lithologie.

Le jeu de données initial fourni par le laboratoire (1826 échantillons) comportait 259 échantillons avec 2 résultats quantifiés et 490 échantillons avec un des résultats < LQ.

6.1. CORRELATIONS

Il est important de préciser que pour réaliser l'étude de corrélation, il faut nécessairement des données chiffrées. Il n'est pas possible de travailler avec des résultats « < LQ ». La recherche de corrélation entre l'écart des concentrations mesurées en naphthalène par les filière « volatils » et « HAP » et les différents paramètres listés plus haut n'a pu être réalisée que sur les 259 échantillons avec 2 résultats quantifiés.

De plus, toutes les métadonnées ne sont pas mesurées pour chaque échantillon, ce qui restreint encore le nombre d'échantillons. Pour les échantillons dont les concentrations en naphthalène sont positives par les 2 filières, mais avec d'autres paramètres <LQ, les valeurs « <LQ » ont été remplacées par LQ/2 pour pouvoir utiliser ces données.

Il n'a pas été possible d'étudier la corrélation entre les concentrations en PCB et l'écart des concentrations en naphthalène mesurée par les filières « volatils » et « HAP », par manque de données sur ces paramètres.

Il n'a pas été possible de dégager de corrélation entre l'écart des concentrations en naphthalène mesurées par les filières « volatils » et « HAP » et les teneurs en COT (72 échantillons), somme des HAP, HCT, somme des BTEX, COV, matière sèche (259 échantillons pour tous les paramètres).

6.2. ETUDE COMPLEMENTAIRE SUR LA SOMME DES 16 HAP

Pour chaque échantillon, la somme des 16 HAP a été calculée selon que la concentration en naphthalène est mesurée par la filière « HAP » ou par la filière « volatils ». Cela permet de voir, du point de vue du demandeur, la conséquence sur le respect des seuils réglementaires, c'est-à-dire les cas pour lesquels la concentration en naphthalène « fait la différence » pour la somme des HAP par rapport à un seuil.

Cela signifie par exemple qu'un échantillon présente une somme des 16 HAP inférieure au seuil retenu si le naphtalène est mesuré avec la filière « HAP » alors que cette somme est supérieure à ce seuil si le naphtalène est mesuré avec la filière « volatils ».

Pour cela, les 3 sommes suivantes sont comparées :

1. $\Sigma 15\text{HAP}$ (sans le naphtalène)
2. $\Sigma 16\text{ HAP}$ (naphtalène filière « volatils »)
3. $\Sigma 16\text{ HAP}$ (naphtalène filière « HAP »)

Les échantillons pour lesquels les concentrations obtenues dans les 2 filières sont positives (§ 6.2.1), puis les échantillons pour lesquels une des concentrations est inférieure à la LQ (§6.2.2) sont présentés.

6.2.1. Cas des échantillons avec 2 concentrations en naphtalène positives

La

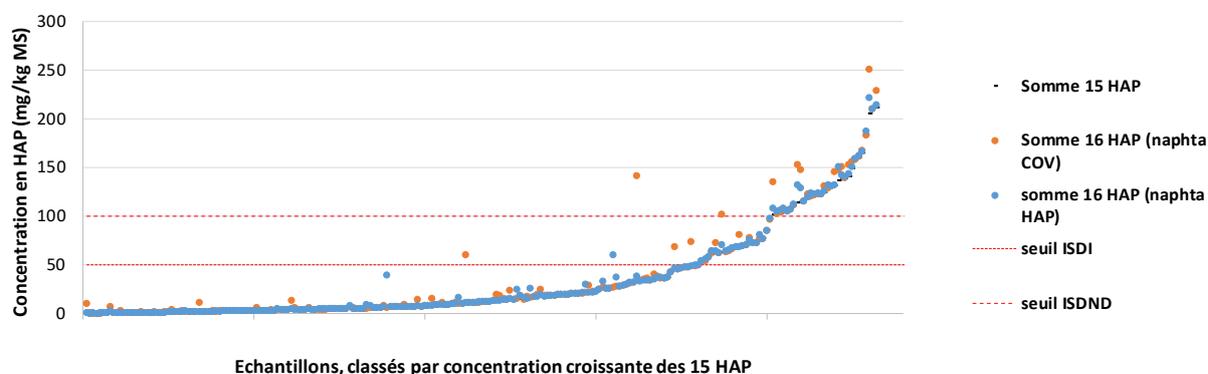


Figure 9 présente les sommes des HAP lorsque les 2 concentrations sont positives avec une comparaison aux seuils ISDI et ISDND.

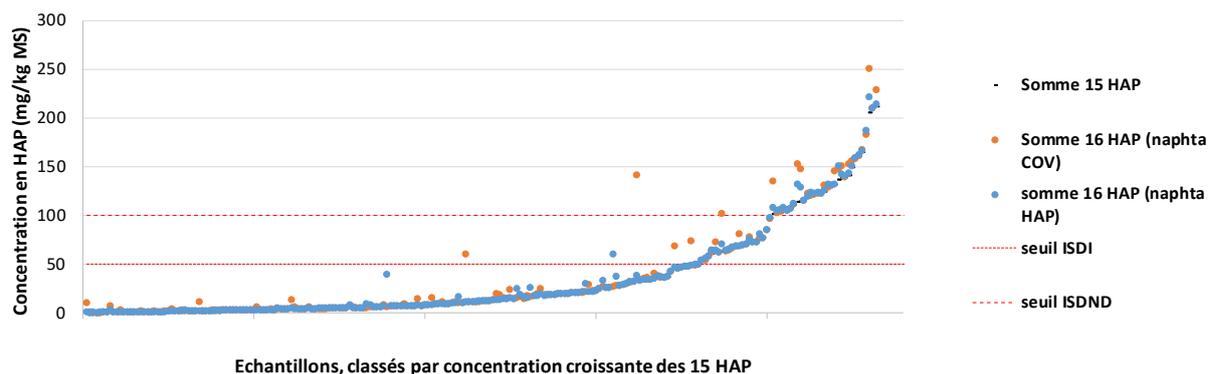


Figure 9 : Comparaison des 3 sommes de HAP dans le cas où les concentrations en naphtalène dans les 2 filières sont positives, plage de concentrations de 0 à 250 mg/kg

Considérant les seuils ISDI (50 mg/kg pour les 16 HAP) et ISDND (100 mg/kg pour les 16 HAP), il y a respectivement 5 et 2 échantillons pour lesquels la concentration en naphtalène fait la différence pour la somme des 16 HAP, selon la filière d'analyse, ce qui représente une très faible quantité d'échantillons.

Les seuils ISDI et ISDND ne sont pas les seuls seuils à considérer, une attention particulière peut être portée aux concentrations plus faibles, par exemple pour caractériser une source au droit d'un site, pour caractériser un fond pédo-géochimique ou pour valoriser des terres excavées. A titre d'exemple, la Figure 10 présente un zoom sur les concentrations plus faibles, entre 0 et 15 mg/kg.

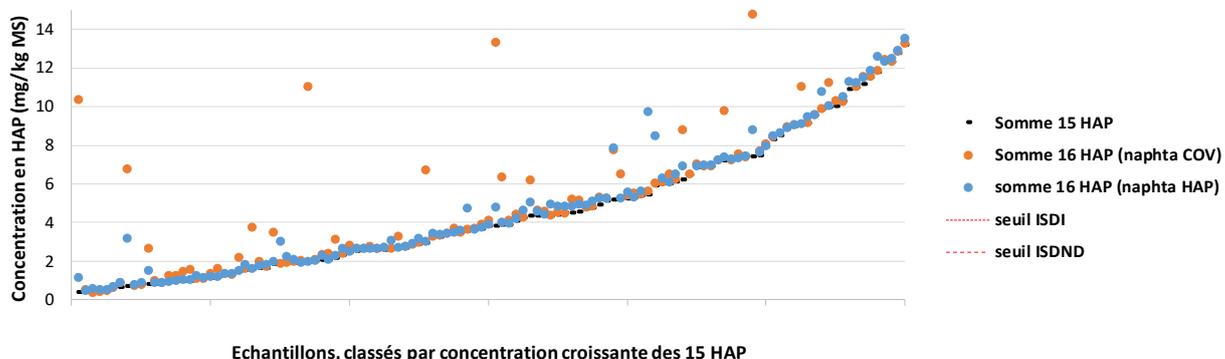


Figure 10 : comparaison des 3 sommes de HAP dans le cas où les concentrations en naphtalène dans les 2 filières sont positives, zoom sur les concentrations de 0 à 15 mg/kg

6.2.2. Cas des échantillons avec une des concentrations en naphtalène inférieure à la LQ

Le travail a porté sur 490 échantillons. La Figure 11 présente les sommes des HAP lorsqu'une des concentrations est inférieure à la LQ, et l'autre quantifiée jusqu'à 20mg/kg.

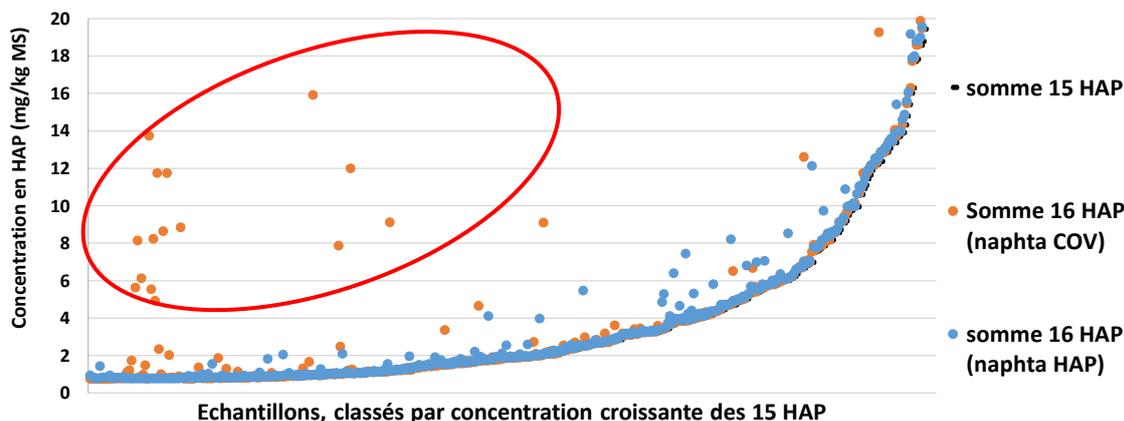


Figure 11 : Comparaison des 3 sommes de HAP dans le cas où une des concentrations en naphtalène est inférieure à la LQ, zoom sur les concentrations de 0 à 20 mg/kg – cercle rouge : concentrations élevées en filière « volatils » qui ne sont pas retrouvées en filière « HAP »

Concernant la comparaison aux seuils ISDI et ISDND, il n'y a pas d'échantillon pour lesquels la concentration en naphtalène fait la différence, selon que le naphtalène est mesuré en filière « HAP » ou en filière « volatils » : les deux sommes [Σ 16 HAP (naphtalène filière « volatils ») et Σ 16 HAP (naphtalène filière « HAP »)] sont cohérentes.

Lorsque la somme des 15 HAP augmente, (partie droite de la Figure 11), les résultats sont cohérents. Des écarts plus importants sont constatés pour les concentrations plus faibles, avec notamment des concentrations élevées en filière « volatils » qui ne sont pas retrouvées en filière « HAP » (voir cercle rouge sur la Figure 11).

7. Conclusion

Les laboratoires Agrolab, Eurofins, SGS et Wessling ont fourni leurs données sur la double analyse du naphthalène (filière « volatils » et filière « HAP ») sur un même échantillon de sol, et les métadonnées le cas échéant. Les laboratoires ont fourni un nombre conséquent de données. L'analyse du naphthalène dans un échantillon par les 2 filières n'est pas une situation de routine, elle est réalisée uniquement sur demande du client.

Les données transmises par les laboratoires sont différentes, en terme de nombre d'échantillons et de gamme de concentration.

Le jeu de données complet comporte 4695 échantillons au total dont :

- 70% d'échantillons dont la concentration en naphthalène est inférieure à la LQ dans les 2 filières.
- 10% d'échantillons positifs avec les 2 filières. 35% de ces échantillons ont des résultats cohérents (écart entre les 2 valeurs < 40%). Pour les 65% non cohérents il n'est pas possible de dégager un effet lié à la filière (autant de valeurs plus fortes en filière « HAP » qu'en filière « volatils »).
 - un examen sur les concentrations faibles (< 3 mg/kg en naphthalène), soit 77% des 10% d'échantillons positifs, confirme le point précédent.
 - en revanche pour les concentrations fortes (> 3 mg/kg), soit 23% des échantillons, il y a une plus forte proportion d'échantillons avec une concentration élevée en filière « volatils » qui n'est pas retrouvée en filière « HAP ».
- 20% des échantillons présentent une valeur < LQ et une valeur positive.
 - Sur ces 20%, 50% des résultats sont cohérents soit parce que la valeur positive (rendue par une filière) est inférieure à la LQ de l'autre filière, soit parce que l'écart est acceptable à 60% (écart admis à la LQ dans la profession des laboratoires).
 - Sur les 50% des résultats non cohérents, 5% présentent un écart élevé, de plus de 2 mg/kg, entre les 2 filières.

La somme des 16 HAP a été calculée en considérant le naphthalène obtenu soit en filière « HAP » soit en filière « volatils » afin d'identifier les cas où il y a un effet de la filière d'analyse par rapport à différents seuils. Ce traitement a été réalisé pour les 259 échantillons avec des résultats positifs dans les 2 filières, et pour les 490 échantillons présentant une des 2 concentrations inférieure à la LQ.

Pour les échantillons avec 2 valeurs positives, considérant les seuils ISDI et ISDND respectivement à 50 et 100 mg/kg, la conclusion permettant de savoir si on est « au-dessus du seuil » ou « au-dessous du seuil » est différente uniquement pour 7 échantillons.

Pour les échantillons avec une des 2 concentrations en naphthalène inférieure à la LQ, il n'y a pas d'échantillons pour lesquels la concentration en naphthalène fait la différence par rapport au seuil ISDI et ISDND. Des écarts importants sont constatés pour une quinzaine d'échantillons présentant des concentrations élevées en filière « volatils » qui ne sont pas retrouvées en filière « HAP ».

Afin de tenter d'expliquer les écarts entre les concentrations en naphthalène en filière « HAP » et en filière « volatils », il a été demandé aux laboratoires de fournir des métadonnées

(concentrations en COT, autres HAP, PCB, HCT, BTEX, COV, matière sèche). Un seul laboratoire a fourni ces métadonnées. Aucune corrélation n'a été identifiée entre l'écart des concentrations en filière « HAP » et « volatils » et les teneurs en COT, somme des HAP, HCT, BTEX, COV, matière sèche. Il n'a pas été possible de faire l'étude pour les PCB, par manque de données.

La lithologie du sol n'a pas été fournie. Il aurait été intéressant de pouvoir étudier son influence notamment lors de l'étape d'extraction du sol.

Ce travail constitue une première tentative de mise en commun et exploitation de résultats d'analyse du naphthalène dans les sols provenant de différents laboratoires. Le nombre de données transmises par les laboratoires est important mais pour l'essentiel, les concentrations sont <LQ dans les 2 filières. Ce point, ajouté à la diversité des pratiques entre les laboratoires, limite l'analyse et l'interprétation des données. Il est donc difficile d'établir des conclusions robustes pour privilégier systématiquement l'une ou l'autre filière. Selon les pollutions ciblées au droit des sites (HAP ou volatils), les deux filières restent pertinentes pour répondre aux problématiques SSP.

8. Bibliographie

1. **Amalric L. and Moreau P.**, "Analyse des sols dans le domaine SSP - Synthèse des réunions du GT laboratoires - Mise à jour 2022. Rapport final V0. BRGM/RP-72012-FR, 8p", (2022).
2. **P. Moreau and L. Amalric**, "Essai interlaboratoires pour l'analyse des composés organiques (HAP, PCB, COV, C10-C40) dans un échantillon de sol brut très chargé en hydrocarbures. Rapport final. BRGM/RP-70987, 45p., 4 fig., 16 tabl., 0 ann.", (2021).



**RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE**

*Liberté
Égalité
Fraternité*

Centre scientifique et technique

3, avenue Claude-Guillemin

BP 36009

45060 – Orléans Cedex 2 – France

Tél. : 02 38 64 34 34

Direction régionale ou UTAM

Adresse

Tél. :

www.brgm.fr



Géosciences pour une Terre durable

brgm