



**ETUDE N° 03-0509/1A**

**SYNTHESE DE L'ETUDE**

**FRANÇAIS / ANGLAIS**

**EVALUATION DES METHODES RAPIDES D'ANALYSE DES  
COMPOSES ORGANIQUES DANS LES TERRES POLLUEES**

**juillet 2006**

**J. CARRE – LACE - UCB Lyon I  
P. MONIER – ARCADIS - ESG**

## 1. CONTEXTE DE L'ETUDE

Les bureaux d'étude sont fréquemment confrontés au problème des délais analytiques des laboratoires et des coûts associés. Devant un tel constat, l'utilisation de techniques analytiques de terrain apparaît comme une solution permettant d'obtenir rapidement un résultat. Mais quelle est la représentativité d'un tel résultat ? et peut-on faire un lien avec les résultats analytiques en laboratoire agréé (ou non) souvent exigés par l'administration.

## 2. OBJECTIF ET PLAN DE L'ETUDE

Pour tenter de répondre à ces questions, nous avons procédé à une comparaison de quelques procédés analytiques de terrain, retenus en raison de leur coût modeste, avec des analyses en laboratoire effectuées selon des normes précises. Afin de mieux cerner les dérives attendues, nous avons procédé en deux temps : tout d'abord sur des pollutions synthétiques (pollution volontaire de terre « propre » dans une enceinte protégée et étanche) puis sur des cas réels de pollution de sols.

Ces pollutions synthétiques présentent l'avantage de constituer des cas simples avec un seul polluant ou une seule famille de polluants présents, à des concentrations maîtrisées et connues. Ces choix de polluants et de concentrations de départ résultent de choix des expérimentateurs et du comité de suivi en regard de situations jugées communes.

Ce choix s'est arrêté sur quatre familles censées représenter l'essentiel des problématiques rencontrées :

- les hydrocarbures aromatiques et aliphatiques (essence et gasoil) ;
- les HAP ;
- les solvants chlorés ;
- les PCB.

En laboratoire, les techniques utilisées ont été un couplage chromatographie/spectrométrie de masse pour les carburants et les solvants chlorés ; alors que les analyses des PCBs ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse (détecteur à capture d'électrons ECD) et celles des HAP par HPLC (chromatographie liquide haute performance).

Les analyses de terrains utilisent soit des détecteurs de composés volatils (MultiPID, MiniRAE, Photovac) soit une technique de colorimétrie sur les vapeurs (Kit Dräger), soit des kits colorimétriques (Petroflag) soit encore les kits immuno-assay de Ensys.

L'étude reprend donc ces différents éléments exposés selon le plan suivant :

1. Introduction
  - 1.1. Cadre et but du projet – présentation du rapport
  - 1.2. Les sites et sols pollués en France
2. Etude bibliographique
  - 2.1. Prélèvement des échantillons
  - 2.2. Méthodes analytiques de terrain
  - 2.3. Normes et textes normatifs existants
  - 2.4. Synthèse
3. Comparaison technique de terrain – mesures de laboratoire
  - 3.1. Sélection des produits
  - 3.2. Description des produits
  - 3.3. Fiches produits en annexe
  - 3.4. Matériel et méthode
  - 3.5. Pollutions synthétiques au laboratoire
  - 3.6. Analyses sur site
4. Résultats
  - 4.1. Analyses des pollutions synthétiques
  - 4.2. Analyses sur site
5. Bilan de l'étude
  - 5.1. Remarques préalables
  - 5.2. Conclusions
6. Conclusions générales - prospectives

### 3. RESULTATS OBTENUS

Les résultats sur pollution synthétique montrent que l'essence, très volatile, se détecte très bien lors des mesures de composés volatils à l'ouverture du pot alors que les mesures ultérieures ne permettent plus que de quantifier des teneurs résiduelles, teneurs que l'on retrouve uniquement en analyse laboratoire. Ce constat souligne la difficulté qu'il y a à prélever un échantillon de sol représentatif de pollution à l'essence tandis que les mesures de volatils in situ s'avèrent beaucoup plus représentatives. En ce qui concerne le gasoil, les résultats de mesure de volatils ne sont guère probants ce qui est normal vu la faible volatilité de ce produit. En revanche et corrélativement, les mesures colorimétriques sont plus proches de la réalité.

En ce qui concerne les HAP, les résultats ne sont guère probants quelle que soit la technique « terrain » utilisée. En effet, la pollution synthétique originelle ne concerne qu'un HAP précis alors que les kits terrains visent à mettre en évidence une famille de composés pour laquelle les comportements (volatilité – solubilité) sont très variables d'une espèce à une autre.

Dans la famille des solvants chlorés, le tétrachloroéthylène et le trichloroéthylène sont des produits très instables qui se volatilisent facilement et qui, de plus, se dégradent rapidement en

produits tout aussi volatils. Les mesures sur les pollutions synthétiques témoignent de la difficulté à caractériser parfaitement ces polluants au niveau des sols, phénomène bien connu des bureaux d'études. En revanche, la mesure des composés volatils permet une approche globale de la présence ou l'absence éventuelle des COHV, approche que ne permet pas de discriminer chaque produit séparément ni d'affirmer la présence exclusive de cette famille ou non.

Pour les PCB, le kit immuno-assay donne des résultats satisfaisant dans la mesure où les seuils de sensibilité demandés sont cohérents avec les teneurs effectivement présentes. Pour ces composés, la détection de volatils n'est pas suffisamment discriminante pour transcrire correctement les variations de teneurs originelles mais permet surtout d'avoir une information en termes de présence/absence.

Dans le détail, les résultats obtenus sont les suivants :

		Unité	HCT		HAP		COHV		PCB	
			SP95	SP95	B(a)p	Naphtalène	PCE	TCE	Arochlor	
	Teneurs de départ	mg/kg	1000	1000	100	100	10	10	10	50
Mesures des volatils	Dräger Multi PID	ppmV	80	64	1,3	1750	/	/	1195	1520 1230
	MiniRAE	ppmV	101	92,8	9	1600	48	65	360	437 340
	PhotoVAC	ppmV	2000	180 – 200	/	/	164	110	/	/
Mesures de concentrations	Petroflag	Ppm	100	500 à 1000	/	/	/	/	/	/
	Ensys	ppm	/	/	Entre 10 et 100	Entre 1 et 10	/	/	Entre 5 et 50	Entre 50 et 100
Laboratoire	LACE	mg/kg	/	1310 1320	56,2	98,9	ε PCE + 13,7 TCE	29,5	/	/
							1,10 PCE + 10,3 TCE	11,2		
	TREDI	mg/kg	/	/	/	/	/	/	9,8	25

A la lecture de tous ces résultats, il semble que la représentativité des échantillons analysés doit être invoquée pour expliquer les écarts obtenus entre concentration de départ et résultats

analytiques. Parfois les résultats convergent parfaitement avec la quantité de polluant déversée dans la gamelle mais parfois de grandes variations apparaissent. Certaines s'expliquent parfaitement par la forte volatilité des produits et par leur forte dégradabilité. Pour d'autres (B(a)P et PCB), seule une hétérogénéité dans la répartition du produits semble expliquer les écarts mesurés.

Dans le cas de situation réelle de terres polluées, la comparaison entre les analyses de terrain et les analyses de laboratoire est beaucoup plus aléatoire : les kits de terrain donnent une information globale sur tous les composés de la famille ou du type de substance (volatile), alors que l'analyse laboratoire donne un résultat ciblé sur le ou les composés recherchés.

Ces résultats sont les suivants :

	Dräger PID	Multi	MiniRAE	HCT Ensys	Teneur mg.Kg <sup>-1</sup>	
Site hydrocarbure	0 ppmV		14,8 ppmV	> 1000 ppm	295	430

	Dräger PID	Multi	MiniRAE	HAP Ensys	Teneur mg.Kg <sup>-1</sup>
Site HAP	0 ppmV		60 ppmV	> 100 ppm	623 mg/Kg de naphthalène et 4,69 mg/Kg de benzo(a)pyrène

	Echantillon	PhotoVac	MiniRAE	Concentration trichloréthylène mg.Kg <sup>-1</sup>
Site COHV	Carotte 1	371 ppmV	54 ppmV	13,8
	Carotte 2	244 ppmV	0 ppmV	10,4
	Carotte 3	1850 ppmV	71 ppmV	18,4
	Carotte 4	>2000 ppmV	348 ppmV	11,8

	Dräger PID	Multi	MiniRAE	PCB Ensys	Teneur mg.Kg <sup>-1</sup>
Site PCB	0 ppmV		300 ppmV	Entre 50 et 100 ppm	22,0 mg.Kg <sup>-1</sup> de congénère 52 et 290 mg.Kg <sup>-1</sup> de congénère 153

#### 4. ANALYSES DES RESULTATS - COMMENTAIRES

La divergence des résultats des mesures entre des techniques dites de terrain et des mesures de laboratoire montre la difficulté mais aussi le manque de convergence d'une telle comparaison :

- Les buts et qualités des deux techniques sont très différents ;
- Les domaines d'incertitude sont eux aussi très différents ;
- Les fiabilités des deux types d'analyses sont totalement disproportionnées ce qui induit des limites dans les possibilités de comparaison.

Ces constats sont développés ci-dessous.

##### But et qualité des méthodes

Les kits de terrains et les analyses en laboratoire ne répondent pas au même objectif :

- Les kits terrains sont destinés à fournir une vision très rapide de la présence / absence de pollution et à donner une idée de l'ampleur de la pollution. Cette vision ne peut rester que très fruste car elle ne présente pas de caractère discriminant vis-à-vis de pollutions polymorphes.
- En revanche, la comparaison de proche en proche de mesures effectuées avec le même appareil ou le même kit permet une cartographie relative de bonne qualité qui peut ainsi permettre de guider l'échantillonnage ultérieur pour analyse en laboratoire et de limiter le nombre d'échantillon à analyser. Néanmoins il faut garder à l'esprit qu'une réponse similaire peut être obtenue avec des substances différentes (volatiles).
- In fine, les analyses laboratoire permettent une lecture fine des différents constituants réellement présents dans l'échantillon et d'interpréter ces résultats selon les méthodologies d'évaluation de risque ou de mise en œuvre de solutions de réhabilitation.

De toute manière, il faut souligner le fait qu'une mesure isolée avec un kit terrain est difficilement exploitable.

##### Domaines d'incertitude

Les kits terrains possèdent une forte incertitude qui n'est pas quantifiée par les fabricants et qui dépend d'un très grand nombre de facteurs tels que le spectre de la pollution (mono produit, hétéro familles, etc.), la nature des sols (sable propre ou argile par exemple), le kit ou l'appareil utilisé, l'ancienneté de l'appareil et des pièces de détection (lampe neuve ou plus ancienne par exemple).

Les analyses en laboratoire possèdent, en revanche, des incertitudes très bien maîtrisées même si elles sont rarement communiquées lors de la transmission des résultats. Ces incertitudes dépendent de la valeur de la concentration, les incertitudes étant plus élevées pour des concentrations proches de la limite de détection que pour des concentrations plus fortes.

Donc en laboratoire l'incertitude affecte la valeur de concentration obtenue alors que pour les kits terrains l'incertitude affecte la valeur du résultat mais aussi la détermination des composés à l'origine de cette valeur.

En conclusion, la comparaison des kits de terrain avec des mesures en laboratoire permet de mettre en avant les différences d'approche et de validité des résultats. Les kits terrains travaillent en effet au mieux par famille (voire par type de composés – les volatils par exemple) et non par substance spécifique comme en laboratoire.

Ces méthodes, leur mise en œuvre et la représentativité des résultats soulèvent et rappellent le problème de la prise de l'échantillon et de sa représentativité par rapport à l'ensemble de la problématique d'un site. En général, seuls quelques grammes sont analysés (quelle que soit la méthode) au sein d'un contexte naturaliste et environnemental complexe et par définition anisotrope. Les conditions de collecte et de conservation des échantillons influencent directement la préservation des polluants dans le milieu prélevé et donc directement la qualité de la valeur finale obtenue.

Les kits terrains sont très sensibles à plusieurs paramètres :

- Conditions climatiques
- Nature des terrains
- Age de la pollution
- Age du matériel et son état
- Gammes de concentrations retenues
- Etc.

En revanche, les méthodes de terrain s'avèrent particulièrement adaptées pour réaliser des cartographies sommaires de pollutions qui permettent alors de guider l'échantillonnage et de limiter le nombre d'analyses à réaliser en laboratoire.

**Ces deux approches répondent donc à des buts et à des qualités différentes qui permettent ainsi de les utiliser en complément l'une de l'autre et non, comme cela est parfois imaginé, en remplacement de l'une par l'autre. Des kits de terrain ne permettent pas de déterminer une pollution ni d'en préciser les caractéristiques. En revanche, ces méthodes légères permettent, par exemple, de préciser l'extension d'une pollution connue ou de gérer sur site des travaux d'excavation d'une lentille caractérisée par ailleurs.**

\*\*\*

## 1. CONTEXT OF THE STUDY

Design offices are frequently confronted with the problem of laboratory analysis times and the associated costs. Given this fact, the use of terrain analysis techniques may be seen as a solution enabling a result to be obtained rapidly. But how representative is such a result? And is it possible to link it with the analytical results in a laboratory (approved or not) often demanded by the administration.

## 2. PURPOSE AND PLAN OF THE STUDY

To attempt to answer these questions, we carried out a comparison of a few terrain analysis processes, chosen for their low cost, with laboratory analyses carried out according to precise standards. To identify the expected deviations more clearly, we worked in two stages: firstly on synthetic pollutions (deliberate pollution of “clean” earth in a protected and sealed enclosure) and then on real cases of soil pollution.

Such synthetic pollutions present the advantage of constituting simple cases with a single pollutant or a single family of pollutants present, at controlled and known concentrations. These choices of pollutants and initial concentrations are the result of choices by the experimenters and the monitoring committee in the face of what are judged to be common situations.

Four families presumed to account for most of the problems encountered were chosen:

- aromatic and aliphatic hydrocarbons (petrol and diesel);
- PAHs;
- chlorinated solvents;
- PCBs.

In the laboratory, the techniques used were a combination of chromatography and mass spectrometry for fuels and chlorinated solvents whereas the PCB analyses were carried out by gaseous phase chromatography (electron capture detector, ECD) and the PAH analyses were carried out by HPLC (high-performance liquid chromatography).

The terrain analyses use either volatile compound detectors (MultiPID, MiniRAE, Photovac) or a colorimetry technique for vapours (Dräger kit), or colorimetric kits (Petroflag) or Ensys immuno-assy kits.

The study therefore contains these various elements set out in accordance with the following plan:

1. Introduction
  - 1.1. Framework and purpose of project – presentation of report
  - 1.2. Sites and soils polluted in France
2. Bibliographical study
  - 2.1. Taking of samples
  - 2.2. Terrain analysis methods
  - 2.3. Standards and existing normative texts
  - 2.4. Summary
3. Comparison of terrain technique – laboratory measurements
  - 3.1. Selection of products
  - 3.2. Description of products
  - 3.3. Appended product sheets
  - 3.4. Equipment and method
  - 3.5. Synthetic pollutions in the laboratory
  - 3.6. On-site analyses
4. Results
  - 4.1. Analyses of synthetic pollutions
  - 4.2. On-site analyses
5. Assessment of the study
  - 5.1. Preliminary remarks
  - 5.2. Conclusions
6. General conclusions - forecasts

### **3. RESULTS OBTAINED**

The results obtained on synthetic pollution show that petrol, which is very volatile, is detected very well in the volatile compound measurements on opening of the pot whereas the later measurements no longer enable quantification of the residual levels, levels which are found only in laboratory analysis. This observation underlines the difficulty involved in taking a soil sample representative of petrol pollution while the on-site volatile compound measurements prove to be much more representative. As regards diesel, the volatile compound measurement results are hardly conclusive, which is understandable given the low volatility of this product. Correlatively, however, the colorimetric measurements are closer to reality.

As regards PAHs, the results are hardly conclusive whatever the “terrain” technique used. The original synthetic pollution concerns only a precise PAH whereas the terrain kits aim to highlight a family of compounds for which the behaviour (volatility and solubility) is widely variable from one compound to another.

In the chlorinated solvent family, tetrachloroethylene and trichloroethylene are very unstable products which evaporate easily and which furthermore rapidly break down into products which

are just as volatile. The measurements on synthetic pollutions testify to the difficulty involved in exactly characterising these pollutants in soils, a phenomenon well known to design offices. However, the volatile compound measurement enables an overall approach to the possible presence or absence of VHOCs, an approach which does not make it possible to distinguish each product separately or confirm the exclusive presence or not of this family.

For PCBs, the immuno-assay kit yields satisfactory results given that the required sensitivity thresholds are consistent with the levels actually present. For these compounds, the detection of volatile compounds is not sufficiently discriminating to transcribe correctly the original level variations but above all provides information in terms of presence/absence.

The details of the results obtained are as follows:

		Unit	THC		PAH		VHOC		PCB	
			SP95	SP95	B(a)p	Naphthalene	PCE	TCE	Arochlor	
Initial levels		mg/kg	1000	1000	100	100	10	10	10	50
Volatile compound measurements	Dräger Multi PID	ppmV	80	64	1.3	1750	/	/	1195	1520 1230
	MiniRAE	ppmV	101	92.8	9	1600	48	65	360	437 340
	PhotoVAC	ppmV	2000	180 – 200	/	/	164	110	/	/
Concentration measurements	Petroflag	Ppm	100	500 to 1000	/	/	/	/	/	/
	Ensys	ppm	/	/	Between 10 and 100	Between 1 and 10	/	/	Between 5 and 50	Between 50 and 100
Laboratory	LACE	mg/kg	/	1310 1320	56.2	98.9	ε PCE + 13.7 TCE  1.10 PCE + 10.3 TCE	29.5  11.2	/	/
	TREDI	mg/kg	/	/	/	/	/	/	9.8	25

On reading all these results, it seems that the representativeness of the samples analysed must be invoked to explain the differences obtained between the initial concentration and the analytical results. Sometimes the results converge perfectly with the quantity of pollutant poured into the pan but sometimes large variations appear. Some can be perfectly explained by the high volatility

of the products and their high degradability. For others (B(a)P and PCB), only heterogeneous distribution of the product seems to explain the differences measured.

In the case of a real polluted earth situation, the comparison between the terrain analyses and the laboratory analyses is much more random: the terrain kits give overall information on all the compounds of the family or of the type of substance (volatile), whereas the laboratory analysis gives a result targeted on the compound or compounds investigated.

The results are as follows:

	Dräger PID	Multi	MiniRAE	Ensys THC	Level in mg.Kg <sup>-1</sup>	
Hydrocarbon site	0 ppmV		14,8 ppmV	> 1000 ppm	295	430

	Dräger PID	Multi	MiniRAE	Ensys PAH	Level in mg.Kg <sup>-1</sup>
PAH site	0 ppmV		60 ppmV	> 100 ppm	623 mg/Kg of naphthalene and 4.69 mg/Kg of benzo(a)pyrene

	Sample	PhotoVac	MiniRAE	Trichloroethylene concentration in mg.Kg <sup>-1</sup>
VHOC site	Core 1	371 ppmV	54 ppmV	13.8
	Core 2	244 ppmV	0 ppmV	10.4
	Core 3	1850 ppmV	71 ppmV	18.4
	Core 4	>2000 ppmV	348 ppmV	11.8

	Dräger PID	Multi	MiniRAE	Ensys PCB	Level in mg.Kg <sup>-1</sup>
PCB site	0 ppmV		300 ppmV	Between 50 and 100 ppm	22.0 mg.Kg <sup>-1</sup> of congener 52 and 290 mg.Kg <sup>-1</sup> of congener 153

## 4. ANALYSES OF RESULTS - COMMENTS

The divergence of the measurement results between “terrain” techniques and laboratory measurements illustrates not only the difficulty but also the lack of convergence of such a comparison:

- The purposes and qualities of the two techniques are very different;
- The ranges of uncertainty are also very different;
- The reliabilities of the two types of analyses are totally disproportionate, which means that the possibilities of comparison are limited.

These observations are expanded on below.

### Purpose and quality of methods

Terrain kits and laboratory analyses do not have the same objective:

- Terrain kits are designed to give a very rapid indication of the presence or absence of pollution and to give an idea of the scale of the pollution. This indication inevitably remains very rudimentary as it has no ability to discriminate with regard to polymorphous pollutions.
- However, step-by-step comparison of measurements made with the same equipment or the same kit enables good-quality relative mapping which can be used to guide later sampling for analysis in the laboratory and limit the number of samples to be analysed. Nevertheless, it must be kept in mind that a similar response may be obtained with different (volatile compounds).
- In the end, laboratory analyses enable fine identification of the various constituents actually present in the sample and allow these results to be interpreted in accordance with the methodologies for risk assessment or implementation of rehabilitation solutions.

In any event, it should be underlined that an isolated measurement with a terrain kit is difficult to use.

### Ranges of uncertainty

Terrain kits have a high degree of uncertainty which is not quantified by the manufacturers and which depends on a very large number of factors such as the pollution spectrum (single product, different families, etc.), the nature of the soil (clean sand or clay, for example), the kit or equipment used, or the age of the equipment and the detection parts (new lamp or older lamp, for example).

Laboratory analyses, on the other hand, have very well controlled uncertainties, even if they are rarely indicated when the results are passed on. These uncertainties depend on the value of the concentration, the uncertainties being higher for concentrations close to the detection limit than for higher concentrations.

In the laboratory, therefore, the uncertainty affects the concentration value obtained whereas for terrain kits the uncertainty affects not only the value of the result but also the determination of the compounds at the origin of this value.

In conclusion, comparison of terrain kits with laboratory measurements highlights the differences in approach and in validity of the results. Terrain kits work at best for a family (or for a type of compound – volatile compounds, for example) and not for a specific substance as in the laboratory.

These methods, their implementation and the representativeness of the results raise once again the problem of the taking of the sample and its representativeness with respect to a site problem as a whole. In general, only a few grams are analysed (whatever the method) in a complex and by definition anisotropic natural and environmental context. The conditions under which the samples are collected and stored directly influence the preservation of the pollutants in the environment sampled and therefore directly influence the quality of the final value obtained.

Terrain kits are very sensitive to several parameters:

- Climatic conditions
- Nature of the terrain
- Age of the pollution
- Age of the equipment and its condition
- Chosen concentration ranges
- etc.

However, terrain methods prove to be particularly well suited to producing summary pollutions maps which can then be used to guide sampling and limit the number of analyses to be carried out in the laboratory.

**These two approaches therefore correspond to different purposes and qualities which allow them to be used as a complement for each other and not, as is sometimes imagined, as a replacement for each other. Terrain kits do not allow the determining of a pollution or the specifying of its characteristics. However, such light methods can be used, for example, to specify the extent of a known pollution or for on-site management of excavation work on a section of terrain which has already been characterised.**

\*\*\*