



(ID Modèle = 454913)

Ineris - 201081 - 2373869 - v1.0

03/05/2022

## **Guide pratique pour la préparation et l'analyse des végétaux consommés par l'Homme dans le contexte des sites et sols pollués**

## **PRÉAMBULE**

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu de ses missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

Nom de la Direction en charge du rapport : Direction Sites et Territoires

Rédaction : PERRONNET Karen - BADREDDINE RABIA

Vérification : VELLY NATHALIE; BIAUDET HUGUES; RAMEL MARTINE

Approbation : Document approuvé le 03/05/2022 par DUPLANTIER STEPHANE

## **Membres du groupe de travail**

**Pilotage (Ineris) :** Rabia BADDREDINE, Karen PERRONNET

### **Comité restreint :**

Pauline BALON, Brgm

Guillaume GAY, MTE

Philippe MARCHAND, LABERCA/ONIRIS

Franck MAROT, Ademe

Christian VINCQ, MTE (jusqu'en janvier 2021)

### **Comité élargi :**

Eric CAPODANNO, Phytocontrol

Ahmad EL-MASRI, Ineris

Valérie FAIVRE, Micropolluants Technologie

Sophie GOULITQUER, LABOCEA

Audrey GOUTAGNIEUX, WESSLING

Lionel LOPES-PEREIRA, INOVALYS

Bahia NOURI, CARSO

Arnaud PAPIN, Ineris

Claire PICHON, AGROLAB

Emmanuelle QUETIER, Laboratoire de Vendée

Patrice SOULE, INRAE

Anne-Françoise STOFFEL, Eurofins

## Table des matières

1.	CONTEXTE ET OBJECTIFS DU GROUPE DE TRAVAIL.....	9
2.	CONSTITUTION DU GROUPE DE TRAVAIL.....	11
2.1	Composition du groupe de travail.....	11
2.2	Périmètre des travaux.....	11
2.3	Méthodologie.....	12
2.4	Articulation du guide avec les autres documents.....	12
3.	DOCUMENTS DE REFERENCE.....	13
3.1	Guide technique d'échantillonnage.....	13
3.2	Guides techniques d'accréditation.....	13
3.3	Bases de données.....	13
3.4	Règlementation relative aux teneurs maximales.....	14
4.	ROLES ET RESPONSABILITES DU COMMANDITAIRE DES ANALYSES ET DU LABORATOIRE D'ANALYSES.....	15
4.1	Rôle et responsabilités techniques du préleveur et du commanditaire des analyses.....	15
4.2	Rôle et responsabilités techniques du laboratoire d'analyse.....	15
5.	DU PRELEVEMENT SUR LE TERRAIN A LA PREPARATION DES VEGETAUX PAR LE LABORATOIRE.....	17
5.1	Quantité de végétaux à prélever sur le terrain.....	17
5.2	Commande des analyses chimiques et transmission des consignes de préparation au laboratoire.....	18
5.3	Conditionnement des végétaux collectés sur le terrain.....	19
5.4	Transport des végétaux collectés sur le terrain.....	21
5.5	Réception, préparation et traitement des végétaux par le laboratoire d'analyse.....	21
5.6	Accusé de réception.....	27
5.7	Préparation des végétaux par le laboratoire d'analyses.....	27
5.7.1	Le lavage des végétaux.....	27
5.7.2	L'épluchage des végétaux.....	28
5.7.3	Quelle préparation en l'absence de consignes ?.....	28
6.	DES ANALYSES CHIMIQUES AUX RESULTATS ANALYTIQUES.....	29
6.1	Méthodologie de sélection des méthodes de digestion et d'extraction pour les composés inorganiques et organiques dans la matrice végétale.....	29
6.2	Digestion des composés inorganiques.....	29
6.2.1	Synthèse de l'enquête 2019 concernant les méthodes de digestion.....	29
6.2.2	Recommandation pour les méthodes de digestion.....	30
6.3	Extraction des composés organiques.....	31
6.3.1	Synthèse de l'enquête 2019 concernant les méthodes d'extraction.....	31
6.3.2	Recommandation du groupe du travail pour l'extraction.....	31
6.4	Techniques utilisées pour l'analyse des composés organiques et inorganiques dans la matrice végétale.....	32
6.5	Exigences de performances analytiques européennes.....	33
6.6	Les limites de quantification à atteindre pour la matrice végétale.....	34
6.6.1	Définition de la limite de quantification.....	34

6.6.2	Critères de sélection des limites de quantification pour la matrice végétale.....	34
6.6.3	Les limites de quantification retenues pour la matrice végétale.....	35
6.6.4	Difficultés de quantification rencontrées par les laboratoires.....	35
6.7	Assurance et contrôle qualité des résultats .....	37
6.7.1	Essais d'aptitude et essais inter-laboratoires .....	37
6.7.2	Assurance qualité et blancs d'analyse.....	38
7.	LE RAPPORT D'ANALYSES.....	39
7.8.	Expression des résultats – upper-bound/ lower-bound .....	40
7.9.	Incertitudes analytiques .....	40
8.	POINTS D'ATTENTION SUR L'ANALYSE DE CERTAINES FAMILLES CHIMIQUES ET SUR LEUR INTERPRETATION .....	43
8.1.	Acide cyanhydrique - HCN.....	43
8.2.	Hydrocarbures totaux – HCT.....	43
8.3.	Phtalates .....	44
9.	ANNEXES.....	45

#### Liste des figures

Figure 1 :	articulation du présent guide avec les autres documents de référence.....	12
Figure 2 :	préparation et traitement des échantillons de végétaux avant analyse en laboratoire, des composés organiques et/ou inorganiques .....	26

#### Liste des tableaux

Tableau 1 :	Liste des contenants pour le prélèvement des végétaux .....	20
Tableau 2 :	Exemples de préparation de végétaux selon la norme <b>NF EN 13804</b> .....	23
Tableau 3 :	Normes de dosage et de digestion des composés inorganiques appliquées par les laboratoires à la matrice végétale d'après l'enquête de l'Ineris en 2019 .....	30
Tableau 4 :	Normes de dosage et d'extraction des composés organiques appliquées par les laboratoires à la matrice végétale d'après l'enquête de l'Ineris en 2019 .....	31
Tableau 5 :	Critères de performances pour l'analyse de certains composés inorganiques et organiques .....	33
Tableau 6 :	Eléments devant figurer dans le rapport d'analyses remis par le laboratoire d'analyse ....	39
Tableau 7 :	Valeurs numériques en fonction des concentrations pour le calcul des incertitudes (règlement UE 836/2011).....	41

## Résumé

Les risques sanitaires pour l'Homme associés à la consommation de plantes potagères auto-produites et de plantes sauvages (cueillette) sont couramment évalués dans le contexte des sites et sols pollués (SSP), notamment dans le cadre de l'interprétation de l'état des milieux, des études de zone, de situations post-accidentelles et également dans le cadre de la surveillance des milieux environnementaux autour des installations classées pour la protection de l'environnement.

Contrairement aux matrices sols, eau, air et gaz de sol pour lesquelles des travaux d'harmonisation ont été menés ces dernières années, notamment pour fixer les limites de quantification à atteindre et proposer des méthodes de prétraitement et d'analyse, aucune harmonisation n'a été réalisée pour la matrice végétale. De plus, il n'existe pas de normes de prétraitement ni d'analyses pour cette matrice végétale.

Dans le cadre de ses missions d'appui aux pouvoirs publics, l'Ineris a piloté le groupe de travail national GT végétaux dont les objectifs sont de :

- mieux intégrer les contraintes analytiques pour harmoniser les pratiques de prélèvement sur le territoire national, en vue d'améliorer la qualité des diagnostics et des données d'entrée des études d'évaluation des risques sanitaires, en assurant une reproductibilité/traçabilité quel que soit le préleveur ou le laboratoire ;
- identifier et harmoniser les pratiques de lavage des végétaux et les modes de préparation pertinents dans le cadre du diagnostic et de l'évaluation des risques sanitaires ;
- harmoniser les pratiques en matière de traitement des échantillons (digestion des composés inorganiques et extraction de composés organique) et de méthodes d'analyses ;
- proposer des limites de quantification pour les composés organiques et inorganiques.

Une enquête réalisée par l'Ineris en 2019 auprès des laboratoires membres du GT a mis en évidence pour l'analyse des végétaux, le recours à des méthodes internes basées sur des normes existantes mais associées à d'autres matrices (sol, déchets, boues, eau...).

Le guide concerne les fruits et légumes cultivés ou à l'état sauvage et porte sur les composés chimiques traditionnellement analysés dans les prestations de service des sites et sols pollués (métaux, hydrocarbures aromatiques polycycliques, hydrocarbures totaux, dioxines/furanes, polychlorobiphényles...). Les pesticides sont exclus, leur analyse étant largement normalisée.

Le guide propose un formulaire de consignes de préparation à transmettre au laboratoire d'analyses, précisant les préparations à effectuer sur les fruits et légumes, celles-ci ayant fait l'objet d'une harmonisation et d'une codification. Les protocoles de lavage et d'épluchage sont également détaillés et codifiés.

En se basant sur le retour de l'enquête et sur les normes existantes, des méthodes sont proposées pour la digestion des composés inorganiques, l'extraction des composés organiques et leur analyse. En priorité, ce sont les méthodes associées aux normes pour les denrées alimentaires qui sont proposées quand elles existent, puis le choix des autres normes est réalisé en fonction des caractéristiques des méthodes. Les méthodes recommandées tiennent compte des évolutions des techniques analytiques.

Des limites de quantification pour la matrice végétale sont également proposées dans ce guide, en cohérence avec les travaux menés pour les matrices sol, eau, air et gaz de sol, dans le cadre des investigations déroulées en contexte SSP.

Il est prévu une mise à jour du guide dans 2 ans, notamment pour tenir compte des avancées technologiques en matière d'analyses et de l'évolution de la réglementation.

## Abstract

The human health risk related to self-produced and wild edible fruits and vegetables consumption is commonly assessed in the contaminated soils context particularly for the environmental state interpretation, “global area” studies, post-accident situations and also for sites monitoring around industrial sites classified for environmental protection.

For the soil, water, air and soil-gaz matrices, the harmonization of the pre-treatment and analyses methods, and of the quantification limits were recently performed. In contrast for the fruits and vegetables, there is no harmonization at the French national scale. Moreover, there are no standardized methods for the pre-treatment nor for edible vegetables analyses.

As support to the Ministry in charge with Environment, Ineris led the national working group “GT végétaux” whose objectives are to:

- Better integrate the analytical constraints to harmonize the sampling practice to improve the quality of diagnostic and of input data for the assessment human health studies and to ensure the sampling reproducibility and traceability.
- Identify and harmonize the washing practices and the preparation of the edible vegetables before the analyses.
- Harmonize the pre-treatment steps (digestion of metals and metalloids and extraction for organic compounds).
- Propose quantification limits for the inorganic and organic compounds.

A survey performed by Ineris in 2019 based on private and public laboratories responses highlighted the wide use of internal methods based on the standardized methods for other matrices as soil, waste and sludge.

The guide concerns self-produced and wild fruits and vegetables. It considers the chemical compounds analyzed traditionally for the contaminated soil expertise (metals, polycyclic aromatic hydrocarbons, total hydrocarbons, dioxins/furans, polychlorinated biphenyls, etc.). Pesticides are not in scope of this guide because their analysis technic was largely and previously standardized.

The guide proposes a preparation instructions form filled on field and destined to the analytical laboratory in order to specify the preparation methods to be applied to fruits and vegetables as well as the washing and peeling protocols before analyses.

Based on the survey results and the current existing standards, harmonized methods are proposed for: metals and metalloids digestion / organic compounds extraction / inorganic and organic analysis. The standards selection has first been based on the foodstuff methods then extended to methods linked to others solid matrices more or less closed to foodstuffs.

Limits of quantification (LOQ) were also proposed in this guide consistent with previous harmonization works done on other matrices (soil, water, air) for contaminated soil expertise.

This guide will be updated to take into account analytical progress and European thresholds.

## Pour citer ce document, utilisez le lien ci-après :

Institut national de l'environnement industriel et des risques, Guide pratique pour la préparation et l'analyse des végétaux consommés par l'Homme dans le contexte des sites et sols pollués, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 201081 - v1.0, 03/05/2022.

## Mots-clés :

Végétaux comestibles, composés inorganiques, composés organiques, préparation, digestion, extraction, méthodes analytiques, limites de quantification, contrôle qualité des résultats, incertitudes, comparaisons inter-laboratoires

## Glossaire

Abréviation acronyme	Définition
<b>Ademe</b>	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
<b>ASE</b>	Extraction accélérée par Solvant (Accelerated Solvent Extraction)
<b>BRGM</b>	Bureau de Recherche Géologique et Minière
<b>BTEX</b>	Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes
<b>CG-FID</b>	Chromatographie Gazeuse/Détection par Ionisation de Flamme
<b>CG-HRMS</b>	Chromatographie Gazeuse/Spectrométrie de Masse Haute Résolution
<b>CG-SM/SM</b>	Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse tandem
<b>CL-SM/SM</b>	Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem
<b>COFRAC</b>	COmité FRançais d'ACcréditation
<b>EPTIS</b>	European Proficiency Testing Information System
<b>FID</b>	Détecteur à ionisation de flamme
<b>GIP</b>	Groupement d'Intérêt Public
<b>HAP</b>	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
<b>HCT</b>	HydroCarbures Totaux
<b>HPLC</b>	Chromatographie Liquide Haute Performance
<b>ICP-AES</b>	Spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif
<b>ICP-MS</b>	Spectrométrie de Masse à Plasma induit par haute fréquence
<b>ICP- OES</b>	Spectrométrie d'émission optique avec plasma à couplage inductif
<b>IEM</b>	Interprétation de l'Etat des Milieux
<b>Ineris</b>	Institut National de l'Environnement industriel et des RISques
<b>LAB GTA</b>	Laboratoire Guide Technique d'Accréditation
<b>LD/LQ</b>	Limite de Détection/ Limite de Quantification
<b>MF/MS</b>	Matière Fraiche/ Matière Sèche
<b>MTE(S)/DGPR</b>	Ministère de la Transition Ecologique (Solidaire)/Direction Générale de la Prévention des Risques
<b>OMS</b>	Organisation Mondiale de la Santé
<b>PBDE</b>	PolyBromoDiphénylEthers
<b>PCB</b>	PolyChloroBiphényles
<b>PCB-DL</b>	PolyChloroBiphényles Dioxin-Like
<b>PCB-NDL</b>	PolyChloroBiphényles Non Dioxin Like
<b>PCDD/F</b>	PolyChloroDibenzo-para-Dioxines/Furanes
<b>SAAF</b>	Spectrométrie Absorption Atomique Flamme
<b>SAAGH</b>	Spectrométrie d'Absorption Atomique par Génération d'Hydrures
<b>SAAVP</b>	Spectrométrie d'Absorption Atomique à Vapeur Froide
<b>SEC</b>	Chromatographie d'Exclusion Stérique (Size Exclusion Chromatography)
<b>SPE</b>	Extraction en phase solide (Solid Phase Extraction)
<b>SSP</b>	Sites et Sols Pollués
<b>TEQ</b>	Quantité équivalente toxique (Toxic Equivalent)

# 1. CONTEXTE ET OBJECTIFS DU GROUPE DE TRAVAIL

Dans le contexte des sites et sols pollués, la caractérisation de la matrice végétale est mise en œuvre lors de diagnostics (prestation globale DIAG<sup>1</sup>) et dans le cadre de l'Interprétation de l'Etat des Milieux (prestation globale IEM<sup>2</sup>). Dans ce contexte, les prélèvements de végétaux relevant de la prestation élémentaire A250<sup>3</sup> sont définis dans la norme NF X31-620<sup>4</sup> en cours de révision visant à :

- conclure si la qualité des végétaux et des sols investigués est potentiellement dégradée ;
- vérifier la compatibilité entre la qualité des végétaux, auto-produits ou cueillis, et leur consommation, et s'assurer que cette dernière n'est pas de nature à engendrer des risques sanitaires préoccupants.



L'encadrement de la caractérisation de la matrice végétale par des textes normatifs et réglementaires ne concerne que quelques composés. Il en résulte une hétérogénéité des pratiques des laboratoires pour le prétraitement et l'analyse des composés inorganiques et organiques dans cette matrice. En vue de pallier cette hétérogénéité, le présent guide propose un encadrement à la caractérisation de la matrice végétale et notamment la préparation et l'analyse chimique des végétaux consommés par l'Homme dans le cadre des Sites et Sols Pollués (SSP).

Les concentrations en polluants chimiques sont en première approche comparées à celles obtenues en zones témoin et aux valeurs réglementaires existantes fixées pour les denrées alimentaires commercialisées sur le marché européen. En l'absence de valeurs, une évaluation quantitative des risques sanitaires est menée, sur la base d'un scénario d'exposition reposant sur la consommation de végétaux auto-produits. La préparation des végétaux constitue une étape primordiale tant les concentrations mesurées peuvent varier selon que les fruits et légumes ont fait l'objet ou non d'un lavage/épluchage.

Par ailleurs, dans les situations post-accidentelles liées à un accident technologique (incendie, déversement, dysfonctionnement grave), le prélèvement et la caractérisation chimique des végétaux peuvent servir à identifier un éventuel marquage environnemental et/ou à évaluer l'exposition des usagers (jardins privés, jardins familiaux, maraîchage...). Il en est de même pour les études IEM à l'échelle d'un territoire (les études de zone) et pour les plans de surveillance réglementaires mis en œuvre autour des installations classées pour la protection de l'environnement.

Contrairement aux matrices telles que l'eau, le sol et les gaz de sol qui disposent de normes pour le pré-traitement et l'analyse des échantillons, il n'existe pas pour les fruits et légumes de normes relatives à la préparation et aux analyses chimiques (excepté pour l'analyse des pesticides). Ainsi plusieurs normes développées pour les matrices solides comme les denrées alimentaires, le sol ou les boues ont été adaptées pour la matrice végétale par les laboratoires d'analyses, proposant ainsi des méthodes internes tant pour la préparation que pour l'analyse chimique. Pour harmoniser à l'échelle nationale les pratiques de préparation et d'analyse des fruits et légumes prélevés dans le contexte de sites et sols pollués et en situation post-accidentelle, un groupe de travail piloté par l'Ineris s'est réuni sur la période 2018-2021. Ses objectifs ont été de :

- collecter au moyen d'une enquête nationale les pratiques de préparation des végétaux (lavage, broyage, échantillonnage) auprès des laboratoires sollicités dans le domaine des Sites et Sols Pollués, mais aussi auprès des laboratoires départementaux relevant du Ministère de l'Agriculture ;

---

<sup>1</sup> Prestation DIAG (diagnostic) : Mise en œuvre d'un programme d'investigations et interprétation des résultats. Elle comporte en tant que de besoin les prestations de prélèvements, mesures, observations et/ou analyses des milieux jugés pertinents (A200 à A260) et l'interprétation des résultats des investigations (A270).

<sup>2</sup> Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués, MTES, note actualisée du 19 avril 2017, <http://ssp-infoterre.brgm.fr/methodologie-nationale-gestion-sites-sols-pollues>.

<sup>3</sup> Prestation A250 : Prélèvements, mesures, observations et/ou analyses sur les denrées alimentaires.

<sup>4</sup> Norme NF X31-620, Qualité du sol – prestations de services relatives aux sites et sols pollués (décembre 2018)

- mieux intégrer les contraintes analytiques pour harmoniser les pratiques de prélèvement sur le territoire national, en vue d'améliorer la qualité des diagnostics et des données d'entrée des études d'évaluation des risques sanitaires, en assurant une reproductibilité/traçabilité quel que soit le préleveur ou le laboratoire ;
- identifier et harmoniser les pratiques de lavage des végétaux et les modes de préparation pertinents dans le cadre du diagnostic et de l'évaluation des risques sanitaires tels que l'épluchage, le retrait des trognons, des feuilles extérieures ou des extrémités ;
- harmoniser les méthodes de prétraitement et d'extraction de la matrice végétale et en l'absence de méthodes d'analyse pour les végétaux, encadrer les méthodes utilisées pour l'analyse des composés inorganiques et organiques ;
- proposer des limites de quantification homogènes entre les laboratoires SSP en lien avec les valeurs réglementaires ou des calculs de risque sanitaire, pour les substances rencontrées en contextes sites et sols pollués.

Ces travaux s'inscrivent dans la continuité de ceux menés pour le compte du Bureau Sol et Sous-Sol (MTE/DGPR<sup>5</sup>) du ministère en charge de l'environnement par le GT Laboratoire, piloté par le BRGM et portant sur trois matrices, « sol<sup>6</sup> », « gaz du sol<sup>7</sup> » et « eau<sup>8</sup> ».

Le présent guide ne se substitue pas au guide existant ADEME/Ineris de 2014, relatif à l'échantillonnage des plantes potagères dans le cadre des diagnostics environnementaux. Il complète ce dernier notamment en aval des prélèvements jusqu'au volet analytique inclus, en renforçant les liens entre le commanditaire et le laboratoire chargé des analyses (au travers du formulaire de consignes de préparation).

Ces travaux viennent également préciser les éléments généraux décrits dans la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués de 2017, en termes de préparation et d'analyse des végétaux.

Le présent guide se décompose en plusieurs chapitres comprenant principalement des étapes :

- du prélèvement sur le terrain à la préparation des végétaux par le laboratoire ;
- des prétraitements aux analyses chimiques au laboratoire;
- de la détermination des limites de quantification aux résultats d'analyses. .

Le présent guide pratique s'adresse :

- d'une part, aux laboratoires d'analyse chargés d'analyser les végétaux consommés par l'Homme en contexte SSP, en vue d'appliquer les méthodes de préparation, de pré-traitement et d'analyses des échantillons proposées dans le présent guide ;
- d'autre part, aux préleveurs chargés de collecter sur le terrain des végétaux et aux organismes en charge d'interpréter les résultats d'analyse de végétaux dans le cadre des prestations SSP ;
- et enfin, aux donneurs d'ordre qui commandent des investigations environnementales et sont chargés de la mise en œuvre des mesures de gestion le cas échéant.



<sup>5</sup> MTE/DGPR : Ministère de la Transition Ecologique / Direction Générale de la Prévention des Risques

<sup>6</sup> Analyse des sols dans le domaine des sites et sols pollués – synthèse des réunions du Groupe de Travail sur les Laboratoires, BRGM/RP-64749-FR, mai 2015

<sup>7</sup> Analyse des gaz du sol, de l'air intérieur et extérieur en contexte sites et sols pollués – synthèse des réunions du Groupe de Travail des Laboratoires, BRGM/RP-65745-FR, mars 2016

<sup>8</sup> Analyse des eaux en contexte sites et sols pollués – synthèse des réunions du Groupe de Travail des Laboratoires, BRGM/RP-68202-FR, septembre 2018

## 2. CONSTITUTION DU GROUPE DE TRAVAIL

### 2.1 Composition du groupe de travail

Le groupe de travail a démarré au deuxième semestre 2018, dans un premier temps en Comité restreint, constitué par des représentants du MTE, de l'ADEME, du BRGM, du laboratoire LABERCA/ONIRIS et de l'Ineris. Deux réunions ont permis de consolider les constats et les lacunes, de définir le périmètre et les objectifs du groupe de travail.

Dans un second temps, les représentants des laboratoires d'analyses ayant accepté de participer à ces réflexions, ont été intégrés au groupe de travail en avril 2019, constituant ainsi le Comité élargi<sup>9</sup>,

Laboratoires d'analyses SSP	Laboratoires départementaux ou institutionnels
AGROLAB (21)	Ineris (60)
CARSO (69)	INOVALYS (44)
EUROFINS* (67)	LABOCEA (29)
PHYTOCONTROL (94)	LABO DROME (26)
MICROPOLLUANTS TECHNOLOGIE (57)	LABO VENDEE (85)
WESSLING (38)	USRAVE-INRA (33)

\* : intégration fin 2020

### 2.2 Périmètre des travaux

Le périmètre des travaux porte sur les **végétaux consommés directement par l'Homme**, à savoir ceux auto-produits et ceux issus de la cueillette : fruits et légumes, plantes aromatiques. Le périmètre s'étend aux productions maraîchères. Les champignons sont inclus dans le périmètre.



Sont ainsi exclus du périmètre du GT :

- les herbes de pâture, les céréales, les denrées destinées à l'alimentation animale ;
- les mousses terrestres.

Le périmètre porte sur les analyses chimiques de composés organiques et inorganiques, rencontrés en contextes sites et sols pollués et post-accidentels, en lien avec leur présence avérée ou suspectée dans les sols ou les retombées atmosphériques. Sont exclus du périmètre du GT : les analyses microbiologiques et radiologiques, ainsi que l'analyse des pesticides. Toutefois les recommandations existantes appliquées pour la préparation et l'analyse des pesticides dans les matrices végétales pourront être transposées au contexte SSP.

Les responsabilités du préleveur et du commanditaire des analyses, abordées dans le présent guide, ne sont pas exhaustives et portent en particulier sur la collecte et la commande des analyses chimiques des végétaux (voir chapitre 4).

<sup>9</sup> Les comptes-rendus de réunion sont en parallèle transmis à titre d'information à l'ARS IDF (Agence Régionale de Santé, Ile-de-France) et à la DGS/EA/EA3 (Direction Générale de la Santé, Bureau de l'Alimentation et de la Nutrition).

## 2.3 Méthodologie

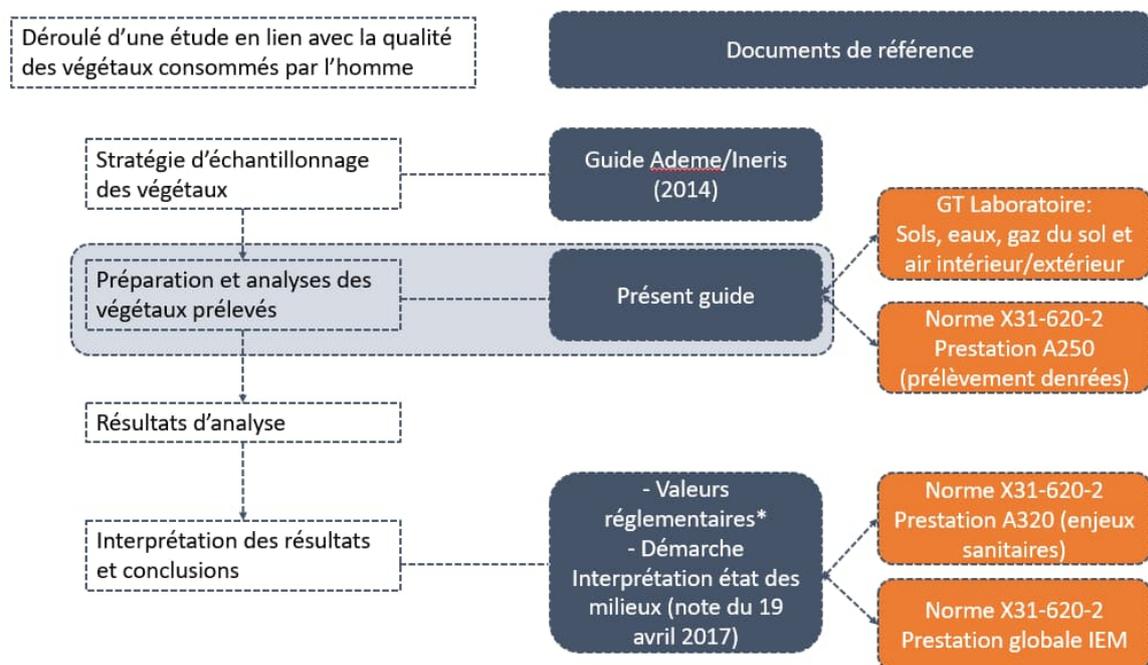
La méthodologie employée a consisté à recenser les pratiques des laboratoires d'analyses impliqués dans le domaine des SSP et des laboratoires départementaux, au moyen d'une enquête transmise à un panel élargi de laboratoires. Les questions portaient sur :

- la préparation des végétaux avant leur analyse : protocole de lavage/épluchage, type d'homogénéisation ;
- le pré-traitement, l'analyse et les limites de quantification utilisées.

Les réponses traitées par l'Ineris ont été présentées au groupe de travail en Comité élargi. De plus, un travail de recensement et analyse des normes existantes par rapport à la thématique a été mené afin de proposer des protocoles de préparation et des normes de pré-traitement et d'analyse de la matrice végétale. Des limites de quantification ont été également discutées en se basant d'une part sur le retour des différents laboratoires, membres du GT et d'autre part sur le calcul de risque réalisé par l'Ineris. Le contenu du présent guide dont la rédaction a été réalisée par l'Ineris, a fait l'objet d'une validation collective et consensuelle par les membres du GT.

## 2.4 Articulation du guide avec les autres documents

Le logigramme suivant précise l'articulation du présent guide avec les autres documents existants (Figure 1).



\*Ineris-20-200358 Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 30 juin 2020

Figure 1 : articulation du présent guide avec les autres documents de référence

### 3. DOCUMENTS DE REFERENCE

Le présent chapitre rappelle les documents de référence existants tels que les guides techniques (échantillonnage, accréditation), les bases de données et les règlements européens fixant les teneurs maximales à ne pas dépasser pour les denrées alimentaires commercialisées sur le marché européen.

#### 3.1 Guide technique d'échantillonnage

- **Guide ADEME-Ineris (2014)** d'échantillonnage des plantes potagères dans le cadre des diagnostics environnementaux. Cité dans la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués de 2017 au chapitre 2.4.6<sup>10</sup>, ce guide porte sur l'élaboration et la mise en œuvre de la stratégie d'échantillonnage et aborde succinctement les interactions entre préleveurs et laboratoires d'analyse. Il propose une méthode d'échantillonnage des végétaux potagers, pour les **études en lien avec l'évaluation de la qualité sanitaire de productions potagères**, consommées par l'homme et cultivées dans un environnement potentiellement pollué par une actuelle ou ancienne installation industrielle, en situation de pollution chronique ou accidentelle

#### 3.2 Guides techniques d'accréditation

Deux guides techniques s'appliquent aux laboratoires accrédités ou candidats à l'accréditation pour l'analyse des composés inorganiques (LAB GTA 45) et organiques (LAB GTA 26) dans les denrées alimentaires consommées par l'Homme :

- Guide Technique d'Accréditation - **LAB GTA 45** - Analyses d'éléments traces métalliques et minéraux et leurs espèces chimiques dans les denrées alimentaires destinées à l'homme ou aux animaux. Ce document concerne les éléments traces métalliques tels que l'arsenic, le plomb, le cadmium, le mercure... et les végétaux tels que les fruits et légumes ;
- Guide Technique d'Accréditation - **LAB GTA 26** - Analyses de résidus de pesticides et de contaminants organiques dans les denrées alimentaires destinées à l'homme ou aux animaux et les matrices biologiques d'origine animale. Ce document concerne l'analyse des résidus de pesticides et de contaminants néoformés et/ou organiques tels que les dioxines/furanes, les PCB, les PBDE, les HAP et les phtalates. Il s'applique aux végétaux tels que les fruits et légumes.

#### 3.3 Bases de données

Deux bases de données gérées par l'Ademe recueillent sous format Access les concentrations des composés inorganiques et organiques dans les végétaux potagers et dans les milieux de culture (généralement les sols cultivés), en renseignant les paramètres intervenant dans le transfert sol-plante des composés (pH, taux de matière organique...) et en précisant les sources de pollution (sol, air...) :

- **BAPPET (2014, version2)** : BAse de données sur les teneurs en Eléments Traces métalliques de Plantes Potagères (Ademe, Ineris) ;
- **BAPPOP (2015)** : BAse de données sur la contamination des Plantes Potagères par les molécules Organiques Polluantes (Ademe, Ineris).

---

<sup>10</sup> Les denrées alimentaires destinées à la consommation humaine

### 3.4 Règlementation relative aux teneurs maximales

Dans le cadre de la commercialisation sur le marché européen des denrées alimentaires consommées par l'Homme, des teneurs maximales ont été fixées dans les fruits et légumes pour certains composés, ainsi que des niveaux d'intervention pour les dioxines/furanes chlorés (PCDD/F) et les polychlorobiphényles (PCB) :

- **Règlement européen (CE) n°1881/2006** de la Commission du 19 décembre 2006 modifié par le règlement CE n°835/2011 du 19 août 2011 (**HAP**), les règlements CE 2015/1005 (**Pb**) et CE 2015/1006 (**As inorganique**) du 25 juin 2015, et le règlement CE n°488/2014 du 12 mai 2014 (**Cd**) portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires. Les teneurs maximales en HAP ne portent pas sur les fruits et légumes proprement dit mais sur les préparations destinées aux nourrissons. De même pour la teneur maximale en As, celle-ci porte uniquement sur le riz et produits dérivés. Pour le Pb et le Cd, les teneurs maximales sont variables selon la typologie des fruits et légumes et exprimées en mg/kg de poids frais ;
- **Règlement (UE) 1259/2011** du 2 décembre 2011 concernant les teneurs **maximales en dioxines, en PCB de type dioxine (PCB-DL) et en PCB autres que ceux de type dioxine (PCB-NDL)** des denrées alimentaires. Les teneurs maximales concernent les huiles et graisses végétales ainsi que les préparations destinées aux nourrissons et aux enfants ;
- **Recommandation de la commission du 3 décembre 2013** sur la réduction de la présence de dioxines/furanes et de PCB dans les aliments pour animaux et les denrées alimentaires. Pour les dioxines/furanes chlorés et les PCB-DL, des niveaux d'intervention ont été définis respectivement à 0,3 et à 0,1 pg/g TEQ OMS de poids frais pour les fruits et légumes. En cas de dépassement de ces niveaux d'intervention, les Etats membres en coopération avec les exploitants :
  - entreprennent des enquêtes pour localiser la source de contamination ;
  - prennent des mesures pour réduire ou éliminer la source de contamination.

En absence de valeurs réglementaires pour les végétaux auto-produits, ces teneurs spécifiques aux denrées alimentaires commercialisées sont classiquement retenues en première approche dans les études environnementales et sanitaires.

## 4. ROLES ET RESPONSABILITES DU COMMANDITAIRE DES ANALYSES ET DU LABORATOIRE D'ANALYSES

Les rôles et responsabilités des intervenants précisés dans le guide de l'ADEME/Ineris de 2014 et dans le référentiel du Cofrac GTA LAB 26 sont rappelés ici et complétés à la lumière de la norme NF X31-620<sup>11</sup> et du retour d'expérience.

Dans le présent guide, il a été fait le choix de distinguer le préleveur du commanditaire des analyses :

- le préleveur en tant qu'opérateur de terrain, chargé de collecter les végétaux dans les jardins potagers, les vergers ou les zones accessibles au public pour la cueillette, en particulier, puis de les envoyer au laboratoire ;
- le commanditaire des analyses peut être le responsable d'un site industriel ou d'une collectivité. Il est chargé de commander les analyses chimiques à réaliser sur les échantillons de végétaux envoyés au laboratoire et d'interpréter les résultats analytiques dans le cadre d'une étude environnementale et sanitaire. Le commanditaire peut être également le préleveur dans certaines structures.

Les échanges entre les différents intervenants (préleveur, commanditaire des analyses et laboratoire d'analyse) sont garants du bon déroulé de l'étude et sont à initier au plus tôt, en amont de la campagne d'échantillonnage.

Un dialogue préalable permet notamment d'échanger sur la finalité de l'étude (valeurs réglementaires, limites de quantification, méthodes analytiques, incertitudes), de définir les quantités de végétaux nécessaires, le flaconnage approprié et les modalités d'envoi/réception des échantillons.

### 4.1 Rôle et responsabilités techniques du préleveur et du commanditaire des analyses

Le préleveur assure le prélèvement conformément à la prestation A250 définie dans la norme NF X31-620-2 « prélèvements, mesures, observations et/ou analyses sur les denrées alimentaires y compris l'eau du robinet ».

La stratégie d'échantillonnage, le prélèvement sur le terrain et le conditionnement des végétaux relèvent de la responsabilité du préleveur (quelles que soient les structures concernées : collectivités, bureaux d'étude). Ainsi le préleveur est responsable de la quantité de biomasse végétale envoyée au laboratoire pour analyse, de l'état des végétaux récoltés. Il s'assure lors du transport que les végétaux soient séparés en utilisant un conditionnement approprié, en réduisant le délai entre la collecte et la réception des végétaux et en contrôlant les conditions de transport afin d'éviter toute dégradation des végétaux.

Les limites de quantification proposées par le laboratoire sont vérifiées à réception du devis d'analyse et leurs valeurs doivent être inférieures ou égales à celles recommandées dans le présent guide, ainsi qu'aux teneurs maximales pour les composés réglementés. Le préleveur fournit des consignes claires au laboratoire quant aux éventuelles préparations à effectuer sur les végétaux (lavage/épluchage). Pour cela, il remplit et transmet le formulaire relatif aux consignes de préparation (Annexe 1).

Le commanditaire des analyses informe le laboratoire d'analyse de la gamme de concentrations attendue, dans la mesure du possible, notamment lorsque de fortes valeurs sont pressenties, afin de ne pas contaminer les chaînes analytiques du laboratoire et d'anticiper la gamme d'étalonnage. Pour la sélection du laboratoire, les éléments à considérer sont listés en Annexe 9 du guide ADEME/Ineris de 2014.

### 4.2 Rôle et responsabilités techniques du laboratoire d'analyse

Le laboratoire d'analyse réceptionne les échantillons et réalise les analyses conformément aux instructions du demandeur en ce qui concerne les consignes de préparation (lavage, épluchage...). La prise en charge et l'analyse sont réalisées dans les 24h après réception. Dans le cas contraire, la conservation des échantillons devra être assurée selon les préconisations des normes utilisées pour réaliser l'analyse ultérieurement.

---

<sup>11</sup> Norme X31-620 : prestations de services relatives aux sites et sols pollués

Le laboratoire est responsable :

- des modalités de conservation des échantillons dès réception au laboratoire s'ils ne peuvent être analysés rapidement ;
- des techniques, méthodes et outils utilisés pour préparer, traiter et analyser les échantillons, en évitant toute perte de composés (par volatilisation, adsorption sur les parois des contenants) et toute contamination croisée ;
- de la traçabilité des échantillons dès leur réception ;
- du sous-échantillonnage, le cas échéant ;
- du contenu du rapport d'analyses (anomalies, résultats, méthodes employées, incertitudes, dates de réception, de traitement et d'analyses...).

## 5. DU PRELEVEMENT SUR LE TERRAIN A LA PREPARATION DES VEGETAUX PAR LE LABORATOIRE

Les étapes du prélèvement sur le terrain jusqu'à la préparation des végétaux par le laboratoire sont détaillées dans les paragraphes ci-après et précisent d'une part le rôle et responsabilité de chacun des acteurs (préleveur, commanditaire d'analyses, laboratoire), et d'autre part, les recommandations à suivre.

*A noter que la stratégie d'échantillonnage et de prélèvement n'est pas développée dans le présent guide, il convient de se reporter au guide ADEME/Ineris (2014).*

### 5.1 Quantité de végétaux à prélever sur le terrain

Le prélèvement, défini en fonction de la stratégie d'échantillonnage retenue, est de la responsabilité du préleveur. Il est souvent constaté par les laboratoires que les quantités qui leur sont envoyées, sont insuffisantes, avec des répercussions sur les limites de quantification revues de ce fait à la hausse ou une priorisation des familles chimiques à analyser.

C'est pourquoi, il est vivement recommandé au préleveur et au commanditaire des analyses de contacter préalablement le laboratoire d'analyse et d'échanger pour valider la quantité à envoyer, au regard du contexte, des objectifs de l'étude, des limites de quantification à atteindre, du programme analytique visé, de la nature des végétaux collectés et des pratiques internes du laboratoire (sous-traitance, échantillon de réserve...). En effet, le laboratoire peut vouloir disposer davantage de matière en cas de difficultés techniques, dans le cadre de dossiers à forts enjeux sanitaires, de demandes d'analyses ultérieures complémentaires ou de contre-analyses. Il est de la responsabilité du laboratoire de conserver les échantillons dans les conditions adaptées permettant des analyses différées, dès lors que la demande a été anticipée par le commanditaire des analyses. Les durées de conservation des échantillons frais sont précisées par le laboratoire.

**La quantité minimale recommandée de végétaux à prélever et à envoyer au laboratoire est de l'ordre de 500 g MF**, telle que préconisée par la norme NF EN ISO 6498<sup>12</sup> relative aux « Aliments des animaux : Lignes directrices pour la préparation des échantillons ».

Par expérience, cette quantité pourra être abaissée à 200 g MF en cas d'analyses uniquement de métaux, sous réserve que cette quantité soit jugée représentative.

#### Quelle représentativité ?

Il est de la responsabilité du préleveur de collecter la quantité de matière fraîche demandée par le laboratoire d'analyse, et de s'assurer de la représentativité du prélèvement. Toutefois les contraintes peuvent être fortes sur le terrain : jardin potager de petite taille, production faible, disparité de maturité entre les végétaux, variétés multiples (avec collecte de variétés identiques de tomates ou mélange de variétés, selon l'objectif de l'étude par exemple). Cette quantité minimale de biomasse à envoyer permet également de tenir compte des caractéristiques des végétaux telles que les teneurs en eau, en lipides par exemple.

#### Que faire si la quantité de végétaux sur le terrain est insuffisante ?

Même si les quantités collectées sont insuffisantes, il convient de ne pas regrouper des catégories de végétaux différentes (légumes-feuilles, -fruits, -racines, -tiges) ni de mélanger des végétaux d'une même catégorie (pomme de terre et topinambour pour la catégorie tubercule ; ou salade et chou pour la catégorie légume-feuille). En effet, il est nécessaire de connaître les niveaux de concentration pour chaque espèce, ce qui permet ensuite d'interpréter les résultats soit par comparaison à des valeurs

---

<sup>12</sup> NF EN ISO 6498 (2012) : Lignes directrices pour la préparation des échantillons, Aliments pour animaux

réglementaires (notamment pour le plomb et le cadmium), à des valeurs bibliographiques, à des échantillons de fruits et légumes témoins, ou via un calcul de risque sanitaire tenant compte du bol alimentaire.

Dans le cadre d'une évaluation des risques sanitaires, il est possible de mélanger, par exemple des tomates de variétés différentes, tout en s'assurant de la représentativité du prélèvement.

Une quantité de végétaux insuffisante, si l'analyse est maintenue, conduira à une augmentation de la limite de quantification par rapport à celle qui aurait été obtenue avec la quantité adéquate et/ou nécessitera une priorisation de la part du commanditaire des analyses pour sélectionner les familles chimiques à analyser en priorité par le laboratoire. Dans le premier cas (maintien des analyses), une réserve sera émise par le laboratoire et mentionnée sur le bordereau d'analyses.

#### Préparation des végétaux prélevés avant envoi au laboratoire :

Comme recommandé dans le guide ADEME-Ineris (2014), la préparation des végétaux sur le terrain est réduite autant que possible pour ne pas détériorer leur état. Le lavage à l'eau est proscrit. Il est recommandé au préleveur d'éliminer grossièrement les particules de terre adhérentes aux parties racinaires et d'enlever les parties abîmées ou souillées non appétantes pour le consommateur.

#### Pesée brute des échantillons sur le terrain :

La pesée des échantillons sur le terrain avant envoi au laboratoire n'est pas une pratique systématique, comme proposé dans le guide ADEME-Ineris de 2014. Elle est pratiquée dans le cas où le commanditaire des analyses souhaite suivre l'évolution du poids et particulièrement la perte en eau des végétaux lors du transport vers le laboratoire. Dans ce cas, le commanditaire signale au laboratoire qu'une pesée des végétaux est attendue à réception au laboratoire (commande à réaliser auprès du laboratoire et à signaler dans le formulaire des consignes de préparation).

## 5.2 Commande des analyses chimiques et transmission des consignes de préparation au laboratoire

Le commanditaire des analyses transmet au laboratoire d'analyse deux documents : la commande analytique et le formulaire des consignes de préparation.



→ **Le GT recommande l'utilisation du formulaire relatif aux consignes de préparation en vue de préciser au laboratoire d'analyse les protocoles de lavage/épluchage et les préparations codifiées souhaitées.**

**Le formulaire des consignes renseigné par le préleveur ou le commanditaire est transmis au laboratoire d'analyse**, en même temps que la commande des analyses, à raison d'un formulaire par glacière, accompagné d'un envoi par messagerie électronique.

Les protocoles en matière de lavage et d'épluchage sont détaillés aux chapitres 5.7.1 et 5.7.2.

Selon la norme **NF EN 13804**<sup>13</sup>, les échantillons alimentaires sont traités de la même manière qu'avant leur consommation (lavés, pelés, retrait des parties non comestibles). Pour la préparation de la prise d'essai, il convient qu'une quantité suffisante et représentative (homogène) soit préparée à partir de la partie comestible de l'échantillon de laboratoire (Chapitre 5.5).

La commande analytique précise la nature des échantillons et les substances à analyser ; elle est réalisée en ligne ou via l'envoi d'un bordereau de commande par voie électronique, dont une version papier est glissée dans la glacière d'envoi des végétaux.

---

<sup>13</sup> Produits alimentaires - Détermination des éléments et de leurs espèces chimiques - Considérations générales et exigences spécifiques

En complément de la commande des analyses chimiques, le commanditaire ou préleveur s'il est différent du commanditaire doit transmettre au laboratoire les consignes de préparation des végétaux détaillée dans le formulaire de l'Annexe 1 à savoir : lavage, épluchage, autre préparation telle que l'élimination des extrémités pour les courgettes, ou pour les haricots par exemple...et ceci, afin d'assurer une homogénéisation de la préparation des végétaux auprès des laboratoires à l'échelle nationale. Les éléments suivants sont précisés au niveau du formulaire relatif aux consignes de préparation :

- Les **protocoles de lavage et d'épluchage nouvellement codifiés** (voir chapitres 5.7.1 et 5.7.2) sont recommandés et à cocher sur le formulaire relatif aux consignes de préparation (Annexe 1). En cas de modification souhaitée des protocoles, le préleveur doit le signifier en cochant « modification » dans l'intitulé et renseigner le protocole à appliquer ;
- **8 préparations standards « codifiées » P1 à P8** sont proposées au préleveur dans le formulaire détaillant les consignes de préparation (Annexe 1). Y sont également précisées les préparations réalisées par le préleveur sur le terrain ainsi que les étapes de lavage/épluchage.
- Il appartient au préleveur de préciser si la totalité de l'échantillon envoyé est à préparer (pratique recommandée). Dans le cas contraire, le laboratoire procédant à une préparation partielle de l'échantillon après prélèvement ponctuel aléatoire, doit le préciser dans le bordereau d'analyse (voir paragraphe 5.5).
- Il convient de préciser si le niveau de contamination attendue est faible ou élevé, et ce afin de ne pas contaminer les appareils analytiques.

Le commanditaire des analyses s'assure auprès du laboratoire au cours des premiers échanges, au moment de l'élaboration du devis par exemple, que les protocoles codifiés de lavage et d'épluchage du présent guide sont respectés et correspondent à ses besoins.

### 5.3 Conditionnement des végétaux collectés sur le terrain

Cette étape relève de la responsabilité du préleveur. Elle peut cependant être partagée avec celle du laboratoire dès lors que ce dernier fournit les contenants pour le conditionnement et le transport.

Le choix des contenants dépend des familles chimiques à analyser, sa nature ne devant pas interférer avec les substances à analyser (phénomène d'adsorption, de relargage...). Pour l'analyse des composés organiques, il convient de choisir des barquettes en aluminium ou des bocaux en verre, pouvant être calcinés au préalable. Cependant, des contenants en plastique sont tolérés pour certains composés organiques, excepté pour les PCB et les phtalates (barquette aluminium ou verre exclusivement).

Les contenants en aluminium sont proscrits dans le cadre d'analyses de composés inorganiques.

Les contenants, soit préconisés soit fournis par les laboratoires, sont listés dans le Tableau 1, en distinguant ceux recommandés pour l'analyse des composés inorganiques ou des composés organiques. Le choix du contenant dépend des familles chimiques analysées mais aussi de la sensibilité à l'écrasement des végétaux. Les propriétés des contenants telles que la résistance à la calcination, l'adaptation à la taille de l'échantillon, l'encombrement et la transparence sont également précisées.

Tableau 1 : Liste des contenants pour le prélèvement des végétaux

		Barquette en aluminium	Feuille d'aluminium	Bocal en verre	Flacon en plastique	Enveloppe en papier	Sachet plastique alimentaire
Analyses	organiques	✓	✓	✓			✓ *
	inorganiques			✓	✓	✓	✓

Fruits et légumes	• sans caractéristiques spécifiques citées ci-après	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	• <u>encombrant</u> (poireau entier, courge...)					✓	✓
	• <u>humides en surface</u> ou <u>juteux</u> (tomate, salade..)	✓		✓	✓	X	✓
	• <u>sensibles à l'écrasement</u> (baies, figes...)		X	✓	✓	X	X

✓ : recommandé

X : proscri

\* excepté pour les PCB et les phtalates

Propriété des contenants	Calcination > 400 °C	Approvisionnement hors laboratoire	Absorption de l'humidité émise par les végétaux	Variabilité de la taille	Transparent	Usage unique	Encombrement spatial
Barquette en aluminium	•	•	○	•	• / ○	•	○
Feuille d'aluminium	•	•	○	•	○	•	○
Flacon en plastique	○	• / ○	○	• / ○	• / ○	•	•
Enveloppe en papier	○	•	•	•	○	•	○
Sachet plastique alimentaire	○	•	○	•	•	•	○
Bocal en verre	• / ○	•	○	• / ○	• / ○	•	•

Contenant possédant cette propriété:      • Oui      ○ Non

Quelle que soit l'analyse, il est indispensable de disposer d'un contenant hermétique, afin d'éviter les contaminations entre échantillons ou avec le colis lors de l'envoi. Pour les composés volatils, le contenant doit être étanche et opaque (voir focus à la fin du chapitre 5.5).

Il est aussi possible de protéger les végétaux de la lumière susceptible d'altérer certains composés organiques en recouvrant de feuilles d'aluminium les contenants transparents.

## 5.4 Transport des végétaux collectés sur le terrain



**Le GT recommande de maintenir une température adéquate, si possible inférieure à 10°C** dans les **glacières/boîtes isothermes** utilisées pour le transport des végétaux jusqu'au laboratoire d'analyses. Des pains de glace préalablement réfrigérés y sont disposés, pour éviter le dessèchement et l'altération des végétaux.

Aucune plage de température n'est requise pendant le transport et à réception au laboratoire. Toutefois dans certaines régions ou en cas de conditions estivales extrêmes, le recours à un transporteur réfrigéré ou à une location d'un camion réfrigéré est recommandé, notamment pour des campagnes de terrain durant plusieurs jours.

Les végétaux collectés peuvent être aussi stockés dans un réfrigérateur avant leur conditionnement pour envoi au laboratoire 24h à 48h après leur prélèvement. C'est le cas lors de campagnes d'investigation conséquentes avec envoi groupé des échantillons.

L'envoi des échantillons au laboratoire est assuré au plus tôt après les prélèvements (envois quotidiens si absence de stockage temporaire au réfrigérateur), en évitant les fins de semaine si aucune réception n'est possible le samedi par le laboratoire d'analyses. Les prélèvements seront dans ce cas également à éviter.

Il convient d'être vigilant à l'entassement des végétaux dans la glacière et aux dégradations pouvant être occasionnées aux végétaux sensibles au contact avec les pains de glace (cas des salades).

Il est déconseillé au préleveur de congeler les échantillons avant envoi au laboratoire pour éviter la succession de phases de congélation/décongélation responsable soit d'un gain d'eau (congélation de l'eau contenue dans l'air ambiant), soit d'une perte d'eau intrinsèque des végétaux (suite à l'éclatement des cellules). La congélation est seulement mise en œuvre si cette phase est maintenue jusqu'à réception par le laboratoire (utilisation possible de carboglace, par exemple permettant de maintenir la congélation des denrées alimentaires pendant le transport). Toutefois, le transport de carboglace est réglementé, en tant que matières dangereuses. L'expéditeur est responsable de son envoi et respecte la réglementation et l'étiquetage en vigueur. Le transporteur doit également être habilité.

## 5.5 Réception, préparation et traitement des végétaux par le laboratoire d'analyse

**Le GT recommande aux laboratoires d'analyse de respecter les étapes illustrées dans le synoptique (Figure 2) relatif aux étapes de réception, préparation et traitement des végétaux.**

A l'issue de ces étapes, l'objectif du laboratoire est d'obtenir une prise d'essai représentative, prête à être analysée.

La terminologie employée se réfère à la norme NF EN ISO 6498<sup>14</sup> et au guide de l'ADEME-Ineris<sup>15</sup>.

Les chiffres entre crochets [x] se rapportent au circuit de préparation/ traitement illustré sur la **Figure 2**.

<sup>14</sup> NF EN ISO 6498 (2012) Lignes directrices pour la préparation des échantillons, Aliments pour animaux, Norme Européenne Française.

<sup>15</sup> Guide d'échantillonnage des plantes potagères dans le cadre des diagnostics environnementaux (2014).

## **RECEPTION DES ECHANTILLONS DE VEGETAUX**

### **Vérification à réception**

A réception, le laboratoire d'analyses vérifie l'état des végétaux et informe le client en cas d'anomalie telle qu'une dégradation (flétrissement ou pourrissement). Si malgré l'anomalie, le commanditaire souhaite la réalisation de l'analyse, celle-ci sera signalée sur le bordereau d'analyse, accompagnée éventuellement d'une photographie.

En l'absence de dégradation, aucune information n'est exigée sur le bordereau d'analyse ; par défaut, l'état du végétal est jugé « correct/acceptable ».

### **Pesée à réception**

Une pesée de l'échantillon peut être réalisée par le laboratoire à réception, avant toute étape de préparation telle que le lavage, par exemple. Elle permet de s'assurer que la quantité envoyée est suffisante pour l'ensemble des analyses chimiques demandées. Le préleveur peut exiger la pesée au travers du formulaire de consignes de préparation. Si la quantité est jugée insuffisante par le laboratoire, le client est informé et la réserve est signifiée sur le bordereau d'analyse, dès lors que le programme analytique initial est maintenu.

La pesée à réception permet également au commanditaire d'effectuer un contrôle de la perte en eau éventuelle pendant la phase de transport, dès lors que ce dernier réalise une pesée sur le terrain. La demande est spécifiquement renseignée sur le formulaire de consignes de préparation (Figure 2)). Le poids de l'échantillon est alors renseigné dans le rapport d'analyse.

## **PREPARATION DE LA TOTALITE DE L'ECHANTILLON**

### **Représentativité de l'échantillon**

Il est recommandé au laboratoire de procéder à la préparation de la totalité de l'échantillon reçu tel qu'il sera consommé, à savoir à titre d'illustration :

- Préparation et traitement des 4 carottes envoyées (et non d'une seule carotte, choisie arbitrairement parmi les 4) ;
- Préparation et traitement de l'ensemble des fraises envoyées, qui seront équeutées selon le code P2 (voir formulaire de consignes de préparation en Annexe 1).

Dans le cas contraire, c'est-à-dire quand le laboratoire est amené à effectuer un sous-échantillonnage en raison d'un surplus de matière, cette information est consignée dans le rapport d'analyse. Cette étape de sous-échantillonnage est de la responsabilité du laboratoire.

Dans le cas d'une quantité de végétaux insuffisante, il peut être attendu une élévation des limites de quantification, qui peut être préjudiciable à l'interprétation des résultats (voir paragraphe 6.6).

### **Mise en réserve d'une partie de l'échantillon envoyé**

A réception, certains laboratoires procèdent à la mise en réserve d'une partie de l'échantillon afin de disposer ultérieurement de biomasse, en cas d'avaries techniques ou d'analyses complémentaires ultérieures. Cette réserve est réalisée par certains laboratoires sur échantillon brut, non homogénéisé. Cette pratique peut constituer un biais si le sous-échantillonnage n'est pas représentatif. Il est conseillé, en conséquence, de procéder à mise en réserve sur un échantillon préalablement homogénéisé.

### **Lavage, épluchage et autres préparations**

L'échantillon réceptionné au laboratoire est, autant que possible, préparé [1] dans la journée selon les consignes transmises par le préleveur ou le commanditaire (voir formulaire de consignes de préparation Annexe 1). Les protocoles codifiés pour le lavage et l'épluchage sont respectivement détaillés aux chapitres 5.7.1 et 5.7.2.

Quelques recommandations de la norme **NF EN 13804**<sup>16</sup> concernant la préparation des échantillons végétaux sont présentées dans le Tableau 2.

---

<sup>16</sup> Produits alimentaires - Détermination des éléments et de leurs espèces chimiques - Considérations générales et exigences spécifiques

Tableau 2 : Exemples de préparation de végétaux selon la norme **NF EN 13804**

Végétaux	Mode de préparation
Pommes de terre	Enlever les germes et rincer avec de l'eau pour retirer la terre, Peler et laver à l'eau
Légumes feuilles	Enlever les parties sales, sèches, pourries et en décomposition, ainsi que les tiges ou laver, si possible
Légumes racines	Enlever les extrémités, les parties sales, pourries et en décomposition et rincer avec de l'eau. Les échantillons dont la peau n'est pas destinée à la consommation (par exemple les betteraves rouges) doivent être grattés ou pelés avant d'être rincés.
Champignons	Enlever les parties pourries et sales, Enlever la peau du chapeau si approprié et rincer à l'eau si nécessaire
Fruits et légumes à fruit	Enlever les tiges, les sépales, les pétales, les parties sales ou pourries, Rincer l'échantillon et enlever les pépins si nécessaire. Il convient de ne pas rincer les fruits qui ne sont pas destinés à être consommés avec leur peau mais de les peler et d'en retirer les pépins (par exemple la citrouille, le melon)

Il convient en effet selon la norme **NF EN 13804** de retirer soigneusement toute contamination de surface, comme la terre et d'éliminer physiquement l'excès d'eau, par exemple par agitation, à l'aide d'un tamis ou d'une passoire (par exemple pour les légumes feuilles).

#### Conservation et stabilisation de l'échantillon au laboratoire

Selon la norme **NF EN 13804**, les échantillons de végétaux reçus et les échantillons d'essai doivent être stockés de manière à ce que leur composition et leur masse ne changent pas suite, par exemple, à un séchage, une perte par évaporation ou une altération. Il convient de préparer l'échantillon d'essai aussi rapidement que possible après l'arrivée des végétaux au laboratoire. En cas d'impossibilité technique de préparation immédiate de l'échantillon, une conservation par réfrigération à 5°C [2] pour les composés inorganiques ou par congélation<sup>17</sup> à -18°C [3] pour les composés organiques permet de différer la préparation initiale de l'échantillon en limitant la dégradation du végétal entre les étapes de préparation et l'analyse.

Le type de conservation, retenu par le laboratoire, dépend notamment de la teneur en eau du végétal et des délais avant l'analyse. En cas de congélation [3], les étapes de préparation telles que lavage/épluchage sont réalisées en amont.

Pour l'analyse des composés volatils, la congélation des échantillons est recommandée en vue d'un broyage cryogénique [8] ou équivalent.

Le verre peut constituer un matériau de stockage approprié. Des sacs en plastique ou des récipients en plastique fermés avec un bouchon à vis peuvent également être utilisés selon la nature des composés. Les produits secs peuvent être conservés à température ambiante.

Selon la norme **ISO 6498**, il convient de veiller à ce que les contaminants à doser ne soient pas absorbés sur la vaisselle utilisée. Pour les HAP et les dioxines en particulier, les matériaux plastiques doivent être évités et les récipients utilisés doivent être préalablement rincés avec un solvant ou passés au four à une température supérieure à 400°C. Cette recommandation s'applique également à d'autres composés organiques tels que les phtalates.

<sup>17</sup> La stabilisation par congélation est plus délicate car les textures des végétaux peuvent être fortement modifiées (forme liquide) sauf si les végétaux ont été lyophilisés en amont.

## **TRAITEMENT DE LA TOTALITE DE L'ECHANTILLON**

Après la préparation des végétaux selon les consignes transmises par le préleveur, le séchage est appliqué à l'échantillon [4], suivi de l'homogénéisation [7]. Pour certains laboratoires et selon la nature des végétaux (capacité à être réduit en bouillie), l'étape d'homogénéisation précède celle du séchage.

Le séchage est proscrit lorsque des composés volatils sont recherchés. Après la préparation et la pesée [5], l'échantillon est rapidement et grossièrement découpé pour limiter toute perte par volatilisation tout en assurant une prise d'essai représentative pour l'analyse proprement dite (Figure 2).

### **Séchage de l'échantillon**

Selon la norme **NF EN 13804**, les liquides peuvent être enlevés par déshydratation (évaporation de l'humidité et de l'alcool) ou par lyophilisation (sublimation de l'eau). Des précautions doivent être prises pour éviter les pertes d'analytes ou les modifications des espèces. Les produits congelés peuvent être lyophilisés.

Le séchage est une étape visant ici à réduire le poids de l'échantillon et à stabiliser le matériel végétal. Il est réalisé par étuvage<sup>18</sup> ou par lyophilisation<sup>19</sup>. Classiquement, une température maximale de 40°C est assurée pendant 48h dès lors que des composés inorganiques volatils comme le mercure sont analysés. Un séchage à 103°C peut être réalisé pour les composés inorganiques non volatils.

Le laboratoire exprime ses résultats en matière fraîche en vue d'une comparaison avec des seuils réglementaires exprimés également en matière fraîche (pour les substances réglementées). Dans le cas d'une demande de l'expression des résultats en matière sèche, celle-ci est déterminée à 103 ± 5°C.

Une étape de congélation peut être nécessaire pour stabiliser les composés organiques volatils [3]. Dans ce cas, le séchage n'est pas mis en œuvre et la pesée est réalisée avant et après la stabilisation par congélation, suivie par l'étape d'homogénéisation généralement cryogénique [8] ou équivalente.

Certains laboratoires proposent de travailler uniquement sur l'échantillon frais [5], sans étape de séchage. L'échantillon subit une homogénéisation afin d'obtenir une bouillie [7]. Cela s'applique à l'analyse de tous les composés chimiques et en particulier à celle des composés volatils.

Des adaptations de protocoles sont à prévoir pour certains végétaux juteux. Ainsi, la durée d'étuvage pourra être allongée pour des végétaux juteux comme la tomate, qu'il convient au préalable de couper en morceaux pour faciliter la déshydratation.

### **Homogénéisation de l'échantillon**

Selon la norme **NF EN 13804**, l'échantillon a besoin d'être homogénéisé pour obtenir une prise d'essai homogène. La contamination et la perte incontrôlée de liquide, par exemple lors des opérations telles que le broyage et la découpe, doivent être évitées autant que possible. Selon le **LAB GTA 28**, quand le broyage d'un échantillon à température ambiante a une influence significative sur la dégradation de certaines molécules, il est recommandé d'homogénéiser l'échantillon à basse température.

L'homogénéisation correspond à la fragmentation de l'échantillon en vue d'obtenir une texture et consistance homogène [7]. Elle s'obtient soit à l'issue d'un broyage (réduction mécanique de la taille – classiquement obtenu par un broyeur à couteau, complété par un broyage au mortier si nécessaire, soit à l'issue d'un hachage (découpe mécanique en morceaux). Selon la teneur en eau des végétaux, l'homogénéisation peut conduire à l'obtention d'une bouillie plus ou moins épaisse. Ces deux techniques permettent de réduire la quantité de végétal à traiter en uniformisant l'ensemble de l'échantillon et en permettant une prise d'essai représentative [7].

Des adaptations de protocoles sont à prévoir pour les oléagineux qui ne sont pas broyés mais uniquement concassés en raison de leur teneur en matière grasse.

---

<sup>18</sup> Séchage thermique des échantillons – généralement température de 40°C pouvant atteindre 103±5°C selon les laboratoires et les composés à analyser

<sup>19</sup> Extraction de l'eau contenue dans le support par interaction des techniques du vide et du froid (Encyclopedia Universalis)

Pour certains végétaux, un tamisage à 250 µm peut être mis en œuvre après le broyage. Cette étape est nécessaire lorsque des parties de nature différente sont broyées (feuille versus pédoncule/tige) et le broyage se poursuit sur les résidus de broyage jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.

Lorsque des composés organiques volatils sont recherchés, une homogénéisation de l'échantillon est possible dès lors que l'échantillon est congelé. Quelques laboratoires proposent de procéder à un broyage cryogénique à partir de l'échantillon congelé [3, 6 puis 8] ; cette méthode permet de limiter considérablement les pertes par volatilisation mais reste coûteuse et réservée à des cas spécifiques. La capacité du broyeur cryogénique est généralement réduite.

Les laboratoires proposent de conserver les échantillons broyés et stabilisés (séchés, lyophilisés ou congelés) selon une durée standard de quelques semaines (à confirmer avec le laboratoire). Au-delà, pour certaines études, il convient de spécifier la durée souhaitée.

#### **Focus sur l'analyse des composés volatils dans les végétaux :**

##### **Le GT recommande au laboratoire de :**

- prendre en charge rapidement les échantillons en mettant en œuvre des modalités de préparation déstructurant modérément l'échantillon (hachage manuel de l'échantillons à l'aide d'un couteau en céramique, par exemple) ;
- prendre les précautions pour limiter autant que possible la volatilisation des composés recherchés ;
- traiter et homogénéiser la totalité de l'échantillon reçu.

#### **ANALYSE DE LA PRISE D'ESSAI**

Selon la norme **ISO 6498**<sup>20</sup>, pour l'obtention d'un échantillon, pour essai, homogène (d'une masse minimale de 100 g de constitution et de composition identiques et exempt de contamination), l'échantillon arrivant au laboratoire aura une masse minimale de 500 g. Selon le **LAB GTA 45**, la totalité de l'échantillon reçu par le laboratoire est utilisé pour la préparation de l'échantillon (Figure 2).

---

<sup>20</sup> Aliments des animaux — Lignes directrices pour la préparation des échantillons

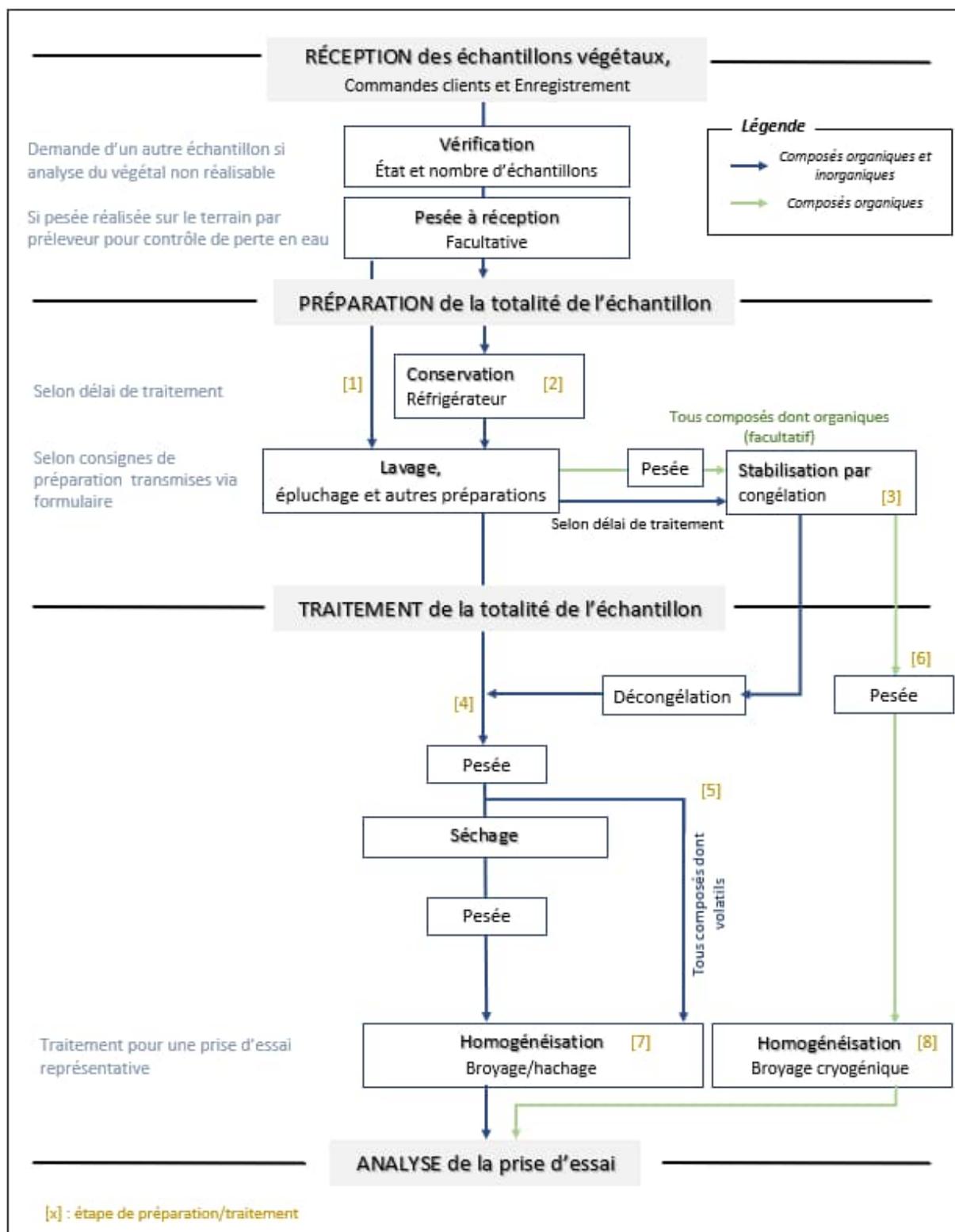


Figure 2 : préparation et traitement des échantillons de végétaux avant analyse en laboratoire, des composés organiques et/ou inorganiques

## 5.6 Accusé de réception

L'accusé de réception est un document émis par le laboratoire d'analyse à réception des échantillons et destiné au commanditaire. Il récapitule les identifiants des échantillons reçus et le programme analytique associé et clôture ainsi l'enregistrement des échantillons par le laboratoire.

Il permet aussi de signaler au commanditaire des analyses :

- les éventuelles observations liées à :
  - une durée excessive entre la date de prélèvement et la réception au laboratoire, en particulier si une perte des composés volatils est suspectée ;
  - l'état des végétaux (et notamment leur éventuel flétrissement) ;
  - la nature des contenants non adéquate ;
- les échantillons manquants.

## 5.7 Préparation des végétaux par le laboratoire d'analyses

Le présent guide préconise des pratiques et protocoles qu'il convient de respecter pour le lavage et l'épluchage des fruits et légumes prélevés en vue de réaliser une évaluation des risques sanitaires. Le respect de ces protocoles relève de la responsabilité du laboratoire d'analyses.

### 5.7.1 Le lavage des végétaux

Le lavage influe fortement sur les concentrations mesurées dans les végétaux du fait de l'élimination des particules de sol et des dépôts atmosphériques potentiellement contaminés. Il est effectué **à la demande explicite du préleveur**, comme indiqué dans le formulaire relatif aux consignes de préparation (Annexe 1).

Le GT recommande d'appliquer le **protocole de lavage** suivant :



1. **lavage à l'eau déminéralisée, sous filet d'eau**, en vue d'éliminer toute particule de sols ou de dépôts ;
2. **aucun emploi de produits lessiviels** ;
3. **durée recommandée : 1 min.** La durée peut être augmentée si les végétaux sont fortement souillés. De même, l'effeuillage est nécessaire pour faciliter le lavage, notamment pour les légumes-feuilles comme les salades.

Concernant les fruits à coques et autres (noix, noisettes, amandes, châtaignes ...), ils sont décortiqués avant l'étape d'homogénéisation (sans lavage, ni épluchage).

Des dérogations sur le protocole de lavage peuvent être prises, uniquement **à la demande explicite du préleveur**. Ainsi un lavage par bain peut être mis en œuvre au lieu d'un lavage sous filet d'eau (volume du bain à préciser). La nature de l'eau peut être différente : eau du réseau d'eau potable ; ajout de vinaigre, de sel marin ou de sel de bicarbonate, parfois employés pour éliminer les résidus de pesticides. Il convient de souligner que ces dérogations ponctuelles permettraient de se rapprocher des pratiques spécifiques des consommateurs à un instant t mais suppriment toute possibilité d'assurer l'inter-comparabilité des résultats dans le temps et sur le territoire.

Dans le cadre d'une évaluation des risques sanitaires, le lavage est généralement mis en œuvre pour les légumes en contact avec le sol (légumes-racines, tubercules) mais aussi pour les légumes-feuilles et légumes-fruits, en raison des éclaboussures et des éventuels dépôts atmosphériques. Le lavage est peu demandé pour les fruits susceptibles d'être consommés directement dans le jardin (baies, arbres fruitiers).

### **Focus sur les termes lavage ou rinçage ?**

**Le terme rinçage, utilisé parfois, est considéré ici comme équivalent au lavage. Il souligne l'absence de produits lessiviels. Seul le terme lavage est retenu dans ce guide.**

## 5.7.2 L'épluchage des végétaux

L'épluchage est une étape de préparation qui influe sur les concentrations mesurées dans les végétaux du fait du retrait de l'épiderme pouvant accumuler préférentiellement les polluants présents dans les sols. Il est effectué **à la demande explicite du préleveur**, comme indiqué dans le formulaire relatif aux consignes de préparation (Annexe 1).

Le GT recommande d'appliquer le **protocole d'épluchage** suivant :

1. **Emploi d'un éplucheur en céramique et non d'un couteau**, ce qui favorise des épaisseurs d'épluchure standards et non dépendante de la pression exercée sur le couteau. Eviter les éplucheurs métalliques ;
2. Tout épluchage s'accompagne d'un **lavage préalable et postérieur** pour les végétaux souillés. Le lavage préalable est supprimé en l'absence de particules ou de dépôts visibles sur l'épiderme.

Dans le cadre d'une évaluation des risques sanitaires, l'épluchage est mis en œuvre pour les légumes en contact avec le sol (légumes-racines, tubercules) mais aussi pour certains légumes-fruits (courgettes, aubergines...), en fonction des usages constatés.

**Dans le cadre d'une évaluation post-accidentelle, la recherche d'un marquage environnemental sur les végétaux conduit à ne pas éplucher les légumes-fruits potentiellement exposés aux retombées atmosphériques d'un incendie.** Les légumes-racines et tubercules collectés au plus tôt après l'accident technologique pour constituer des prélèvements conservatoires sont lavés et non épluchés – ils serviront de prélèvements « témoins », hors influence de l'évènement. Dès lors que ces échantillons « témoins » ne sont pas épluchés, les échantillons collectés plus tard dans les zones potentiellement impactées ne seront pas non plus épluchés pour permettre la comparaison des résultats et identifier une éventuelle dégradation des végétaux en lien avec l'accident technologique.

Pour les pommes de terre, il est rappelé que les valeurs réglementaires européennes pour le cadmium<sup>21</sup> et le plomb<sup>22</sup>, fixées pour les denrées alimentaires commercialisées sur le marché européen, s'appliquent aux produits épluchés.

## 5.7.3 Quelle préparation en l'absence de consignes ?

Il est rappelé qu'aucune préparation de type lavage/épluchage ne sera réalisée par le laboratoire d'analyses **en l'absence de consignes explicites transmises par le préleveur ou le commanditaire des analyses**. A cet effet, il convient de renseigner le formulaire relatif aux consignes de préparation et de le transmettre au laboratoire d'analyses (Annexe 1).

---

<sup>21</sup> Règlement (UE) n°488/2014 modifiant le règlement n°1881/2006 en ce qui concerne les teneurs maximales en cadmium dans les denrées alimentaires

<sup>22</sup> Règlement (UE) n°1005/2015 modifiant le règlement n°1881/2006 en ce qui concerne les teneurs maximales en plomb dans certaines denrées alimentaires

## 6. DES ANALYSES CHIMIQUES AUX RESULTATS ANALYTIQUES

A l'exception de l'analyse des pesticides, il n'existe pas actuellement de normes spécifiques à l'analyse de la matrice végétale et notamment des végétaux potagers.

A l'issue de l'enquête réalisée par l'Ineris en 2019, il apparaît que les laboratoires d'analyses utilisent et adaptent des méthodes dédiées à l'analyse des matrices sols, eaux, boues ou aliments pour animaux.

Les problématiques de l'analyse de la matrice végétale traitée dans le cadre de ce GT diffèrent selon le domaine d'activités des laboratoires : agronomie, agro-alimentaire ou environnement. Pour les laboratoires agronomiques, la caractérisation chimique de base a pour objectif l'amélioration de la fertilité et de la nutrition des plantes en vue de cerner le besoin en engrais et d'augmenter la productivité. Pour les laboratoires environnementaux, l'objectif principal est de déterminer une éventuelle pollution par les composés inorganiques ou organiques. Pour les laboratoires agro-alimentaires, la matrice est essentiellement alimentaire, destinée à la consommation humaine. L'analyse consiste à la caractérisation de base (taux de graisse, sel, énergie, fibre, vitamine...) en complément des éventuels contaminants, qui ne font pas partie de la composition de base de l'aliment et qui disposent de seuils réglementaires européens pour cette matrice, à savoir métaux (Hg, Pb, Cd), PCB et PCDD/F.

Concernant l'alimentation animale, selon la directive européenne 2002/32 les analyses portent sur plusieurs composés dont certains métaux (As, Pb, Cd, Hg), les nitrites, les dioxines et PCB de type dioxine...

**Selon les thématiques et les objectifs de l'analyse chimique, les méthodes analytiques utilisées peuvent être différentes.**

### 6.1 Méthodologie de sélection des méthodes de digestion et d'extraction pour les composés inorganiques et organiques dans la matrice végétale

La méthodologie retenue par le GT pour l'analyse des composés inorganiques et organiques dans la matrice végétale a pour objectif d'assurer une homogénéité des pratiques des laboratoires d'analyses à l'échelle nationale sans pour autant imposer une seule méthode aux laboratoires d'analyses environnementales et agro-alimentaires en raison de l'inexistence de normes pour la plupart des composés inorganiques et organiques pour cette matrice.

La sélection des méthodes pour la digestion, l'extraction et l'analyse des composés organiques et inorganiques dans la matrice végétale est réalisée en se basant sur le retour de l'enquête réalisée par l'Ineris en 2019 en compilant les méthodes utilisées par les laboratoires, complétée par une revue des méthodes d'analyse appliquées à d'autres matrices environnementales.

En l'absence de normes spécifiques à la matrice végétale, excepté pour les pesticides (hors champ de ce guide), des normes de digestion, d'extraction et/ou d'analyses sont proposées en priorisant les normes utilisées pour les produits alimentaires et aliments pour animaux. En cas d'inexistence de normes pour ces deux matrices, des normes transversales à plusieurs matrices (sols, biodéchets et boues), des normes spécifiques aux sols ou plus rarement des normes spécifiques à la matrice eau, ont été proposées.

**Dans le présent guide, pour l'étape de prétraitement de la matrice végétale, le terme de digestion concerne les composés inorganiques alors que l'extraction est spécifique aux composés organiques.**

### 6.2 Digestion des composés inorganiques

#### 6.2.1 Synthèse de l'enquête 2019 concernant les méthodes de digestion

L'enquête réalisée par l'Ineris en 2019 auprès des laboratoires d'analyses environnementales et agro-alimentaires a démontré une hétérogénéité des pratiques en termes de réactifs et d'équipements utilisés pour la digestion des composés inorganiques dans la matrice végétale. Cette enquête montre que la minéralisation des végétaux est réalisée selon des normes relatives aux aliments pour animaux ou produits alimentaires (Tableau 3) ou selon des méthodes internes.

Tableau 3 : Normes de dosage et de digestion des composés inorganiques appliquées par les laboratoires à la matrice végétale d'après l'enquête de l'Ineris en 2019

Composés inorganiques	Normes et méthodes d'analyses
Calcium, sodium, phosphore, magnésium, potassium, soufre, fer, zinc, cuivre, manganèse, cobalt	<b>NF EN 15621 (2017)</b> -Aliments pour animaux : méthodes d'échantillonnage et d'analyse, dosage du calcium, du sodium, du phosphore, du magnésium, du potassium, du soufre, du fer, du zinc, du cuivre, du manganèse et du cobalt après digestion sous pression par ICP-AES
Mercure	<b>NF EN 16277 (2012)</b> -Aliments pour animaux, dosage du mercure par spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide (SAAVP) après digestion sous pression par micro-ondes
Arsenic	<b>NF EN 16206 (2012)</b> -Aliments pour animaux : Dosage de l'arsenic par spectrométrie d'absorption atomique par génération d'hydrures (SAAGH) après digestion sous pression par micro-ondes
Sélénium	<b>NF EN 16159 (2012)</b> -Aliments pour animaux : Dosage du sélénium par spectrométrie d'absorption atomique par génération d'hydrures (SAAGH) après digestion par micro-ondes
Éléments traces	<b>NF EN 13805 (2014)</b> -Produits alimentaires : Dosage des éléments traces. Digestion sous pression
Étain	<b>NF EN 15764 (2009)</b> -Produits alimentaires : Dosage de l'étain par spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAAF) et spectrométrie atomique à four graphite (SAAF) après digestion sous pression
	<b>NF EN 15765 (2010)</b> -Produits alimentaires : Dosage des éléments traces Dosage de l'étain par spectrométrie de masse à plasma induit par haute fréquence (ICP-MS) après digestion sous pression

### 6.2.2. Recommandation pour les méthodes de digestion

La quantification des composés inorganiques est précédée, comme pour les autres matrices, par leur extraction de la matrice végétale via une solubilisation dans l'acide (minéralisation ou digestion). Pour la matrice végétale, il n'existe pas de normes spécifiques pour la minéralisation. En cohérence avec les critères précisés dans la démarche de sélection adoptée et précisée dans le paragraphe 6.1, les méthodes retenues par le groupe de travail figurent en Annexe 2 et concernent les matrices, telles que les produits alimentaires ou les aliments pour animaux. Ces normes préconisent la digestion des composés inorganiques avec :

- l'acide nitrique (pour arsenic, plomb, cadmium, zinc, cuivre, cobalt, manganèse, chrome total, molybdène, nickel, antimoine, tungstène, argent) ;
- un mélange d'acide nitrique et de peroxyde d'hydrogène (pour arsenic total, arsenic inorganique, plomb, cadmium, mercure, sélénium, étain, cuivre, cobalt, manganèse, chrome total) ;
- un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique (pour antimoine, tungstène, argent). L'ajout de l'acide chlorhydrique au cours de la minéralisation de certains composés, comme l'étain et l'antimoine, permet de prévenir toute perte par adsorption sur les parois du récipient et de conserver les composés dans un état entièrement solubilisé ;
- le 1,5-diphénylcarbaside (pour chrome hexavalent).

Les normes retenues préconisent la digestion sous haute pression, aux micro-ondes, en autoclave avec micro-ondes, ou sur plaque chauffante Annexe 2).

#### **A propos de la spéciation chimique pour les composés inorganiques :**

Les métaux peuvent se présenter dans la matrice végétale sous différentes formes chimiques. Comme les risques sanitaires dépendent de la toxicité de la forme chimique des métaux, la spéciation s'avère indispensable pour la détermination par exemple du chrome hexavalent, forme la plus toxique ou de l'arsenic inorganique, forme majoritaire dans la matrice végétale. Actuellement, peu de laboratoires réalisent la spéciation des métaux dans la matrice végétale.

## 6.3 Extraction des composés organiques

### 6.3.1. Synthèse de l'enquête 2019 concernant les méthodes d'extraction

L'extraction des composés organiques de la matrice végétale est réalisée à l'aide de solvants qui, pour assurer une extraction totale comme pour les autres matrices, devront respecter des conditions de température et de pression, et surtout être de polarité compatible avec les composés à extraire. L'enquête réalisée par l'Ineris en 2019 montre que l'extraction des composés organiques de la matrice végétale est effectuée par les laboratoires selon les normes listées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Normes de dosage et d'extraction des composés organiques appliquées par les laboratoires à la matrice végétale d'après l'enquête de l'Ineris en 2019

Composés organiques	Normes et méthodes d'analyse
PCB et dioxines	<b>NF EN 16215 (2012)</b> - Aliments pour animaux : Dosage des <b>dioxines</b> , des <b>PCB</b> de type dioxine et des <b>PCB indicateurs</b> par GC/HRMS
PCB et HAP	<b>XP X 33-012 (2000)</b> - Caractérisation des boues : Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques ( <b>HAP</b> ) et des polychlorobiphényles ( <b>PCB</b> )
Hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils et certains éthers	<b>NF EN ISO 22155 (2016)</b> - Qualité du sol-Dosage des <b>hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils</b> et de certains <b>éthers</b> par chromatographie en phase gazeuse-Méthode par espace de tête statique
Hydrocarbures totaux C <sub>10</sub> à C <sub>40</sub>	<b>NF EN ISO 16703 (2011)</b> - Qualité du sol : Dosage des hydrocarbures de <b>C<sub>10</sub> à C<sub>40</sub></b> par chromatographie en phase gazeuse ; <i>d'autres solvants (éther de pétrole, cyclohexane, n-hexane, heptane) peuvent être employés mais leur aptitude à l'emploi pour l'extraction des hydrocarbures du sol doit être démontrée</i>
Pesticides	<b>NF EN 12393-2 (2013)</b> - Aliments d'origine végétale : Méthodes multi-résidus de détermination de résidus de pesticides par CPG ou CL-SM/SM-Partie 2: Méthodes d'extraction et de purification

### 6.3.2. Recommandation du groupe du travail pour l'extraction

Les solvants d'extraction associés aux normes existantes pour des matrices non végétales et proposés par le GT pour l'analyse de la matrice végétale varient selon le composé organique à extraire (Annexe 3) :

- **HAP/acétone/éther de pétrole** ou hexane ;
- **PCDD/F, PCB et PBDE/ toluène/éthanol** ;
- **Halogénés volatils et certains éthers/ méthanol** pour les hydrocarbures aromatiques ;
- **Hydrocarbures C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>/ acétone/heptane** ;
- **PCB/ hexane** ;
- **HAP et les PBDE/ dichlorométhane**. Ce solvant est utilisé pour la réalisation du screening de par son affinité avec de nombreuses familles chimiques ;
- **Phtalates/acétate d'éthyle** ;
- **PBDE/ acétone/hexane**.

L'extraction peut être réalisée par :

- le dispositif d'extraction Soxhlet ;
- le micro-ondes ;
- l'extraction accélérée par solvant (ASE<sup>23</sup>) ;
- l'agitation mécanique.

<sup>23</sup> Accelerated Solvent Extraction

Les solvants toluène ou toluène/acétone, non proposés par les normes de l'annexe 3 pourraient être utilisés pour l'extraction des composés tels que PCDD/F, PCB et PBDE.

La solution extraite est ensuite purifiée avec une méthode de purification dépendante du composé analysé : acétonitrile, oxyde d'aluminium, SiO<sub>2</sub>, diméthyle-sulfoxyde, cyclohexane, gel de silice, florasil, acétate d'éthyle-cyclohexane (Annexe 3). Une dilution de la solution peut être réalisée pour éviter la saturation du détecteur, pour être dans le domaine d'étalonnage de la méthode ou pour pouvoir obtenir une séparation correcte des pics du chromatogramme.

## 6.4 Techniques utilisées pour l'analyse des composés organiques et inorganiques dans la matrice végétale

L'enquête de 2019 montre que les laboratoires d'analyses utilisent et adaptent des méthodes dédiées à l'analyse des matrices sols, eaux, boues ou aliments pour animaux. Ces normes détaillées en annexes 2 et 3 préconisent :

- l'analyse des minéraux et métaux par ICP<sup>24</sup> (MS, OES) ou par absorption atomique à l'issue d'une minéralisation acide (Annexe 2) ;
- l'analyse des composés organiques par chromatographie gazeuse (MS, FID, espace de tête...), ou chromatographie liquide à l'issue d'une extraction par solvant organique (Annexe 3).

Les annexes 2 et 3 détaillent par famille chimique les méthodes de digestion pour les composés inorganiques, d'extraction et de purification pour les composés organiques ainsi que les méthodes analytiques pour les composés organiques et inorganiques en vue d'une homogénéisation des pratiques. Les normes sont proposées à titre d'exemple, elles sont spécifiques aux aliments pour animaux, sol, déchets, boues ou eau. L'inexistence de normes spécifiques pour la matrice végétale, la diversité de cette matrice et la spécificité des laboratoires pratiquant ces analyses (environnementaux, agro-alimentaires et agronomiques) a permis de recenser les normes susceptibles d'être utilisées suite à leur adaptation aux végétaux potagers.

Il ressort du recensement le recours aux méthodes suivantes selon les composés (Annexe 3) :

- Chromatographe gazeuse (CG) avec détection par :
  - Spectrométrie de masse (CG-SM) ;
  - Spectrométrie de masse haute résolution (CG-HRMS) ;
  - Ionisation de flamme (CG-FID) ;
  - Espace de tête-Spectrométrie de masse ;
  - Capture d'Electron (CG-ECD) ;
  - Photo ionisation (CG-PID) ;
  - Conductivité Electrolytique (CG-ELCD)
- Chromatographie liquide haute performance (HPLC), HPLC couplé à une détection par fluorescence.

Le GT s'accorde sur l'utilisation de la chromatographie couplée à la spectrométrie de masse tandem (CG-SM/SM) pour l'analyse des composés organiques dans la matrice végétale, dès lors que le laboratoire possède l'équipement adéquat, en raison du développement technologique dans le domaine analytique et du recours croissant à cette technologie. En effet, la technologie CG-SM/SM figure actuellement dans la norme XP CEN/TS 16183 pour l'analyse des phtalates dans les matrices environnementales, dans le règlement européen n° 2017/771 pour l'analyse de PCDD/PCDF et PCB dans la matrice aliments pour animaux et dans la norme NF EN 16694 pour le dosage des PBDE dans la matrice eau.

---

<sup>24</sup> Inductively Coupled Plasma

Le GT préconise l'application et l'adaptation de normes existantes (réactifs, techniques de digestion/d'extraction, méthodes analytiques) comme celles proposées dans les annexes 2 et 3 pour l'analyse chimique de la matrice végétale. Le respect de ces méthodes et protocoles relève de la responsabilité du laboratoire d'analyses.

## 6.5 Exigences de performances analytiques européennes

Pour les métaux (plomb, cadmium, mercure, étain inorganique), les HAP, les dioxines/furanes et les PCB, les règlements européens (UE) 836/2011 et (UE) 644/2017 stipulent que, dans le cas où aucune méthode spécifique n'est prescrite au niveau européen pour la détermination des teneurs en contaminants dans les denrées alimentaires, les laboratoires sont libres d'appliquer la méthode d'analyse validée de leur choix, pour autant qu'elle remplisse les critères de performance spécifiques indiqués dans le Tableau 5. Ces critères n'ont pas été proposés dans le cadre du présent guide pour les raisons suivantes :

- absence de critères de performance pour l'ensemble des composés retenus dans le cadre du GT ;
- différence de critères selon les composés (justesse, répétabilité, récupération, ...)
- absence de normes pour l'analyse de la matrice végétale ;
- la mise à disposition de plusieurs normes pour chacune des familles de substances vise à accompagner les laboratoires à évoluer vers des méthodes proches et des résultats comparables en attendant l'élaboration des normes spécifiques à la matrice végétale dans les prochaines années.

Tableau 5 : Critères de performances pour l'analyse de certains composés inorganiques et organiques

Règlement	Métaux : Pb, Cd, Hg (UE) 836/2011	Etain inorganique (UE) 836/2011	4 HAP*** (UE) 836/2011	PCDD/F et PCB-DL (UE) 644/2017	PCB NDL (UE) 644/2017
<b>Applicabilité</b>	Denrée alimentaire figurant dans le règlement CE 1881/2006	Denrée alimentaire figurant dans le règlement CE 1881/2006	Denrée alimentaire figurant dans le règlement CE 1881/2006	-	-
<b>Justesse</b>	-	-	-	-	De - 20% à + 20%
<b>Fidélité intermédiaire</b>	-	-	-	-	≤ 15 %
<b>Différence entre l'estimation supérieure et l'estimation inférieure</b>	-	-	-	-	≤ 20 %
<b>Répétabilité</b>	Valeur horRat <sub>r</sub> < 2	Valeur horRat <sub>r</sub> < 2	Valeur horRat <sub>r</sub> < 2	< 20%	-
<b>Reproductibilité</b>	Valeur horRat <sub>R</sub> < 2	Valeur horRat <sub>R</sub> < 2	Valeur horRat <sub>R</sub> < 2	< 25%	-
<b>Récupération</b>	-	-	50-120%	-	-
<b>LD</b>	TM ** < 0,100 mg.kg <sup>-1</sup>	TM ≥ 0,100 mg.kg <sup>-1</sup>	≤ 5 mg.kg <sup>-1</sup>	≤ 0.30 µg.kg <sup>-1</sup> pour chacune des quatre substances	-
	≤ 1/5 de la TM	≤ 1/10 de la TM			-
<b>LQ</b>	≤ 2/5 de la TM	≤ 1/5 de la TM	≤ 10 mg.kg <sup>-1</sup>	≤ 0.90 µg.kg <sup>-1</sup> pour chacune des quatre substances	-

DL : dioxin-like ; NDL : non dioxin-like ; TM : Teneur Maximale ,LD : limite de détection ; LQ : limite de quantification

HorRat r : RSD<sub>r</sub> observée/RSD<sub>r</sub> estimée à partir de l'équation de Horwitz modifié en supposant que r = 0,66R.

HorRat R : RSD<sub>R</sub> observée/RSD<sub>R</sub> estimée à partir de l'équation de Horwitz modifié

RSD<sub>r</sub> Ecart type relatif exprimant la répétabilité RSD<sub>R</sub> Ecart type relatif exprimant la reproductibilité (r = 0,66R)

\*\* Les teneurs maximales fixées dans le règlement (CE) 1881/2006 \*\* Rapport d'Horwitz (HorRat)

\*\*\* 4 HAP : benzo(a)pyrène, benzo(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène et chrysène

## 6.6 Les limites de quantification à atteindre pour la matrice végétale

L'enquête menée par l'Ineris en 2019 a mis en évidence une hétérogénéité des limites de quantification (LQ) utilisées par les laboratoires pour l'analyse des composés inorganiques et organiques dans la matrice végétale.

En vue d'une harmonisation des limites de quantification à l'échelle nationale, une étude comparative a été réalisée entre les laboratoires et des LQ ont été estimées sur la base de calculs de risques sanitaires réalisés afin de proposer des LQ pour chaque composé pour la matrice végétale.

La définition de la LQ est présentée ci-dessous puis les LQ à atteindre pour la matrice végétale, tenant compte des retours des laboratoires et des calculs de risques sanitaires.

### 6.6.1 Définition de la limite de quantification

La limite de quantification (LQ) est définie par l'ANSES (2015) comme étant la plus faible concentration dans un échantillon qui puisse être quantifiée avec une fidélité et une exactitude acceptable dans des conditions expérimentales indiquées. En confirmation de cette définition, les normes NF T90-210<sup>25</sup> et XP X31 131<sup>26</sup> définissent la LQ comme la plus petite grandeur d'un analyte à examiner dans un échantillon pouvant être déterminée dans les conditions de fidélité intermédiaire de la méthode avec un niveau d'exactitude défini par un écart maximal acceptable pouvant être fixé au plus à 60% de la valeur LQ. L'Annexe 4 précise les modalités de détermination de la LQ, ainsi que les facteurs influents. Il existe également un guide européen<sup>27</sup> pour la détermination des performances analytiques pour les méthodes d'analyses des huiles minérales dans les denrées alimentaires dont les limites de quantification. Ce guide est spécifique au MOSH (Hydrocarbures Saturés d'Huile Minérale (MOAH) (Hydrocarbures Aromatiques d'Huile Minérale).

### 6.6.2 Critères de sélection des limites de quantification pour la matrice végétale

La détermination des limites de quantification dans le cadre du GT végétaux a été effectuée en considérant les étapes et les éléments suivants :

- Recueil des limites de quantification transmises par les laboratoires volontaires au cours de l'enquête organisée par l'Ineris en 2019 ;
- Recueil des bordereaux d'analyse des végétaux obtenus dans le cadre de prestations menées par l'Ineris ;
- Mise en perspective des LQ avec l'étude EAT-2 et EAT-Infantile conduites par l'ANSES ;
- Proposition de LQ estimées à l'aide de la grille IEM sur la base d'un scénario de consommation des végétaux par des enfants et par des adultes avec respect des bornes de la démarche Interprétation de l'Etat des Milieux, dans le cadre d'une consommation compatible avec la qualité des végétaux potagers, en considérant les hypothèses suivantes (les hypothèses retenues sont détaillées en Annexe 5) :
  - Scénario considérant enfants (15 kg), adultes (70 kg) avec une durée d'exposition de 30 ans – grille IEM « végétaux » (grille V0, décembre 2017) ;
  - Part de l'exposition attribuable à la consommation de végétaux : 100% ;
  - Choix de la catégorie de végétaux la plus importante dans le bol alimentaire ;
  - Sélection des Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR), selon la note d'information DGS/EA1/DGPR/2014/307 du 31 octobre 2014 ;
  - Estimation de la LQ permettant de respecter les bornes IEM (bornes identiques à celles retenues pour la détermination, dans le cadre des travaux du GT Laboratoires, des LQ dans les sols et dans les eaux) :

---

<sup>25</sup> Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire, 2018

<sup>26</sup> Méthodes d'essais pour la caractérisation environnementale des matrices solides - Caractérisation des méthodes d'analyses - Guide pour la validation de méthodes d'analyses physico-chimiques sur les matrices sols, sédiments et boues et pour le choix des échantillons d'essai

<sup>27</sup> Guidance on sampling, analysis and data reporting for the monitoring of mineral oil hydrocarbons in food and food contact materials (Bratinova et Hoekstra, 2017)

- Quotient de danger QD < 0,2 et/ou Excès de Risque Individuel ERI <  $10^{-6}$  ;
- Sélection de la LQ la plus faible associée au calcul du QD et de l'ERI lorsque la substance présente à la fois des effets à seuil et sans seuil ;
- Respect des valeurs réglementaires en vigueur fixées pour la commercialisation sur le territoire européen de denrées alimentaires destinées à l'homme (teneurs maximales pour les métaux, tels que le plomb et le cadmium ; seuils d'intervention pour les composés organiques tels que les PCDD/F et les PCB<sup>28</sup>) ;
- Pré-sélection des LQ sur la base des LQ atteintes par la plupart des laboratoires avec la contrainte d'une valeur inférieure à celle calculée pour un scénario d'ingestion des végétaux (LQ estimée).

### 6.6.3 Les limites de quantification retenues pour la matrice végétale

Les limites de quantification retenues pour la matrice végétale sont synthétisées en Annexe 6. Ces limites sont les critères de performances à respecter par les laboratoires dans le cadre des prestations de service relatives aux sites et sols pollués.

Pour les PCB, les BTEX, les PCDD/F, en l'absence d'étalons spécifiques pour certains composés au sein d'une même famille, l'application d'une valeur identique pour la majorité des composés d'une même famille est proposée, excepté pour quelques composés.

Les limites de quantification sont exprimées en matière fraîche en cohérence avec les seuils réglementaires européens relatifs aux denrées alimentaires exprimés en matière fraîche. Pour les évaluations des risques sanitaires, pour lesquelles les quantités de végétaux ingérées quotidiennement sont exprimées également en matière fraîche.

### 6.6.4 Difficultés de quantification rencontrées par les laboratoires

L'établissement des limites de quantification pour la matrice végétale a fait l'objet de nombreux échanges, en raison des difficultés des laboratoires à atteindre certaines limites proposées, estimées sur la base de calculs de risques sanitaires. En effet, certaines limites de quantification sont faibles et ne sont atteintes par aucun des laboratoires comme l'arsenic inorganique et le chrome hexavalent. Ces limites ont été calculées en formulant des hypothèses protectrices sur le plan sanitaire. Ainsi, par exemple, l'autarcie à hauteur de 100% et une exposition sur vie entière ont été retenues. De même, le calcul a été réalisé en considérant les bornes basses des études IEM conduisant à la compatibilité de la consommation, à savoir 0,2 pour le Quotient de Danger (QD) et  $10^{-6}$  pour l'Excès de Risque Individuel (ERI).

Ainsi, une adaptation des LQ par l'opérateur ou l'évaluateur des risques sanitaires pourra être effectuée pour l'arsenic inorganique et le chrome hexavalent au cas par cas, tenant compte des hypothèses spécifiques à l'étude environnementale et aux données disponibles.

La réglementation européenne étant en constante évolution, une évolution des performances des méthodes d'analyses des métaux et des composés organiques est attendue dans un futur proche.

Les substances ou familles chimiques concernées sont détaillées ci-après.

#### **Arsenic inorganique**

Sur la base des connaissances actuelles, l'As inorganique, somme de l'arsenic trivalent As (III) et l'arsenic pentavalent As(V) est la forme majoritaire dans les végétaux.

La LQ proposée par le GT à  **$5.10^{-4}$  mg/kg MF** sur la base des calculs de risques sanitaires concerne en conséquence l'arsenic inorganique. Cette limite de quantification n'est atteinte par aucun laboratoire.

Au sein du groupe de travail, les laboratoires réalisent l'analyse de l'arsenic total. Deux laboratoires ont la capacité analytique de mesurer l'arsenic inorganique avec une LQ de  **$5.10^{-3}$  mg/kg MF**, supérieure à celle proposée mais inférieure à celles obtenues par l'ensemble des autres laboratoires (entre  $1.10^{-2}$  et  $10^{-1}$  mg.kg<sup>-1</sup> MF). L'analyse de l'arsenic inorganique pourra évoluer en fonction des demandes des clients et en fonction de l'évolution de la réglementation.

---

<sup>28</sup> Règlement européen n°2011/516/UE relatif à la réduction de la présence de dioxines, de furannes et de PCB dans les denrées alimentaires recommandée

Par ailleurs, le règlement européen 2015/1006<sup>29</sup> fixe la teneur maximale de l'arsenic inorganique dans le riz usiné (riz blanc) à 0,20 mg/kg MF. Cette valeur n'est pas une valeur seuil pour les végétaux traités dans le cadre de ce GT mais elle est donnée à titre informatif.

### Chrome hexavalent

Peu de données existent sur la spéciation du chrome dans les végétaux. La considération de la forme hexavalente dans les calculs de risque sanitaire conduit à une LQ de **2.10<sup>-3</sup> mg/kg MF**, qui n'est actuellement atteinte par aucun laboratoire. Cette situation est amenée à évoluer en fonction des demandes clients et des capacités analytiques des laboratoires pour analyser le chrome hexavalent.

### Dioxines/furanes

Les LQ individuelles estimées sur la base des calculs des risques sanitaires n'ont pas été retenues en raison des valeurs très faibles obtenues pour chacun des congénères (entre 0,001 et 0,01 ng/kg MF avec une somme à 0,03 ng/kg OMS-TEQ pour les 17 congénères), avec un nombre restreint de laboratoires pouvant atteindre ces limites.

Le GT a retenu le niveau d'intervention actuel de 0,3 ng/kg OMS-TEQ fixé par la réglementation européenne pour les denrées alimentaires (recommandation de la commission du 3 décembre 2013<sup>30</sup>), en tenant compte d'une part du facteur d'1/5<sup>ème</sup> pour déterminer les LQ (facteur appliqué dans le règlement UE 2017/771 pour les teneurs maximales pour les aliments et denrées alimentaires) et, d'autre part, des facteurs d'équivalence toxique différents selon les congénères. Sur la base du niveau d'intervention, les LQ individuellement estimées et harmonisées sont comprises entre 0,004 et 0,04 ng/kg MF.

Le consensus a porté sur une **LQ de 4.10<sup>-3</sup> ng/kg MF proposée pour la plupart des composés PCDD/PCDF, excepté pour les OCDD et les OCDF pour lesquels une LQ de 4.10<sup>-2</sup> ng/kg MF est retenue.**

*N.B. : Les valeurs réglementaires encadrant la production de fourrages destinés aux animaux d'élevage, notamment dans les situations post-accidentelles, ne sont pas considérées ici. Leur prise en compte conduirait, à titre indicatif, à diviser par 2 les LQ proposées ci-dessus (sur la base du seuil maximal de 0,75 ng/kg OMS-TEQ MF<sup>31</sup>, fixé pour les fourrages à 12% d'humidité, qui correspondrait à un seuil de 0,2 ng/kg OMS-TEQ MF pour des végétaux à 75% d'humidité).*

### PCB-DL 126 et 169

Les LQ individuelles estimées sur la base des calculs des risques sanitaires n'ont pas été retenues en raison des valeurs très faibles obtenues pour chacun des congénères (0,03 ng/kg OMS-TEQ pour les 12 PCB-DL avec une LQ de 0,01 ng/kg pour PCB126 et PCB169), avec un nombre restreint de laboratoires pouvant atteindre ces limites.

Comme pour les PCDD/F, le GT a retenu le niveau d'intervention actuel de 0,1 ng/kg OMS-TEQ fixé par la réglementation européenne pour les denrées alimentaires commercialisées sur le marché européen (règlement UE 2013/711). L'établissement de la LQ a tenu compte d'une part du facteur d'1/5<sup>ème</sup><sup>32</sup> et, d'autre part, des facteurs d'équivalence toxique différents selon les congénères. Les LQ individuellement estimées et harmonisées sont de **10 ng/kg MF pour tous les PCB, excepté pour PCB126 (LQ de 0,02 ng/kg MF) et PCB169 (LQ de 0,1 ng/kg MF).**

*N.B. : Pour les fourrages, le seuil maximal de 1,25 ng/kg OMS-TEQ MF est fixé pour la somme PCB-DL+PCDD/F pour les fourrages à 12% d'humidité [équivalent à 0,1 ng/kg OMS-TEQ MF pour les PCB-DL à 75% d'humidité, soit la valeur identique à celle du niveau d'intervention]. Sur la base du seuil associé au fourrage et du facteur de 1/5<sup>ème</sup>, les LQ individuellement estimées pour les fourrages seraient identiques à celles proposées sur la base du niveau d'intervention pour les fruits et légumes.*

---

<sup>29</sup> fixant les teneurs maximales en arsenic inorganique dans les denrées alimentaires

<sup>30</sup> Recommandation de la commission du 3 décembre 2013 sur la réduction de la présence de dioxines, de furanes et de PCB dans les aliments pour animaux et les denrées alimentaires

<sup>32</sup> Facteur appliqué dans le règlement UE 2017/771 du 3 mai 2017 portant modification du règlement CE n° 152/2009 en ce qui concerne les méthodes de détermination des teneurs en PCDD/F et en PCB - aliments pour animaux (paragraphe 5.5.2)

## BTEX et Chlorobenzènes

Peu de laboratoires déterminent les BTEX dans la matrice végétale et la LQ retenue à **0,01 mg/kg MF** est atteinte par la majorité des laboratoires. Cette valeur correspond à la LQ estimée sur la base des calculs de risques sanitaires pour le benzène. Dans une volonté d'harmoniser les pratiques pour chacune des substances, il a été convenu d'appliquer cette LQ aux autres composés aromatiques (chlorobenzènes, nitrotoluènes, nitrobenzène) pour lesquels les laboratoires volontaires réalisent ces analyses sur le biote mais pas sur la matrice végétale. Une exception est faite pour les **dinitrotoluènes**, pour lesquels la **LQ retenue de 0,001 mg/kg** est basée sur les calculs de risque sanitaires. Pour cette famille chimique large, les LQ sont amenées à évoluer en fonction des demandes qui seront faites par les commanditaires et du retour d'expérience des laboratoires.

## COV chlorés

De même, peu de laboratoires déterminent ces substances dans la matrice végétale. Dans une volonté d'harmoniser les pratiques pour chacune des substances, il a été convenu d'appliquer la LQ de **0,01 mg/kg MF**, estimée sur la base des calculs de risques sanitaires pour le tétrachlorométhane et le 1,2-dichloroéthane aux autres composés organiques volatils pour lesquels les laboratoires volontaires réalisent ces analyses sur le biote mais pas sur la matrice végétale. Une exception est faite pour le **chlorure de vinyle** pour lequel la LQ retenue de **0,001 mg/kg** est basée sur les calculs de risque sanitaires.

Pour cette famille chimique large, les LQ sont amenées à évoluer en fonction des demandes qui seront faites par les préleveurs et du retour d'expérience des laboratoires.

## 6.7 Assurance et contrôle qualité des résultats

Le contrôle analytique sert à garantir que le laboratoire dispose de modes opératoires appropriés pour surveiller la validité des résultats d'essai. Cela inclut l'utilisation régulière de matériaux de référence (MR) ou de matériaux de référence certifiés (MRC), et la participation à des essais d'aptitude (EA) (**NF EN 13804**).

**Selon le référentiel LAB GTA 26**, pour toute méthode reconnue ayant fait l'objet d'une adaptation et toute méthode développée en interne, le laboratoire doit être à même de présenter à l'appui un dossier de validation conformément aux exigences de la norme NF EN ISO/IEC 17025 et du document LAB REF 08<sup>33</sup>.

### 6.7.1 Essais d'aptitude et essais inter-laboratoires

Selon **LAB REF 02**<sup>34</sup>, les laboratoires accrédités doivent participer aux essais d'aptitude appropriés, pour démontrer leur compétence et assurer la validité de leurs résultats, lorsqu'ils sont disponibles. Selon la norme NF ISO 17025. Cette surveillance doit être planifiée, revue et doit inclure, sans toutefois s'y limiter, la participation à des essais d'aptitudes ou à des essais inter-laboratoires. Lorsqu'il n'existe pas de programme d'essai d'aptitude dans un domaine spécifique, ou que la périodicité de ce programme est inappropriée, ou lorsque les résultats de ce programme sont inexploitable, il appartient au laboratoire, pour **assurer sa performance, de participer à des comparaisons inter-laboratoires autres que des essais d'aptitude**.

La plupart des comparaisons inter-laboratoires concernant les denrées alimentaires sont organisées par le BIPEA (Bureau Interprofessionnel d'Etudes Analytiques) et concerne les pesticides. A ce jour, un seul programme BIPEA concerne l'analyse des métaux (As, Cd, Cr, Co, Cu, Sn, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Ti, Al) dans les épinards et les pommes (programme CIL32). Les autres programmes du BIPEA concernent l'analyse des HAP dans des denrées autres que les fruits et légumes et celles des pesticides non pris en compte dans le cadre de ce guide.

Les informations concernant les organisateurs d'essais et leurs offres actualisées peuvent être obtenues auprès des organismes d'accréditation nationaux, sur le site de EPTIS ([www.eptis.org](http://www.eptis.org)) ou auprès d'autres organisations nationales ou internationales.

---

<sup>33</sup> LAB REF 08 : Expression et évaluation des portées d'accréditation

<sup>34</sup> LAB REF 02 : Exigences pour l'accréditation des laboratoires selon la norme NF EN ISO/IEC 17025: 2017

### 6.7.2 Assurance qualité et blancs d'analyse

Selon la norme **NF EN 13804**, des blancs « sans échantillon », servant au contrôle de la contamination des acides et des récipients utilisés sont analysés. Ces blancs doivent suivre la procédure d'analyse complète, y compris l'extraction, la dilution et le dosage.

Pour le **règlement européen 644/2017** relatif au prélèvement et à l'analyse des dioxines et des PCB, un essai à blanc est réalisé en suivant tout le procédé d'analyse sans l'échantillon. Des essais à blanc ou des analyses sur des échantillons témoins (si possible, des matériaux de référence certifiés) sont effectués régulièrement dans le cadre des mesures internes de contrôle qualité.

Selon **LAB GTA 45** relatif à l'analyse des métaux dans les denrées alimentaires, le laboratoire veillera à réaliser un blanc de minéralisation ou d'extraction à chaque série analytique avec un niveau de contamination aussi bas que possible. Il appartient au laboratoire de définir les critères d'acceptabilité du blanc et leurs exploitations pour l'expression des résultats.

Le GT recommande l'analyse d'un blanc de méthode (digestion et extraction) pour toute série analytique.

## 7. LE RAPPORT D'ANALYSES

Plusieurs éléments sont à reporter par le laboratoire dans le rapport d'essai (Tableau 6). Les éventuelles observations émises par les laboratoires avant les analyses sont à consigner lors de la demande d'analyses aux laboratoires, notamment celles relatives aux consignes de préparation. Les laboratoires ayant déjà un modèle de rapport d'essai prédéfini pourront mentionner dans une annexe complémentaire, les informations demandées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Eléments devant figurer dans le rapport d'analyses remis par le laboratoire d'analyse

Rubriques	Eléments devant figurer dans le rapport d'analyses
<b>Références techniques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Identifiant du dossier, référence client et référence laboratoire des échantillons, date de prélèvement, date d'analyse, date du rapport ;</li> <li>- Nature de la matrice.</li> </ul>
<b>Consignes de préparation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Précision sur le lavage et l'épluchage (application ou non des protocoles standardisés) ;</li> <li>- Report des codes de préparation P1 à P8 appliqués le cas échéant ;</li> <li>- Description des protocoles de lavage et d'épluchage, si non application des protocoles standards ;</li> <li>- Report de l'information si l'échantillon reçu n'est pas traité dans sa totalité, dans le cas d'une quantité excessive (réalisation d'un sous-échantillonnage) ;</li> <li>- Constitution d'une réserve sur échantillon brut ou homogénéisé.</li> </ul>
<b>Résultats analytiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mention des concentrations en MF systématique sous réserve que les végétaux sont envoyés frais au laboratoire ;</li> <li>- La teneur en eau fait l'objet d'une commande complémentaire ;</li> <li>- Mention des référentiels/normes/employés pour la préparation et l'analyse chimique. <i>A minima</i> sont précisées les informations suivantes : réactifs, techniques de digestion/d'extraction, étapes de purification pour les composés organiques et méthodes analytiques ;</li> <li>- Expression des sommes de résultats selon la quantification ou non des composés (upper-bound/lower-bound) pour certaines familles chimiques (HAP, PCB, PCDD/F) – voir paragraphe 7.8 ;</li> <li>- Sous-traitance à préciser le cas échéant.</li> </ul>
<b>Observations susceptibles d'être consignées</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Etat dégradé du végétal avec maintien de l'analyse par le préleveur</li> <li>- Durée excessive entre le prélèvement et la réception au laboratoire, en lien avec l'état du végétal et une éventuelle perte par volatilisation pour les composés volatils ;</li> <li>- Augmentation des limites de quantification en raison d'une quantité de biomasse envoyée insuffisante ;</li> <li>- Contenant inadapté par rapport au programme analytique ;</li> <li>- Interférences analytiques non résolues</li> </ul>
<b>Incertitudes analytiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Transmission systématique pour les substances réglementées ;</li> <li>- Transmission à la demande du commanditaire pour les substances non réglementées ;</li> </ul>
<b>Limites de quantification</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Limites de quantification atteintes indiquées même pour les composés quantifiés</li> </ul>
<b>Format</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Envoi sous format PDF, transmission du fichier Excel des données à la demande.</li> </ul>

Selon le laboratoire d'analyses, les termes de « rapport d'essai » ou « bordereau d'analyse » peuvent être aussi employés pour ce document.

## 7.8. Expression des résultats – upper-bound/ lower-bound

Concernant les composés organiques tels que les PCDD/F et PCB-DL, la considération des facteurs d'équivalence toxiques conduit à trois approches<sup>35</sup> pour le calcul de la somme OMS-TEQ pour tenir compte des congénères/composés non quantifiés (valeurs < LQ) :

- estimation **haute** (Upper-bound, UB), pour laquelle la somme OMS-TEQ est calculée sur la base des valeurs quantifiées (valeur = LQ si le congénère/composé n'est pas quantifié) ;
- estimation **basse** (Lower-bound, LB), pour laquelle la somme OMS-TEQ est calculée sur la base des valeurs quantifiées ou non (valeur = 0 si le congénère/composé n'est pas quantifié) ;
- estimation intermédiaire (Medium-bound, MB), pour laquelle la somme OMS-TEQ est calculée sur la base des valeurs quantifiées ou non (valeur = LQ/2 si le congénère/composé n'est pas quantifié).

Les facteurs d'équivalence toxiques pour les PCDD/F et les PCB-DL sont insérés en Annexe 7. Les mêmes approches peuvent être déroulées pour la famille des HAP, pour les effets sans seuil, lorsque les facteurs d'équivalence toxique par rapport au benzo(a)pyrène sont appliqués par l'évaluation des risques sanitaires.

Il est primordial que les concentrations individuelles de chaque congénère/composé apparaissent dans le rapport d'analyse, ainsi que les approches décrites ci-dessus (*a minima* UB et LB) pour fournir un maximum d'informations utiles à l'interprétation.

A titre informatif, pour les denrées alimentaires réglementées, le règlement européen 644/2017 précise que l'écart entre l'estimation haute et l'estimation basse ne peut dépasser 20 % pour la confirmation du dépassement des teneurs maximales ou, en cas de besoin, des seuils d'intervention.

## 7.9. Incertitudes analytiques

Pour la détermination de l'incertitude relative à la matrice végétale, une synthèse des démarches de détermination de l'incertitude dans les autres matrices et dans les denrées alimentaires quand cela existe est proposée ci-après.

Selon la norme **ISO/CEI 17025**, l'incertitude de mesure doit obligatoirement être évaluée par le laboratoire pour chaque essai de sa portée d'accréditation.

Jusqu'en 2020 et en l'absence de normes pour la validation des méthodes d'analyses sur les matrices solides, les laboratoires utilisaient la norme **XP T90-210** devenue **NF T 90-210** en 2018<sup>36</sup> qui est spécifique au domaine de l'eau pour la validation des méthodes. Il y est préconisé de déterminer les incertitudes selon la norme **NF ISO 11352**<sup>37</sup>.

En octobre 2020, la norme **XP X31-131** pour la validation des méthodes dans les matrices environnementales a été publiée. Cette norme spécifique au sol, sédiment et boue oriente l'estimation de l'incertitude également selon la norme NF ISO 11352.

La norme **NF ISO 11 352** propose une démarche prenant en compte :

- l'incertitude type due à la reproductibilité intra-laboratoire de la méthode ;
- l'incertitude type due au biais de la méthode et du laboratoire.

Selon cette norme, l'utilisateur doit avoir pris en compte les sources d'incertitudes identifiables selon la méthode des 5M (Matériel, Méthode, Main d'œuvre, Milieu et Matériau) permettant d'obtenir la reproductibilité intra-laboratoire et le biais.

**Selon le guide SANTE/12682/2019**<sup>38</sup> relatif aux pesticides dans les denrées alimentaires, les laboratoires doivent disposer de suffisamment de données de répétabilité/reproductibilité provenant de la validation/vérification de la méthode, d'études inter-laboratoires et d'essais internes de contrôle de la

---

<sup>35</sup> Règlement (UE) 2017/644 de la Commission du 5 avril 2017 portant fixation des méthodes de prélèvement et d'analyse d'échantillons à utiliser pour le contrôle des teneurs en dioxines, en PCB de type dioxine et en PCB autres que ceux de type dioxine de certaines denrées alimentaires et abrogeant le règlement (UE) n° 589/2014 (Annexe I) ;

<sup>36</sup> Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire ;

<sup>37</sup> Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité.

<sup>38</sup> Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed superseded ;

qualité, pour estimer l'incertitude. L'incertitude doit tenir compte de plusieurs facteurs par exemple de l'hétérogénéité de l'échantillon du laboratoire, dans lequel la prise d'essai a été effectuée, la préparation de l'échantillon, le traitement de l'échantillon, l'efficacité de l'extraction. Il serait nécessaire de définir l'incertitude sur des gammes de concentrations habituellement utilisées par les laboratoires.

**Selon le référentiel LAB GTA 45<sup>39</sup>** relatif à l'analyse des métaux et des minéraux dans les denrées alimentaires, l'incertitude de mesure est obligatoirement évaluée par le laboratoire pour chaque essai de sa portée d'accréditation. L'incertitude peut être reportée sur le rapport d'essai sous la forme  $y \pm U$  ( $U$  = incertitude élargie avec un facteur d'élargissement  $k = 2$  et un niveau de confiance de 95 %.) conformément aux dispositions établies dans le **LAB REF 02**.

**Selon le règlement UE 836/2011<sup>40</sup>**, les méthodes utilisées, pour le contrôle des teneurs en plomb, en cadmium, en mercure, en étain inorganique et en benzo(a)pyrène dans les denrées alimentaires, doivent produire des résultats présentant une incertitude-type composée ( $u$ ) inférieure à l'incertitude de mesure standard maximale, calculée au moyen de la formule suivante :

$$U_f = \sqrt{\left(\frac{LOD}{2}\right)^2 + (\alpha C)^2}$$

**U<sub>f</sub>** : incertitude de mesure standard maximale (µg/kg) ;

**LOD** : limite de détection de la méthode (µg/kg) ;

**C** : concentration présentant un intérêt (µg/kg) ;

**α** : facteur numérique dépendant de la valeur de C. Les valeurs à utiliser sont données dans le Tableau 7.

*Tableau 7 : Valeurs numériques en fonction des concentrations pour le calcul des incertitudes (règlement UE 836/2011)*

Concentration (µg/kg)	α
≤ 50	0,2
51-500	0,18
501-1000	0,15
1001-10 000	0,12
> 10 000	0,1

**Selon le règlement européen 644/2017<sup>41</sup>** relatif aux méthodes d'analyses pour le contrôle des teneurs en dioxines et en PCB dans les denrées alimentaires, l'incertitude de mesure élargie est calculée également au moyen d'un facteur d'élargissement ( $k = 2$ ) qui donne un niveau de confiance de 95 %. Selon ce règlement, l'incertitude de mesure élargie doit également être inscrite dans le rapport, car ce paramètre doit être pris en compte lorsqu'il s'agit de déterminer la conformité d'un échantillon.

<sup>39</sup> Guide technique d'accréditation. Analyses d'éléments traces métalliques et minéraux et leurs espèces chimiques dans les denrées alimentaires destinées à l'homme ou aux animaux ;

<sup>40</sup> RÈGLEMENT (UE) 836/2011 DE LA COMMISSION du 19 août 2011 modifiant le règlement (CE) n° 333/2007 portant fixation des modes de prélèvement d'échantillons et des méthodes d'analyse pour le contrôle officiel des teneurs en plomb, en cadmium, en mercure, en étain inorganique, en 3-MCPD et en benzo(a)pyrène dans les denrées alimentaires ;

<sup>41</sup> RÈGLEMENT (UE) 2017/644 DE LA COMMISSION du 5 avril 2017 portant fixation des méthodes de prélèvement et d'analyse d'échantillons à utiliser pour le contrôle des teneurs en dioxines, en PCB de type dioxine et en PCB autres que ceux de type dioxine de certaines denrées alimentaires et abrogeant le règlement (UE) no 589/2014.

**Le GT préconise la détermination de l'incertitude selon la norme NF ISO 11352 comme précisée par la norme XP X31-131<sup>42</sup> de validation de méthodes pour les matrices solides environnementales. L'incertitude prendra en compte l'hétérogénéité de l'échantillon, la préparation de l'échantillon, le traitement de l'échantillon, l'efficacité de la digestion ou l'extraction, la méthode d'analyse. L'incertitude devra être définie sur des gammes de concentrations représentatives de celles déterminées par le laboratoire dans les échantillons. L'incertitude peut être reportée sur le rapport d'essai sous la forme  $y \pm U$  ( $U$  = incertitude élargie avec un facteur d'élargissement  $k = 2$ ) conformément aux dispositions établies dans le référentiel LAB REF 02<sup>43</sup>.**

**Pour les substances réglementées, l'incertitude sera communiquée systématiquement par le laboratoire au commanditaire. Cette incertitude pourra être prise en compte pour la déclaration de la conformité de l'échantillon.**

---

<sup>42</sup> Méthodes d'essais pour la caractérisation environnementale des matrices solides - Caractérisation des méthodes d'analyses - Guide pour la validation de méthodes d'analyses physico-chimiques sur les matrices sols, sédiments et boues et pour le choix des échantillons d'essai

<sup>43</sup> Exigences pour l'accréditation des laboratoires selon la norme NF EN ISO/IEC 17025.:2017

## 8. POINTS D'ATTENTION SUR L'ANALYSE DE CERTAINES FAMILLES CHIMIQUES ET SUR LEUR INTERPRETATION

La présence naturelle de certains composés organiques ou inorganiques dans les fruits et légumes conduit à prendre des précautions dans la stratégie d'échantillonnage. C'est le cas par exemple :

- des hydrocarbures totaux classiquement mesurés dans les sols et, dans une moindre mesure, dans les végétaux dont certains contiennent naturellement des alcanes à longue chaîne carbonée en raison de la présence de cires ;
- de l'acide cyanhydrique pour certains végétaux, en raison de la présence de glycosides cyanogéniques.

De même, les mécanismes de volatilisation, de métabolisation de certains composés organiques dans les végétaux restent méconnus. Ainsi, pour les phtalates, ce sont les composés de di-esters qui sont analysés dans les sols. Il se pose la question d'une éventuelle désestérification des composés au sein des végétaux.

Ce chapitre propose des recommandations pour trois familles chimiques (HCN, HCT et phtalates), sur la base d'une revue bibliographique succincte et non exhaustive d'articles scientifiques et de projets de recherche nationaux pour apporter des éléments de réponse et des recommandations (se reporter à l'Annexe 8.

Ce chapitre pourra être complété avec d'autres familles chimiques lors d'actualisations ultérieures du présent guide.

### 8.1. Acide cyanhydrique - HCN

**Le GT recommande d'analyser l'HCN sur les végétaux potentiellement exposés mais aussi sur ceux prélevés en zone témoin<sup>44</sup>**, afin de s'affranchir autant que possible des cyanures naturellement présents sous la forme de glycosides cyanogéniques dans les végétaux de la famille des Brassicacées, par exemple (choux, radis,). En effet, sur la base d'une simple analyse chimique, il ne sera pas possible d'attribuer la part provenant du sol ou de retombées atmosphériques par rapport à celle produite naturellement.

**Il est également essentiel de préparer les fruits et légumes tels que consommés** pour l'évaluation quantitative des risques sanitaires et d'assurer une préparation identique des échantillons, puisque l'épluchage, mais aussi le temps de cuisson permettent de réduire les concentrations en HCN. Des analyses sur des végétaux bruts pourraient conduire à une surestimation des concentrations en HCN.

### 8.2. Hydrocarbures totaux – HCT

**Le GT recommande d'analyser les concentrations en HCT (indice hydrocarbure) dans les sols et dans les végétaux** mais aussi d'approfondir les mesures en assurant la cohérence entre les fractions analysées dans les sols (classiquement C10 à C40) et celles dans les végétaux (C10 à C56). En effet, les végétaux présenteraient des hydrocarbures de type longue chaîne carbonée. Le niveau de concentrations dans les parties végétales consommées semble dépendre des niveaux dans les sols et également de l'espèce végétale. Pour l'analyse des HCT, il convient ainsi de prendre en compte les phénomènes se déroulant dans les sols mais aussi dans les plantes, peu étudiés dans la littérature pour la matrice végétale : volatilisation, biodégradation par les microorganismes du sol, métabolisation...

La détermination des fractions aromatiques/aliphatiques demeure pertinente pour l'évaluation des risques sanitaires. Toutefois, l'absence de retour d'expérience conduit à rester prudent dans l'interprétation des concentrations obtenues à l'issue des analyses chimiques.

**Il est également recommandé d'analyser les HCT sur les végétaux potentiellement exposés mais aussi sur ceux prélevés en zone témoin**, afin de s'affranchir autant que possible des hydrocarbures

---

<sup>44</sup> Caractérisation de l'état des milieux sols, eaux et végétaux dans l'environnement des installations industrielles. Utilisation de l'environnement local témoin. Rapport Ineris-DRC-15-151883-01265B

(notamment les alcanes) naturellement présents dans certains végétaux. En effet, sur la base d'une simple analyse chimique, il ne sera pas possible d'attribuer la part provenant du sol ou de retombées atmosphériques par rapport à celle produite naturellement.

**Enfin, il est essentiel de préparer les fruits et légumes tels que consommés** pour l'évaluation quantitative des risques sanitaires et d'assurer une préparation identique des échantillons (zone impactée/zone témoin), puisqu'il est pressenti que l'épluchage et le temps de cuisson peuvent modifier les concentrations en HCT.

### 8.3. Phtalates

Certaines précautions sont à mettre en œuvre lors du prélèvement d'échantillons de végétaux en vue de l'analyse de diesters de phtalate :

- les produits cosmétiques (crème, vernis, parfum) peuvent être une source de contamination en phtalates lors de la manipulation des végétaux (en théorie principalement le DEP, seul phtalate autorisé depuis 2003 en Europe dans la formulation des cosmétiques) ;
- certains gants vinyle (PVC) peuvent contenir des phtalates. Il convient ainsi d'utiliser de préférence des gants nitrile ou latex adaptés au contact alimentaire.

Pour les huiles végétales, il est recommandé de ne pas utiliser de flacons en plastique en polychlorure de vinyle (PVC) ou en polyéthylène haute densité (PEHD) en raison des risques de migration pour les premiers et d'adsorption pour les deuxièmes.

**Le GT recommande d'analyser les concentrations en phtalates (diesters) dans les végétaux.** Quelques travaux mentionnent des mécanismes chimiques comme la désestérification qui conduit à la production de phtalates mono-esters. En absence de données robustes concernant les végétaux consommés par l'Homme, il convient de ne pas occulter ce mécanisme de métabolisation dans les diagnostics à fort enjeu pour cette famille chimique.

**Enfin, il est essentiel de préparer les fruits et légumes tels que consommés** pour l'évaluation quantitative des risques sanitaires et d'assurer une préparation identique des échantillons (zone impactée/zone témoin).

## 9. ANNEXES

<b>Annexe</b>	<b>Intitulé</b>
<b>Annexe 1</b>	Formulaire de consignes de préparation complété par le préleveur et transmis au laboratoire d'analyse
<b>Annexe 2</b>	Normes de digestion et d'analyse existantes à appliquer pour la matrice végétale (composés inorganiques)
<b>Annexe 3</b>	Normes d'extraction et d'analyse existantes à appliquer pour la matrice végétale (composés organiques)
<b>Annexe 4</b>	Limite de quantification : détermination et facteurs influants
<b>Annexe 5</b>	Hypothèses retenues pour élaborer les limites de quantification sur la base de calculs de risques sanitaires en lien avec une exposition par ingestion de fruits et légumes
<b>Annexe 6</b>	Limites de Quantification à atteindre pour la matrice végétale
<b>Annexe 7</b>	PCDD/F et PCB-DL – facteurs d'équivalence toxiques
<b>Annexe 8</b>	Synthèse bibliographique relative aux points d'attention sur l'analyse de certaines familles chimiques et sur leur interprétation (- Acide cyanhydrique (HCN), Hydrocarbures totaux (HCT) et Phtalates)

## Annexe 1: Formulaire de consignes de préparation







**Annexe 2** : Liste des Réactifs, Méthodes de digestion et Méthodes analytiques pour l'analyse des composés inorganiques.

Les normes sont proposées à titre d'exemple, elles sont spécifiques aux aliments pour animaux, produits alimentaires, sol, déchets, boues ou eau. L'inexistence de normes spécifiques pour la matrice végétale conduit à recenser les normes susceptibles d'être utilisées suite à leur adaptation à la matrice végétale, en vue d'une homogénéisation des pratiques des laboratoires d'analyses à l'échelle nationale (se reporter aux chapitres 6.2 et 6.5).

Composé	Réactifs	Techniques de digestion	Techniques analytiques	Exemple de normes (date; matrice)	Intitulé des normes
Arsenic	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> HNO <sub>3</sub>	Sous pression Micro-ondes préssurisé Autoclave av micro-ondes	Spectrométrie d'absorption atomique par génération d'hydrures (SAAGH) Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	NF EN 16206 (2012) <b>Aliments pour animaux</b>	Dosage de l'arsenic par spectrométrie d'absorption atomique par génération d'hydrures (SAAGH) après digestion sous pression par micro-ondes
				NF EN 15763 (2010) <b>Produits alimentaires</b>	Dosage des éléments traces - Dosage de l'arsenic, du cadmium, du mercure et du plomb par spectrométrie d'émission avec plasma induit par haute fréquence et spectromètre de masse (ICP-MS) après digestion sous pression
				NF EN 17053 (2018) <b>Aliments des animaux</b>	Méthodes d'échantillonnage et d'analyse - Dosage par ICP-MS (multiméthode) des éléments traces, métaux lourds et autres éléments inorganiques présents dans les aliments - Aliments des animaux : Méthodes d'échantillonnage et d'analyse - Dosage par ICP-MS (multiméthode) des éléments traces, métaux lourds et autres éléments inorganiques présents dans les aliments
Arsenic inorganique (As III et As V)	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Agitation	Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance (CLHP) couplée à l'ICP-MS	NF EN 16802 (2016) <b>Produits alimentaires</b>	Détermination des éléments et de leurs espèces chimiques - Détermination de la teneur en arsenic inorganique dans les produits alimentaires d'origines marine et végétale, par CLHP avec échange d'anions et spectrométrie de masse à plasma induit par haute fréquence (ICP-SM)
Plomb	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> HNO <sub>3</sub>	Sous pression Micro-ondes préssurisé Autoclave av micro-ondes Four micro-ondes	Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) Spectrométrie d'absorption atomique en flamme ou en four graphite	NF EN 15763 (2010) <b>Produits alimentaires</b>	Dosage des éléments traces - Dosage de l'arsenic, du cadmium, du mercure et du plomb par spectrométrie d'émission avec plasma induit par haute fréquence et spectromètre de masse (ICP-MS) après digestion sous pression
				NF EN 17053 (2018) <b>Aliments des animaux</b>	Dosage par ICP-MS (multiméthode) des éléments traces, métaux lourds et autres éléments inorganiques présents dans les aliments
				NF EN 14084 (2003) <b>Produits alimentaires</b>	Dosage des éléments traces - Détermination du plomb, du cadmium, du zinc, du cuivre et du fer par spectrométrie d'absorption atomique (AAS) après digestion par micro-ondes
Cadmium	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> HNO <sub>3</sub>	Sous pression Micro-ondes préssurisé Autoclave av micro-ondes Four micro-ondes	Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) Spectrométrie d'absorption atomique en flamme ou en four graphite	NF EN 15763 (2010) <b>Produits alimentaires</b>	Dosage de l'arsenic, du cadmium, du mercure et du plomb par spectrométrie d'émission avec plasma induit par haute fréquence et spectromètre de masse (ICP-MS) après digestion sous pression
				NF EN 17053 (2018) <b>Aliments des animaux</b>	Méthodes d'échantillonnage et d'analyse - Dosage par ICP-MS (multiméthode) des éléments traces, métaux lourds et autres éléments inorganiques présents dans les aliments
				NF EN 14084 (2003) <b>Produits alimentaires</b>	Dosage des éléments traces - Détermination du plomb, du cadmium, du zinc, du cuivre et du fer par spectrométrie d'absorption atomique (AAS) après digestion par micro-ondes
Mercure	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> HNO <sub>3</sub>	Sous (haute) pression Micro-ondes préssurisé Autoclave av micro-ondes	Spectrométrie d'Absorption Atomique Vapeur Froide (SAAVF) Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	NF EN 16277 (2012) <b>Aliments pour animaux</b>	Aliments pour animaux, dosage du mercure par spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide (SAAVP) après digestion sous pression par micro-ondes
				NF EN 15763 (2010) <b>Produits alimentaires</b>	Dosage des éléments traces - Dosage de l'arsenic, du cadmium, du mercure et du plomb par spectrométrie d'émission avec plasma induit par haute fréquence et spectromètre de masse (ICP-MS) après digestion sous pression
				NF EN 17053 (2018) <b>Aliments des animaux</b>	Méthodes d'échantillonnage et d'analyse - Dosage par ICP-MS (multiméthode) des éléments traces, métaux lourds et autres éléments inorganiques présents dans les aliments
Sélénium	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> HNO <sub>3</sub>	Sous (haute) pression Micro-ondes	Spectrométrie d'absorption atomique par génération d'hydrures (SAAGH)	NF EN 16159 (2012) <b>Aliments pour animaux</b>	Dosage du sélénium par spectrométrie d'absorption atomique par génération d'hydrures (SAAGH) après digestion par micro-ondes
				NF EN 17053 (2018) <b>Aliments des animaux</b>	Méthodes d'échantillonnage et d'analyse - Dosage par ICP-MS (multiméthode) des éléments traces, métaux lourds et autres éléments inorganiques présents dans les aliments
Etain	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sous pression	Spectrométrie d'Absorption Atomique à Flamme (SAAF) Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	NE EN 15764 (2010) <b>Produits alimentaires</b>	Dosage de l'étain par spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAAF) et spectrométrie atomique à four graphite (SAAF4) après digestion sous pression
				NE EN 15765 (2010) <b>Produits alimentaires</b>	Dosage des éléments traces Dosage de l'étain par spectrométrie de masse à plasma induit par haute fréquence (ICP-MS) après digestion sous pression
Zinc	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> HNO <sub>3</sub>	Sous (haute) pression Micro-ondes	Spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES) Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	NF EN 15621 (2017) <b>Aliments pour animaux</b>	Méthodes d'échantillonnage et d'analyse, dosage du calcium, du sodium, du phosphore, du magnésium, du potassium, du soufre, du fer, du zinc, du cuivre, du manganèse et du cobalt après digestion sous pression par ICP-AES
				NF EN 17053 (2018) <b>Aliments des animaux</b>	Méthodes d'échantillonnage et d'analyse - Dosage par ICP-MS (multiméthode) des éléments traces, métaux lourds et autres éléments inorganiques présents dans les aliments
Cuivre	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> HNO <sub>3</sub>	Sous (haute) pression Micro-ondes	Spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES) Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	NF EN 15621 (2017) <b>Aliments pour animaux</b>	Méthodes d'échantillonnage et d'analyse, dosage du calcium, du sodium, du phosphore, du magnésium, du potassium, du soufre, du fer, du zinc, du cuivre, du manganèse et du cobalt après digestion sous pression par ICP-AES
				NF EN 17053 (2018) <b>Aliments des animaux</b>	Méthodes d'échantillonnage et d'analyse - Dosage par ICP-MS (multiméthode) des éléments traces, métaux lourds et autres éléments inorganiques présents dans les aliments
Cobalt	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> HNO <sub>3</sub>	Sous (haute) pression Micro-ondes	Spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES) Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	NF EN 15621 (2017) <b>Aliments pour animaux</b>	Méthodes d'échantillonnage et d'analyse, dosage du calcium, du sodium, du phosphore, du magnésium, du potassium, du soufre, du fer, du zinc, du cuivre, du manganèse et du cobalt après digestion sous pression par ICP-AES
				NF EN 17053 (2018) <b>Aliments pour animaux</b>	Méthodes d'échantillonnage et d'analyse - Dosage par ICP-MS (multiméthode) des éléments traces, métaux lourds et autres éléments inorganiques présents dans les aliments
Manganèse	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> HNO <sub>3</sub>	Haute pression Micro-ondes	Spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES) Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	NF EN 15621 (2017) <b>Aliments pour animaux</b>	Méthodes d'échantillonnage et d'analyse, dosage du calcium, du sodium, du phosphore, du magnésium, du potassium, du soufre, du fer, du zinc, du cuivre, du manganèse et du cobalt après digestion sous pression par ICP-AES
				NF EN 17053 (2018) <b>Aliments des animaux</b>	Méthodes d'échantillonnage et d'analyse - Dosage par ICP-MS (multiméthode) des éléments traces, métaux lourds et autres éléments inorganiques présents dans les aliments - Aliments des animaux : Méthodes d'échantillonnage et d'analyse - Dosage par ICP-MS (multiméthode) des éléments traces, métaux lourds et autres éléments inorganiques présents dans les aliments
Molybdène	HNO <sub>3</sub>	Haute pression Micro-ondes	Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	NF EN 17053 (2018) <b>Aliments des animaux</b>	Méthodes d'échantillonnage et d'analyse - Dosage par ICP-MS (multiméthode) des éléments traces, métaux lourds et autres éléments inorganiques présents dans les aliments - Aliments des animaux : Méthodes d'échantillonnage et d'analyse - Dosage par ICP-MS (multiméthode) des éléments traces, métaux lourds et autres éléments inorganiques présents dans les aliments
Chrome total	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> HNO <sub>3</sub>	Sous (haute) pression Micro-ondes préssurisé Autoclave av micro-ondes	Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	NF EN 15763 (2010) <b>Produits alimentaires</b>	Dosage des éléments traces - Dosage de l'arsenic, du cadmium, du mercure et du plomb par spectrométrie d'émission avec plasma induit par haute fréquence et spectromètre de masse (ICP-MS) après digestion sous pression
				NF EN 17053 (2018) <b>Aliments des animaux</b>	Méthodes d'échantillonnage et d'analyse - Dosage par ICP-MS (multiméthode) des éléments traces, métaux lourds et autres éléments inorganiques présents dans les aliments - Aliments des animaux : Méthodes d'échantillonnage et d'analyse - Dosage par ICP-MS (multiméthode) des éléments traces, métaux lourds et autres éléments inorganiques présents dans les aliments
Chrome hexavalent	1,5 diphénylcarbaside	-	Spectrométrie d'Absorption Moléculaire	NF-T-90-043 (1988) <b>Qualité de l'eau</b>	Dosage du chrome (VI) - Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire.
	Solution alcaline	Plaque chauffante Bloc Chauffant	Chromatographie ionique avec détection spectrophotométrique	NF ISO 15192 <b>Déchets</b>	Dosage du chrome(VI) dans les matériaux solides par digestion alcaline et chromatographie ionique avec détection spectrophotométrique
Nickel	HNO <sub>3</sub>	Haute pression Micro-ondes	Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	NF EN 17053 (2018) <b>Aliments des animaux</b>	Méthodes d'échantillonnage et d'analyse - Dosage par ICP-MS (multiméthode) des éléments traces, métaux lourds et autres éléments inorganiques présents dans les aliments
Cyanures totaux et libres	NaOH	-	En flux continu (CFA) Injection de flux (FIA)	NF EN ISO 14403 (2012) <b>Qualité de l'eau</b>	Dosage des cyanures totaux et des cyanures libres par analyse en flux continu (FIA et CFA) - Partie 1 : méthode par analyse avec injection de flux (FIA) - Qualité de l'eau Dosage des cyanures totaux et des cyanures libres par analyse en flux (FIA et CFA) — Partie 2: Méthode par analyse en flux continu (CFA)
Antimoine Tungstène Argent	HNO <sub>3</sub>	Micro-ondes (EN 16173 <sup>1</sup> )	Spectrométrie d'émission optique avec plasma à couplage inductif (ICP-OES)	NF EN 16170 <b>(Sols, biodéchets traités et boues)</b>	Détermination des éléments en traces par spectrométrie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES).
	HNO <sub>3</sub> + HCl	Méthode A- Réacteur de digestion (EN 16174 <sup>2</sup> ) Méthode B-Micro-ondes sous pression (EN 16174)			



**Annexe 3** : Liste des Réactifs, Techniques d'extraction, Etape de Purification et Méthodes analytiques pour l'analyse des composés organiques.

Les normes sont proposées à titre d'exemple, elles sont spécifiques aux aliments pour animaux, produits alimentaires, sol, déchets, boues ou eau. L'inexistence de normes spécifiques pour la matrice végétale conduit à recenser les normes susceptibles d'être utilisées suite à leur adaptation à la matrice végétale, en vue d'une homogénéisation des pratiques des laboratoires d'analyses à l'échelle nationale (se reporter aux chapitres 6.4 et 6.5).

Composé	Réactifs	Technique Extraction	Purification	Méthode Analyse	Exemples de normes	Intitulé des normes et des règlements
HAP	Dichlorométhane Acétone/éther de pétrole Toluène	Agitation Soxhlet Pression	Acétonitrile Oxyde d'aluminium Diméthylsulfoxyde /cyclohexane Gel de silice Chromatographie par perméation de gel Fractionnement DMF/cyclohexane	Chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM)	NF ISO 18287 (2006) <b>(Sol)</b>	Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) -Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (CG-SM)
				Chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) Chromatographie liquide Haute Performance (HPLC)	NF EN 16181 (2018) <b>(Sols, biodéchets traités et boues)</b>	Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie liquide à haute performance
	Acétone/hexane Acétone/hexane/chlorure de sodium	Agitation Ultrasons Soxhlet PLE <sup>1</sup>	Oxyde d'aluminium Silice Perméation de gel	Chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) Chromatographie liquide Haute Performance (HPLC)	Pr EN 17503 (2020) <b>(Sols, biodéchets traités et boues)</b>	Matrices solides environnementales-dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie liquide à haute performance
HAP (benzo(a)pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène et benzo(b)fluoranthène)	<i>non concerné</i>	<i>non concerné</i>	Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	Chromatographie liquide Haute Performance couplée à détection par fluorescence (HPLC-FD)	XP CEN/TC 16621 (2014) <b>(Produits alimentaires)</b>	Dosage du benzo(a)pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène et benzo(b)fluoranthène dans les denrées alimentaires par chromatographie en phase liquide à haute performance avec détecteur de fluorescence (HPLC-FD)
	n-hexane Cyclohexane	PLE Soxhlet	Chromatographie d'exclusion stérique (SEC) Extraction en phase solide (SPE)	Chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM)	NF EN 16619 <b>(Produits alimentaires)</b>	Dosage du benzo(a)pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène et benzo(b)fluoranthène dans les denrées alimentaires par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM)
HCT (C10-C40)	Acétone	Agitation ASE <sup>2</sup>	Florisil	Chromatographie-Détection à Ionisation de Flamme (CG-FID)	NF EN ISO 16703 (2011) <b>(Sol)</b>	Dosage des hydrocarbures de C10 à C40 par chromatographie en phase gazeuse
	Acétone/n-heptane	Agitation mécanique Ultrasons	Gel silice	Chromatographie-Détection à Ionisation de Flamme (CG-FID)	XP CEN ISO/TS 16558-2(2016-03-09) <b>(Sol)</b>	Hydrocarbures de pétrole à risque-Partie2 : détermination des fractions aliphatiques et aromatiques des hydrocarbures de pétrole semi-volatils par chromatographie en phase gazeuse avec détection d'ionisation de la flamme (CPG-FID)
HC (C5-C10)	Méthanol	Agitation	<i>non concerné</i>	CG-Détection à Ionisation de Flamme (CG-FID)	NF EN ISO 16558-1 (2020) <b>(Sol)</b>	Hydrocarbures de pétrole à risque-Partie1 : détermination des fractions aliphatiques et aromatiques des hydrocarbures de pétrole volatils par chromatographie en phase gazeuse (méthode par espace de tête statique)
Hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils	Méthanol	Désorption thermique	<i>non concerné</i>	CG-Détection à Ionisation de Flamme (FID)	NF EN ISO 15009 (2016) <b>(Sol)</b>	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
	Méthanol	Agitation	<i>non concerné</i>	CG-Espace de tête-Spectrométrie de masse CG-Détecteur à Capture d'Electron (ECD) CG-Détecteur à Photo-ionisation (PID) CG-Détecteur à Conductivité Electrolytique (ELCD)	NF EN ISO 22155 (2016) <b>(Sol)</b>	Dosage des hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils et de certains éthers par chromatographie en phase gazeuse-méthode par espace de tête statique
PCB DL PCB indicateurs	Toluène + Toluène/éthanol	Pression Soxhlet	Chromatographie par perméation de gel Colonne multicouche Traitement de l'acide sulfurique Colonne de charbon actif Colonne d'oxyde d'aluminium Elimination du soufre	CG-Spectrométrie de Masse Haute Résolution (CG-SMHR)	NF EN 16215 (2020) <b>(Aliments des animaux)</b>	Dosage des dioxines des PCB de type dioxine et des PCB indicateurs par GC/HRMS
PCB DL	Toluène	Soxhlet		Chromatographie Gaz Haute Résolution/spectrométrie de Masse Haute Résolution (CGHR-SMHR)	NF EN 16190 (2018) <b>(Sols, bio-déchets traités et boues)</b>	Dosage des dioxines et furanes et polychlorobiphényles de type dioxine par chromatographie en phase gazeuse avec spectrométrie de masse à haute résolution (HR CG-SMHR)
PCDD/PCDF et PCB DL	<i>non concerné</i>			Chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse tandem (CG-SMSM) Chromatographie-Spectrométrie de Masse Haute Résolution (CG-SMHR)	RÈGLEMENT (UE) 2017/771 du 3 mai 2017 <b>(Aliments des animaux)</b>	Portant modification du règlement (CE) no 152/2009 en ce qui concerne les méthodes de détermination des teneurs en dioxines et en polychlorobiphényles
PCDD/PCDF	Toluène + Toluène/éthanol	Pression Soxhlet	Chromatographie par perméation de gel Colonne multicouche Traitement de l'acide sulfurique Colonne de charbon actif Colonne d'oxyde d'aluminium Elimination du soufre	CG-Spectrométrie de Masse Haute Résolution (CG-SMHR)	NF EN 16215 (2020) <b>(Aliments des animaux)</b>	Dosage des dioxines des PCB de type dioxine et des PCB indicateurs par GC/SMHR
	Toluène	Soxhlet		Chromatographie Gaz Haute Résolution/spectrométrie de Masse Haute Résolution (CGHR-SMHR)	NF EN 16190 (2018) <b>(Sols, bio-déchets traités et boues)</b>	Dosage des dioxines et furanes et polychlorobiphényles de type dioxine par chromatographie en phase gazeuse avec spectrométrie de masse à haute résolution (HR CG-SMHR)
	Toluène	Soxhlet	Chromatographie par perméation de gel Colonne multicouche Traitement de l'acide sulfurique Colonne de charbon actif Colonne d'oxyde d'aluminium Elimination du soufre	Chromatographie en phase gazeuse avec spectrométrie de masse à haute résolution (CG-SMHR)	ISO 13914 (2013) <b>(Sol)</b>	Détermination des dioxines et furanes comme biphényles polychlorés par chromatographie en phase gazeuse avec spectrométrie de masse à haute résolution (CG/SMHR)
BTEX COHV	Méthanol	Agitation	<i>non concerné</i>	Chromatographie en phase gazeuse avec spectrométrie de masse à haute résolution (CG-SMHR)	NF EN ISO 22155 (2016) <b>(Sol)</b>	Dosage des hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils et de certains éthers par chromatographie en phase gazeuse-méthode par espace de tête statique
	Méthanol	Agitation	<i>non concerné</i>	Chromatographie gazeuse-Espace de tête	NF EN ISO 16558-1 (2020) <b>(Sol)</b>	Hydrocarbures de pétrole à risque-Partie1 : détermination des fractions aliphatiques et aromatiques des hydrocarbures de pétrole volatils par chromatographie en phase gazeuse (méthode par espace de tête statique)
Phtalates	Acétate d'éthyle	Agitation	Oxyde d'aluminium	Chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse tandem (CG-SMSM)	XP CEN/TS 16183 (2012) <b>(Sols, biodéchets traités et boues)</b>	Détermination de certains phtalates par chromatographie en phase gazeuse capillaire avec détection par spectrométrie de masse (CG-SM)
PBDE	Acétone/hexane Dichlorométhane Toluène	Soxhlet	Silice Chromatographie par perméation de gel Chromatographie colonne multicouche	Chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM)	NF EN ISO 22032 (2009) <b>(Sédiments et boues)</b>	Dosage d'une sélection d'éthers diphenyliques polybromés dans des sédiments et des boues d'épuration-Méthode par extraction et chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse
	Acétone	Disques SPE <sup>3</sup>	Silice	Chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) Chromatographie en phase gazeuse avec spectrométrie de masse à haute résolution (CG-SMHR) Chromatographie gazeuse-spectrométrie de	NF EN 16694 (2015) <b>(Qualité de l'eau)</b>	Dosage du pentabromodiphényléther(PBDE) dans des échantillons d'eau totale -Méthode par extraction en phase solide (SPE) avec disques SPE, avec couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM)

<sup>1</sup> Pressurized Liquid Extraction

<sup>2</sup> Accelerated Solvent Extraction

<sup>3</sup> Solide Phase Extraction

## Annexe 4 : Limites de quantification : détermination et facteurs influants

### Détermination de la limite de quantification

La limite de quantification peut être calculée par plusieurs approches, à partir :

- **du rapport signal sur bruit (S/B)** : ce rapport est établi en utilisant le signal obtenu sur un échantillon contenant l'analyte recherché et le signal obtenu sur un échantillon ne contenant pas l'analyte (échantillon appelé communément « blanc »). Un rapport S/B compris entre 10/1 est généralement considéré comme acceptable. D'autres approches sont possibles comme la différence S-B ;
- **d'un écart-type** : des mesurages répétés sont effectués sur un échantillon dont la teneur en analyte est proche de la LQ estimée. L'écart-type de ces répétitions, noté  $S_{bl}$ , est ensuite calculé. On a alors

$$LQ = 10 \times S_{bl}$$

- **de la limite de détection (LD)** : La LQ est généralement dérivée de la LD en appliquant un facteur 2 ou 3 ;
- **de la LQ présumée**. Si la valeur est confirmée, ce niveau de concentration pourra définir le premier point de gamme utilisée pour établir le modèle d'étalonnage. Dans ce cas, la LQ n'est pas optimisée mais est acceptable si elle a des performances acceptables ;
- **de l'approche globale basée sur le profil d'exactitude**, il est possible de calculer la LQ de façon à garantir une exactitude, c'est-à-dire des performances (justesse + fidélité) acceptables. Dans ce cas, la LQ est optimisée et il est possible de définir une LQ inférieure et une LQ supérieure.

Pour la validation de chaque nouvelle méthode d'analyse, la norme **NF T 90-210** relative à la validation des méthodes dans le domaine d'analyse physico-chimique de l'eau est utilisée par les laboratoires. Cette norme spécifique à la matrice eau est appliquée par les laboratoires pour la validation des méthodes pour plusieurs matrices. La norme NF T 90-210 préconise d'évaluer les performances d'une méthode d'analyse quantitative selon une méthodologie spécifique. Celle-ci comprend la proposition et la vérification de limites de quantification considérée comme l'un des critères de la performance d'une méthode.

### **Facteurs influençant la limite de quantification**

Plusieurs paramètres peuvent permettre d'optimiser la limite de quantification :

- **la prise d'essai**. La limite de quantification est généralement déterminée pour une prise d'essai ramenée à un volume d'extrait ;
- **le volume d'extraction ou de digestion** ;
- **la charge de la matrice**. Les matrices chargées impliquent une augmentation de la LQ (changement du rapport S/B) ;
- **Equipement analytique**. Sur le long terme, un même laboratoire peut être amené à modifier/revoir ses limites de quantification en raison du changement d'équipements, du vieillissement de l'analyseur ou de la mise à jour de nouvelles exigences réglementaires.

## Annexe 5 : Hypothèses retenues pour élaborer les limites de quantification sur la base de calculs de risques sanitaires en lien avec une exposition par ingestion de fruits et légumes

### Approche sanitaire et périmètre de la démarche IEM

La validation des limites de quantification à atteindre pour la matrice végétale a été réalisée sur la base d'une évaluation des risques sanitaires associés à une ingestion de légumes et de fruits, par des enfants et des adultes, pour laquelle la consommation de végétaux est compatible avec leur qualité. Les valeurs retenues pour les indicateurs de risques correspondent aux bornes hautes fixées dans le cadre des études de type IEM « Interprétation de l'Etat des Milieux » pour un état des milieux compatible avec les usages, à savoir 0,2 pour le quotient de danger (QD) et  $10^{-6}$  pour l'excès de risque individuel (ERI) (Note du 19 avril 2017 – méthodologie de gestion des sites et sols pollués).

Cette démarche est similaire à celle menée par le GT laboratoires pour la détermination des limites de quantification à atteindre pour les matrices sol, eau<sup>45</sup> et gaz du sol<sup>46</sup>.

### Mode de calcul – voie ingestion

Les équations retenues pour les calculs de risque sont celles classiquement utilisées pour la détermination de la DJE (dose journalière d'exposition – exprimée en mg/kg poids corporel/j) pour la voie d'ingestion :

Calcul de la DJE (mg/kg/j) pour la voie d'ingestion	Calcul du quotient de danger pour les substances à effet à seuil (QD)	Calcul de l'excès de risque individuel pour les substances à effet sans seuil (ERI)
$DJE = \frac{C \times Q \times FE \times T}{P \times TM}$	$QD = \frac{DJE}{VTR_{ingestion}}$	$ERI = DJE \times ERU_{ingestion}$
<p><i>C</i> : concentration dans le végétal (mg/kg)</p> <p><i>P</i> : poids corporel (kg)</p> <p><i>Q</i> : quantité de végétaux ingérée par la voie orale par jour (kg/j)</p> <p><i>FE</i> : Fréquence d'exposition (nombre de jour d'exposition / 365 jours)</p> <p><i>T</i> : durée d'exposition théorique (année)</p> <p><i>TM</i> : durée de vie exposée</p> <p>Avec T=TM pour les effets à seuil</p>	<p><i>VTR</i> : Valeur Toxicologique de Référence (mg/kg/j)</p>	<p><i>ERU</i> : excès de risque unitaire (mg/kg/j)<sup>-1</sup></p>

<sup>45</sup> Analyse des eaux en contexte sites et sols pollués – synthèse des réunions du Groupe de Travail des Laboratoires, BRGM/RP-68202-FR, septembre 2018

<sup>46</sup> Analyse des gaz du sol, de l'air intérieur et extérieur en contexte sites et sols pollués – synthèse des réunions du Groupe de Travail des Laboratoires, BRGM/RP-65745-FR, mars 2016

Les valeurs des **limites de quantification** (LQ) proposées pour les végétaux sont **des concentrations à atteindre** ( $C=LQ_{\text{à seuil}}$  OU  $LQ_{\text{sans seuil}}$  selon l'effet considéré), elles sont calculées d'après les équations suivantes :

Substance à effet à seuil : enfant / adulte	Substance à effet sans seuil : enfant / adulte
$LQ_{\text{à seuil}} = \frac{P_i \times VTR \times QD}{Q_i \times F}$	$LQ_{\text{sans seuil}} = \frac{ERI}{\sum_i \frac{Q_i \times F_i \times T_i}{P_i \times T_m} \times VTR}$
<p><math>LQ_{\text{à seuil}}</math> : limite de quantification dans les végétaux (mg/kg)</p> <p><math>P_i</math> : poids corporel de la classe d'âge (kg)</p> <p><math>VTR</math> : Valeur Toxicologique de Référence (mg/kg/j)</p> <p><math>QD</math> : Quotient de Danger de 0,2 (borne IEM pour la compatibilité des usages)</p> <p><math>Q_i</math> : quantité de végétaux ingérée par la voie orale par jour en fonction de la classe d'âge (kg/j)</p> <p><math>F</math> : Fréquence d'exposition (nombre de jour d'exposition / 365 jours)</p>	<p><math>LQ_{\text{sans seuil}}</math> : limite de quantification dans les végétaux (mg/kg)</p> <p><math>ERI</math> : Excès de Risques Individuel de <math>10^{-6}</math> (borne IEM pour la compatibilité des usages)</p> <p><math>VTR</math> : Valeur Toxicologique de Référence (mg/kg/j)<sup>-1</sup></p> <p><math>Q_i</math> : quantité de végétaux administrée par la voie orale par jour en fonction de la classe d'âge (kg/j)</p> <p><math>F_i</math> : Fréquence d'exposition en fonction de la classe d'âge (nombre de jour d'exposition / 365 jours)</p> <p><math>T_i</math> : Durée d'exposition en fonction de la classe d'âge (en année)</p> <p><math>P_i</math> : poids corporel en fonction de la classe d'âge (kg)</p> <p><math>T_m</math> : Période de temps sur laquelle l'exposition est moyennée (en année), ici <math>T_m = 70</math> ans</p>

Pour les effets sans seuil, l'ERI est calculé sur la vie entière et correspond à la somme des ERI calculés sur la période 0-6 ans et 6-70 ans.

### Populations retenues et paramètres d'exposition

Deux classes d'âge sont considérées : enfants (0-6 ans) et adultes (6-70 ans). Les paramètres d'exposition sont extraits du rapport « Paramètres d'exposition de l'Homme du logiciel MODUL'ERS », INERIS-DRC-14-141968-11173C, juin 2017.

Le bol alimentaire basé sur la catégorie de légumes/fruits la plus consommée a été agrégé pour les 2 classes « 0-6 ans » et « 6-70 ans » à partir des données existantes pour les 7 classes d'âge considérées dans le logiciel MODUL'ERS<sup>47</sup>.

Les paramètres et hypothèses retenus pour les calculs de risque sanitaire sont synthétisés dans le tableau ci-dessous :

Paramètres		Unité	Enfant 0-6 ans	Adultes (6-70 ans)	Source
$Q_{\text{veg}}$	Quantité ingérée par jour	kg <sub>frais</sub> /j	0,066	0,146	Moyenne pondérée*
F	Fréquence d'exposition	-	1	1	Correspond à 365 jours par an
P	Poids corporel	kg	15	70	Valeur classiquement retenue
T	Durée de l'exposition	ans	6	30	Valeur classiquement retenue
T <sub>m</sub>	Période de temps sur laquelle l'exposition est moyennée	an	70	70	Pour les substances à effets sans seuil

\* données agrégées à partir des données du logiciel MODUL'ERS (valeurs par défaut)

<sup>47</sup> MODUL'ERS - outil de modélisation et de simulation mis à disposition par l'Ineris pour estimer les concentrations, les expositions et les risques sanitaires liées à un sol contaminé ou une installation classée pour l'environnement. <https://www.ineris.fr/fr/recherche-appui/risques-chroniques/logiciel-modulers>

Le tableau ci-après détaille les quantités ingérées de légumes/fruits en fonction des catégories, extraites du logiciel MODUL'ERS (Paramètres d'exposition de l'Homme du logiciel MODUL'ERS, Ineris, 2017). Dans un premier temps, la catégorie affichant la valeur maximale ingérée par classe d'âge est sélectionnée, puis les valeurs sont agrégées (et pondérées) pour les 2 classes d'âge retenues :

Catégorie légumes/fruits	Unités	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	Classe 5	Classe 6	Classe 7
		Enfant 0-1 an	Enfant 1-3 ans	Enfant 3-6 ans	Enfant 6-11 ans	Enfant 11-15 ans	Enfant 15-18 ans	Adulte 18-70 ans
Quantité ingérée par jour (valeur maximale, toutes catégories confondues pour une classe d'âge)	kg <sub>frais</sub> /j	0,018 (tuberc.)	0,053 (fruits)	0,090 (fruits)	0,090 (fruits)	0,083 (fruits)	0,082 (fruits)	0,160 (fruits)
		→ 0,066 (valeur agrégée)			→ 0,146 (valeur agrégée)			
Masse consommée de tubercules	kg <sub>frais</sub> /j	0,018	0,052	0,046	0,046	0,058	0,060	0,058
Masse consommée de fruits	kg <sub>frais</sub> /j	0,016	0,053	0,090	0,090	0,083	0,082	0,160
Masse consommée de légume feuille	kg <sub>frais</sub> /j	0,007	0,022	0,008	0,010	0,012	0,012	0,024
Masse consommée de légume racine	kg <sub>frais</sub> /j	0,015	0,026	0,007	0,007	0,009	0,009	0,012
Masse consommée de légume fruit	kg <sub>frais</sub> /j	0,011	0,040	0,066	0,064	0,070	0,072	0,110

#### Part de l'exposition attribuable à la consommation de végétaux

L'autoconsommation de végétaux retenue est de 100% ; l'approche est conservatoire mais cohérente avec la démarche IEM.

#### Valeurs toxicologiques de référence

Les Valeurs Toxicologiques de référence sont sélectionnées à la date de septembre 2019 selon la note d'information DGS/EA1/DGPR/2014/307 du 31 octobre 2014, avec prise en compte des choix Ineris si disponibles.

Les VTR retenues par l'ANSES dans le cadre de l'Etude d'Alimentation Totale- infantile (EAT-i) ont été privilégiées pour certaines familles chimiques lorsqu'il existe des VTR associées à des familles de substances chimiques et lorsque ces VTR conduisaient à des choix plus conservatoires que celles issues de la note DGS/EA1/DGPR/2014/307 du 31 octobre 2014. Pour les substances réglementées (PCDD/F, PCB), les niveaux d'intervention sont pris en compte à la fois pour les denrées alimentaires destinées à l'homme mais aussi aux animaux d'élevage (teneurs maximales à ne pas dépasser pour les fourrages, herbes de pâture).

Les LQ à atteindre pour la matrice végétale sont autant que possible en adéquation avec le volet sanitaire et les capacités analytiques actuelles des laboratoires. Un commentaire est formulé dans le corps du guide dès lors que la LQ estimée sur la base du calcul de risque sanitaire n'est atteinte par aucun laboratoire.

#### Sélection des limites de quantification à atteindre pour la matrice végétale

La limite de quantification retenue sur la base du calcul de risque sanitaire est la concentration minimale assurant le respect des seuils de critère sanitaire de l'IEM, calculée :

- Entre le scénario enfant et adulte ; et
- Entre les effets à seuil et sans seuil (le cas échéant) : *LQ* à seuil ; *LQ* sans seuil.

## Annexe 6 : Limites de Quantification à atteindre pour la matrice végétale

Métaux	Code Sandre	LQ proposée mg.kg <sup>-1</sup> MF	Nb de laboratoire *
Mercuré	1387	0,005	7/8
Antimoine	1376	0,05	5/6
Argent	1368	0,05	2/2
Arsenic inorganique (As III + As V)	1369	0,0005	0/8
Cobalt	1379	0,01	6/7
Tungstène	2797	0,04	1/1
Titane	1373	0,05	2/2
Baryum	1396	0,5	3/3
Chrome VI	1371	0,002	0/1
Chrome total	1389	0,05	6/8
Cuivre	1392	0,5	6/6
Cadmium	1388	0,005	5/7
Molybdène	1395	0,02	4/5
Nickel	1386	0,05	5/8
Plomb	1382	0,003	4/8
Sélénium	1385	0,02	5/6
Zinc	1383	0,5	5/7
Etain	1380	0,5	1/1
HAP	Code Sandre	LQ proposée mg.kg <sup>-1</sup> MF	Nb de laboratoire *
Naphtalène	1517	0,005	1/3
Acénaphthylène	1622	0,005	1/2
Acénaphthène	1453	0,005	1/2
Fluorène	1623	0,005	2/3
Anthracène	1458	0,005	3/4
Phénanthrène	1524	0,005	1/2
Fluoranthène	1191	0,005	2/3
Pyrène	1537	0,005	2/3
Benzo(a)anthracène	1082	0,005	5/6
Chrysène	1476	0,005	4/5
Benzo(a)pyrène	1115	0,0005	3/5
Benzo(b)fluoranthène	1116	0,005	4/5
Dibenzo(a,h)anthracène	1621	0,0005	2/4
Benzo(k)fluoranthène	1117	0,005	3/4
Benzo(ghi)pérylène	1118	0,005	3/4
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	1204	0,005	3/4

HYDROCARBURES	Code Sandre	LQ proposée mg.kg <sup>-1</sup> MF	Nb de laboratoire *
HCT C10-C40	3319/7007	10	4/4
HCT C5-C10	3332	10	2/2
Hydrocarbures aromatiques > C10-C12	6306	1	
Hydrocarbures aromatiques > C12-C16	6307	1	
Hydrocarbures aromatiques > C16-C21	6308	1	
Hydrocarbures aromatiques > C21-C35	6309	1	
Hydrocarbures aliphatiques > C10-C12	6137	1	
Hydrocarbures aliphatiques > C12-C16	6226	1	
Hydrocarbures aliphatiques > C16-C21	6300	10	
Hydrocarbures aliphatiques > C21-C35	6301	10	
BTEX	Code Sandre	LQ proposée mg.kg <sup>-1</sup> MF	Nb de laboratoire *
Ethylbenzène	1497	0,01	2/3
1,3,5- Triméthylbenzène	1509	0,01	1/1
Toluène	1278	0,01	2/3
Benzène	1114	0,01	2/3
Xylènes (mélange d'isomères)	1780	0,01	
o- Xylène	1292	0,01	2/3
m + p Xylène	2925	0,01	2/3
1,2,4- Triméthylbenzène	1609	0,01	
Nitrobenzène	2614	0,01	
2,4-Dinitrotoluène	1578	0,0001	
2,6-Dinitrotoluène	1577	0,0001	
2,4,6-Trinitrotoluène	2736	0,01	
1,4- Dichlorobenzène	1166	0,01	0/1
Chlorobenzène	1467	0,01	0/1
1,3- Dichlorobenzène	1164	0,05	1/1
1,2- Dichlorobenzène	1165	0,05	1/1
COHV	Code Sandre	LQ proposée mg.kg <sup>-1</sup> MF	Nb de laboratoire *
Tétrachloroéthylène (PCE)	1272	0,01	0/1
1,2- Dichloroéthylène CIS	1456	0,01	0/1
1,2- Dichloroéthylène TRANS	1727	0,01	0/1
1,2- Dichloroéthylène	1163	0,01	0/1
Tétrachlorométhane	1276	0,01	1/2
Trichlorométhane (chloroforme)	1135	0,01	0/2
1,1,1- Trichloroéthane	1284	0,01	0/2
Chlorure de vinyle	1753	0,01	1/2
Dichlorométhane	1168	0,01	0/2
Tribromométhane	1122	0,01	0/1
Trichloroéthylène (TCE)	1286	0,01	0/2
1,2 - Dichloroéthane	1161	0,01	1/2
MTBE : méthyl tertio-butyl éther	1512	0,01	-
ETBE : éther éthyle tertio-butyle	2673	0,01	-
DIPE: éther diisopropylique	5264	0,01	-

PCCD/PCDF	Code Sandre	LQ proposée ng.kg <sup>-1</sup> MF	Nb de laboratoire *
2,3,7,8-TeCDD	2562	0,004	1/5
1,2,3,7,8-PeCDD	2569	0,004	1/5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2571	0,004	1/5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2572	0,004	1/5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2573	0,004	1/5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2575	0,004	1/5
OCDD	2566	0,04	1/5
2,3,7,8-TeCDF	2586	0,004	1/4
1,2,3,7,8-PeCDF	2588	0,004	2/5
2,3,4,7,8-PeCDF	2589	0,004	1/5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2591	0,004	1/5
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2592	0,004	1/5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2594	0,004	1/5
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2593	0,004	1/5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2596	0,004	1/5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2597	0,004	1/5
OCDF	5248	0,04	3/5
PCB dioxin-like	Code Sandre	LQ proposée ng.kg <sup>-1</sup> MF	Nb de laboratoire *
105 2,3,3',4,4'- Pentachlorobiphenyl	1627	10	5/6
114 2,3,4,4',5- Pentachlorobiphenyl	5433	10	5/6
118 2,3',4,4',5- Pentachlorobiphenyl	1243	10	5/6
123 2,3',4,4',5'-Pentachlorobiphenyl	5434	10	5/6
126 3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	1089	0,02	1/5
156 2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphenyl	2032	10	5/6
157 2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphényl	5435	10	5/6
167 2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphényl	5436	10	5/6
169 3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphényl	1090	0,1	1/6
189 2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphényl	5437	10	5/6
77 3,3',4,4'- Tétrachlorobiphenyl	1091	10	5/6
81 3,4,4',5- Tétrachlorobiphenyl	5432	10	5/6
PCB indicateur	Code Sandre	LQ proposée µg.kg <sup>-1</sup> MF	Nb de laboratoire *
28 2,4,4'-Trichlorobiphenyl	1239	0,01	4/7
52 2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl	1241	0,01	3/7
101 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	1242	0,01	4/7
118 2,3',4,4',5- Pentachlorobiphenyl	1243	0,01	3/6
138 2,2',3,4,4',4',5-Hexachlorobiphenyl	1244	0,01	4/7
153 2,2',4,4',5,5',-Hexachlorobiphenyl	1245	0,01	4/7
180 2,2',3,4,4',5,5'- Heptachlorobiphenyl	1246	0,01	4/7

PHTALATES	Code Sandre	LQ proposée µg.kg <sup>-1</sup> MF	Nb de laboratoire *
DMP Diméthylphtalate	1489	1	1/4
DEP Diéthylphtalate	1527	1	1/4
DnBP Di-n-butylphtalate	1462	1	1/3
BBP Butylbenzylphtalate	1924	1	1/4
DEHP Di-(2-éthylhexyl) phtalate	1461	1	1/3
DBS Dibutyl sebacate	<i>non créé</i>	1	-
DCHP Dicyclohexyl phtalate	7851	1	1/3
DEHA Diéthylhexyladipate	1851	1	1/2
DIDP Diisodecyl phtalate	6658	10	1/2
DINP Diisononyl phtalate	6215	10	1/3
DnOP Di-n-octylphtalate	3342	1	1/4
DiBP Di-isobutylphtalate	5325	1	0/3
PBDE	Code Sandre	LQ proposée µg.kg <sup>-1</sup> MF	Nb de laboratoire *
BDE3 - 4-Monobromodiphényléther	3302	0,05	-
BDE17 - 2,2',4'- Tribromodiphényléther	2921	0,05	1/1
BDE28 - 2,4,4'- Tribromodiphényléther	2920	0,05	2/2
BDE71 - 2,3',4,'6 -Tétabromodiphényléther	2917	0,05	1/1
BDE47 - 2,2',4,4'- Tétabromodiphényléther	2919	0,05	1/2
BDE66 - 2,3',4,4'- Tétabromodiphényléther	2918	0,05	1/1
BDE100 - 2,2',4,4',6- Pentabromodiphényléther	2915	0,05	2/3
BDE99 - 2,2',4,4',5- Pentabromodiphényléther	2916	0,05	2/3
BDE85 - 2,2',3,4,4'- Pentabromodiphényléther	2914	0,05	1/1
BDE154 - 2,2',4,4',5,6'- Hexabromodiphényléther	2911	0,05	2/3
BDE153 - 2,2',4,4',5,5'- Hexabromodiphényléther	2912	0,05	2/3
BDE138 - 2,2',3,4,4',5'- Hexabromodiphényléther	2913	0,05	2/3
BDE183 - 2,2',3,4,4',5',6 - Heptabromodiphényléther	2910	0,05	2/3
BDE190 - 2,3,3',4,4',5,6- Heptabromodiphényléther	2909	0,05	-
BDE209 - Décabromodiphényl éther	1815	0,5	1/1
HBCDalpha - Hexabromocyclododécane - isomère alpha	6651	0,05	1/1
HBCDbeta - Hexabromocyclododécane - isomère bêta	6652	0,05	1/1
HBCDgamma - Hexabromocyclododécane - isomère gamma	6653	0,05	1/1
PBB52 - 2,2',5,5'-Tetabromobiphenyl	<i>non créé</i>	0,05	1/1
PBB101 - 2,2',4,5,5'-Pentabromobiphenyl	<i>non créé</i>	0,05	1/1
PBB153 - 2,2',4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl	8283	0,05	1/1
Tétabromobisphénol A	7131	0,05	-

COMPOSE PERFLUORE	Code Sandre	LQ proposée µg.kg <sup>-1</sup> MF	Nb de laboratoire *
PFBA - Acide perfluorobutanoïque	5980	0,1	1/1
PFBS - Perfluorobutane sulfonate	6025	0,1	1/1
PFDA - Acide perfluorodécanoïque	6509	0,1	1/1
PFDoA - Acide perfluorododécanoïque	6507	0,1	1/1
PFDS - Perfluorodécane sulfonate	6550	0,1	1/1
PFHpA - Acide perfluoroheptanoïque	5977	0,1	1/1
PFHpS - Perfluoroheptane sulfonate	6542	0,1	1/1
PFHxA - Acide perfluorohexanoïque	5978	0,1	1/1
PFHxS - Perfluorohexane sulfonate	6830	0,1	1/1
PFNA - Acide perfluorononanoïque	6508	0,1	1/1
PFOA - Acide perfluorooctanoïque	5347	0,1	1/1
PFOS - Perfluorooctane sulfonate	6560	0,1	1/1
PFOSi - Acide perfluorooctanesulfonique	6560	0,1	1/1
PFPA - Acide perfluoropentanoïque	5979	0,1	1/1
PFTeDA - Acide perfluorotétradécanoïque	6547	0,1	1/1
PFTrDA - Acide perfluorotridecanoïque	6549	0,1	1/1
PFUnA - Acide perfluoroundécanoïque	6510	0,1	1/1
AUTRES COMPOSES	Code Sandre	LQ proposée mg.kg <sup>-1</sup> MF	Nb de laboratoire *
Chlorates	1752	0,01	2/2
Perchlorates	6219	0,01	2/2
Cyanures libres	1084	0,2	1/1
Cyanures totaux	1390	0,2	1/1
Méthanol	2052	1,0	-
Aniline	2605	0,1	-
2,4,6-Trinitrophénol	6196	0,1	-
Phénol	5515	0,1	-
m-crésol	5275	0,1	-
o-crésol	5275	0,1	-
p-crésol	5275	0,1	-
BPA - 4,4'diphénol	2766	0,001	1/1
BPS - 4,4'-sulfonyldiphénol	7594	0,001	1/1
SCCP C10-C13 short chain chlorinated paraffins	1955	0,001	1/1
MCCP C14-C17 medium chain chlorinated paraffins	<i>non créé</i>	0,001	1/1
LCCP C18-C20 long chain chlorinated paraffins	<i>non créé</i>	0,001	1/1

\* Nombre de laboratoires qui atteignent la LQ par rapport au nombre de laboratoires réalisant l'analyse du composé  
(source : enquête Ineris 2019)

- : pas d'analyses par les laboratoires interrogés sur ce composé

## Annexe 7 : PCDD/F et PCB-DL – facteurs d'équivalence toxiques

Sur la base des valeurs proposées par l'Organisation Mondiale de la Santé (2005)

Extrait du Règlement (CE) No 1259/2011 du 2 décembre 2011 modifiant le règlement (CE) 1881/2006 en ce qui concerne les teneurs maximales en dioxines, en PCB de type dioxine et en PCB autres que ceux de type dioxine des denrées alimentaires

Congénère	TEF	Congénère	TEF
<b>Dibenzo-p-dioxines ("PCDD")</b>		<b>PCB "de type dioxine" PCB non-ortho + PCB mono-ortho</b>	
2,3,7,8-TCDD	1		
1,2,3,7,8-PeCDD	1	<i>PCB non-ortho</i>	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	PCB 77	0,0001
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	PCB 81	0,0003
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	PCB 126	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	PCB 169	0,03
OCDD	0,0003		
<b>Dibenzofuranes ("PCDF")</b>		<i>PCB mono-ortho</i>	
2,3,7,8-TCDF	0,1	PCB 105	0,00003
1,2,3,7,8-PeCDF	0,03	PCB 114	0,00003
2,3,4,7,8-PeCDF	0,3	PCB 118	0,00003
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	PCB 123	0,00003
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	PCB 156	0,00003
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	PCB 157	0,00003
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	PCB 167	0,00003
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	PCB 189	0,00003
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01		
OCDF	0,0003		

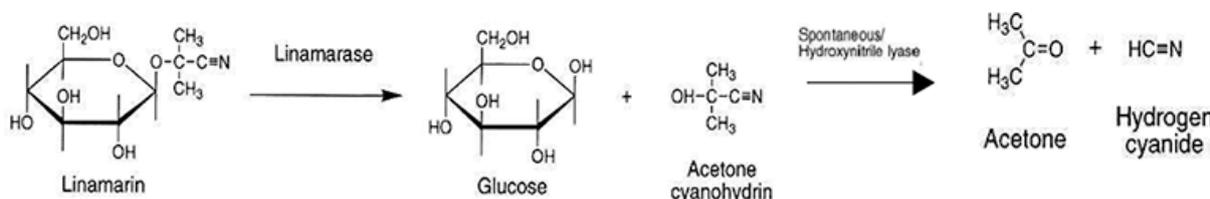
Abréviations utilisées: "T" = tétra, "Pe" = penta, "Hx" = hexa, "Hp" = hepta, "O" = octa, "CDD" = chlorodibenzodioxine, "CDF" = chlorodibenzofurane, "CB" = chlorobiphényle.

## Annexe 8 : Synthèse bibliographique relative aux points d'attention sur l'analyse de certaines familles chimiques et sur leur interprétation

### Acide cyanhydrique (HCN)

La présence d'acide cyanhydrique dans les végétaux n'est pas forcément le témoin d'une contamination par le sol ou par dépôts atmosphériques.

En effet, certaines plantes comestibles dites cyanogènes contiennent naturellement des glycosides cyanogéniques (sucres contenant le groupement -CN) produisant des cyanures, notamment du cyanure d'hydrogène, à l'issue d'une phase d'hydrolyse lors de la synthèse d'éthylène (EFSA, 2004 ; ATSDR, 2006 ; Bolarinwa et al., 2016 ; Larsen, 2005). Plusieurs familles végétales sont concernées telles que les légumineuses, les astéracées, les linacées et les rosacées. Les glycosides cyanogéniques sont très répandus dans plus de 2000 espèces dont de nombreuses plantes alimentaires (Bolarinwa et al., 2016). Il existe environ 25 glycosides cyanogéniques, constituants naturels dérivés d'amino acides produits comme métabolites secondaires, dont les plus connus sont la linamarine, l'amygdaline et la dhurrine. La toxicité réside dans leur capacité à être hydrolysé spontanément ou par une activité enzymatique conduisant à la production de cyanures.



Parmi les végétaux contenant des glycosides cyanogéniques, citons les fèves de lima, les pépins de pomme, le manioc, le bambou, les amandes des fruits à noyau (par exemple l'abricot, la pêche, la cerise) et les graines de lin mais aussi les épinards, le chou frisé, les radis, les brocolis, les choux de Bruxelles, le chou-fleur, certaines moutardes, les navets et le chou-rave (ATSDR, 2006 ; Santé Canada, 2018). En revanche, la chair des fruits tels que les pommes, abricots, cerises, prunes, pêches et nectarine, ainsi que le raisin sont exempts d'HCN ou présentent quelques traces (Cho et al, 2013). De même, le tapioca issu du manioc contient très peu de cyanures (< 1 mg/kg).

A titre d'illustration, des concentrations en cyanure HCN ont été naturellement mesurées dans certains aliments avec des valeurs :

- comprises entre 1,5 et 3 mg/kg M,F pour le chou, cultivé sur des sols urbains français ne présentant pas de traces de cyanures. L'HCN n'a pas été quantifié (< 1 mg/kg MF) dans les autres légumes tels que les tomates, salades, pommes de terre, carottes, blettes et thym, cultivés sur les mêmes parcelles expérimentales que les choux, au cours des 3 périodes de culture successives (Projet de la ville de Paris « POTEX<sup>48</sup> », Ineris, 2015) ;
- Pour les amandes d'abricot entières, pouvant atteindre 1240 à 2820 mg/kg dans le cadre d'une étude d'alimentation australo-néo-zélandaise (FSANZ, 2014). Les amandes pelées contiennent 10% de HCN en moins que les amandes entières, non pelées. Des concentrations similaires sont rapportées sur des amandes entières d'origine algérienne ou tunisienne, avec des concentrations maximales 1 200 mg/kg MS (Chaouali, 2013).
- Pour les tubercules de manioc, pouvant atteindre 100 à 500 mg/kg MS (Cho et al., 2013 ; Bolarinwa et al., 2016), voire même 1 500 mg/kg (O'Brien et al, 1992, cité par Chaouali, 2013).

Les pissenlits sont des plantes non-cyanogènes pour lesquelles un transfert sol-plante est observé, avec des concentrations pouvant atteindre 11-16 mg/kg sur des sols contenant 10-11 mg/kg de cyanures. Les concentrations chutent dans la plante à 0,5 mg/kg sur le sol témoin affichant une concentration de 0,7 mg/kg (CCME- Conseil canadien des ministres de l'environnement, 1997). Peu de travaux précisant les concentrations atteintes dans les organes classiquement consommés portent sur les végétaux consommés par l'Homme en Europe. Les travaux sont plus nombreux sur les végétaux exotiques tels que le manioc, le taro, les pousses de bambou. En parallèle, des études de phytoextraction et de phytotoxicité sont menées sur les arbres tels que les saules (Larsen, 2005).

<sup>48</sup> POTagers EXPérimentaux - Synthèse de l'Etude de la qualité des végétaux des jardins potagers parisiens en fonction de différents aménagements visant à réduire l'exposition des usagers aux polluants en zones urbaines, Ineris-DRC-15-126176-06057B

Les préparations culinaires tendent à diminuer les concentrations en HCN des légumes :

- La cuisson de racines de manioc congelées permet en moyenne de réduire de 56% la concentration en HCN du fait de la solubilité des glycosides cyanogéniques dans l'eau de cuisson. Le pourcentage de réduction atteint 90% pour des pousses de bambou fraîches (FSANZ, 2014). La détoxification maximale est atteinte pour les pousses de bambou après 2h de cuisson (Gouvernement du Canada, 2018). Il en est de même pour la cuisson vapeur qui réduit de 74-80% les teneurs en cyanures (Bolarinwa, 2016).
- Le trempage pendant 24h des racines de manioc réduit de 13 à 52% les concentrations. La réduction est respectivement de 75% et 90% après un trempage de 48h ou 72h (Bolarinwa, 2016).
- La fermentation permet de réduire les concentrations de 52-63% pour la pulpe de manioc, de 70% pour les noyaux d'abricot, de 85% pour les feuilles de sorgho et de 99% pour la farine de taro (Bolarinwa, 2016).
- Le séchage et le stockage des végétaux conduisent aussi à réduire les teneurs en cyanures. Plusieurs facteurs interviennent dont la température ambiante, le taux d'humidité des végétaux et la dégradation des tissus de la plante.

## Hydrocarbures totaux

Les concentrations en HCT dans les végétaux sont souvent proportionnelles aux concentrations analysées dans les sols.

En contexte après-mine, sur la base d'une première étude menée par l'Ineris, les niveaux de concentrations dans les végétaux potagers cultivés dépendent d'une part de l'espèce végétale (menthe, basilic, pomme de terre, betterave, salade, blette blanche, blette verte, choux, poivrons, tomates, fèves, courgettes) et d'autre part, des concentrations dans le sol. L'analyse des HCT par un laboratoire a été menée sur les fractions C<sub>10</sub> – C<sub>56</sub> pour les végétaux (méthode interne), et C<sub>10</sub> – C<sub>40</sub> pour le sol (NF EN ISO 16703). La menthe est le seul végétal dont les concentrations en HCT dépassent la limite de quantification (LQ < 0,6 mg/kg MF). Les concentrations dans la menthe sont proportionnelles à celles du sol : 1,1 mg/kg MF (C16-C52) et 0,69 mg/kg MF (C24-C44) dans la menthe cultivée dans un sol contenant respectivement 102 mg/kg MS et 68,5 mg/kg (fractions >C22 majoritaires).

La deuxième étude a été menée sur des fractions C<sub>10</sub> – C<sub>40</sub> dans le sol (norme NF EN ISO 16703(2011)<sup>49</sup> et dans les poireaux entiers (norme WEX 316). Ces derniers affichent des concentrations de 9,8 mg/kg sur des sols contenant 78,2 mg/kg de HCT. Cependant, ce n'est pas au niveau de la propriété la plus riche en HCT dans les sols (140 mg/kg), que les concentrations en HCT seront les plus élevées (2 mg/kg).

Par ailleurs, la capacité des plantes à absorber les hydrocarbures au sein de leurs tissus pose la nécessité d'analyser et de différencier les hydrocarbures en fonction de leurs origines. Al-Ali (2016) a étudié les concentrations de HCT dans les racines, les pousses, et les feuilles de *Lycopersicon esculentum* (tomate) provenant d'exploitations agricoles situées à proximité de puits de pétrole en Irak (4 lieux d'échantillonnage). Les concentrations en HCT étaient plus élevées dans les racines (20 – 102,6 mg/kg), puis dans les tiges (28,21 – 67,2 mg/kg) et enfin les feuilles (21,56 - 43 mg/kg). Les concentrations dans les racines sont corrélées aux concentrations retrouvées dans les sols (2-75 mg/kg), attestant de l'aptitude des plants de tomates à absorber les hydrocarbures. La présence de composés lipophiles au niveau des racines et le contact direct avec le sol pourraient expliquer cette capacité d'absorption par rapport aux autres tissus. Au-delà du transfert sol-plante, les auteurs suggèrent une contamination atmosphérique, conduisant à une accumulation d'hydrocarbures dans les tiges et les feuilles. Malheureusement, aucune analyse de fruits ni de plants de tomates témoins n'a été réalisée pour mettre en évidence la présence naturelle des HCT.

Quelques méthodes permettent d'identifier l'origine des hydrocarbures dans les végétaux (origine biogénique versus origine pétrolière). En général, l'analyse de la distribution des alcanes est choisie car largement utilisée et documentée dans la littérature scientifique.

---

<sup>49</sup> Qualité du sol-Dosage des hydrocarbures C10 à C40 par chromatographie en phase gazeuse

## Distribution des alcanes

Les hydrocarbures aliphatiques, inclus dans les hydrocarbures totaux, permettent de distinguer les sources anthropiques et biologiques. Les distributions de n-alcanes dans la cire des feuilles, en termes d'abondance et de longueurs de chaînes constituent un bon indicateur d'une source biogénique. Les modèles qui utilisent les n-alcanes comme biomarqueurs, sont appliqués dans la paléoécologie pour reconstruire les environnements végétatifs passés, en se basant les végétaux modernes. Ces modèles sont intéressants car les distributions de n-alcanes sont différentes en fonction des groupes taxonomiques, des zones géographiques et des conditions environnementales. Ces modèles peuvent donc être utilisés pour distinguer les sources naturelles des sources pétrogéniques (Bush, McInerney 2013).

Une étude sur la phytoremédiation de l'espèce *Vicia faba* (fèves) dans un contexte de sols dopés en hydrocarbures pétroliers a mis en évidence la présence naturelle de n-alcanes dans des végétaux témoins (racines, parties aériennes, graines) (Radwan, Al-Awadhi, et El-Nemr, 2000), avec des fractions comprises entre C<sub>15</sub>-C<sub>40</sub> (plant témoin sur sol non dopé). Les résultats montrent des proportions en HCT rapportées au total des hydrocarbures présents dans le tissu végétal étudié (graines, racines ou pousses). Les racines des plants témoins comprennent des valeurs comprises entre 0,5 % (C<sub>15</sub>) et 14% (C<sub>19</sub>). Dans les parties aériennes (plants témoins), les teneurs en HCT sont comprises entre 4,4% (C<sub>40</sub>) et 22,3% (C<sub>15</sub>). Enfin, les graines affichent des proportions entre 0,4 % (C<sub>40</sub>) et 17,3% (C<sub>15</sub>). Ainsi, les teneurs en HCT sont différentes en fonction des fractions analysées et de la partie de la plante étudiée.

L'étude montre une augmentation des teneurs en HCT dans les graines en fonction des concentrations dans les sols. Néanmoins, une augmentation en HCT dans les sols n'influe pas sur les teneurs dans les racines et les parties aériennes.

Constituants des hydrocarbures	RACINES				PARTIES AERIENNES				GRAINES/ FEVES			
	Plantes cultivées dans un sol pollué artificiellement avec du pétrole brut altéré (% par rapport au poids du pétrole)											
	0%	1%	5%	10%	0%	1%	5%	10%	0%	1%	5%	10%
<b>C15</b>	0.5	0.5	1.2	1.2	<b>22.3</b>	5.2	8.7	17.7	<b>17.3</b>	16.2	4.8	14.3
<b>C16 Fluoranthene</b> +	9.2	8.4	10.5	14.0	3.8	9.8	10.7	7.6	tr	2.5	tr	tr
<b>C19</b>	<b>14.0</b>	10.0	10.2	9.9	2.0	8.2	6.4	4.8	1.5	1.3	1.0	tr
<b>C24</b>	2.4	4.3	3.4	2.6	2.3	4.9	5.0	11.8	<b>15.8</b>	10.7	11.3	3.2
<b>C28</b>	1.4	2.5	1.1	1.6	<b>15.2</b>	2.0	2.4	1.8	1.8	2.8	4.5	2.4
<b>C30</b>	1.1	2.1	1.9	1.8	5.0	5.8	3.6	6.3	4.5	9.3	27.6	10.8
<b>C32</b>	1.9	0.5	0.8	2.4	4.1	2.5	1.5	2.5	1.8	2.7	5.0	5.7
<b>C36</b>	tr	0.4	1.7	0.7	2.5	0.8	0.5	1.8	<b>tr</b>	<b>3.9</b>	<b>7.4</b>	<b>11.6</b>
<b>C40</b>	tr	tr	1.3	1.5	4.4	1.7	0.2	0.6	<b>0.4</b>	<b>1.4</b>	<b>3.0</b>	<b>14.8</b>

Tableau extrait des effets du Pétrole Brut dans les parties végétales de *Vicia faba*. Le tableau a été modifié, C15 + composés aromatiques, C17, C18 + BaA, C20, C21, C22, C23, C25, C26, C29 n'ont pas été reportées en raison des différences de proportions en fonction du poids du pétrole non significatives. (Radwan et al, 2006)

## Modèles CPI (Carbon Index Preference) et ACL (Average Chain Length)

Les deux modèles CPI (Carbon Index Preference / Index Préférence Carbone) et ACL (Average Chain Length) sont les plus couramment utilisés dans l'analyse de la distribution des alcanes dans les matrices végétaux et sols.

Le modèle ACL vise à calculer la longueur moyenne des différentes chaînes de carbone, et est défini par :

$$ACL = \frac{\sum (C_n \times n)}{\sum (C_n)}$$

$C_n$  correspondant à la concentration de chaque n-alcane avec n atomes de carbone.

Les plantes vasculaires terrestres produisent des hydrocarbures aliphatiques à longue chaîne, avec une prédominance des chaînes de nombre de carbone impair (Jansen et al, 2010). Cette prédominance est calculée par le CPI, correspondant au rapport entre la somme des n-alcanes à nombre de carbone impair et des n-alcanes à nombre de carbone pair. La formule utilisée est définie par Marzie et al., (1993), évitant de surestimer le nombre de carbone impair et de sous-estimer le nombre de carbone pair :

$$CPI = \frac{(\sum_{i=n}^m C_{2i+1}) + (\sum_{i=n+1}^{m+1} C_{2i+1})}{2(\sum_{i=n+1}^{m+1} C_{2i})}$$

Avec n, le premier n-alcane divisé par 2, et m, le dernier n-alcane divisé par 2.

Aboul-Kassim et al., (1995) propose de calculer le CPI en fonction de la catégorie de la source :

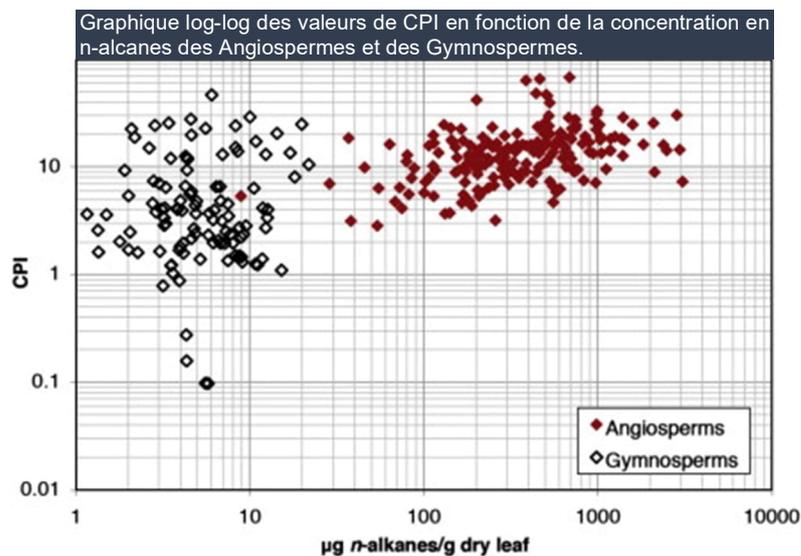
- CPI (pétrole) =  $\frac{\sum_{\text{impair}} (C_{13}-C_{37})}{\sum_{\text{pair}} (C_{14}-C_{38})}$
- CPI (algue, bactérie) =  $\frac{\sum_{\text{impair}} (C_{13}-C_{19})}{\sum_{\text{pair}} (C_{12}-C_{18})}$
- CPI (végétaux ("higher plant wax")) =  $\frac{\sum_{\text{impair}} (C_{21}-C_{37})}{\sum_{\text{pair}} (C_{20}-C_{36})}$

Il propose aussi une méthode plus sensible dans l'identification d'une source de pollution en séparant le CPI en un faible rang ( $C_{13}-C_{19}$ ) et en un haut rang ( $C_{20}-C_{37}$ ). L'utilité de séparer le CPI en deux rangs a été montrée par (Charriau et al., 2009), qui a pu obtenir une empreinte pétrochimique en utilisant un faible rang, dans deux échantillons de sédiments (de trois sites différents), ce qui n'était pas le cas avec la première formule de Marzie et al., (1993).

Si le CPI est supérieur à 1, il y a une prédominance des chaînes à nombre de carbone impair, révélant une source biologique. En général, quand il s'agit de sources biologiques végétales, les valeurs CPI sont élevées. Jia et al., 2021 prédit qu'un CPI supérieur à 5 est caractéristique des hydrocarbures naturels d'origine terrestre et des sols non contaminés.

Les hydrocarbures d'origine anthropique ont un CPI plus faible, inférieur ou proche de 1. Ils sont caractérisés par une large distribution en n-alcanes et ne présentent aucune préférence pour le nombre de carbone pair et impair.

Comme énoncé précédemment, les distributions sont différentes en fonction des taxons. Par exemple, les Angiospermes comme le tilleul (*Tilia cordata*) produiraient plus d'alcanes que les Gymnospermes comme les cèdres ou les pins (Bush et al., 2013). Dans cette étude, les analyses ont montré que les angiospermes contiennent en moyenne 506 µg n-alcanes / g de feuilles sèches, contre 1 µg n-alcanes / g de feuilles sèches pour les Gymnospermes.



Néanmoins, il est préférable de rester prudent avec le modèle ACL et la distribution des n-alcane, car il ne permet pas de déterminer les classes de végétation terrestre.

De plus, il est possible de calculer la signature de n-alcane des végétaux supérieurs grâce à la formule de Aboul-Kassim et al., (1995) :

$$\text{Wax } n\text{-C}_n = [C_n] - 0,5 [C_{(n+1)} + C_{(n+1)}]$$

Quelques caractéristiques dans la distribution des n-alcane en fonction du groupe étudié :

- C23 - C33 sont des biomarqueurs présents dans les plantes terrestres (Yang et al., 2017) ;
- C23, C25, C27, C29 et C31 sont les principaux biomarqueurs de la cire des plantes terrestres vasculaires. (Charriau et al., 2013). C31 sont des indicateurs des herbes, tandis que les C27 et C29 sont synthétisés de préférence par les arbres (Aichner et al., 2018) ;
- C 17, C19 et C21 sont spécifiques des microorganismes et des algues (Charriau et al., 2013).
- Le fuel, le rang est compris entre C8 et C25 (Wang et al., 2011) ;
- Le profil du pétrole brut montre un maximum à C11/ C14 (Wang et al., 2015).

Il est nécessaire de préciser que certains chercheurs ont démontré le contraire. Les données de l'étude sur *Vicia faba* (Radwan, Al-Awaghi, El-Nemr 2000) vue précédemment tendent à montrer que la pollution en hydrocarbures (en présence de 10% du poids du pétrole altéré) augmente la proportion des C<sub>40</sub> dans les graines par rapport au contrôle (0,4% à 14,8%). Autrement dit, selon cette étude, les hydrocarbures seraient caractérisés par des longues chaînes, contrairement à ce qui est énoncé dans notre démonstration.

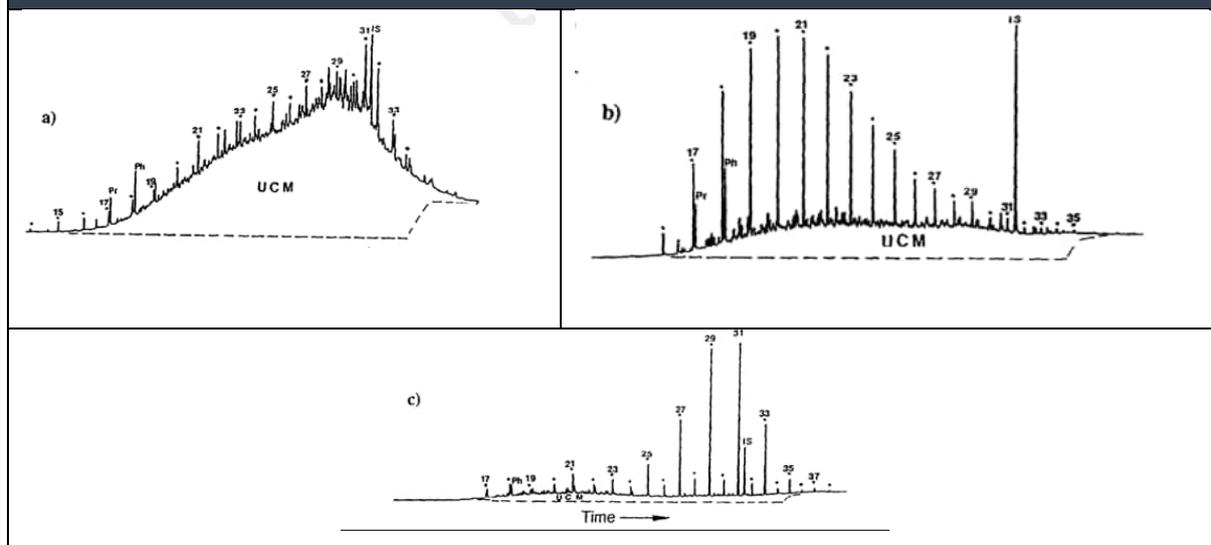
Ensuite, d'autres indicateurs ont été utilisés pour déterminer une source naturelle d'une source anthropique. Zhang, et al, 2014 ont étudié la contamination du pétrole dans les sols, dans l'eau et les effets sur les végétaux *Brassica chinensis* (chou chinois), *Apium graveolens* (céleri). Cependant, aucun végétal n'a été cultivé sur un sol sans hydrocarbures (absence de végétaux témoins). Dans cette étude, le ratio C<sub>16</sub> a été utilisé, correspondant au rapport entre la somme de tous les n-alcane et l'hexadécane. Les ratios C<sub>16</sub> d'hydrocarbures présents naturellement dans les plantes sont différents des hydrocarbures raffinés ou brut. Un C<sub>16</sub> élevé est caractéristique des plantes terrestres, tandis qu'un C<sub>16</sub> faible confirme une origine pétrolière. Ici, le ratio C<sub>16</sub> maximum retrouvé chez *Brassica chinensis* est de 1206 et 1400 chez *Apium graveolens*, par rapport à un ratio maximum dans le sol plus faible (338).

De plus, Zhang, et al, 2014 ont analysé le CPI des deux espèces potagères. Le CPI<sub>12-35</sub> de *Brassica chinensis* allait de 8,5 à 53,9, tandis que le CPI<sub>12-22</sub> était compris entre 1,1 et 3,0. En revanche, pour *Apium graveolens*, le CPI le plus élevé était le CPI<sub>12-22</sub> (0,9 – 189,3), par rapport au CPI<sub>12-35</sub> (3 – 5,4). Les auteurs ont suggéré que cette valeur importante pourrait être due à une forte activité microbienne. Comme vu précédemment, les CPI<sub>12-35</sub> sont caractéristiques des plantes alors que les CPI<sub>17-21</sub> sont caractéristiques des microorganismes.

## UCM (Unresolved Complex Mixture )

Les UCM correspondent à des “bosses” non identifiées par la chromatographie en phase gazeuse (Mélange Complexe non Résolu). Les spectres des échantillons analysés d'origine biologique et/ ou non contaminés ne présentent pas d'UCM, alors que les spectres des échantillons d'hydrocarbures (comme le pétrole brut) sont caractérisés par la présence d'UCM. Ainsi, ces “bosses” visibles sur un chromatogramme sont des indicateurs d'une contamination par des polluants organiques d'origine pétrolière. Il peut être intéressant d'utiliser le ratio entre les UCM et les pics identifiés afin de déterminer l'échelle de la contamination (U/R). Plus le ratio est élevé, plus l'échantillon a été contaminé par une source pétrolière.

Chromatogrammes des hydrocarbures aliphatiques totaux à partir de sédiments échantillonnés à Alexandrie. Les points représentent les n-alcanes. a) eaux usées b) pétrole c) source terrestre. (Aboul-Kassim et al., 1995)



Les chromatogrammes d'huiles lubrifiantes sont caractérisés par une “bosse” importante comprise entre C<sub>18</sub> et C<sub>36</sub>, avec peu de pics résolus. Les combustibles lourds ont un profil caractérisé par une distribution de pics résolus compris entre C<sub>14</sub> et C<sub>36</sub> et un large UCM (Wang et al., 2004).

### Ratio LMW/MHW

Le ratio LMW/MHW est un outil d'identification développé pour les HAP sur la base des poids moléculaires, qui peuvent également s'appliquer aux HCT. Il correspond au ratio entre le Poids Moléculaire Léger (2-3 cycles) / Poids Moléculaire Lourde (4-6 cycles). Si ce ratio est proche ou supérieur à 1, il s'agit d'une source pétrogène (pétrole brut, charbon) ... Pies et al., 2008 confirment cette hypothèse car les sources pétrogènes sont caractérisées par de faibles poids moléculaires ; plus le poids est faible, plus le ratio tend à augmenter. Pour les plantes, les ratios sont inférieurs à 1.

Zhang, et al, 2014 ont analysé le ratio LMW/MHW sur les végétaux *Brassica chinensis* (chou chinois), *Apium graveolens* (céleri). Les ratios des végétaux augmentent en fonction des concentrations en HCT. En effet, pour les choux, la plus faible concentration obtenue (54,72 mg/kg) correspond à un ratio de 0,02. Tandis que les choux comprenant des concentrations plus élevées (283 mg/kg) présentaient un ratio plus important de 0,8. Cette analyse est similaire à celle observée chez le céleri, les ratios étaient différents en fonction des gammes de concentrations, allant de 0,9 à 13,5 pour 19 mg/kg et 178 mg/kg, respectivement.

Pour aller plus loin : Guide des analyses en laboratoire en contexte sites et sols pollués, Brgm-UPDS, novembre 2021.

## Phtalates

Les phtalates sont réglementés spécifiquement au niveau de l'Union européenne par le règlement (UE) n°10/2011 du 14 janvier 2011, applicable depuis le 1er mai 2011. Ce règlement établit des Limites de Migration Spécifiques (LMS) applicables aux matériaux.

Il n'existe pas à ce jour de teneurs maximales fixées pour les phtalates dans les végétaux.

L'US EPA a identifié 6 composés jugés prioritaires qui sont le diméthyl phthalate (DMP), le diéthyl phthalate (DEP), le di-n-butyl phthalate (DnBP), le butyl benzyl phthalate (BBP), le di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) et enfin le di-n-octylphthalate (DnOP). Ces composés sont souvent exprimés sous forme d'une somme.

On peut distinguer 2 principales voies d'exposition des végétaux aux diesters de phtalates : la voie aérienne (dépôt de poussières, produits phytosanitaires sur les feuilles ou les fruits) et la voie terrestre par contamination du support de culture (sol contaminé par des boues d'épuration ou les produits phytosanitaires). Concernant la contamination en phtalates apportée par l'air, il est nécessaire de laver les végétaux avant analyse si le but est de déterminer l'imprégnation en phtalates dans la plante.

La culture au long terme sous serre peut entraîner une accumulation des phtalates dans les sols (due non seulement au plastique utilisé pour la serre mais aussi aux eaux usées, aux fertilisants et pesticides utilisés).

Il a été observé une concentration en DEHP et DnBP dans les végétaux cultivés sous serre plus importante que ceux poussant en plein champ (Chen et al., 2017 et Zeng et al., 2020).

Le transfert des phtalates d'un support de culture (boue, sol, hydroponie) vers la plante (racines, feuilles et fruits) est bien documenté.

Les phtalates sont absorbés par l'épiderme racinaire et s'accumulent principalement dans les racines avant de se métaboliser en mono-esters de phtalates et en acides phtaliques. Il y a actuellement peu de données concernant le métabolisme des phtalates dans les végétaux.

Concernant la tomate, le pourcentage de transfert des phtalates du sol vers les racines, les feuilles, les fruits et la sève apparaît très faible (C. Sablayrolles et al., 2005). Le transfert du sol vers le fruit est inférieur à 0,01%.

Concernant le chou chinois (*Brassica chinensis*), le DEHP semble s'accumuler au niveau des racines et la translocation vers les parties comestibles apparaît faible (L. Yuan et al., 2020).

Concernant la luzerne (*Medicago sativa*), le DnBP s'accumule principalement au niveau des racines par adsorption à l'épiderme racinaire et peut être métabolisé en MnBP et en acide phtalique par dé-estérification. Le MnBP (Mono-n-butyl phthalate) et l'acide phtalique sont alors principalement localisés dans les composants solubles des cellules et les organites et peuvent ensuite migrer des parois cellulaires et des organites vers les composants solubles (W. Ren et al., 2020).

Des concentrations allant de 0,5 à 7,16 mg/kg de végétaux (MS) pour la somme des 6 phtalates de l'US-EPA, ont été déterminées en Chine dans des serres. La corrélation entre les teneurs dans les végétaux et dans les sols n'a pas été mise en évidence dans cette étude de Wang et al., publiée en 2015.

Une autre étude chinoise rapporte des teneurs comprises entre 0,79 et 2,13mg/kg (MS) dans des végétaux issus de serres en périphérie d'une grande agglomération (Ma et al., 2015).

Une troisième étude chinoise rapporte des teneurs comprises entre 0,073 et 11,2 mg/kg (MS) dans 11 espèces végétales prélevées dans 9 fermes du « Pearl Delta River », région la plus dynamique économiquement en Chine continentale. Les choux chinois détenaient les teneurs les plus élevées parmi tous les végétaux étudiés.

## Références bibliographiques

- Aboul-Kassim, Tarek A T, et Bernd R T Simoneit. « Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Particulate Fallout of Alexandria, Egypt: Sources and Implications », *Environmental Science and Technology*, vol29, n°10: 2473- 2483 (1995).
- Aichner Bernhard, Florian Ott, Michał Słowiński, Agnieszka M. Noryskiewicz, Achim Brauer, et Dirk Sachse. « Leaf Wax N-Alkane Distributions Record Ecological Changes during the Younger Dryas at Trzechowskie Paleolake (Northern Poland) without Temporal Delay ». *Climate of the Past* 14, (2 novembre 2018): 1607-24. <https://doi.org/10.5194/cp-14-1607-2018>.
- Al-Ali, Balqees S, Haleemah J Al-Aradi, Dhafar Dh Al-Khion, et Hamid T Al-Saad. « Petroleum Hydrocarbons in Water, Soil and Tomato Plant (*Lycopersicon Esculentum* L.) at Basra City, Iraq ». *Journal of Biology, Agriculture and Healthcare*, (2016), vol6, n°12: 55-64.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (2006) Toxicological profile for cyanide. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide-8.pdf>
- Bolarinwa, Islamiyat Folashade, Kehinde Yewande Ogunleye, et Rasheed Gbolagade Adeola. « Effet of processing on Beta-carotene content and other quality attributes of cassava flakes (Gari) produced from yellow cassava varieties », *Journal of Agricultural Science and Research (JASR)* 4 (1 juillet 2017): 25-36.
- Bolarinwa, Islamiyat Folashade, Moruf Olanrewaju Oke, Sulaiman Adebisi Olaniyan, et Adeladun Stephen Ajala. « A Review of Cyanogenic Glycosides in Edible Plants ». In *Toxicology - New Aspects to This Scientific Conundrum*, édité par Sonia Soloneski et Marcelo Larramendy. InTech, chapitre 8, 2016. <https://doi.org/10.5772/64886>.
- Bolarinwa, Islamiyat Folashade, Sulaiman Adebisi Olaniyan, Sogo James Olatunde, Feyisayo Temilade Ayandokun, et Ifasegun Alade Olaiifa. « Effect of Processing on Amygdalin and Cyanide Contents of Some Nigerian Foods », *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2016, 8(2):106-113.
- Bush, Rosemary T., et Francesca A. McInerney. « Leaf Wax N-Alkane Distributions in and across Modern Plants: Implications for Paleocology and Chemotaxonomy ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 117 (septembre 2013): 161-179. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.016>.
- CCME. Canadian Council of Ministers of the Environment. Conseil Canadien des ministres de l'environnement. Recommandations canadiennes pour la qualité des sols : Environnement et santé humaine. 1997. <https://www.ccme.ca/fr/res/cyanure-libre-recommandations-canadiennes-pour-la-qualit-des-sols-environnement-et-sant-humaine-fr.pdf>
- Chaouali Nadia. « Intoxication par les plantes cyanogènes. Toxicologie et chaîne alimentaire ». Thèse. Faculté de pharmacie de Monastir, Tunisie, 2013. <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01612444>
- Charriau, Adeline, Laurent Bodineau, Baghdad Ouddane, et Jean-Claude Fischer. « Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and N-Alkanes in Sediments of the Upper Scheldt River Basin: Contamination Levels and Source Apportionment ». *Journal of Environmental Monitoring* 11, n° 5 (2009): 1086. <https://doi.org/10.1039/b819928k>.
- Chen, Ning, Wenjuan Shuai, Xinmei Hao, Huichun Zhang, Dongmei Zhou, et Juan Gao. « Contamination of Phthalate Esters in Vegetable Agriculture and Human Cumulative Risk Assessment ». *Pedosphere* 27, n°3 (juin 2017): 439-51. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60340-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60340-0).
- Cho, Hye-Jeon, Byung-Kyung Do, Soon-Mi Shim, Hoonjeong Kwon, Dong-Ha Lee, Ahn-Hee Nah, Youn-Ju Choi, et Sook-Yeon Lee. « Determination of Cyanogenic Compounds in Edible Plants by Ion Chromatography ». *Toxicological Research* 29, n°2 (30 juin 2013): 143-47. <https://doi.org/10.5487/TR.2013.29.2.143>.
- EFSA (European Food Safety Authority), 2004. « Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC) on Hydrocyanic Acid in Flavourings and Other Food Ingredients with Flavouring Properties. » *EFSA Journal*, <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2004.105>.

FSANZ (Food Standards Australia New Zealand). « Survey of Cyanogenic Glycosides in Plant-based Foods in Australia and New Zealand ». Avril 2014. <https://www.foodstandards.gov.au/science/surveillance/Documents/FINAL%20report%20on%20survey%20of%20cyanogenic%20glycosides%20in%20plant-based%20foods.pdf>

Jansen, Boris, E. Emiel van Loon, Henry Hooghiemstra, et Jacobus M. Verstraten. « Improved Reconstruction of Palaeo-Environments through Unravelling of Preserved Vegetation Biomarker Patterns ». *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 285, n°1-2 (janvier 2010): 119-30. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2009.10.029>.

Jia, Jinpu, Chunjuan Bi, Xiaopei Jin, Yongsheng Zeng, Lin Deng, Xueping Wang, et Zhenlou Chen. « Uptake, Translocation, and Risk Assessment of PAHs in Contaminated Soil-Air-Vegetable Systems Based on a Field Simulation Experiment ». *Environmental Pollution* 271 (février 2021): 116361. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116361>.

Larsen, Morten. « Plant Uptake of Cyanide ». Institute of Environment & Resources, Technical University of Denmark, 2005.

Ma, Ting Ting, Long Hua Wu, Like Chen, Hai Bo Zhang, Ying Teng, et Yong Ming Luo. « Phthalate Esters Contamination in Soils and Vegetables of Plastic Film Greenhouses of Suburb Nanjing, China and the Potential Human Health Risk ». *Environmental Science and Pollution Research* 22, n° 16 (août 2015): 12018-28. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4401-2>.

Marzi, R., B.E. Torkelson, et R.K. Olson. « A Revised Carbon Preference Index ». *Organic Geochemistry* 20, n° 8 (novembre 1993): 1303-6. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90016-5](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90016-5).

Mo, Ce-Hui, Quan-Ying Cai, Shi-Rong Tang, Qiao-Yun Zeng, et Qi-Tang Wu. « Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phthalic Acid Esters in Vegetables from Nine Farms of the Pearl River Delta, South China ». *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 56, n° 2 (février 2009): 181-89. <https://doi.org/10.1007/s00244-008-9177-7>.

O'Brien, G. « Variations in Cyanogen Content of Cassava during Village Processing in Cameroon ». *Food Chemistry* 44, n° 2 (1992): 131-36. [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(92\)90325-V](https://doi.org/10.1016/0308-8146(92)90325-V).

Pies, Carmen, Burkhard Hoffmann, Jelena Petrowsky, Yi Yang, Thomas A. Ternes, et Thilo Hofmann. « Characterization and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in River Bank Soils ». *Chemosphere* 72, n° 10 (août 2008): 1594-1601. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.021>.

Radwan, S. S., H. Al-Awadhi., et I. M. El-Nemr. « Cropping as a Phytoremediation Practice for Oily Desert Soil with Reference to Crop Safety as Food ». *International Journal of Phytoremediation* 2, n°4 (octobre 2000): 383-96. <https://doi.org/10.1080/15226510008500046>.

Ren, Wenjie, Yuting Wang, Yiwen Huang, Fang Liu, et Ying Teng. « Uptake, Translocation and Metabolism of Di-n-Butyl Phthalate in Alfalfa (*Medicago Sativa*) ». *Science of The Total Environment* 731 (août 2020): 138974. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138974>.

Sablaylorles, Caroline, Mireille Montréjaud-Vignoles, David Benanou, Lucie Patria, et Michel Treilhou. « Development and Validation of Methods for the Trace Determination of Phthalates in Sludge and Vegetables ». *Journal of Chromatography A* 1072, n°2 (avril 2005): 233-42. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.02.074>.

Santé Canada. Environnement et changement climatique Canada. Gouvernement du Canada. « Cadre de gestion des risques de cyanure ». Février 2018. [https://www.canada.ca/content/dam/eccc/documents/pdf/pded/cyanides/FR\\_RM%20Scope%20Cyanides.pdf](https://www.canada.ca/content/dam/eccc/documents/pdf/pded/cyanides/FR_RM%20Scope%20Cyanides.pdf)

Wang, Jun, Gangcai Chen, Peter Christie, Manyun Zhang, Yongming Luo, et Ying Teng. « Occurrence and Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in Vegetables and Soils of Suburban Plastic Film Greenhouses ». *Science of The Total Environment* 523 (août 2015): 129-37. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.101>.

Wang, Zhendi, C Yang, Z Yang, J Sun, B Hollebone, C Brown, et M Landriault. « Forensic Fingerprinting and Source Identification of the 2009 Sarnia (Ontario) Oil Spill », *J. Environ. Monit.*, 13, 3004 (2011).

Yang Pu, Canfa Wang., et Philip A. Meyers. "Origins of Biomarker Aliphatic Hydrocarbons in Sediments of Alpine Lake Ximencuo, China". *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 475, 106-114 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.03.011>

Yuan, Li, Jinjin Cheng, Ya Wang, Yan'ai Liu, Wenfeng Wang, Ruichang Gao, et Xiangyang Yu. « Uptake and Toxicity of Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate in Brassica Chinensis L ». *Chemosphere* 252 (août 2020): 126640. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126640>.

Zhang, Juan, Shu-kai Fan, Jun-cheng Yang, Xiao-ming Du, Fa-sheng Li, et Hong Hou. « Petroleum Contamination of Soil and Water, and Their Effects on Vegetables by Statistically Analyzing Entire Data Set ». *Science of The Total Environment* 476-477 (avril 2014): 258-65. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.023>.

Zeng, Li-Juan, Yu-Hong Huang, Xiao-Ting Chen, Xiao-Hong Chen, Ce-Hui Mo, Yu-Xi Feng, Huixiong Lü, Lei Xiang , Yan-Wen Li , Hui Li , Quan-Ying Cai, Ming-Hung Wong. « Prevalent Phthalates in Air-Soil-Vegetable Systems of Plastic Greenhouses in a Subtropical City and Health Risk Assessments ». *Science of The Total Environment* 743 (novembre 2020): 140755. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140755>.

