



**HAL**  
open science

## Synthèse bibliographique : méthodes d'analyse des chloroalcanes C10-C13 dans les sédiments et les organismes biologiques

S. Schiavone, Marina Coquery

### ► To cite this version:

S. Schiavone, Marina Coquery. Synthèse bibliographique : méthodes d'analyse des chloroalcanes C10-C13 dans les sédiments et les organismes biologiques. [Rapport de recherche] irstea. 2011, pp.32. hal-02595428

**HAL Id: hal-02595428**

**<https://hal.inrae.fr/hal-02595428>**

Submitted on 15 May 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE METHODE D'ANALYSE DES CHLOROALCANES C10-C13 DANS LES SEDIMENTS ET LES ORGANISMES BIOLOGIQUES

**Action I-A-02 : Amélioration des méthodes d'analyse  
chimique**

Schiavone S. et Coquery M.  
Juin 2011

Programme scientifique et technique  
Année 2010

Document final



## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF I-A-02 pour l'année 2010 dans le cadre du partenariat ONEMA - Cemagref 2010, au titre de l'action 13.

Les auteurs :

*Séverine Schiavone*  
Cemagref Lyon  
[severine.schiavone@cemagref.fr](mailto:severine.schiavone@cemagref.fr)

*Marina Coquery*  
Cemagref Lyon  
[marina.coquery@cemagref.fr](mailto:marina.coquery@cemagref.fr)

---

Vérification du document :

*François Lestremau*  
INERIS  
[Francois.Lestremau@ineris.fr](mailto:Francois.Lestremau@ineris.fr)

*Marie-Pierre Strub*  
INERIS  
[Marie-Pierre.Strub@ineris.fr](mailto:Marie-Pierre.Strub@ineris.fr)

## Les correspondants

---

Onema : Pierre-François Staub, ONEMA-DAST, [pierre-francois.staub@onema.fr](mailto:pierre-francois.staub@onema.fr).

Etablissement : Marina Coquery, Cemagref Lyon, [marina.coquery@cemagref.fr](mailto:marina.coquery@cemagref.fr).

Référence du document : Schiavone S., Coquery M. (2011). Synthèse bibliographique : méthodes d'analyse des chloroalcanes C10-C13 dans les sédiments et les organismes biologiques. Cemagref, 32 p.

|                                  |                                |
|----------------------------------|--------------------------------|
| <b>Droits d'usage :</b>          | <i>Accès libre</i>             |
| <b>Couverture géographique :</b> | <i>International</i>           |
| <b>Niveau géographique :</b>     | <i>National</i>                |
| <b>Niveau de lecture :</b>       | <i>Professionnels, experts</i> |
| <b>Nature de la ressource :</b>  | <i>Document</i>                |

## SOMMAIRE

---

|   |    |
|---|----|
| 1. Contexte et objectifs .....              | 7  |
| 2. Méthodologie et résultats .....          | 8  |
| 2.1 Méthodologie .....                      | 8  |
| 2.2 Analyse des publications .....          | 20 |
| 2.2.1 Sédiments .....                       | 20 |
| 2.2.2 Biote .....                           | 21 |
| 3. Conclusion : proposition de méthode..... | 23 |

### Liste des tableaux :

---

|  |    |
|--|----|
| Tableau 1 : Synthèse bibliographique - Méthodes d'analyse des chloroalcanes C10-C13 dans les sédiments.....              | 9  |
| Tableau 2 : Synthèse bibliographique - Méthodes d'analyse des chloroalcanes C10-C13 dans les organismes biologiques..... | 15 |

## RESUMÉ

La directive cadre eau (2000/60/CE) et la directive « fille » NQE (2008/105/CE) stipulent que le contrôle des sédiments et du biote doit être régulièrement effectué pour les substances prioritaires et autres substances polluantes jugées bioaccumulables. Cependant aucune norme existe actuellement pour l'analyse de certaines de ces substances dans les sédiments et le biote, telles les chloroalcanes C10-C13 (SCCP).

Nous avons donc effectué une synthèse bibliographique sur l'analyse des SCCP dans les sédiments et les organismes biologiques. A partir de celle-ci, une méthodologie analytique est proposée, commune aux deux matrices ; en effet seules des différences mineures existent lors des étapes de purification. Cette méthodologie n'a qu'une valeur informative, les laboratoires devront développer leur protocole et le valider sur matrice réelle (AFNOR T90-210, 2009).

Les étapes de cette méthode sont les suivantes :

- Une extraction par solvant pressurisé ou une extraction automatisée par soxhlet sont recommandées, avec un solvant d'extraction apolaire. Le dichlorométhane est largement utilisé, pur ou en mélange 50/50 avec de l'hexane. Il est cependant important de respecter les précautions d'usage car le dichlorométhane est un cancérigène suspecté et l'hexane est toxique. D'autres solvants, tels que par exemple le cyclohexane, l'heptane ou l'isooctane, seraient préférablement à utiliser si leur efficacité est prouvée.
- Une purification sur colonne à pression ambiante est recommandée avec l'utilisation d'une phase de silicate de magnésium ou de gel de silice. Le solvant d'élution utilisé doit être apolaire ; il est identique à celui cité dans l'étape d'extraction. Pour les sédiments, l'ajout de cuivre (souvent lors de l'étape d'extraction) permet d'éliminer les interférences observées dues aux composés soufrés. Pour les organismes biologiques, dans le cas de matrices riches en lipides, une purification supplémentaire par chromatographie sur gel perméable ou par attaque acide est utile pour éviter les interférences lors de l'analyse.
- Quantification : la quantification des SCCP est difficile car les mélanges de ces composés sont extrêmement complexes. Un dosage par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, en mode ionisation ECNI est recommandé. L'utilisation d'un détecteur de masse haute résolution permet de s'affranchir de certaines interférences. Un détecteur de masse de résolution « classique » peut également être utilisé. Dans ce cas l'étape de purification doit être très efficace et l'étape de quantification réalisée de façon très minutieuse. En effet, en GC-ECNI-MS, l'intensité du signal obtenu dépend du pourcentage en chlore. Le pourcentage en chlore de l'étalon de quantification doit donc être proche de celui de l'échantillon. Une autre possibilité est l'utilisation lors de la quantification d'une corrélation linéaire entre le facteur de réponse calculé et le pourcentage en chlore.
- Validation : les limites de quantification les plus basses obtenues sont de 0,5 µg/kg poids sec dans les sédiments et de 0,1 µg/kg poids frais dans le biote.
- Contamination : la verrerie et les réactifs utilisés doivent être décontaminés et l'utilisation de matériels en plastique évitée. Des blancs méthodes doivent être régulièrement vérifiés.

## Mots clés (thématique et géographique) :

Analyse chimique, chloroalcanes C10-C13, directive cadre eau, biote, sédiment, SCCP, substance prioritaire.

## ABREVIATIONS

---

|      |  |
|------|--|
| CACI | Ionisation chimique à attachement de ions chlorures      |
| CP   | Chloroparaffine  |
| CV   | Coefficient de variation                                 |
| ECD  | Détecteur à capture d'électrons                          |
| ECNI | Ionisation chimique par attachement électronique         |
| EI   | Ionisation par impact électronique                       |
| FID  | Détecteur à ionisation de flamme                         |
| GC   | Chromatographie gazeuse                                  |
| GPC  | Chromatographie de partage sur gel                       |
| HRMS | Spectromètre de masse à haute résolution                 |
| LC   | Chromatographie liquide                                  |
| LCCP | Chloroparaffine à chaîne longue (C18 - C20)              |
| LD   | Limite de détection                                      |
| LQ   | Limite de quantification                                 |
| LRMS | Spectromètre de masse à basse résolution                 |
| MCCP | Chloroparaffine à chaîne de longueur moyenne (C14 - C17) |
| MS   | Spectromètre de masse                                    |
| NICI | Ionisation chimique en mode négatif                      |
| NQE  | Norme de qualité environnementale                        |
| PCA  | Chloroparaffine  |
| PFE  | Extraction par fluide pressurisé                         |
| RPD  | Erreur relative  |
| RSD  | Coefficient de variation                                 |
| SCCP | Chloroparaffine à chaîne courte (C10 - C13)              |
| SCGC | Chromatographie gaz avec colonne courte                  |
| SPE  | Extraction sur phase solide                              |

# 1. Contexte et objectifs

La Directive cadre sur l'eau (DCE ; EC, 2000) et la directive « fille » européenne du 16 décembre 2008 (EC, 2008) définissent 33 substances prioritaires et 8 autres substances polluantes à surveiller dans les masses d'eau et fixent les normes de qualité environnementale (NQE) à respecter dans les eaux. Ces directives stipulent également que le contrôle des sédiments et du biote (ou organisme biologique) doit être régulièrement effectué pour les molécules bioaccumulables, telles que les chloroalcanes C10-C13, afin de donner une image réelle de l'état des masses d'eau et de suivre sur le long terme les concentrations des substances prioritaires.

Dans une synthèse intitulée « Méthodes de référence existantes pour l'analyse des substances prioritaires dans les sédiments et le biote » (Schiavone et Coquery, 2009a) réalisée dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2008 et du partenariat ONEMA - Cemagref 2008, il a été mis en évidence qu'aucune méthode normalisée n'existait pour l'analyse des chloroalcanes C10-C13, du nonylphénol et de l'octylphénol dans les sédiments. De plus, dans le biote, aucune norme n'a été trouvée pour l'analyse de 11 substances dont 3 hydrophobes : le DEHP, les chloroalcanes C10-C13 et l'hexachlorobutadiène.

Une synthèse bibliographique sur l'analyse des chloroalcanes C10-C13 dans les sédiments et le biote a donc été effectuée dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2010 et du partenariat ONEMA - Cemagref 2010. L'analyse du DEHP dans le biote a déjà fait l'objet d'une synthèse bibliographique dans le cadre du partenariat ONEMA - Cemagref 2009 (Schiavone et Coquery, 2009b), ainsi que celle du nonylphénol et de l'octylphénol dans les sédiments (Schiavone et Coquery, 2009c). L'analyse de l'hexachlorobutadiène dans le biote a aussi fait l'objet d'une synthèse bibliographique dans le cadre du partenariat ONEMA - Cemagref 2008 (Schiavone et Coquery, 2009d). Le but de ces synthèses est de parvenir à dégager un protocole pouvant servir de point de départ pour le développement et la validation d'une méthode d'analyse de ces substances dans les matrices d'intérêt.

Les chloroalcanes sont des mélanges de *n*-alcanes polychlorés avec un nombre d'atomes de carbone et de chlore variables. Ils sont de formule brute  $C_xH_{(2x-2)-y}Cl_y$ . Il existe 3 catégories de chloroalcanes selon le nombre d'atomes de carbone :

- les chloroalcanes à chaînes courtes C10-C13 (ou short chain chlorinated paraffins, SCCP) de numéro CAS 85535-84-8, étudiés dans cette synthèse.
- les chloroalcanes à chaînes moyennes C14-C17 (ou medium chain chlorinated paraffins, MCCP).
- les chloroalcanes à chaînes longues C18-C20 (ou long chain chlorinated paraffins, LCCP).

Ces mélanges sont aussi classés selon leur pourcentage massique de chlore, qui varie entre 20 et 80%.

Ces mélanges complexes contiennent des milliers de différents isomères, diastéréoisomères et énantiomères. Ils sont produits par chloration radicalaire de *n*-alcanes sous UV ou par activation thermique. Ils sont d'aspect transparent à jaune, de faible à haute viscosité selon la longueur de leur chaîne carbonée et leur contenu en chlore.

Les SCCP sont pour l'essentiel utilisés comme fluides de travail des métaux, leurs principales autres applications étant dans les peintures, les revêtements et les produits d'étanchéité, ainsi que comme agents ignifuges dans le caoutchouc et les textiles. Les principales sources d'apport à l'environnement sont donc constituées par les sites de fabrication des SCCP ainsi que par les produits qui en contiennent, de même que par les sites de transformation des métaux, du cuir et du caoutchouc où ils sont utilisés (INERIS, 2005 et OSPAR Commission, 2001).

Les chloroalcanes à chaînes courtes C10-C13 sont considérés cancérigènes et une action prioritaire à leur égard est prévue dans le Plan d'action OSPAR 1992 ; d'où le fait qu'en 1998, elles aient été inscrites sur la Liste des produits chimiques devant faire l'objet de mesures prioritaires (OSPAR Commission, 2001). Ils ont aussi été inscrits en 2001 dans la décision No 2455/2001/CE sur la liste des 33 substances dangereuses prioritaires et sont à surveiller selon la directive « fille » européenne du 16 décembre 2008 (EC, 2008). Ils sont également classés R40 (cancérogène classe 3) et R50/53 (dangereux pour l'environnement).



## 2. Méthodologie et résultats

### 2.1 Méthodologie

Le moteur de recherche Scopus a été utilisé en interrogeant les mots clés « biota », « fish » ou « sediment » couplés avec « chlorinated paraffin », « PCA », « polychlorinated alkane » ou « SCCP ».

Seules les publications en langue anglaise postérieures à 2000 ont été retenues. Les publications sont présentées par ordre chronologique puis, pour chaque année, par auteur. Dans la synthèse, les éléments suivants sont décrits :

- Titre publication.
- Auteurs.
- Année de publication.
- Fraction et prise d'essai.
- Préparation échantillon : description des étapes d'extraction et de purification. Dans cette partie les méthodes de conservation, qui ne font pas l'objet de cette synthèse, ne sont pas détaillées.
- Etalon utilisé pour la quantification.
- Technique analytique.
- Informations sur la validation et sur l'assurance qualité (linéarité, étalon interne, répétabilité, rendements, blancs...).
- LQ ou LD en  $\mu\text{g}/\text{kg}$  - en poids sec (sédiments) ou en poids frais (biote)<sup>1</sup>.
- Concentrations mesurées en  $\mu\text{g}/\text{kg}$  poids sec (sédiments) ou à l'état frais (biote). Ces concentrations, pour pouvoir être comparées, peuvent être normalisées par la teneur en carbone organique (sédiments) ou par la teneur en lipides (poisson ou mollusque) mesurée dans l'échantillon. Cependant, celles-ci n'étant que très rarement précisées, elles ne sont pas mentionnées dans les tableaux 1 et 2.

---

<sup>1</sup> La concentration de la substance exprimée en poids sec est présentée en fonction de la masse de l'échantillon sec (ex : après lyophilisation ; ou vérifiée par séchage d'un aliquot non dédié à l'analyse à 105°C jusqu'à obtention d'une masse constante). La concentration exprimée en poids frais est présentée en fonction de la masse de l'échantillon « brut » ou humide (c'est-à-dire non préalablement séché).

Tableau 1 : Synthèse bibliographique - Méthodes d'analyse des chloroalcanes C10-C13 dans les sédiments

Toutes les valeurs données concernant les sédiments sont en µg/kg, en poids sec.

| Titre publication  | Auteurs                                    | Année | Prise d'essai (poids sec) | Préparation échantillon  | Etalon utilisé                                   | Technique analytique   | Informations sur la validation (linéarité, répétabilité, rendements, blancs...)   | LD ou LQ (µg/kg - poids sec), sauf autre indication   | Concentrations mesurées (en µg/kg poids sec), sauf autre indication               |
|--|--|-------|---------------------------|--|--|--|---|---|---|
| Validation of a method for the determination of short-chain chlorinated paraffins in soil and sediments. | Pellizzato F., Ricci M., Held A., Emons H. | 2009  | Entre 0,8 et 1,2 g.       | <u>Extraction</u> : par PFE. <i>Solvant d'extraction</i> : dichlorométhane.<br><u>Purification</u> : par ajout de cuivre dans la cellule de PFE.<br><u>Purification</u> : sur colonne. <i>Solvant d'élution</i> : n-hexane/dichlorométhane 50/50 puis dichlorométhane. <i>Phase</i> : silicate de magnésium. | n-decane, n-undecane, n-dodecane et n-tridecane. | GC-MS.<br>Dans le liner, une déchloration se fait à l'aide d'un catalyseur au palladium. | <u>Linéarité</u> : $R^2 > 0,99$ .<br><u>Traceur d'injection</u> : cyclododécane.<br><u>Rendements de dopage</u> : analyse en triplicat de 4 échantillons non contaminés dopés (avec 50 et 100 nmol/g à chaque fois). Les dopages sont effectués avec 2 solutions commerciales différentes (% en chlore de 51,5% et 55,5% respectivement). $R=55\pm 3\%$ .<br><u>Répétabilité</u> : $n=3$ sur 5 jours. Pour la somme des SCCP, $r=5,2\%$ (max observé pour la chaîne carbonée $C_{13}$ $RSD=12,4\%$ )<br><u>Précision intermédiaire</u> : obtenue sur le triplicat de la répétabilité, pour chaque jour. Pour la somme des SCCP, $PI=2,5\%$ (max observé pour la chaîne carbonée $C_{10}$ $PI=2,8\%$ )<br><u>Robustesse</u> : plan d'expérience réalisé par rapport à la prise d'essai et à la durée d'un cycle statique en PFE. Test de Student : non significativité prouvée.<br><u>Conservation</u> : testée sur 1 et 2 semaines. Vérifiée pour 1 semaine.<br><u>Blancs</u> : un blanc méthode est analysé et soustrait (pour $n=10$ , blanc = $101\pm 30$ ng ou $1,9\pm 0,4$ nmol).<br><u>Quantification</u> : calcul des concentrations : différence de concentration entre l'éch analysé avec catalyseur au palladium et sans (afin de vérifier l'absence d'alcanes).<br><u>Remarque</u> : l'efficacité de conversion du liner est testée sur un échantillon de contrôle ( $n=3$ ). Si le rendement $< 50\%$ ou le $RSD < 5\%$ , le liner est changé. Les concentrations obtenues sont corrigées par cette efficacité. | Somme des SCCP : LD et LQ de 1,1 et 3,5 nmol/g respectivement (calculés comme étant 3 et 10 fois l'écart type de 10 blancs méthodes indépendants). Plus grande LQ observée pour la chaîne carbonée $C_{13}$ : 2,2 nmol/g (LD de 0,7 nmol/g).<br><br>Selon la masse molaire du mélange de SCCP, LQ comprise entre 800 et 3000 µg/kg. | Entre <LQ et $4,2\pm 0,2$ nmol/g.<br>L'information sur le % en chlore est perdue. |

Tableau 1 : Synthèse bibliographique - Méthodes d'analyse des chloroalcanes C10-C13 dans les sédiments

| Titre publication  | Auteurs  | Année | Prise d'essai (poids sec) | Préparation échantillon   | Etalon utilisé                                       | Technique analytique | Informations sur la validation (linéarité, répétabilité, rendements, blancs...)   | LD ou LQ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ - poids sec), sauf autre indication   | Concentrations mesurées (en $\mu\text{g}/\text{kg}$ poids sec), sauf autre indication  |
|--|--|-------|---------------------------|---|--|----------------------|---|--|--|
| Occurrence of polychlorinated naphthalenes, polychlorinated biphenyls and short-chain chlorinated paraffins in marine sediments from Barcelona (Spain).      | Castells P., Parera J., Santos F.J., Galceran M.T.     | 2008  | 10 g.                     | <u>Extraction</u> : par soxhlet. <i>Solvant d'extraction</i> : n-hexane/dichlorométhane 50/50. <u>Purification</u> : par ajout de cuivre pendant l'extraction. <u>Purification</u> : sur colonne. <i>Solvant d'élution</i> : n-hexane/dichlorométhane 50/50. <i>Phase</i> : silicate de magnésium.  | Mélanges de SCCP à 63% en chlore.                    | GC-ECNI-MS           | <u>Traceur d'injection</u> : $^{13}\text{C}_6$ -hexachlorobenzène. <u>Rendements de dopage</u> : dopage à 200, 300 et 400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ . $R_{\text{moyen}}=95\%$ . <u>Répétabilité</u> : échantillon dopé à 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (n=5) : RSD=3%. <u>Blancs</u> : blancs instrumentaux et blancs méthodes testés.  | LD : 1,8 (rapport signal sur bruit de 3 sur un échantillon réel, ne contenant pas de SCCP)   | Entre 210 et 2090 $\mu\text{g}/\text{kg}$ .  |
| Historical profiles of chlorinated paraffins and polychlorinated biphenyls in a dated sediment core from Lake Thun (Switzerland).                            | Iozza S., Muller C.E., Schmid P., Biggdal C., Oehme M. | 2008  | 5 à 10 g.                 | <u>Extraction</u> : par soxhlet. <i>Solvant d'extraction</i> : n-hexane/dichlorométhane 50/50. <u>Purification</u> : par ajout de cuivre pendant l'extraction. <u>Purification</u> : sur colonne. <i>Solvant d'élution</i> : n-hexane/dichlorométhane 50/50. <i>Phase</i> : gel de silice. <u>Purification</u> : sur colonne. <i>Solvant d'élution</i> : dichlorométhane. <i>Phase</i> : silicate de magnésium. | Mélanges de SCCP à 51,5% ; 55,5% et 63,0% en chlore. | GC-ECNI-LRMS         | <u>Traceur d'injection</u> : $\epsilon$ -HCH. <u>Traceur méthode</u> : $^{13}\text{C}_{10}$ -trans-chlordane. <u>Rendements de dopage</u> : sur échantillon réel non contaminé. Dopage avec 30 ng de SCCP 55% en chlore. R=82%. <u>Reproductibilité</u> : n=2, sur la somme des SCCP RPD=3%. Le pourcentage en chlore trouvé est de 67,8 et 68,2 respectivement. <u>Identification des SCCP</u> : par comparaison des temps de rétention, de la forme du signal et du rapport isotopique correct. |  | Dans la carotte : de <LD à 33. Les chaînes carbonées $\text{C}_{11}$ et $\text{C}_{12}$ sont majoritaires et représentent en moyenne 79%. Le pourcentage en chlore varie entre 63,7% et 69,5%. |
| Congener group patterns of chloroparaffins in marine sediments obtained by chloride attachment chemical ionization and electron capture negative ionization. | Huttig J., Oehme M.                                    | 2006  | 10 g.                     | <u>Extraction</u> : par soxhlet. <i>Solvant d'extraction</i> : n-hexane/dichlorométhane 50/50. <u>Purification</u> : sur colonne. <i>Solvant d'élution</i> : dichlorométhane. <i>Phase</i> : silicate de magnésium.   | Mélanges de SCCP à 51,5% ; 55,5% et 63,0% en chlore. | ECNI-MS et CACI-MS.  | <u>Linéarité</u> : $R^2 > 0,99$ entre 1 et 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ . <u>Traceur méthode</u> : $^{13}\text{C}_{10}$ -trans-chlordane. R compris entre 56 et 81%. <u>Traceur d'injection</u> : HCH. <u>Rendements de dopage</u> : équivalents aux rendements du traceur d'injection.  | $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Cl}_6$ et $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_6$ suivis dans une solution synthétique : LD <1 mg/L (rapport signal sur bruit de 3). LQ de 2,5 et 2,1 mg/L respectivement (rapport signal sur bruit de 10). | ECNI : entre 8 et 63<br>CACI : entre 13 et 82.   |

Tableau 1 : Synthèse bibliographique - Méthodes d'analyse des chloroalcanes C10-C13 dans les sédiments

| Titre publication   | Auteurs  | Année | Prise d'essai (poids sec)                    | Préparation échantillon   | Etalon utilisé   | Technique analytique  | Informations sur la validation (linéarité, répétabilité, rendements, blancs...)  | LD ou LQ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ - poids sec), sauf autre indication  | Concentrations mesurées (en $\mu\text{g}/\text{kg}$ poids sec), sauf autre indication  |
|---|--|-------|--|---|--|---|--|---|--|
| Screening of short- and medium-chain chlorinated paraffins in selected riverine sediments and sludge from the Czech Republic.               | Pribylova P., Klanova J., Holoubek I.                            | 2006  | 10 g.  | <u>Extraction</u> : par soxhlet automatisé. <u>Solvant d'extraction</u> : dichlorométhane. <u>Purification</u> : par ajout d'acide sulfurique. <u>Purification</u> : par ajout de cuivre. <u>Purification</u> : sur colonne. <u>Solvant d'éluion</u> : dichlorométhane/ <i>n</i> -hexane 50/50. <u>Phase</u> : gel de silice.   | Mélanges synthétisés : 1 solution par chaîne carbonée ( $C_{10}$ , $C_{11}$ , $C_{12}$ et $C_{13}$ ) à 45%, 50%, 55%, 60%, 65% et 70% en chlore (pour un total de 24 solutions). | GC-ECNI-MS  | <u>Linéarité</u> : vérifiée entre 2 et 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ . Le $R^2$ varie entre 0,951 et 0,998 selon les composés.<br><u>Traceur d'injection</u> : $\epsilon$ -HCH.<br><u>Rendements de dopage</u> : sur un échantillon réel dopé à 100 et 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ . $R=92\pm 11\%$ et $103\pm 8\%$ respectivement ( $n=12$ ).<br><u>Répétabilité</u> : $RSD=56\%$ ( $n=10$ ).<br><u>Blancs</u> : blancs laboratoires injectés tous les 10 échantillons. Pas de signal interférant le dosage.<br><u>Remarque</u> : pour chaque chaîne carbonée, le standard s'approchant le plus de l'échantillon réel analysé est utilisé pour la quantification. | LD (somme des SCCP) : 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (LD instrumentale).<br>LQ : 10 (définie comme la plus petite quantité qu'il a été possible de mesurer dans un échantillon réel) | Somme des SCCP : entre <LD et 1598.<br>Somme des $C_{13}$ (chaîne majoritaire) : entre <LD et 138,7.   |
| Presence of chlorinated paraffins in sediments from the North and Baltic seas.  | Huttig J., Oehme M.  | 2005  | 2 à 5 g (masse variant selon le COT mesuré). | <u>Extraction</u> : par soxhlet. <u>Solvant d'extraction</u> : <i>n</i> -hexane/dichlorométhane 50/50. <u>Purification</u> : par ajout de cuivre durant l'extraction. <u>Purification</u> supplémentaire pour les sédiments très organiques (COT élevé) : sur colonne. <u>Solvant d'éluion</u> : <i>n</i> -hexane/dichlorométhane 50/50. <u>Phase</u> : gel de silice/acide sulfurique<br><u>Purification</u> : sur colonne. <u>Solvant d'éluion</u> : dichlorométhane. <u>Phase</u> : silicate de magnésium. | Mélanges de SCCP à 51%, 55, 55,5%, et 59% en chlore.   | HRGC-NICI-LRMS (gaz ionisant $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) | <u>Linéarité</u> : $R^2 > 0,998$ observé pour 6 points.<br><u>Traceur d'injection</u> : $\epsilon$ -HCH. Recouvrement compris entre 80 et 90%.<br><u>Traceur méthode</u> : $^{13}\text{C}_{10}$ - <i>trans</i> -chlordane. Recouvrement compris entre 70 et 80 %.<br><u>Rendements de dopage</u> : $R=80\%$ .<br><u>Blancs</u> : blancs méthodes et blancs solvants <LD.   | LD : 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (rapport signal sur bruit de 3).<br>LQ : 1 - 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (rapport signal sur bruit de 10).   | Somme des SCCP : entre 21 et 128.<br>Somme des $C_{10}$ (minoritaires) entre 6 et 33%, somme de $C_{13}$ (majoritaires) entre 27 et 78%.<br>Pourcentage en chlore : entre 53% et 56%.  |
| Risk assessment of short-chain chlorinated paraffins in Japan based on the first market basket study and species sensitivity distributions. | Iino F., Takasuga T., Senthilkumar K., Nakamura N., Nakanishi J. | 2005  | Non précisé.                                 | <u>Extraction</u> : liquide/liquide. <u>Solvant d'extraction</u> : acétone puis dichlorométhane. <u>Purification</u> : par chromatographie sur colonne. <u>Solvant d'éluion</u> : hexane. <u>Phase</u> : gel de silice/acide sulfurique. <u>Purification</u> : sur colonne. <u>Solvant d'éluion</u> : dichlorométhane. <u>Phase</u> : silicate de magnésium.  | 1 solution par chaîne carbonée ( $C_{10}$ , $C_{11}$ , $C_{12}$ et $C_{13}$ ) à différents pourcentages en chlore.   | HRGC-ECNI-HRMS  | <u>Linéarité</u> : $R^2 > 0,9995$ .<br><u>Traceur méthode</u> : $^{13}\text{C}_{12}$ -biphénil-pentachloré et heptachloré. $R$ compris entre 69 et 88% et entre 71 et 91% respectivement.<br><u>Blancs</u> : blancs méthode 0,3 ng/g poids humide ( $n=4$ ).   | LQ pour les sédiments : 1 (calculée comme étant le blanc méthode).  | Somme des SCCP : entre 4,9 et 484,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ poids humide. Composés $C_{11}$ : entre <LD et 326 $\mu\text{g}/\text{kg}$ poids humide. $C_{11}\text{H}_{16}\text{Cl}_8$ : entre <LD et 106 $\mu\text{g}/\text{kg}$ poids humide. |

Tableau 1 : Synthèse bibliographique - Méthodes d'analyse des chloroalcanes C10-C13 dans les sédiments

| Titre publication   | Auteurs   | Année | Prise d'essai (poids sec) | Préparation échantillon   | Etalon utilisé  | Technique analytique | Informations sur la validation (linéarité, répétabilité, rendements, blancs...)   | LD ou LQ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ - poids sec), sauf autre indication              | Concentrations mesurées (en $\mu\text{g}/\text{kg}$ poids sec), sauf autre indication  |
|---|---|-------|---------------------------|---|---|----------------------|---|---|--|
| Characterization of polychlorinated n-alkanes using comprehensive two-dimensional gas chromatography-electron capture negative ionisation time-of-flight mass spectrometry. | Korytar P., Parera J., Leonards P.E.G., Santos F.J., de Boer J., Brinkman U.A.Th. | 2005  | 2 g de poussière.         | <u>Extraction</u> : par soxhlet. <i>Solvant d'extraction</i> : n-hexane/acétone 75/25. <u>Purification</u> : extraction liquide/liquide. <i>Solvant</i> : isooctane. <u>Purification</u> : par GPC. <i>Solvant d'élution</i> : dichlorométhane. <i>Phase</i> : polymère divinylbenzène. <u>Purification</u> : par ajout d'acide sulfurique. <u>Purification</u> : sur colonne. <i>Solvant d'élution</i> : éther diéthylique/isooctane 15/85. <i>Phase</i> : silice. | Mélanges de SCCP à 51,5%, 55,5%, 60% et 63% en chlore. Solutions $\text{C}_{10}$ , 44,8% et $\text{C}_{10}$ , 65,0% et de chaînes carbonées ( $\text{C}_{10}$ , $\text{C}_{11}$ , $\text{C}_{12}$ et $\text{C}_{13}$ ) à 55% en chlore. | GC-GC-ToF-MS         | <u>Traceurs méthodes</u> (ajoutés après l'extraction) : $\text{CB112}$ et $^{13}\text{C}_{12}\text{BDE209}$ . <u>Remarque</u> : les temps de rétention sont suivis avec le $\text{CB40}$ et le $\text{BDE127}$ ajouté dans chaque standard et échantillon.  |   |  |
| Analysis of short chain chlorinated paraffins in sediment samples from the Czech Republic by short-column GC/ECNI-MS  | Stejnarova P., Coelhan M., Kostrhounova R., Parlar H., Holoubek I.                | 2005  | 20 g.                     | <u>Extraction</u> : par soxhlet automatisée. <i>Solvant d'extraction</i> : dichlorométhane. <u>Purification</u> : par ajout d'acide sulfurique. <u>Purification</u> : par ajout de cuivre. <u>Purification</u> : sur colonne. <i>Solvant d'élution</i> : dichlorométhane/n-hexane 50/50. <i>Phase</i> : gel de silice. <u>Purification</u> : par GPC. <i>Solvant d'élution</i> : tétrahydrofurane. <i>Phase</i> : Phenogel  | 1 solution par chaîne carbonée ( $\text{C}_{10}$ , $\text{C}_{11}$ , $\text{C}_{12}$ et $\text{C}_{13}$ ) à 45%, 50%, 55%, 60%, 65% et 70% en chlore  | SCGC-LRMS-ECNI       | <u>Linéarité</u> : testée sur le standard commercial, $R^2 > 0,9388$ (plage : 0,5-1000 ng/ $\mu\text{L}$ ). <u>Recouvrement de dopage</u> : sur échantillon réel non contaminé, n=4 dopages à 100 et 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ . R moyen de 114% et 91% pour le niveau bas et le niveau bas respectivement. <u>Justesse</u> : égale à 98% pour n=5 (un seul échantillon). <u>Blancs</u> procédures : pas de signal identifié pouvant interférer la quantification des SCCP. <u>Remarque</u> : pour chaque standard et chaque chaîne carbonée 4 ou 5 ions sont suivis. Lors de la quantification on utilise le standard dont la composition est la même que celle de l'échantillon. | LD calculée sur un standard commercial : 100 pg/L. LQ=0,5 pour un échantillon réel. | Somme SCCP : entre <LD et 180,75. Par chaîne : $\text{C}_{11}$ (majoritaire) entre <LD et 120,80. Pourcentage en chlore des échantillons réels compris entre 60 à 70%. |

Tableau 1 : Synthèse bibliographique - Méthodes d'analyse des chloroalcanes C10-C13 dans les sédiments

| Titre publication  | Auteurs   | Année | Prise d'essai (poids sec) | Préparation échantillon  | Etalon utilisé   | Technique analytique | Informations sur la validation (linéarité, répétabilité, rendements, blancs...)   | LD ou LQ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ - poids sec), sauf autre indication                             | Concentrations mesurées (en $\mu\text{g}/\text{kg}$ poids sec), sauf autre indication |
|--|---|-------|---------------------------|--|--|----------------------|---|--|---|
| Modern and historical fluxes of halogenated organic contaminants to a lake in the Canadian arctic, as determined from annually laminated sediment cores. | Stern G.A., Braekevelt E., Helms P.A., Bidleman T.F., Outridge P.M., Lockhart W.L., McNeely R., Rosenberg B., Ikononou M.G., Hamilton P., Tomy G.T., Wilkinson P. | 2005  |                           | <u>Extraction</u> : par PFE. <i>Solvant d'extraction</i> : non précisé.<br><u>Purification</u> : par ajout de cuivre.<br><u>Purification</u> : sur colonne. <i>Solvant d'éluion</i> : non précisé. <i>Phase</i> : silicate de magnésium.                       | Non précisés.  | GC-ECNI-HRMS         | <u>Traceur d'injection</u> : $^{13}\text{C}_8$ -mirex.<br><u>Traceur méthode</u> : octachloronaphtalène.<br><u>Blancs</u> : blancs méthodes suivis ainsi que des échantillons pré-industriels (carotte). La teneur retrouvée de ce blanc est retranchée.<br><u>Remarque</u> : la quantification est effectuée en comparant les temps de rétention entre les échantillons réels et les standards disponibles sur le marché.                |  | Maximum observé : 17,6.   |
| Evaluation of three ionisation modes for the analysis of chlorinated paraffins by gas chromatography/ion-trap mass spectrometry.                         | Castells P., Santos F.J., Galceran M.T.   | 2004  | 10 g.                     | <u>Extraction</u> : par PFE. <i>Solvant d'extraction</i> : n-hexane/dichlorométhane.<br><u>Purification</u> : sur colonne. <i>Solvant d'éluion</i> : n-hexane/dichlorométhane 85/15 puis n-hexane/dichlorométhane 50/50. <i>Phase</i> : silicate de magnésium. | Mélange de SCCP C10-C13 à 63% en chlore. Solutions de différents isomères C10. | GC-ECNI-MS           | <u>Linéarité</u> : non prouvée (entre 1 et 80 mg/L), la calibration suit une équation de 2 <sup>nd</sup> degrés.<br><u>Traceur d'injection</u> : $^{13}\text{C}_6$ -hexachlorobenzène.<br>Etalonnage interne.<br><u>Répétabilité</u> : n=5 (sur la solution standard). RSD=17,1%.<br><u>Reproductibilité</u> : n=3 en étalonnage externe RSD<10,5%.<br><u>Recouvrement de dopage</u> : n=5 sur échantillon réel non contaminé. RSD=23,7%. | LD=0,20 ng pour le standard et 0,25 ng pour les sédiments (2,5 ng/g) pour un signal sur bruit de 3 | Utilisant un étalonnage externe : entre 270 et 3260.                                  |

Tableau 1 : Synthèse bibliographique - Méthodes d'analyse des chloroalcanes C10-C13 dans les sédiments

| Titre publication   | Auteurs  | Année | Prise d'essai (poids sec) | Préparation échantillon   | Etalon utilisé   | Technique analytique        | Informations sur la validation (linéarité, répétabilité, rendements, blancs...)   | LD ou LQ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ - poids sec), sauf autre indication  | Concentrations mesurées (en $\mu\text{g}/\text{kg}$ poids sec), sauf autre indication |
|---|--|-------|---------------------------|---|--|-----------------------------|---|---|---|
| Comparison of metastable atom bombardment and electron capture negative ionization for the analysis of polychloroalkanes  | Moore S., Vromet L. Rondeau B.   | 2004  | MES                       | <u>Extraction</u> : par PFE. <u>Solvant d'extraction</u> : dichlorométhane. <u>Purification</u> : sur colonne. <u>Solvant d'éluion</u> : hexane/dichlorométhane 85/15 puis hexane/dichlorométhane 50/50. <u>Phase</u> : silicate de magnésium.  | Mélange de SCCP à 60% en chlore. Solutions de différents isomères C10. | GC-MAB-LRMS et GC-ECNI-LRMS |   | LD : MAB : entre 10 et 100 $\text{pg}/\mu\text{L}$ . ECNI : entre 1 et 100 $\text{pg}/\mu\text{L}$ .  |   |
| Microwave-assisted extraction versus soxhlet extraction for the analysis of short-chain chlorinated alkanes in sediments. | Parera J., Santos F.J., Galceran M.T.                                      | 2004  | 5 g.                      | <u>Extraction</u> : par PFE. <u>Solvant d'extraction</u> : n-hexane/dichlorométhane. OU <u>Extraction</u> : par micro-ondes. <u>Solvant d'extraction</u> : n-hexane/acétone. <u>Purification</u> : par ajout de cuivre. <u>Purification</u> : sur colonne. <u>Solvant d'éluion</u> : n-hexane/dichlorométhane 50/50. <u>Phase</u> : silicate de magnésium.                    | Mélange de SCCP à 63% en chlore.                                       | GC-ECNI-MS                  | <u>Linéarité</u> : non prouvée (entre 1 et 80 $\text{mg}/\text{L}$ ), la calibration suit une équation de 2 <sup>nd</sup> degrés. <u>Etalonnage interne</u> . <u>Etalon d'injection</u> : [ <sup>13</sup> C <sub>6</sub> ]-hexachlorobenzène. <u>Recouvrement de dopage</u> : dopage à 200, 300 et 400 $\text{ng}/\text{g}$ d'un échantillon réel non contaminé. R=95±3% (par micro-ondes). <u>Reproductibilité</u> (lors d'un même run) : dopage à 200 $\text{ng}/\text{g}$ d'un échantillon réel non contaminé (n=3). RSD=7% avec la méthode micro-ondes et RSD=3% avec la méthode soxhlet. <u>Reproductibilité</u> : dopage à 200 $\text{ng}/\text{g}$ d'un échantillon réel non contaminé .RSD=9% avec la méthode micro-ondes et RSD=3% avec la méthode soxhlet. <u>Triplicat d'analyse</u> : sur n=6 échantillons réels, précision <11%. | LD 1,5 avec la méthode micro-ondes 1,8 avec la méthode soxhlet<br>Obtenue pour un rapport signal sur bruit de 3, sur un échantillon réel non contaminé. | Entre 250±20 et 3040±240.   |
| Spatial and temporal trends in short-chain chlorinated paraffins in Lake Ontario sediments.                               | Marvin C.H., Painter S., Tomy G.T., Stern G.A., Braekevelt E., Muir D.C.G. | 2003  | 10-15 g.                  | <u>Extraction</u> : par PFE. <u>Solvant d'extraction</u> : dichlorométhane. <u>Purification</u> : sur colonne. <u>Solvant d'éluion</u> : hexane. <u>Phase</u> : silicate de magnésium. <u>Purification</u> : par ajout de cuivre. <u>Purification</u> : sur colonne. <u>Solvant d'éluion</u> : 1% diéthyl éther hexane puis 50% diéthyl éther hexane. <u>Phase</u> : alumine. | Non précisés.  | HRGC-ECNI-HRMS              | <u>Etalonnage interne</u> . <u>Traceur de méthode</u> : 1,3-dibromobenzène, endrine cétone, PCB 30 et PCB 204. Recouvrement >75% en général. <u>Duplicats</u> : RPD=26%. <u>Blancs</u> procédures tous les 10 échantillons. En général les teneurs en SCCP sont faibles ou non détectées.   | LD (somme des sédiments) : 7.   | Somme des SCCP : 49 (en moyenne). La chaîne C11 est majoritaire avec 35±4,3%          |

**Tableau 2 : Synthèse bibliographique - Méthodes d'analyse des chloroalcanes C10-C13 dans les organismes biologiques**

Toutes les valeurs données pour le biote sont en µg/kg et en poids à l'état frais sauf indications contraires.

A titre indicatif, afin de passer d'une valeur de LQ donnée en poids sec à une en poids frais, en prenant l'exemple du poisson qui a un taux de 20% environ de matière sèche, la valeur doit être divisée par 5.

| Titre publication  | Auteurs   | Année | Type d'organisme et prise d'essai (poids frais) | Préparation échantillon   | Etalon utilisé                                       | Technique analytique | Informations sur la validation (linéarité, répétabilité, rendements, blancs...)   | LD ou LQ (µg/kg - poids à l'état frais), sauf autre indication                                     | Concentrations mesurées (en µg/kg poids à l'état frais)                            |
|--|---|-------|---|---|--|----------------------|---|--|--|
| Development of a comprehensive analytical method for the determination of chlorinated paraffins in spruce needles applied in passive air sampling.                                 | Iozza S., Schmid P., Oehme M.   | 2009  | Aiguilles d'épicéas - 20-25 g                   | <u>Extraction</u> : par agitation mécanique. <u>Solvant d'extraction</u> : dichlorométhane/n-hexane 50/50. <u>Purification</u> : sur colonne. <u>Solvant d'élution</u> : dichlorométhane/n-hexane 50/50. <u>Phase</u> : gel de silice. <u>Purification</u> : sur colonne. <u>Solvant d'élution</u> : dichlorométhane. <u>Phase</u> : silicate de magnésium.   | Mélanges de SCCP à 51,5% ; 55,5% et 63,0% en chlore. | GC-ECNI-LRMS         | <u>Traceur méthode</u> : <sup>13</sup> C <sub>10</sub> -trans-chlordane. <u>Traceur d'injection</u> : ε-HCH. Recouvrement compris entre 52 et 81%. <u>Rendements de dopage</u> : dopage à 100 ng de mélange SCCP à 55% de chlore. R=78%. <u>Reproductibilité</u> : RPD=10% sur la somme des SCCP et 8,0% sur le pourcentage en chlore. <u>Blancs</u> méthodes : 1,3±0,2 µg/kg sur n=5 essais (calcul pour une prise d'essai de 18,2 g). | LD : entre 0,1 et 0,5 mg/L pour l'étalon SCCP 55,5% de chlore (rapport signal sur bruit égal à 3). | Somme des SCCP : entre 5 et 44. Pourcentage en chlore : entre 61,3 et 64,0%.       |
| Brominated and chlorinated flame retardants in Lake Ontario, Canada, lake trout ( <i>Salvelinus namaycush</i> ) between 1979 and 2004 and possible influences of food-web changes. | Ismail N., Gewurtz S.B., Pleskach K., Whittle D.M., Helm P.A., Marvin C.H., Tomy G.T. | 2009  | Poisson entier.                                 | <u>Extraction</u> : par PFE. <u>Solvant d'extraction</u> : dichlorométhane/hexane 50/50. <u>Purification</u> : par GPC. <u>Solvant d'élution</u> : dichlorométhane/n-hexane 50/50. <u>Phase</u> : non renseignée. <u>Purification</u> : sur colonne. <u>Solvant d'élution</u> : hexane puis hexane/dichlorométhane 85/15 et enfin hexane/dichlorométhane 50/50. <u>Phase</u> : silicate de magnésium. | Non précisés..                                       | GC-ECNI-MS           | <u>Blancs</u> méthode : les SCCP sont toujours présents dans le blanc méthode, en quantité <10% comparé aux teneurs retrouvées dans les échantillons. Le blanc est retranché.   | Pas de LD calculée car les SCCP sont toujours quantifiés dans le blanc.                            | Entre 107±23 et 748±158 µg/kg de lipides ou entre 17±3 et 91±18 µg/kg poids frais. |



Tableau 2 : Synthèse bibliographique - Méthodes d'analyse des chloroalcanes C10-C13 dans les organismes biologiques

| Titre publication  | Auteurs   | Année | Type d'organisme et prise d'essai (poids frais)   | Préparation échantillon   | Etalon utilisé                                       | Technique analytique | Informations sur la validation (linéarité, répétabilité, rendements, blancs...)  | LD ou LQ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ - poids à l'état frais), sauf autre indication  | Concentrations mesurées (en $\mu\text{g}/\text{kg}$ poids à l'état frais)   |
|--|---|-------|---|---|--|----------------------|--|--|---|
| Bioaccumulation and trophic magnification of short- and medium-chain chlorinated paraffins in food webs from Lake Ontario and Lake Michigan. | Houde M., Muir D.C.G., Tomy G.T., Whittle D.M., Teixeira C., Moore S.                   | 2008  | Invertébrés ou poissons entiers.  | <u>Extraction</u> : par soxhlet. <i>Solvant d'extraction</i> : dichlorométhane. <u>Purification</u> : par GPC. <i>Solvant d'éluion</i> : dichlorométhane/n-hexane 50/50. <i>Phase</i> : Biobeads SX3. <u>Purification</u> : sur colonne. <i>Solvant d'éluion</i> : hexane/dichlorométhane 50/50. <i>Phase</i> : gel de silice.  | Mélange de SCCP à 60% de chlore.                     | GC-ECNI-HRMS.        | <u>Etalon d'injection</u> : $^{13}\text{C}_8$ -mirex. Recouvrement de l'étalon d'injection suivi. <u>Blancs</u> méthodes analysés régulièrement. Toujours inférieurs à 30 % de la plus petite concentration observée. <u>Remarque</u> : lors de l'étalonnage des corrections sont appliquées selon l'abondance du rapport m/z suivi ainsi que du nombre d'atomes en chlore.  | ECNI HRMS et MAB-HRMS : LD entre 0,1 et 0,2 (pour une prise d'essai de 10 g).  | Somme des SCCP : entre 2,4 $\pm$ 3,3 et 123 $\pm$ 35. Par chaîne : entre 0,05 $\pm$ 0,002 (somme des C <sub>13</sub> ) et 51 $\pm$ 15 (somme des C <sub>10</sub> ). |
| Short- and medium-chain chlorinated paraffins in biota from the European Arctic - differences in homologous group patterns.                  | Reth M., Ciric A., Christensen G.N., Heimstad E., Oehme M.                              | 2006  | 2 à 5 g - Foie et muscle de poissons (morue et omble chevalier) et d'oiseaux (mergule nain et mouette tridactyle) | <u>Extraction</u> : par passage sur colonne remplie d'échantillon. <i>Solvant d'extraction</i> : n-hexane/dichlorométhane 50/50. <u>Purification</u> : par chromatographie sur colonne. <i>Solvant d'éluion</i> : dichlorométhane/n-hexane 50/50. <i>Phase</i> : gel de silice. <u>Purification</u> : sur colonne. <i>Solvant d'éluion</i> : dichlorométhane. <i>Phase</i> : silicate de magnésium. | Mélanges de SCCP à 51,5% ; 55,5% et 63,0% en chlore. | GC-ECNI-MS           | <u>Linéarité</u> : vérifiée R <sup>2</sup> >0,993. <u>Traceur d'injection</u> : $\epsilon$ -HCH. <u>Traceur méthode</u> : $^{13}\text{C}_{10}$ -trans-chlordane. <u>Reproductibilité</u> : analyse de solutions commerciales (mélanges de SCCP commerciaux à 49%, 56%, 59%, 62% et 69% en chlore), CV<10% avec n=5. <u>Blancs</u> méthodes : <LD. <u>Identification des SCCP</u> : comparaison des temps de rétention, de la forme du signal et du rapport isotopique correct. | LD entre 0,5 et 1 mg/L pour les solutions synthétiques (55,5 et 52% en chlore) pour un rapport signal sur bruit de 3. LQ entre 1,5 et 3 mg/L pour un rapport signal sur bruit de 10. | Somme des SCCP : entre 5 et 88 ou entre 5 et 370 ng/g de lipides.   |
| Short and medium length chlorinated paraffins in UK human milk fat.  | Thomas G.O., Farrar D., Braekevelt E., Stern G., Kalantzi O.I., Martin F.L., Jones K.C. | 2006  | 1,0 à 4,5 g de lait humain.   | <u>Purification</u> : par chromatographie de perméation sur gel. <i>Solvant d'éluion</i> : dichlorométhane/hexane 50/50. <i>Phase</i> : Envirobeds S-X3. <u>Purification</u> : par chromatographie sur colonne. <i>Solvant d'éluion</i> : hexane, dichlorométhane/hexane 15/85, dichlorométhane/hexane 50/50. <i>Phase</i> : Envirobeds S-X3.   | Mélange de SCCP à 60% en chlore.                     | HRGC-ECNI-HRMS       | <u>Etalon d'injection</u> : $^{13}\text{C}_{10}$ -trans-chlordane. <u>Recouvrement de dopage</u> : 60% en moyenne avec un CV de 6% sur n=3 dopage de 300 ng. Les résultats obtenus ne sont pas corrigés de ce rendement. <u>Reproductibilité</u> : n=3 CV=12%. <u>Blancs</u> méthodes : n=6, en moyenne 51 ng/échantillon. Résultat retranché à chaque mesure d'échantillon.   | LD : 80 ng par échantillon après soustraction du blanc (calculée comme étant le rapport signal sur bruit de 3).  | Entre <LD et 820 ng de SCCP /g de graisse.  |

Tableau 2 : Synthèse bibliographique - Méthodes d'analyse des chloroalcanes C10-C13 dans les organismes biologiques

| Titre publication   | Auteurs  | Année | Type d'organisme et prise d'essai (poids frais)   | Préparation échantillon   | Etalon utilisé   | Technique analytique | Informations sur la validation (linéarité, répétabilité, rendements, blancs...)   | LD ou LQ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ - poids à l'état frais), sauf autre indication  | Concentrations mesurées (en $\mu\text{g}/\text{kg}$ poids à l'état frais)   |
|---|--|-------|---|---|--|----------------------|---|--|---|
| Risk assessment of short-chain chlorinated paraffins in Japan based on the first market basket study and species sensitivity distributions.       | Iino F., Takasuga T., Senthilkumar K., Nakamura N., Nakanishi J. | 2005  | Différents groupes de nourriture : céréales, sucres, graisses, légumes, poissons, viande, lait,...<br>Prise d'essai non précisée. | <u>Extraction</u> : par soxhlet. <i>Solvant d'extraction</i> : dichlorométhane. <u>Purification</u> : par chromatographie sur colonne. <i>Solvant d'élution</i> : hexane. <i>Phase</i> : gel de silice/acide sulfurique. <u>Purification</u> : sur colonne. <i>Solvant d'élution</i> : dichlorométhane. <i>Phase</i> : silicate de magnésium.   | 1 solution par chaîne carbonée contenant différents pourcentages en chlore.        | HRGC-ECNI-HRMS       | <u>Linéarité</u> : $R^2 > 0,9995$ .<br><u>Traceur méthode</u> : $^{13}\text{C}_{12}$ -biphénil-pentachloré et heptachloré. R compris entre 65 et 79% et entre 70 et 87% respectivement.<br><u>Blancs</u> méthodes : $< 0,1 \mu\text{g}/\text{kg}$ (n=4)   | LQ : comprise entre 0,1 (céréales) et 2 (graisses) $\mu\text{g}/\text{kg}$ . (calculée comme étant le rapport signal sur bruit de 10).   | Somme de SCCP : entre 0,75 et 140.<br>Longueur de chaîne $\text{C}_{10}$ (majoritaire) : entre $< \text{LD}$ et 59.<br>Composé $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_7$ : entre $< \text{LD}$ et 18. |
| First study of congener group patterns and concentrations of short- and medium-chain chlorinated paraffins in fish from the North and Baltic Sea. | Reth M., Zencak Z., Oehme M.                                     | 2005  | Foie (de limandes, morues et filets).   | <u>Extraction de la graisse</u> : sur colonne remplie de sulfate de sodium. <i>Solvant d'extraction</i> : n-hexane/dichlorométhane 50/50. <u>Purification</u> : par chromatographie sur colonne. <i>Solvant d'élution</i> : n-hexane/dichlorométhane 50/50. <i>Phase</i> : gel de silice/acide sulfurique. <u>Purification</u> : sur colonne. <i>Solvant d'élution</i> : dichlorométhane. <i>Phase</i> : silicate de magnésium. | Mélange de SCCP à 55,5% en chlore.   | HRGC-ECNI-LRMS       | <u>Linéarité</u> : suivi sur les congénères les plus abondants ( $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Cl}_6$ et $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_6$ ) du standard, $R^2 > 0,993$ (de 1 à 100 ng).<br><u>Traceur d'injection</u> : $\epsilon$ -HCH.<br><u>Traceur méthode</u> : $^{13}\text{C}_{10}$ -trans-chlordane. R compris entre 80 et 100%.<br><u>Recouvrement de dopage</u> : dopage de 1,5 $\mu\text{g}$ de SCCP sur un échantillon réel, R compris entre 80 et 100% (n=5).<br><u>Blancs</u> méthodes : $< \text{LD}$ . | LD calculée sur les congénères les plus abondants ( $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Cl}_6$ et $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_6$ ) du standard : 1 ng/ $\mu\text{L}$ (calculée comme étant le rapport du signal sur bruit de 3). | Somme des SCCP : entre 19 et 286.   |
| New quantification procedure for the analysis of chlorinated paraffins using electron capture negative ionization mass spectrometry.              | Reth M., Zencak Z., Oehme M.                                     | 2005  | 2 à 8 g - foies de morue et de limande.   | <u>Extraction de la graisse</u> : sur colonne remplie de sulfate de sodium. <i>Solvant d'extraction</i> : n-hexane/dichlorométhane 50/50. <u>Purification</u> : par chromatographie sur colonne. <i>Solvant d'élution</i> : n-hexane/dichlorométhane 50/50. <i>Phase</i> : gel de silice/acide sulfurique. <u>Purification</u> : sur colonne. <i>Solvant d'élution</i> : dichlorométhane. <i>Phase</i> : silicate de magnésium. | Mélanges de SCCP à 51% ; 55,5% et 63% en chlore. Mélanges 2 à 2 : SCCP 53% et 59%. | GC-ECNI-MS           | <u>Traceur méthode</u> : $^{13}\text{C}_{10}$ -trans-chlordane.<br><u>Traceur d'injection</u> : $\epsilon$ -HCH.<br><u>Justesse</u> : erreur observée entre 7 et 33 % pour l'analyse de standards.<br><u>Remarque</u> : en routine, la droite de régression n'est constituée que de 3 points.   |  | Somme des SCCP : entre 21 et 520.   |

Tableau 2 : Synthèse bibliographique - Méthodes d'analyse des chloroalcanes C10-C13 dans les organismes biologiques

| Titre publication  | Auteurs                                 | Année | Type d'organisme et prise d'essai (poids frais)                          | Préparation échantillon   | Etalon utilisé  | Technique analytique                                | Informations sur la validation (linéarité, répétabilité, rendements, blancs...)  | LD ou LQ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ - poids à l'état frais), sauf autre indication | Concentrations mesurées (en $\mu\text{g}/\text{kg}$ poids à l'état frais) |
|--|---|-------|--|---|---|---|--|---|---|
| Evaluation of four mass spectrometric methods for the gas chromatographic analysis of polychlorinated n-alkanes. | Zencak Z., Borgen A., Reth M., Oehme M. | 2005  | Foie de poissons (limandes et morue).<br>Muscle de maquereau - 8 à 10 g. | <u>Extraction</u> : par passage sur colonne (remplie avec l'échantillon). <u>Solvant d'extraction</u> : n-hexane/dichlorométhane. <u>Purification</u> : par chromatographie sur colonne. <u>Solvant d'éluion</u> : hexane/dichlorométhane. <u>Phase</u> : gel de silice/acide sulfurique. <u>Purification</u> : sur colonne. <u>Solvant d'éluion</u> : dichlorométhane. <u>Phase</u> : silicate de magnésium. | Mélanges de SCCP avec 55,5% en chlore par GC-NICI-LRMS. Mélanges de SCCP avec 51, 55 et 63% en chlore par GC-ECNI-HRMS ou LRMS. | GC-ECNI-HRMS, GC-ECNI-LRMS ou GC-NICI-LRMS          | <u>Traceur méthode</u> : $^{13}\text{C}_{10}$ -trans-chlordane. <u>Etalonnage interne</u> .<br><u>Justesse</u> : un dopage à 1500 ng de SCCP sur standard. Erreurs en ECNI-HRMS de 10%, en ECNI-LRMS de 6% et en NICI-LRMS de 6%. Pour un dopage de 1500 ng en SCCP et 1500 ng en MCCP, erreur sur les SCCP en ECNI-HRMS de 24%, en ECNI-LRMS de 14% et en NICI-LRMS de 6%.<br><u>Justesse</u> : n=2 dopages sur échantillon réel : en ECNI-HRMS 18%, en ECNI-LRMS 6,5% et en NICI-LRMS 17%. n=1 dopage de 1500 ng en SCCP et 1500 ng en MCCP, justesse observée sur les SCCP : ECNI-HRMS 15%, ECNI-LRMS 17% et NICI-LRMS 14%.<br><u>Reproductibilité</u> sur standard : n=5, max. RSD max selon les détecteurs 8%.<br><u>Reproductibilité</u> sur échantillon réel : n=5, muscle de maquereaux, par ECNI-LRMS RSD<6%, par NICI-LRMS RSD<13%. Sur les échantillons de foies de poissons, par ECNI-LRMS RSD<12% et par NICI-LRMS RSD<28%. | Pour les 3 détecteurs, LD de 1 ng/ $\mu\text{L}$ (sur standard)                   |   |
| Dichloromethane-enhanced negative ion chemical ionization for the determination of polychlorinated n-alkanes.    | Zencak Z., Reth M., Oehme M.            | 2003  | Foie de limande (n=1) - 5,151 g.   | Protocole décrit dans Reth M. Entwicklung eines aufbereitungsverfahrens zur bestimmung von kurzkettingen polychlorierten n-alkanen in fetthaltigen proben. Diploma work, University of Basel, 2002.   | Mélange de SCCP à 55,5% en chlore. Solutions de différents isomères C10.  | GC-( $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )-NICI-MS | <u>Traceur d'injection</u> : $^{13}\text{C}_{10}$ -trans-chlordane. R compris entre 85 et 95%. Etalonnage interne.<br><u>Traceur méthode</u> : octachloronaphtalène<br><u>Linéarité</u> : NICI $R^2 > 0,998$ , testée sur les 4 congénères majoritaires ( $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Cl}_5$ , $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Cl}_6$ , $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{Cl}_5$ et $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_6$ ) des standards.<br><u>Reproductibilité</u> : NICI n=5 (standards) RSD<6% pour les congénères majoritaires et <15% pour les minoritaires. Pour le pourcentage en chlore, les résultats dévient de 1 à 2,5% de la valeur donnée par le fabricant.  | Pour un congénère : LQ comprise entre 7 et 9 pg/ $\mu\text{L}$ .                  |   |

Tableau 2 : Synthèse bibliographique - Méthodes d'analyse des chloroalcanes C10-C13 dans les organismes biologiques

| Titre publication   | Auteurs  | Année | Type d'organisme et prise d'essai (poids frais)          | Préparation échantillon   | Etalon utilisé   | Technique analytique | Informations sur la validation (linéarité, répétabilité, rendements, blancs...)  | LD ou LQ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ - poids à l'état frais), sauf autre indication | Concentrations mesurées (en $\mu\text{g}/\text{kg}$ poids à l'état frais) |
|---|--|-------|--|---|--|----------------------|--|---|---|
| A comparative study of polychlorinated alkanes as standards for the determination of C10-C13 polychlorinated paraffins in fish samples. | Coelhan M., Saraci M., Parlar H.                 | 2000  |  | <p><u>Extraction</u> : par PFE. <i>Solvant d'extraction</i> : acétone/n-hexane.</p> <p><u>Purification</u> : par ajout d'acide sulfurique.</p> <p><u>Purification</u> : sur colonne.</p> <p><i>Solvant d'élution</i> : hexane/dichlorométhane.</p> <p><i>Phase</i> : gel de silice.</p> <p><u>Purification</u> : par GPC. <i>Solvant d'élution</i> : hexane/dichlorométhane. <i>Phase</i> : Bio-Beads S-X3.</p> | 1 solution par chaîne carbonée. Chaîne C <sub>10</sub> , à 49, 53, 57, 63,5 et 65% en chlore ; C <sub>11</sub> à 48, 54, 57, 63 et 66,5% ; C <sub>12</sub> à 46,5, 50, 55, 59, 62, 65, 68% et C <sub>13</sub> à 47, 57, 62 et 66,5% en chlore. | GC-ECNI-MS           | <p><u>Quantification</u> : concentration calculée en utilisant le standard qui a le même ratio isotopique pour les 4 ions suivis pour chaque chaîne carbonée. Concentration en SCCP égale à la somme des 4 chaînes chlorées.</p>                         |   |   |
| Levels of C10-C13 polychloro-n-alkanes in marine mammals from the Arctic and the St. Lawrence River Estuary.                            | Tomy G.T, Muir D.C.G., Stern G.A., Westmore J.B. | 2000  | Graisse de béluga, de phoque annelé et de morse - 2,2 g. | <p><u>Extraction</u> : broyeur à billes.</p> <p><i>Solvant d'extraction</i> : hexane.</p> <p><u>Purification</u> : sur colonne.</p> <p><i>Solvant d'élution</i> : dichlorométhane/hexane 15/85 puis dichlorométhane/hexane 50/50. <i>Phase</i> : silicate de magnésium.</p>   | Mélange de SCCP à 60% en chlore.   | GC-ECNI-HRMS         | <p><u>Traceur d'injection</u> : <sup>13</sup>C<sub>8</sub>-mirex. Etalonnage interne.</p> <p><u>Traceur méthode</u> : aldrine et octachloronaphtalène. R&gt;90% en général.</p> <p><u>Blancs</u> procédures : les signaux obtenus sont négligeables.</p> |   | Entre 110 et 1360.  |

## 2.2 Analyse des publications

### 2.2.1 Sédiments

Un total de 14 publications a été répertorié, ces publications sont détaillées dans le tableau 1. L'analyse des différentes étapes de ces méthodes est présentée ci-après.

#### 2.2.1.1 Préparation de l'échantillon

Cette étape de pré-traitement des échantillons n'est pas détaillée dans la présente synthèse où l'effort est mis sur les étapes d'extraction, de purification des échantillons et sur les méthodes de dosage des SCCP. On peut cependant relever que, le plus souvent, l'échantillon est congelé, lyophilisé et homogénéisé avant analyse.

#### 2.2.1.2 Prise d'essai

Elle varie de 0,8 à 20 g, poids sec. Elle est le plus souvent de 10 g (dans 4 cas). 2 publications ne renseignent pas l'information.

#### 2.2.1.3 L'étape d'extraction

Sur les 14 publications étudiées, l'extraction par solvant organique par soxhlet est réalisée dans 7 cas (dont 2 fois dans sa forme automatisée) et celle par PFE dans 5 cas. De plus, dans 1 publication, l'extraction par PFE et l'extraction par micro-ondes ont été testées conjointement. L'extraction liquide/liquide est citée 1 fois également. Une publication ne précise pas la technique utilisée.

Le solvant d'extraction le plus souvent employé est le dichlorométhane seul ou en mélange 50/50 avec de l'hexane (cités dans 5 et 6 publications respectivement). Le mélange hexane/acétone, en proportion 75/25 ou 50/50, sont cités une fois chacun. L'acétone suivie de dichlorométhane est également présent dans une publication. 2 publications ne renseignent pas cette information.

#### 2.2.1.4 L'étape de purification

Dans tous les cas elle s'effectue sur colonne. Les phases le plus souvent utilisées sont le silicate de magnésium (Florisol®) dans 9 cas, ainsi que le gel de silice, dans 5 cas.

Le solvant d'élution le plus souvent employé est un mélange hexane/dichlorométhane cité dans 5 publications. De l'hexane ou du dichlorométhane purs ainsi qu'un mélange de hexane/dichlorométhane 85/15 suivi d'un mélange de hexane/dichlorométhane 50/50 sont aussi cités dans 2 cas chacun. Un mélange de hexane/dichlorométhane 50/50 suivi de dichlorométhane et un mélange d'éther diéthylique/isooctane 15/85 sont mentionnés chacun dans une publication.

Dans 3 publications une purification supplémentaire sur colonne est effectuée, dans 2 cas sur du silicate de magnésium avec du dichlorométhane comme solvant d'élution et dans un cas sur de l'alumine avec un mélange de diéthyl éther/hexane 1/99 puis 50/50 comme solvant d'élution. Dans un cas, juste après l'extraction, en présence de sédiments très organiques, une purification supplémentaire est effectuée sur colonne sur une phase gel de silice/acide sulfurique avec comme solvant d'élution du hexane/dichlorométhane.

Une GPC est effectuée dans 2 cas, 1 fois juste après l'extraction avec du THF et une fois après la purification avec du dichlorométhane.

De plus, pendant l'extraction ou avant l'étape de purification, 9 publications mentionnent l'ajout de cuivre pour l'élimination du soufre.

#### 2.2.1.5 Quantification

L'analyse par GC-ECNI-MS est utilisée dans 9 publications sur 14. Dans 2 publications la GC-ECNI-MS est comparée à la GC-NICI-MS dans un cas et à la GC-MAB-LRMS dans l'autres cas. La GC-GC-ToF-MS, la GC-MS avec un catalyseur en palladium et la GC-NICI-LRMS sont aussi mentionnés, dans 1 publication chacun.

Choix de l'étalon de quantification : dans 4 cas respectivement, la quantification se fait soit avec un seul étalon, mélange de SCCP à 60 ou 63% en chlore (utilisés avec le type d'ionisation ECNI, souvent selon le protocole de Tomy *et al.*, 1997) ou avec 3 étalons, mélanges de SCCP à 51,5%, 55,5% et 63,0% en chlore (utilisés avec le type d'ionisation ECNI ou NICI, selon Reth *et al.*, 2005). Dans 3 cas ce sont des étalons synthétisés qui sont utilisés (des étalons d'alcane purs sont soumis à une chloration afin d'obtenir au final plusieurs chaînes carbonées avec différents pourcentage en chlore chacune). Ce type d'étalon est utilisé avec la méthode GC<sup>2</sup> et par ionisation ECNI. Ici aussi, le protocole suivis est souvent inspiré de Tomy *et al.*, (1997). Dans 1 cas, les étalons utilisés sont des alcanes, lorsque l'analyse est réalisée par la méthode du squelette carboné, au cours de laquelle les SCCP subissent une déchloration avant quantification. Dans 2 publications l'information sur l'étalon n'est pas fournie.

#### 2.2.1.6 Les LQ

Afin de comparer les valeurs de LQ données dans les différentes publications, lorsque seules les LD étaient mentionnées, celles-ci ont été multipliées par 3 pour obtenir la LQ.

7 publications donnent des LQ ramenées aux masses d'échantillons : elles sont comprises entre 0,5 µg/kg (pour une prise d'essai de 20 g) et 21 µg/kg (prise d'essai de 10-15 g) poids sec. Une seule méthode ne propose pas de LQ dans cet intervalle, celle proposant la méthode du squelette carboné (GC-MS avec un catalyseur au palladium) qui donne une LQ comprise entre 800 et 3000 µg/kg selon les composés (Pellizzato *et al.*, 2009). 3 publications donnent des LQ calculées par rapport aux étalons, comprises entre 3 et 3000 µg/L. On peut noter que 3 publications ne citent pas de LQ.

Les comparaisons de LQ sont difficiles, celles-ci dépendant entre autre de la prise d'essai ou du mode de calcul de la LQ (on considère la LQ instrumentale ou la LQ globale de la méthode), ce qui n'est pas toujours précisé. Le plus souvent, la LQ instrumentale est calculée comme étant le rapport signal sur bruit égal à 10 (5 cas sur les 10 LQ données).

#### 2.2.1.7 Autres paramètres de validation

- *Etalonnage interne* : 11 publications sur 14 utilisent un étalon d'injection. Dans 3 cas c'est le <sup>13</sup>C<sub>6</sub>-hexachlorobenzène qui est employé et dans 3 autres cas, le ε-hexachlorocyclohexane (1 autre publication utilisant l'hexachlorocyclo-hexane sans en préciser l'isomère).
- *Linéarité* : on peut noter que 8 publications ont testé la linéarité. 6 d'entre elles considèrent que la linéarité est prouvée car le R<sup>2</sup> est supérieur à une valeur donnée, comprise ici entre 0,9388 et 0,9995. 2 autres publications ont testé la linéarité sans qu'elle ne soit vérifiée, la régression suivant une équation du 2nd ordre.
- *Traceur méthode* : utilisé dans 8 cas, le plus souvent (3 cas) c'est le <sup>13</sup>C<sub>10</sub>-trans-chlordane qui est cité.
- *Rendements* : les rendements présentés sont compris entre 55 et 103%. 10 publications ont effectué ces tests. Dans 2 cas, le protocole n'est pas détaillé et la concentration du dopage n'est pas précisée.
- *Résultats de répétabilité et de reproductibilité* : 8 publications sur 14 effectuent de tels tests. Les valeurs de RSD obtenues en répétabilité sont comprises entre 3 et 56%. Les valeurs de RSD obtenues en reproductibilité sont elles comprises entre 3 et 10,5%.
- *Blancs* : 8 publications vérifient les blancs. Des blancs méthodes et/ou des blancs solvants sont analysés. Très souvent, le blanc est considéré comme ne donnant pas de signal pouvant perturber la quantification ou comme non détecté. Dans seulement 2 cas, il est quantifié et soustrait lors de la quantification d'échantillons réels.

### 2.2.2 Biote

Un total de 12 publications a été obtenu, décrites dans le tableau 2.

Plusieurs publications suivent en réalité le même protocole analytique : Iozza *et al.*, (2009) ; Reth *et al.*, (2006, 2005) ; Zencak *et al.*, (2005, 2003). Le but des publications diffère, aussi les informations présentées ne sont pas toujours les mêmes. On s'intéresse dans cette synthèse à la publication de Zencak *et al.*, (2005) car c'est celle qui donne le plus de détails sur la validation de la méthode.

L'analyse des différentes étapes de ces méthodes, ramenés à 7 publications, est présentée ci-après.

#### 2.2.2.1 Préparation de l'échantillon

Cette étape de pré-traitement des échantillons n'est pas détaillée dans cette synthèse où l'effort est mis sur l'extraction, la purification des échantillons et le dosage des SCCP. On peut cependant relever que, le plus souvent, l'échantillon est lyophilisé, congelé, le cas échéant disséqué et homogénéisé.

#### 2.2.2.2 Prise d'essai

Elle varie de 1 à 10 g poids frais et est en général d'environ 5 g. Sur les 7 publications, 3 n'ont pas renseigné cette information.

#### 2.2.2.2 Type d'organismes analysés

Des poissons ou des invertébrés entiers sont analysés dans 2 publications sur les 7 étudiées. Le muscle ou le foie de poisson ainsi que la graisse de poisson, divers types de nourriture ou du lait humain sont analysés dans 1 publication chacun. Bien que les performances de la méthode (LQ, rendements) dépendent du type d'organisme, le protocole analytique en lui-même reste souvent identique.

#### 2.2.2.3 L'étape d'extraction

Sur les 7 publications étudiées, l'extraction par soxhlet et celle par PFE sont réalisées dans 2 cas, celle par broyeur à billes et par passage sur colonne dans 1 cas. Une publication ne précise pas la technique utilisée.

Les solvants d'extraction le plus souvent employés sont le dichlorométhane et un mélange dichlorométhane/hexane 50/50, cités chacun dans 2 publications sur 7. L'hexane et un mélange acétone/hexane sont chacun cités 1 fois. Une publication ne précise pas le solvant utilisé.

#### 2.2.2.4 L'étape de purification :

La purification se fait dans toutes les publications sur colonne. Les phases utilisées pour la purification sont le silicate de magnésium et le gel de silice cités 2 et 4 fois respectivement.

Le solvant d'élution utilisé est un mélange hexane/dichlorométhane 50/50 ou un mélange hexane/dichlorométhane 85/15 suivi d'un mélange 50/50 dans 3 cas chacun. L'hexane est mentionné 1 fois.

3 publications effectuent une deuxième purification, 2 sur colonne sur du silicate de magnésium avec du dichlorométhane comme solvant d'élution et 1 par GPC avec comme solvant d'élution un mélange hexane/dichlorométhane.

3 autres publications utilisent la GPC entre l'extraction et la purification avec comme solvant d'élution là aussi un mélange hexane/dichlorométhane.

#### 2.2.2.5 Quantification

L'analyse par GC/MS est utilisée dans 6 cas sur 7 (la 7<sup>ème</sup> publication ne précise pas la technique analytique). Le mode d'ionisation utilisé est l'ECNI, sauf dans une publication qui compare l'ECNI et la NICI. La masse est de haute résolution dans 4 cas, dans un cas de résolution 'classique' (basse) et dans un cas la haute résolution est comparée à la résolution basse.

Choix du standard de quantification : dans 2 cas respectivement, la quantification se fait soit avec un seul standard, mélange de SCCP à 60% en chlore (utilisé avec un détecteur de masse de haute résolution et l'autre fois avec le type d'ionisation NICI), soit avec 3 standards, mélanges de SCCP à 51,5%, 55,5% et 63,0% en chlore (utilisés avec le type d'ionisation ECNI, selon Reth et al., 2005) ou encore avec des standards synthétisés qui sont utilisés où des alcanes purs sont soumis à une chloration afin d'obtenir au final plusieurs chaînes carbonées avec différents pourcentage en chlore chacune (ionisation ECNI, en suivant le protocole de Tomy *et al.*, 1997). 1 publication ne donne pas d'informations sur le standard utilisé.

### 2.2.2.6 Les LQ

Les comparaisons de LQ sont difficiles, celles-ci dépendant notamment de la prise d'essai ou de la méthode de calcul (on considère la LQ instrumentale ou globale de méthode) qui n'est pas toujours précisée. Le plus souvent, la LQ est calculée comme étant le rapport signal sur bruit égal à 10 (3 cas sur les 4 LQ données).

Pour comparer les valeurs des LQ des différentes publications, lorsque seules les LD sont mentionnées, celles-ci ont été multipliées par 3 pour obtenir la LQ.

2 publications donnent des LQ ramenées aux masses d'échantillons, elles sont comprises entre 0,1 µg/kg et 2 µg/kg poids frais (dans les 2 cas la prise d'essai n'est pas précisée). 1 publication donne une LQ comprise entre 50 et 250 µg/kg mais la matrice - lait humain - n'est pas représentative des échantillons de biote aquatique. 2 publications donnent une LQ calculée par rapport aux standards, de 3 mg/L. De plus, 1 publication ne donne pas de LD car les blancs analysés sont contaminés, ce qui ne permet pas de calculer une LD (la LQ ne peut donc pas être extrapolée). On peut noter que 2 publications ne citent pas de LQ.

### 2.2.2.7 Autres paramètres de validation

- *Étalonnage interne* : 3 publications sur 7 utilisent un étalon d'injection. Dans 2 cas sur 3 c'est le <sup>13</sup>C<sub>8</sub>-mirex qui a été choisi (la 3ème publication ne précise pas l'étalon).
- *Linéarité* : 1 seule publication a testé la linéarité donnant un R<sup>2</sup> supérieur à 0,9995.
- *Traceur méthode* : utilisé dans 4 cas, le plus souvent (2 cas) c'est le <sup>13</sup>C<sub>10</sub>-trans-chlordane qui est choisi.
- *Rendements* : 3 publications donnent les rendements obtenus. Ils sont compris entre 60 et 112%.
- *Résultats de reproductibilité* : 2 publications seulement sur 7 donnent un RSD ou un RPD sur l'analyse des échantillons. Les valeurs de 12 et 28% sont données. Aucun test de répétabilité n'a été effectué.
- *Blancs* : 5 publications sur les 7 étudiées vérifient les blancs, toujours des blancs méthodes. Les blancs sont donnés par rapport aux valeurs mesurées dans les échantillons (inférieurs à 10 ou 30% des valeurs mesurées), en valeur absolue (51 ng/échantillon), par concentration mesurée (0,1 µg/kg) ou simplement en affirmant qu'ils sont négligeables. Dans 2 cas, les valeurs du blanc sont retranchées de la concentration mesurée dans les échantillons.

## 3. Conclusion : proposition de méthode

A partir de la synthèse bibliographique que nous avons réalisée sur l'analyse des SCCP dans les sédiments et les organismes biologiques, une méthode analytique est proposée et détaillée ci-après. Ce protocole n'a pas valeur de référence, le laboratoire devra développer sa méthode et la caractériser sur matrice réelle (AFNOR T90-210, 2009).

Les étapes d'extraction et de purification semblent pouvoir faire l'objet de protocoles robustes. Cependant, l'étape de quantification des SCCP demeure difficile car les mélanges de chloroalcanes sont extrêmement complexes à analyser puisqu'ils contiennent des milliers de différents isomères qui ne peuvent pas être séparés par chromatographie.

### 3.1 Extraction

L'extraction par PFE est recommandée en raison de sa plus grande efficacité par rapport aux autres méthodes d'extraction et de son automatisation. Cette technique permet aussi de limiter la consommation de solvant et de diminuer le temps d'extraction. En effet, Pellizzato et al. (2009a) montre que l'extraction par PFE et l'extraction par micro-ondes permettent d'obtenir de meilleurs rendements d'extraction comparé au soxhlet (plus élevés de 25% environ). Dans cette publication, la PFE et l'extraction par micro-ondes donnent des résultats comparables, la PFE ayant finalement été choisie car plus simple à mettre en œuvre. Notre revue de la littérature a cependant montré qu'encore beaucoup de laboratoires utilisent l'extraction par soxhlet et obtiennent de bons rendements, souvent supérieurs à 70%. Si l'efficacité de l'extraction est prouvée, le soxhlet peut



donc aussi être envisagé. Il est toutefois recommandé dans ce cas, d'automatiser l'extraction par soxhlet afin de limiter la consommation de solvant ainsi que le temps d'extraction.

Choix du solvant d'extraction : il y a une très grande homogénéité entre les solvants utilisés, un mélange hexane/dichlorométhane ou du dichlorométhane sont la plupart du temps utilisés et leur efficacité a été démontrée. Le dichlorométhane étant cependant un cancérigène suspecté et l'hexane toxique, l'opérateur devra s'assurer de suivre scrupuleusement les précautions d'usage. Il serait préférable d'utiliser un autre solvant dont l'efficacité serait vérifiée et prouvée tels que par exemple l'heptane ou l'isooctane, seuls ou en mélange . Cependant, le dichlorométhane n'est pas facilement remplaçable du à son caractère volatil et à ses propriétés de solubilité.

L'INERIS a évalué différentes conditions d'analyse des SCCP dans les sédiments dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2010 (Diago et Lestremeau, 2011). Les conclusions de cette étude sur l'étape d'extraction montrent qu'il n'y a aucune différence majeure de rendement d'extraction entre 4 techniques d'extraction différentes : la PFE, les ultrasons, le soxhlet et l'extraction liquide/solide. L'INERIS a choisi *in fine* dans son protocole analytique l'extraction par PFE due à sa facilité d'utilisation, sa faible consommation de solvant et son gain de temps, ce qui corrobore la conclusion de notre synthèse bibliographique.

### 3.2 Purification

Afin de purifier et de concentrer l'extrait, une purification à pression ambiante sur colonne doit être effectuée (toutes les publications l'indiquent). Une phase de silicate de magnésium ou de gel sur silice semble incontournable afin d'éliminer par exemple les PCB qui sont reconnus comme étant des interférants potentiels importants. Selon Parera *et al.* (2004), le silicate de magnésium donne de meilleurs résultats comparé au gel de silice (rendements améliorés à hauteur de 8%).

Certaines publications effectuent 2 purifications à la suite, une sur gel de silice et l'autre sur Florisil. Si des interférences dues à des contaminants polaires sont encore trop nombreuses après une seule purification, cela peut être une option, bien qu'aucune publication n'ait vraiment détaillé l'utilité de la 2<sup>ème</sup> purification (la phase gel de silice permettant à peu près le même type de purification que la phase Florisil).

De plus, dans le cas des sédiments, si des interférences liées au soufre sont présentes, elles pourront être éliminées par ajout de cuivre lors de l'extraction. Les extraits de sédiments peuvent être également traités avec de l'acide sulfurique concentré pour éliminer des composés organiques non saturés.

Dans le cas des organismes biologiques une purification supplémentaire peut se révéler nécessaire afin d'éliminer les lipides. Pour cela la GPC ou une attaque à l'acide sulfurique peuvent être utilisés.

Les solvants utilisés semblent faire l'unanimité, comme pour l'extraction : ils s'agit de solvants apolaires, soit un mélange hexane/dichlorométhane soit du dichlorométhane seul. Comme pour l'étape d'extraction, le dichlorométhane étant un cancérigène suspecté et l'hexane étant toxique, il serait préférable de remplacer ces solvants par exemple par du cyclohexane, de l'isooctane ou de l'heptane si leur efficacité est vérifiée et prouvée.

### 3.3 Séparation par chromatographie

Une colonne de phase 5% phényl avec 95% diméthylpolysiloxane est recommandé. Cependant, quelle que soit la méthode GC utilisée, elle ne permet pas de séparer les isomères constituant la somme des SCCP.

La chromatographie bidimensionnelle semble être un outil puissant pour quantifier les SCCP car elle permet de séparer partiellement les SCCP, MCCP et LCCP (Korytar *et al.*, 2005). Les spectres obtenus sont cependant très complexes et encore peu exploitables dans le cadre d'analyses de routine car leur étude est longue et laborieuse.

### 3.4 Quantification (mode d'ionisation et standards)

#### 3.4.1 Méthodes de quantification appliquées dans les publications scientifiques étudiées dans ce document

L'analyse des chloroalcanes à chaînes courtes est réalisée par GC-MS, en mode SIM.

La GC-EI-MS permet d'obtenir la réponse du mélange de CP. En effet, en EI, de nombreux fragments sont obtenus, le spectre est donc complexe et non spécifique. Ce mode d'ionisation n'est donc pas utilisé lors de la détermination de la teneur en SCCP, mais seulement pour celle de la teneur totale en CP.

Pour la détermination des SCCP il faut un mode d'ionisation doux, tel que le  $\text{CH}_4\text{-CH}_2\text{Cl}_2\text{-NICl-MS}$ . L'utilisation de gaz dichlorométhane/méthane 1/4 en tant que gaz ionisant permet d'obtenir des fragments  $[\text{M}+\text{Cl}]^+$ . Ce mode d'ionisation permet d'obtenir une bonne sélectivité, due à la faible ionisation des interférents comme les toxaphènes et les chlordanes, et une bonne sensibilité car l'addition de dichlorométhane favorise la formation exclusive de  $[\text{M}+\text{Cl}]^+$  et réduit les interférences. Elle a comme avantages de permettre de suivre les congénères avec 3 à 9 atomes de chlore et de donner une réponse identique selon le degré de chloration des composés. Cette méthode n'est malheureusement pas applicable en routine car un résidu noir apparaît sur la source après 72 h environ ce qui affecte la performance de la masse.

Un autre mode d'ionisation doux est l'ECNI, que nous recommandons. Couplé à une HRMS (résolution de 12000) il permet de différencier les différents m/z d'un mélange de SCCP. La technique permet d'éliminer une grande partie des interférences intrinsèques aux CP et de celles dues aux autres contaminants chlorés. Le signal  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  est intégré et un facteur de correction est appliqué qui tient compte de l'abondance relative du signal et du nombre d'atomes de chlore. La méthode est décrite dans Tomy *et al.* (1997). Une autre méthode, selon Coelhan (1999), consiste à suivre les masses suivantes pour les  $\text{CP}_{10}$ , 312/349/383/417, les  $\text{CP}_{11}$ , 326/362/398/343, les  $\text{CP}_{12}$ , 338/372/410/444 et les  $\text{CP}_{13}$  355/391/424/459. Les standards utilisés pour la quantification des échantillons devront avoir la même composition (le même ratio) sur les 4 ions, et en cas de doute le rapport des 2 premiers doit être identique. La somme de chaque chaîne permet d'obtenir la teneur en SCCP. Cette méthode nécessite d'avoir de nombreux standards (par exemple des solutions  $\text{C}_{10}$ , à 49, 53, 57, 63,5 et 65% en chlore ;  $\text{C}_{11}$  à 48, 54, 57, 63 et 66,5% ;  $\text{C}_{12}$  à 46,5, 50, 55, 59, 62, 65, 68% et  $\text{C}_{13}$  à 47, 57, 62 et 66,5% en chlore) et de passer beaucoup de temps à interpréter les résultats. Cela demande aussi un investissement économique important et ce type de détecteur n'est par conséquent pas présent dans tous les laboratoires de routine.

On peut toutefois utiliser l'ECNI couplée à la LRMS. Même s'il n'est pas possible de différencier les m/z, il est possible de quantifier les SCCP, en effectuant une purification efficace afin d'éliminer le maximum d'interférences et d'être très minutieux lors de la quantification. Si le laboratoire n'est pas équipé de HRMS, c'est la technique recommandée, en suivant les congénères  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ .

La méthode employée en HRMS par Tomy *et al.* (1997), peut être transposée en LRMS malgré les nombreuses interférences présentes notamment entre les SCCP et les MCCP (la même masse nominale  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  est par exemple observée pour  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2-x}\text{Cl}_x$  et  $\text{C}_{(n+5)}\text{H}_{2(n+5)+2-(x-2)}\text{Cl}_{(x-2)}$ ) ou d'autres composés organiques chlorés non éliminés lors de la purification. La quantification est possible et non affectée si on suit précisément les temps de rétention, la forme du signal obtenu et les ratios isotopiques (Reth et Oehme, 2004). En effet, en suivant le rapport des aires des 2 isotopes  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  les plus abondants, certaines de ces interférences peuvent être détectées.

Une autre méthode détaillée par Reth *et al.* (2005) propose d'utiliser la corrélation linéaire vérifiée entre le facteur de réponse calculé et le pourcentage en chlore (observée pour un pourcentage en chlore compris entre 51 et 69%). Cette relation linéaire est obtenue en divisant le signal par le nombre d'atomes de chlore du congénère. Une corrélation linéaire a été trouvée ( $R^2 > 0,9$ ). Le CV obtenu sur les pentes et les ordonnées à l'origine est de 12% en conditions de reproductibilité (n=5). Au final, la quantité de SCCP dans l'échantillon est égale à l'aire totale de l'échantillon divisée par le facteur de réponse calculé (avec le facteur de réponse calculé égal à  $ax + b$  avec a : pente de la régression, x : contenu en chlore et b : origine à l'ordonnée). La détermination du pourcentage en chlore est un paramètre clé car une petite erreur peut engendrer un grand biais dans la quantification des SCCP. En routine, au minimum 3 standards purs de

différentes compositions (par exemple des mélanges de SCCP à 51,5%, 55,5% et 63,0% en chlore) peuvent être utilisés pour élaborer la droite de régression utile à la quantification.

Pellizzato *et al.* (2009) présente une méthode s'affranchissant de certains de ces inconvénients en utilisant la méthode du squelette carboné (déchloration de l'échantillon via un catalyseur au palladium situé dans le liner puis dosage des hydrocarbures). Cette méthode ne permet pas de tenir compte du pourcentage en chlore et doit encore faire ses preuves concernant sa spécificité ; mais la quantification semble grandement facilitée avec cette technique. Le problème reste la LQ trop élevée comparée à la NQE proposée dans les sédiments, qui est de 1000 µg/kg poids sec (Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive, 2005). Tant que la LQ atteinte avec cette technique ne permet pas d'atteindre un tiers de la NQE (que ce soit de par une diminution de la LQ par des progrès techniques ou une augmentation de la NQE définitive), cette méthode ne pourra pas être utilisée. Pour le biote aucune NQE n'existe à notre connaissance, nous ne pouvons donc pas statuer sur la possibilité d'appliquer la méthode du squelette carboné sur cette matrice.

Plusieurs publications mentionnent la mauvaise qualité de certains étalons commerciaux de SCCP (impuretés observées, pourcentage en chlore donnée pas toujours effectif, pureté du standard parfois inférieur à ce qui est dit). Dans ce cas, des étalons synthétisés devront être utilisés, en effectuant une chloration de solutions d'alcane purs (Pellizzato *et al.*, 2009a).

### 3.4.2 Méthode de quantification appliquée dans le 2nd draft de la norme ISO/DIS 12010 pour l'analyse des SCCP dans les eaux

Le 2<sup>nd</sup> draft de la norme ISO/DIS 12010 (2010) propose d'analyser les SCCP par GC-ECNI-MS et de les quantifier par régression linéaire multiple. La méthode s'applique aux mélanges de SCCP avec un pourcentage en chlore compris entre 49 et 67% et permet d'obtenir la concentration de la somme des SCCP.

La préparation de l'étalon est une étape importante de cette méthode d'analyse. Au minimum 3 solutions mères étalons sont préparées à partir de solutions pures de SCCPs à différents taux de chloration. Il est aussi possible de se procurer des solutions commerciales, 3 au minimum également. Ensuite, des solutions utilisées pour l'étalonnage, au minimum 9, doivent être préparées à partir de ces solutions mères. Selon Geiß *et al* (2010), ces solutions étalons sont préparées de telle sorte que leur composition soit la plus proche possible des solutions techniques existantes (et donc rejetées par les industries) et des échantillons environnementaux réels.

Suite à une étude statistique, les fragments m/z 327 et m/z 423 ont été choisis et, via l'exploitation des données par régression linéaire multiple à l'aide d'un logiciel de statistique, une équation de ce type est obtenue :

$$\text{Concentration somme des SCCP (mg/L)} = b_1 \cdot (A_1/A_{IS}) + b_2 \cdot (A_2/A_{IS})$$

Avec :  $b_1$  et  $b_2$  les coefficients de régression

$A_1$  et  $A_2$  l'aire des pics correspondants à m/z 327 et m/z 423

$A_{IS}$  l'aire du pic de l'étalon interne.

Une procédure de confirmation suivant une équation de la même forme est appliquée avec 2 couples de masses différents (m/z 327 et m/z 409 ; m/z 375 et m/z 423)

Cette méthode de quantification permet d'obtenir de bons résultats dans les eaux. Elle a en particulier fait l'objet d'une étude de robustesse vis-à-vis des interférents suivants : PCB, MCCP, toxaphène. Geiß *et al* (2010), décrivent en détails le protocole de quantification qui leur permet d'obtenir des rendements compris entre 68,1 et 112,0% pour des matrices aqueuses. Elle n'est cependant pas mentionnée dans une publication traitant des sédiments ou du biote.

Cette méthode, diffusée au niveau national par le canal de la normalisation, est déjà connue des laboratoires prestataires français et en cours d'implémentation par certains. C'est pourquoi il est recommandé de tester les performances de cette méthode de quantification par régression linéaire multiple sur des échantillons réels de sédiment ou de biote et d'en étudier les interférences afin de s'assurer qu'elle est également applicable à de telles matrices.

## **3.5 Validation**

### **3.5.1 LQ**

Peu de données de validation, qui permettraient de comparer les performances des méthodes décrites, sont présentées dans les publications. Les meilleures performances en termes de LQ sont de l'ordre de 0,5 µg/kg poids sec dans les sédiments et de 0,1 µg/kg poids frais dans le biote.

### **3.5.2 Traceur méthode**

Un point que toutes les publications suivent est l'utilisation d'un traceur méthode que bien sûr nous conseillons également. Il permet d'accéder au rendement global de la méthode et de corriger ainsi la concentration mesurée. Il est important, surtout pour le biote, de doper chaque échantillon. En effet, d'un échantillon à l'autre les effets de matrice sont différents selon par exemple la teneur en lipides ou la partie analysée (foie, muscle,...).

### **3.5.3 Prévention de la contamination**

Au sujet de la prévention de la contamination, il est important de décontaminer la vaisselle utilisée et les réactifs utilisés (passage au four à moufles à environ 500 °C pendant quelques heures) et d'éviter l'utilisation de tout outil en plastique lors de la préparation de l'échantillon (cartouches SPE commerciales incluses). Les solvants utilisés devront être de haute pureté.

Egalement, les solutions de SCCP seront conservées à l'abri de la lumière, ces composés étant photodégradables.

## RÉFÉRENCES

---

ISO/DIS 12010 2<sup>nd</sup> DRAFT. Water quality - Determination of short chain polychlorinated alkanes (SCCP) in water - Method using gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS) and electron capture negative ionisation (ECNI). 2010, 35 p.

AFNOR. NF T90-210. Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire. 2009, 44 p.

Aguerre-Chariol O. Chloroalcanes à chaîne courte. Méthode d'analyse dans les eaux douces et souterraines - Phase dissoute. Fiche méthode Aquaref - Ineris, 2009.

Bayen S., Obbard J.P., Thomas G.O. Chlorinated paraffins : a review of analysis and environmental occurrence. *Environ. Int.* 2006, 32, 915-929.

Beaume F., Coelhan M., Parlar H. determination of C10-chloroalkanes residues in fish matrices by short column as gas chromatography/electron capture negative ion low resolution mass spectrometry applying single pure and representative synthesised chlorodecanes as standards. *Anal. Chim. Acta.* 2006, 565, 89-96.

Castells P., Parera J., Santos F.J., Galceran M.T. Occurrence of polychlorinated naphthalenes, polychlorinated biphenyls and short-chain chlorinated paraffins in marine sediments from Barcelona (Spain). *Chemosphere.* 2008, 70, 1552-1562.

Castells P., Santos F.J., Galceran M.T. Evaluation of three ionisation modes for the analysis of chlorinated paraffins by gas chromatographic/ion-trap mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2004, 18, 529-536.

Coelhan M. Determination of short-chain polychlorinated paraffins in fish samples by short-column GC/ECNI-MS. *Anal. Chem.* 1999, 71, 4498-4505.

Coelhan M., Saraci M., Parlar H. A comparative study of polychlorinated alkanes as standards for the determination of C10-C13 polychlorinated paraffines in fish samples. *Chemosphere.* 2000, 40, 685-689.

Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS) - Substance Data Sheet. Priority Substance No. 7, C<sub>10-13</sub>-Chloroalkanes, CAS-No. 85535-84-8. Final version, 2005, 16p.

E.C., décision 2455/2001/CE du Parlement Européen et du Conseil du 20 novembre 2001 établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE. /JO L 331 du 15.12.2001, 2001, /1-5.

E.C., directive 2008/105/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 85/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE. /JO L 348 du 24.12.2008, 2008, /84-97.

Eljarrat E., Barceló D. Quantitative analysis of polychlorinated n-alkanes in environmental samples. *Trends Anal. Chem.* 2006, 25, 421-434.

Geiß S., Einax J.W., Scott S.P. Determination of the sum of short chain polychlorinated n-alkanes with a chlorine content of between 49 et 67% in water by GC-ECNI-MS and quantification by multiple linear regression. *Clean - Soil, Air, Water.* 2010, 38, 57-76.

Houde M., Muir D.C.G., Tomy G.T., Whittle D.M., Teixeira C., Moore S. Bioaccumulation and trophic magnification of short- and medium-chain chlorinated paraffins in food webs from Lake Ontario and Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 3893-3899.

Hüttig J., Oehme M. Congener group patterns of chloroparaffins in marine sediments obtained by chloride attachment chemical ionization and electron capture negative ionization. *Chemosphere*. 2006, 64, 1573-1581.

Hüttig J., Oehme M. Multivariate cluster analysis as a versatile tool for the quality assessment of short chain chloroparaffin quantitation in environmental samples. *J. Environ. Monit.* 2005, 7, 319-324.

Hüttig J., Oehme M. Presence of chlorinated paraffins in sediments from the North and Baltic Seas. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2005, 49, 449-456.

Iino F., Takasuga T., Senthilkumar K., Nakamura N., Nakanishi J. Risk assessment of short-chain chlorinated paraffins in Japan based on the first market basket study and species sensitivity distributions. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 859-866.

INERIS - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. Chloroalcanes C10-C13. 2005, 12 p.

Iozza S., Müller C.E., Schmid P., Biggdal C., Oehme M. Historical profiles of chlorinated paraffins and polychlorinated biphenyls in a dated sediment core from Lake Thun (Switzerland). *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 1045-1050.

Iozza S., Schmid P., Oehme M. Development of a comprehensive analytical method for the determination of chlorinated paraffins in spruce needles applied in passive air sampling. *Environ. Pollut.* 2009, 157, 3218-3224.

Iozza S., Schmid P., Oehme M., Bassan R., Belis C., Jakobi G., Kirchner M., Schramm K.W., Kräuchi N., Moche W., Offenthaler I., Weiss P., Simončič P., Knoth W. Altitudes profiles of total chlorinated paraffins in humus and spruce needles from the Alps (MONARPOP). *Environ. Pollut.* 2009, 157, 3225-3231.

Ismail N., Gewurtz S.B., Pleskach K., Whittle D.M., Helm P.A., Marvin C.H., Tomy G.T. Brominated and chlorinated flame retardants in Lake Ontario, Canada, lake trout (*salvenius namaycush*) between 1979 and 2004 and possible influences of food-web changes. *Environ. Toxicol. Chem.* 2009, 5, 910-920.

Korytár P., Parera J., Leonards P.E.G., Santos F.J., de Boer J., Brinkman U.A.Th. Characterization of polychlorinated n-alkanes using comprehensive two-dimensional gas chromatography-electron capture negative ionisation time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 2005, 1086, 71-82.

Diago O. et Lestremeau F. Evaluation des conditions d'extraction, de purification et d'analyse des chloroalcanes à chaînes courtes (SCCP) dans les sédiments. INERIS. 2011, 34 p.

Marvin C.H., Painter S., Tomy G.T., Stern A., Braekevelt E., Muir D.C.G. Spatial and temporal trends in short-chain chlorinated paraffins in Lake Ontario sediments. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 4561-4568.

MEDAD. Circulaire du 7 mai 2007 définissant les « normes de qualité environnementale provisoires (NQE<sub>p</sub>) » des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau. MEDAD 2007/15, 2007, 13 p.

Moore S., Vromet L., Rondeau B. Comparison of metastable atom bombardment and electron capture negative ionization for the analysis of polychloroalkanes. *Chemosphere*. 2004, 54, 453-459.

Nguyen R. Chloroalcanes. INERIS. 2005, 82 p.

OSPAR Commission. Short Chain Chlorinated Paraffins - Hazardous Substances Series. 2001.

Parera J., Santos F.J., Galceran M.T. Microwave-assisted extraction versus Soxhlet extraction for the analysis of short-chain chlorinated alkanes in sediments. *J. Chromatogr. A*. 2004, 1046, 19-26.

Pellizzato F., Ricci M., Held A., Emons H. Validation of a method for the determination of short-chain chlorinated paraffins in soil and sediments. *Accred. Qual. Assur.* 2009, 14, 529-540. (2009a)

Pellizzato F., Ricci M., Held A., Emons H. Analysis of short-chain chlorinated paraffins : a discussion paper. *J. Environ. Monit.* 2007, 9, 924-930.

Pellizzato F., Ricci M., Held A., Emons H., Böhmer W., Geiss S., Iozza S., Mais S., Petersen P, Lepom P. Laboratory intercomparison study on the analysis of short-chain chlorinated paraffins in an extract of industrial soil. *Trends Anal. Chem.* 2009, 28, 1029-1035. (2009b)

Příbylová P., Klánová J., Holoubek I. Screening of short- and medium-chain chlorinated paraffins in selected riverine sediments and sludge from the Czech Republic. *Environ. Pollut.* 2006, 144, 248-254.

Reth M., Ciric A., Christensen G.N., Heimstad E., Oehme M. Short- and medium-chain chlorinated paraffins in biota from the European Arctic - differences in homologue group patterns. *Sci. Total Environ.* 2006, 367, 252-260.

Reth M., Oehme M. Limitations of low resolution mass spectrometry in the electron capture negative ionization mode for the analysis of short- and medium-chain chlorinated paraffins. *Anal. Bioanal. Chem.* 2004, 378, 1741-1747.

Reth M., Zencak Z., Oehme M. First study of congener group patterns and concentrations of short- and medium-chain chlorinated paraffins in fish from the North and Baltic Sea. *Chemosphere.* 2005, 58, 847-854.

Reth M., Zencak Z., Oehme M. New quantification procedure for the analysis of chlorinated paraffins using electron capture negative ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*. 2005, 1081, 225-231.

Santos F.J., Parera J., Galceran M.T. Analysis of polychlorinated n-alkanes in environmental samples. *Anal. Bioanal. Chem.* 2006, 386, 837-857.

Schiavone S., Coquery M. Méthodes de référence existantes pour l'analyse des substances prioritaires dans les sédiments et le biote. *Cemagref*, 2009a, 51 p.

Schiavone et Coquery, M. Synthèse bibliographique : méthodes d'analyse du DEHP (di(2-éthylhexyl)phthalate) dans les organismes biologiques. *Cemagref*, 2009b, 16 p.

Schiavone S., Coquery M. Synthèse bibliographique - Méthodes d'analyse de l'octylphénol et du nonylphénol dans les sédiments et les organismes biologiques. *Cemagref*, 2009c, 32 p.

Schiavone S., Coquery M. Méthodes de référence existantes pour l'analyse des substances prioritaires dans les sédiments et le biote. *Cemagref*, 2009d, 51 p.

Štejnarová P., Coelhan M., Kostrhounová R., Parlar H., Holoubek I. Analysis of short chain chlorinated paraffins in sediment samples from the Czech Republic by short-column GC/ECNI-MS. *Chemosphere.* 2005, 58, 253-262.

Stern G.A., Braekevelt E., Helm P.A., Bidleman T.F., Outridge P.M., Lockhart W.L., McNeeley R., Rosenberg B., Ikononou M.G., Hamilton P., Tomy G.T., Wilkinson P. Modern and historical fluxes of halogenated organic contaminants to a lake in the Canadian arctic, as determined from annually laminated sediment cores. *Sci. Total Environ.* 2005, 342, 223-243.

Thomas G.O., Farrar D., Braekevelt E., Stern G., Kalantzi O.I., Martin F.L., Jones K.C. Short and medium chain length chlorinated paraffins in UK human milk fat. *Environ. Int.* 2006, 32, 34-40.

Tomy G.T., Muir D.C.G., Stern G.A., Westmore J.B. levels of C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> polychloro-*n*-alkanes in marine mammals from the Arctic and the St. Lawrence River Estuary. *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 1615-1619.

Tomy G.T., Stern G.A., Muir D.C.G., Fisk A.T., Cymbalisky C.D. Westmore J.B. Quantifying C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> polychloroalkanes in environmental samples by high-resolution gas chromatography/electron capture negative ion high-resolution mass spectrometry. *Anal. Chem.* 1997, 69, 2762-2771.

van Leeuwen S.P.J., de Boer J. Advances in gas chromatographic determination of persistent organic pollutants in the aquatic environment. *J. Chromatogr. A.* 2008, 1186, 161-182.

Zencak Z., Borgen A., Reth M., Oehme M. Evaluation of four mass spectrometric methods for the gas chromatographic analysis of polychlorinated *n*-alkanes. *J. Chromatogr. A.* 2005, 1067, 295-301.

Zencak Z., Oehme M. Recent developments in the analysis of chlorinated paraffins. *Trends Anal. Chem.* 2006, 25, 310-317.

Zencak Z., Reth M., Oehme M. Dichloromethane-enhanced negative ion chemical ionization for the determination of polychlorinated *n*-alkanes. *Anal. Chem.* 2003, 75, 2487-2492.



