

# DOSAGE DES CHLOROPHÉNOLS ET DES CHLOROANISOLES DANS LE BOIS DE CHÊNE, DONNÉES DE FIDÉLITÉ

## PRECISION OF CHLOROPHENOLS AND CHLOROANISOLES MEASUREMENT IN COOPERAGE OAK WOODS

G. SNAKKERS(1), E. CHANSON(2), P. CHATONNET(3)  
G. MICHEL(4) et Ph. PARSY(5)

1 : Station Viticole du Bureau National Interprofessionnel du Cognac, 16100 Cognac, France,  
station@bnic.fr

2 : L.E.C., 16100 Cognac, France - lec.cognac@wanadoo.fr

3 : Excell, 33700 Mérignac, France - labexcell@wanadoo.fr

4 : Vect'oeur, 21 420 Savigny lès Beaune, France - g.michel@vectoeur.fr

5 : ID Analytical Services, 86800 Terce, France - parsy@id-anal-serv.fr

**Résumé :** Cet article présente des résultats de fidélité du dosage des chlorophénols et des chloroanisoles dans les bois de chêne de tonnellerie. Les méthodes d'analyse employées sont celles développées et validées en interne par les quatre laboratoires participants. Des matériaux spécifiques ont été réalisés par ajout puis par dilution sur du bois afin de disposer d'un matériel homogène et de concentration connue. Le coefficient de variation de l'écart type de reproductibilité mesuré est de l'ordre de 25 % pour le TCP et le PCP, de 45 % pour le TeCP, le TCA et le TeCA et de 50 % pour le PCA.

**Summary :** This work was the first step of a study initiated by the FFT (Fédération Française de la Tonnellerie) to review the different aspects of the oak wood contamination, and especially contamination by chlorophenols and chloroanisoles. This paper deals with the precision of chlorophenols and chloroanisoles measurement in cooperage oak woods. The analytical methods used were those developed and single validated by the 4 laboratories that did this work. Material was obtained by adding substances to sawdust and making dilution between supplemented sawdust and blank one. Thus, material was homogenous and has a theoretic level. Recovery values for chlorophenols were between 70 % and 80 %, except one, for the lowest PCP's level (theoretic 7.5 ng/g), which was 95 %. For chloroanisoles, recovery values varied from 50 % for the highest levels to more than 100 % for the lowest levels. Measured reproducibility, expressed in variation coefficient of the standard deviation, was about 25 % for TCP and PCP, 45 % for TeCP, TCA and TeCA and more than 50 % for PCA. For TCP, PCP, TCA and TeCA, despite the use of different methods, these values are of the same order as those given by the Horwitz formula. These values may help to compare results and to build a decision rule of the conformity of the oak wood. The heterogeneity of the material is another source of the final result variability. This last source was not quantified in this work.

**Mots clés :** Chlorophénol, chloroanisole, dosage, bois, fidélité

**Key words :** Chlorophenol, chloroanisole, measurement, oak, precision

## INTRODUCTION

La qualité et la sécurité alimentaire constituent une attente très forte des consommateurs et une obligation réglementaire (R (CE) n°178/2002). Dans ce contexte, la Fédération Française de la Tonnellerie (FFT), sensible à ces préoccupations, a formé une commission chargée de faire le point sur les différents aspects en matière de contamination des bois de tonnellerie.

Les premiers travaux réalisés concernent les chlorophénols et les chloroanisoles :

- le 2,4,6-trichlorophénol (TCP),
- le 2,3,4,6-tétrachlorophénol (TeCP),
- le pentachlorophénol (PCP),
- le 2,4,6-trichloroanisole (TCA),
- le 2,3,4,6-tétrachloroanisole (TeCA),
- le pentachloroanisole (PCA).

Ces composés proviennent de pollutions.

Le PCP et, dans une moindre mesure, le TeCP présentent un risque pour la santé humaine et sont réglementés dans l'eau potable (Dir 1980/778/CE ; DIR 1998/83/CE ; EPA, 2001...) ou dans des produits au contact des ali-

ments (R (CE) n° 1935/2004 ; DIR 2002/72/CE ; CONSEIL de l'EUROPE, 2001).

Les chlorophénols sont transformés en chloroanisoles plus volatils (MAUJEAN *et al.*, 1985). Le 2,4,6-trichloroanisole et le tétrachloroanisole (2,3,4,6 uniquement) sont responsables de déviations organoleptiques à caractère « moisi » dans les vins évoquant le goût de bouchon (TANNER et ZANIER, 1978 ; 1983 ; RIGAUD *et al.*, 1984).

Dans un premier temps, l'objectif fut de quantifier la fidélité (limite de répétabilité et limite de reproductibilité) du dosage des chloroanisoles et des chlorophénols correspondants, dans le bois de chêne. Dans un deuxième temps, ayant qualifié les méthodes de dosage, les aspects de contamination des bois et de transfert des bois aux liquides seront abordés.

Ce texte présente les résultats de l'étude réalisée pour évaluer la fidélité des résultats de dosage, à laquelle quatre laboratoires ont participé. Le rapport complet concernant cette étude est disponible auprès de la Fédération Française de la Tonnellerie (Paris, France).

**Tableau I - Méthodes d'analyse**  
Analytical methods

| Étape   | Laboratoire                                  |  |  |   |
|---|--|--|--|---|
|   | LEC  | EXCELL   | CTRACES  | BILLY&Associés  |
| Prise de bois (g)                                       | 0.01   | 5  | 5  | 1   |
| Standard interne  | TeCA deutéré                                 | 2,4,6-TBP deutéré  | 2,3,4-TCA<br>2,3,6-TCP   | 2,6-DBP   |
| Extraction  | Thermo désorption<br>(injecteur APS, 170 °C) | Solide - liquide<br>dichlorométhane  | Solide - liquide<br>Ether-diéthylique  | Solide - liquide<br>Ether-diéthylique                               |
| Volume après concentration (ml)                         | -  | 0.5  | À sec  | À sec   |
| 2 <sup>e</sup> standard                                 | -  | -  | -  | Lindane   |
| Dérivation  | -  | -  | Acétylation pyridine -<br>anhydride acétique<br>en milieu organique                                  | Acétylation pyridine -<br>anhydride acétique<br>en milieu organique |
| Volume final après purification et concentration (ml)   | -  | -  | 1  | 4   |
| Chromatographie gazeuse, colonne                        | HP5MS  | HP5MS  | Cpsil8cb + Cpsil19cb   | Rtx-1701<br>avec pré-colonne intégrée                               |
| Détection   | MS / impact électronique<br>/SIM             | MS / impact électronique<br>/SIM   | Double capture d'électrons<br>ECD63Ni  | Capture d'électrons<br>ECD63Ni                                      |
| Limites de quantification (ng/g)                        | 0.5 à 1.0                                    | 0.6 à 1.3  | 0.5 à 1.0  | 1.0   |
| Méthode pour l'estimation des limites de quantification | 10*s(bleu)<br>(NF V 03-110, 1993)            | (b <sub>0</sub> +10xs(b <sub>0</sub> ))/b <sub>1</sub> b <sub>0</sub> blanc<br>b <sub>1</sub> sensibilité<br>(NF V 03-110, 1998) | Intersection entre la droite de calibrage et une droite niveau bas autour de la limite de détection. | 10*s(bleu)<br>(NF V 03-110, 1993)                                   |

## MATÉRIELS ET MÉTHODES

### I - MÉTHODES D'ANALYSE

Quatre laboratoires ont participé à l'étude. Ils ont été retenus suite à une pré-étude portant notamment sur les limites de quantification. Les méthodes d'analyse employées sont celles développées et validées en interne par les laboratoires participants. Elles sont reportées dans les paragraphes suivants. Les éléments principaux sont regroupés dans le tableau I.

#### 1) LEC (Cognac, 16, France)

10 mg de bois en fins copeaux (1 à 2 mm) sont introduits dans un creuset et additionnés de 1 µl de standard interne (TeCA deutéré). L'échantillon est désorbé thermiquement à l'aide de l'injecteur APS (I.D. Analytical Service ; 170 °C dans l'injecteur) couplé à un GC/MS (HP 5973, colonne HP-5MS 5 % Phenyl-Methyl-Siloxane de 30 m x 0.250 mm - 0.25 µm). Les chlorophénols sont analysés directement sans dérivation.

L'étalonnage est réalisé à partir de copeaux de bois supplémentés (exempts d'organochlorés), analysés dans les mêmes conditions que les échantillons. La linéarité de la méthode a été étudiée de 0 à 100 ng/g pour chacun des composés. Les limites de quantification sont :

- pour les chloroanisoles : 0.5 ng/g à 1.0 ng/g suivant les composés,

- pour les chlorophénols : 0.5 ng/g à 1.0 ng/g suivant les composés.

#### 2) EXCELL (Mérignac, 33, France)

5 g de bois en copeaux (+/- 0,01 g), 100 µl de standard interne 2,4,6-TBP deutéré, 100 ml de dichlorométhane et 0,1 ml d'acide acétique glacial sont assemblés dans un erlen. Le tout est agité 120 min à température ambiante avec un barreau aimanté (25 mm, PFTE, 6 g, 250 rpm). L'extrait est rapidement filtré sur papier de cellulose purifié au préalable, concentré jusqu'à 0,5 ml puis transféré et stocké en flacon pour analyse. L'extrait est analysé en GC/MS.

Le calibrage est réalisé à partir d'une gamme de référence de concentration connue, analysée dans les mêmes conditions que les échantillons, et préparée à partir des produits purs de référence à 0, 5, 10, 20, 50 et 100 ng/g imprégnés dans du bois exempt de contamination grâce à une extraction continue (24 h) au soxhlet par du méthanol (séchage 24 h à l'étuve à 105 °C, puis stockage sous verre).

Les produits purs de référence sont stockés en flacons PFTE pour les chlorophénols et en flacon de verre borosilicaté pour les chloroanisoles.

Pour tous les composés, le domaine de linéarité est environ 0-20 ng/g. Les limites de quantification varient de 0.6 ng/g (TeCA) à 1.3 ng/g (TCP).

#### 3) C-Traces (Saint-Laurent-sur-Saône, 71, France)

Dans un flacon verre de 100 ml à usage unique (type Headspace) sont introduits 5,0 g de bois sous forme de copeaux, 750 ng de 2,3,4-TCA (standard interne des CA), 750 ng de 2,3,6-TCP (standard interne des CP), 50 ml d'éther éthylique (qualité pour résidus de pesticides), 3 ml d'HCl 6N. Le flacon est serti et l'extraction est conduite pendant 30 minutes sous ultrasons. Une seconde extraction est réalisée avec 50 ml d'éther éthylique. Les phases étherées sont rassemblées, filtrées sur sulfate de sodium anhydre et concentrées à sec sous vide réduit à 25 °C à l'évaporateur rotatif.

L'extrait sec est repris par 5 ml du mélange hexane-acétone (90 : 10 V/V), puis concentré sous azote à 3ml. Une fraction aliquote d'1 ml est traitée par 50 µl du mélange pyridine-anhydride acétique (0,4 : 1 v/v). La réaction d'acétylation est effectuée pendant 10 min sous ultrasons. Le dérivé est lavé, puis purifié par Solid Phase Extraction (SPE) en phase normale sur colonne de silice. L'extrait dérivé est concentré à 1 ml d'hexane-toluène (80: 20) puis analysé par GC en double polarité (colonne apolaire type CP5 et polarité intermédiaire type CP19).

La détection est réalisée en double capture d'électrons ECD63Ni. Les calibrages sont réalisés par la même méthode à partir de copeaux de bois (exempts d'organochlorés) dopés par les CA (2,4,6-TCA, 2,3,4,6-TeCA, PCA) et les CP (2,4,6-TCP, 2,3,4,6-TeCP, PCP) de 0,5 à 150 ng/g.

Les limites de quantification sont de 0,5 ng/g pour les chloroanisoles et de 1,0 ng/g pour les chlorophénols.

#### 4) Laboratoires Billy & Associés (Chalon-sur-Saône, 71, France)

À 1 g de copeaux sont ajoutés 50 ml d'éther diéthylique, 6 ml d'acide chlorhydrique 6N et 150 µl de 2,6-dibromophénol à 5 µg/ml dans l'éthanol. Le tout est passé aux ultra-sons pendant 15 min, puis filtré sur sulfate de sodium anhydre et récupéré dans un ballon de 250 ml.

L'extrait est mis à sec à l'évaporateur rotatif à 30 °C, puis est repris par 3 ml du mélange hexane/acétone (90/10). À une fraction aliquote de 1 ml, est ajouté 50 µl de standard interne et 50 µl d'un mélange pyridine/anhydride acétique (1/0.4). La réaction est effectuée sous ultrasons pendant 15 min. La solution est neutralisée avec 3 ml de carbonate de potassium à 0.01M, puis lavée et purifiée sur une colonne de silice 500 mg conditionnée par 2 ml d'hexane/toluène (50/50) et 10 ml d'hexane. L'extrait

est lavé avec 1 ml d'hexane, puis élué par 4 ml d'hexane/toluène (50/50).

L'éluat est analysé en chromatographie gazeuse détection en capture d'électron ECD63Ni en mode splitless (1 minute) avec une colonne de polarité Rtx 1701 (30 m x 0.32 mm x 0.25 µm) et une précolonne intégrée 14 % cyanopropyl-phényl-méthylpolysiloxane. Le programme de température est : 50 °C (1 min), + 20 °C/min jusqu'à 150 °C, + 5 °C/min jusqu'à 220 °C, + 20 °C/min jusqu'à 260 °C. La température de l'injecteur est de 260 °C celle du détecteur de 300 °C. La pression d'hélium est de 10 psi. Les limites de quantification sont de 1,0 ng/g.

## II - PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

### 1) Composés

Le 2,3,5,6-TeCA a été étudié en lieu et place du 2,3,4,6-TeCA. Les chlorophénols et les chloroanisoles proviennent des sociétés ALDRICH et de PROMOCHEM.

### 2) Préparation des bois

Des pièces de bois non contaminées sont réduites en copeaux (dégauchoiseuse), puis en poudre :

- un premier broyage grossier afin de limiter le volume (broyeur de type ménager, 10 à 15 secondes),

- le broyage final avec tamisage intégré (0.5 mm) (broyeur à couteaux de type ZM 100 - RE TSCH, 14 000 tr/min), entre deux passages on a laissé refroidir l'appareil.

Une pré-étude nous a montré la validité d'une dilution sur la poudre de bois et nous a permis de mettre en évidence l'adsorption de chlorophénols sur le verre et de chloroanisoles sur le Téflon lors de la préparation du bois contaminé. En conséquence, des échantillons contaminés en chlorophénols et en chloroanisoles ont été préparés séparément avec la verrerie *ad hoc* avant d'être rassemblés.

### 3) Préparation des solutions

Les différents composés sont pesés et introduits dans six tubes à bouchons vissés de 20 ml, puis solubilisés dans de l'éthanol. Les solutions obtenues titrent environ 1 mg/ml en chloroanisoles (TCA : 1.07 mg/ml, TeCA : 1.04 mg/ml, PCA : 1.05 mg/ml) et 5 mg/ml pour en chlorophénols (TCP : 4.98 mg/ml, TeCP : 5.18 mg/ml, PCP : 4.99 mg/ml). Par famille, 100 µl de chacune des 3 solutions sont transvasés dans un tube en verre à bouchon vissé de 20 ml. 9,7 ml d'éthanol sont ajoutés afin d'obtenir deux solutions titrant environ 10 ng/µl pour les chloroanisoles (solution A) et 50 ng/µl pour les chlorophénols (solution B).

Les solutions A et B sont utilisées pour préparer des échantillons père de bois contaminés en chloroanisoles d'une part (échantillon père A) et en chlorophénols d'autre part (échantillon père B).

### 4) Préparation des échantillons de bois contaminés

Dans un bécher, 170 g de bois (chloroanisoles) / 180 g de bois (chlorophénols) réduit en poudre et 850 ml d'éther diéthylique sont mélangés avec une baguette afin de mettre les particules de bois en suspension. Dans un tube en verre de 10 ml, 850 µl de la solution A (chloroanisoles) / 1 080 µl de la solution B (chlorophénols) et 4 ml d'éthanol sont agités au vortex 30 sec. Cette solution est ajoutée progressivement dans le bécher contenant le bois en suspension. 2 fois 1 ml d'éthanol, ayant servi à rincer le tube, sont transvasés dans le bécher. Après homogénéisation avec une baguette, le bois est laissé à macérer durant 1 h en agitant de temps en temps, puis abandonné durant la nuit au repos sous une hotte aspirante. Le lendemain, après évaporation du solvant, la poudre de bois est homogénéisée.

Les différents échantillons à analyser sont obtenus en assemblant du bois contaminé et du bois non contaminé dans une poche en plastique de 230 x 300 mm fermant hermétiquement :

- échantillon A : 100 g échantillon père A + 100 g échantillon père B,

- échantillon B : 52 g échantillon père A + 70 g échantillon père B + 138 g bois non contaminé,

- échantillon C : 60 g échantillon B + 240 g bois non contaminé,

- échantillon D : 50 g échantillon C + 2.31 g échantillon père B + 240 g bois non contaminé.

Les mélanges sont homogénéisés par agitation en tout sens durant environ deux minutes. Pour envoi à un laboratoire, 50 g de chaque échantillon de bois sont pesés sur une feuille de papier aluminium qui est ensuite repliée plusieurs fois afin d'obtenir une poche hermétique, placée ensuite dans une poche plastique.

Les concentrations exactes des échantillons sont reportées dans le tableau III.

### 5) Étude de la fidélité

Quatre niveaux de concentration ont été analysés. Chaque laboratoire a réalisé cinq dosages par niveau de concentration.

La fidélité (limites de répétabilité et de reproductibilité) a été obtenue en appliquant la norme NF ISO 5725 aux résultats d'analyse.

**Tableau II - Estimation des limites de répétabilité et de reproductibilité (ng/g)**  
**Estimation of the precision (repeatability and reproducibility limits) (ng/g)**

| Composé  | Niveau | N  | P | Moy   | r    | R    | CVR(%) | CVH(%) | Horrat |
|--|--------|----|---|-------|------|------|--------|--------|--------|
| 2,4,6-trichloroanisole (TCA)                         | A      | 14 | 3 | 13.6  | 4.2  | 16.3 | 42     | 31     | 1.4    |
| Modélisation :                                       | B      | 15 | 3 | 5.8   | 3.0  | 8.1  | 49     | 35     | 1.4    |
| Limite de répétabilité, $r = 0.34 \times$ niveau     | C      | 15 | 3 | 1.3   | 0.7  | 1.8  | 47     | 43     | 1.1    |
| Limite de reproductibilité, $R = 1.23 \times$ niveau | D      | 15 | 3 | 0.4   | 0.5  | 0.6  | 51     | 52     | 1.0    |
| 2,3,5,6-tétrachloroanisole (TeCA)                    | A      | 20 | 4 | 13.7  | 7.0  | 16.9 | 44     | 31     | 1.4    |
| Modélisation :                                       | B      | 20 | 4 | 6.1   | 2.1  | 8.2  | 48     | 34     | 1.4    |
| Limite de répétabilité, $r = 0.48 \times$ niveau     | C      | 20 | 4 | 1.5   | 0.8  | 1.0  | 24     | 43     | 0.6    |
| Limite de reproductibilité, $R = 1.25 \times$ niveau | D      | 20 | 4 | 0.7   | 0.3  | 0.4  | 20     | 48     | 0.4    |
| pentachloroanisole (PCA)                             | A      | 20 | 4 | 12.7  | 8.6  | 21.1 | 59     | 31     | 1.9    |
| Modélisation :                                       | B      | 20 | 4 | 5.8   | 1.9  | 9.1  | 56     | 35     | 1.6    |
| Limite de répétabilité, $r = 0.62 \times$ niveau     | C      | 20 | 4 | 1.9   | 1.4  | 3.2  | 60     | 41     | 1.5    |
| Limite de reproductibilité, $R = 1.65 \times$ niveau | D      | 20 | 4 | 0.8   | 0.7  | 1.0  | 45     | 47     | 1.0    |
| 2,4,6-trichlorophénol (TCP)                          | A      | 15 | 3 | 111.6 | 45.8 | 80.1 | 25     | 22     | 1.1    |
| Modélisation :                                       | B      | 15 | 3 | 62.7  | 14.8 | 24.0 | 14     | 24     | 0.6    |
| Limite de répétabilité, $r = 0.37 \times$ niveau     | C      | 15 | 3 | 12.4  | 4.5  | 7.9  | 23     | 31     | 0.7    |
| Limite de reproductibilité, $R = 0.64 \times$ niveau | D      | 15 | 3 | 5.5   | 1.9  | 4.0  | 25     | 35     | 0.7    |
| 2,3,5,6-tétrachlorophénol (TeCP)                     | A      | 19 | 4 | 113.7 | 31.1 | 98.6 | 31     | 22     | 1.4    |
| Modélisation :                                       | B      | 20 | 4 | 57.3  | 13.6 | 69.2 | 43     | 25     | 1.7    |
| Limite de répétabilité, $r = 0.27 \times$ niveau     | C      | 20 | 4 | 12.2  | 5.2  | 18.5 | 54     | 31     | 1.7    |
| Limite de reproductibilité, $R = 0.94 \times$ niveau | D      | 20 | 4 | 6.1   | 2.0  | 9.2  | 53     | 34     | 1.5    |
| Pentachlorophénol (PCP)                              | A      | 20 | 4 | 121.4 | 38.5 | 67.0 | 20     | 22     | 0.9    |
| Modélisation :                                       | B      | 20 | 4 | 64.2  | 13.8 | 50.4 | 28     | 24     | 1.1    |
| Limite de répétabilité, $r = 0.30 \times$ niveau     | C      | 20 | 4 | 13.0  | 4.6  | 13.6 | 37     | 31     | 1.2    |
| Limite de reproductibilité, $R = 0.61 \times$ niveau | D      | 20 | 4 | 7.3   | 2.2  | 7.0  | 34     | 34     | 1.0    |

Légende/Legend :

- N : nombre de résultats individuels pris en compte
- P : nombre de laboratoires pris en compte
- Moy. : moyenne des résultats (ng/g), niveau de concentration
- r : limite de répétabilité (ng/g)
- R : limite de reproductibilité (ng/g)
- CVR : Coefficient de variation (%) (écart type de reproductibilité) = Écart type de reproductibilité \* 100 / niveau de concentration = limite de reproductibilité / (2.83 x niveau de concentration)
- CVH : coefficient de variation (%) calculé (Horwitz) =  $2 \times \text{Concentration}^{-0.1505}$

Horrat : écart type de reproductibilité mesuré /

- écart type de reproductibilité de Horwitz
- N : number of individual results taken into account
- P : number of laboratories taken into account
- Moy. : mean (ng/g), concentration level
- r : repeatability limit (ng/g)
- R : reproducibility limit (ng/g)
- CVR observed reproducibility standard deviation variation coefficient (%)
- CVH Horwitz variation coefficient (%) =  $2 \times \text{Concentration}^{-0.1505}$
- Horrat observed reproducibility standard deviation / Horwitz reproducibility standard deviation

Les résultats d'un des laboratoires participants concernant le TCA n'ont pas été retenus car les taux de recouvrement pour ce composé et ce laboratoire ont été jugés trop faibles.

## RÉSULTATS

### I - FIDÉLITÉ

Le tableau II présente les résultats finaux de l'étude de la fidélité.

Le modèle linéaire est satisfaisant pour modéliser l'évolution des limites de répétabilité et de reproductibilité en fonction du niveau. Aucune des ordonnées à l'origine (coefficients a) n'est significativement différente

de 0 (risque de 95 %). Ainsi, le modèle consistant en une droite passant par l'origine, plus simple à utiliser a été retenu. Ce modèle permet d'exprimer les limites de répétabilité et de reproductibilité, ou les écarts types correspondants, en pourcentage du niveau de concentration.

Pour le TCA, le TeCA, le TCP et le PCP, les performances obtenues sont proches de celles espérées avec l'équation d'Horwitz. Elles sont un peu moins bonnes pour le PCA et le TeCP.

### II - RECOUVREMENTS

Le mode d'obtention des échantillons permet de calculer des taux de recouvrement moyens pour les quatre laboratoires participants (% des quantités retrouvées par

**Tableau III - Taux de recouvrements**  
Recovery values

| Composé | Échantillon | Concentration (ng/g) |                 | Recouvrement mesuré/cible |
|---------|-------------|----------------------|-----------------|---------------------------|
|         |             | Cible                | Moyenne mesurée |                           |
| TCA     | A           | 26.8                 | 13.6            | 51%                       |
|         | B           | 10.7                 | 5.9             | 55%                       |
|         | C           | 2.1                  | 1.3             | 63%                       |
|         | D           | 0.5                  | 0.4             | 79%                       |
| TeCA    | A           | 26.0                 | 13.7            | 53%                       |
|         | B           | 10.4                 | 6.1             | 59%                       |
|         | C           | 2.1                  | 1.5             | 70%                       |
|         | D           | 0.5                  | 0.7             | 135%                      |
| PCA     | A           | 26.3                 | 12.7            | 48%                       |
|         | B           | 10.5                 | 5.8             | 55%                       |
|         | C           | 2.1                  | 1.9             | 90%                       |
|         | D           | 0.5                  | 0.8             | 150%                      |
| TCP     | A           | 149.4                | 111.6           | 75%                       |
|         | B           | 80.5                 | 62.7            | 78%                       |
|         | C           | 16.1                 | 12.4            | 77%                       |
|         | D           | 7.5                  | 5.6             | 74%                       |
| TeCP    | A           | 149.7                | 113.7           | 76%                       |
|         | B           | 80.6                 | 57.3            | 71%                       |
|         | C           | 16.1                 | 12.2            | 76%                       |
|         | D           | 7.5                  | 6.1             | 82%                       |
| PCP     | A           | 155.4                | 121.4           | 78%                       |
|         | B           | 83.7                 | 64.2            | 77%                       |
|         | C           | 16.7                 | 13.0            | 77%                       |
|         | D           | 7.8                  | 7.3             | 94%                       |

rapport aux quantités ajoutées) et d'apprécier ainsi l'intérêt du mode d'obtention des échantillons contaminés.

Pour les chlorophénols, les taux de recouvrement moyens sont presque tous compris entre 70 % et 80 %, excepté celui du PCP pour la concentration cible la plus faible (7.5 ng/g) qui est de 95 % (tableau III).

Pour les chloroanisoles, les taux de recouvrement dépendent du niveau de concentration, ils augmentent quand la concentration diminue. Cette tendance s'explique vraisemblablement par leur plus grande volatilité susceptible de provoquer des pertes d'analytes plus importantes.

## CONCLUSION

La variabilité des résultats exprimée en pourcentage est relativement forte. Ce niveau de variabilité s'explique en grande partie par les faibles niveaux de concentration. La variabilité constatée est proche de celle attendue pour ces niveaux de concentration. Elle est un peu plus élevée pour le PCA et le TeCP. La présence de méthodes différentes contribue vraisemblablement à ce résultat. Cette diversité des méthodes correspond à la réalité.

Ces données de fidélité permettent de comparer deux résultats ou de relativiser un résultat. À ce titre, elles constituent un élément pour l'établissement d'un cahier des charges relatif à « l'absence » de chlorophénols ou de chloroanisoles dans le bois de chêne destiné à fabriquer les fûts et les tonneaux. Les limites de quantification peuvent également contribuer à établir un cahier des charges réaliste.

Pour des mesures sur un lot de bois, la reproductibilité sera supérieure à celle évaluée précédemment sur un lot de copeaux homogénéisés. Elle dépendra de l'hétérogénéité liée à la matière première (répartition de la pollution entre morceaux de bois (définition des lots), mais aussi dans la masse des morceaux de bois) et de la procédure d'échantillonnage.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- CONSEIL de l'EUROPE, 2001. Draft Resolution on paper and board intended to come into contact with foodstuffs du 09.03.2001. *Accord partiel dans le domaine social et de la santé publique.*
- DIR 1980/778/CE. Directive concernant l'eau potable 80-778 du 15.07.1980.

- DIR 1998/83/CE. Directive « Eau potable » 98-83/CE du 03.11.1998.
- DIR 2002/72/CE. Directive concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires du 06.08.2002.
- EPA (Environmental Protection Agency), Office of Water, 2001. Consumer factsheet on : pentachlorophenol.
- MAUJEAN A., MILLERY P., LEMARESQUIER H., 1985. Explications biochimiques et métaboliques de la confusion entre goût de bouchon et goût de moisi. *Rev. Fr. Œnol.*, n° 99, 55-62.
- NF ISO 5725. Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure.
- R (CE) n° 178/2002. Règlement du Parlement européen et du Conseil établissant les principes généraux et les prescriptions générales de la législation alimentaire, instituant l'Autorité européenne de sécurité des aliments et fixant des procédures relatives à la sécurité des denrées alimentaires du 28.01.2002.
- R (CE) n° 1935/2004. Règlement du Parlement européen et du Conseil concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires du 27.10.2004.
- RIGAUD J., ISSANCHOU S., SARRIS J. and LANGLOIS D., 1984. Incidence des composés volatils issus du liège sur le « goût de bouchon » des vins. *Sci. Alim.*, **4**, 81-93.
- TANNER H., ZANIER C., 1978. Erfahrungen mit Flaschenverschlüssen aus Naturkorken. *Die Weinwirtschaft*, **114** (22), 608-613.
- TANNER H., ZANIER C., 1983. Über die Bestimmung der Chloroanisole in Wein und in Korkstopfen. *Schweiz. Z. Obst. Weinbau*, **117**, 468-473.

*Manuscrit reçu le 25 février 2005 ; accepté pour publication, après modifications le 25 avril 2005*