

GUIDE D'ECHANTILLONNAGE ET DE PRE-TRAITEMENT DES SEDIMENTS EN MILIEU CONTINENTAL POUR LES ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA DCE

**Action I-B-01 : Appui aux donneurs d'ordre,
surveillance milieux**

Schiavone S. et Coquery M.
Avril 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 pour l'année 2010 (Action I-B-01 Appui aux donneurs d'ordre, surveillance milieux) dans le cadre du partenariat ONEMA - Cemagref 2010, au titre de l'action 13 (Développement et optimisation des méthodes physico-chimiques).

Les auteurs :

Séverine Schiavone
Cemagref Lyon
severine.schiavone@cemagref.fr

Marina Coquery
Cemagref Lyon
marina.coquery@cemagref.fr

Vérification du document :

Jean-Philippe Ghestem
BRGM
jp.ghestim@brgm.fr

Bénédicte Lepot
INERIS
Benedicte.Lepot@ineris.fr

François Lestremau
INERIS
Francois.Lestremau@ineris.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, ONEMA-DAST, pierre-francois.staub@onema.fr.

Etablissement : Marina Coquery, Cemagref Lyon, marina.coquery@cemagref.fr.

Référence du document : Schiavone S., Coquery M. (2011). Guide d'échantillonnage et de pré-traitement des sédiments en milieu continental pour les analyses physico-chimiques de la DCE. Cemagref, 24 p.

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

SOMMAIRE

1- Introduction / Contexte	6
2- Pratiques conseillées pour l'échantillonnage des sédiments dans les cours d'eau et les plans d'eau dans le cadre des analyses physico-chimiques de la DCE	7
2.1. Sécurité et assurance qualité	7
2.1.1 Notions de sécurité	7
2.1.2 Assurance qualité	7
2.2 Prévention de la contamination.....	7
2.3 Matériel d'échantillonnage	8
2.3.1 Flaconnage (cf. exemples de préconisation en annexe 1).....	8
2.3.2 L'outil préleveur.....	8
2.4 Méthodologie d'échantillonnage	9
2.4.1 Fréquence et période d'échantillonnage	9
2.4.2 Le site d'échantillonnage	9
2.4.3 Les points d'échantillonnage	9
2.4.4 Epaisseur de la couche de sédiment prélevée.....	10
2.4.5 Homogénéisation des divers prélèvements en un unique échantillon.....	10
2.4.6 Transport des échantillons	10
3- Opérations à réaliser au laboratoire à réception des échantillons	11
3.1 Homogénéisation	11
3.2 Tamisage	11
3.3 Broyage et séchage	12
3.4 Les mesures complémentaires	12
3.4.1 Caractérisation du sédiment.....	12
3.4.2 Mesures à effectuer pour la normalisation des résultats	13
4- Conclusion	13

Liste des annexes :

Annexe 1 : Recommandations sur les matériaux des outils à utiliser lors de l'échantillonnage et du traitement des sédiments selon les analyses effectuées (métaux ou contaminants organiques).....	17
Annexe 2 : Schéma de suivi de l'échantillonnage des sédiments sur un même site et destinés à différentes analyses au laboratoire.....	18
Annexe 3 : Extrait du guide OSPAR (2004) sur le tamisage humide <63 µm des sédiments.....	19
Annexe 4 : Extrait du document du RNO (2005) sur la normalisation des résultats par la teneur en aluminium pour le milieu marin.....	20
Annexe 5 : Compte rendu des visites terrain lors de l'échantillonnage de sédiments par les prestataires des Agences de l'Eau.....	22

Guide d'échantillonnage et de pré-traitement des sédiments en milieu continental pour les analyses physico-chimiques de la DCE

Schiavone S., Coquery M.

RESUME

Ce document présente des recommandations sur l'échantillonnage des sédiments en milieu continental en vue de l'analyse de polluants de la DCE. Le texte est présenté selon les différents paragraphes qui détaillent toute la procédure depuis le choix des sites jusqu'au pré-traitement des échantillons au laboratoire.

Echantillonnage sur le terrain.

Qualité et sécurité. La traçabilité documentaire des opérations de prélèvement devra être assurée à toutes les étapes. L'échantillonnage sur le terrain devra être réalisé par du personnel qualifié et formé, en équipe de 2 minimum.

Prévention de la contamination. Les précautions concernant les matériels à utiliser en fonction des micropolluants à analyser doivent être respectées à toutes les étapes de l'échantillonnage : matériel de prélèvement, homogénéisation de l'échantillon, pré-traitement des sédiments, flacons récepteurs,... Du verre ambré ou de l'acier inoxydable doit être utilisé pour l'échantillonnage des sédiments destinés à l'analyse des micropolluants organiques et des paramètres de caractérisation de l'échantillon, et du polyéthylène ou du polypropylène pour l'échantillonnage de sédiments destinés à l'analyse de métaux.

Matériel de prélèvement : les flacons sont fournis par le laboratoire d'analyse selon son protocole. Le choix des flacons doit respecter les consignes de prévention de contamination. L'outil préleveur peut être une écope, une benne type Eckman ou un carottier selon la profondeur et le type de sédiment échantillonné.

Période d'échantillonnage : en fin d'étiage.

Le site et les points d'échantillonnage : ils doivent être choisis afin de permettre d'obtenir des particules fines. Au moins 3 points de prélèvement différents sont effectués à chaque site afin de constituer un échantillon « composite ».

Épaisseur de la couche prélevée : au maximum les 5 premiers centimètres pour les cours d'eau et les 2-3 premiers centimètres pour les plans d'eau. L'épaisseur à prélever dépend cependant des taux de sédimentation observés dans les masses d'eau.

Transport des échantillons : dans les 24 heures, entre 2 et 8°C.

Pré-traitement des échantillons au laboratoire.

Tamissage. La pratique actuelle réalisée par les laboratoires en France est de tamiser à sec <2 mm. Les résultats de concentration obtenus doivent être ensuite normalisés. Il est possible d'effectuer un tamissage humide <63 µm, selon les recommandations du guide CMA (2010), mais cela ne semble pas forcément réalisable au niveau national, ni pertinent dans le cas des contaminants organiques.

Broyage/Séchage. Ils sont à réaliser selon les pratiques du laboratoire et les normes analytiques en vigueur. Ces étapes doivent respecter les règles de prévention de la contamination.

Les mesures complémentaires. Les paramètres à mesurer sont indiqués dans l'Arrêté du 25 janvier 2010 et servent à caractériser le sédiment. De plus, si l'analyse des contaminants est réalisée sur la fraction <2 mm, des paramètres de normalisation devront être mesurés : carbone organique total (COT) pour les contaminants organiques et teneur en aluminium ou granulométrie pour les métaux.

Mots clés :

directive cadre sur l'eau, échantillonnage, milieu continental, programme de surveillance, sédiments, substances prioritaires.

1- Introduction / Contexte

La directive cadre sur l'eau (DCE ; EC, 2000), la directive fille NQE du 16 décembre 2008 (EC, 2008) et l'arrêté du 25 janvier 2010 (MEDD, 2010) établissent et détaillent les programmes de surveillance à mettre en œuvre afin de suivre l'état écologique et l'état chimique des eaux douces de surface dans les états membres. Ces réglementations stipulent que le contrôle des sédiments doit être régulièrement effectué pour les substances hydrophobes de la DCE afin de donner une image réelle de l'état des masses d'eau et de suivre sur le long terme les concentrations de ces substances.

La mise en œuvre d'un programme de surveillance chimique des sédiments nécessite donc de disposer d'une méthodologie d'échantillonnage et d'analyse commune et harmonisée afin d'obtenir des résultats fiables et comparables aussi bien au niveau géographique que sur le long terme. En effet, l'échantillonnage est effectué par des laboratoires ou bureaux d'études différents.

Dans un premier temps, dans un rapport intitulé « Analyse comparative et critique des documents guides ou normes pour le prélèvement des sédiments en milieu continental » (Schiaivone et Coquery, 2009) réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2008 et du partenariat ONEMA - Cemagref 2008, nous avons étudié plusieurs documents traitant de l'échantillonnage des sédiments, notamment les cahiers des charges des agences de l'eau. Des points communs ont été mis en évidence mais aussi un certain nombre de divergences (épaisseur prélevée, nombre de points de prélèvement, ...) ce qui se révèle problématique lors de l'exploitation et de la comparaison inter-agences des résultats sur la contamination des sédiments.

Ainsi, nous avons formulé des recommandations sur certains points en vue de l'harmonisation des pratiques. Cependant il n'a pas été possible de statuer sur tous les aspects de l'échantillonnage des sédiments, certains points étant encore débattus au niveau européen (cf. guide CMA dont la version finale est sortie en juin 2010). Dans le but de pouvoir statuer sur certaines questions pratiques non résolues, nous avons donc décidé d'observer des campagnes d'échantillonnage effectuées par plusieurs prestataires des agences de l'eau. Nous avons pu ainsi prendre connaissance des pratiques de terrain actuelles et des difficultés éventuelles à mettre en œuvre les recommandations "idéales" selon les pratiques recommandées par les experts scientifiques et les méthodes normalisées (CMA, 2010 et ISO 5667-12, 1995). Sur la période août-septembre 2010, 2 opérations d'échantillonnage de sédiments sur cours d'eau et 2 sur plans d'eau ont pu être observées. Le résumé des observations effectuées lors de ces visites est présenté en annexe 5.

Dans ce document de travail, les recommandations sur l'échantillonnage des sédiments sont présentées selon les différents paragraphes qui détaillent toute la procédure depuis le choix des sites jusqu'au pré-traitement des échantillons au laboratoire. Ce document technique n'a en revanche pas pour but de statuer sur la stratégie d'échantillonnage qui doit être décidée par le donneur d'ordre en amont des opérations d'échantillonnage.

2- Pratiques conseillées pour l'échantillonnage des sédiments dans les cours d'eau et les plans d'eau dans le cadre des analyses physico-chimiques de la DCE

2.1.Sécurité et assurance qualité

2.1.1 Notions de sécurité

L'échantillonnage doit être effectué par des agents formés aux prélèvements de sédiments en équipe de 2 personnes minimum.

Les gestionnaires des ouvrages se trouvant proches des points de prélèvements devront être prévenus avant la campagne d'échantillonnage.

2.1.2 Assurance qualité

Le personnel réalisant les opérations d'échantillonnage doit être formé et habilité.

Le préleveur devra rendre au donneur d'ordre un rapport détaillant les conditions d'échantillonnage (coordonnées du site d'échantillonnage, date et heure de l'échantillonnage, indications des conditions météorologiques et hydrologiques, identité du ou des préleveur(s) et toute autre information jugée utile par le donneur d'ordre). La traçabilité documentaire des opérations d'échantillonnage doit être assurée à toutes les étapes de la préparation de la campagne jusqu'à la restitution des données.

Le préleveur, ainsi que le laboratoire d'analyse lors de l'envoi des flacons au préleveur, doit identifier clairement les flacons pour permettre un suivi correct des échantillons. Le laboratoire d'analyse doit fournir au préleveur les consignes de remplissage des flacons.

Une bonne coordination entre les opérations d'échantillonnage et les analyses de laboratoire doit exister.

Il faut cependant noter qu'il n'existe pas à l'heure actuelle de programme d'accréditation pour l'échantillonnage des sédiments.

2.2 Prévention de la contamination

Les matériaux utilisés lors de chaque étape de l'échantillonnage et du pré-traitement des sédiments (outil préleveur, contenants et cuillère pour homogénéisation, tamis, flaconnage,...) doivent être non contaminants vis à vis des substances à analyser (cf. annexe 1). La non contamination des échantillons par ces matériaux doit être vérifiée au préalable. Dans le cas où des composés organiques sont analysés du verre ou de l'inox devra être utilisé à chaque étape. Pour le sédiment destiné à l'analyse des métaux, le polyéthylène, le polypropylène ou le polystyrène cristal devront être utilisés à chaque étape ; dans le cas de prélèvement par benne ou carottier, il est nécessaire de procéder à un sous-échantillonnage afin de ne pas échantillonner le sédiment en contact de l'outil préleveur et ainsi limiter les risques de contamination. Lorsque des analyses de métaux traces et de contaminants organiques sont à effectuer sur le même sédiment, les 2 échantillonnages sont faits en parallèle en utilisant pour chaque étape l'outil dans le matériau adéquat.

Les outils utilisés ne doivent pas avoir un revêtement altéré.

Le matériel doit être « propre » et rincé entre chaque utilisation avec l'eau du site ou avec de l'eau ultrapure.

Des précautions doivent être prises lors de la manipulation de l'échantillon. Notamment, prélever avec des mains propres (porter des gants si besoin, en nitrile ou vinyle) et faire attention à ne pas contaminer l'échantillon avec des fumées de moteur ou de cigarette.

2.3 Matériel d'échantillonnage

2.3.1 Flaconnage (cf. exemples de préconisation en annexe 1)

Il faut prévoir 2 flacons différents si des analyses de métaux traces et de contaminants organiques sont à effectuer sur le même sédiment : les 2 échantillonnages sont faits en parallèle en faisant intervenir des outils différents lors de toutes les étapes, comme indiqué dans la partie 2.2.

Le laboratoire fournit donc au préleveur autant de flacons qu'il juge nécessaire selon les polluants à analyser et les pratiques du laboratoire ; ces flacons doivent être assez volumineux pour permettre l'échantillonnage du sédiment en quantités suffisantes.

Il est de plus important de :

- ne pas utiliser de flacons en plastique si des phtalates sont à analyser dans l'échantillon.
- utiliser des flacons à col large.
- tester les flacons en verre afin de s'assurer qu'ils ne cassent pas lors de la congélation.
- remplir à ras-bord les flacons dédiés à l'analyse de l'eau interstitielle et des contaminants volatils, afin de limiter au maximum l'oxydation de l'échantillon (NF EN ISO 5667-15, 2009).

Le laboratoire peut par exemple fournir deux types de flacons clairement identifiés selon les polluants analysés :

- verre teinté pour les composés organiques traces et les mesures complémentaires de caractérisation du sédiment.
- polyéthylène, polypropylène ou polystyrène cristal pour les métaux.

Tous les flaconnages sont fournis par le laboratoire au préleveur. Le laboratoire devra fournir des flacons « propres », testés au préalable afin de s'assurer de l'absence de contamination (voir par exemple en annexe 1 les protocoles de lavage décrits par l'Ifremer, Claisse, 2007). Le laboratoire est responsable des flaconnages fournis ainsi que des consignes de conditionnement de conservation et de transport.

2.3.2 L'outil préleveur

Le choix de l'outil préleveur dépend de plusieurs paramètres tels que le type de sédiment ou la profondeur de l'eau. L'outil doit préserver l'intégrité de la surface du sédiment et permettre de sous-échantillonner une épaisseur choisie.

- pour les faibles profondeurs (prélèvements à pied) : drague manuelle type Cemagref¹ ou écope. Il faut être vigilant à ne pas mélanger les différentes strates du sédiment lors du raclage.
- pour les plus grandes profondeurs : la benne type Eckman, utilisée plutôt lors de prélèvements en bateau. Le sédiment est ensuite sous-échantillonné afin de prélever exactement l'épaisseur souhaitée.
- pour toutes les profondeurs : le carottier. On utilise un carottier manuel pour les faibles profondeurs ou mécanique pour les profondeurs plus importantes.

Dans tous les cas :

- remonter l'outil lentement afin de minimiser au maximum le lessivage du sédiment.
- dans le cas de prélèvement par benne ou carottier, il est nécessaire de procéder à un sous-échantillonnage (voir ci-dessous) afin de ne pas échantillonner le sédiment en contact de l'outil préleveur (risques de contamination et phénomène de friction qui perturbe la stratification).

¹ Voir description dans AE LB (2006) ou Le Pimpec (2002).

- le revêtement de l'outil préleveur ne doit pas être altéré afin de limiter les contaminations.
- choisir le matériau de l'outil préleveur et la méthodologie de prélèvement du sédiment de façon à limiter la contamination de l'échantillon (cf. annexe 1) :
 - drague manuelle ou écope : en plastique ou en métal selon le type d'analyse. L'échantillon peut être transféré directement de l'outil préleveur dans le contenant adéquat (cf 2.4.5).
 - benne et carottier : préférer l'acier inoxydable. Le sous-échantillonnage de l'épaisseur ciblée du sédiment de surface devra être réalisé à l'aide d'outils en plastique pour le sédiment destiné à l'analyse des métaux et à l'aide d'outils en acier inoxydable pour le sédiment destiné à l'analyse des composés organiques. Si le sédiment est destiné à l'analyse des métaux, celui-ci doit être sous-échantillonné en évitant soigneusement les parois de l'outil préleveur.

2.4 Méthodologie d'échantillonnage

2.4.1 Fréquence et période d'échantillonnage

- L'échantillonnage annuel doit être réalisé en fin d'étiage, c'est-à-dire à la fin de l'été (août-septembre) pour les cours d'eau à régime pluvial et à la fin de l'hiver (février-mars) pour les cours d'eau à régime nival. Cela permet de maximiser les chances d'obtenir des sédiments fins.
- Ne jamais prélever après une augmentation du débit, à partir de vitesses de l'ordre de 50 cm/s (les particules fines étant transportées voire érodées).

2.4.2 Le site d'échantillonnage

- Le site doit être localisé très précisément (coordonnées GPS) avant les tournées de prélèvement.
- L'accessibilité du site sur le long terme doit être vérifiée.
- Le site d'échantillonnage doit être situé assez loin d'un rejet de station d'épuration ou d'un affluent de rivière pour que le mélange soit effectif.
- La localisation des sites d'échantillonnage de sédiments est basée sur celle des sites d'échantillonnage d'eau. La présence d'un pont ou la facilité d'accès pour des échantillonnages réguliers d'eau ne permet pas nécessairement la présence de sédiments fins. Il est du ressort du préleveur, après accord préalable avec l'Agence de l'Eau, de choisir de déplacer le site d'échantillonnage afin de permettre le prélèvement de particules fines.

2.4.3 Les points d'échantillonnage

Afin d'obtenir un échantillon représentatif du site, on prélèvera plusieurs échantillons à chaque site. On recommande un minimum de 3 points, et plus si cela est nécessaire afin d'obtenir un volume de sédiment suffisant pour l'analyse, ceci en particulier dans le cas de la présence d'une très faible couche de sédiment fin sur le site. Les points de prélèvement devront se situer sur un emplacement non perturbé par la présence du préleveur (en amont de celui-ci, et en un endroit non exploité pour un prélèvement précédent).

- Plans d'eau : prélever au point de plus grande profondeur (afin de prélever à l'endroit le plus représentatif du site là où les sédiments sont les moins perturbés). Une bathymétrie devra donc être réalisée au préalable. Prélever au moins 3 points différents, espacés d'un mètre ou deux environ, pour un même échantillon.
- Cours d'eau : prélever si possible au moins un point rive gauche, au moins un point au centre du chenal et au moins un point rive droite.
 - S'assurer de prélever des sédiments qui ont toujours été immergés.
 - Afin de recueillir le maximum de particules fines choisir les points qui privilégient :
 - Les zones de dépôt visibles (sédiments fins, vaso-organiques de couleur sombre, éviter les échantillons sableux),
 - les zones concaves,

- les zones de végétation aquatique,
- les zones où la vitesse du courant est faible (<10 cm/s environ).

Les points prélevés (qui constituent *in fine* l'échantillon) doivent présenter si possible des sédiments de même nature et en quantités équivalentes (ISO 5667-12, 1995).

2.4.4 Epaisseur de la couche de sédiment prélevée

- Cours d'eau : une épaisseur de 5 cm maximum est prélevée.
- Plan d'eau : seuls les 2 à 3 premiers centimètres sont prélevés.

Cependant, cette épaisseur dépend de la fréquence d'échantillonnage (ici on considère les échantillonnages annuels) et du taux de sédimentation dans le cours d'eau ou le plan d'eau considéré. L'épaisseur prélevée, en accord entre le donneur d'ordre et le préleveur, peut donc être différente de celle préconisée ici tant qu'elle est justifiée et prédéfinie avant la tournée d'échantillonnage.

2.4.5 Homogénéisation des divers prélèvements en un unique échantillon

Dans le cas où un seul flacon est à remplir, les échantillons prélevés aux différents points sont versés directement dans le flacon au fur et à mesure, à l'aide d'une spatule qui doit être dans le matériel adéquat afin d'éviter la contamination de l'échantillon. Si le flacon est de taille suffisante pour contenir un échantillon considéré homogène (au moins 1 L), il n'y a pas d'homogénéisation à effectuer sur le terrain. En revanche, si le flacon fourni par le laboratoire est jugé trop petit pour contenir un échantillon considéré homogène, le sédiment doit être prélevé en quantité suffisante, versé dans un contenant non contaminant vis à vis des polluants à rechercher et mélangé à l'aide d'une spatule de matériau non contaminant également. Une fraction de ce sédiment mélangé est ensuite versée dans le flacon (500 mL au moins).

Dans le cas où plusieurs flacons d'un même matériau sont à remplir, il faut alors mélanger le sédiment prélevé en différents points dans un contenant non contaminant vis à vis des polluants à rechercher, avant de le distribuer dans les flacons destinés à l'analyse. Si des flacons de matériaux différents doivent être remplis, en verre teinté pour recueillir le sédiment destiné à l'analyse des composés organiques traces et en polyéthylène ou polypropylène pour les métaux, il faut veiller à ce que l'homogénéisation soit effectuée dans deux contenants différents à l'aide de deux spatules différentes, chacun dans un matériau non contaminant vis-à-vis du sédiment prélevé (ISO 5667-12, 1995) :

- acier inoxydable pour les micropolluants organiques,
- plastique, de préférence non teinté, pour les métaux (ou à la main avec gant en nitrile ou vinyle).

Le sédiment est ensuite transvasé, avec une spatule ou une cuillère dans un matériau non contaminant, dans le flacon de destination. Les organismes vivants et les végétaux seront au maximum éliminés.

Le préleveur doit s'assurer que les flacons soient bien remplis à ras-bord lorsque l'analyse de composés volatils ou de l'eau interstitielle est demandée, afin de limiter l'oxydation du sédiment (NF EN ISO 5667-15, 2009).

Cette étape d'homogénéisation des prélèvements individuels, si elle est réalisée sur le terrain, doit être effectuée à l'abri des sources de contamination (fumée des moteurs, cigarette, ...).

2.4.6 Transport des échantillons

Les échantillons doivent être réfrigérés lors du transport, à l'abri de la lumière et livrés au laboratoire dans les 24 heures suivant l'échantillonnage. Une température comprise entre 2 et 8 °C est recommandée (NF EN ISO 5667-15, 2009).

3- Opérations à réaliser au laboratoire à réception des échantillons

Les échantillons doivent être pris en charge par le laboratoire dans les 24 heures suivant leur échantillonnage (NF EN ISO 5667-15, 2009).

Les échantillons sont dans un premier temps homogénéisés et sous-échantillonnés si besoin (Cf. exemple annexe 2) :

- le sédiment dédié à l'analyse de la granulométrie est sous-échantillonné séparément avant tamisage afin de réaliser cette analyse sur le sédiment brut. Il n'est pas réutilisable pour l'analyse des polluants.
- certains pré-traitements ou analyses doivent de préférence être effectués dans les 24 heures suivant l'échantillonnage du sédiment : il s'agit de la mesure de l'azote organique, du carbone organique total (COT) ou de la filtration et de l'acidification de l'eau interstitielle (cas des sédiments prélevés en plan d'eau).
- le sédiment dédié à l'analyse des micropolluants organiques non volatils et celui dédié à l'analyse des métaux pourront être si besoin congelés, après vérification par le laboratoire de la période de conservation.

La norme NF EN ISO 5667-15 (2009) sera consultée pour obtenir des informations relatives à la conservation des échantillons selon les paramètres à analyser.

3.1 Homogénéisation

Les prises d'essai destinées à l'analyse étant souvent faibles (de l'ordre du gramme, voire moins dans le cas des métaux), il est essentiel que le sédiment soumis à analyse soit suffisamment homogène afin d'obtenir un résultat représentatif de l'échantillon prélevé.

Au laboratoire, l'étape d'homogénéisation est généralement couplée avec l'étape de tamisage et de broyage de l'échantillon (Cf. ci après).

3.2 Tamisage

La pratique actuelle réalisée par les laboratoires en France avant analyse des contaminants organiques et des métaux est la suivante :

- tamisage sec <2 mm. Dans ce cas, les résultats devront être normalisés par la mesure du COT pour les composés organiques et par la granulométrie ou la concentration en aluminium (ou lithium) pour les métaux après minéralisation totale (Cf. 3.4.2).

Cette pratique diffère de la recommandation donnée par le CMA (2010), qui préconise un tamisage humide <63 µm (tout en proposant comme optionnel le tamisage sec <2 mm) :

- tamisage humide <63 µm en utilisant l'eau prélevée sur site (Cf. annexe 3). Il faut impérativement éviter les risques de contamination engendrés par cette étape. A notre connaissance, les laboratoires prestataires ne pratiquent pas ce type de tamisage, une formation devra être mise en place si ce tamisage humide <63 µm est imposé aux laboratoires.

Remarque

Les pratiques de tamisage diffèrent selon les polluants analysés. Pour le sédiment destiné à l'analyse des contaminants organiques, la fraction <2 mm est généralement analysée et les résultats ainsi obtenus sont normalisés par le COT. Cette pratique est effectuée par la plupart des laboratoires et c'est aussi celle que nous préconisons.

Un consensus n'existe cependant pas sur l'analyse des métaux. Il est possible de travailler sur la fraction <2 mm ou celle <63 µm. Cette dernière option n'est pas à notre connaissance pratiquée par les laboratoires français travaillant sur les sédiments continentaux. Elle est en revanche utilisée par les pays Anglo-Saxons et ceux d'Europe du Nord.

Nous ne recommandons pas pour les laboratoires français l'application du tamisage humide <63 µm. C'est en effet une pratique délicate à mettre en place et une source importante de contamination. Il est cependant important de trouver un accord sur cette pratique au niveau européen si l'on souhaite comparer les données entre états membres.

En conclusion, nous recommandons pour des raisons pratiques de travailler sur la fraction <2mm pour tous les contaminants : c'est la pratique actuelle de la plupart des laboratoires et limite les risques de contamination.

3.3 Broyage et séchage

L'échantillon est séché suivant les pratiques du laboratoire, les normes analytiques en vigueur et les composés analysés : séchage à l'étuve à 40°C, lyophilisation,... (NF ISO 11464, 2006).

Le broyage de l'échantillon est ensuite réalisé. Cette étape doit être effectuée avec un outil non contaminant vis à vis des polluants analysés. Par exemple :

- Contaminants inorganiques : mortier en agate ou broyeur à billes avec bol et billes de broyage en agate.
- Contaminants organiques : mortier en agate ou broyeur à billes en agate ou à couteau avec lames en acier inoxydable.

3.4 Les mesures complémentaires

3.4.1 Caractérisation du sédiment

Les paramètres à mesurer selon l'Arrêté du 25 janvier 2010 sont :

- cours d'eau : granulométrie, COT, perte au feu, aluminium, fer et manganèse.
- plans d'eau : granulométrie, COT, perte au feu, aluminium, fer et manganèse, azote organique et phosphore total (P_{tot}).

De plus les orthophosphates (PO_4^{3-}), le P_{tot} et l'azote ammoniacal (NH_4^+) sont à analyser dans l'eau interstitielle. Les mesures sur l'eau interstitielle doivent être réalisées sur un échantillon prélevé dans un flacon rempli à ras-bord. Le surnageant, après décantation, est si possible filtré à l'aide d'un filtre seringue 0,45 µm en fibre de verre (préalablement lavé, selon le protocole habituel du laboratoire). Dans le cas où le surnageant n'est pas présent en quantité suffisante, une centrifugation doit être réalisée au préalable. Lors de cette étape, il faut s'assurer que l'échantillon ne soit pas oxydé en travaillant en boîte à gant (sous atmosphère inerte) ou, si cette option n'est pas possible, en s'assurant bien que les tubes de centrifugation soient remplis à ras-bord afin d'éviter toute oxydation due à l'air. Le filtrat doit être acidifié à l'aide d'acide sulfurique immédiatement après la filtration, afin d'éviter la formation de complexes entre le phosphore et le calcium ou les matières humiques, ou encore son adsorption sur d'éventuels précipités ferreux. Un pH compris entre 2 et 3 doit être atteint (Le Pimpec, *communication personnelle*).

L'analyse de la granulométrie est effectuée sur sédiment brut humide (avant tamisage). Les autres paramètres sont déterminés sur le sédiment tamisé <2 mm, broyé et séché.

Remarque

- Le COT et la perte au feu permettent d'obtenir la teneur en matière organique de l'échantillon. Ces 2 analyses ayant la même finalité, on peut s'interroger sur la pertinence de réaliser conjointement la mesure de la perte au feu et celle du COT.

Le COT permet d'obtenir un résultat plus précis que la perte au feu ; nous recommandons donc que seule la mesure de COT soit effectuée.

En revanche, s'il est nécessaire de comparer de nouvelles données avec d'autres antérieures, où seule la perte au feu était demandée, la mesure de perte au feu doit être réalisée.

- Dans les sédiments prélevés en cours d'eau et en plan d'eau, nous ne comprenons pas quelles sont les finalités des mesures des teneurs en fer et manganèse. De même, concernant l'eau interstitielle de sédiments prélevés en plan d'eau, nous ne pensons pas que la mesure du P_{tot} soit nécessaire, le phosphore étant majoritairement sous la forme PO_4^{3-} , paramètre également mesuré (Le Pimpec, *communication personnelle*).

3.4.2 Mesures à effectuer pour la normalisation des résultats

Les résultats doivent être rendus en poids sec. La mesure du poids sec à 105°C de chaque échantillon devra donc être effectuée.

Les mesures géochimiques à effectuer sur la fraction <2 mm des sédiments pour la normalisation des résultats (CMA, 2010 ; RNO, 2005 ; cf. annexe 4) sont :

- Micropolluants organiques : concentration en COT.
- Métaux traces : granulométrie (déterminer au minimum la fraction <63 µm), ou bien la concentration en aluminium (et/ou lithium si l'on souhaite effectuer une confirmation).

Remarque

Le plus souvent, les laboratoires d'analyses français minéralisent le sédiment avec de l'eau régale (HCl/HNO_3 3/1, ISO 11466, 1995).

Lors de l'analyse des métaux, lorsque la teneur en aluminium et/ou en lithium est utilisée en tant que paramètre de normalisation, il faut que celle-ci ait été mesurée sur du sédiment minéralisé de façon totale, après une minéralisation incluant l'utilisation d'acide fluorhydrique (Chiffolleau *et al*, 2003 ; NF ISO 14869-1, 2001 ; NF X31-147, 1996).

Afin d'éviter de répéter la minéralisation du sédiment 2 fois (1 première fois à l'eau régale suivant le protocole habituel des laboratoires prestataires pour l'analyse des métaux dans les sédiments et 1 seconde fois à l'aide de HF pour mesurer la teneur en aluminium et/ou lithium en tant que paramètre de normalisation), il pourrait être recommandé aux laboratoires de rendre les résultats de concentration pour tous les métaux sur le sédiment après minéralisation totale.

Cette pratique pourrait en revanche poser problème lors de la comparaison de ces nouvelles données (minéralisation totale avec HF) aux anciennes, obtenues sur du sédiment après minéralisation à l'eau régale. En effet un biais peut exister entre ces nouvelles données et celles des bases de données existantes, notamment pour certains métaux dits « réfractaires » tels que le chrome et le nickel qui sont associés à la matrice alumino-silicate des sédiments.

4- Conclusion

Ce document présente les recommandations pour l'échantillonnage des sédiments en milieu continental en vue de la réalisation des analyses chimiques dans le cadre de la DCE.

Les 4 visites que nous avons effectuées en août/septembre 2010 afin d'assister à des opérations d'échantillonnage montrent que les pratiques correspondent dans l'ensemble aux recommandations proposées dans ce guide. La seule différence notable réside dans la prévention de contamination.

En effet, nous recommandons de réaliser deux schémas d'échantillonnages séparés selon l'analyse à effectuer sur le sédiment prélevé, pour l'analyse des métaux d'une part et celles des contaminants organiques, d'autre part, même si la benne ou le carottier utilisés peuvent être les mêmes. Pour l'échantillonnage des sédiments dans le but d'analyser les métaux, nous préconisons d'utiliser uniquement des outils en plastique et d'éviter le contact entre l'échantillon et tout objet

métallique. A l'opposé, nous préconisons l'utilisation de matériaux en inox ou en verre lors de l'échantillonnage du sédiment dédié à l'analyse des contaminants organiques et d'éviter le contact entre le sédiment prélevé et tout objet en plastique. Ces pratiques, suivies dans les laboratoires de recherche et constituant une démarche internationalement acceptée, n'ont jamais été observées lors des 4 visites que nous avons effectuées lors d'échantillonnages de sédiments par des prestataires des Agences de l'Eau.

Cette pratique devra être suivie par les préleveurs afin de prévenir tout risque de contamination des échantillons collectés. Si le préleveur/laboratoire souhaite œuvrer d'une façon différente, il devra être tenu de prouver que son protocole « interne » n'engendre aucune contamination.

Nous n'avons cependant pas pu proposer de recommandations sur certains points du protocole, soit parce qu'un accord dans la communauté scientifique n'existe pas (fraction analysée), soit par manque de compétences techniques à ce sujet (normalisation des résultats) ou encore car nos recommandations vont à l'encontre de textes réglementaires (paramètres à mesurer pour la caractérisation du sédiment) :

- la fraction analysée : nous préconisons d'effectuer les analyses sur du sédiment tamisé à <2 mm (tamisage sec). Cette pratique est celle utilisée à notre connaissance par tous les laboratoires français travaillant sur les sédiments en milieu continental. Elle nécessite de normaliser ensuite les résultats obtenus. Cette pratique diffère de celle préconisée par le CMA (2010), qui recommande de tamiser à <63 µm (tamisage humide, à l'aide d'eau prélevée sur site). Cette pratique est généralement suivie dans les pays Anglo-Saxons et ceux d'Europe du Nord. Si ce tamisage humide <63 µm est imposé aux laboratoires, une formation devra être mise en place au niveau national car cette pratique peut engendrer des contaminations.
De plus, la comparaison des données obtenues selon les deux types de fractions analysées est impossible. Si une comparaison inter-Etats au niveau européen des concentrations en polluants retrouvés dans les sédiments est envisagée, une harmonisation sur cette pratique devrait être mise en place.
- les paramètres de normalisation : dans le cas où la pratique de tamisage sec à <2 mm est imposée aux laboratoires, il faut qu'un accord soit trouvé sur les paramètres utilisés pour normaliser les résultats rendus. Pour les contaminants organiques, un consensus existe sur l'utilisation de la teneur en COT. Un tel consensus n'existe cependant pas dans le cas des métaux. La granulométrie (détermination au minimum de la fraction <63 µm), la teneur en aluminium et/ou lithium peuvent être utilisés. Si la teneur en aluminium et/ou lithium est préconisée, celle-ci doit être mesurée sur du sédiment ayant subi une minéralisation totale, à l'aide de HF, alors que la plupart des laboratoires rendent les résultats en métaux sur des sédiments minéralisés à l'eau régale (ou acide nitrique). Cela oblige donc le laboratoire soit à sous-échantillonner le sédiment et à le minéraliser de deux façons différentes, soit à modifier ses pratiques et à minéraliser à l'aide de HF les échantillons de sédiments.
Le choix final doit aussi être dicté par des soucis comparabilité entre les nouvelles données engendrées et celles contenues actuellement dans les bases de données. Dans tous les cas, les méthodes de normalisation des teneurs en contaminants pour les métaux doivent être documentées et harmonisées pour les sédiments de cours d'eau et de plans d'eau.
- les paramètres à mesurer pour la caractérisation du sédiment selon l'Arrêté du 25 janvier 2010 : toutes les analyses indiquées dans ce texte ne nous semblent pas indispensables. En effet la perte au feu permet d'obtenir la même information que le COT, tout en étant moins précise. De même, nous ne voyons pas la pertinence de demander la teneur en fer et en manganèse dans le sédiment, ni la mesure du P_{tot} dans l'eau interstitielle (sédiment de cours d'eau uniquement) étant donné, selon notre expérience, que la teneur de PO_4^{3-} constitue la quasi totalité du P_{tot} dans ce type d'échantillons.
A moins que ces analyses aient une finalité de suivi historique et qu'elles soient nécessaires afin de poursuivre le suivi de l'évolution du sédiment dans le temps, nous ne recommandons par leur réalisation. En revanche, dans le cas où ces analyses auraient une finalité scientifique précise, il nous paraît important de présenter succinctement le but de celles-ci aux laboratoires, qui ne paraît pas évident à première vue.

Concernant la partie « terrain » de l'échantillonnage des sédiments, il pourrait éventuellement être intéressant de proposer des essais d'échantillonnage/analyse de sédiments dans le cadre du programme de travail d'Aquaref en 2012, afin de mettre en évidence des éventuelles contaminations croisées pouvant avoir lieu lors de l'échantillonnage des sédiments. En effet, ces données n'existent pas et il n'est donc pas possible actuellement de proposer une procédure simplifiée. Dans le cas où cette proposition est acceptée, il faudra construire un protocole détaillé. Après avoir choisi le site adéquat, il faudra par exemple prélever des sédiments suivant différents protocoles et analyser sur chaque sédiment prélevé des métaux (soit tous les métaux prioritaires de la DCE et de la circulaire du 7 mai 2007, soit seulement certains tels que Fe, Cr et Ni) et des contaminants organiques (soit les contaminants organiques hydrophobes de la DCE ou la circulaire du 7 mai 2007, soit cibler les plus problématiques dans cette expérience tels que les phtalates ou les alkylphénols).

Voici par exemple des propositions de protocoles d'échantillonnage des sédiments, qui devront bien entendu être plus détaillés si on décide de les appliquer :

- Echantillonnage avec benne Eckman, sous-échantillonnage du sédiment avec cuillère en inox, flacon en verre teinté.
- Echantillonnage avec benne Eckman, sous-échantillonnage du sédiment avec cuillère en plastique, flacon plastique.
- Echantillonnage avec écope en plastique, mélange dans un sceau en inox, flacon en verre teinté.

L'issue de ces tests pourra soit constituer une justification technique de la mise en œuvre de 2 protocoles séparés selon les polluants analysés à présenter aux préleveurs, soit démontrer qu'un seul protocole unique suffit pour échantillonner les sédiments.

REFERENCES

- Agence de l'eau Loire Bretagne. Le prélèvement d'échantillons en rivière. Techniques d'échantillonnage en vue d'analyses physico-chimiques. Guide technique. 2006, 130 p.
- Chiffolleau J.-F., Auger D., Boutier B., Rozuel E. et Truquet I. Dosage de certains métaux dans les sédiments et la matière en suspension par absorption atomique. Ed Ifremer, 2003, 45 p.
- Claissé D. Surveillance chimique : Guide de prélèvement d'échantillons marins pour l'analyse des contaminants chimiques. Ifremer éditions ; 2007, 23 p.
- CMA. Drafting group sediment and biota chemical monitoring. Ineris, ISS, JRC IES et IRSA. Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the water framework directive, version 7, juin 2010, 72 p.
- 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.
- Environnement Canada. Guide d'échantillonnage des sédiments du Saint-Laurent pour les projets de dragage et de génie maritime. Volume 2 : Manuel du praticien de terrain. Environnement Canada, Direction de la protection de l'environnement, Région du Québec, Section innovation technologique et secteurs industriels. 2002, 107 p.
- ISO 5667-12. Qualité de l'eau - Échantillonnage. Partie 12 : Guide général pour l'échantillonnage des sédiments, 1995, 37 p.
- ISO 11466. Qualité du sol - Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale. 1995, 14 p.
- Le Pimpec P. Guide pratique de l'agent préleveur chargé de la police des milieux aquatiques. Cemagref éditions, 2002, 159 p.
- MEDAD. Circulaire du 7 mai 2007 définissant les « normes de qualité environnementale provisoires (NQEp) » 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.
- MEDAD. Circulaire DCE 2006/16. Document de cadrage pour la constitution et la mise en œuvre du programme de surveillance (contrôle de surveillance, contrôles opérationnels, contrôles d'enquête et contrôles additionnels) pour les eaux douces de surface (cours d'eau, canaux et plans d'eau), 2006, 39 p.
- MEDD. Arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement. 2010, 16 p.
- NF EN ISO 5667-15. Qualité de l'eau - Échantillonnage - Lignes directrices pour la conservation et le traitement des échantillons de boues et de sédiments. 2009, 30 p.
- NF ISO 11464. Qualité du sol - Prétraitement des échantillons pour analyses physico-chimiques. 2006, 17 p.
- NF ISO 14869-1. Qualité du sol - Mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales - Partie 1 : Mise en solution par l'acide fluorhydrique et l'acide perchlorique. 2001, 11 p.
- NF X31-147. Qualité des sols - Sols, sédiments - Mise en solution totale par attaque acide. 1996, 14 p.
- OSPAR. Revised OSPAR Guidelines for the Management of Dredged Material. Convention for the protection of the marine environment of the north-east Atlantic. 2004, 25 p.
- RNO. Surveillance du Milieu Marin. Travaux du RNO. Edition 2005. Ifremer et Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, 2005, 52 p.
- Schiavone S., Coquery M. Analyse comparative et critique des documents guides ou normes pour le prélèvement des sédiments en milieu continental. Cemagref, 2009, 35 p.

Annexe 1 : Recommandations sur les matériaux des outils à utiliser lors de l'échantillonnage et du traitement des sédiments selon les analyses effectuées (métaux ou contaminants organiques).

Extrait du document de l'Ifremer : « Surveillance chimique : Guide de prélèvement d'échantillons marins pour l'analyse des contaminants organiques » (Claisse, 2007).

Type	Destination	Traitement
Piluliers en polystyrène cristal. Spatules de polyéthylène ou Téflon.	Métaux	Lavage au Teepol, rinçage. Immersion 3 jours dans HNO ₃ pour analyse à 10% (à 40°C ou 5 jours à froid). Rinçage à l'eau milli-Q. Mise en sacs polyéthylène, par petites quantités. Ranger les spatules individuellement en sac polyéthylène.
Autres piluliers en polystyrène cristal.	Granulométrie	Aucun traitement spécial. Les piluliers sont neufs et ne servent qu'une fois. Pour éviter les confusions sur le terrain, les bouchons de ces piluliers sont d'une couleur différente de ceux des métaux.
Piluliers en polystyrène cristal 40 mL.	% H ₂ O Densité	Tarage au 1/10 ^{ème} de milligramme. Ils doivent être tarés SANS les bouchons, étiquette collée. La tare doit être inscrite sur l'étiquette.
Bocaux en verre. Spatules inox. Feuilles d'aluminium.	Contaminants organiques Carbonates Carbone organique	Calcination au four à 450°C pendant 8 heures. Fermeture des bocaux avec une feuille d'aluminium calcinée. Travailler avec les gants en coton et sur une feuille d'aluminium calcinée. Stockage des bocaux enveloppés dans une grande feuille d'aluminium calcinée par petites quantités. Lavage en machine des couvercles des bocaux, rinçage, séchage. Emballage par petites quantités dans une grande feuille d'aluminium non calcinée. Emballer les spatules calcinées dans une feuille d'aluminium calcinée, individuellement.

Il peut être utile pour le laboratoire de vérifier l'absence de polluants dans le contenant mis en œuvre par un blanc de flaconnage (selon NF X06-021, 1991²).

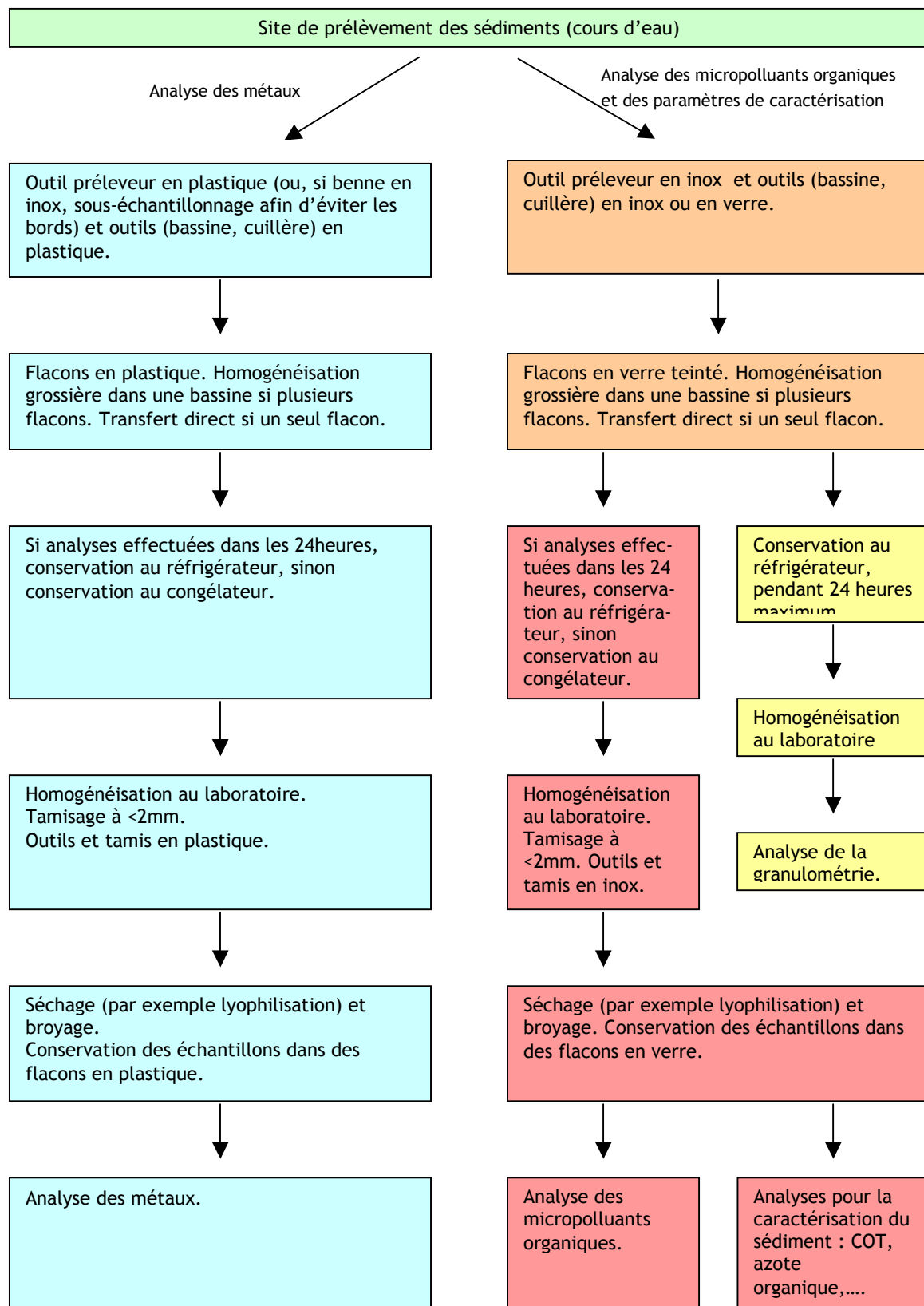
Extrait du document du Guide d'échantillonnage des sédiments du Saint-Laurent pour les projets de dragage et de génie maritime (Environnement Canada, 2002).

« Des sédiments prélevés pour une analyse de métaux ne doivent pas entrer en contact avec des matériaux métalliques. De la même façon, les sédiments prélevés à des fins d'analyses des substances organiques doivent être exempts de tout contact avec des matières plastiques. »

² NF X06-021. Application de la statistique - Principes du contrôle statistique de lots. 1991, 36 p.

Annexe 2 : Schéma de suivi de l'échantillonnage des sédiments sur un même site et destinés à différentes analyses au laboratoire

Cette annexe est donnée à titre d'exemple, dans le cas où le sédiment est prélevé dans un cours d'eau pour l'analyse des polluants organiques, des métaux et des paramètres de caractérisation du sédiment lors d'une unique sortie terrain.



Annexe 3 : Extrait du guide OSPAR (2004) sur le tamisage humide <63 µm des sédiments

L'eau de mer citée dans cet extrait pour tamiser le sédiment est à remplacer lors du tamisage humide par de l'eau du milieu où ont été prélevés ces sédiments.

« Impératifs applicables au tamisage

Pour isoler les fractions granulométriques fines (<63 µm or <20 µm), une méthode de tamisage à l'état humide s'impose. Cette méthode permet en effet de resuspendre les particules fines qui, à défaut, resteraient fixées sur les particules grossières de l'échantillon. On agitera les sédiments pendant le tamisage afin d'éviter de désagréger les agglomérats de fines ainsi que le colmatage de la toile du tamis. Les échantillons lyophilisés doivent être resuspendus par un traitement aux ultrasons. Pour le tamisage, on se servira d'eau de mer, provenant de préférence du lieu du prélèvement de l'échantillon, ceci réduisant le risque de modifications physico-chimiques dans l'échantillon, autrement dit les pertes par lessivage ou la contamination. De plus, l'eau de mer facilite la décantation des particules fines après le tamisage. Si l'on ne dispose pas d'eau provenant du lieu du prélèvement, on pourra se servir d'eau de mer venant d'un lieu non pollué, diluée à l'eau désionisée jusqu'à obtention de la salinité voulue. On maintiendra la quantité d'eau utilisée pour le tamisage à un minimum, et on la réutilisera pour tamiser les lots ultérieurs.

Pour minimiser ou empêcher la contamination, il est conseillé de tamiser de grandes quantités d'échantillons de sédiments. Aucune perte importante de contaminants ou de contamination significative n'a été décelée lorsque l'on a isolé au moins 25 g de la fraction fine (QUASH).

Méthodologie

Pour le tamisage, il existe des méthodes automatisées et des méthodes manuelles. On pourra se procurer auprès du Programme QUASH (QUASH 1999) une présentation de ces méthodes sur bande vidéo.

- Dans la méthode de tamisage automatique, on pompe de l'eau de mer sur un tamis fixé sur une table vibrante (Klamer et al., 1990). L'eau qui traverse le tamis aboutit à une centrifugeuse à flux traversier, qui retient les particules tamisées, l'effluent de la centrifugeuse étant renvoyé au tamis par une pompe péristaltique. De grandes quantités d'échantillon, pouvant atteindre 500 g, peuvent être tamisés ainsi sans difficulté.
- La deuxième méthode est un système manuel permettant de tamiser de petites portions de 20 à 60 g, à l'aide d'un tamis de 8 cm monté dans un béccher en verre placé dans un bain d'ultrasons (Ackermann et al., 1983). Les particules sont isolées de l'eau qui traverse le tamis par centrifugation discontinue. L'eau peut être réutilisée pour un lot ultérieur de sédiments. Dans le cas des échantillons sableux, lorsque l'on est amené à tamiser de grandes quantités de sédiments, l'enlèvement du matériau grossier par un prètamisage sur une maille, p.ex., de 200 µm, peut faciliter le processus de tamisage.

Les fractions fines isolées doivent être homogénéisées à fond, de préférence avec un broyeur à billes, car la centrifugation engendre des échantillons non homogènes en raison des différences de vitesse de décantation des diverses fractions granulométriques. »

Références :

Ackermann, F., Bergmann, H., and Schleichert, U. (1983) Monitoring of heavy metals in coastal and estuarine sediments - A question of grain-size: <20 µm versus <60 µm. Environmental Technology Letters, 4: 317-328.

Klamer, J. C., Hegeman, W. J. M. & Smedes, F. (1990): Comparison of grain size correction procedures for organic micropollutants and heavy metals in marine sediments. Hydrobiologia 208, 213-220.

QUASH (1999) Sediment Sieving Techniques, QUASH Project Office, FRS Marine Laboratory, PO Box 101, Victoria Road, Aberdeen, AB11 9DB, Scotland"

Annexe 4 : Extrait du document du RNO (2005) sur la normalisation des résultats par la teneur en aluminium pour le milieu marin

« Méthode d'interprétation des résultats

Les résultats bruts ne sont pas interprétables directement car les concentrations dépendent fortement de la granulométrie et des propriétés physico-chimiques du sédiment. Différentes méthodes sont employées pour s'affranchir de ces inconvénients.

Analyse d'une fraction granulométrique fine

En faisant porter l'analyse sur une fraction granulométrique plus fine (généralement $<63\mu\text{m}$), donc plus homogène et plus riche en contaminants, on obtient un reflet plus exact de la contamination. Mais cette procédure est lourde et peut générer une contamination de l'échantillon lors du tamisage à bord. Dans nos régions, où la fraction fine du sédiment est rarement négligeable, nous préférons appliquer les techniques dites de normalisation.

Techniques de normalisation

Elles mettent à profit les relations fortes existant entre la richesse en particules fines du sédiment et sa concentration en contaminants. Cette affinité est attribuée principalement à l'argile, car les feuillets dont elle est constituée contiennent des sites capables de fixer les métaux dissous dans l'eau. D'autres supports, présents à l'état de revêtement sur les particules, peuvent jouer ce rôle (oxyhydroxydes de fer et de manganèse, matière organique). Plus la granulométrie est fine plus la surface spécifique est grande, entraînant, pour une concentration en contaminant donnée dans l'eau, une concentration dans le sédiment plus forte. On peut utiliser comme variable indicatrice de la capacité d'adsorption du sédiment la proportion d'argiles, mais sa détermination est délicate. L'aluminium, présent en fortes proportions dans les argiles, est un bon indicateur de ces minéraux. Le lithium peut être également utilisé. L'approche normalisatrice peut être menée de différentes manières.

La **normalisation graphique** consiste à représenter les concentrations en contaminants en fonction du paramètre normalisateur choisi. Pour un ensemble de points présumés non contaminés, ayant une origine similaire, cette représentation donne un nuage d'allure linéaire permettant de tracer une droite de régression. Les points soumis à des apports peuvent être situés visuellement par rapport à cette droite car ce sont ceux qui s'en écartent le plus nettement par excès.

La **normalisation à une valeur donnée du paramètre normalisateur** consiste à transformer la concentration de chaque échantillon en ce qu'elle serait si le paramètre normalisateur (par exemple l'aluminium) avait une valeur particulière, identique pour tous les échantillons. Ainsi on peut utiliser les concentrations normalisées à 100% de particules fines, à 5% d'Al, à 50 $\mu\text{g/g}$ de Li, etc.. Si l'on considère plusieurs régions diversement contaminées, mais où les sédiments ont des compositions minéralogiques comparables, les droites représentatives de la contamination de chaque région ont des pentes d'autant plus fortes que les régions sont contaminées. Ces droites se coupent toutes en un point unique, proche de l'origine, appelé point pivot, qui représente la concentration en élément étudié qu'aurait le sédiment pour la valeur minimale du normalisateur, c'est à dire, puisque le normalisateur est supposé représenter la fraction fine, la concentration de l'élément dans la fraction grossière. Sur l'aire étudiée nous avons déterminé le pivot en analysant différents sables ne comportant pas de fines. Les résultats se sont révélés assez homogènes et cohérents avec ceux d'autres programmes de surveillance (tableau 1).

Tableau 1 : Valeurs des pivots utilisés pour le calcul des concentrations normalisées ($\mu\text{g/g}$).

Métal	Al	Pb	Zn	Cu	Cd	Cr	Hg	Ni
Pivot mesuré	10200	8,5	10	0,29	0,05	6,6	0,002	1,8

Nous avons utilisé ici la normalisation à 5% d'aluminium. On peut dès lors considérer que chaque point du graphe métal / Al, joint au pivot, définit une droite représentative de son état de contamination. L'intersection de cette droite avec la verticale d'abscisse 5% fournit la teneur normalisée à 5% d'aluminium du sédiment étudié. On dispose ainsi d'un moyen de comparer entre eux des sédiments de granulométrie différente. Cette méthode a évidemment ses limites. Tout d'abord, elle nécessite d'observer une bonne corrélation entre le contaminant étudié et le normalisateur choisi sur la zone non contaminée prise comme référence. Ensuite, pour les échantillons présentant une valeur faible en normalisateur et en contaminant, l'extrapolation à une valeur beaucoup plus élevée (5% d'aluminium) peut être entachée d'erreur, ce qui conduit à considérer cet échantillon avec circonspection. C'est notamment le cas dans cette étude des prélèvements réalisés dans la Vie. Ces réserves conduisent à considérer les "concentrations normalisées à 5% d'Al" comme des indices plus que comme des mesures. Elles permettent néanmoins d'établir une hiérarchie assez fine entre les points échantillonnés. »

Annexe 5 : Compte rendu des visites terrain lors de l'échantillonnage de sédiments par les prestataires des Agences de l'Eau

Tableau 1 : Pratiques observées sur le terrain par 4 préleveurs lors de visites effectuées en août-septembre 2010.

A et B : cours d'eau

C et D : plans d'eau

	Flaconnage	Nombre de personnes présentes sur site	Outil préleveur	Points de prélèvement	Homogénéisation	Epaisseur prélevée	Contamination	Transport	Observations
A	2 verres et 1 plastique (CARSO).	1	Ecope en plastique.	10 à 20 points sur 200 mètres environ. Pas de points au milieu du cours d'eau car sablonneux.	Passage dans un tamis 'maison' en métal puis homogénéisation à la main (sans gants) dans un sceau en métal après surverse du surnageant.	Les 1ers cm (1 ou 2 cm environ).	-- : Un seul matériel de prélèvement, pas de gants, remplissage des flacons à côté d'une route avec voitures circulant, échantillon en contact avec fumée de cigarette.	Dans des glaciers. Apportés directement ou envoi par transporteur 24 heures.	Seul à tamiser le sédiment sur site.
B	1 flacon en plastique.	2	Benne Eckman (inox).	1 ^{er} site : pas de prélèvement rive droite (affluent). Pas de sédiments trouvés rive gauche. Un banc de sédiment trouvé derrière un pilier de pont. 3 points échantillonnés. 2 ^{ème} site : 1 seul banc de sédiment trouvé, vers des végétaux (un peu loin du point de départ).	Mélange dans une bassine en métal avec spatule en métal avant de remplir le flacon.	Les 1ers cm, sous-échantillonnage dans la benne à la cuillère en inox.	++ : Rinçage des outils avec l'eau du milieu. -- : Un seul matériel de prélèvement (tout en inox), pas de gants, échantillon en contact avec fumée de cigarette.	Dans des glaciers. Apportés directement ou envoi par transporteur 24 heures.	Deux sites sans particules fines (Rhône, pas de virages, rives bétonnées).
C	1 flacon en plastique (CARSO).	2	Benne Eckman avec limiteur.	3 points à l'endroit le plus profond (bathymétrie réalisée avant) ou plus si besoin (remplissage du flacon).	Prélèvements directement transférés dans le flacon.	Limiteur de la benne fixé à 5 cm.	++ : Rinçage des outils avec l'eau du milieu. -- : Un seul matériel de prélèvement (tout en inox), pas de gants, échantillon en contact avec fumée de cigarette.	Transporteur 24 heures. Pastilles pour vérifier la température.	Prélèvement pour hydrobio observé. Les informations spécifiques à la physico-chimie - tel que le flaconnage - ont été transmises oralement.
D	1 flacon en plastique.	2	Benne Eckman (inox).	Point le plus profond (étude préliminaire). 3 points de prélèvement.	Mélange dans une bassine en métal avec spatule en métal avant de remplir le flacon.	Les 1ers cm, sous-échantillonnage dans la benne à la cuillère en inox.	++ : Rinçage des outils avec l'eau du milieu. -- : Un seul matériel de prélèvement (tout en inox), pas de gants, échantillon en contact avec fumée de cigarette.	Dans des glaciers. Apportés directement ou envoi par transporteur 24 heures.	Prélèvements d'eau (colonne d'eau) à l'aide d'une pompe, mélangée ensuite dans un jerrycan en plastique

Tableau 2 : Conformité ou non-conformité des pratiques observées sur le terrain avec les recommandations fournies dans ce guide

Pratiques observées en conformité avec les recommandations fournies	Pratiques observées non conformes avec les recommandations fournies
<ul style="list-style-type: none"> - Les préleveurs localisent précisément le site (coordonnées GPS) et rendent un rapport au donneur d'ordre sur les conditions, le site, le sédiment prélevé et tout commentaire jugé nécessaire à la traçabilité de l'échantillon. - Flacons à col larges utilisés. - Outil préleveur utilisé : une écope ou une cuillère lors d'échantillonnages à pied et une benne Eckman lors d'échantillonnages en bateau. - Les échantillonnages sont toujours effectués en période d'étiage. - 3 points d'échantillonnage au moins sont réalisés pour constituer un échantillon composite sur chaque site, lorsque cela est possible. - Plans d'eau : une bathymétrie est au préalable effectuée afin de localiser le point de plus grande profondeur. - Cours d'eau : lorsque cela est possible au moins un prélèvement rive droite et un prélèvement rive gauche sont effectués. Le milieu du chenal n'est que très rarement échantillonné car il ne permet pas de trouver des particules assez fines. - Sans prélever précisément une épaisseur donnée, tous les préleveurs se limitent à la couche superficielle. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sécurité : un prélèvement a été effectué par une seule personne physique alors que nous recommandons d'être au moins deux, pour des raisons de sécurité. - Contamination : aucune précaution n'est prise afin de limiter le contact entre l'échantillon prélevé et des fumées de moteur ou de cigarette. - Le flaconnage n'est pas toujours clairement étiqueté par le laboratoire (c'est-à-dire que le préleveur ne sait pas toujours à quelles analyses sont destinés les échantillons prélevés). - les flacons ne sont pas toujours dans le bon matériau : des flacons en plastique sont parfois utilisés pour prélever le sédiment destiné à l'analyse des contaminants organiques (en sus des métaux). - Une écope en plastique a été utilisée pour prélever des sédiments destinés à l'analyse des contaminants organiques (en sus des métaux). - Le sous-échantillonnage du sédiment dans la benne Eckman est effectué à l'aide d'une cuillère en inox, quelle que soit l'analyse effectuée sur le sédiment. - L'homogénéisation des différents points de sédiments prélevés est réalisée dans une bassine en inox quels que soient les polluants analysés. L'outil utilisé pour mélanger le sédiment est aussi en inox ou alors l'homogénéisation est réalisée à la main (sans gants). - Les flacons ne sont pas toujours remplis à ras-bord. Deux raisons à cela : soit le site ne contenait pas assez de sédiments fins, soit le laboratoire d'analyse a communiqué oralement au préleveur que seuls les 2/3 du pot étaient nécessaires.

