



HAL
open science

Essai collaboratif sur l'échantillonnage des sédiments de rivière : résultats et recommandations

E. Lionard, A. Dabrin, Marina Coquery, J.P. Ghestem, F. Botta, A. Larrose,
M. Masson

► To cite this version:

E. Lionard, A. Dabrin, Marina Coquery, J.P. Ghestem, F. Botta, et al.. Essai collaboratif sur l'échantillonnage des sédiments de rivière : résultats et recommandations. [Rapport de recherche] irstea. 2015, pp.141. hal-02604562

HAL Id: hal-02604562

<https://hal.inrae.fr/hal-02604562>

Submitted on 16 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.

Essai collaboratif sur l'échantillonnage des sédiments de rivière : résultats et recommandations

Améliorer les opérations d'échantillonnage

E. Lionard, A. Dabrin et M. Coquery (Irstea)

Avec la collaboration de :
Jean-Philippe Ghestem (BRGM), Fabrizio Botta (INERIS),
Aurélie Larrose et Matthieu Masson (Irstea)

Décembre 2015

Programme scientifique et technique
Année 2015

Document final

En partenariat avec



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2015, Action C, « Améliorer les opérations d'échantillonnage », dans le cadre du partenariat Onema-Irstea 2013-2015, au titre de l'action 74, « Améliorer les opérations d'échantillonnage ».

Auteur (s) :

Eva Lionard, Aymeric Dabrin, Aurélie Larrose, Matthieu Masson et Marina Coquery
Irstea
eva.lionard@irstea.fr ; marina.coquery@irstea.fr

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

Fabrizio Botta
INERIS
fabrizio.botta@ineris.fr

Les correspondants

Onema : Isabelle Barthe Franquin, Onema-DCIE, isabelle.barthe-franquin@onema.fr

Etablissement : Marina Coquery, Irstea, marina.coquery@irstea.fr

Référence du document : Lionard E., Dabrin A., Coquery M., Ghestem J-P., Botta F., Larrose A., Masson M. - Essai collaboratif sur l'échantillonnage des sédiments de rivière - Rapport AQUAREF 2015 - 142 p.

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

1. CONTEXTE ET OBJECTIFS	15
2. PRÉPARATION DE L'ESSAI COLLABORATIF	16
2.1 Objectifs et cahier des charges.....	16
2.2 Critères de choix des stations.....	16
2.3 Présentation de l'essai et déclaration d'intention.....	20
2.4 Confirmation de participation et fiche d'information.....	20
2.5 Les participants.....	20
2.6 Enquête préliminaire.....	21
2.7 Choix des substances et paramètres	22
2.7.1 Le tamisage	22
3. MÉTHODOLOGIE ET DÉROULEMENT DE L'ESSAI	23
3.1 Flaconnage, conditionnement et transport	23
3.2 Pré-traitement des échantillons.....	23
3.3 Analyses.....	23
3.4 Journée type	24
3.5 Conditions météorologiques.....	25
3.6 Exploitation de l'essai	25
3.7 Journée de restitution	25
4. OBSERVATION DES PRATIQUES	25
4.1 Protection	26
4.2 Conditionnement du système de prélèvement avant réalisation des opérations de prélèvement.....	26
4.3 Station « impact » : bras mort.....	26
4.4 Entre les prélèvements	28
4.5 Station « pratiques » : Cours d'eau	28
4.6 Conditionnement des échantillons	30
4.7 Commentaires généraux	30
4.8 Synthèse	30
5. EXPLOITATION QUANTITATIVE.....	31
5.1 Objectifs	31
5.2 Exploitation des données issues de la station « impact » de l'Azergues à Chazay d'Azergues.....	31
5.2.1 Données disponibles et méthodologie	31
5.2.2 Caractérisation des échantillons	31
5.2.3 Représentation graphique	32
5.2.4 Exploitation statistique	33
5.2.5 Métaux	34
5.2.6 Organoétains	38
5.2.7 Alkylphénols.....	40
5.2.8 PCB indicateurs	42
5.2.9 Phtalates	44
5.2.10 HAP.....	46
5.2.11 Synthèse	51

5.3	Exploitation des données issues de la station « pratiques » de l’Azergues à Marcilly d’Azergues	52
5.3.1	Données disponibles et méthodologie	52
5.3.2	Caractérisation des échantillons	53
5.3.3	Représentation graphique	57
5.3.4	Métaux	58
5.3.5	PCB indicateurs	59
5.4	Normalisation	60
5.4.1	Normalisation par la granulométrie	61
5.4.2	Normalisation chimique	61
5.5	Synthèse	64
6.	CONCLUSIONS, PERSPECTIVES ET RECOMMANDATIONS.....	64
6.1	Conclusions et perspectives	64
6.2	Recommandations	65
7.	BIBLIOGRAPHIE	66

Liste des annexes :

Annexe 1 :	Note de présentation de l’essai.....	68
Annexe 2 :	Lettre à destination de Mr. le Maire de Marcilly d’Azergues	74
Annexe 3 :	Déclaration d’intention	75
Annexe 4 :	Fiche d’information à destination des participants	76
Annexe 5 :	Questionnaire préliminaire à l’essai.....	84
Annexe 6 :	Compte rendu de la journée de restitution	86
Annexe 7 :	Grille d’observation à utiliser lors de l’essai collaboratif	88
Annexe 8 :	Concentrations mesurées et analyse robuste de la variance pour les échantillons de la station « impact » de l’Azergues à Chazay d’Azergues.....	92
Annexe 8 :	Concentrations mesurées pour les échantillons de la station « pratiques » de l’Azergues à Marcilly d’Azergues	141

Liste des figures :

Figure 1 : Station « pratiques » de l’Azergues à Marcilly d’Azergues	17
Figure 2 : Vue du ciel de la station de l’Azergues à Chazay d’Azergues avec le sens de l’écoulement du cours d’eau renseigné (en bleu) ; le bras mort est indiqué par un cercle vert.....	18
Figure 3 : Station « impact » de l’Azergues à Chazay d’Azergues	18
Figure 4 : Distribution granulométrique des échantillons de sédiment de l’étude préliminaire (n=12) (une couleur de point par échantillon, trait vertical rouge = 63 µm).....	19
Figure 5 : Concentrations en métaux (µg/g) et polluants organiques (µg/kg) dans les échantillons de l’étude préliminaire (n=12) (trait rouge horizontal = limite de quantification)	19
Figure 6 : Echantillons de sédiment contenant beaucoup d’eau (surnageant)	27
Figure 7 : Matériels d’échantillonnage "fait-maison" (de gauche à droite) : pelle inox triangulaire, pelle râteau avec manche gradué, drague type Cemagref	28
Figure 8 : Refus sur tamis d'un échantillon grossier (à gauche) vis à vis d'un échantillon plus vaseux (à droite), noter la différence de quantité de refus de tamis	29
Figure 9 : Distributions volumiques du diamètre des particules dans les échantillons de la station « impact » pour chaque équipe de préleveurs (trait vertical rose pointillé représentant les 63 µm)	32
Figure 10 : Représentation graphique type des résultats de l’essai pour une substance	33
Figure 11 : Représentation schématique de variances identifiées dans l’exploitation quantitative de l’essai	34
Figure 12 : Résultats obtenus par les participants pour le zinc.	35
Figure 13 : Parts de variabilité pour le zinc	36
Figure 14 : Parts de variabilité pour les métaux	37
Figure 15 : Résultats obtenus par les participants pour le monobutylétain	38
Figure 16 : Parts de variabilité pour le monobutylétain	39
Figure 17 : Parts de variabilité pour les OTC	39
Figure 18 : Résultats obtenus par les participants pour la somme de nonylphénols	41
Figure 19 : Parts de variabilité pour la somme de nonylphénols.....	41
Figure 20 : Résultats obtenus par les participants pour le PCB 153	42
Figure 21 : Parts de variabilité pour le PCB 153.....	43
Figure 22 : Parts de variabilité pour les PCBi	43
Figure 23 : Résultats obtenus par les participants pour le DEHP.....	45
Figure 24 : Parts de variabilité pour le DEHP	45
Figure 25 : Résultats obtenus par les participants pour le naphthalène.....	47
Figure 26 : Parts de variabilité pour le naphthalène	47
Figure 27 : Parts de variabilité pour les HAP légers	48
Figure 28 : Résultats obtenus par les participants pour le fluoranthène	49
Figure 29 : Parts de variabilité pour le fluoranthène	49
Figure 30 : Parts de variabilité pour les HAP lourds	50
Figure 31 : Distributions volumiques du diamètre des particules des échantillons des préleveurs P1, P2, P3, P6 et P7. (Les traits verticaux gris représentent les limites 2µm -argiles et 200 µm-sables fins alors que le trait rose représente la limite 63 µm-limons.)	53
Figure 32 : Distributions volumiques du diamètre des particules des échantillons des préleveurs P1, P2, P3, P4, P6 et P7.	54
Figure 33 : Distributions volumiques du diamètre des particules des échantillons de la station « pratiques »	54
Figure 34 : Distributions volumiques du diamètre des particules des échantillons de la station « pratiques » de l’équipe de préleveur P8.....	55

Figure 35 : Distributions volumiques du diamètre des particules des échantillons de la station « pratiques » de l'équipe de préleveur P9	55
Figure 36 : Relation entre granulométrie (exprimée en d90) et CO pour les prélèvements de la station « pratiques »	56
Figure 37 : Relation entre granulométrie (exprimée en d90) et CO pour les prélèvements de la station « pratiques » (excepté P4)	57
Figure 38 : Représentation graphique type des résultats de l'essai pour une substance	57
Figure 39 : Résultats obtenus par les participants pour le zinc	58
Figure 40 : Résultats obtenus par les participants pour le PCB 153	59
Figure 41 : Corrélations entre les concentrations en zinc et la granulométrie	61
Figure 42 : Corrélations entre les concentrations en zinc et en aluminium	62
Figure 43 : Comparaison des dispersions des résultats normalisés ou non pour le zinc	62
Figure 44 : Corrélations entre les concentrations en PCB 153 et la teneur en carbone organique	63
Figure 45 : Comparaison des dispersions des résultats normalisés ou non pour le PCB 153	64

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Organismes de prélèvement	20
Tableau 2 : Analyses réalisées sur les échantillons de l'essai d'intercomparaison (laboratoires et méthodes associés).....	24
Tableau 3 : Distributions volumiques du diamètre des particules dans les échantillons de la station « impact »	32
Tableau 4 : Répartition des variabilités et comparaison avec les incertitudes d'essais interlaboratoires pour les métaux	37
Tableau 5 : Répartition des variabilités et comparaison avec les incertitudes d'essais interlaboratoires pour les OTC	40
Tableau 6 : Evolution des variabilités avec et sans prise en compte des valeurs aberrantes	44
Tableau 7 : Répartition des variabilités et comparaison avec les incertitudes d'essais interlaboratoires pour les PCBi	44
Tableau 8 : Evolution des variabilités avec et sans prise en compte des valeurs aberrantes	46
Tableau 9 : Répartition des variabilités et comparaison avec les incertitudes d'essais interlaboratoires pour les HAP légers.....	48
Tableau 10 : Répartition des variabilités et comparaison avec les incertitudes d'essais interlaboratoires pour les HAP lourds	51
Tableau 11 : Synthèse des répartitions des variabilités pour les familles de substances suivies lors de l'essai.....	51
Tableau 12 : Comparaison des variabilités totales entre les deux stations pour les métaux.....	59
Tableau 13 : Comparaison des variabilités totales entre les deux stations pour les PCB indicateurs ..	60

Remerciements :

La réalisation de ce travail a bénéficié de la précieuse collaboration de plusieurs personnes, que nous remercions :

- Olivier Fontaine et Hélène Giot de l'Agence de l'eau Rhône, Méditerranée, Corse, Jacky Durocher de l'Agence de l'eau Loire Bretagne, Dorothée Bolzan, Cédric Halkett, Frédérique Hottin de l'Agence de l'eau Artois-Picardie pour leur collaboration à l'observation des pratiques des préleveurs durant l'essai ;
- Chloé Le-Bescond et Josselin Panay d'Irstea Lyon pour la préparation des échantillons ;
- Lysiane Dherret, Ghislaine Grisot d'Irstea Lyon pour l'analyse des métaux et du mercure ;
- Arnaud Papin de l'INERIS pour les analyses d'organoétains ;
- Bénédicte Lepot de l'INERIS pour sa participation à l'organisation de l'essai ;
- Bernard Motte d'Irstea Lyon pour l'expertise en prélèvements et le soutien technique de la conception à la réalisation de l'essai.

Les organisateurs tiennent également à remercier l'UDAF (Union nationale des associations familiales) du Rhône pour l'autorisation d'accès au site de l'Azergues à Marcilly d'Azergues.

Nous tenons également à remercier tous les participants pour leur professionnalisme dans la préparation et la réalisation de l'essai ainsi que pour leur volonté de collaboration et d'échange.

Table des abréviations :

AE	: Agence de l'eau
AE LB	: Agence de l'eau Loire-Bretagne
AE RMC	: Agence de l'eau Rhône, Méditerranée, Corse
B(a)A	: Benzo(a)anthracène
B(a)P	: Benzo(a)pyrène
B(b)F	: Benzo(b)fluoranthène
B(g,h,i)P	: Benzo(g,hi)pérylène
B(k)F	: Benzo(k)fluoranthène
CO	: Carbone organique
CO ₂	: Dioxyde de carbone
COP	: Carbone organique particulaire
COT	: Carbone organique total
CV	: Coefficient de variation
d ₉₀	: diamètre tel que 90 % de la population est constitué de particules de taille inférieure (en volume)
DB(a,h)A	: Dibenzo(a,h)anthracène
DBT	: Dibutylétain
DCE	: Directive cadre sur l'eau
DDD	: Dichlorodiphényldichloroéthane
DDE	: Dichlorodiphényldichloroéthylène
DDT	: Dichlorodiphényltrichloroéthane
DEHP	: Diéthylhexylphtalate
DOT	: Dioctylétain
FQ	: Fréquence de quantification
GC-ECD	: Chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons
GC-MS	: Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse
GC-ICP-MS	: Chromatographie gazeuse plasma à couplage inductif associé à un spectromètre de masse
HAP	: Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HCB	: Hexachlorobenzène
HCBD	: Hexachlorobutadiène
I(c,d)P	: Indéno(1,2,3-c,d)pyrène
ICP-MS	: Couplage plasma induit par haute fréquence - spectrométrie de masse
LC-UV	: Chromatographie liquide couplée à un détecteur ultra-violet
LQ	: Limite de quantification
MBT	: Monobutylétain
MES	: Matières en suspension
MOT	: Mono-octylétain

MS	: Matière sèche
NQE	: Norme de qualité environnementale
NP1OE	: Nonylphénol monoéthoxylate
NP2OE	: Nonylphénol diéthoxylate
OP1OE	: Octylphénol monoéthoxylate
OP2OE	: Octylphénol diéthoxylate
OTC	: Organoétains
PBDE	: Polybromodiphényles éthers
PCB	: Polychlorobiphényles
PCB-DL	: Polychlorobiphényles de type dioxines
PCBi	: Polychlorobiphényles indicateurs
PEC	: « Probable effect concentration » (valeur d'effets toxiques fortement probables)
PeCB	: Pentachlorobenzène
PEBD	: Polyéthylène basse densité
PEHD	: Polyéthylène haute densité
PFE	: « Pressurized fluid extraction » (extraction par liquide sous pression)
pH	: Potentiel hydrogène
PTFE	: Polytétrafluoroéthylène
PTV	: Vaporisateur à température programmable
QS	: « Quality Standard » (norme de qualité)
rANOVA	: Analyse robuste de la variance
RCS	: Réseau de contrôle de surveillance
RCO	: Réseau de contrôle opérationnel
SPE	: « Solid phase extraction » (extraction sur phase solide)
TBT	: Tributylétain
TCyT	: Tricyclohexylétain
TEC	: « Threshold effect concentration » (concentration en dessous de laquelle on ne s'attend pas à observer des effets)
TPhT	: Triphénylétain
TTBT	: Tétrabutylétain
UDAF	: Union nationale des associations familiales
VG	: Valeur guide

RESUMÉ

La directive cadre sur l'eau (DCE ; 2000/60/CE) et la directive fille (2013/39/UE) imposent que la surveillance des sédiments soit régulièrement effectuée afin d'établir l'état chimique et écologique des masses d'eau. Ceci comprend la surveillance de plusieurs contaminants organiques et inorganiques sur le long terme. La qualité des données de surveillance est un enjeu majeur pour assurer un processus de décision fiable afin d'atteindre le bon état chimique et écologique. L'acquisition de données environnementales comprend les étapes d'échantillonnage, de prétraitement des échantillons et d'analyse. Ces étapes importantes de la chaîne analytique influencent fortement la qualité des résultats ; elles doivent donc être maîtrisées pour obtenir des échantillons représentatifs et comparables. Or, de nos jours, les opérations d'échantillonnage sont peu harmonisées et leur impact sur la variabilité du résultat final est encore méconnu.

Les essais d'intercomparaison permettent aux laboratoires d'analyse et bureaux d'études d'évaluer leurs performances et d'améliorer leurs méthodes. Ils permettent également d'estimer, pour un groupe de laboratoires, la variabilité des résultats d'analyse d'un même échantillon. Mais, ce type d'essai est rare notamment pour les activités d'échantillonnage de sédiments. AQUAREF réalise depuis 2007 des essais d'intercomparaison (ou « essais collaboratifs ») sur l'échantillonnage afin d'améliorer la connaissance des pratiques, de l'influence du prélèvement sur la qualité des résultats de mesure et d'en déduire des préconisations concernant l'harmonisation et l'amélioration des conditions d'échantillonnage.

En 2014, AQUAREF a réalisé un essai collaboratif sur l'échantillonnage des sédiments de rivières qui a deux principaux objectifs :

- 1- Observer, comparer et évaluer les pratiques d'échantillonnage (qualitatif).
- 2- Evaluer l'impact des opérations d'échantillonnage sur la variabilité des résultats des analyses physico-chimiques (quantitatif).

Une étude préliminaire, menée en 2013, a mis en avant la nécessité de sélectionner deux stations différentes afin de répondre aux objectifs. En effet, pour remplir le premier objectif et évaluer la variabilité globale de l'échantillonnage, nous avons besoin d'une station représentative des prélèvements qui peuvent être effectués dans le cadre de la DCE (station « pratiques ») alors que pour remplir le second objectif, une station présentant des dépôts de sédiment homogènes (pour s'affranchir de l'hétérogénéité de la matrice) est nécessaire (station « impact »).

L'essai a été réalisé du 25 au 29 août 2014. Neuf équipes de 2 préleveurs de 7 organismes de prélèvement ont participé à l'essai. Les organismes de prélèvement sont soit des laboratoires, soit des bureaux d'études. Ils ont été sélectionnés par les agences de l'eau qui sont responsables de la surveillance DCE. Chaque équipe de préleveurs devait effectuer un prélèvement à la station « pratiques » de la même manière que sont effectués les prélèvements DCE et un prélèvement en double à la station « impact ». Au total, 34 échantillons individuels ont été collectés durant l'essai.

En amont de l'essai, une enquête sur les pratiques des organismes de prélèvement participants a été réalisée. Cette enquête comprend des questions sur les pratiques d'échantillonnage, sur le matériel d'échantillonnage et sur le système d'assurance qualité. Puis, durant l'essai, quelques observateurs ont rempli une grille d'observation qui nous a permis de dresser un état des lieux actuel des pratiques de prélèvement. Le traitement des réponses à l'enquête et des grilles d'évaluation a permis de remplir le premier objectif de l'essai.

Pour évaluer l'impact des opérations d'échantillonnage, la méthodologie envisagée permet de dissocier les parts de variabilité liées à l'analyse, à l'échantillonnage et à un effet « préleveur ». En plus de la granulométrie et du carbone organique, 83 substances (métaux, PCB, PBDE, phtalates, alkylphénols, HAP, pesticides organochlorés, organoétains), ont été recherchées dans les échantillons. Afin de réduire la variabilité analytique, chaque substance et paramètre a été analysé par un laboratoire unique. Les parts de variabilité et la présence de valeurs aberrantes ont été

estimées à l'aide de tests statistiques (analyse robuste de la variance rANOVA, tests de Cochran et Grubbs). Les résultats analytiques sur les échantillons prélevés à la station « pratiques » (dépôts hétérogènes) ont été utilisés pour estimer la variabilité totale des données de surveillance. Cette étude a montré que les différences de nature des sédiments prélevés peuvent multiplier la variabilité totale d'un facteur 2.

Les résultats de cet essai d'intercomparaison ont mis en avant, d'une part, l'importance de la maîtrise du nettoyage et du rinçage de tous les outils de prélèvement, et d'autre part, la variabilité apportée par une épaisseur de sédiment prélevée non harmonisée. Par exemple, l'utilisation de plastiques ou encore de détergents sont suspectées d'apporter des contaminations en phtalates.

Les conclusions de cet essai collaboratif ont été présentées et discutées avec les participants à l'occasion d'une journée de restitution. L'ensemble de ces conclusions permettront une mise à jour des guides techniques AQUAREF sur l'échantillonnage et l'analyse des sédiments continentaux.

Mots clés (thématique et géographique) :

Essai d'intercomparaison, échantillonnage, sédiment, Directive cadre sur l'eau, contaminants

ABSTRACT

The Water Framework Directive (WFD, 2000/60/CE) and the daughter directive (2013/39/UE) impose sediment monitoring in order to establish water bodies chemical and ecological status. This includes the monitoring of several organic and inorganic substances in the long term. Quality of the monitoring data is a major issue to ensure a reliable decision-making process in order to reach good chemical and ecological water status in the future. Environmental data acquisition includes sampling, sample pre-processing and analysis steps. These important steps of the analytical chain strongly influence the quality of the final results; so they should be controlled to obtain representative samples. Nowadays, sampling operations are still not fully harmonized for continental sediment and their impact on the variability of the final result remains largely unknown.

In fact, intercomparison trials are used by routine laboratories to evaluate their performances and improve their methods. They also permit to estimate, for a group of laboratories, the expected variability of results for the analysis of a same sample. But such trials are rare for sampling activities especially for continental stream sediments. Since 2007, AQUAREF (the French National Reference Laboratory in support of aquatic environment monitoring) has been undertaking several intercomparison (or collaborative) trials on continental water and sediment sampling in order to improve our knowledge on current practices and on the influence of sampling on the overall monitoring data quality. Also, these trials enable to propose specific recommendations dealing with the improvement and the harmonization of sampling conditions.

In 2014, AQUAREF carried out a collaborative trial on the sampling of stream sediments with two main objectives:

- 1) To observe, compare and evaluate sampling practices of routine operators.
- 2) To evaluate the impact of sampling operation on the variability of results for chemical substances.

A preliminary study, conducted in 2013, highlighted the need to select two different stations in order to fulfill the trial objectives. Indeed, to meet the first objective, and evaluate the global sampling variability, it was necessary to select one station representative of the routine sampling performed within the monitoring control network of the WFD while, for the second objective, in order to avoid any excessive matrix heterogeneity, another station presenting homogeneous sediment was required.

The trial was realized from the 25th to the 29th of August 2014. Nine teams of 2 sampling operators from 7 sampling organisms took part in the trial. Sampling organisms are laboratories or technical consultants. They were selected by the French Water Agencies which are responsible for WFD monitoring. Each sampling team had to collect a sample in the same way as they usually do within the WFD monitoring control network; they also had to collect one sample in duplicate at the other station. In total, 34 individual samples were collected during the trial.

Prior to the trial, a survey on participant practices was realized. This survey included questions on sampling practices, sampling material and quality assurance system. Then, during the trial, several observers followed all the trial steps and completed a preset questionnaire, which enabled to establish a picture of actual sampling practices. The data treatment of the survey and the questionnaire permitted to fulfill the first objective of the collaborative trial.

Then, to evaluate the impact of sampling operations, the foreseen methodology allowed us to dissociate the relative contribution of variability related to analysis, to sampling or to a "sampling operator effect". Besides granulometry and total organic carbon, 83 substances (metals, PCB, PBDE, phthalates, alkylphenols, PAH, organochloride pesticides and organotins) were analyzed in the collected samples. In order to reduce the analytical variability, each parameter was analyzed by

only one laboratory. The variabilities and the presence of aberrant values were estimated using statistical tests (i.e., robust analysis of variance RANOVA, Cochran and Grubbs tests). The analytical results of the samplings realized on the station with heterogeneous deposit were used to estimate the total variability of monitoring data. This study has shown that the differences in the nature of the collected sediment could increase the total variability by a factor of about 2.

These intercomparison trial results have highlighted, on the one hand, the importance of cleaning all sampling tools, the impact of sampling tool materials and, on the other hand, the variability contributed by a non-harmonized sampling protocol. For example, the use of plastic sampling tools or cleaning with detergent has been suspected to bring contamination by phthalates.

The conclusions of this collaborative trial were presented and discussed with the participants. The outcome of this work will enable updating AQUAREF technical guidance on sampling and analysis of continental sediment for the WFD.

Key words (thematic and geographical area) :

Intercomparison trial, sampling, sediment, Water Framework Directive, contaminants

1. CONTEXTE ET OBJECTIFS

La directive cadre sur l'eau (DCE ; EC, 2000), les directives « filles » du 16 décembre 2008 (EC, 2008) et du 12 août 2013 (EC, 2013), 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. Ces réglementations stipulent que la surveillance des sédiments doit être régulièrement effectuée pour les substances organiques hydrophobes et les métaux de la DCE afin d'une part, d'établir l'état des masses d'eau et, d'autre part, de suivre sur le long terme les concentrations de ces substances.

Les travaux menés dans le cadre de cette action visent, de façon générale, à améliorer les données de surveillance des polluants (métaux et substances organiques hydrophobes) dans les sédiments en milieu continental.

Dans ce contexte, la qualité et la maîtrise des données de surveillance ont une importance capitale, non seulement pour comparer des résultats à des valeurs seuils, mais également pour identifier avec un degré de confiance suffisant les tendances d'évolution, à la hausse ou à la baisse, des concentrations en polluants. Les notions de comparabilité des données et d'estimation des incertitudes de mesure sont maintenant assez largement abordées par les laboratoires pour les méthodes analytiques à travers, notamment, la participation aux campagnes d'essais d'aptitude de type Aglaé ou Bipéa. En revanche, la prise en compte de ces notions en routine dans les opérations de prélèvement des échantillons sur le terrain sont pour l'instant très rares.

Afin de mieux connaître les pratiques actuelles de prélèvement de sédiments en milieu continental, nous avons commencé ce travail par une étude approfondie des documents existants sur la prescription des méthodes d'échantillonnage des sédiments, y compris les cahiers des charges des agences de l'eau (Schiavone et al., 2009). Nous avons ainsi clairement mis en évidence les points communs mais aussi les divergences des recommandations portant sur les techniques d'échantillonnage des sédiments. Dans un deuxième temps, dans le but de statuer sur certaines de ces divergences, des visites sur le terrain ont été organisées pour observer des campagnes d'échantillonnage réalisées par plusieurs prestataires de l'agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse (AE RMC). Ces travaux ont permis de rédiger une première version du « Guide d'échantillonnage et de pré-traitement des sédiments en milieu continental pour les analyses physico-chimiques de la DCE » (Schiavone et Coquery, 2011). Il subsiste néanmoins certaines questions en suspens sur la méthodologie d'échantillonnage des sédiments des cours d'eau. Ainsi, il apparaît nécessaire de progresser sur la connaissance des pratiques de prélèvement des sédiments en vue des analyses chimiques.

Quatre essais nationaux sur l'échantillonnage ont déjà été organisés par AQUAREF : le premier, en 2007, concernait les opérations de prélèvement en cours d'eau (Blanquet *et al.*, 2007) ; le deuxième, en 2009, les opérations de prélèvement en eau souterraine (Ghestem *et al.*, 2009) ; le troisième, en 2010, les opérations de prélèvement en plan d'eau (Botta *et al.*, 2010) ; et le quatrième, en 2012 les opérations de prélèvement en rejets canalisés (Lepot *et al.*, 2012). Dans le cadre du programme AQUAREF 2013-2015, Irstea, l'Ineris et le BRGM œuvrent sur une action commune qui porte sur l'organisation d'un essai collaboratif sur l'échantillonnage des sédiments de rivière en 2014. Pour l'élaboration du cahier des charges de l'essai sur le prélèvement des sédiments, de nombreux échanges avec les Agences de l'eau (AE) ont eu lieu (réunions, conversations téléphoniques et échanges de courriels). Le cahier des charges définitif a été rédigé suite à une étude préliminaire permettant de sélectionner deux stations répondant aux objectifs de l'essai.

Ce rapport final décrit dans un premier temps les éléments de préparation de l'essai collaboratifs avant d'aborder la méthodologie et le déroulement de l'essai. Dans un deuxième temps, les résultats qualitatifs puis quantitatifs de l'essai sont présentés avant d'en tirer des conclusions et recommandations.

2. PRÉPARATION DE L'ESSAI COLLABORATIF

2.1 OBJECTIFS ET CAHIER DES CHARGES

Nous avons organisé une réunion le 14 février 2013 afin de présenter les objectifs et le cahier des charges provisoire de l'essai collaboratif aux représentants des 6 AE.

Les objectifs spécifiques de cet essai collaboratif, validés lors de cette réunion, sont les suivants:

1. Observation, comparaison et évaluation des pratiques d'échantillonnage

Cet essai a pour objectif de faire un état des lieux des pratiques d'échantillonnage des sédiments en rivière. L'exploitation des observations de ces pratiques (et des données quantitatives de l'essai lui-même) vise à mettre en relief les pratiques actuelles de prélèvement et, si besoin, de renforcer à l'avenir les consignes à donner aux préleveurs et/ou dans les guides techniques. Une enquête réalisée auprès des organismes de prélèvement, en amont de l'essai, doit permettre de compléter les informations recueillies pendant l'essai lui-même.

Dans la suite du rapport, il sera cité comme l'objectif « pratiques ».

2. Impact des opérations d'échantillonnage sur la variabilité des résultats

Cet essai a également pour objectif d'estimer l'impact des opérations d'échantillonnage sur la variabilité des résultats de concentrations de quelques polluants. Les facteurs pris en compte dans les « opérations d'échantillonnage » vont de la technique de prélèvement jusqu'au conditionnement de l'échantillon. Les effets liés au transport, au pré-traitement, à la conservation et à l'analyse sont minimisés (opérateur unique), afin de mieux caractériser les effets « terrain ».

Dans la suite du rapport, il sera cité comme l'objectif « impact ».

Les informations sur l'organisation de l'essai, retranscrites dans une note d'avancement (Lionard et Coquery, 2012a), ont été présentées lors de cette réunion. À la suite de la réunion, les AE non représentées ont été consultées par mail. Les discussions menées ont permis de mieux cibler les objectifs et les contraintes de cet essai. Il a également été conclu que la plus forte contrainte était de trouver une station permettant de répondre aux deux objectifs de l'essai.

2.2 CRITÈRES DE CHOIX DES STATIONS

Les sédiments d'une seule station ne pourraient pas remplir les besoins très différents des deux objectifs. En effet, pour évaluer les pratiques d'échantillonnage, nous avons besoin d'une station représentative des stations du réseau de contrôle de surveillance (RCS) ; alors que pour répondre à l'objectif « impact », nous avons besoin d'une station présentant des dépôts homogènes (pour s'affranchir de la variabilité liée au milieu).

Ainsi les critères de choix pour répondre à l'objectif « pratiques » :

- Présence de sédiments fins en quantité suffisante ;
- Présence de zones caillouteuses et de sables ;
- Facilités logistiques.

Alors que pour répondre à l'objectif « impact », la station sélectionnée doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Présence de sédiments fins en quantité suffisante ;
- Dépôts de sédiments homogènes (qualité, contamination) ;
- Facilités logistiques.

Enfin, pour des raisons pratiques, les deux stations doivent être proches l'une de l'autre.

À l'issue des discussions avec les représentants des AE, nous avons décidé de réaliser une étude préliminaire dont l'objectif était d'identifier les stations pour l'essai collaboratif envisagé. Cette étude s'est déroulée en septembre 2013. Le détail de l'étude préliminaire est disponible dans le rapport « Essai collaboratif sur l'échantillonnage des sédiments de rivière : Conception et méthodologie mise en œuvre » (Lionard et Coquery, 2014).

2.2.1 STATION « PRATIQUES »

Afin d'être représentatif des échantillonnages réalisés dans le cadre du RCS et du réseau de contrôle opérationnel (RCO), une station accessible à pied doit être trouvée pour réaliser l'objectif « pratiques ».

La station de l'Azergues à Marcilly d'Azergues (coordonnées GPS : N 45° 52' 40.479'', E 4° 43' 41.918'') présente des sédiments fins en quantité suffisante, mais également des zones de dépôts plus grossiers. L'accès au cours d'eau se fait via une propriété privée et il y a des possibilités de stationnement au stade de Marcilly d'Azergues. La station remplit donc les critères de sélection pour réaliser la partie d'observation et d'évaluation des pratiques de prélèvement.



Figure 1 : Station « pratiques » de l'Azergues à Marcilly d'Azergues

2.2.2 STATION « IMPACT »

Nous avons choisi la station de l'Azergues à Chazay d'Azergues (coordonnées GPS : N 45° 52' 56.141'', E 4° 43' 50.628''), qui présente une retenue entraînant la formation d'un bras mort, pour la réalisation de l'objectif « impact » de l'essai collaboratif. L'accessibilité au bras mort n'étant pas possible à pied, et tous les participants n'étant pas équipés d'embarcation, une embarcation Irstea a été mise à disposition des équipes de préleveurs lors de l'essai.

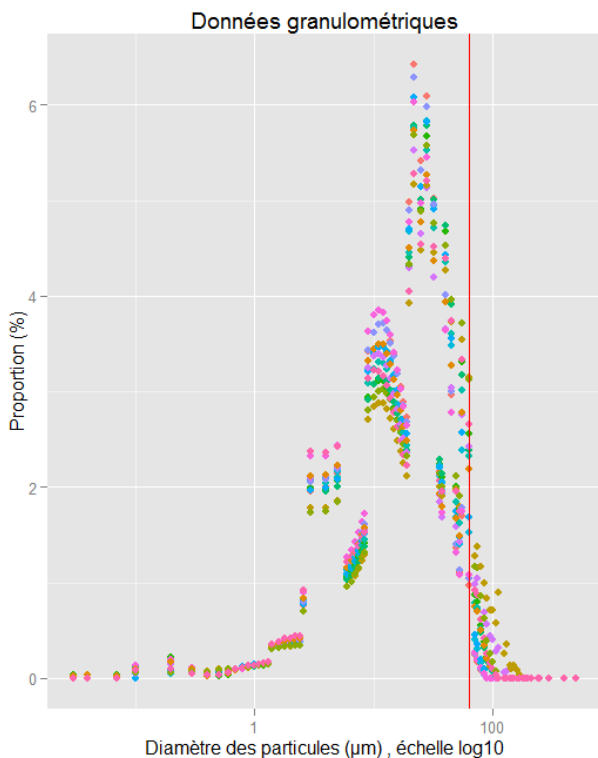


Figure 2 : Vue du ciel de la station de l'Azergues à Chazay d'Azergues avec le sens de l'écoulement du cours d'eau renseigné (en bleu) ; le bras mort est indiqué par un cercle vert



Figure 3 : Station « impact » de l'Azergues à Chazay d'Azergues

L'homogénéité du bras mort a été vérifiée durant l'étude préliminaire par le quadrillage de la zone en 12 points. Les échantillons issus de ce quadrillage ont été caractérisés à l'aide d'analyses de granulométrie, perte au feu, de métaux, PCBi, PCB-DL, PBDE, et pesticides organochlorés.



Fractions granulométriques				
	< 2 µm]2-20] µm]20-63] µm	≤ 63 µm
	Argiles	Limons fins	Limons grossiers	
Teneurs moyennes (%)	2,7	53,5	40,8	97,1
CV (%)	5	8	6	3

Figure 4 : Distribution granulométrique des échantillons de sédiment de l'étude préliminaire (n=12) (une couleur de point par échantillon, trait vertical rouge = 63 µm)

Les résultats ont montré que les échantillons étaient en moyenne constitués à 97% de particules de taille inférieures à 63 µm (trait vertical rouge sur le graphique de la Figure 4), avec une proportion un peu plus élevée de limons fin que de limons grossiers. Les sédiments de la zone quadrillée sont donc relativement fins et homogènes en termes de taille granulométrique (CV ≤ 8%).

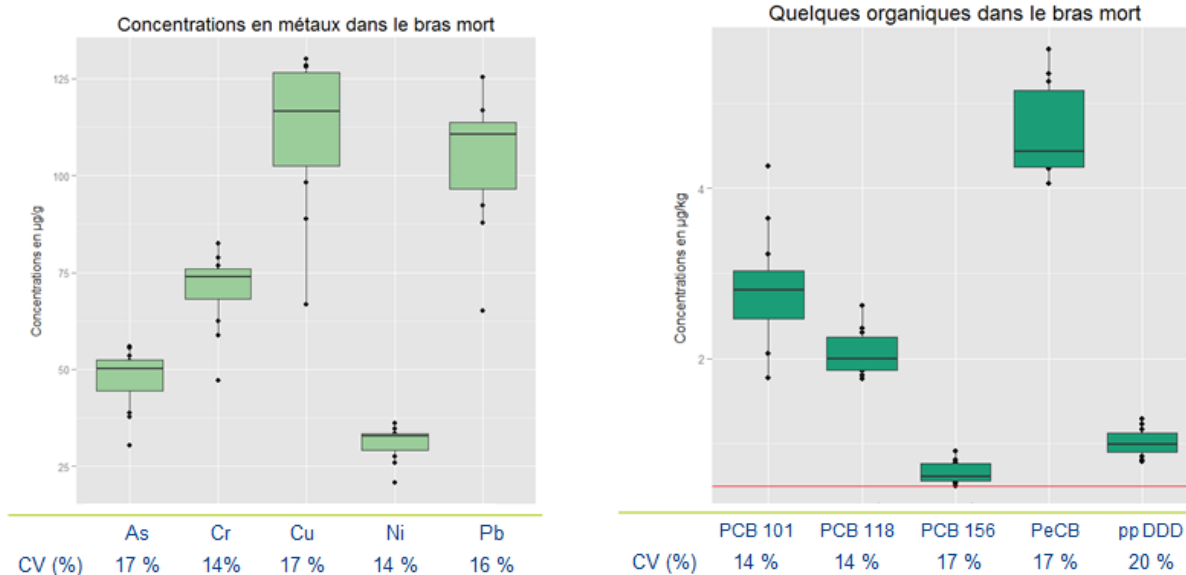


Figure 5 : Concentrations en métaux (µg/g) et polluants organiques (µg/kg) dans les échantillons de l'étude préliminaire (n=12) (trait rouge horizontal = limite de quantification)

Les résultats des analyses de polluants organiques et inorganiques confirment le fait que les sédiments de la zone quadrillée peuvent être considérés comme homogènes. En effet, les

coefficients de variation sont assez faibles ($\leq 20\%$) et ce, même pour des composés quantifiés au niveau de la limite de quantification (LQ) tels que le PCB 156 (identifiée en rouge sur la Figure 5).

2.3 PRÉSENTATION DE L'ESSAI ET DÉCLARATION D'INTENTION

Une fois le cahier des charges finalisé, la présentation de l'essai et la déclaration d'intention ont été envoyées le 3 octobre 2013 aux représentants des 6 AE pour transmission à leurs organismes de prélèvement. La présentation de l'essai est détaillée dans une « note de présentation » qui inclut le contexte, les objectifs de l'essai, la liste des substances et paramètres suivis ainsi qu'une indication du lieu et de la date de l'essai (Cf. Annexe 1). Cette note a été transmise courant juillet 2014 au Maire de Marcilly d'Azergues accompagnée d'une lettre explicative (Cf. Annexe 2). La date limite de retour des réponses de déclaration d'intention était le 6 janvier 2014.

Le formulaire de déclaration d'intention a été transmis sous format électronique à plusieurs organismes de prélèvement prestataires des AE (Cf. Annexe 3). Ce fichier recense :

- la raison sociale de l'organisme ;
- la présence d'une activité analytique (ou non) au sein de cet organisme ;
- le nom du correspondant ainsi que ses coordonnées (téléphone, fax, e-mail) ;
- la déclaration d'intention de participation.

2.4 CONFIRMATION DE PARTICIPATION ET FICHE D'INFORMATION

Les participants à l'essai ont été avertis le 17 juin 2014 par mail de la confirmation de leur participation et de leur date d'intervention. La définition des dates d'intervention s'est faite selon les disponibilités des différents participants.

Les participants ont reçu la fiche d'information relative à l'essai en même temps que la confirmation de participation. Cette fiche d'information correspond au cahier des charges de l'essai. C'est une version plus complète de la note de présentation de l'essai. Elle comprend l'adresse et la description des stations, les contacts, un rappel des objectifs, des précisions sur le déroulement de l'essai, la liste des substances et paramètres analysés et les obligations des équipes de préleveurs (Cf. Annexe 4).

2.5 LES PARTICIPANTS

Chaque agence de l'eau devait proposer, au maximum, 2 organismes de prélèvement qui participent - ou ont participé- aux mesures du RCS sur leur bassin. Huit organismes de prélèvement ont renvoyé une déclaration d'intention. Pour les organismes travaillant pour le compte de deux AE, deux équipes de préleveurs de cet organisme ont été choisies pour participer à l'essai. En effet, nous souhaitons que chaque AE soit représentée.

Au final, 7 organismes de prélèvement, soit 9 équipes de préleveurs, ont participé à l'essai. Il y a eu un désistement début juillet 2014, remplacé par une équipe de préleveurs d'Irstea ; et un désistement la semaine de l'essai, non remplacé.

Tableau 1 : Organismes de prélèvement

Organisme	Localisation	Nombre d'équipes	Activité analytique	Participation
ASCONIT	Lyon (69)	1	Non	Non
CAR	Illkirch-Graffenstaden (67)	2	Oui	Oui

CARSO-LSEHL	Vénissieux (69)	1	Oui	Oui
EIMA	Noé (31)	1	Non	Oui
Eurofins Ascal Hydrologie	Vergèze (30)	1	Oui	Non
Eurofins IPL Est	Maxéville (54)	1	Oui	Oui
Irstea	Lyon - Villeurbanne (69)	1	Oui	Oui
Laboratoire départemental de l'eau	Launaguet (31)	1	Oui	Oui
STE	Le Bourget-du-Lac (73)	2	Non	Oui

2.6 ENQUÊTE PRÉLIMINAIRE

Un questionnaire préliminaire à l'essai (Cf. Annexe 5) a été envoyé, le 9 janvier 2014, aux participants avec leur confirmation d'inscription. Les réponses à ce questionnaire ont été reçues avant la fin du mois de mars 2014 et ont permis de finaliser le cahier des charges. Nous avons reçu une réponse au questionnaire par organisme et non par équipe de préleveurs ; nous parlerons donc ici des pratiques des organismes de prélèvement.

Ce questionnaire avait pour but d'identifier les pratiques des organismes de prélèvement, d'aider à la définition du cahier des charges et de faciliter l'établissement de la grille d'observation. Le questionnaire se divise en 7 parties traitant :

- de questions générales sur l'organisme (qualité, prélèvements, activité analytique) ;
- de la formation du personnel ;
- des étapes de préparation de la campagne d'échantillonnage et notamment du transfert des informations entre les AE, les préleveurs et les laboratoires ;
- du choix du matériel de prélèvement ;
- des mesures des paramètres physico-chimiques réalisées lors de l'échantillonnage ;
- de la méthodologie de prélèvement des sédiments ;
- du transport et du flaconnage.

Seul un résumé des résultats de l'enquête préliminaire à l'essai est donné dans ce rapport, les résultats détaillés sont présentés dans le rapport « Essai collaboratif sur l'échantillonnage des sédiments de rivière : conception et méthodologie mise en œuvre » (Lionard et Coquery, 2014).

Ainsi parmi les 8 organismes de prélèvement ayant signalé leur intention de participer à l'essai collaboratif, 6 ont une démarche ou un système d'assurance qualité. Cependant, tous les organismes déclarent consigner les observations faites sur le terrain à l'aide d'un formulaire spécifique et disposer de procédures ou de modes opératoires décrivant les opérations de prélèvement des sédiments. Les référentiels les plus cités sont le guide « Le prélèvement d'échantillons en rivière - Techniques d'échantillonnage en vue d'analyses physico-chimiques » de l'AELB, et les normes ISO 5667 - 12 (1995) et ISO 5667 - 15 (2009).

Sept organismes déclarent assurer la formation de leur personnel au travers de formations internes ou compagnonnage. Cinq organismes assurent en plus le maintien des compétences de leur personnel par le suivi des habilitations et la vérification des aptitudes sur le terrain, une veille documentaire, ou encore des audits internes et externes.

La majorité des organismes de prélèvement déclarent pratiquer le prélèvement à pied dans le cours d'eau et effectuer un échantillon composite. Seul un organisme pratique le tamisage sur site lors de prélèvements verticaux (avec des carottiers). La moitié des organismes de prélèvement possède une embarcation.

2.7 CHOIX DES SUBSTANCES ET PARAMÈTRES

Les substances à suivre lors de l'essai ont été sélectionnées en concertation avec les AE en fonction des difficultés d'interprétation des données de surveillance (parmi les substances prioritaires et autres substances suivies pas les AE). Ainsi en fonction des capacités analytiques des laboratoires partenaires et du budget alloué à cet essai, les substances sélectionnées sont les suivantes (en bleu les substances ciblées par la DCE pour l'évaluation de l'état chimique et en rouge pour l'évaluation de l'état écologique) :

- **Métaux** : aluminium, **arsenic**, **cadmium**, **chrome**, **cuivre**, fer, manganèse, **nickel**, **plomb**, strontium, **zinc** et **mercure** ;
- **PCB indicateurs** : 28, 52, 101, **118**, 138, 153 et 180 ;
- **PCB dioxin-like** : **77**, **81**, **105**, **123**, **126**, **156**, **157**, **167**, **169** et **189** ;
- **PBDE** : **28**, **47**, **99**, **100**, **153** et **154** ;
- **Organochlorés** : **HCB**, **HCBd**, **lindane**, **PeCB**, **4-4' DDT**, **2-4' DDT**, **4-4' DDE**, **4-4' DDD** ;
- **Organoétains** : monobutylétain (MBT), dibutylétain (DBT), **tributylétain** (TBT), tétrabutylétain (TTBT), mono-n-octylétain (MOT), di-n-octylétain (DOT), tricyclohexylétain (TCyT), triphenylétain (TPhT) ;
- **HAP** : acénaphthène, **anthracène**, benzo(a)anthracène (B(a)A), **benzo(a)pyrène** (B(a)P), **benzo(b)fluoranthène** (B(b)F), **benzo(ghi)pérylène** (B(g,h,i)P), **benzo(k)fluoranthène** (B(k)F), chrysène, dibenzo(ah)anthracène (D(a,h)A), **fluoranthène**, fluorène, **indéno(1,2,3-cd)pyrène** (I(cd)P), **naphtalène**, phénanthrène, pyrène, acenaphtylène.

Les substances suivantes (prioritaires DCE ou non) ont été ajoutées début 2015 à la liste des substances suivies car les données issues des programmes de surveillance des AE sont difficilement interprétables lorsque la substance est quantifiée :

- **Alkylphénols** : **octylphénols**, **nonylphénol** monoéthoxylate (NP10E), nonylphénol diéthoxylate (NP20E), octylphénol monoéthoxylate (OP10E), octylphénol diéthoxylate (OP20E), nonylphénols, dodécylphénol, 4-tert-butylphénol, 4-tert-octylphénol, 4-n-octylphénol, 4-n-nonylphénol ;
- **Phtalates** : diméthylphtalate, diéthylphtalate, dipropylphtalate, dibutylphtalate, dipentylphtalate, dihexylphtalate, diheptylphtalate, **diéthylhexylphtalate**, butyl benzyl phtalate ;
- Bisphénol A.

Pour chaque échantillon, un profil granulométrique (réalisé par granulométrie laser), la mesure du taux de matière sèche (MS) et du carbone organique total (COT) ont aussi été prévus. Ces paramètres permettent de caractériser la nature du sédiment prélevé et, si besoin, d'effectuer une normalisation des concentrations en polluants pour comparer les résultats de contamination obtenus entre les échantillons.

2.7.1 LE TAMISAGE

Dans le cahier des charges présenté aux AE le 14/02/2013, le tamisage sur les lieux de l'échantillonnage était imposé aux préleveurs. Or, les AE n'y sont pas favorables puisque peu de leurs organismes de prélèvement le pratiquent. AQUAREF recommande le tamisage sur site afin de s'assurer de la qualité du sédiment prélevé (présence de particules fines < 2 mm en quantité suffisante pour l'analyse) dans le guide pour l'élaboration des spécifications techniques pour la surveillance des milieux aquatiques (AQUAREF, 2013).

Ce point a fait l'objet d'une question spécifique dans le questionnaire préliminaire à l'essai à destination des organismes de prélèvement. Nous avons pu ainsi estimer le nombre de préleveurs

habitues à réaliser le tamisage sur site et ceux qui souhaitaient une formation préalable à cette pratique (Cf. 2.6). Nous avons constaté que seul un participant semblait intéressé par une formation rapide au tamisage sur site. Au final, le tamisage a été réalisé au laboratoire d'Irstea-Lyon, dans les 24h suivant le prélèvement, afin d'avoir des prélèvements représentatifs de ceux réalisés dans le cadre de la surveillance RCS. Etant donné que tous les échantillons suivent le même pré-traitement, nous avons considéré que cette méthodologie permettait de s'affranchir de la variabilité associée à cette étape.

3. MÉTHODOLOGIE ET DÉROULEMENT DE L'ESSAI

3.1 FLACONNAGE, CONDITIONNEMENT ET TRANSPORT

La question de la fourniture du flaconnage a été débattue dès 2013. Deux hypothèses ont été envisagées :

- Fourniture des flaconnages par les participants. Cette hypothèse aurait comme conséquence d'inclure la variabilité liée au flaconnage et au conditionnement de l'échantillon dans les résultats de l'essai.
- Fourniture des flacons par l'organisateur de l'essai (Irstea). Cette hypothèse aurait comme conséquence de minimiser l'éventuelle variabilité liée au flaconnage dans les résultats de l'essai.

Finalement, pour des raisons pratiques et pour mieux représenter la variabilité réelle des programmes de surveillance nationaux, il a été demandé aux préleveurs d'apporter le flaconnage adapté à la réalisation des analyses prescrites (Cf. 2.7), afin d'intégrer à la variabilité de l'échantillonnage la variabilité due au flaconnage et au conditionnement.

Les échantillons ont été conservés par les participants jusqu'à la fin de la demi-journée avec leur propre matériel de réfrigération. Les échantillons ont ensuite été remis à Irstea qui s'est chargé du transport au laboratoire en glacières réfrigérées. Le transport des échantillons s'est déroulé dans de bonnes conditions et aucune casse n'a été constatée. L'enregistrement et le pré-traitement des échantillons ont eu lieu au plus tard le lendemain matin du prélèvement.

3.2 PRÉ-TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS

La préparation des échantillons a consisté en un tamisage humide < 2 mm (tamis nylon et/ou inox), puis une congélation dans les 24h suivant le prélèvement. Les prélèvements des aliquotes pour l'analyse granulométrique ont été réalisés sur les échantillons tamisés.

Puis, les échantillons ont été lyophilisés pendant 7 jours à -60°C et broyés au broyeur à billes en agate (granulométrie finale < 200 µm).

Toutes les étapes de pré-traitement des échantillons ont été effectuées par Irstea.

3.3 ANALYSES

Les analyses ont été réalisées dans les laboratoires de l'INERIS et d'Irstea ou sous-traitées par Irstea. Les méthodes d'analyse sont citées dans le Tableau 2 et décrites dans la partie 5.

Tableau 2 : Analyses réalisées sur les échantillons de l'essai d'intercomparaison (laboratoires et méthodes associés).

Laboratoire	Famille de substances ou paramètres	Méthodes
Alpa Chimies	HAP Alkylphénols Phtalates Bisphénol A	XP X33-012 (LC/UV/Fluo) GC/MS GC/MS GC/MS
INERIS	Organoétains	Fiche méthode AQUAREF MA39 (GC-ICP/MS)
INRA	Carbone organique total	NF ISO 10694
Irstea	Métaux PCB PBDE Organochlorés Granulométrie	NF EN ISO 11885 et MA02 (mercure) } Fiche méthode AQUAREF MA49 (GC/ECD) NF ISO 13320

LC/UV/Fluo : Chromatographie liquide couplée à un détecteur ultra-violet et à un détecteur à fluorescence ; GC/MS : Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse ; GC-ICP/MS : Chromatographie gazeuse plasma à couplage inductif associé à un spectromètre de masse ; GC/ECD : Chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons.

Pour chaque échantillon de sédiment, deux analyses ont été réalisées (excepté la granulométrie et le COT). Afin de minimiser la variabilité des résultats liée à l'incertitude analytique et de limiter les effets de dérive des appareils dans le traitement des résultats, les échantillons ont été analysés dans une même série analytique et dans un ordre aléatoire.

3.4 JOURNÉE TYPE

Etant donné qu'une partie de l'essai concerne le choix du point de prélèvement, les équipes de préleveurs ne peuvent pas tous intervenir en même temps. Ainsi, chaque équipe de préleveur doit être seule sur les stations.

L'essai était ouvert à 10 équipes de préleveurs et a duré une semaine pour les organisateurs (5x2 demi-journées).

Chaque équipe de préleveurs est intervenue sur une demi-journée (temps maximal alloué : 3h). Les demi-journées étaient découpées comme suit :

- Accueil des équipes de préleveurs au stade de Marcilly d'Azergues
- Accompagnement sur la station « **impact** »
- Signature du plan de prévention
- Double prélèvement
- Accompagnement sur la station « **pratiques** »
- Prélèvement
- Remise des échantillons

3.5 CONDITIONS MÉTÉOROLOGIQUES

Les conditions météorologiques ont été bonnes pendant toute la durée de l'essai à l'exception de la journée du mardi. Il a plu la nuit du lundi au mardi et une forte pluie s'est abattue le mardi matin entre 9h et 10h30. La pluie n'a pas perturbé l'intervention des participants et aucun effet significatif lié à ces intempéries n'a été observé sur la hauteur d'eau ou le débit. Le reste de la semaine, le temps a été mitigé et plutôt chaud (température de l'ordre de 20 à 28°C).

3.6 EXPLOITATION DE L'ESSAI

Afin de répondre au mieux aux objectifs de l'essai, l'exploitation des résultats s'est déroulée en deux étapes de la façon suivante :

- Exploitation des observations effectuées sur le site pendant l'essai ;
- Exploitation quantitative.

Les parties 4 et 5 présentent respectivement les résultats des observations et de l'exploitation quantitative.

3.7 JOURNÉE DE RESTITUTION

Une journée de restitution des résultats de l'essai a été organisée le 17 juin 2015 à Irstea Lyon. Le public était constitué de certains préleveurs, de représentants des organismes de prélèvement, de certaines AE et des collaborateurs AQUAREF et Irstea.

La journée a été appréciée par les participants et a été ponctuée de nombreux échanges. Ces échanges sont retranscrits dans le compte rendu de la journée en annexe 5.

4. OBSERVATION DES PRATIQUES

Une part importante du résultat de cet essai consistait à observer les pratiques des équipes de préleveurs participants afin :

- de mieux interpréter les résultats de l'essai concernant la variabilité des résultats de mesure ;
- d'améliorer les pratiques et de faire évoluer, si nécessaire, les préconisations des guides, normes ou cahiers des charges relatifs à l'échantillonnage des sédiments continentaux.

Chaque observateur devait remplir une grille d'observations (Cf. Annexe 7) élaborée par les experts AQUAREF en collaboration avec des préleveurs d'Irstea. Cette grille a été conçue dans un format optimisé pour un remplissage en direct sur le terrain et aborde des points clé : sécurité, prévention de la contamination, méthodologie de prélèvement,...

Cette partie d'observation des pratiques a été réalisée avec la participation des personnes des organismes partenaires et des AE ayant souhaité participer. Un debriefing sur les observations entre observateurs et organisateurs a eu lieu après chaque demi-journée durant la semaine de l'essai.

La synthèse des principales observations faites pour les 9 équipes de préleveurs qui sont intervenues durant l'essai est détaillée dans la suite de ce chapitre.

Pour une meilleure compréhension, il semble important de définir les différents termes utilisés ci-dessous :

- Outil de prélèvement : bennes, dragues, ...
- Ustensile de prélèvement : cuillères, louches, ...
- Matériel de prélèvement : ensemble des outils, ustensiles de prélèvement et contenants intermédiaires.

4.1 PROTECTION

Sur les 9 équipes de préleveurs, 7 ont mis des gants. Les gants étaient en nitrile (4) ou latex (3).

Une seule équipe de préleveurs n'était pas équipée de téléphone portable.

Au moins 6 équipes étaient équipées de cordes lors des prélèvements.

Seule une équipe de préleveurs ne s'est pas équipée de gilets de sauvetage lors des prélèvements sur la station « **impact** » (gilets non enfilés).

Lors des prélèvements sur la station « **impact** », pour 6 équipes de préleveurs, au moins un préleveur sur les 2 était équipé de waders sur l'embarcation.

4.2 CONDITIONNEMENT DU SYSTÈME DE PRÉLÈVEMENT AVANT RÉALISATION DES OPÉRATIONS DE PRÉLÈVEMENT

Les réponses de 5 équipes sur les 9 ont été collectées concernant le nettoyage effectué au laboratoire. Toutes ces équipes déclarent effectuer un nettoyage, dont l'un à une fréquence d'au moins une fois par mois. Une équipe déclare nettoyer uniquement les outils de prélèvement.

Types de nettoyages :

- Nettoyage à l'eau du robinet (frotte avec brosse plastique) (2) ;
- Détergent non rémanent TFDA (détache et dégraisse) puis rince 4 fois (1) ;
- Détergent au retour du terrain (1) ;
- Détergent + acétonitrile au retour du terrain (1).

Toutes les équipes ont rincé leur outil de prélèvement avant d'effectuer les prélèvements au moins trois fois (7), et de 1 à 2 fois pour deux des équipes. Une équipe de préleveur n'a pas rincé ses contenants intermédiaires et ustensiles de prélèvement avant d'effectuer les prélèvements.

4.3 STATION « **IMPACT** » : BRAS MORT

Matériel de prélèvement :

Cinq équipes de préleveurs ont choisi la benne Eckman pour effectuer les prélèvements sur la station. Deux équipes ont utilisé une benne de type Van Veen. Les 2 autres équipes ont utilisé un matériel « fait-maison » : pelle inox triangulaire ou pelle râteau avec manche gradué (Cf. Figure 7).

Le matériel d'échantillonnage de toutes les équipes de préleveurs a été jugé dans un état correct par les observateurs (matériel non altéré, non oxydé).

Deux équipes de préleveurs n'ont pas utilisé d'ustensiles de prélèvement pour prélever dans l'outil de prélèvement. Trois équipes ont différencié l'ustensile de prélèvement en fonction des substances analysées (organiques : inox/métaux : plastique). Les 4 autres équipes ont utilisé une louche ou cuillère inox comme d'ustensile de prélèvement.

Méthodologie mise en œuvre pour le prélèvement :

Quatre équipes de préleveurs ont effectué un prélèvement de surface en échantillonnant la partie supérieure du sédiment à l'aide d'un ustensile de prélèvement. Ce prélèvement a été fait au milieu de l'outil de prélèvement. Les 5 autres équipes récupèrent l'intégralité de ce qui a été prélevé par l'outil de prélèvement.

Toutes les équipes ont fait au moins 3 points de prélèvement par échantillon.

Les observateurs n'ont pas noté d'homogénéisation du sédiment prélevé pour 3 des équipes.

Sept des 9 équipes de préleveurs ont utilisé un contenant intermédiaire :

- Seau inox ;
- Seau plastique (2);
- Plateau inox ;
- Plateau et seau plastique ;
- Seau PTFE ;
- Bassine plastique pour métaux et contenant inox pour organiques.

Les plateaux ont servi soit à déposer le sédiment prélevé à l'aide de l'outil de prélèvement pour ensuite pouvoir sélectionner le sédiment à prélever avec l'ustensile de prélèvement, soit à faire décanter le sédiment prélevé avant mise en flaconnage.

La mise en flaconnage a été faite avec les ustensiles de prélèvement pour 7 équipes de préleveurs. Les deux autres équipes ont directement mis en flaconnage (en versant le contenu du contenant intermédiaire).

Pour 3 équipes de préleveurs, il a été noté qu'il n'y a pas réellement d'essorage de l'outil de prélèvement avant le transfert vers le contenant intermédiaire ce qui génère des échantillons avec beaucoup d'eau (cf. Figure 6).



Figure 6 : Echantillons de sédiment contenant beaucoup d'eau (surnageant)

Maitrise du prélèvement :

Dans la plupart des cas, la prévention de la contamination de l'échantillon par l'opérateur est assurée. Nous avons observé des attentions particulières à veiller à la propreté du flaconnage (vis-à-vis du bateau qui était sale, prévention de la contamination des bouchons) et des changements de gants réguliers.

Malgré tout, nous avons observé des contacts directs gants/sédiment et gants/bouchons. Cinq équipes ont rincé le flaconnage puis touché le matériel d'échantillonnage sans gants.

En général, toutes les équipes présentaient une bonne organisation (sauf une qui a déclaré ne pas avoir d'expérience pour les prélèvements en profondeur).

4.4 ENTRE LES PRÉLÈVEMENTS

Toutes les équipes ont rincé les outils de prélèvement avant rangement. Aucune contamination potentielle lors du rangement dans les véhicules n'a été observée. La plupart des équipes de préleveurs sont équipés de caisses pour ranger les bennes dans leurs véhicules.

4.5 STATION « PRATIQUES » : COURS D'EAU

Matériel de prélèvement :

Six équipes de préleveurs ont utilisé une louche inox pour effectuer les prélèvements sur la station « pratiques ». Quatre équipes ont utilisé un matériel « fait-maison » (Cf. Figure 7).



Figure 7 : Matériels d'échantillonnage "fait-maison" (de gauche à droite) : pelle inox triangulaire, pelle râteau avec manche gradué, drague type Cemagref

Le matériel d'échantillonnage de toutes les équipes de préleveurs a été jugé dans un état correct par les observateurs.

Deux équipes ont différencié l'outil de prélèvement en fonction des substances analysées (organiques : inox/métaux : plastique).

Méthodologie mise en œuvre pour le prélèvement :

Quatre équipes de préleveurs ont fait une réelle prospection du site avant d'échantillonner en respectant les bancs de sédiment fin (sans marcher dedans). Une équipe de préleveurs n'a pas respecté la notion d'amont/aval engendrant un risque de contamination au point aval suite à la remise en suspension des particules fines.

Trois équipes de préleveurs ont effectué un prélèvement de surface en échantillonnant la partie supérieure du sédiment à l'aide de la pelle râteau ou d'une drague. Le prélèvement a été fait au milieu de l'outil de prélèvement. Le préleveur utilisant la pelle triangulaire a effectué un prélèvement plus profond. Les 5 autres équipes récupèrent un sédiment à une profondeur difficilement estimable vu l'outil de prélèvement (louche). Pour deux de ces équipes, les

observateurs ont noté une remontée rapide de la louche qui peut engendrer la perte de particules fines de surface.

Toutes les équipes ont fait au moins 3 points de prélèvement par échantillon.

Les observateurs n'ont pas noté d'homogénéisation du sédiment prélevé pour 3 des équipes de préleveurs.

Sept des 9 équipes de préleveurs ont utilisé un contenant intermédiaire :

- Seau ou saladier inox (2) ;
- Seau plastique (2);
- Seau et plateau inox ;
- Seau PTFE ;
- Bassine plastique pour métaux et contenant inox pour organiques.

Le plateau a servi à faire décanter le sédiment prélevé avant mise en flaconnage.

Parmi les 4 équipes ayant différencié les échantillons à destination des analyses de métaux et d'organiques, 3 ont réalisé les échantillonnages en parallèle alors que la dernière a fait un échantillon puis l'autre.

La mise en flaconnage a été faite avec les ustensiles de prélèvement pour toutes les équipes de préleveurs sauf une qui a fait couler le contenu du plateau dans le flaconnage. Les ustensiles de prélèvement sont essentiellement des louches ou cuillères inox. Trois équipes ont utilisé une cuillère plastique pour les échantillons à destination de l'analyse des métaux.

Pour deux équipes de préleveurs, il a été noté que les échantillons présentaient beaucoup d'eau. Pour une équipe, le prélèvement était très grossier. L'une des équipes ayant différencié les échantillons à destination des analyses de métaux et d'organiques a fait des échantillons qui, à l'œil nu, ne semblent pas comparables granulométriquement parlant (vase / sable).

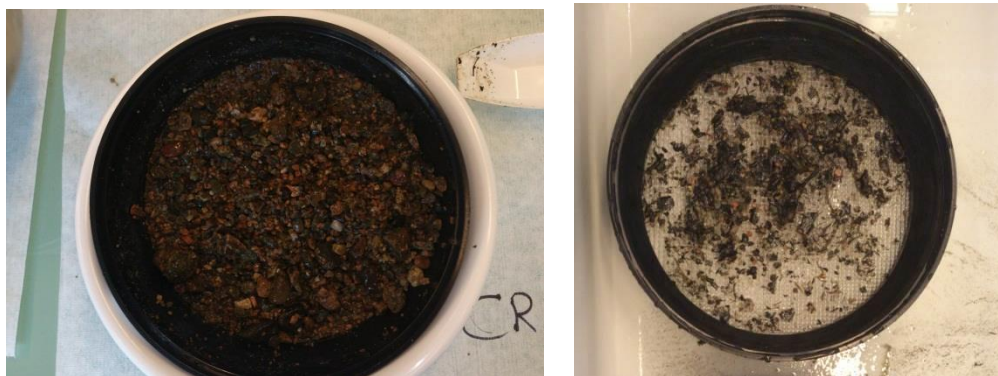


Figure 8 : Refus sur tamis d'un échantillon grossier (à gauche) vis à vis d'un échantillon plus vaseux (à droite), noter la différence de quantité de refus de tamis

Une équipe qui portait des gants sur la station précédente n'en a pas porté sur cette station.

Maitrise du prélèvement

Dans la plupart des cas, la prévention de la contamination de l'échantillon a été moins assurée sur cette station. Nous avons observé des contacts directs gants/sédiment, gants/bouchons, main non protégée/sédiment (retrait d'éléments étrangers).

Trois équipes ont rincé le flaconnage puis touché le matériel d'échantillonnage sans gants.

En général, toutes les équipes présentaient une bonne organisation.

4.6 CONDITIONNEMENT DES ÉCHANTILLONS

Deux équipes ont des flaconnages différents en fonction des substances analysées :

- HPDE pour métaux (2) ;
- Flaconnage en verre avec bouchon plastique pour les organiques (2 dont une qui utilise de l'aluminium pour protéger du bouchon).

Quatre équipes ont utilisé un flacon scellé en polypropylène pour le conditionnement des échantillons (flaconnage LDA 26), 2 ont utilisé un flaconnage en verre avec bouchon plastique et 1 a utilisé un flaconnage en verre avec bouchon métal.

Deux équipes de préleveurs n'ont pas rincé le flaconnage avec l'eau du milieu. Tous les autres ont effectué au moins 3 rinçages.

Tous les flacons ont été remplis à ras bord. Au moins 6 équipes de préleveurs fournissent les échantillons et un relevé au laboratoire.

Station « **impact** » : quatre équipes de préleveurs étaient équipées de glacière à bord du bateau (dont 1 sans pains de glace).

Station « **pratiques** » : très peu d'équipes de préleveurs étaient équipés de glacière sur site.

Par contre toutes les équipes avaient de quoi maintenir les échantillons au frais une fois revenus au véhicule et le réflexe de conserver au frais.

4.7 COMMENTAIRES GÉNÉRAUX

Un préleveur nous a dit n'avoir aucune notion de l'impact du prélèvement sur les résultats de chimie.

Une seule équipe s'est lavée les mains après les prélèvements.

Trois préleveurs ont fumé entre les prélèvements sur les différentes stations.

4.8 SYNTHÈSE

La majeure partie des équipes avait à disposition les équipements de protection adéquats pour effectuer des prélèvements de sédiments en cours d'eau. Cependant, le port de waders et bottes à bord d'une embarcation est dangereux et déconseillé (risque de noyade).

La plupart des équipes semblent sensibilisées à la prévention de la contamination puisque le matériel de prélèvement de toutes les équipes n'était ni altéré, ni oxydé. Les matériels sont entretenus et nettoyés. Malheureusement, le rinçage sur le terrain n'est pas systématique (pas de rinçage des contenants intermédiaires, des outils de prélèvements, du flaconnage,...) ou effectué sans gants.

Certaines équipes ont pris en compte les recommandations AQUAREF et différencié le matériel de prélèvement en fonction des substances analysées.

Toutes les équipes ont effectué un échantillon composite composé à minima de 3 points de prélèvement.

Les équipes ne semblent pas sensibilisées à l'impact du non-respect de la notion d'amont/aval.

La louche inox ne semble pas adaptée comme outil de prélèvement puisqu'elle n'assure pas une parfaite maîtrise de la profondeur prélevée et engendre la perte des particules fines de surface lors de la remontée.

5. EXPLOITATION QUANTITATIVE

5.1 OBJECTIFS

L'objectif « **impact** » tel que décrit dans le paragraphe 2.1 consiste à évaluer quantitativement l'impact des opérations d'échantillonnage sur la variabilité des résultats de mesure. Il ne s'agit pas d'un essai d'aptitude. Les résultats des participants seront présentés graphiquement mais il ne sera pas calculé de « score » tel que cela se pratique dans les essais d'aptitude classiques.

Vue la conception de l'essai, deux exploitations quantitatives seront effectuées : (i) pour mettre en avant la variabilité liée aux opérations d'échantillonnage sur une station présentation des sédiments jugés comme homogènes et (ii) pour estimer la variabilité totale en conditions réelles.

5.2 EXPLOITATION DES DONNÉES ISSUES DE LA STATION « **IMPACT » DE L'AZERGUES À CHAZAY D'AZERGUES**

5.2.1 DONNÉES DISPONIBLES ET MÉTHODOLOGIE

Pour la réalisation de l'objectif « **impact** », il était demandé aux équipes de préleveurs de réaliser un double prélèvement sur la station de l'Azergues à Chazay d'Azergues (une zone de dépôt considérée comme homogène). Chaque échantillon a été analysé en double (sauf pour la granulométrie et le CO). Ainsi pour chaque substance (hors granulométrie et CO), nous avons obtenu 36 résultats.

Afin d'assurer un traitement statistique fiable, seules les substances avec une fréquence de quantification supérieure à 70 % et dont la concentration moyenne est supérieure à 4*LQ ont été exploitées. Pour le traitement statistique, les valeurs inférieures à la LQ ont été remplacées par la valeur de la LQ.

En fixant ces limites arbitraires, 39 substances sur 83 ont été exploitées.

5.2.2 CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

MÉTHODE D'ANALYSE : GRANULOMÉTRIE

Les échantillons humides préalablement tamisés à 2 mm et conservés au réfrigérateur à 6°C, ont été analysés par granulométrie laser (appareil CILAS 1190). Ces échantillons ont été dilués avant analyse, afin d'être dans une plage d'obscurité valide (selon la norme ISO 13320, 2009, cette valeur doit être comprise entre 5 et 25 %). Des ultrasons ont été appliqués durant 30 secondes avant analyse afin de faciliter la dispersion des particules dans le liquide.

EXPLOITATION : GRANULOMÉTRIE

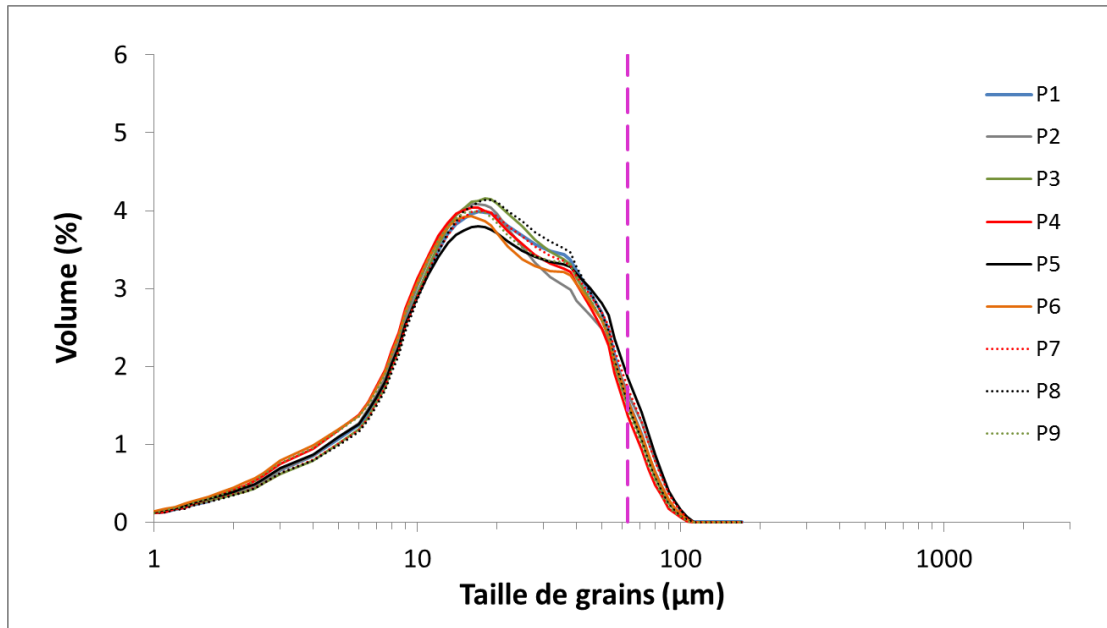


Figure 9 : Distributions volumiques du diamètre des particules dans les échantillons de la station « impact » pour chaque équipe de préleveurs (trait vertical rose pointillé représentant les 63 µm)

Graphiquement, les distributions granulométriques des échantillons prélevés par les 9 différentes équipes de préleveurs se superposent bien ce qui laisse à penser que les échantillons sont similaires en terme de répartition granulométrique.

Tableau 3 : Distributions volumiques du diamètre des particules dans les échantillons de la station « impact »

	< 2 µm] 2-20] µm] 20-63] µm	≤ 63 µm
	Argiles	Limons fins	Limons grossiers	
Teneurs moyennes (%) (n=33)	2	55	37	94
CV	11%	6%	6%	3%

Les résultats présentés dans le Tableau 4 montrent que les échantillons prélevés sont en moyenne constitués à 94 % de particules inférieures à 63 µm dont une grande majorité de limons fins et grossiers et ~2% d'argiles.

Avec des coefficients de variation (CV) compris entre 3 et 11%, ces résultats confirment l'homogénéité des sédiments de la station « impact », notamment d'un point de vue granulométrique.

5.2.3 REPRÉSENTATION GRAPHIQUE

Les concentrations des substances exploitées (sauf granulométrie et CO) seront systématiquement présentées sous la forme d'un graphique dont l'exemple type est donné en Figure 10.

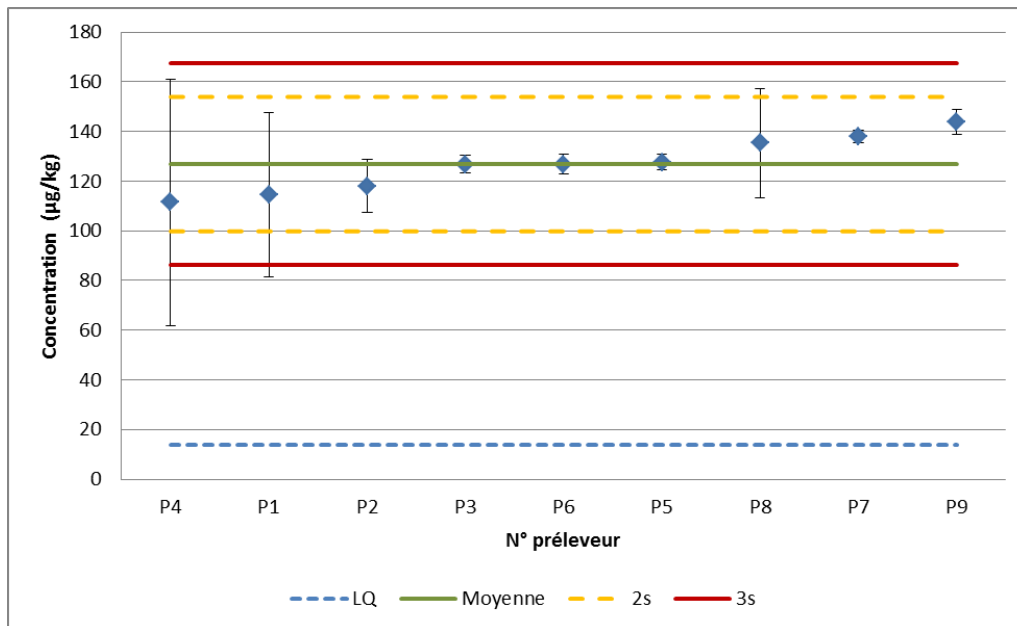


Figure 10 : Représentation graphique type des résultats de l'essai pour une substance

Les caractéristiques de ce graphique sont les suivantes :

- En abscisse : code des participants classés dans l'ordre croissant en fonction des résultats obtenus (moyenne des deux prélèvements effectués pour la substance considérée).
- En ordonnée : concentration de la substance.
- Trait vert : moyenne des 36 analyses.
- Traits pointillés jaunes : situés de part et d'autre de la moyenne (trait vert), ils correspondent à $\pm 2 * s_{\text{analytique}}$ (écart type analytique de l'essai). De façon schématique, l'intervalle entre les traits jaune représente l'intervalle de confiance pour un résultat unique obtenu à une concentration égale à la moyenne. Cet intervalle de confiance ne prend en compte que la variabilité analytique liée à cet essai (répétabilité). Il ne s'agit donc pas d'une incertitude.
- Traits rouges : situés de part et d'autre de la moyenne (trait vert). Ils sont espacés de cette moyenne d'une valeur de $3 * s_{\text{analytique}}$.
- Trait pointillé bleu : limite de quantification de la méthode analytique.
- Losanges bleus : pour chaque participant, il s'agit de la moyenne des résultats obtenus pour les deux prélèvements réalisés (chaque résultat étant lui-même la moyenne de deux analyses).
- Les barres d'erreur associées à chaque point caractérisent l'étendue observée sur les deux prélèvements réalisés par chaque participant (répétabilité du prélèvement).

5.2.4 EXPLOITATION STATISTIQUE

L'exploitation statistique qui a été effectuée est adaptée des références bibliographiques suivantes : Eurachem (2007), Gluschke (2008), Ramsey *et al.* (1997), Ramsey, (1998), et Ghestem *et al.* (2009), dont les thématiques sont très proches de celles de cet essai. Ces références traitent des incertitudes et de la variabilité des résultats liées à l'échantillonnage.

L'analyse robuste de la variance (rANOVA) a été réalisée à l'aide du logiciel ROBAN. Il a été créé par le Professeur Ripley de l'université d'Oxford et a été complété par Michael H. Ramsey de l'Imperial College de Londres. Ce logiciel adapte les valeurs aberrantes plutôt que de les rejeter ce qui permet de prendre en compte l'intégralité des données. Dans le cadre de cet essai, et avec le plan d'expérience qui a été utilisé, il permet (cf. Figure 11) :

- D'estimer la variance analytique de l'essai (principalement variance de répétabilité car les données sont obtenues dans ces conditions).

- D'estimer la variance « échantillonnage » qui représente la variabilité apportée par la répétition de l'échantillonnage et la variabilité spatiale de la matrice.
- D'estimer « l'effet préleveur » par la variance « inter-préleveur » apportée par les différences de pratiques, de méthodologie...

Il est important de préciser que la variabilité des résultats d'analyse a été volontairement minimisée par intervention d'un laboratoire unique et qu'elle ne correspond pas à l'incertitude analytique.

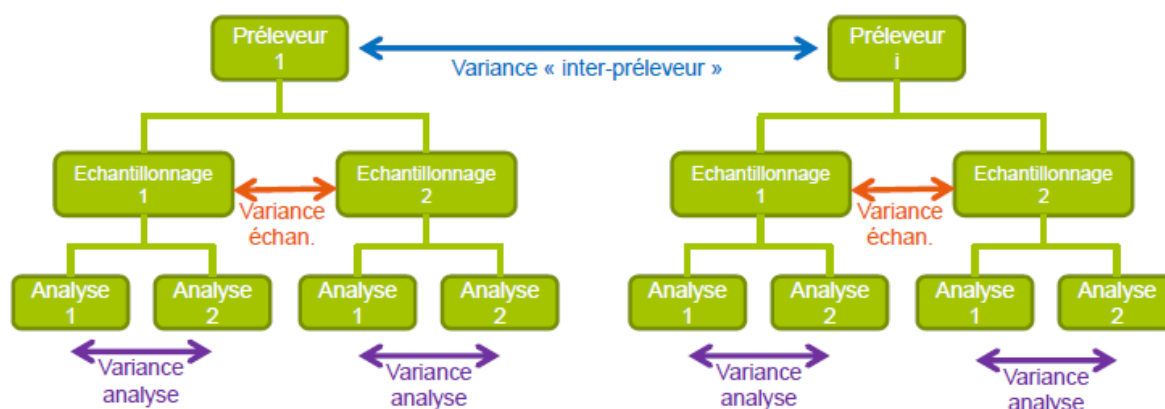


Figure 11 : Représentation schématique de variances identifiées dans l'exploitation quantitative de l'essai

En complément de l'estimation des différentes parts de variabilité, les tests de Cochran et de Grubbs ont été mis en œuvre sur l'ensemble des données pour chaque substance, afin d'évaluer respectivement la dispersion et la justesse des données (Lepot *et al.*, 2012). Une justification de valeurs aberrantes mises en avant par ces tests a été effectuée, dans la mesure du possible, en se basant sur les observations réalisées par le groupe d'observateurs sur le terrain.

Avertissement

Les statistiques calculées ne sont représentatives que de cet essai (type de station, participants présents, ...). Elles n'ont pas vocation à être généralisées à d'autres contextes. Elles ont l'intérêt d'estimer des données permettant de caractériser l'impact des opérations d'échantillonnage de sédiments sur les résultats de mesure (données rares jusqu'à présent). Compte tenu du nombre limité de répétitions sur le prélèvement et du nombre limité de participants, les statistiques calculées sont à interpréter avec prudence. Seules les grandes tendances sont à considérer.

Les tests statistiques réalisés et leurs résultats sont détaillés pour une substance par famille. Un récapitulatif présente ensuite les résultats obtenus pour toute la famille. Le détail des données est disponible en annexe 8.

5.2.5 MÉTAUX

SUBSTANCES

La liste des métaux analysés lors de l'essai est la suivante : aluminium, arsenic, cadmium, chrome, cuivre, fer, manganèse, nickel, plomb, strontium, zinc et mercure.

MÉTHODE D'ANALYSE

Pour les métaux (à l'exception du mercure), environ 350 mg de sédiment ont été minéralisés à l'eau régale au micro-onde (appareil Mars 5 de CEM) à 1200 W à 180°C pendant 15 min suivant la norme NF EN ISO 11 885 (2009). Des contrôles qualité ont été effectués lors de chaque série

d'analyse : blancs, étalons de contrôle, et matériaux de référence certifiés (IAEA 158 - sédiment marin ; LGC 6187 - sédiment de rivière).

Le mercure a été analysé par décomposition thermique, amalgamation et spectrophotométrie d'absorption atomique, suivant la norme EPA 7473 (2007) et la fiche méthode AQUAREF MA-02 avec une prise d'essai comprise entre 30 et 40 mg. Des contrôles qualité ont été effectués lors de chaque série d'analyse : blancs et matériaux de référence certifiés (IAEA 433 - sédiment marin ; LGC 6187 - sédiment de rivière).

EXEMPLE DU ZINC

Les résultats des participants pour le zinc sont présentés sur la Figure 12. La moyenne des résultats obtenus par les 9 participants est de 564 mg/kg de MS (écart-type élargi d'un facteur $k=2$: 20 %).

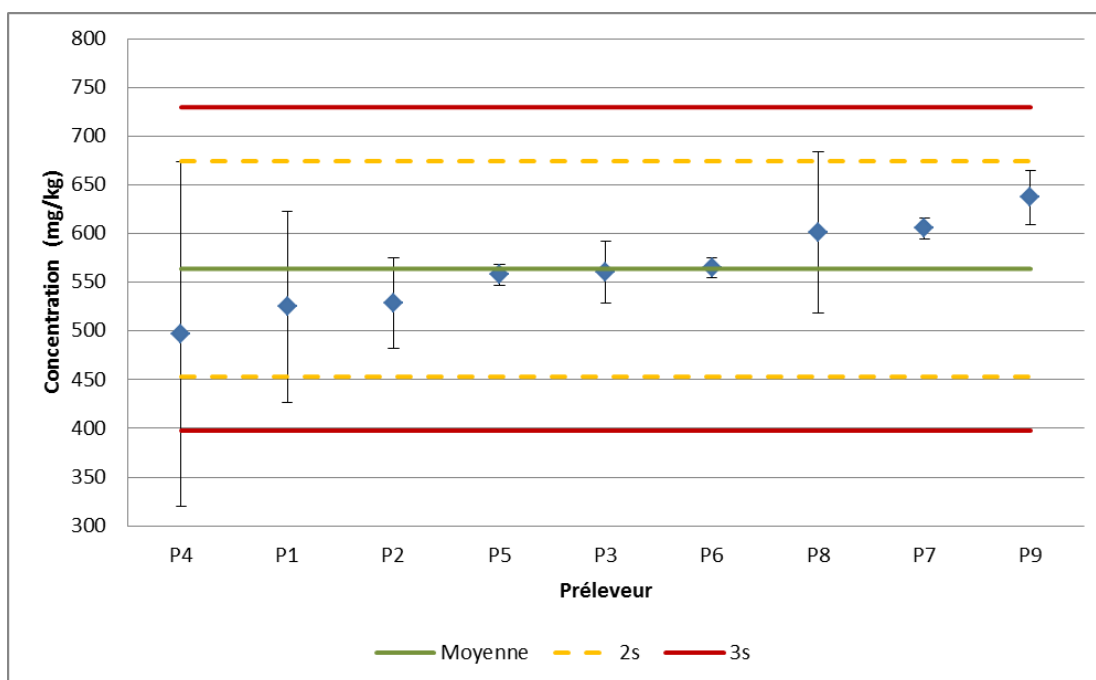


Figure 12 : Résultats obtenus par les participants pour le zinc.

L'analyse robuste de variance effectuée avec le logiciel ROBAN donne la répartition suivante de la variance liée à l'analyse, à l'échantillonnage et à un effet « inter-préleveur ».

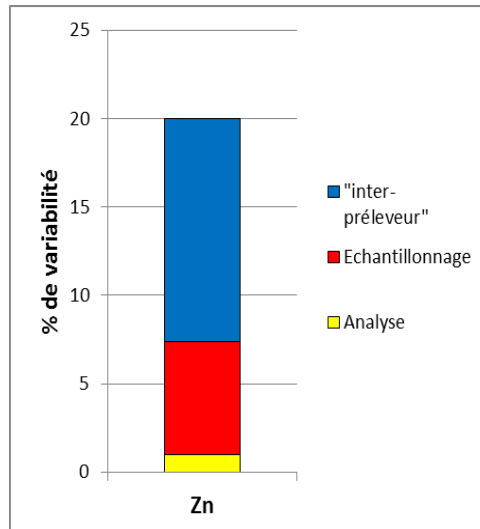


Figure 13 : Parts de variabilité pour le zinc

Pour le zinc et à ce niveau de contamination, l'effet « inter-préleveur » est fort (13 %) par rapport à la variabilité analytique (≈ 1 %). Environ 65 % de la variabilité globale des résultats est liée à l'effet « inter-préleveur ».

La réalisation des tests de Cochran et Grubbs a révélé que les résultats pour l'équipe de préleveur P4 sont aberrants en termes de dispersion (Cochran). Aucun lien ne peut être fait entre les variations observées et les différentes pratiques observées. Cependant, la dispersion des valeurs pour le participant P4 (de 421 à 587 mg/kg de MS) est très certainement liée à la réalisation de 2 prélèvements de nature différente, comme en témoigne la distribution granulométrique (avec un d_{90} de 49 et 60 μm) et la teneur en matière organique (105 et 61 g/kg). Les échantillons présentant le plus faible d_{90} , présentent la plus forte teneur en matière organique et donc les concentrations les plus fortes en zinc.

En éliminant le résultat du participant P4, la moyenne est de 572 mg/kg de MS (écart-type élargi d'un facteur $k=2$: 16 %) et la distribution des parts de variabilités reste inchangée.

CAS GÉNÉRAL DES MÉTAUX

La Figure 14 présente la répartition des variances liées à l'analyse, à l'échantillonnage et à un effet « inter-préleveur » pour tous les métaux analysés dans le cadre de cet essai.

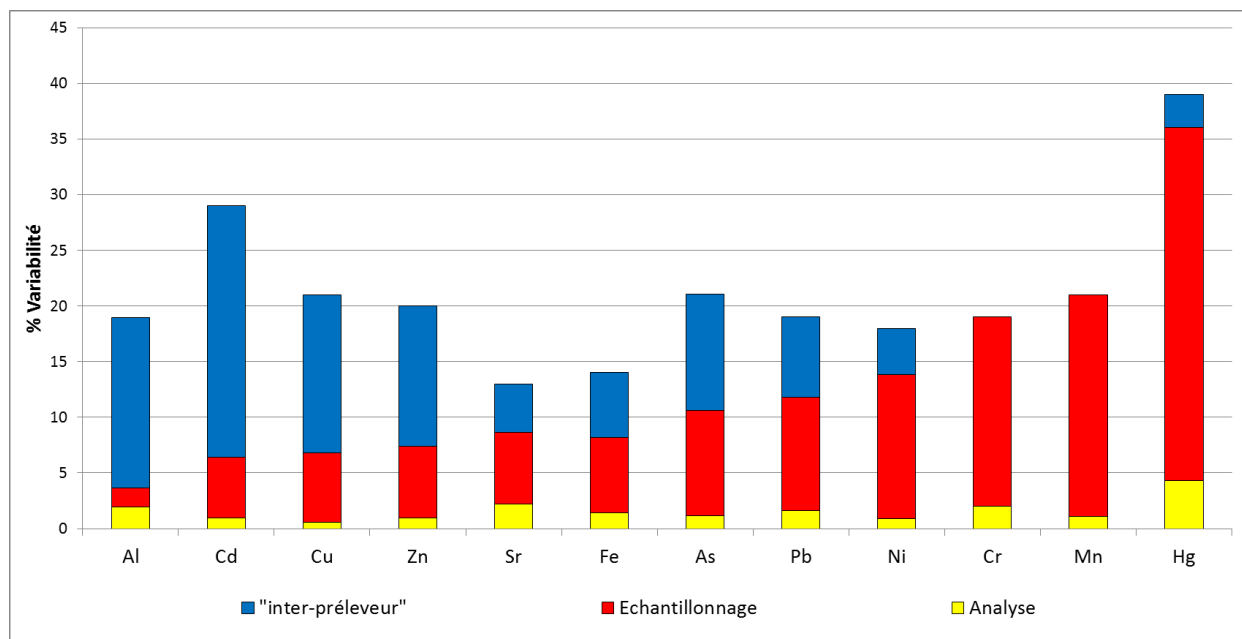


Figure 14 : Parts de variabilité pour les métaux

Pour les métaux dans ce contexte de contamination, la variabilité totale est inférieure à 50 %. De façon générale, les effets « inter-préleveur » et/ou échantillonnage sont forts par rapport à la variabilité analytique (inférieure à 5%). Les résultats pour l'équipe de préleveur P4 sont aberrants en termes de dispersion (Cochran) pour tous les métaux excepté Sr et Hg.

Le Tableau 4 reprend les résultats obtenus avec le logiciel ROBAN ainsi qu'une indication de l'incertitude obtenue lors d'essais d'interlaboratoires (de type AGLAE ou BIPEA) sur des sédiments. La comparaison de ces incertitudes avec les variabilités analytiques illustre bien le fait que la variabilité des résultats analytiques ait été volontairement minimisée par intervention d'un laboratoire unique.

Tableau 4 : Répartition des variabilités et comparaison avec les incertitudes d'essais interlaboratoires pour les métaux

Substances	Incertitude EIL Analyse (%)	Analyse (%)	Echantillonnage (%)	« inter-préleveur » (%)	Totale (%)
Al	16	2	2	15	19
Cd	16	1	5	23	29
Cu	7	1	6	14	21
Zn	10	1	6	13	20
Sr	-	2	6	4	13
Fe	-	1	7	6	14
As	8	1	9	10	21
Pb	10	2	10	7	19
Ni	13	1	13	4	18
Cr	19	2	17	0	19
Mn	-	1	20	0	21
Hg	16	4	32	3	39

5.2.6 ORGANOÉTAINS

SUBSTANCES

La liste des organoétains (OTC) analysés lors de l'essai est la suivante : MBT, DBT, TBT, TTBT, MOT, DOT, TCyT, et TPhT.

MÉTHODE D'ANALYSE

Les extractions et analyses des sédiments ont été réalisées selon la fiche méthode AQUAREF MA 39.

Pour l'analyse, une chaîne de chromatographie en phase gazeuse, équipée d'un injecteur PTV, a été couplée à un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif.

Des contrôles qualité ont été effectués lors de chaque série d'analyse : blancs et matériaux de référence certifiés (BCR-646 - sédiment de rivière).

EXEMPLE DU MONOBUTYLETAIN (MBT)

Les résultats des participants pour le MBT sont présentés sur la Figure 15. La moyenne des résultats obtenus par les 9 participants est de 4,30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de MS (écart-type élargi d'un facteur $k=2$: 59 %).

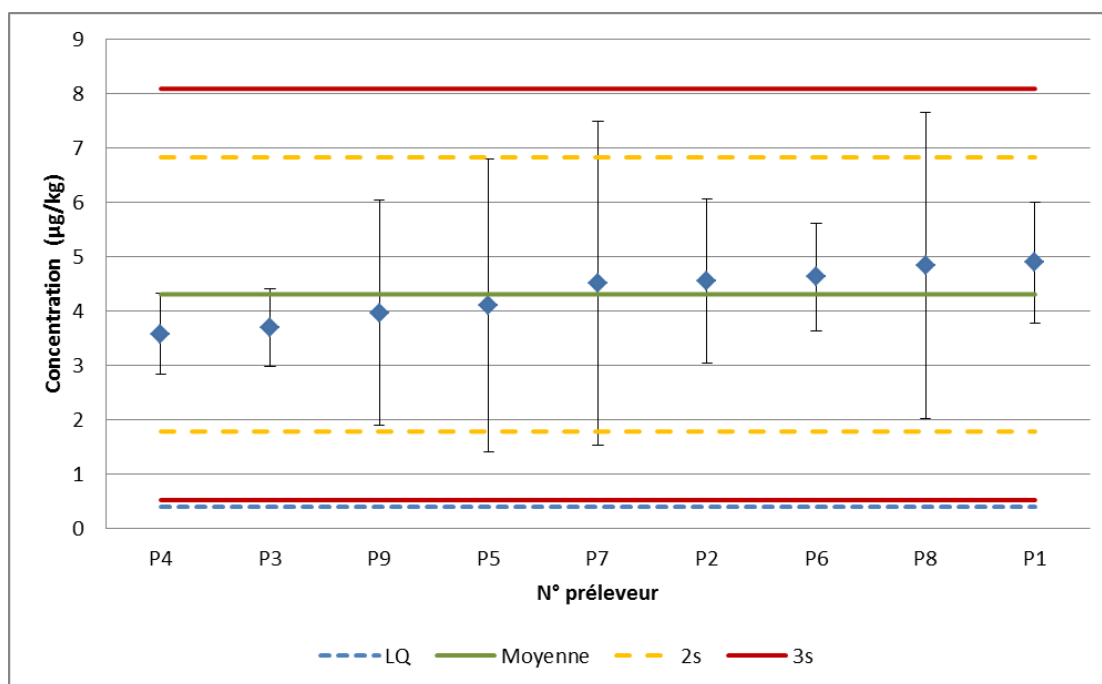


Figure 15 : Résultats obtenus par les participants pour le monobutylétain

L'analyse robuste de variance effectuée avec le logiciel ROBAN donne la répartition suivante de la variance liée à l'analyse, à l'échantillonnage et à un effet « inter-préleveur ».

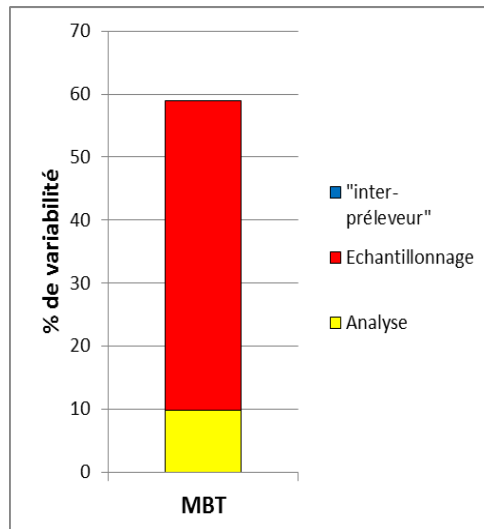


Figure 16 : Parts de variabilité pour le monobutylétain

Pour le MBT et à ce niveau de contamination, l'effet échantillonnage est fort (49 %) par rapport à la variabilité analytique (≈ 10 %). Environ 83 % de la variabilité globale des résultats est liée à l'effet échantillonnage. L'effet « inter-préleveur » n'est pas visible pour le MBT.

La réalisation des tests de Cochran et Grubbs n'a révélé aucun résultat aberrant.

CAS GÉNÉRAL DES OTC

La Figure 17 présente la répartition des variances liées à l'analyse, à l'échantillonnage et à un effet « inter-préleveur » pour tous les OTC remplissant les critères permettant un traitement statistique (Cf. 5.2.1).

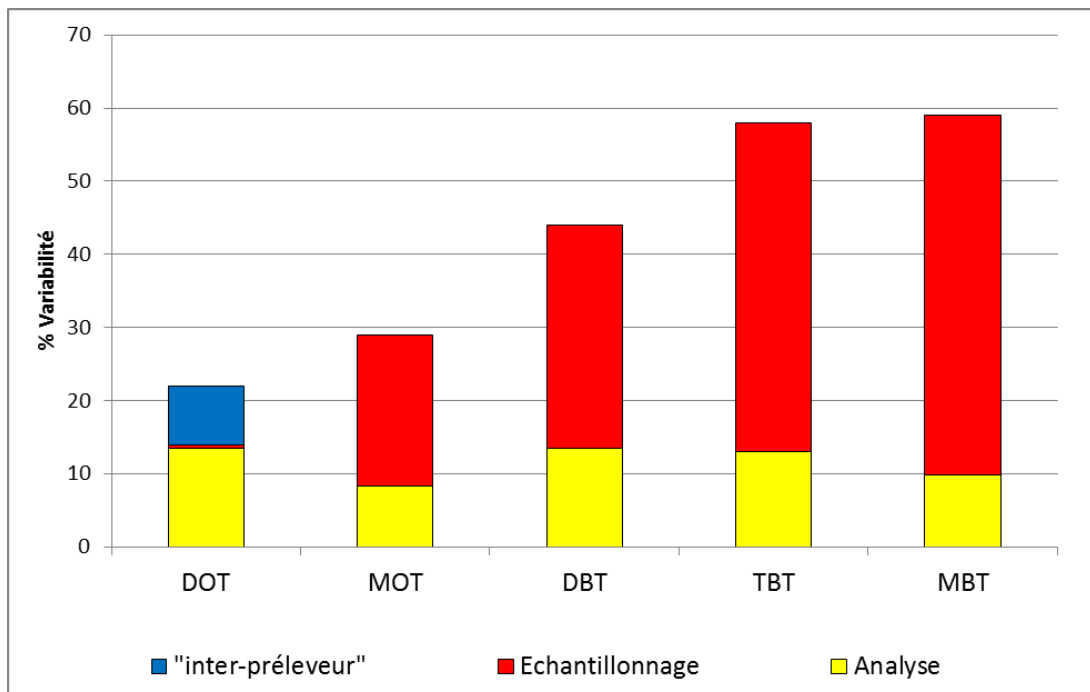


Figure 17 : Parts de variabilité pour les OTC

Pour les OTC et à ce niveau de contamination, la variabilité analytique (exprimant la répétabilité) est faible. On note une bonne maîtrise de l'analyse du monobutylétain pour lequel des contaminations de blancs sont généralement observées. La forte part de variabilité liée à l'échantillonnage peut s'expliquer par une hétérogénéité des concentrations en OTC sur la

station « impact ». En effet, les OTC n'ont pas fait partie des substances analysées lors de l'étude préliminaire. De plus, la profondeur à laquelle ont été échantillonnés les sédiments a probablement influencé les résultats obtenus.

Le Tableau 5 reprend les résultats obtenus avec le logiciel ROBAN ainsi qu'une indication de l'incertitude obtenue lors d'essais d'interlaboratoires (de type AGLAE ou BIPEA) sur des sédiments. La comparaison de ces incertitudes avec les variabilités analytiques illustre bien le fait que la variabilité des résultats analytiques ait été volontairement minimisée par intervention d'un laboratoire unique.

Tableau 5 : Répartition des variabilités et comparaison avec les incertitudes d'essais interlaboratoires pour les OTC

Substances	Incertitude EIL Analyse (%)	Analyse (%)	Echantillonnage (%)	« inter-préleveur » (%)	Totale (%)
DOT	-	13	1	8	22
MOT	-	8	21	0	29
DBT	39	13	31	0	44
MBT	39	10	49	0	59

5.2.7 ALKYLPHÉNOLS

SUBSTANCES

La liste des alkylphénols analysés lors de l'essai est la suivante : octylphénols, NP10E, NP20E, OP10E, OP20E, nonylphénols, dodécylphénol, 4-tert-butylphénol, 4-tert-octylphénol, 4-n-octylphénol, 4-n-nonylphénol.

MÉTHODE D'ANALYSE

Les analyses des sédiments ont été réalisées par une chaîne de chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

Des contrôles qualité ont été effectués lors de chaque série d'analyse : blancs (extraction et analyse), vérification de la LQ et de la déviation par l'injection d'étalons.

NONYLPHÉNOLS

Seule la somme de nonylphénols remplit les critères permettant un traitement statistique (Cf. 5.2.1).

Les résultats des participants pour la somme de nonylphénols sont présentés sur la Figure 18. La moyenne des résultats obtenus par les 9 participants est de 587 µg/kg de MS (écart-type élargi d'un facteur k=2 : 56 %).

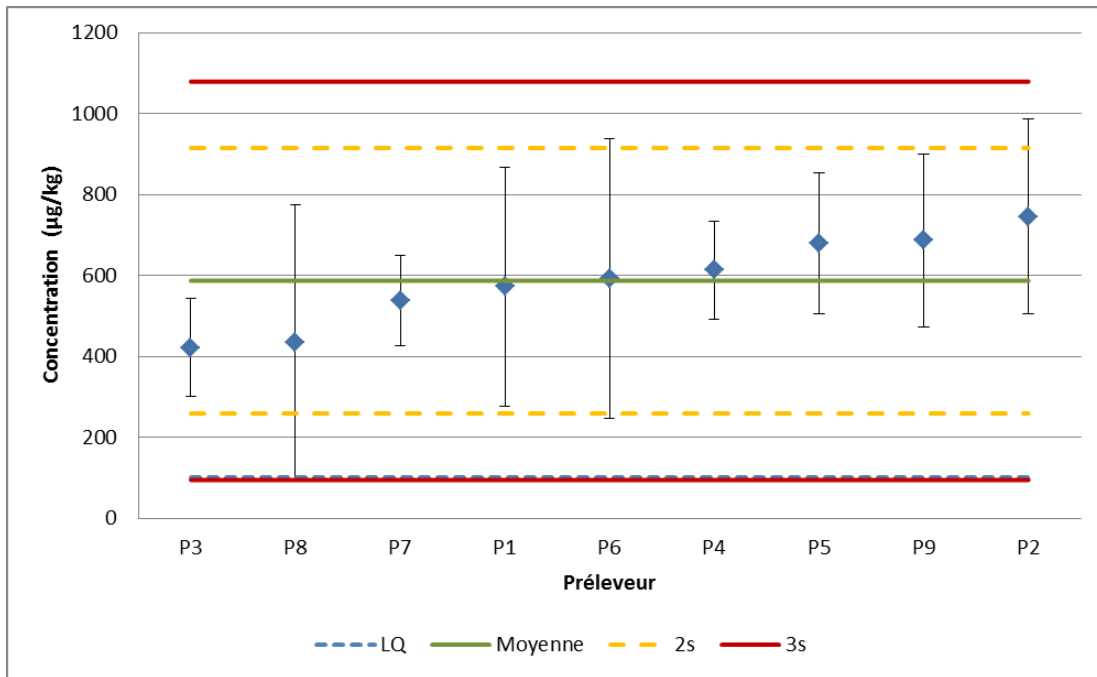


Figure 18 : Résultats obtenus par les participants pour la somme de nonylphénols

L'analyse robuste de variance effectuée avec le logiciel ROBAN donne la répartition suivante de la variance liée à l'analyse, à l'échantillonnage et à un effet « inter-préleveur ».

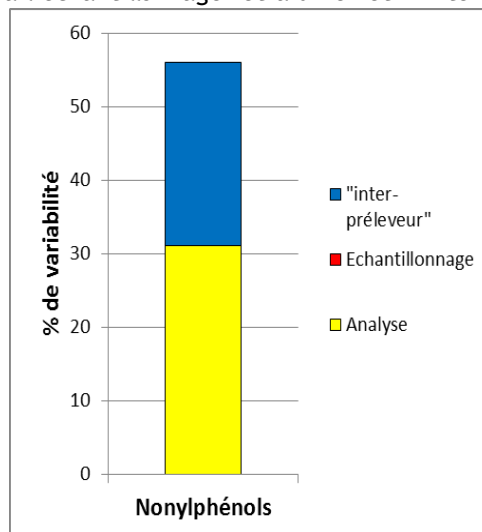


Figure 19 : Parts de variabilité pour la somme de nonylphénols

Pour la somme de nonylphénols et à ce niveau de contamination, l'effet analyse est majoritaire (31 %) face à la variabilité liée à un effet « inter-préleveur » (25 %). Environ 55 % de la variabilité globale des résultats est liée à l'analyse. L'effet échantillonnage n'est pas visible pour les nonylphénols.

Le dosage des alkylphénols nécessite un grand nombre d'étapes de préparation au cours desquelles tout risque de contamination ne peut être exclu. En effet, les alkylphénols peuvent s'adsorber sur différents types de matériels de laboratoire. Une des grandes difficultés analytiques est liée au fait que les alkylphénols sont des mélanges complexes d'isomères de position et de ramification, ce qui rend leur analyse et leur quantification délicates.

La réalisation des tests de Cochran et Grubbs n'a révélé aucun résultat aberrant.

5.2.8 PCB INDICATEURS

SUBSTANCES

Les PCB indicateurs analysés lors de l'essai sont les suivants : PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180.

MÉTHODE D'ANALYSE

Les extractions et analyses des sédiments ont été réalisées selon la fiche méthode AQUAREF MA 49.

Les échantillons (1g) sont extraits par un système d'extraction par liquide sous pression (PFE) avec un mélange cyclohexane/acétone (90/10). L'extrait, après ajout de dodécane (« solvant keeper »), est concentré puis dilué dans 1 mL de cyclohexane. La purification est faite par extraction sur phase solide (SPE) (Florisil - 1 g). L'élution de la cartouche est réalisée à l'aide de 5 mL d'un mélange cyclohexane/dichlorométhane (95/5). L'extrait, après ajout de dodécane (« solvant keeper »), est concentré. Une fois l'extrait repris dans une solution d'isooctane contenant les standards internes, de la poudre de cuivre est ajoutée et, après 12 heures de contact, l'analyse GC/ECD est effectuée.

Des contrôles qualité ont été effectués lors de chaque série d'analyse : blancs méthode, étalons, contrôles qualité et matrice de contrôle interne.

EXEMPLE DU PCB 153

Les résultats des participants pour le PCB 153 sont présentés sur la Figure 20. La moyenne des résultats obtenus par les 9 participants est de 7,10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de MS (écart-type élargi d'un facteur $k=2$: 56 %).

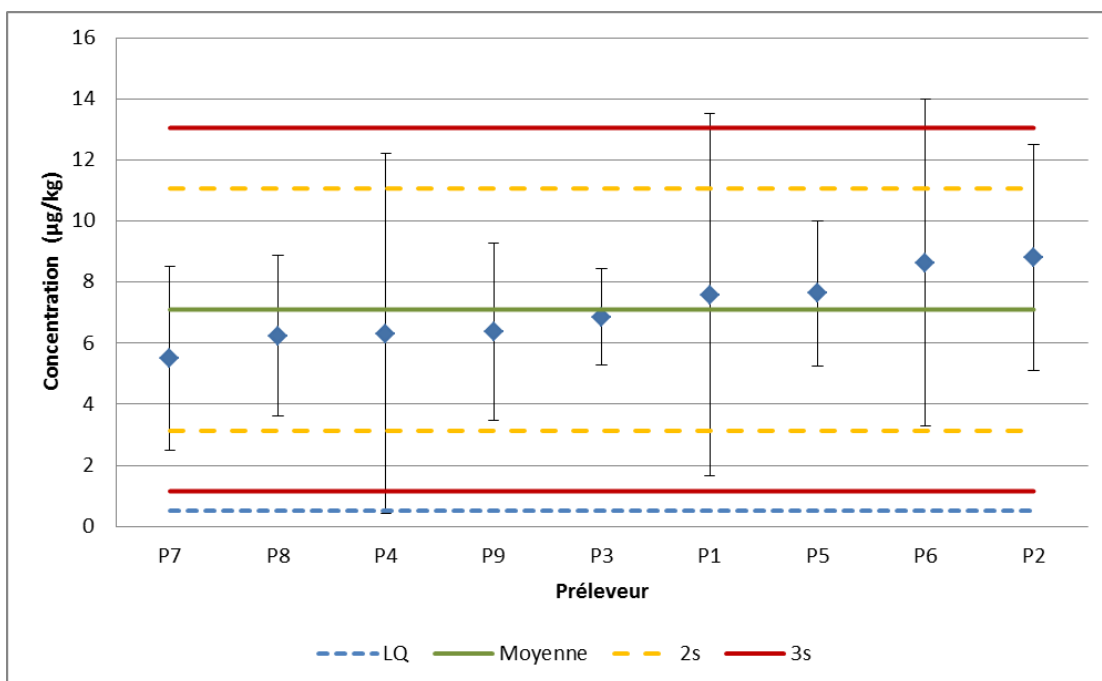


Figure 20 : Résultats obtenus par les participants pour le PCB 153

L'analyse robuste de variance effectuée avec le logiciel ROBAN donne la répartition suivante de la variance liée à l'analyse, à l'échantillonnage et à un effet « inter-préleveur ».

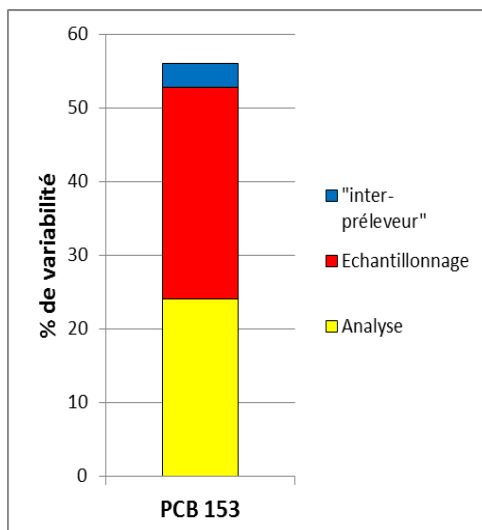


Figure 21 : Parts de variabilité pour le PCB 153

Pour le PCB 153 et à ce niveau de contamination, les effets de l'échantillonnage et de l'analyse sont forts (29 et 24 % respectivement). Environ 52 % de la variabilité globale des résultats est liée à l'effet échantillonnage.

La réalisation des tests de Cochran et Grubbs n'a révélé aucun résultat aberrant.

CAS GÉNÉRAL DES PCB INDICATEURS

La Figure 22 présente la répartition des variances liées à l'analyse, à l'échantillonnage et à un effet « inter-préleveur » pour tous les PCB*i* remplissant les critères permettant un traitement statistique (Cf. 5.2.1).

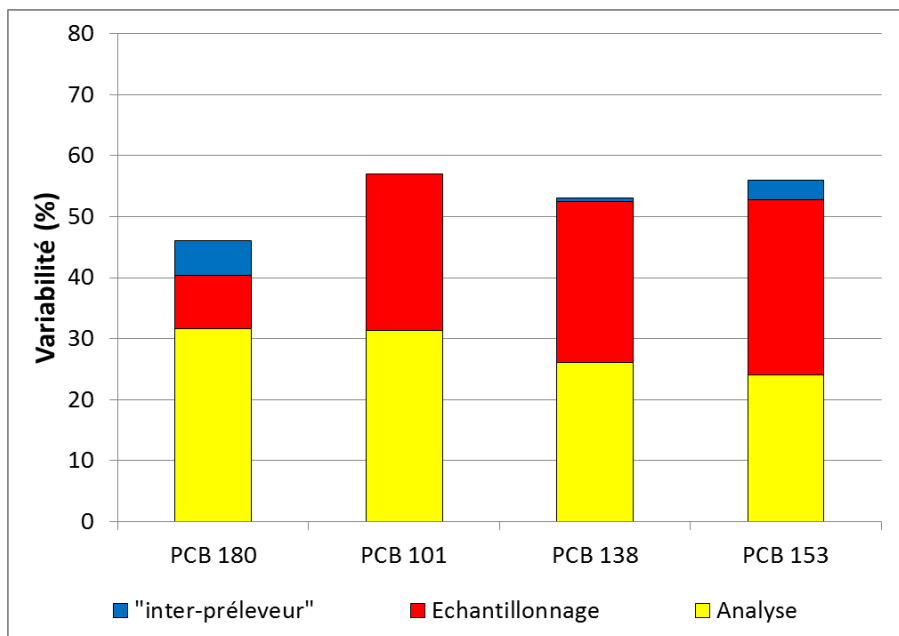


Figure 22 : Parts de variabilité pour les PCB*i*

Pour les PCB*i* et à ce niveau de contamination, la variabilité analytique (exprimant la répétabilité) est majoritaire ($\approx 30\%$). Ceci s'explique par le fait que les concentrations mesurées lors de l'essai sont proches de la LQ.

La réalisation des tests de Cochran et Grubbs a révélé que les résultats pour l'équipe de préleveur P1 sont aberrants en termes de dispersion (Cochran) pour les PCB 101 et 138 et en

termes de justesse (Grubbs) pour le PCB 138. Aucun lien ne peut être fait entre les variations observées et les différentes pratiques observées.

En éliminant le résultat du participant P1, la distribution des parts de variabilités évolue comme présenté dans le Tableau 6. Cette évolution permet de mettre en avant une petite part de variabilité liée à un effet « inter-préleveur » qui était masqué par la forte variabilité apportée par les résultats de l'équipe de préleveurs P1.

Tableau 6 : Evolution des variabilités avec et sans prise en compte des valeurs aberrantes

	Tous les participants			Sans le participant P1		
	Analyse (%)	Echantillonnage (%)	« inter-préleveur » (%)	Analyse (%)	Echantillonnage (%)	« inter-préleveur » (%)
PCB 101	31	26	0	35	13	2
PCB 138	26	27	0	29	14	4

Le Tableau 7 reprend les résultats obtenus avec le logiciel ROBAN ainsi qu'une indication de l'incertitude obtenue lors d'essais d'interlaboratoires (de type AGLAE ou BIPEA) sur des sédiments. La concentration mesurée lors des essais interlaboratoires est en moyenne 10 fois supérieure aux concentrations mesurées lors de l'essai. La comparaison de ces incertitudes avec les variabilités analytiques illustre bien le fait que la variabilité des résultats analytiques soit plus importante lorsque les concentrations mesurées sont plus faibles.

Tableau 7 : Répartition des variabilités et comparaison avec les incertitudes d'essais interlaboratoires pour les PCBi

Famille	Incertitude EIL Analyse (%)	Analyse (%)	Echantillonnage (%)	« inter-préleveur » (%)	Totale (%)
PCB 180	20	32	9	6	46
PCB 101	21	31	26	0	57
PCB 138	26	26	26	0	53
PCB 153	20	24	29	3	56

5.2.9 PHTALATES

SUBSTANCES

La liste des phtalates analysés lors de l'essai est la suivante : diméthylphtalate, diéthylphtalate, dipropylphtalate, dibutylphtalate, dipentylphtalate, dihexylphtalate, diheptylphtalate, DEHP, butyl benzyl phtalate.

MÉTHODE D'ANALYSE

Les analyses des sédiments ont été réalisées par une chaîne de chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

Des contrôles qualité ont été effectués lors de chaque série d'analyse : blancs (extraction et analyse), vérification de la LQ et de la déviation par l'injection d'étalons.

EXEMPLE DU DEHP

Les résultats des participants pour le DEHP sont présentés Figure 23. La moyenne des résultats obtenus par les 9 participants est de 2745 µg/kg de MS (écart-type élargi d'un facteur k=2 : 110 %).

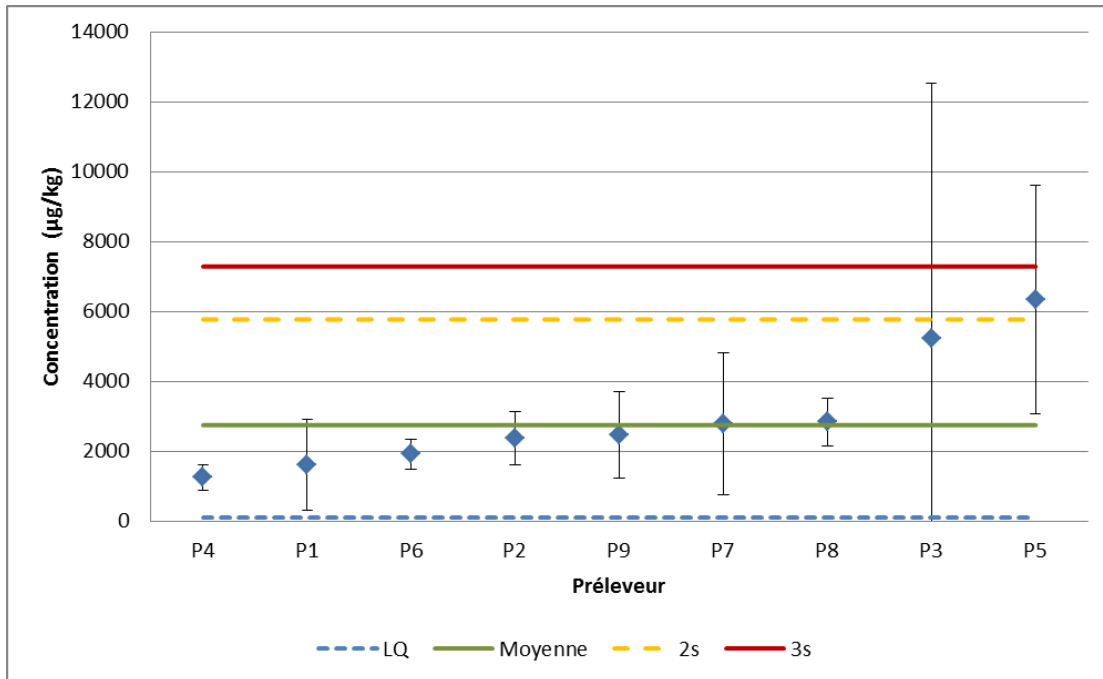


Figure 23 : Résultats obtenus par les participants pour le DEHP

L'analyse robuste de variance effectuée avec le logiciel ROBAN donne la répartition suivante de la variance liée à l'analyse, à l'échantillonnage et à un effet « inter-préleveur ».

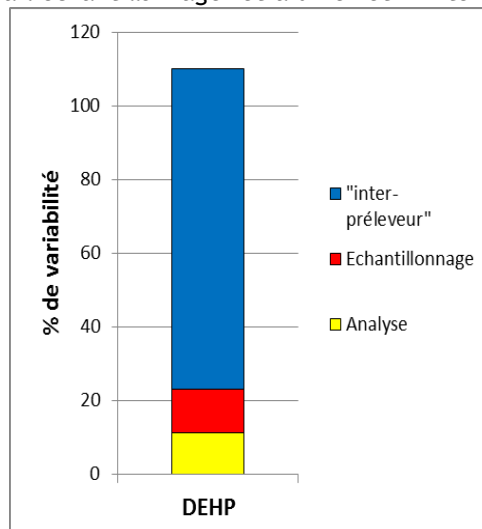


Figure 24 : Parts de variabilité pour le DEHP

Pour le DEHP et à ce niveau de contamination, l'effet « inter-préleveur » est fort (87 %). Environ 79 % de la variabilité globale des résultats est liée à l'effet « inter-préleveur ». La variabilité liée à l'analyse est de l'ordre de 10 % ce qui montre une bonne maîtrise de l'analyse.

La réalisation des tests de Cochran et Grubbs a révélé que les résultats pour les équipes de préleveurs P3 et P5 sont aberrants en termes de dispersion (Cochran). Il est difficile de faire un lien entre les variations observées et les différentes pratiques observées, cependant, la dispersion des valeurs est très certainement liée à une possible contamination via l'utilisation de plastique, à l'usage de détergent ou à un mauvais lavage du matériel de prélèvement.

En éliminant le résultat des participants P3 et P5, la moyenne est de 2175 µg/kg de MS (écart-type élargi d'un facteur k=2 : 76 %). La distribution des parts de variabilités est modifiée de sorte que la variabilité liée à un effet « inter-préleveur » soit ramenée au même ordre de grandeur que les autres (Cf. Tableau 8).

Tableau 8 : Evolution des variabilités avec et sans prise en compte des valeurs aberrantes

	Tous les participants			Sans les participants P3 et P5		
	Analyse (%)	Echantillonnage (%)	« inter-préleveur » (%)	Analyse (%)	Echantillonnage (%)	« inter-préleveur » (%)
DEHP	35	36	98	39	40	52

5.2.10 HAP

SUBSTANCES

La liste des HAP analysés lors de l'essai est la suivante : acénaphène, anthracène, B(a)A, B(a)P, B(b)F, B(g,h,i)P, B(k)F, chrysène, D(a,h)A, fluoranthène, fluorène, I(cd)P, naphthalène, phénanthrène, pyrène, acenaphtylène.

MÉTHODE D'ANALYSE

Les extractions et analyses des sédiments ont été réalisées selon la norme XP X33-012 (2000) (ASE puis LC/UV/Fluo).

Pour l'analyse, une chaîne de chromatographie en phase gazeuse, équipée d'un injecteur PTV, a été couplée à un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif.

Des contrôles qualité ont été effectués lors de chaque série d'analyse : blancs et matériaux de référence certifiés (BCR-646 - sédiment de rivière).

EXEMPLE DU NAPHTALÈNE POUR LES HAP LÉGERS

Les résultats des participants pour le naphthalène sont présentés sur la Figure 25. La moyenne des résultats obtenus par les 9 participants est de 29,5 µg/kg de MS (écart-type élargi d'un facteur k=2 : 42 %).

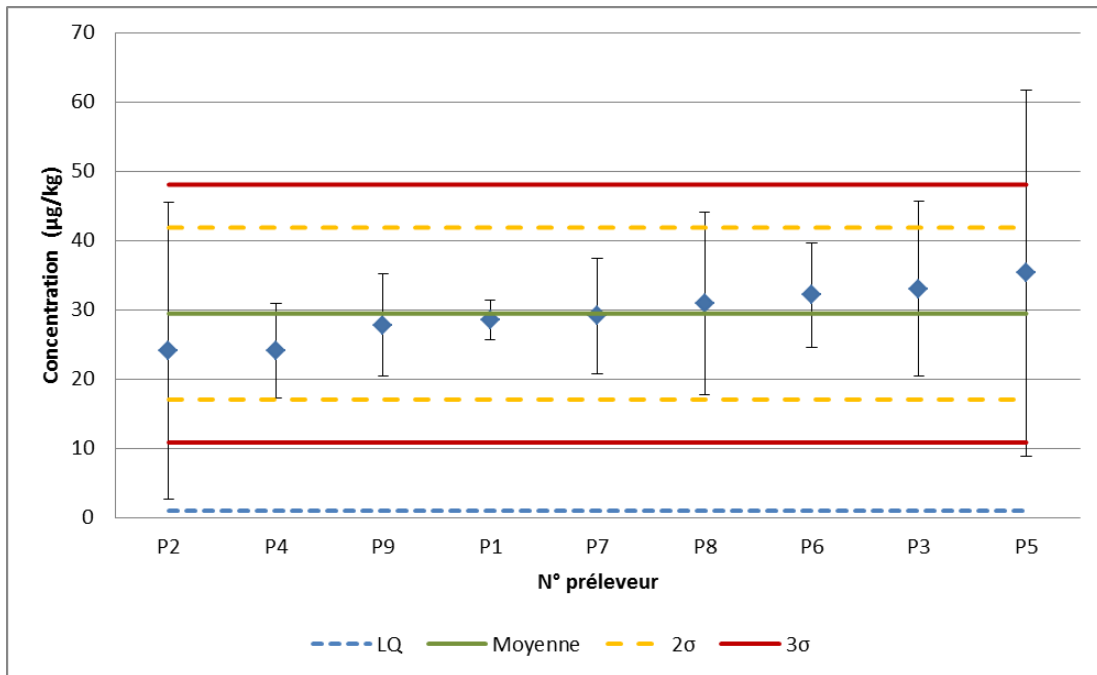


Figure 25 : Résultats obtenus par les participants pour le naphthalène

L'analyse robuste de variance effectuée avec le logiciel ROBAN donne la répartition suivante de la variance liée à l'analyse, à l'échantillonnage et à un effet « inter-préleveur ».

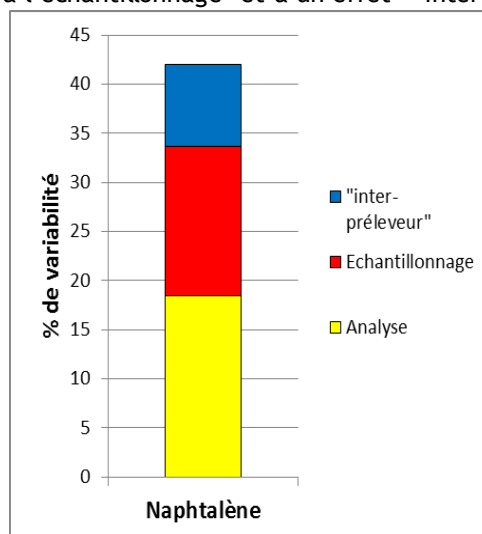


Figure 26 : Parts de variabilité pour le naphthalène

Pour le naphthalène et à ce niveau de contamination, l'effet analyse est majoritaire (19 %). Environ 42 % de la variabilité globale des résultats est liée à l'effet analyse.

La réalisation des tests de Cochran et Grubbs n'a révélé aucun résultat aberrant.

CAS GÉNÉRAL DES HAP LÉGERS

La Figure 27 présente la répartition des variances liées à l'analyse, à l'échantillonnage et à un effet « inter-préleveur » pour tous les HAP légers remplissant les critères permettant un traitement statistique (Cf. 5.2.1).

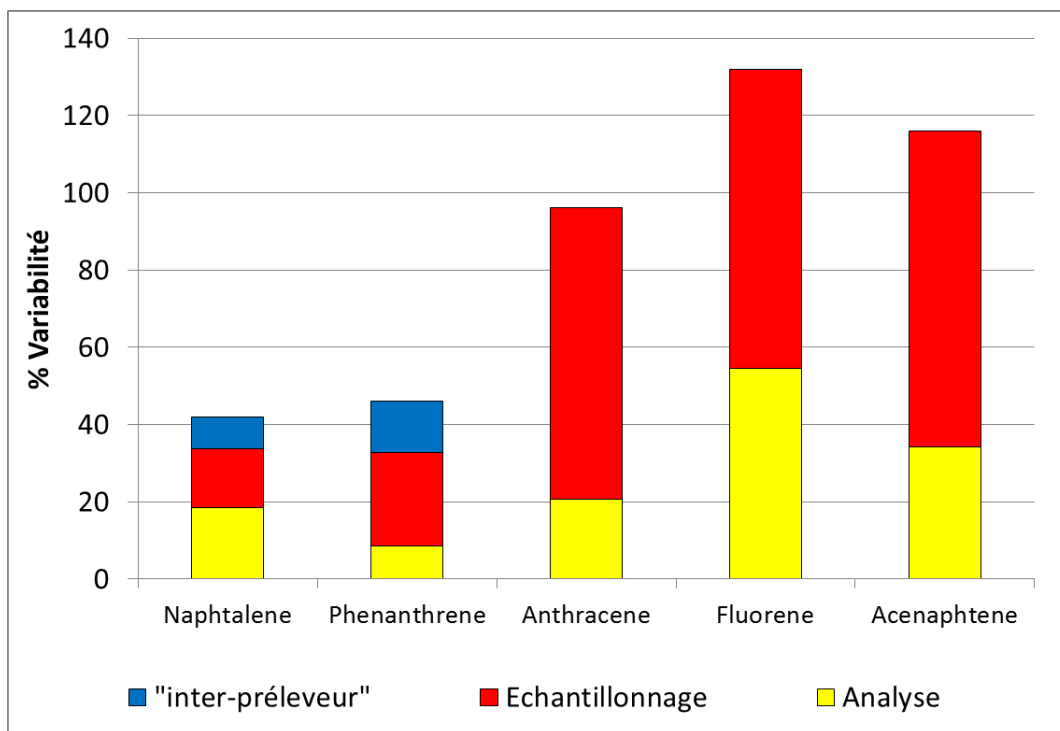


Figure 27 : Parts de variabilité pour les HAP légers

Le laboratoire ayant effectué les analyses a rencontré beaucoup de difficultés pour le dosage des composés élués en début de chromatogramme et plus particulièrement le fluorène et l'acénaphène. Les résultats de ces deux composés ne seront donc pas exploités.

Pour les HAP légers et à ce niveau de contamination, la variabilité analytique (exprimant la répétabilité) est faible (< 20 %). Les possibles différences de profondeur échantillonnée pourraient expliquer la forte part de variabilité liée à l'échantillonnage.

La réalisation des tests de Cochran et Grubbs a révélé que les résultats pour l'équipe de préleveur P3 sont aberrants en termes de dispersion (Cochran) pour l'antracène. Aucun lien ne peut être fait entre les variations observées et les différentes pratiques observées.

Le Tableau 9 reprend les résultats obtenus avec le logiciel ROBAN ainsi qu'une indication de l'incertitude obtenue lors d'essais d'interlaboratoires (de type AGLAE ou BIPEA) sur des sédiments. La comparaison de ces incertitudes avec les variabilités analytiques illustre bien le fait que la variabilité des résultats d'analyse ait été volontairement minimisée par intervention d'un laboratoire unique.

Tableau 9 : Répartition des variabilités et comparaison avec les incertitudes d'essais interlaboratoires pour les HAP légers

Famille	Incetitude EIL Analyse (%)	Analyse (%)	Echantillonnage (%)	« inter-préleveur » (%)	Totale (%)
Naphtalène	30	18	15	8	42
Phénanthrène	19	9	24	13	46
Anthracène	30	21	75	0	96

EXEMPLE DU FLUORANTHÈNE POUR LES HAP LOURDS

Les résultats des participants pour le fluoranthène sont présentés sur la Figure 28. La moyenne des résultats obtenus par les 9 participants est de 398 µg/kg de MS (écart-type élargi d'un facteur k=2 : 53 %).

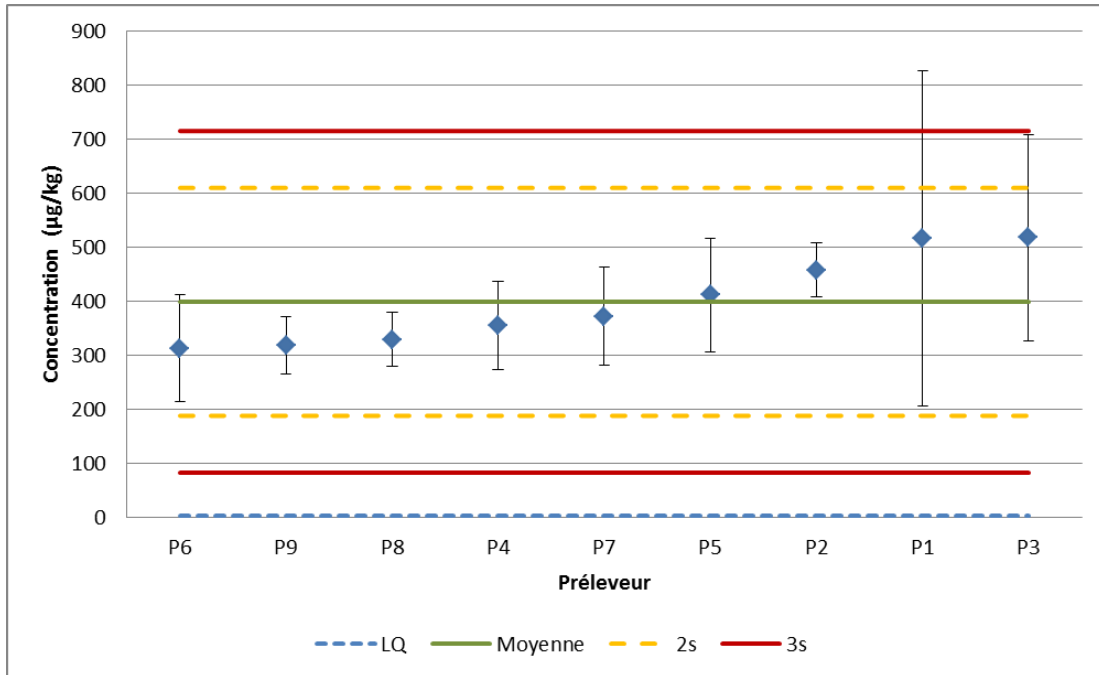


Figure 28 : Résultats obtenus par les participants pour le fluoranthène

L'analyse robuste de variance effectuée avec le logiciel ROBAN donne la répartition suivante de la variance liée à l'analyse, à l'échantillonnage et à un effet « inter-préleveur ».

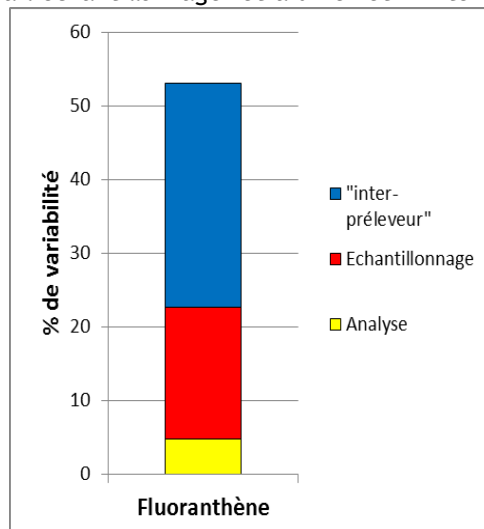


Figure 29 : Parts de variabilité pour le fluoranthène

Pour le fluoranthène et à ce niveau de contamination, l'effet « inter-préleveur » est fort (30 %) par rapport à la variabilité analytique (≈ 5 %). Environ 57 % de la variabilité globale des résultats est liée à l'effet « inter-préleveur ».

La réalisation des tests de Cochran et Grubbs a révélé que les résultats pour les équipes de préleveurs P1 et P3 sont aberrants en termes de dispersion (Cochran). Aucun lien ne peut être fait entre les variations observées et les différentes pratiques observées. Cependant, selon les informations extraites des grilles d'observation, une de ces 2 équipes de préleveurs n'a pas rincé tout le matériel de prélèvement.

CAS GÉNÉRAL DES HAP LOURDS

La Figure 30 présente la répartition des variances liées à l'analyse, à l'échantillonnage et à un effet « inter-préleveur » pour tous les HAP lourds.

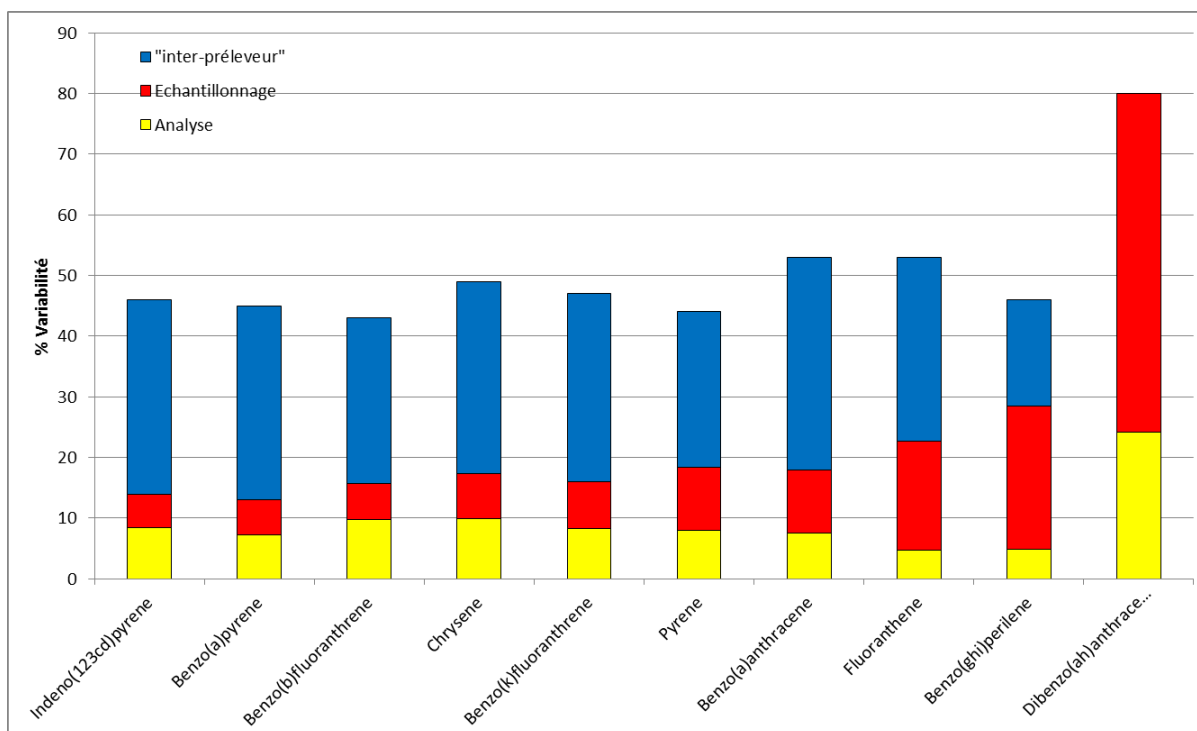


Figure 30 : Parts de variabilité pour les HAP lourds

La distribution des parts de variabilité des HAP lourds à ce niveau de contamination présente un profil identique sauf pour le dibenzo(a,h)anthracène. Or nous remarquons que cette substance est à la limite des critères de LQ fixés pour le traitement statistique (concentration moyenne du dibenzo(a,h)anthracène = 5 * LQ). Les résultats pour cette substance ne seront donc pas commentés.

Pour les HAP lourds, la variabilité analytique (exprimant la répétabilité) est faible (< 10 %). La part de variabilité liée à un effet « inter-préleveur » est majoritaire pour la plupart des HAP lourds.

La réalisation des tests de Cochran et Grubbs a révélé que les résultats pour l'équipe de préleveur P1 sont aberrants en termes de dispersion (Cochran) pour tous les HAP lourds (sauf dibenzo(a,h)anthracène). L'exploitation des grilles d'observation fait ressortir l'absence de rinçage des contenants intermédiaires avant utilisation sur le site par cette équipe de préleveur. Lorsqu'on observe les concentrations moyennes des deux échantillons réalisés par l'équipe de préleveur P1, on note systématiquement une concentration plus forte pour le premier échantillon. On peut donc suspecter une contamination de l'échantillon par les contenants intermédiaires.

Le Tableau 10 reprend les résultats obtenus avec le logiciel ROBAN ainsi qu'une indication de l'incertitude obtenue lors d'essais d'interlaboratoires (de type AGLAE ou BIPEA) sur des sédiments. La comparaison de ces incertitudes avec les variabilités analytiques illustre bien le fait que la variabilité des résultats d'analyse ait été volontairement minimisée par intervention d'un laboratoire unique.

Tableau 10 : Répartition des variabilités et comparaison avec les incertitudes d'essais interlaboratoires pour les HAP lourds

Famille	Incertitude EIL Analyse (%)	Analyse (%)	Echantillonnage (%)	« inter-préleveur » (%)	Totale (%)
I(cd)P	33	8	5	32	46
B(a)P	24	7	6	32	45
B(b)F	24	10	6	27	43
Chrysène	25	10	7	32	49
B(k)F	21	8	8	31	47
Pyrène	20	8	10	26	44
B(a)A	20	7	11	35	53
Fluoranthrène	17	5	18	30	53
B(g,h,i)P	30	5	24	18	46
DB(a,h)A	34	24	56	0	80

5.2.11 SYNTHÈSE

Comme précisé dans le paragraphe 5.2.4, les statistiques calculées ne sont représentatives que de cet essai et, compte tenu du nombre limité de répétitions sur le prélèvement et du nombre limité de participants, seules les grandes tendances sont à considérer.

La répartition des variabilités selon les familles de substances sera donc présentée dans le Tableau 11 sans chiffres, sous forme de classes représentées par des « + » ou des « - ». Les familles non présentées ne remplissaient pas les critères de traitement des données.

Tableau 11 : Synthèse des répartitions des variabilités pour les familles de substances suivies lors de l'essai

Famille	Analyse	Echantillonnage	« inter-préleveur »	Totale
Métaux	--	+	+	13 – 39 %
OTC	-	++	-	22 – 59 %
Alkylphénols	+	--	+	55 %
PCBi	+	+	-	55 %
Phtalates	-	-	+++	110 %
HAP légers	+	+++	-	50 - 96 %
HAP lourds	-	+	+	50 %

-- : < 5% - : 5 à 15% + : 15 à 30% ++ : 30 à 50% +++ : > 50%

Ce tableau de synthèse nous permet de dresser les premières conclusions sur l'objectif d'estimation de l'impact des opérations d'échantillonnage.

La variabilité apportée par le prélèvement (échantillonnage + « inter-préleveur ») est généralement plus importante que la variabilité analytique.

Les résultats ont souligné l'importance de la maîtrise du prélèvement (profondeur échantillonnée pour les OTC par exemple), du nettoyage et du rinçage du matériel d'échantillonnage et de prélèvement (exemple du DEHP).

5.3 EXPLOITATION DES DONNÉES ISSUES DE LA STATION « PRATIQUES » DE L'AZERGUES À MARCILLY D'AZERGUES

5.3.1 DONNÉES DISPONIBLES ET MÉTHODOLOGIE

Pour la réalisation de l'objectif « pratiques », il était demandé aux équipes de préleveurs de faire un prélèvement sur la station de l'Azergues à Marcilly d'Azergues. La réalisation de ce prélèvement a pour but d'estimer l'influence de la nature des sédiments prélevés sur le résultat final et la variabilité totale associée en conditions réelles. Nous parlons ici de conditions réelles en se positionnant sur une station inconnue que les équipes de préleveurs doivent s'approprier pour réaliser les prélèvements selon leur protocole habituel.

Ainsi, les substances suivantes ont été analysées :

- Métaux : Hg, Pb, Ni, Cd, As, Cr, Cu, Zn ;
- PCB indicateurs : 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180 ;
- PCB dioxin-like : 77, 81, 105, 123, 126, 156, 157, 167, 169 et 189 ;
- PBDE : 28, 47, 99, 100, 153 et 154 ;
- Organochlorés : HCB, HCBd, lindane, PeCB, 4-4' DDT, 2-4' DDT, 4-4' DDE, 4-4' DDD.

De même que pour la partie 5.2, l'analyse de la distribution granulométrique (par granulométrie laser) et la mesure du CO ont été réalisées sur chaque échantillon.

Les méthodes d'analyse utilisées sont les mêmes que celles de la partie 5.2.

Chaque échantillon a été analysé en double (sauf pour la granulométrie et le CO). Ainsi pour chaque substance (hors granulométrie et CO), nous avons obtenu 18 résultats.

Pour le traitement des données, les substances avec une fréquence de quantification > 65 % et dont la concentration moyenne est supérieure à 4*LQ ont été considérées.

Seules les substances remplissant les conditions de traitement statistique des deux stations ont été exploitées.

Avertissement

Les statistiques calculées ne sont représentatives que de cet essai (type de station, participants présents, ...). Elles n'ont pas vocation à être généralisées à d'autres contextes. Elles ont l'intérêt d'estimer des données permettant de caractériser l'impact des opérations d'échantillonnage de sédiments sur les résultats de mesure (données rares jusqu'à présent). Compte tenu du nombre limité de répétitions sur le prélèvement et du nombre limité de participants, les statistiques calculées sont à interpréter avec prudence. Seules les grandes tendances sont à considérer.

Le détail des données est disponible en annexe 9.

5.3.2 CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

MÉTHODE D'ANALYSE DU CARBONE ORGANIQUE

Les analyses de carbone organique (CO) particulaire ont été réalisées par le laboratoire d'analyse des sols de l'INRA à Arras en suivant la norme ISO 10694 (1995) après décarbonatation avec acide chlorhydrique.

La LQ de cette méthode d'analyse est de 0,05 g/kg.

EXPLOITATION : GRANULOMÉTRIE ET CARBONE ORGANIQUE

Contrairement à ce qui a pu être observé pour les échantillons de la station « impact » de l'Azergues à Chazay d'Azergues, les distributions granulométriques des échantillons de la station « pratiques » (Azergues à Marcilly d'Azergues) ne sont pas toutes superposables.

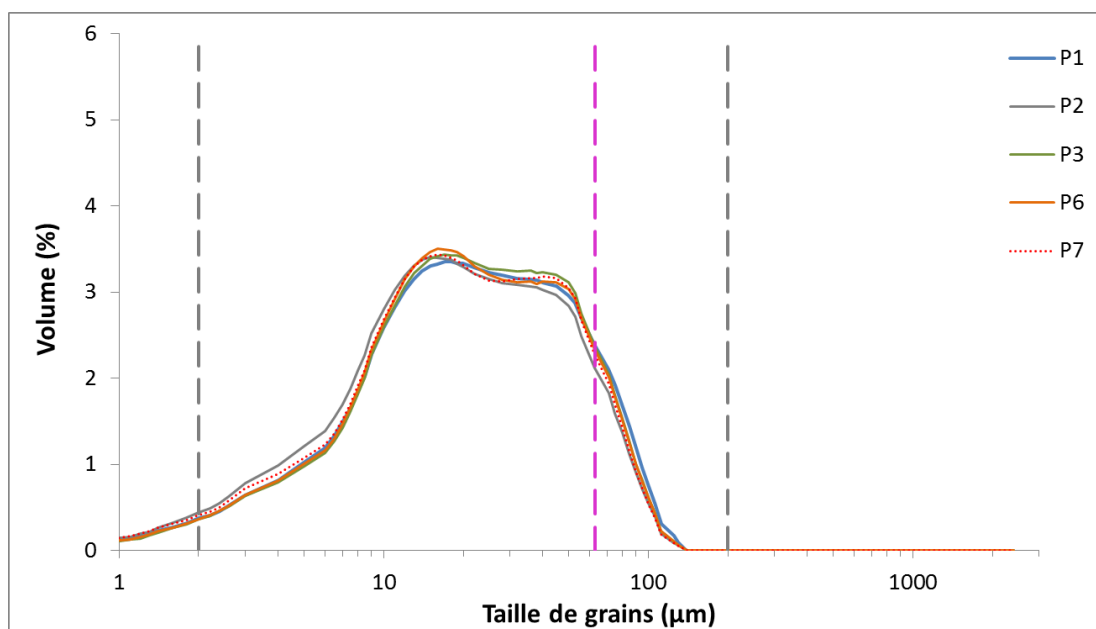


Figure 31 : Distributions volumiques du diamètre des particules des échantillons des préleveurs P1, P2, P3, P6 et P7. (Les traits verticaux gris représentent les limites 2µm - argiles et 200 µm-sables fins alors que le trait rose représente la limite 63 µm-limons.)

Comme illustré sur la Figure 31, 5 équipes de préleveurs ont réalisé des prélèvements avec, en moyenne, 90 % de particules < 63 µm. Pour tous ces échantillons, les distributions granulométriques sont similaires avec l'existence de deux modes principaux vers 15 µm (limons moyens) et vers 50 µm (limon très grossiers). Nous pouvons donc conclure que les équipes de préleveurs P1, P2, P3, P6 et P7 ont réalisé des prélèvements homogènes.

En revanche, l'équipe de préleveur P4 a réalisé un prélèvement très sableux avec 82 % de particules sableuses (supérieures à 200 µm) (Cf. Figure 32).

Les équipes de préleveurs P1, P2, P3, P4 et P6 ont réalisé un échantillon composite conditionné dans un seul flacon alors que l'équipe de préleveurs P7 a réalisé un échantillon composite conditionné dans deux flacons distincts selon les substances analysées (prélevé dans le même outil de prélèvement avec des ustensiles de prélèvement différents - Cf. partie 4 pour les définitions).

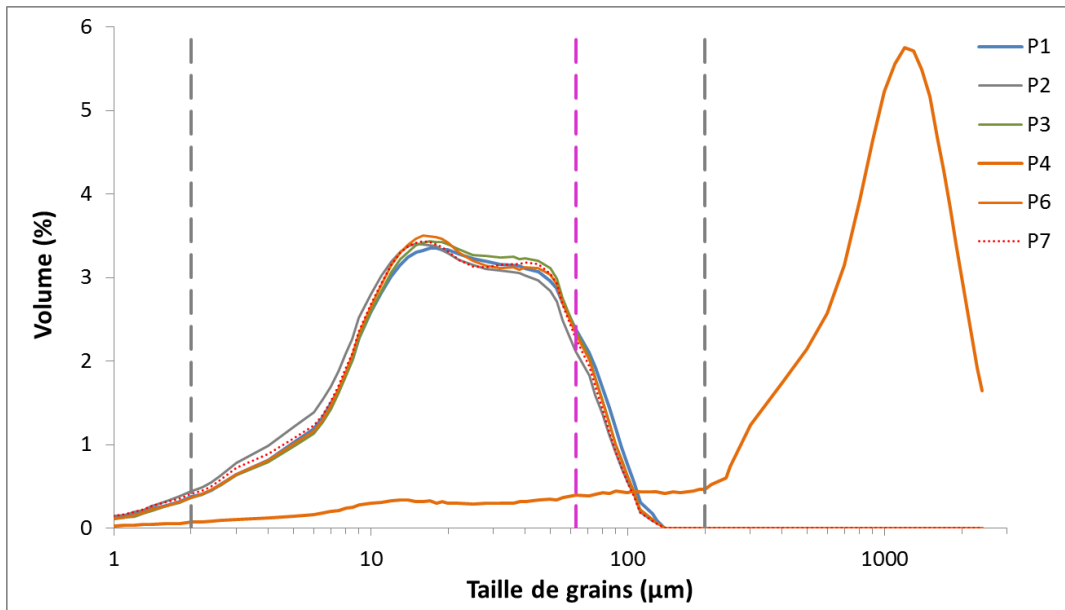


Figure 32 : Distributions volumiques du diamètre des particules des échantillons des préleveurs P1, P2, P3, P4, P6 et P7.

Les 3 dernières équipes de préleveurs (P5, P8 et P9) ont, soit réalisé deux prélèvements distincts selon les substances analysées, soit réalisé un échantillon composite conditionné dans deux flacons distincts (Cf. Figure 33). En mettant en œuvre ces pratiques, nous notons un déplacement de la distribution granulométrique vers des fractions plus grossières (vers 200 µm), témoignant d'un prélèvement de sédiments plus riches en sables fins.

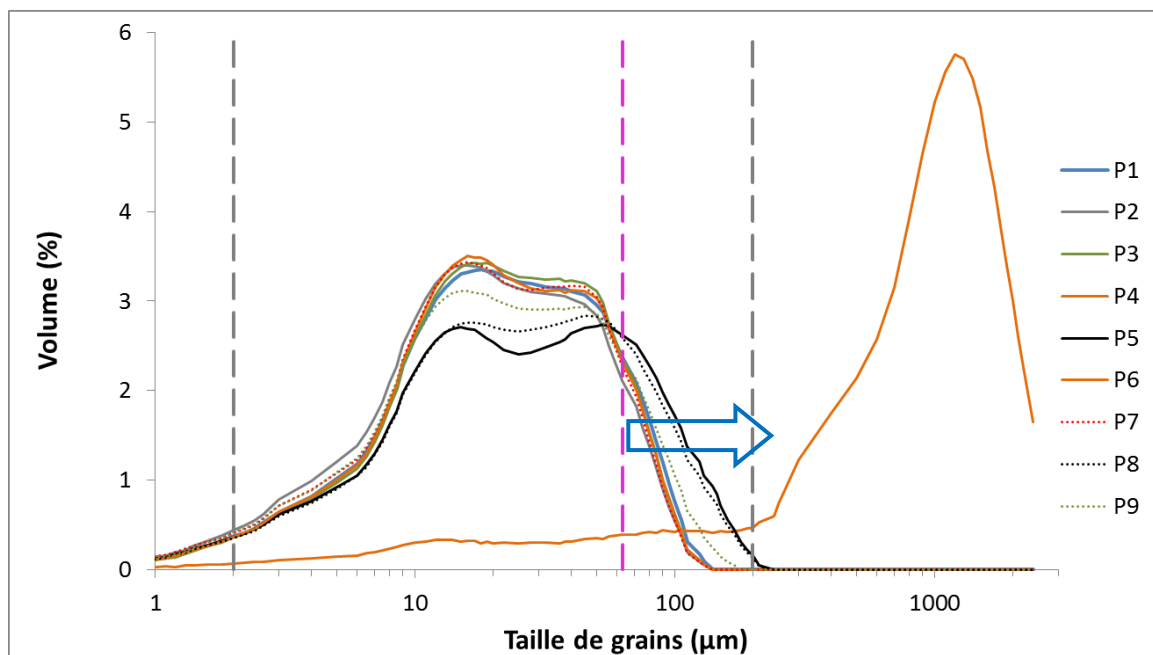


Figure 33 : Distributions volumiques du diamètre des particules des échantillons de la station « pratiques »

L'équipe de préleveurs P8 a souhaité intégrer des particules plus grossières pour être plus représentatif de la station. Elle a réalisé un échantillon à destination des analyses de métaux puis un échantillon à destination des analyses de polluants organiques. Comme le montre la Figure 34, l'équipe de préleveurs n'a pas réalisé deux échantillons composites identiques car le premier est plus grossier que le second.

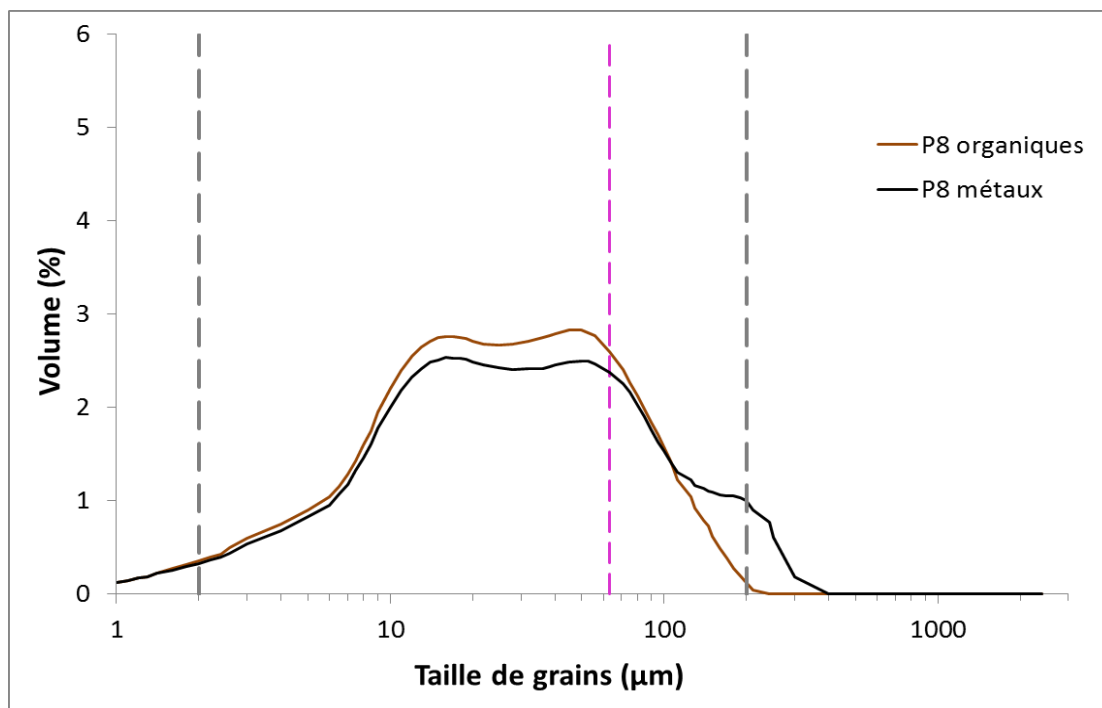


Figure 34 : Distributions volumiques du diamètre des particules des échantillons de la station « pratiques » de l'équipe de préleveur P8

L'équipe de préleveurs P9 a également souhaité intégrer des particules plus grossières pour être plus représentatif de la station. Pour ce faire, elle a réalisé un seul échantillon composite conditionné dans deux flaconnages différents. Comme le montre la Figure 35, lors de la mise en flaconnage, qui ne s'est pas faite en parallèle, les particules grossières se retrouvent dans le premier échantillon conditionné pour l'analyse des contaminants organiques.

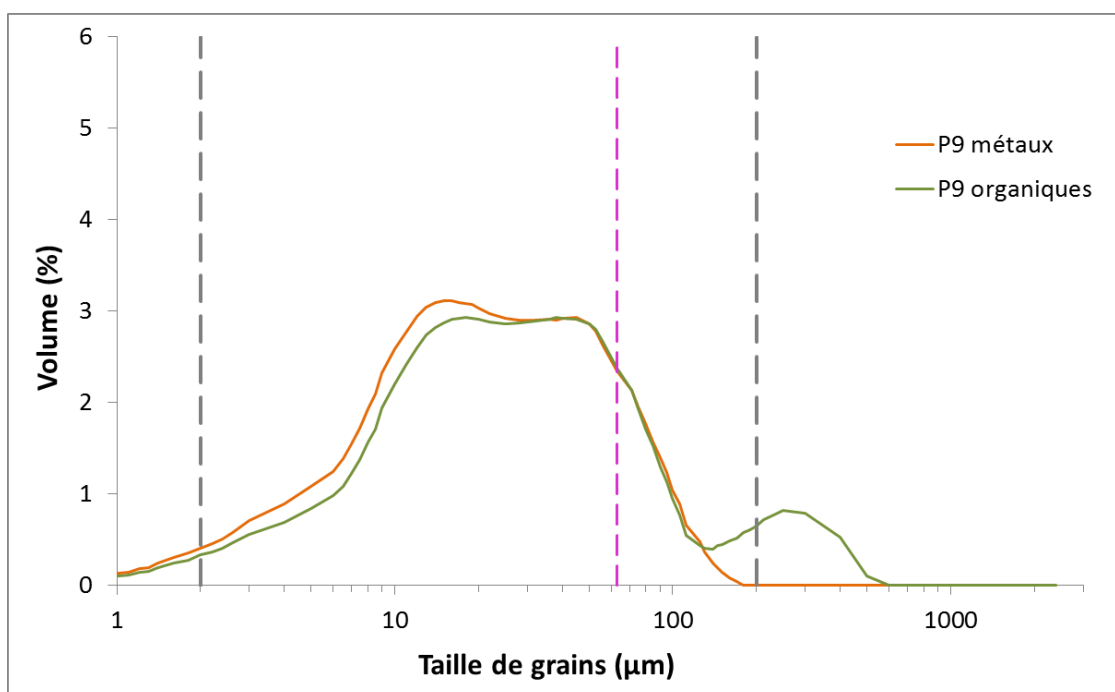


Figure 35 : Distributions volumiques du diamètre des particules des échantillons de la station « pratiques » de l'équipe de préleveur P9

Cette étude montre la difficulté de maîtriser l'homogénéité d'un échantillon lors des opérations d'échantillonnage et de mise en flaconnage.

Maintenant que nous avons vu les différentes natures des échantillons prélevés, nous allons pouvoir évaluer l'impact des différences de granulométrie sur les teneurs en CO.

La Figure 36 représente les teneurs en CO en fonction du d90. Le diamètre d90 est défini comme le diamètre (exprimé en μm) en-dessous duquel 90% du volume de l'échantillon est compris. Sur cette Figure 36, les prélèvements de l'équipe de préleveur P4 sont rapidement identifiables (significativement différents). En effet, ces prélèvements étant majoritairement des sables, ils contiennent très peu de matière organique.

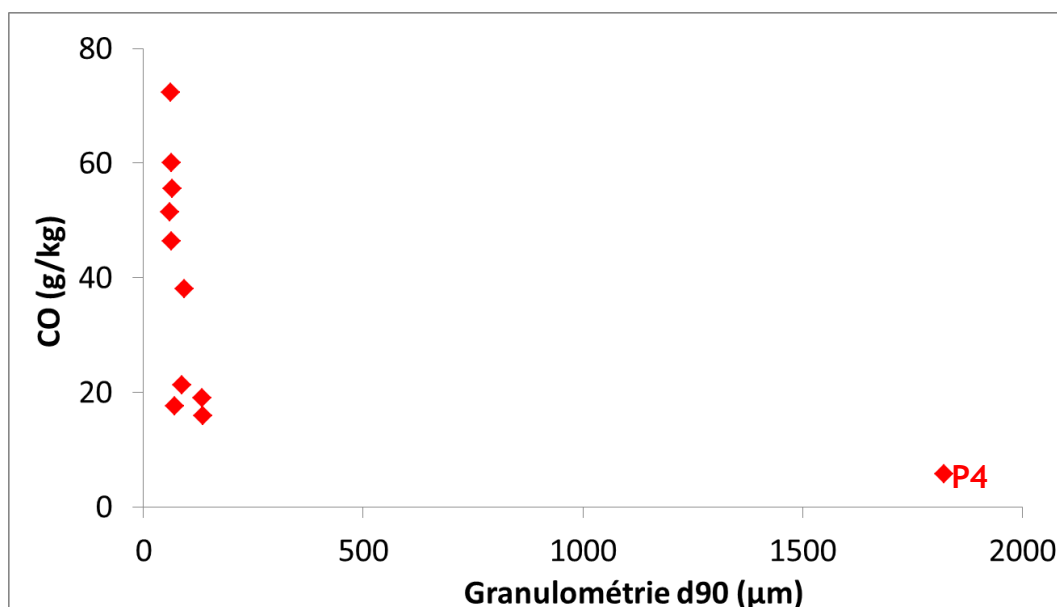


Figure 36 : Relation entre granulométrie (exprimée en d90) et CO pour les prélèvements de la station « pratiques »

En analysant les résultats des équipes de préleveurs sans prendre en compte l'équipe de préleveurs P4 (Figure 37), nous identifions trois groupes de points significativement différents. En effet, un premier groupe (cerclé en violet) présente des d90 de l'ordre de 60 μm avec de fortes teneurs en CO. Les 5 points de ce groupe correspondent aux prélèvements des équipes de préleveurs P1, P2, P3, P6 et P7. Ce sont les prélèvements fins et homogènes identifiés à partir de la distribution granulométrique (cf. Figure 31). Le second groupe de 3 points (cerclé en bleu), présente des teneurs en CO de l'ordre de 20 à 40 g/kg pour des d90 allant de 70 à 100 μm , et correspond à des échantillons plus grossiers présentant moins de CO. Les prélèvements constituant ce second groupe sont les prélèvements des équipes de préleveurs P5, P8_{organiques} et P9_{métaux}. Enfin le dernier groupe (cerclé en orange) présente des teneurs faibles en CO pour des d90 importants, correspondant aux prélèvements sableux des équipes de préleveurs P8 et P9. Nous pouvons donc conclure que la teneur en CO dépend de la nature du sédiment prélevé et que les sédiments fins contiennent généralement plus de matière organique.

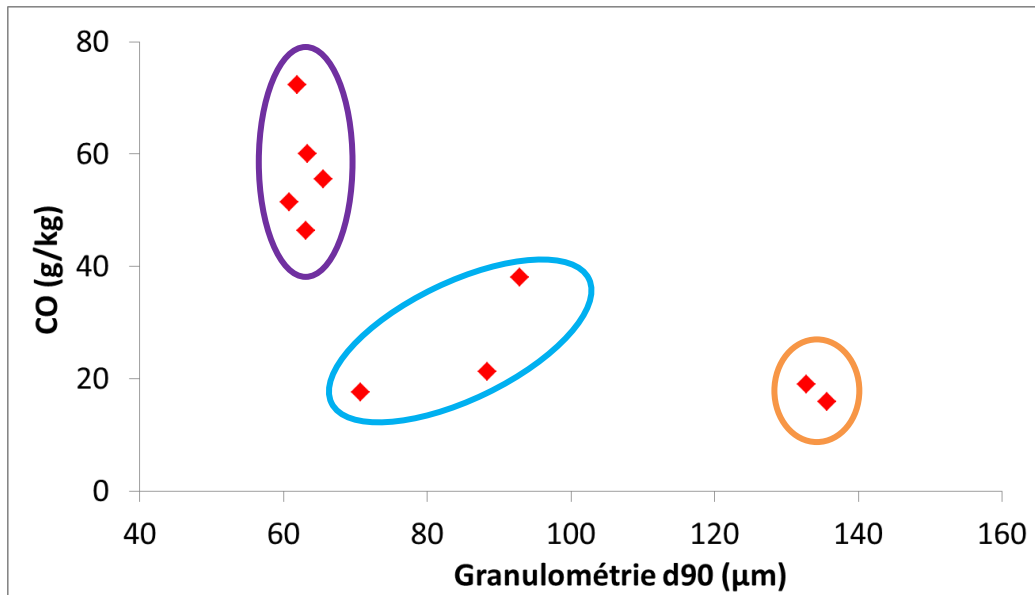


Figure 37 : Relation entre granulométrie (exprimée en d90) et CO pour les prélèvements de la station « pratiques » (excepté P4)

5.3.3 REPRÉSENTATION GRAPHIQUE

Les résultats (sauf granulométrie et CO) seront présentés sous forme d'un graphique dont un exemple type est donné en Figure 38.

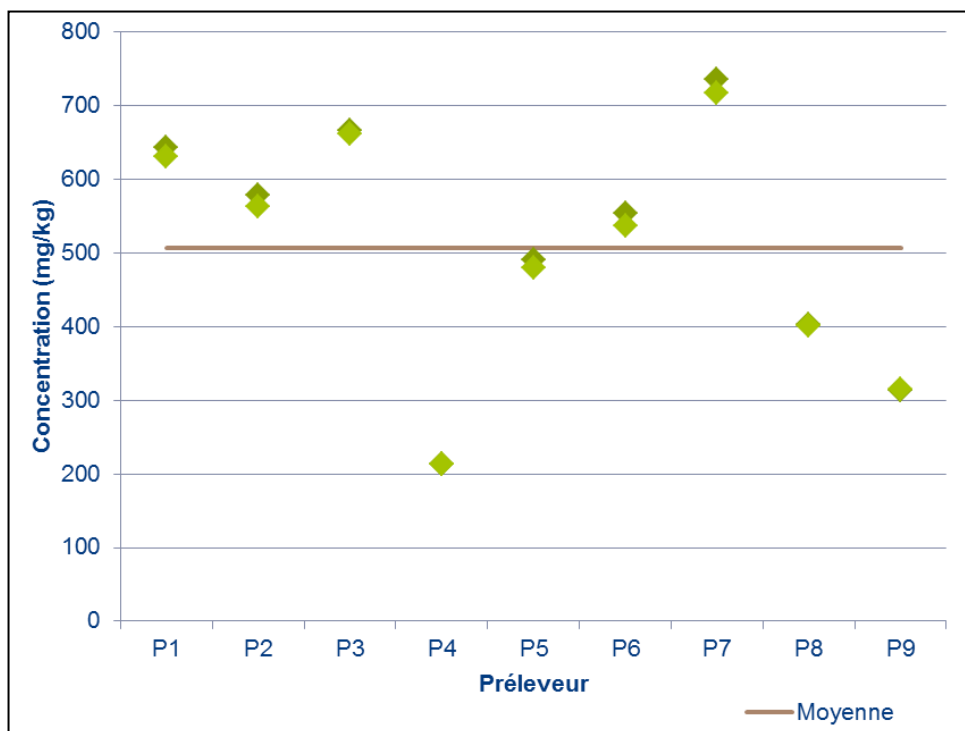


Figure 38 : Représentation graphique type des résultats de l'essai pour une substance

Les caractéristiques de ce graphique sont les suivantes :

- En abscisse : code des participants rangés dans l'ordre croissant.
- En ordonnée : concentration de la substance.
- Trait marron : moyenne des 18 analyses.

- Losanges verts clairs et foncés: pour chaque participant, il s'agit des résultats des 2 analyses.

5.3.4 MÉTAUX

EXEMPLE DU ZINC

Les résultats des participants pour le zinc sont présentés sur la Figure 39. La moyenne des résultats obtenus par les 9 participants est de 506 ± 164 mg/kg de MS.

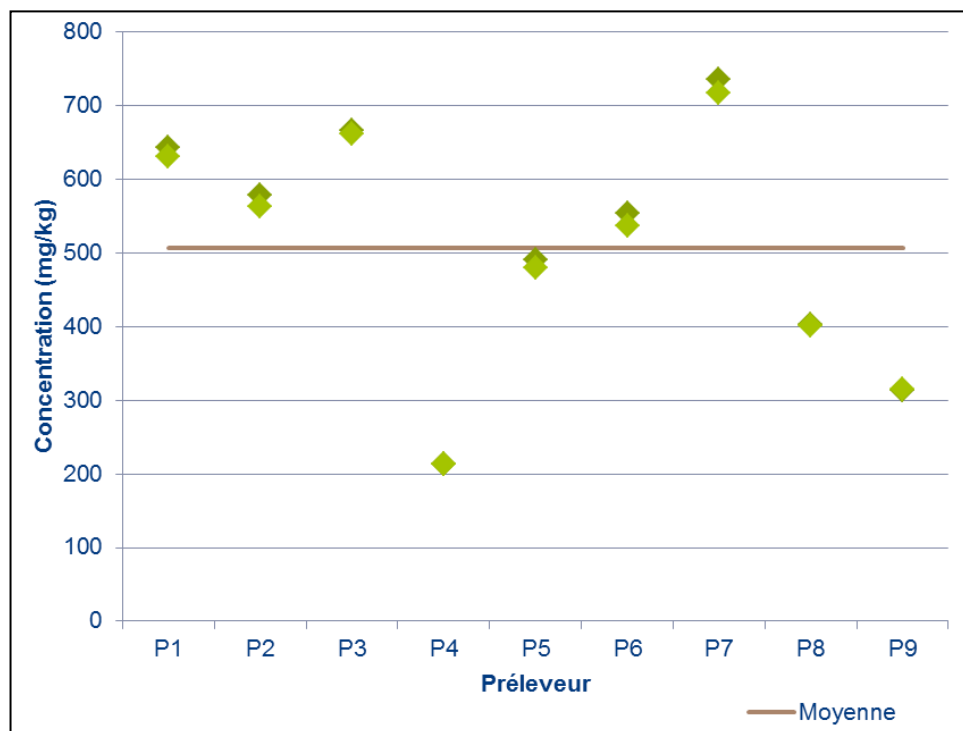


Figure 39 : Résultats obtenus par les participants pour le zinc

La Figure 39 montre une grande dispersion des concentrations retrouvées selon les équipes de préleveurs. Afin d'estimer la dispersion de ces concentrations, le coefficient de variation (CV) des 18 valeurs est calculé pour représenter la variabilité des résultats.

Le coefficient de variation est calculé comme suit :

$$\text{Coefficient de variation} = \frac{\text{Ecart - type}}{\text{Moyenne}}$$

Après calcul, un CV de 33 % est obtenu sur les résultats des prélèvements effectués sur la station « pratiques ».

Si on compare ce CV de 33 % (assimilable à la variabilité totale en conditions réelles) à la variabilité totale estimée sur la station « impact » par le logiciel ROBAN de 20 %, il apparaît que la variabilité totale augmente en conditions réelles (station présentant des dépôts hétérogènes). Cette augmentation de variabilité est due aux différences de nature des sédiments prélevés sur la station « pratiques ».

CAS GÉNÉRAL DES MÉTAUX

Le Tableau 12 compare la variabilité totale estimée par le logiciel ROBAN (objectif « impact ») à la variabilité totale en conditions réelles (exprimées par le CV) pour tous les métaux.

Tableau 12 : Comparaison des variabilités totales entre les deux stations pour les métaux

Variabilité (%)	Totale estimée par ROBAN	Totale en conditions réelles
Sr	13	26
Fe	14	22
Ni	18	30
Cr	19	29
Al	19	29
Pb	19	30
Zn	20	33
As	21	26
Mn	21	34
Cu	21	41
Cd	29	45
Hg	39	45

Ainsi, en moyenne, la variabilité totale est multipliée par un facteur 1,5 avec les conditions réelles de terrain.

5.3.5 PCB INDICATEURS

EXEMPLE DU PCB 153

Les résultats des participants pour le PCB 153 sont présentés sur la Figure 40. La moyenne des résultats obtenus par les 9 participants est de $6,1 \pm 3,0$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ de MS. Pour l'équipe de préleveur P4, l'un des résultats est inférieur à la LQ.

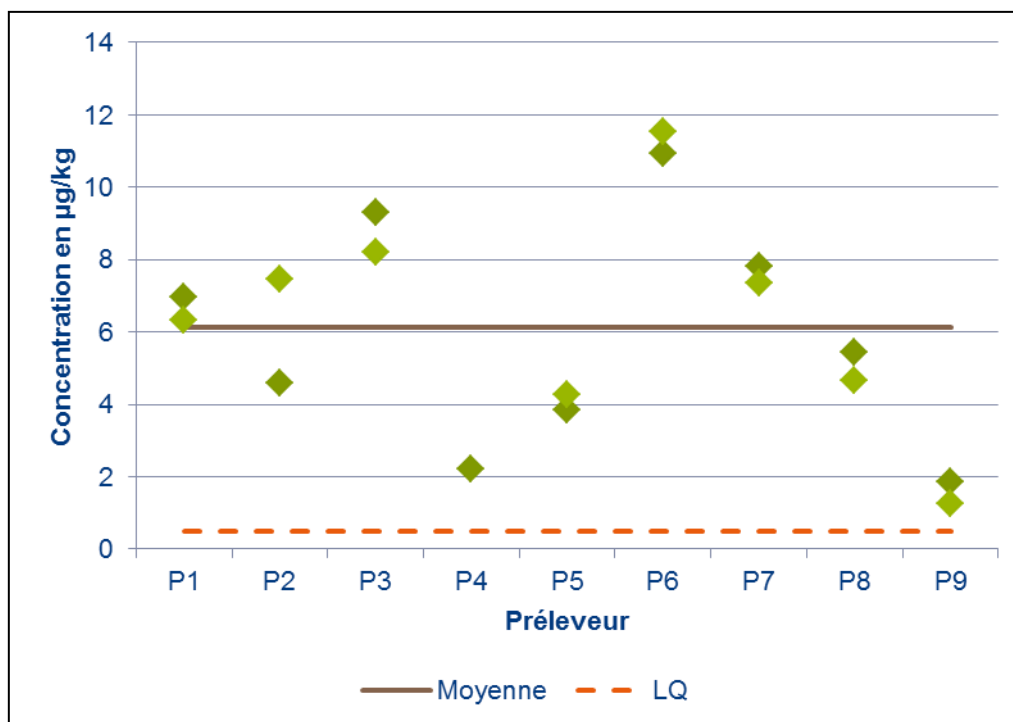


Figure 40 : Résultats obtenus par les participants pour le PCB 153

La Figure 40 nous montre une grande dispersion des concentrations retrouvées selon les équipes de préleveurs. Afin d'estimer la dispersion de ces concentrations, le CV des 17 valeurs est calculé pour représenter la variabilité des résultats.

Après calcul, un CV de 100 % est obtenu sur les résultats des prélèvements effectués sur la station « pratiques ».

Si on compare ce CV de 100 % (assimilable à la variabilité totale en conditions réelles) à la variabilité totale estimée par le logiciel ROBAN sur la station « impact » de 56 %, on se rend bien compte que la variabilité totale augmente en conditions réelles. Cette augmentation de variabilité est due aux différences de nature des sédiments prélevés sur la station « pratiques ».

CAS GÉNÉRAL DES PCB INDICATEURS

Le Tableau 13 compare la variabilité totale estimée par le logiciel ROBAN à la variabilité totale en conditions réelles (exprimées par le CV) pour les PCB indicateurs remplissant les conditions de traitement statistique de la partie sur la station « impact ».

Tableau 13 : Comparaison des variabilités totales entre les deux stations pour les PCB indicateurs

Variabilité (%)	Totale estimée par ROBAN	Totale en conditions réelles
PCB 153	56	100
PCB 180	46	83
PCB 101	57	118
PCB 138	53	97

En moyenne, pour les PCB indicateurs, la variabilité totale est multipliée par un facteur 2 avec les conditions réelles de terrain.

5.4 NORMALISATION

L'interprétation des résultats des sédiments n'est pas aisée. En effet, comme nous l'avons vu sur les prélèvements de la station « pratiques », la nature des sédiments va fortement influencer les résultats obtenus. Ainsi, pour estimer des niveaux de contamination, des distributions spatiales ou encore des tendances temporelles, il est nécessaire et primordial d'éliminer l'effet lié aux caractéristiques globales (granulométrie, CO) du sédiment échantillonné et de réduire la variabilité afin d'éviter un mauvais diagnostic.

La normalisation est une correction du résultat permettant d'éliminer l'effet lié aux caractéristiques globales (granulométrie, CO) du sédiment échantillonné et de réduire la variabilité. Cette normalisation s'opère en corrigeant les concentrations en contaminants inorganiques ou organiques par des paramètres conservatifs et représentatifs des caractéristiques physiques globales des échantillons prélevés comme la granulométrie du sédiment, les éléments caractéristiques des argiles/limons (Al, Fe, Sr, ...), ou encore le CO.

Dans la suite de cette partie, nous détaillerons et mettrons en œuvre des corrections sur les échantillons de l'essai.

5.4.1 NORMALISATION PAR LA GRANULOMÉTRIE

La normalisation granulométrique a pour principal objectif de corriger le biais apporté par la taille des particules de l'échantillon. Le choix de cette technique de normalisation doit être justifié par une corrélation de la granulométrie avec les teneurs en polluants.

Comme vu précédemment, les échantillons prélevés sur la station « **impact** » de l'Azergues à Chazay d'Azergues sont granulométriquement homogènes, il n'était donc pas nécessaire de mettre en œuvre une normalisation granulométrique. Nous allons donc prendre l'exemple du zinc sur les échantillons la station « **pratiques** » de l'Azergues à Marcilly d'Azergues.

Les polluants inorganiques ont tendance à se lier avec les argiles (<2 µm) et les limons (<63 µm). Bien que Ranasinghe (2002) déclare retrouver des métaux dans les fractions allant jusqu'à 200 µm, les fractions granulométriques porteuses les plus utilisées pour la normalisation sont la fraction < 20 µm et < 63 µm.

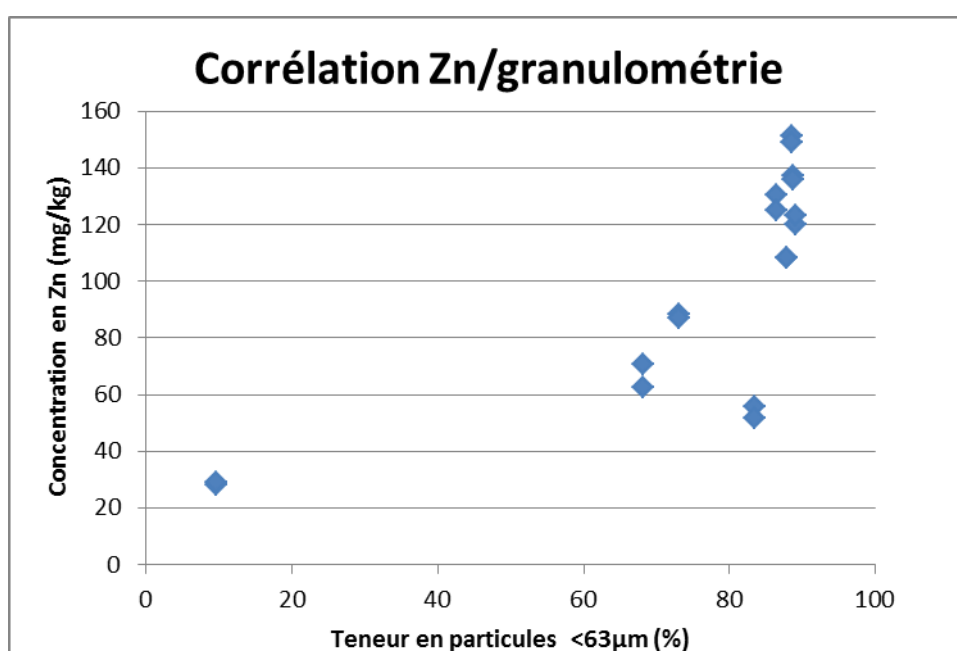


Figure 41 : Corrélation entre les concentrations en zinc et la granulométrie

La corrélation entre les concentrations en zinc et la teneur en particules inférieures à 63 µm est vérifiée (Cf. Figure 41). Ainsi, plus la proportion de particules fines est importante et plus la surface spécifique d'adsorption par unité de masse pour les contaminants est importante.

5.4.2 NORMALISATION CHIMIQUE

La normalisation chimique, via l'utilisation d'un élément ou d'un paramètre normalisant (appelé cofacteur), permet également de corriger la variabilité de la composition liée aux variations granulométriques. Le choix du cofacteur doit être justifié par une corrélation avec les teneurs en polluants. Ce cofacteur doit refléter les variations granulométriques des échantillons, doit être spécifique des fractions fines et doit présenter de très faibles apports anthropiques.

NORMALISATION PAR DES ÉLÉMENTS CARACTÉRISTIQUES DES ARGILES

Les cofacteurs utilisés pour effectuer la normalisation chimique des concentrations en polluants inorganiques sont le plus souvent des éléments constitutifs des sédiments fins (argiles) ou réfractaires (majoritairement présent dans la fraction non réactive des particules). Ainsi, l'aluminium (Al), constituant majoritaire des particules fines comme les argiles (aluminosilicates) est communément utilisé comme normalisant. En effet, c'est un élément conservatif spécifique des fractions fines qui est largement utilisé pour compenser les variations de granulométrie.

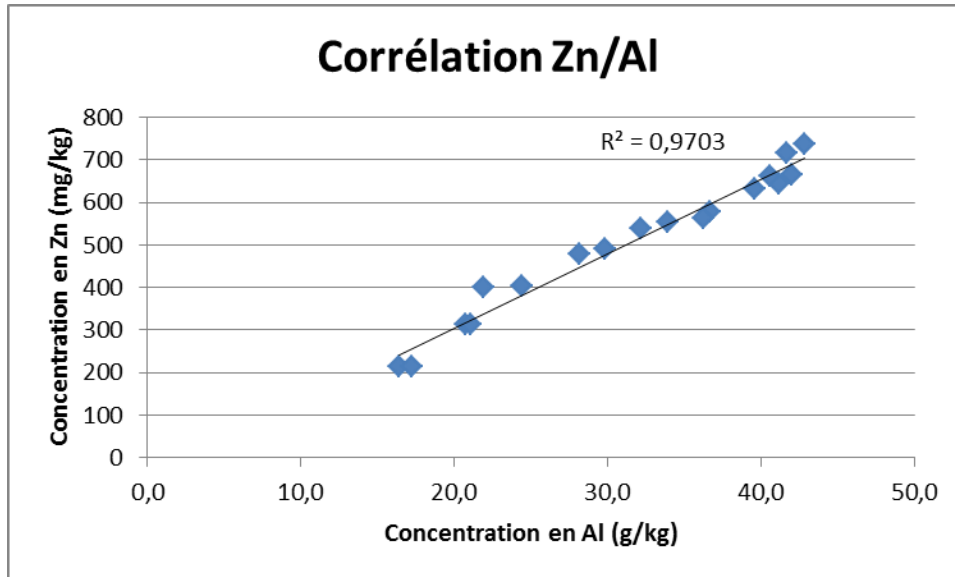


Figure 42 : Corrélation entre les concentrations en zinc et en aluminium

La corrélation entre les concentrations en zinc et en aluminium est vérifiée (Cf. Figure 42). Le choix de l'aluminium semble donc être adapté pour une normalisation chimique des résultats. La Figure 42 nous permet aussi de confirmer que plus la proportion de particules fines (argiles) est importante et plus la concentration en aluminium est importante.

Une fois la corrélation établie, les concentrations en zinc sont normalisées par les concentrations en aluminium en divisant la concentration obtenue sur le sédiment brut par la concentration du normalisant, ici l'aluminium.

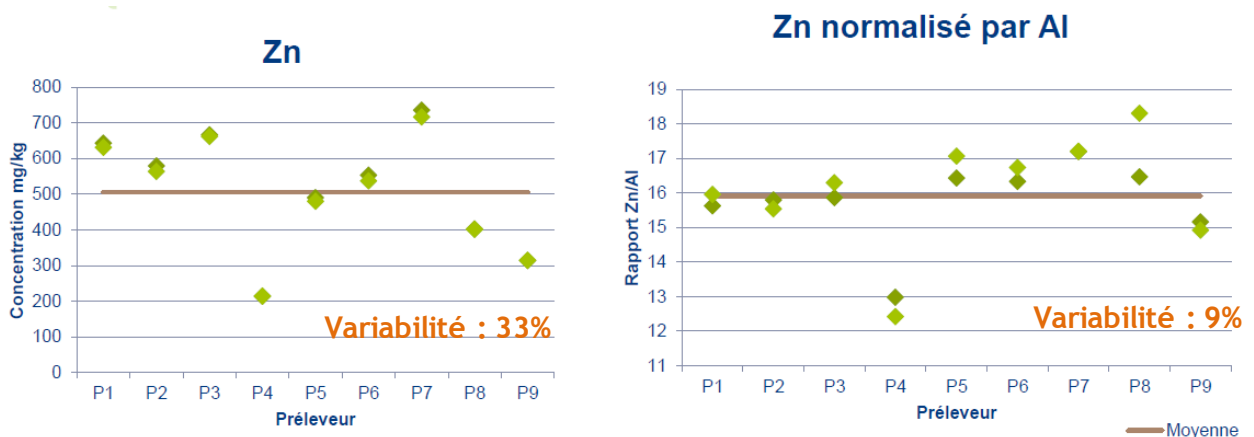


Figure 43 : Comparaison des dispersions des résultats normalisés ou non pour le zinc

La normalisation permet de corriger les variations granulométriques. La variabilité des résultats est fortement diminuée (de 33 à 9%) se rapprochant alors de la variabilité analytique ($\approx 1\%$) estimée dans la partie 5.2.5. En revanche, cette approche ne permet plus de donner une

concentration de l'élément considéré, qui pourrait notamment être comparée à une valeur seuil de toxicité.

NORMALISATION PAR LA TENEUR EN CO

L'affinité des polluants organiques, tels que les organochlorés, les PCB et les HAP, pour la matière organique est bien connue en raison de leur caractère hydrophobe. Ceci fait donc de la teneur en CO un paramètre préférentiel pour la normalisation chimique des concentrations en polluants organiques.

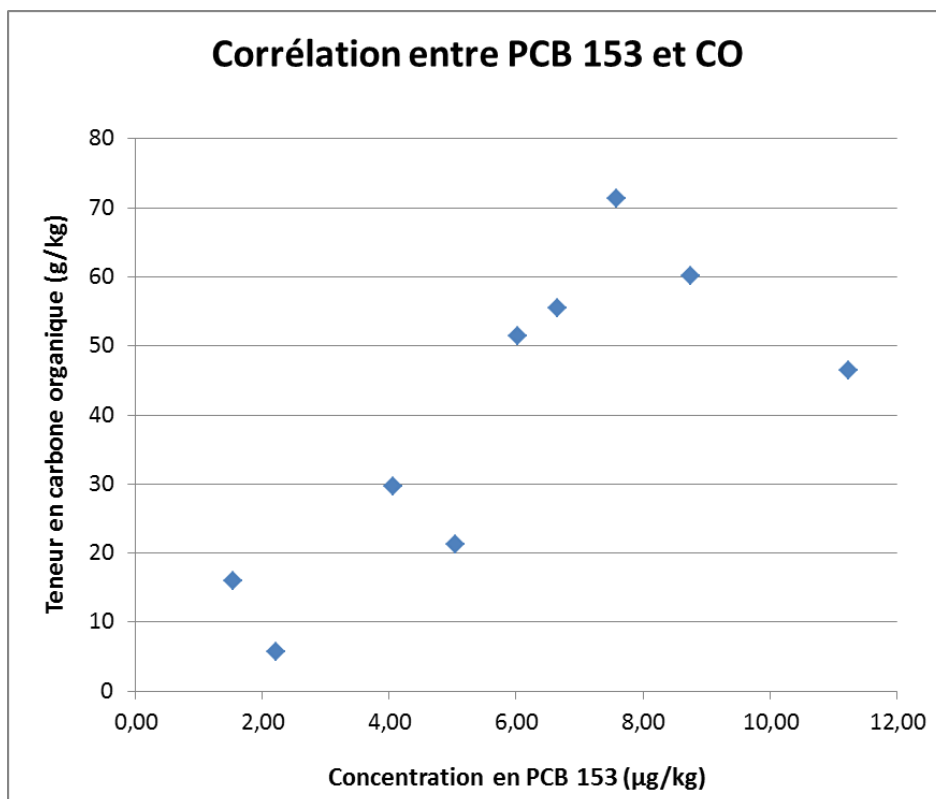


Figure 44 : Corrélation entre les concentrations en PCB 153 et la teneur en carbone organique

Comme le montre la Figure 44, une corrélation existe entre les concentrations en PCB et la teneur en carbone organique. Les concentrations en PCB sont normalisées par les teneurs en CO selon l'équation suivante :

$$\text{Concentration normalisée} = \frac{\text{Concentration sur sédiment brut}}{\text{Teneur en CO}}$$

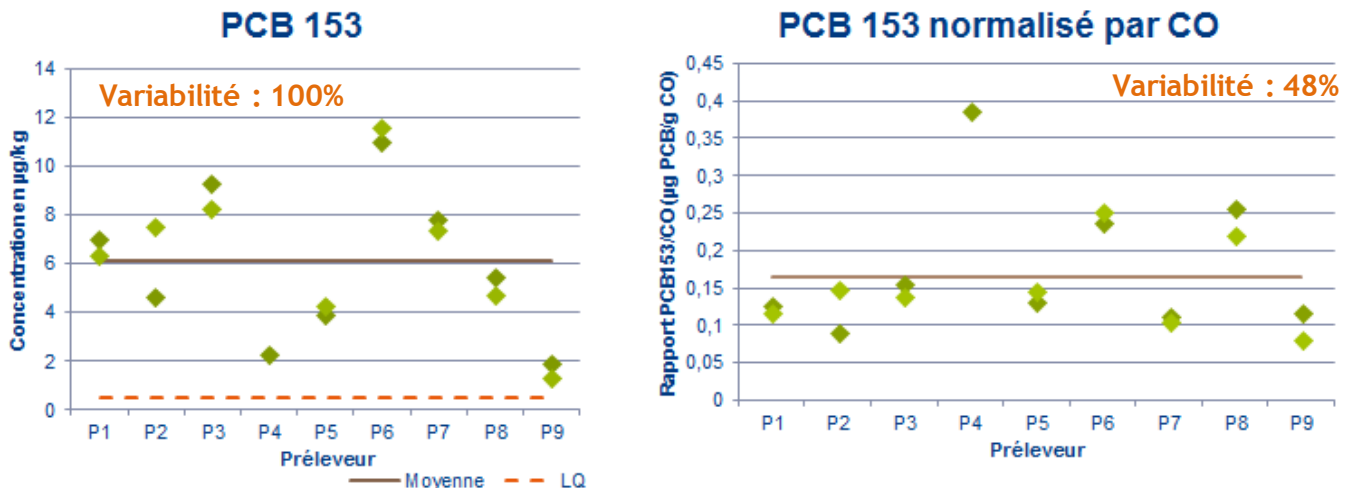


Figure 45 : Comparaison des dispersions des résultats normalisés ou non pour le PCB 153

La normalisation permet de corriger les variations granulométriques. La variabilité des résultats s'en trouve fortement diminuée au point d'approcher la variabilité analytique (38 %) estimée dans la partie 5.2.8. Lorsque des données normalisées sont traitées, il est éventuellement possible d'exprimer une concentration toxique ramenée à X g de CO.

5.5 SYNTHÈSE

Dans le cadre de cet objectif « pratiques », nous avons pu illustrer le fait que les pratiques des préleveurs pouvaient être à l'origine d'une variabilité dans la nature des sédiments échantillonnés pouvant entraîner une variabilité sur les concentrations en contaminants mesurées. Ainsi, nous avons noté que l'échantillonnage d'un sédiment à un endroit donné par différents opérateurs ainsi que l'homogénéisation et la mise en flaconnage, pouvaient générer des échantillons de sédiment très différents d'un point de vue granulométrique. Aussi nous avons mis en évidence qu'un sédiment plus grossier présentait des concentrations moins importantes en matière organique. De fait, étant donné que les polluants ont une forte affinité vis à vis de la matière organique et que les métaux sont principalement liés aux particules fines, l'analyse des contaminants dans un échantillon grossier peut devenir délicate.

Le comparatif entre les variabilités mesurées sur un sédiment qualifié comme homogène et les variabilités mesurées en conditions réelles a bien illustré le fait que la nature du sédiment prélevé a une forte influence sur la variabilité des résultats analytiques pour les contaminants inorganiques et organiques.

6. CONCLUSIONS, PERSPECTIVES ET RECOMMANDATIONS

6.1 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cet essai avait pour objectif l'observation et l'évaluation des « pratiques » d'échantillonnage et l'estimation de leur « impact » sur la variabilité des résultats. Nous pouvons conclure que la nature du sédiment prélevé (dépendant des pratiques) a un fort impact sur les résultats.

En effet, nous avons vu la forte influence des pratiques sur la qualité du sédiment prélevé (évaluée par la granulométrie et le COP). Ces différences de qualité sont dues à des appropriations de site plus ou moins réalisées, au choix de la zone de prélèvement, à la réalisation d'échantillon composite, à la mise en flaconnage ou au sous-échantillonnage. Les

différences de qualité du sédiment prélevé, et notamment les différences de granulométrie et teneur en matière organique, influencent de façon importante les concentrations en contaminants inorganiques et organiques vu que ces derniers tendent à se lier aux particules fines et à la matière organique.

Sur un sédiment caractérisé comme « homogène », nous avons observé des variabilités totales des résultats non négligeables pour certains composés comme le DEHP. La plupart du temps, ces variabilités ont pu être expliquées par les différentes pratiques mises en œuvre sur le terrain. Nous avons ainsi pu mettre en avant, l'importance de **maîtriser le prélèvement, le nettoyage et le rinçage de tout le matériel d'échantillonnage, de prélèvement et de conditionnement**. De manière générale, la variabilité analytique (exprimée ici comme la répétabilité) est plus faible que la variabilité apportée par le prélèvement.

Peu d'organismes de prélèvement ont déclaré utiliser le guide AQUAREF (AQUAREF, 2013) comme référentiel pour les opérations d'échantillonnage. Malgré tout, les recommandations données par AQUAREF semblent majoritairement reprises dans les cahiers des charges des AE. Les plus gros écarts concernent les recommandations sur le flaconnage, l'outil d'échantillonnage ou le tamisage sur site. Cependant, les points d'amélioration identifiés ne sont pas clairement détaillés dans le guide technique sur l'échantillonnage des sédiments AQUAREF et feront l'objet d'une mise à jour en 2015.

Dans cet essai d'intercomparaison, les échantillons ont suivi un protocole de pré-traitement identique. Les variabilités apportées par les étapes de pré-traitement des échantillons de sédiment humides n'ont pas été prises en compte lors de cet essai et nécessiteraient d'être quantifiées pour identifier les besoins d'harmonisation des pratiques de pré-traitement par les laboratoires. Un essai d'intercomparaison sur les pratiques de pré-traitement des sédiments humides est à l'étude pour le programme AQUAREF 2016-2018. Comme discuté lors de la journée de restitution, il serait opportun de sensibiliser les laboratoires aux possibles contaminations des échantillons par le flaconnage lors de cet essai d'intercomparaison.

D'autre part, nous identifions un besoin d'harmonisation des pratiques de prélèvement de sédiment. Cette forte diversité de pratiques se justifie du fait de l'absence de formation spécifique sur le sujet. La plupart des personnels sont formés par compagnonnage ce qui conduit à une forte diversification des pratiques en fonction des organismes. Nous identifions donc la nécessité de mettre en place des formations ou des supports d'information sur les activités d'échantillonnage de sédiment. A ce titre, différentes actions sur les activités d'échantillonnage sont prévues au programme AQUAREF 2016-2018 (formation, visites, flyers,...).

6.2 RECOMMANDATIONS

Pour améliorer l'étape d'échantillonnage, il est primordial que les équipes de préleveurs effectuent **une reconnaissance des sites** pour identifier les zones de dépôt des sédiments fins. D'autre part, bien que les résultats de l'essai n'aient pas démontré clairement l'influence de telle ou telle pratique, le besoin de **prendre un maximum de précautions** (gants, ne pas fumer, ...) est nécessaire et notamment pour les échantillonnages réalisés sur des stations considérées comme peu contaminées. Enfin, nous recommandons **d'utiliser un matériel de prélèvement et un conditionnement adapté aux substances ciblées** (guide AQUAREF, 2013).

Pour améliorer la surveillance, l'accent doit être mis sur la nécessité **d'optimiser le prélèvement et la collection de particules fines < 2 mm** (s'efforcer de trouver des zones de dépôts fins sur la station). En effet, la normalisation permet de normaliser les concentrations obtenues afin de comparer les résultats dans le temps ou dans l'espace, mais nous avons montré que le prélèvement d'un échantillon trop grossier ne pouvait être correctement corrigé (préleveur P4 pour les organiques sur la station « pratiques »). Il est donc nécessaire que les équipes de préleveurs **privilégient la récupération du matériel le plus fin possible** (où se concentrent les contaminants) mais également de **standardiser la profondeur à échantillonner**. Le suivi de la profondeur échantillonnée pourrait être effectué via la fiche terrain et être bancarisée. Afin d'éviter un mauvais diagnostique lors de l'interprétation des données, le **suivi**

des paramètres normalisateurs (granulométrie, COP, Al, ...) et leur bancarisation apparaît comme indispensable.

7. BIBLIOGRAPHIE

AFNOR (1995) NF ISO 10694, Qualité du sol - Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire (1995-06-01), 11 p.

AFNOR (1995) NF EN 5667-12, Qualité de l'eau. Échantillonnage. Partie 12 : guide général pour l'échantillonnage des sédiments (1995-12-01), 34 p.

AFNOR (2000) XP X33-012, Caractérisation des boues - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des polychlorobiphényles (PCB) (2000-03-01), 28 p.

AFNOR (2009) ISO 11 885, Qualité de l'eau - Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES) (2009-11-01), 38 p.

AFNOR (2009) ISO 13320, Analyse granulométrique - Méthodes par diffraction laser - Principes généraux (2009-10-01), 51 p.

AFNOR (2009) NF EN 5667-15, Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 15 : lignes directrices pour la conservation et le traitement des échantillons de boues et de sédiments (2009-10-01), 30 p.

AFNOR (2014) NF EN ISO 10693, Qualité du sol - Détermination de la teneur en carbonate - Méthode volumétrique (2014-06-07), 15 p.

Agence de l'eau Loire Bretagne (2006). Le prélèvement d'échantillons en rivière. Techniques d'échantillonnage en vue d'analyses physico-chimiques. Guide technique. 130 p.

AQUAREF (2012). MA-02, Mercure - Méthode d'analyse dans les sédiments, les boues et le biote, 6 p.

AQUAREF (2013). Guide pour l'élaboration des spécifications techniques pour la surveillance des milieux aquatiques - Opérations d'échantillonnage de sédiments en milieu continental (cours d'eau et plan d'eau) - version 2013, 26 p.

AQUAREF (2013). MA-39, Famille des organostanniques - OTC, Méthode d'analyse dans les sédiments, 8 p.

AQUAREF (2013). MA-49, 6 polybromodiphényléthers, 17 polychlorobiphényles et 8 organochlorés - Méthode d'analyse dans les sédiments et les MES, 9 p.

Blanquet J.P., Chatellier N., Strub M.P., Lepot B. (2007). Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - Essai national sur site du 26 juin 2007- Rapport n° DRC-07-86076-16167B.

Botta. F, Blanquet. JP, Champion. R, Ferret. C, Guigues. N, Lazzarotto. J, Lepot. B - Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - Essai inter comparaison sur le prélèvement en plan d'eau 2010 - Rapport AQUAREF 2010 - 122p.

E.C. (2000) Directive 2000/60/CE du parlement européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. /JO L 327 du 22.12.2000, 1-72.

E.C. (2008) 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, 84-97.

E.C. (2013) Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 200/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau. /JO L226 du 24.08.2013, 17 p.

EPA (2007). Method 7473, Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry, 17p.

EURACHEM/CITAC (2007) - Measurement uncertainty arising from sampling.

Ghestem J.P., Fisticaro P., Champion R. (2009). Essai collaboratif sur l'échantillonnage en eau souterraine. BRGM/RP-57687-FR, 175 p.

Gluschke M. (2008) - Collaborative Sampling Trial in the context of quality Assurance in the German marine monitoring programme for the North sea and the Baltic Sea, Accred Qual Assur, 13: 101-107.

Leptot B., Ferret C., Blanquet J.P. (2012). Essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement en rejet canalisé pour la mesure des micropolluants - Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - Rapport AQUAREF - 200 p.

Lionard E., Coquery M. (2012a). Note d'avancement en vue de l'établissement du cahier des charges d'un essai collaboratif sur l'échantillonnage de sédiments de rivières. Rapport d'étape. Irstea, 13p.

Lionard E., Coquery M. - (2014) Essai collaboratif sur l'échantillonnage des sédiments de rivière : Conception et méthodologie mise en œuvre - Rapport AQUAREF-Irstea - 64 p.

MEDDE. (2010) 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. 16 p.

Ramsey, M.H., Argyraki, A. (1997) - Estimation of measurement uncertainty from field sampling: implications for the classification of contaminated land. The Science of the Total Environment, 198, pp 243-257.

Ramsey, M.H. (1998) - Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 13, pp 97-104.

Ranasinghe, P.N., et al., *Importance of grain size factor in distribution of trace elements in stream sediments of tropical high grade terrains - A case study from Sri Lanka*. Chemie Der Erde-Geochemistry, 2002. 62(3): p. 243-253.

Roban v.1.01 software for the estimation of measurement uncertainty - Copyright 2001 University of Newcastle upon Tyne, Water Resource Systems Research Laboratory; Imperial College, London; University of Sussex, Centre for Environmental Research.

Schiavone S., Coquery M. (2009). Analyse comparative et critique des documents guides ou normes pour le prélèvement des sédiments en milieu continental. Cemagref, 35p.

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.



Note de présentation de l'essai national d'intercomparaison sur le prélèvement des sédiments de rivière

Eva LIONARD et Marina COQUERY (Irstea)

1. INTRODUCTION

Cette note présente les grandes lignes de l'organisation de l'essai intercomparaison sur le prélèvement des sédiments de rivière organisé par Irstea dans le cadre d'AQUAREF. Cet essai se déroulera en 2014.

L'objectif de cette note est de présenter l'essai afin de recueillir les déclarations d'intention des participants. D'autres informations pratiques seront fournies après établissement de la liste définitive des participants.

2. CONTEXTE DE L'ESSAI

AQUAREF est le laboratoire national de référence pour la surveillance de l'eau et des milieux aquatiques. Il regroupe le BRGM, Irstea, l'INERIS, l'IFREMER et le LNE. Ses missions sont d'assister les pouvoirs publics (Ministères, ONEMA, ...) sur les aspects techniques et scientifiques des politiques de surveillance de la qualité des eaux et des milieux aquatiques notamment dans le contexte de la directive cadre européenne sur l'eau.

Dans ce cadre, AQUAREF mène des actions destinées à améliorer ou évaluer la qualité des données acquises dans les programmes de surveillance des masses d'eau. Les étapes d'échantillonnage et de prélèvement sont des étapes fondamentales pour la qualité de ces données.

Quatre essais ont été organisés au niveau national par AQUAREF: le premier, en 2007 (AQUAREF, 2007¹), concernant les opérations de prélèvement en cours d'eau, le deuxième, en 2009 (AQUAREF, 2009²), concernant les opérations de prélèvement en eau

¹ AQUAREF, 2007 : JP Blanquet, N Chatellier, MP Strub, B Lepot (2007) - Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - Essai national sur site du 26 juin 2007- Rapport n°DRC-07-86076-16167B, (www.ineris.fr/eil/documents/R_07_16167B_MEDAD_Essai_National_Site.pdf)

² AQUAREF, 2009 : Ghestem J.P., Fiscaro P., Champion R. (2009) - Essai collaboratif sur l'échantillonnage en eau souterraine. BRGM/RP-57687-FR, 175 p. ; 20 tableaux. ; 63 figures. ; 10 annexes.

souterraine, le troisième, en 2010 (AQUAREF, 2010³), concernant les opérations de prélèvement en plan d'eau et le quatrième, en 2012 concernant les opérations de prélèvement en rejets canalisés (AQUAREF, 2012⁴).

En 2007, un essai d'intercomparaison sur le prélèvement d'eau en cours d'eau a été organisé par l'INERIS. En 2009, un essai d'intercomparaison sur le prélèvement en eau souterraine a été organisé par le BRGM et le LNE, en 2010, un essai sur le prélèvement d'eau en plan d'eau et en 2012 sur les rejets canalisés ont été organisés par l'INERIS et le LNE. Les objectifs des différents essais étaient :

- d'observer et de comparer les pratiques de prélèvement ;
- d'estimer l'impact des opérations de terrain, constituées par la prise d'un échantillon ponctuel dans le milieu, sur la variabilité des résultats d'analyses chimiques.

Les résultats de ces essais sont disponibles sur le site d'AQUAREF (www.AQUAREF.fr).

Dans la continuité de ces essais, Irstea a proposé d'organiser, dans le cadre des activités d'AQUAREF, un essai national d'intercomparaison sur le prélèvement des sédiments de rivière. Cet essai aura lieu en 2014.

3. OBJECTIFS

Cet essai d'intercomparaison n'est pas un essai d'aptitude destiné à évaluer spécifiquement chaque préleveur. Il s'agit d'un essai collaboratif dont les objectifs sont décrits ci-dessous.

Observation, comparaison et évaluation des pratiques de prélèvement

Cet essai a pour objectif de faire un état des lieux des pratiques de prélèvement des sédiments en rivière. L'exploitation des observations de ces pratiques (et des données quantitatives de l'essai lui-même) mettra en relief les bonnes pratiques de prélèvement et devra renforcer, dans l'avenir, les consignes aux préleveurs et/ou les guides techniques. Une enquête sera également réalisée auprès des préleveurs, en amont de l'essai, afin de compléter les informations recueillies pendant l'essai lui-même.

Impact des opérations de prélèvement sur la variabilité des résultats

Cet essai a également pour objectif l'estimation de l'impact des opérations de prélèvement sur la variabilité des résultats de concentrations de quelques polluants. Les facteurs pris en compte dans les « opérations de prélèvement » vont de la technique de prélèvement jusqu'au conditionnement de l'échantillon. Les effets liés au transport, à la conservation et à l'analyse seront minimisés (opérateur unique) afin de mieux caractériser les effets « terrain ».

De façon simplifiée, l'objectif de l'essai est d'estimer par paramètre la part relative :

(<http://www.AQUAREF.fr/domaine/chimie/rapport-de-essai-collaboratif-sur-echantillonnage-en-eau-souterraine>).

³ AQUAREF (2010) Botta.F, Blanquet.JP, Champion.R, Ferret.C, Guigues.N, Lazzarotto.J, Lepot.B - Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - Essai inter comparaison sur le prélèvement en plan d'eau 2010 - Rapport AQUAREF 2010 - 122p (<http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/impact-des-operations-de-prelevements-sur-la-variabilite-des-resultats-analyses-plan->)

⁴ B. Lepot, C. Ferret, J.P Blanquet (2012) - Essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement en rejet canalisé pour la mesure des micropolluants - Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - Rapport AQUAREF - 200 p. DRC-12-126807-13433A.

- de l'analyse ;
- du prélèvement (de la méthode de prélèvement ou de l'effet préleveur).

Conscients que la plus grande variabilité des résultats est due à l'hétérogénéité de la matrice, cette part de variation sera diminuée au mieux.

Cet essai est un exercice de démonstration. Il n'a pas pour objectif de généraliser les résultats obtenus à l'ensemble des opérations de prélèvement effectuées au niveau national.

4. PARTICIPANTS CONCERNES

Le nombre maximum de participants à cet essai est fixé à 10 pour des raisons d'organisation.

L'essai sur site s'adresse aux préleveurs sans activité analytique, ainsi qu'aux laboratoires possédant au sein de leur entité un pôle de prélèvement. Il est en premier lieu ouvert aux organismes travaillant pour le compte des agences de l'eau dans le cadre des programmes de surveillance. Pour ces organismes, les agences de l'eau assurent la sélection et l'information des participants.

En fonction des places encore disponibles, d'autres participants seront contactés.

Aucune participation financière (hormis les frais liés au déplacement) ne sera demandée aux participants pour l'inscription à cet essai.

5. PRESENTATION DE L'ESSAI

Les résultats de l'essai seront exploités de façon anonyme.

L'essai se déroulera sur une période d'une semaine.

Chaque participant interviendra sur une période d'une demi-journée.

Pendant cette demi-journée, il sera demandé au participant de réaliser, suivant son protocole habituel et avec son matériel, un prélèvement en double (répétition de l'intégralité de l'opération de prélèvement) pour l'analyse des paramètres sélectionnés (cf §6).

Le flaconnage ne sera pas fourni.

À la fin de la demi-journée, les échantillons seront remis aux représentants d'Irstea qui se chargeront du transport au laboratoire. Les analyses seront réalisées dans les laboratoires de l'INRA d'Arras, de l'INERIS, du laboratoire de Rouen, du BRGM et d'Irstea.

6. PARAMETRES

Les analyses de carbone organique, de matière sèche et de granulométrie seront effectuées sur tous les prélèvements.

Les paramètres ciblés pour cet essai sont donnés dans le tableau ci-dessous avec une indication des limites de quantification des laboratoires.

Paramètre	Code SANDRE	Limite de quantification
Métaux		
Hg	1387	10 µg/kg
Pb	1382	0.17 mg/kg
Ni	1386	0.33 mg/kg
Cd	1388	0.03 mg/kg
As	1369	0.67 mg/kg
Cr	1389	0.33 mg/kg
Cu	1392	0.33 mg/kg
Zn	1383	6.67 mg/kg
PBDE		
BDE 28	2920	1 µg/kg
BDE 47	2919	1 µg/kg
BDE 99	2916	1 µg/kg
BDE 100	2915	1 µg/kg
BDE 153	2912	5 µg/kg
BDE 154	2911	2.5 µg/kg
PCB indicateurs		
PCB 28	1239	0.75 µg/kg
PCB 52	1241	1 µg/kg
PCB 101	1242	1 µg/kg
PCB 118	1243	1 µg/kg
PCB 138	1244	0.5 µg/kg
PCB 153	1245	0.5 µg/kg
PCB 180	1246	0.5 µg/kg
PCB Dioxin-like		
PCB 77	1091	1 µg/kg
PCB 81	5432	1 µg/kg
PCB 105	1627	1 µg/kg

PCB 123	5434	0.5 µg/kg
PCB 126	1089	1 µg/kg
PCB 156	2032	0.5 µg/kg
PCB 157	5435	0.75 µg/kg
PCB 167	5436	0.75 µg/kg
PCB 169	1090	1 µg/kg
PCB 189	5437	0.5 µg/kg
Organochlorés		
2,4' DDT	1147	5 µg/kg
4,4' DDT	1148	5 µg/kg
4,4' DDE	1146	1 µg/kg
4,4' DDD	1144	0.5 µg/kg
γ HCH	1203	0.5 µg/kg
Pentachlorobenzène	1888	0.25 µg/kg
Organoétains		
Monobutylétain	2542	10 µg/kg
Dibutylétain	7074	10 µg/kg
Tributylétain	2879	10 µg/kg
Tétrabutylétain	1936	5 µg/kg
Mono-n-octylétain	2890	5 µg/kg
Di-n-octylétain	2888	5 µg/kg
Tricyclohexylétain	2885	5 µg/kg
Triphenylétain	6372	2 µg/kg
HAP		
Acénaphthène	1453	2 µg/kg
Anthracène	1458	1 µg/kg
Benzo(a)anthracène	1082	1 µg/kg
Benzo(a)pyrène	1115	2 µg/kg

Benzo(b)fluoranthène	1116	1 µg/kg
Benzo(ghi)pérylène	1118	1 µg/kg
Benzo(k)fluoranthène	1117	1 µg/kg
Chrysène	1476	1 µg/kg
Dibenzo(ah)anthracène	1621	1 µg/kg
Fluoranthène	1191	2 µg/kg
Fluorène	1623	5 µg/kg
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	1204	1 µg/kg
Naphtalène	1517	1 µg/kg
Phénanthrène	1524	5 µg/kg
Pyrène	1537	2 µg/kg
Acenaphtylène	1622	10 µg/kg

7 LIEU DE L'ESSAI

L'essai devrait se dérouler, sous réserve de modifications, sur un cours d'eau situé à proximité de Lyon.

8 DATE DE L'ESSAI

La date de l'essai sera fixée en concertation avec les participants sélectionnés. La période envisagée est semaine 35 de l'année 2014.

9 DIVERS

Toute demande de renseignement concernant cet essai est à adresser à :

Eva LIONARD
 Irstea
 Laboratoire de chimie des milieux aquatiques (UR MALY)
 5 rue de la Doua - CS70077
 69 626 Villeurbanne Cedex
 Tel : 04 72 20 89 46
eva.lionard@irstea.fr

ANNEXE 2 : LETTRE À DESTINATION DE MR. LE MAIRE DE MARCILLY D'AZERGUES



Irstea – Centre de Lyon
5, rue de la Doua - CS70077
F-69226 VILLEURBANNE CEDEX
tél. + 33 (0)4 72 20 87 87
fax +33 (0)4 78 47 78 75
www.irstea.fr



EVA LIONARD
Unité de Recherche Milieux Aquatiques, Ecologie et Pollutions (MAEP)
Laboratoire de Chimie des Milieux Aquatiques (LAMA)
Tel : 04 72 20 89 46
Email : eva.lionard@irstea.fr

À l'attention de Monsieur André Dumoulin, Maire de
Marcilly d'Azergues

OBJET : Information sur l'organisation d'un essai national sur le prélèvement des sédiments sur l'Azergues

À Lyon, le 10 juillet 2014,

Irstea, Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture, est l'un des 5 établissements publics concernés par AQUAREF⁵. AQUAREF a pour objectif de répondre à des questions techniques et scientifiques critiques concernant la mise en œuvre de la surveillance des milieux aquatiques dans le cadre de l'application de la Directive cadres sur l'eau (2000/60/EU).

En particulier, AQUAREF a pour mission d'améliorer les pratiques de prélèvement et de rédiger des préconisations sous la forme de guides techniques pour les opérationnel (Agences de l'eau, organismes de prélèvement, ...). Pour répondre, en partie, à cette problématique, Irstea organise en août 2014 un essai national d'intercomparaison sur le prélèvement des sédiments de rivières, en vue de l'analyse des micropolluants.

Pour réaliser cet essai, nous avons choisi l'Azergues à hauteur de Marcilly d'Azergues, car ce site remplit des critères essentiels au bon déroulement de l'essai (niveau de pollution des sédiments connu, présence de sédiments fins, accessibilité,...). Nous avons obtenu de l'UDAF du Rhône l'autorisation de traverser la propriété de Mr. Deschanoz pour accéder au cours d'eau.

Nous vous contactons afin de vous informer de la réalisation de cet essai du 25 au 29 août 2014 sur votre commune. Vous trouverez ci-joint la fiche d'information sur l'essai qui reprend les objectifs et les actions prévues.

Je me tiens à votre disposition pour toute question éventuelle sur cet essai.

En vous remerciant par avance de l'intérêt porté à notre étude, veuillez croire en l'expression de mes salutations distinguées.

Marina COQUERY, responsable du LAMA, p.o. Eva LIONARD

⁵ Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques



Déclaration d'intention Participation à l'essai national d'intercomparaison sur le prélèvement des sédiments de rivière

Ce formulaire est destiné à recueillir les déclarations d'intention de participation à l'essai d'intercomparaison sur le prélèvement des sédiments de rivière organisé en 2014 par Irstea en collaboration avec le BRGM et l'INERIS dans le cadre des activités d'AQUAREF. Pour plus de détails sur l'organisation de cet essai, se reporter à la note jointe.

Après finalisation de la liste des participants, des informations pratiques complémentaires seront fournies.

Formulaire à adresser **impérativement avant le 06/01/2014** à :

Irstea

Laboratoire de chimie des milieux aquatiques (UR MALY)

5 rue de la Doua - CS70077

69 626 Villeurbanne Cedex

A l'attention de : **Eva Lionard**

Tel : 04 72 20 89 46

Mail : eva.lionard@irstea.fr

Identification de l'organisme

Raison Sociale :

Activité analytique :

oui

non

Nom du correspondant :

Téléphone :

Fax :

Email :

Déclaration d'intention

A

Le

Signature

Nom

Qualité



Fiche d'information aux participants de l'essai national d'intercomparaison sur le prélèvement des sédiments de rivière

Eva LIONARD et Marina COQUERY (IIRSTEA)

1. Adresse et descriptif des sites

Le point de rendez-vous est situé au :

**Stade de Marcilly
Impasse du four à chaux
69 380 Marcilly d'Azergues**

Coordonnées GPS (du point de rendez-vous) :

- Degrés décimaux :
 - Latitude : 45.875751
 - Longitude : 4.729217

- Degrés, Minutes, Secondes (WGS 84) :
 - N 45° 52' 32.702"
 - E 4° 43' 45.182 "

Les informations concernant les sites et les points de prélèvement sont données en annexe.

2. Contact

Eva LIONARD
IIRSTEA
Laboratoire de chimie des milieux aquatiques (UR MALY)
5 rue de la Doua - CS70077
69 626 Villeurbanne Cedex
Tel : 04 72 20 89 46
Portable (uniquement la semaine de l'essai) : 06 87 49 78 26
eva.lionard@irstea.fr

3. Rappel des objectifs

Cet essai d'intercomparaison n'est pas un essai d'aptitude destiné à évaluer spécifiquement chaque préleveur. Il s'agit d'un essai collaboratif dont les objectifs sont décrits ci-dessous.

Observation, comparaison et évaluation des pratiques de prélèvement

Cet essai a pour objectif de faire un état des lieux des pratiques de prélèvement des sédiments en rivière. L'exploitation des observations de ces pratiques (et des données quantitatives de l'essai lui-même) mettra en relief les bonnes pratiques de prélèvement et devra renforcer, dans l'avenir, les consignes aux préleveurs et/ou les guides techniques. Une enquête a également été réalisée auprès des préleveurs, en amont de l'essai, afin de compléter les informations recueillies pendant l'essai lui-même.

Impact des opérations de prélèvement sur la variabilité des résultats

Cet essai a également pour objectif l'estimation de l'impact des opérations de prélèvement sur la variabilité des résultats de concentrations de quelques polluants. Les facteurs pris en compte dans les « opérations de prélèvement » vont de la technique de prélèvement jusqu'au conditionnement de l'échantillon. Les effets liés au transport, à la conservation et à l'analyse seront minimisés (opérateur unique) afin de caractériser uniquement les effets liés aux opérations de prélèvement.

De façon simplifiée, l'objectif de l'essai est d'estimer par paramètre la part relative :

- de l'analyse ;
- du prélèvement (de la méthode de prélèvement ou de l'effet préleveur).

Conscients que la plus grande variabilité des résultats est due à l'hétérogénéité de la matrice, cette part de variation sera diminuée au mieux.

Cet essai est un exercice de démonstration. Il n'a pas pour objectif de généraliser les résultats obtenus à l'ensemble des opérations de prélèvement effectuées au niveau national.

4. Déroulement de l'essai

L'essai se déroulera sur une période d'une semaine (semaine 35 de l'année 2014).

Dix équipes de préleveurs devraient participer à l'essai. Il est demandé de ne pas dépasser deux personnes par équipe.

Par journée, deux équipes interviendront :

- une le matin (8h30 - 12h)
- et l'autre l'après-midi (13h30 - 17h)

Pendant cette demi-journée, il sera demandé à chaque équipe de réaliser, selon leur protocole habituel et avec leur matériel :

- un prélèvement en double (répétition de l'intégralité de l'opération de prélèvement) pour l'analyse de tous les paramètres sélectionnés sur le site 1 ;
- un prélèvement en simple pour l'analyse de tous les paramètres sélectionnés sur le site 2.

Les informations concernant les sites et les points de prélèvement sont données en annexe.

Pour chacun des sites, tous les paramètres cités au paragraphe 5 seront analysés et le flaconnage ne sera pas fourni. Il est demandé un minimum de 0.5L de sédiment par site échantillonné (et réplikat).

Les échantillons seront conservés par les participants jusqu'à la fin de la demi-journée. Les échantillons seront ensuite remis aux représentants d'Irstea qui se chargeront du transport au laboratoire.

5. Paramètres

En plus de l'analyse de tous les paramètres du tableau ci-dessous, les analyses de carbone organique (COT), de matière sèche et de granulométrie seront effectuées sur tous les prélèvements (site 1 et 2). Les paramètres ciblés pour cet essai sont donnés dans le tableau ci-dessous avec une indication des limites de quantification des laboratoires.

Paramètre	Code SANDRE	Limite de quantification
Métaux		
Hg	1387	10 µg/kg
Pb	1382	0.17 mg/kg
Ni	1386	0.33 mg/kg
Cd	1388	0.03 mg/kg
As	1369	0.67 mg/kg
Cr	1389	0.33 mg/kg
Cu	1392	0.33 mg/kg
Zn	1383	6.67 mg/kg
PBDE		
BDE 28	2920	0.5 µg/kg
BDE 47	2919	0.5 µg/kg
BDE 99	2916	0.5 µg/kg
BDE 100	2915	0.5 µg/kg
BDE 153	2912	1 µg/kg
BDE 154	2911	0.5 µg/kg
PCB indicateurs		
PCB 28	1239	0.5 µg/kg
PCB 52	1241	0.5 µg/kg
PCB 101	1242	0.5 µg/kg
PCB 118	1243	0.5 µg/kg
PCB 138	1244	0.5 µg/kg
PCB 153	1245	0.5 µg/kg
PCB 180	1246	0.5 µg/kg
PCB Dioxin-like		
PCB 77	1091	0.5 µg/kg

PCB 81	5432	0.5 µg/kg
PCB 105	1627	0.5 µg/kg
PCB 123	5434	0.5 µg/kg
PCB 126	1089	0.5 µg/kg
PCB 156	2032	0.5 µg/kg
PCB 157	5435	0.5 µg/kg
PCB 167	5436	0.5 µg/kg
PCB 169	1090	0.5 µg/kg
PCB 189	5437	0.5 µg/kg
Organochlorés		
2,4' DDT	1147	1 µg/kg
4,4' DDT	1148	1 µg/kg
4,4' DDE	1146	1 µg/kg
4,4' DDD	1144	1 µg/kg
Y HCH	1203	0.5 µg/kg
Pentachlorobenzène	1888	0.5 µg/kg
Organoétains		
Monobutylétain	2542	10 µg/kg
Dibutylétain	7074	10 µg/kg
Tributylétain	2879	10 µg/kg
Tétra-butylétain	1936	5 µg/kg
Mono-n-octylétain	2890	5 µg/kg
Di-n-octylétain	2888	5 µg/kg
Tricyclohexylétain	2885	5 µg/kg
Triphenylétain	6372	2 µg/kg
HAP		
Acénaphène	1453	2 µg/kg
Anthracène	1458	1 µg/kg
Benzo(a)anthracène	1082	1 µg/kg
Benzo(a)pyrène	1115	2 µg/kg

Benzo(b)fluoranthène	1116	1 µg/kg
Benzo(ghi)pérylène	1118	1 µg/kg
Benzo(k)fluoranthène	1117	1 µg/kg
Chrysène	1476	1 µg/kg
Dibenzo(ah)anthracène	1621	1 µg/kg
Fluoranthène	1191	2 µg/kg
Fluorène	1623	5 µg/kg
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	1204	1 µg/kg
Naphtalène	1517	1 µg/kg
Phénanthrène	1524	5 µg/kg
Pyrène	1537	2 µg/kg
Acenaphtylène	1622	10 µg/kg

Les analyses seront réalisées dans les laboratoires de l'INRA d'Arras (COT), de l'INERIS (Organoétains), du laboratoire de Rouen (HAP) et d'Irstea (métaux, PCB, PBDE et organochlorés).

Il est possible que des analyses de phtalates, d'alkylphénols et de bisphénol A soient réalisées sur les sédiments prélevés sur le site 1.

6. Obligations des préleveurs participants

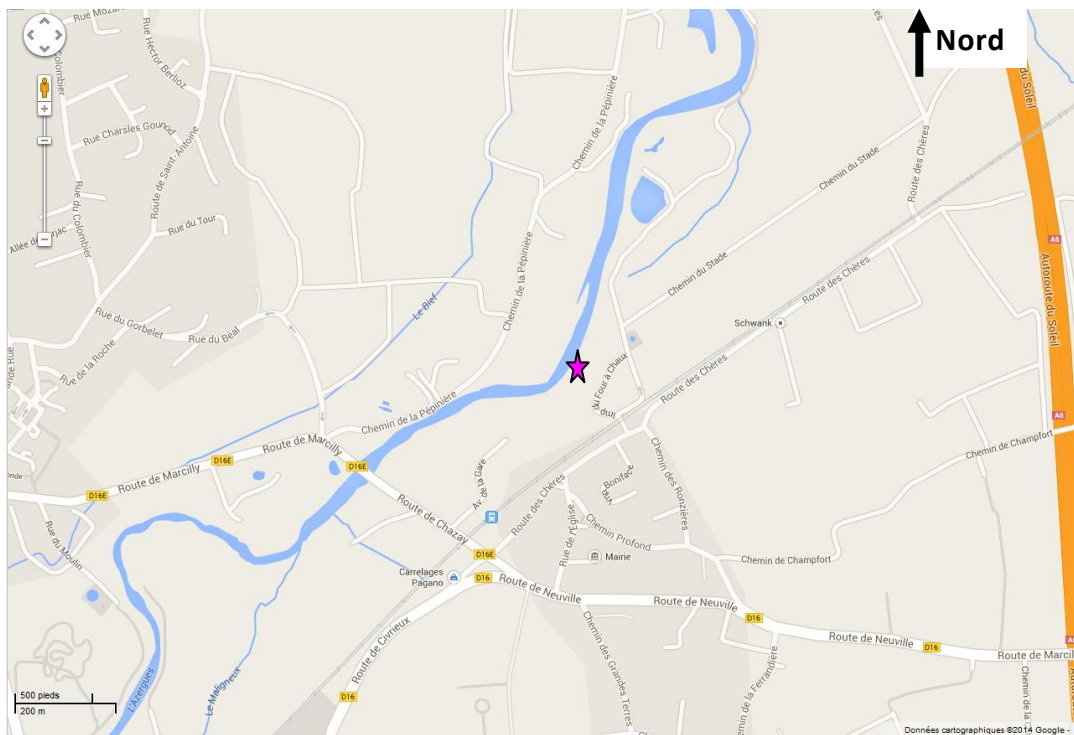
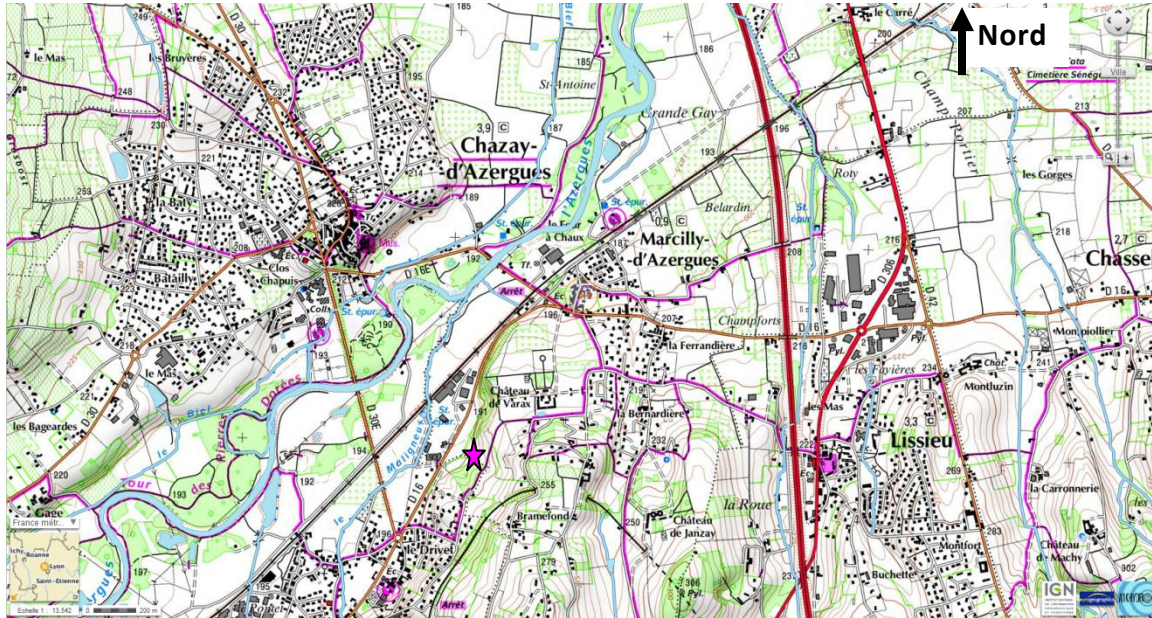
Les préleveurs devront se présenter au stade avec l'ensemble des documents et équipements qu'ils utilisent dans le cadre du réseau de surveillance.

Ils devront *a minima* disposer de :

- leurs équipements de protection individuelle ;
- leur matériel de prélèvement ;
- une glacière ou tout autre moyen de conservation permettant de stocker au frais les échantillons prélevés durant la demi-journée ;
- du flaconnage adapté.

Annexe
Présentation du cours d'eau et descriptif des sites de prélèvement

Azergues	
Caractéristiques	
Longueur	61 km
Bassin collecteur	Rhône
Débit moyen	7,5m ³ /s (Lozanne)
Régime	Pluvial
Source	Poule-les-Écharmeaux (69)
Confluence	Saône



Localisation du point de rendez-vous (Stade de Marcilly)

★ Point de rendez-vous

Les sites de prélèvement (Azergues)



Légende :

○ Site 1

○ Site 2

★ Point de rendez-vous (Stade de Marcilly)

Site 1 :

- Coordonnées GPS du point de prélèvement :
 - Latitude : 45.882261 et Longitude : 4.73073
 - N 45° 52' 56.141'' et E 4° 43' 50.628''

N.B. Le site n'étant pas accessible à pied, une embarcation sera mise à votre disposition pour effectuer les prélèvements sur le site n°1.

Site 2 :

- Coordonnées GPS du point de prélèvement :
 - Latitude : 45.8777911 et Longitude : 4.728311
 - N 45° 52' 40.479'' et E 4° 43' 41.918''

Le site est accessible à pied.



Photo du site 1



Photo du site 2

ANNEXE 5 : QUESTIONNAIRE PRÉLIMINAIRE À L'ESSAI

Essai sur site - Evaluation des opérations de prélèvement de sédiments en cours d'eau - Questionnaire aux participants		Restitution le :	
Nom			
Organisme			
Questions	Oui	Non	Commentaires / Références des documents
Informations générales			
Votre établissement a-t-il une démarche ou un système d'assurance qualité ?			
1. Certification (si oui, préciser l'organisme de certification)			
2. Accréditation (si oui, préciser l'organisme d'accréditation)			
Dans votre établissement, combien d'agents préleveurs sont habilités à réaliser des prélèvements de sédiments ?			
Combien de prélèvements de sédiments réalisez vous en une année ?			
Dans quels contextes effectuez vous ces prélèvements (DDASS, Agences de l'eau, ...)?			
Votre établissement a-t-il une activité de laboratoire d'analyse chimique des sédiments.			
Personnel			
Comment assurez-vous la formation du personnel affecté aux opérations de prélèvements (formations externes, formations internes, compagnonnage...)?			
Assurez-vous le maintien des compétences du personnel affecté aux opérations de prélèvements ?			
Si oui par quel moyen (formation externe, interne, ...) et à quelle fréquence ?			
En cas de participation à formations externes, pouvez vous préciser ces formations ?			
Le personnel est-il sensibilisé à la sécurité sur le terrain?			
Si oui par quel moyen (formation externe, interne, ...) et à quelle fréquence ?			
Préparation de la campagne de prélèvement			
Quelles informations liées au point de prélèvement demandez vous pour préparer une campagne de prélèvements de sédiment (ex : objectif de l'intervention, coupe technique, perméabilité des terrains, accessibilité, type de polluants présents, teneurs, ...) ? Autres (précisez).			
De quelles informations liées au point de prélèvement disposez vous généralement pour réaliser ces campagnes ?			
Qui vous fournit ces informations ? Sous quelles formes ?			
Selon vous quelles sont les informations qui manquent le plus souvent ?			
Recevez vous des demandes de prélèvement au format SANDRE EDILABO ?			
Matériel de prélèvement			
Effectuez vous des contrôles et /ou conditionnement sur les matériels de prélèvement suivants avant le départ sur le terrain ? Si oui lesquels ?			
1. Bennes, dragues, ... ?			
2. Spatules/cuillères ?			
3. Autres (seaux, ...) ?			
Quel type de spatules/cuillères utilisez vous (matériau) ?			
Parmis ces matériels de prélèvement lesquels utilisez vous ? (classer de 1 - le plus souvent - à 5 - rarement)			
- benne type Van Veen			
- benne type Eckmann			
- drague manuelle			
- carottier			
- écope			
Utilisez vous d'autres types de matériel de prélèvement ? (préciser)			
Possédez vous une embarcation?			

Mesure des paramètres physico-chimiques sur site		
Effectuez vous des mesures de pH, de potentiel d'oxydo-réduction ou de température sur le sédiment prélevé?		
Si oui:		
L'étalonnage des appareils est-il effectué sur site et/ ou en laboratoire ? Préciser pour quels appareils ?		
Effectuez-vous une évaluation métrologique de vos appareils ?		
Pour la mesure de pH comment effectuez-vous l'étalonnage (2 points ou multipoints) ?		
Effectuez-vous une évaluation des incertitudes de mesure ?		
Si oui, comment ?		
Un contrôle des appareils est il effectué à la fin de la journée de prélèvement ?		
Prélèvements de sédiments		
Disposez vous de procédures ou modes opératoires décrivant les opérations de prélèvements de sédiments (fournir les références) ?		
Quel est le référentiel normatif ou documentaire principal auquel vous vous référez pour les prélèvements de sédiments ?		
Consignez-vous les observations faites sur le terrain ?		
Que regroupent ces observations ? <i>Par exemple : date, lieu de prélèvement, conditions météorologiques, type de prélèvement, mesures physico chimiques de terrain, quantité d'échantillon prélevé etc...</i>		
Vous est il demandé de renseigner la hauteur d'eau?		
Disposez vous d'un formulaire type de restitution des campagnes de terrain ? Si oui pouvez vous en fournir un exemplaire ?		
Utilisez vous le format SANDRE EDILABO pour restituer les indications de terrain ou les résultats d'analyse sur site ?		
Comment déterminez vous le point de prélèvement ?		
Dans ces modes de prélèvement, lequel pratiquez vous (classer de 1 - le plus souvent- à 5 - rarement)		
depuis la rive?		
depuis un pont?		
à pied dans le cours d'eau?		
depuis une embarcation?		
Mettez vous en œuvre d'autres modes de prélèvement? (préciser)		
Comment déterminez-vous l'épaisseur de sédiment prélevé ?		
Effectuez vous plusieurs prélèvements composites pour constituer l'échantillon?		
Si oui combien et comment?		
Pratiquez vous le tamisage sur site ?		
Si oui dans quels cas et/ou à quelle fréquence ?		
Si non, souhaitez vous une formation?		
Flaconnage, conservation et transport		
Existe-il une concertation entre le laboratoire réalisant les analyses et l'agent préleveur avant le prélèvement sur site?		
Si oui, comment est-elle réalisée?		
Sur quelles bases choisissez vous les flaconnages adéquats pour les paramètres à analyser ? (normes, consignes du laboratoire, ...)		
Qui fournit les flaconnages ?		
<u>Certaines substances nécessitent une conservation au frais afin d'éviter toute dégradation</u> , quelles sont les procédures et/ou contrôles qualité mis en œuvre par l'établissement pour respecter la température de conservation des échantillons durant le transport site vers laboratoire d'analyse ?		
<u>Certaines substances nécessitent une analyse rapide afin d'éviter toute dégradation</u> , quelles sont les procédures et/ou contrôles qualité mis en œuvre par l'établissement pour respecter le délai d'analyse des échantillons durant le transport site vers laboratoire d'analyse ?		
Comment est réalisée la traçabilité des échantillons entre l'agent préleveur et le laboratoire ?		
1. Par la remise au laboratoire de la fiche de prélèvement englobant l'ensemble des données issues du prélèvement		
2. Par un étiquetage des échantillons précis		
3. Par un autre moyen, à préciser en commentaires		
Quels sont les renseignements a minima indiqués sur les flacons ?		
L'expédition des échantillons est-elle effectuée par un transporteur (sous traitance) ou par l'agent préleveur lui-même ?		
1. Par un transporteur (sous traitance)		
2. Par l'agent préleveur lui-même		

ANNEXE 6 : COMPTE RENDU DE LA JOURNÉE DE RESTITUTION

Le programme de la journée était le suivant :

9h30 - 10h	<i>Accueil des participants</i>
10h - 10h20	Introduction - contexte (J-P. Ghestem)
10h20 - 10h45	Organisation de l'essai (E. Lionard)
10h45 - 11h30	Enquête avant l'essai et observation des pratiques (F. Botta)
11h30 - 12h	Discussion
12h - 13h	<i>Déjeuner</i>
13h - 14h45	Résultats quantitatifs : Impact du matériel et des opérations d'échantillonnage (E. Lionard, A. Dabrin et M. Masson)
14h45 - 15h	Conclusions générales et perspectives (E. Lionard)
15h - 16h	Discussion

Dans cet essai, l'impact du flaconnage a été inséré à la variabilité liée à l'échantillonnage, il est donc difficile d'estimer l'impact de l'utilisation de différents flaconnages. Les participants de l'essai se demandent si les organisateurs ont interrogé les laboratoires sur le type de flaconnage qu'ils fournissent. Comme dans la majorité des cas c'est le laboratoire qui fournit le flaconnage, si un seul flaconnage est fourni par le laboratoire alors le préleveur ne mettra pas en œuvre deux prélèvements différents (inorganiques et organiques). Il semble donc important de sensibiliser les laboratoires.

En sélectionnant un site moins contaminé que la station « impact », les parts de variabilités observées auraient-elles été différentes ?

Comme annoncé lors de la présentation des résultats, ces distributions sont à prendre avec de grandes précautions. La problématique de sélectionner un site moins contaminé aurait été le problème de la quantification à de faibles concentrations et la réalisation de statistiques robustes sur ces résultats.

En faisant intervenir 9 équipes différentes sur un même site, notamment sur la station « pratiques », les organisateurs ne pensent-ils pas que les dernières équipes ont pu être lésées ?

Il se peut que certaines équipes de préleveurs aient marché sur des bancs de sédiment fin, mais la quantité de sédiment fin sur le site était assez importante pour que toutes les équipes puissent effectuer leurs prélèvements. En aucun cas les résultats des derniers préleveurs ne laissent à penser que ces équipes aient pu être lésées.

Vus les soucis d'échantillonnage générés lors de l'homogénéisation et de la mise en flaconnage, ne vaudrait-il pas mieux fournir une seule grosse quantité d'échantillon au

laboratoire qui sera tamisée puis divisée en deux par le laboratoire. Opérer ainsi diminuerait les problèmes d'hétérogénéité des échantillons et permettrait d'avoir suffisamment de particules fines pour l'analyse.

Nous pensons plutôt qu'il faut garder les techniques de prélèvement et de conditionnement actuelles et se focaliser sur l'échantillonnage de la fraction fine du sédiment sans ajouter de sables ou de particules plus grossières. Le problème de la quantité insuffisante de particules fines est bien connu. Pour des stations présentant peu de particules fines, alors les préleveurs récupèrent le maximum et c'est au laboratoire, en accord avec les AE (ou le responsable de l'étude), de décider des analyses à réaliser. Dans l'objectif de recherche de polluants dans les sédiments et notamment dans le cadre DCE, il faut aller chercher la fraction fine pour avoir une image de la contamination des sédiments. Nous avons vu dans les résultats présentés que les polluants sont liés à la présence de particules fines.

Le tamisage des échantillons sur site présente un intérêt si nous devons prélever des particules fines mais les AE et les organismes de prélèvement ne sont pas favorables à sa mise en œuvre. En effet, la réalisation du tamisage sur site prends du temps et nécessite d'avoir le matériel adapté (en double si besoin de deux matériaux différents). De plus, si elle n'est pas maîtrisée, cette étape de tamisage peut être une source de contamination.

Quelles actions pourraient être mises en œuvre par AQUAREF pour aider les AE pour la surveillance des sédiments ?


Dans un premier temps, il faudrait mieux définir, harmoniser et affiner les classes granulométriques. De plus, pour aider à la bancarisation des données, il faudrait également travailler sur les codes SANDRE. Ce travail a déjà été lancé par AQUAREF et devrait paraître dans l'avis arrêté agrément à la fin de l'été 2015.

Les AE montrent un fort intérêt pour le choix des paramètres normalisateurs. Ces paramètres devraient être sélectionnés pour harmoniser les données des AE et systématiquement bancarisés. D'autre part, actuellement dans les guides AQUAREF, il est recommandé d'effectuer une minéralisation totale pour l'analyse des paramètres normalisateurs (Al, Li, ...). Par soucis d'harmonisation et de facilité de mise en œuvre, ces recommandations vont être revues lors de la mise à jour des guides. Suite aux résultats de l'essai, AQUAREF recommande une minéralisation à l'eau régale pour les métaux et paramètres normalisateurs associés (Al, Li, ...).

ANNEXE 7 : GRILLE D'OBSERVATION À UTILISER LORS DE L'ESSAI COLLABORATIF

Iirstea	Essai d'intercomparaison sur le prélèvement de sédiments de rivière										Du 25 au 29 août 2014
AQUAREF	Feuille d'observation										
IDENTIFICATION ORGANISME PRELEVEUR / OBSERVATEUR											
Organisme du préleveur					Nom(s) et nombre préleveur(s)						
Nom Observateur					Date et heure						
PROTECTION DU PRELEVEUR - Equipements de Protection Individuelle (EPI)											
Gants ?		Téléphone portable ?		Corde ?		Autre ?			Commentaires		
OUI	NON	OUI	NON	OUI	NON						
Site n°1 : Bras mort											
MATERIEL D'ECHANTILLONNAGE											
Outil d'échantillonnage (benne Eckman ou Van Veen, drague, ...) et matériau (inox, plastique, ...)											
Etat général			Correct	Acceptable	Insatisfaisant	Commentaires					
	Propreté										
	Etat										
Outils de prélèvement (spatules cuillères) et matériau (inox, PTFE, plastique, ...)		Métaux ?			Polluants organiques ?			Commentaires			
Etat général			Correct	Acceptable	Insatisfaisant	Commentaires					
	Propreté										
	Etat										
Conditionnement du système de prélèvement avant réalisation des opérations de prélèvement											
Nettoyage au laboratoire		Type de nettoyage (eau ultra pure (UP), détergent, etc..)				Commentaires					
OUI	NON										
Rinçage avec l'eau du milieu		Nombre de rinçages				Commentaires					
OUI	NON										
METHODOLOGIE MISE EN ŒUVRE POUR LE PRELEVEMENT											
Estimation de l'épaisseur prélevée		Prélèvement au milieu de la benne/drague?		Ordre de prélèvement (différents outils ou outils en parallèle)	Métaux	Polluants organiques	ou réalisation des prélèvements en parallèle		Commentaires		
1 cm surface	5 cm plus profond	OUI	NON								
Méthode mise en œuvre en vue de la confection d'un échantillon (utilisation d'un intermédiaire (seau, caisse) ou distribution directement dans les flacons)	Description					Matériau des contenants intermédiaires (inox, PTFE, plastique, verre, ...)	Métaux	Polluants organiques	Pas de distinction		
CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS											
		Verre	HDPE	PTFE	Autre			Commentaires			
Type de flacons utilisés	Métaux										
	Organiques										

Irstea		Essai d'intercomparaison sur le prélèvement de sédiments de rivière						Du 25 au 29 août 2014			
AQUAREF		Feuille d'observation									
Rinçage avec l'eau du milieu		Nombre de rinçages		Taux de remplissage des flacons (<i>ras bord (RB) ou autre</i>)			Commentaires				
OUI	NON			Métaux		Organiques					
Réflexe de conserver au frais les flacons		Que fournissez - vous au laboratoire d'analyse ?				Commentaires					
OUI	NON	Echantillon seul	Echantillon + relevé de terrain	Autre							
MAITRISE DU PRELEVEMENT											
Contamination maîtrisée durant le prélèvement (<i>par ex : pose des bouchons à même le sol, gants en contact direct avec l'intérieur du flacon ou du bouchon etc...</i>)		OUI	NON	Commentaires			Bonne organisation générale (flacons, bouchons, etc...)	OUI	NON	Commentaires	
ENTRE LES PRELEVEMENTS											
Rinçage des outils de prélèvement avant rangement		OUI	NON	Commentaires			Contamination potentielle (<i>présence bidon essence, huile etc...</i>)	OUI	NON	Commentaires	
Conditions de stockage des outils de prélèvement (<i>dans des caisses, en vrac, ...</i>)		Commentaires			Remarques générales		Commentaires				
Site n°2 : cours d'eau											
MATERIEL DE PRELEVEMENT											
Outil d'échantillonnage (benne Eckman ou Van Veen, drague, ...) et matériau (inox, plastique, ...) ?											
Etat général		Correct	Acceptable	Insatisfaisant	Commentaires						
		Propreté									
		Etat									
Outils de prélèvement (spatules cuillères) et matériau (inox, PTFE, plastique, ...)		Métaux ?			Polluants organiques ?			Commentaires			
Etat général		Correct	Acceptable	Insatisfaisant	Commentaires						
		Propreté									
		Etat									
Conditionnement du système de prélèvement avant réalisation des opérations de prélèvement											
Nettoyage au laboratoire		Type de nettoyage (eau ultra pure (UP), détergent, etc...)			Commentaires						
OUI	NON										
Rinçage avec l'eau du milieu		Nombre de rinçages			Commentaires						
OUI	NON										
METHODOLOGIE MISE EN ŒUVRE POUR LE PRELEVEMENT											
Estimation de l'épaisseur prélevée		Prélèvement au milieu de la benne/drague?		Ordre de prélèvement (<i>différentes outils ou outils en parallèle</i>)	Métaux	Polluants organiques	ou réalisation des prélèvements en parallèle		Commentaires		
1 cm surface	5 cm plus profond	OUI	NON								

Iirstea		Essai d'intercomparaison sur le prélèvement de sédiments de rivière										Du 25 au 29 août 2014		
AQUAREF		Feuille d'observation												
Méthode mise en œuvre en vue de la confection d'un échantillon (utilisation d'un intermédiaire (seau, caisse) ou distribution directement dans les flacons)	Description										Matériau des contenants intermédiaires (inox, PTFE, plastique, verre, ...)	Métaux	Polluants organiques	Pas de distinction
Imprégnation du site, zone échantillonnée et commentaires (localiser le(s) point(s) de prélèvement)														
CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS														
		Verre	HDPE	PTFE	Autre		Commentaires							
Type de flacons utilisés	Métaux													
	Organiques													
Rinçage avec l'eau du milieu		Nombre de rinçages		Taux de remplissage des flacons (ras bord (RB) ou autre)				Commentaires						
OUI	NON			Métaux			Organiques							
Réflexe de conserver au frais les flacons		Que fournissez-vous au laboratoire d'analyse ?				Commentaires								
OUI	NON	Echantillon seul	Echantillon + relevé de terrain	Autre										

MAITRISE DU PRELEVEMENT											
-------------------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

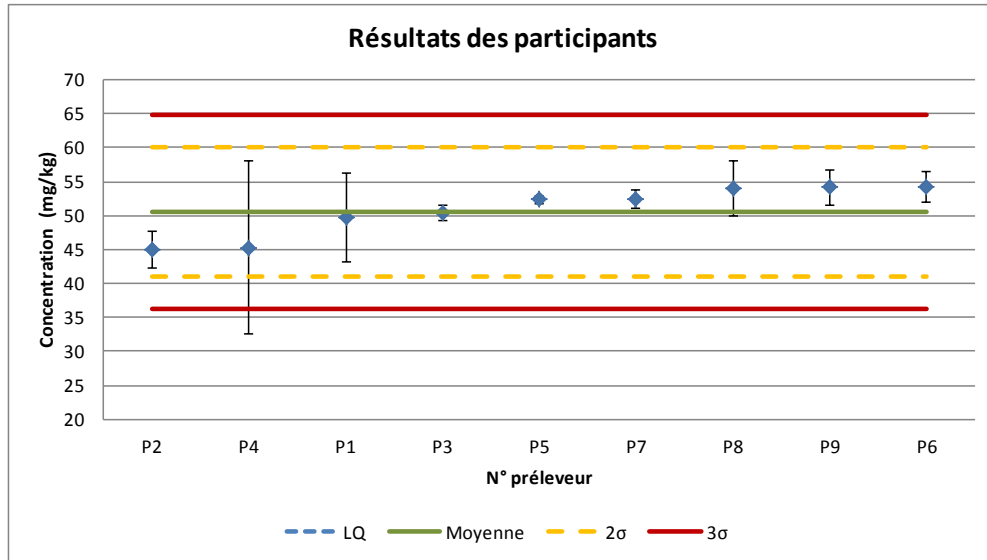
Contamination maîtrisée durant le prélèvement (<i>par ex: pose des bouchons à même le sol, gants en contact direct avec l'intérieur du flacon ou du bouchon etc...</i>)			Commentaires									Commentaires								
OUI		NON							Bonne organisation générale (flacons, bouchons, etc...)			OUI		NON						

Commentaire autres échanges	
-----------------------------	--

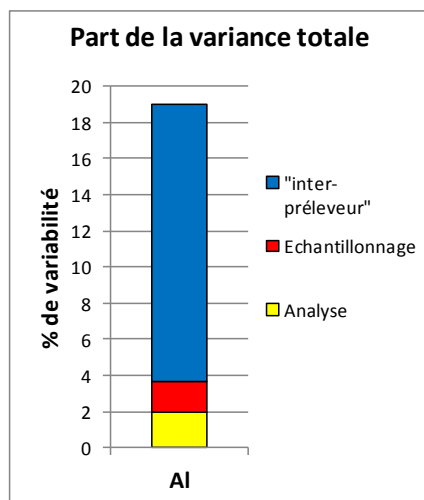
**ANNEXE 8 : CONCENTRATIONS MESURÉES ET ANALYSE ROBUSTE DE LA VARIANCE POUR
LES ÉCHANTILLONS LA STATION « IMPACT » DE L'AZERGUES À CHAZAY D'AZERGUES**

Métaux

Aluminium (g/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	42,61	-	55,39	51,22	49,74	6,52
P2	48,49	42,11	44,95	44,22	44,94	2,66
P3	51,92	49,72	49,39	50,53	50,39	1,13
P4	35,40	33,25	57,51	54,90	45,27	12,71
P5	51,66	52,24	52,66	53,02	52,39	0,59
P6	56,87	52,27	55,07	52,71	54,23	2,15
P7	53,41	53,43	52,17	50,75	52,44	1,27
P8	57,80	54,66	49,61	-	54,02	4,13
P9	57,02	55,40	51,49	52,60	54,13	2,53
	Total				50,54	4,76



Analyse robuste de la variance :

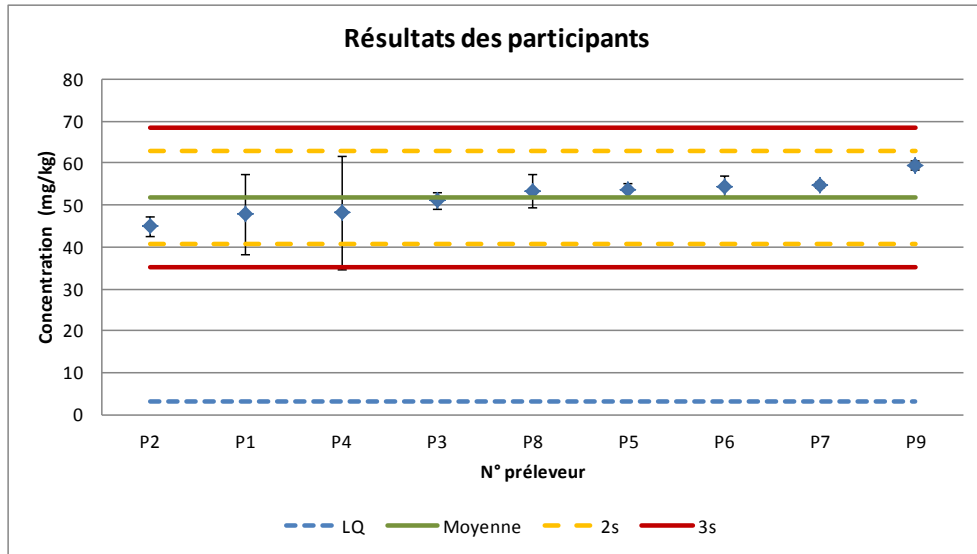
	Ecart-type (g/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	1,53	6%	2%
Echantillonnage	1,43	6%	2%
"Inter-préleveur"	4,28	17%	15%
Total	4,76	19%	

Valeurs aberrantes :

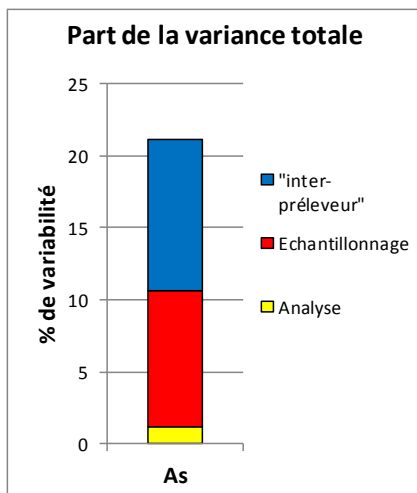
Test de Cochran : P4

Test de Grubbs : aucune

Arsenic (mg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	39,70	39,17	56,14	56,00	47,75	9,61
P2	47,58	42,41	46,03	43,63	44,91	2,33
P3	53,28	51,68	48,65	50,68	51,07	1,94
P4	36,79	36,07	60,69	58,88	48,11	13,51
P5	51,58	53,47	55,47	53,63	53,54	1,59
P6	52,60	51,85	56,83	56,06	54,34	2,47
P7	53,71	54,65	55,58	54,78	54,68	0,77
P8	58,25	54,61	49,73	50,42	53,25	3,97
P9	59,57	58,16	60,86	59,28	59,47	1,11
	Total				51,83	5,55



Analyse robuste de la variance :

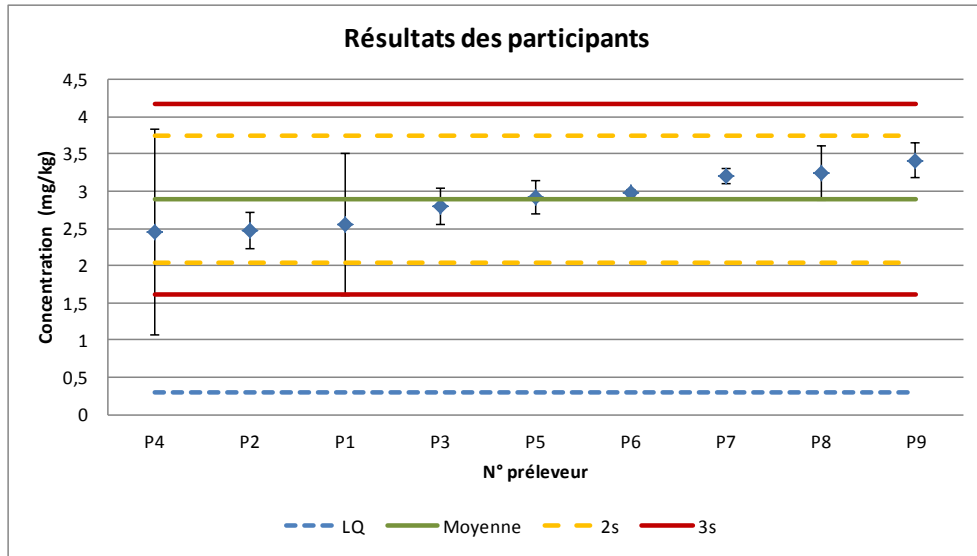
	Ecart-type (mg/kg)	CV (%)	Part de la variance totale (%)
Analyse	1,30	5%	1%
Echantillonnage	3,73	14%	9%
"Inter-préleveur"	3,90	15%	10%
Total	5,55	21%	

Valeurs aberrantes :

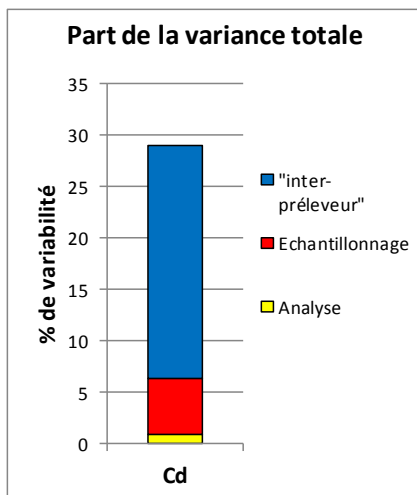
Test de Cochran : P4

Test de Grubbs : aucune

Cadmium (mg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	2,18	2,10	2,91	3,02	2,55	0,96
P2	2,57	2,41	2,57	2,33	2,47	0,24
P3	2,95	2,83	2,66	2,75	2,80	0,25
P4	1,88	1,82	3,12	2,96	2,45	1,38
P5	2,76	2,97	3,01	2,97	2,93	0,23
P6	2,99	2,95	3,01	2,99	2,98	0,05
P7	3,27	3,20	3,18	3,14	3,20	0,10
P8	3,43	3,35	3,11	3,07	3,24	0,36
P9	3,51	3,51	3,33	3,30	3,41	0,23
Total					2,89	0,43



Analyse robuste de la variance :

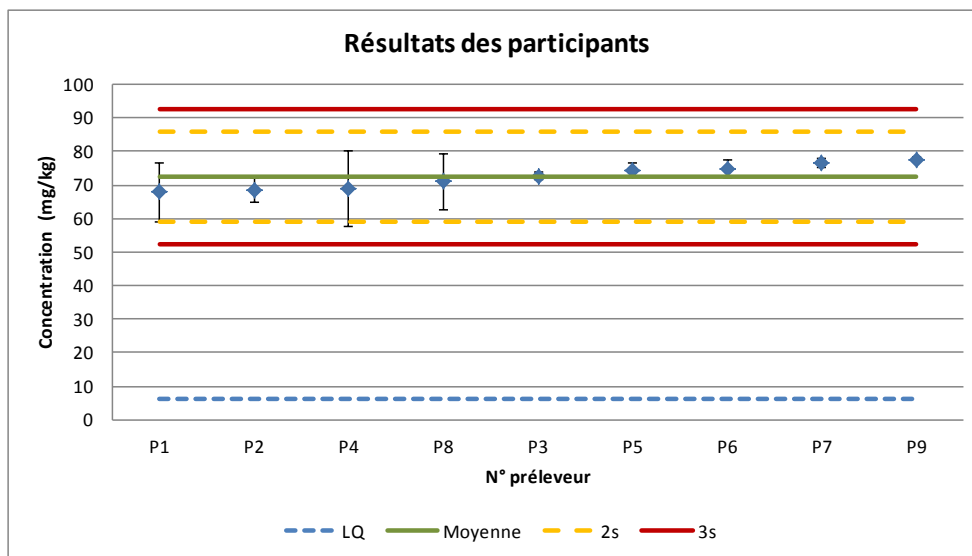
	Ecart-type (mg/kg)	CV (%)	Part de la variance totale (%)
Analyse	0,08	5%	1%
Echantillonnage	0,18	13%	5%
"Inter-préleveur"	0,38	26%	23%
Total	0,43	29%	

Valeurs aberrantes :

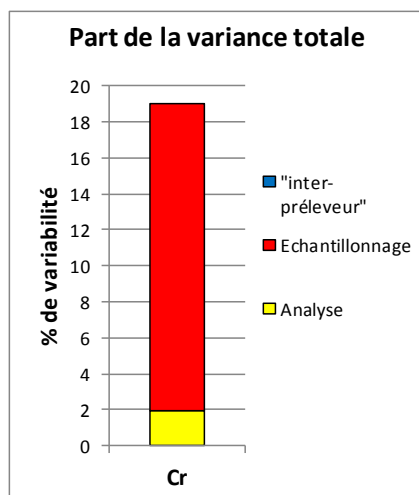
Test de Cochran : P4

Test de Grubbs : aucune

Chrome (mg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	65,31	56,71	75,01	74,33	67,84	8,64
P2	71,98	63,76	68,48	69,88	68,53	3,49
P3	73,85	71,19	72,76	72,99	72,70	1,11
P4	55,99	62,72	80,03	76,31	68,76	11,31
P5	71,71	74,30	76,02	75,76	74,45	1,98
P6	73,93	72,13	78,70	74,35	74,78	2,79
P7	76,06	74,69	77,49	77,71	76,49	1,40
P8	79,78	76,59	64,26	63,38	71,00	8,40
P9	77,71	77,05	77,07	78,81	77,66	0,83
	Total				72,47	6,72



Analyse robuste de la variance :

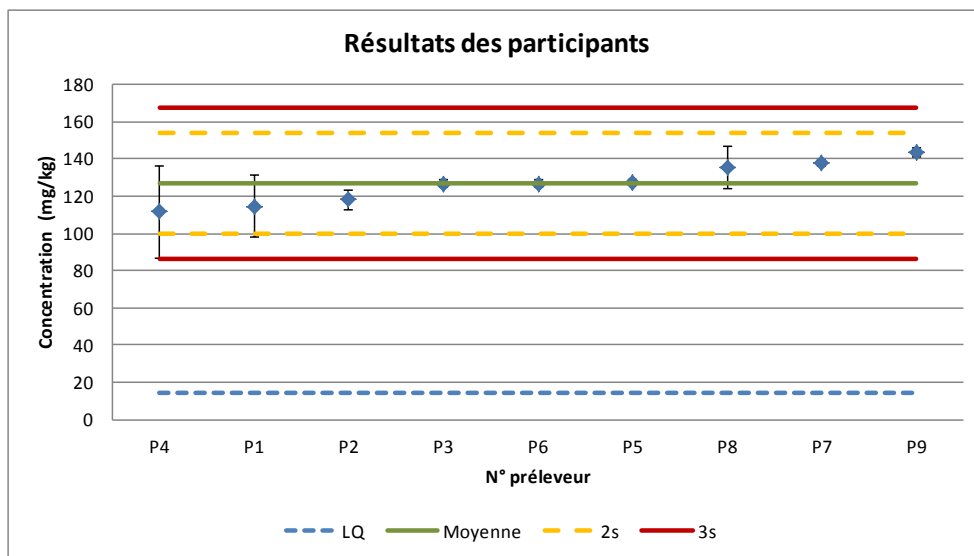
	Ecart-type (mg/kg)	CV (%)	Part de la variance totale (%)
Analyse	2,17	6%	2%
Echantillonnage	6,36	18%	17%
"Inter-préleveur"	0,00	0%	0%
Total	6,72	19%	

Valeurs aberrantes :

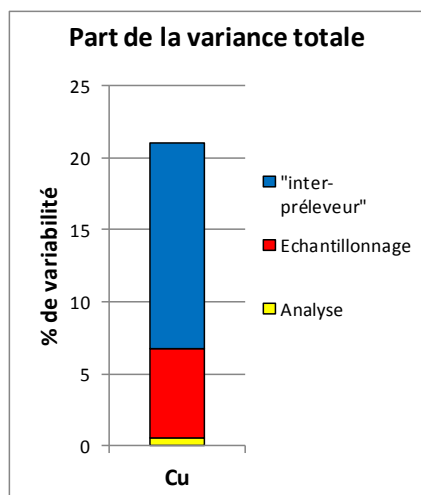
Test de Cochran : P4

Test de Grubbs : aucune

Cuivre (mg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	103,38	97,29	128,30	128,85	114,45	16,50
P2	123,60	111,03	120,17	117,16	117,99	5,33
P3	129,12	125,96	125,00	127,07	126,79	1,77
P4	91,14	89,08	135,56	130,13	111,48	24,78
P5	126,22	126,87	129,78	127,62	127,62	1,55
P6	125,56	125,07	129,43	127,20	126,82	1,97
P7	138,02	136,41	137,44	139,47	137,83	1,28
P8	147,54	141,84	125,59	126,60	135,39	10,99
P9	146,15	145,49	143,19	140,66	143,87	2,49
	Total				126,90	13,53



Analyse robuste de la variance :

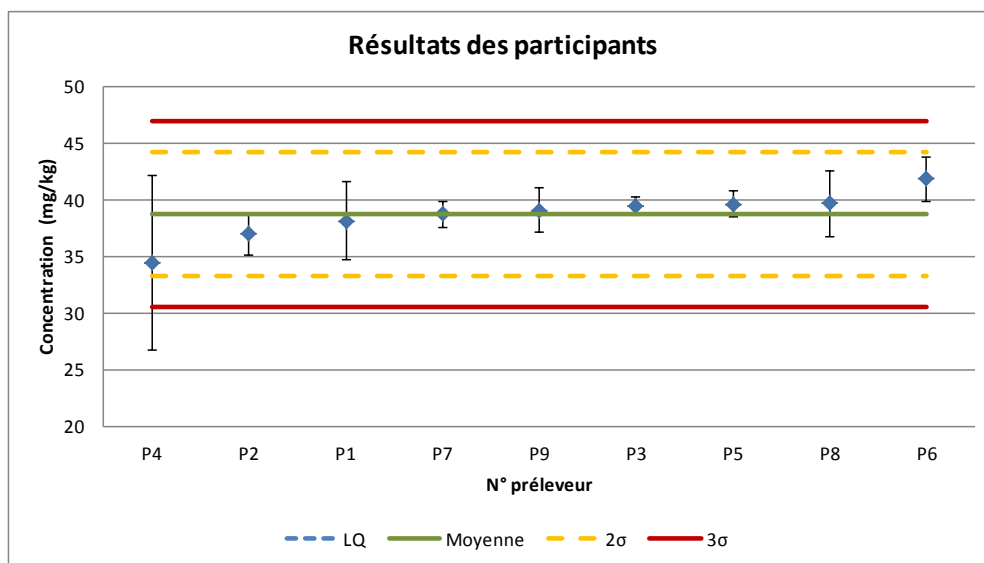
	Ecart-type (mg/kg)	CV (%)	Part de la variance totale (%)
Analyse	2,26	4%	1%
Echantillonnage	7,35	12%	6%
"Inter-préleveur"	11,14	18%	14%
Total	13,53	21%	

Valeurs aberrantes :

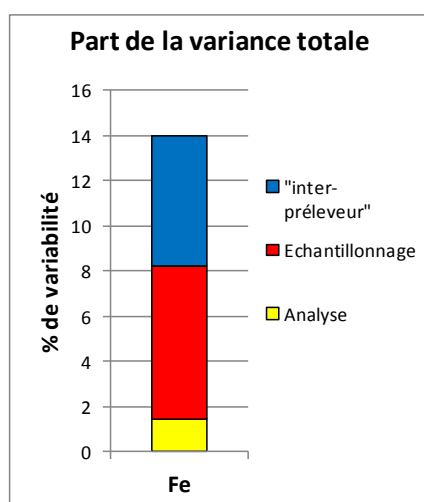
Test de Cochran : P4

Test de Grubbs : aucune

Fer (g/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	34,29	-	41,00	39,12	38,14	3,46
P2	39,36	35,05	36,97	36,42	36,95	1,80
P3	39,31	38,42	39,50	40,51	39,44	0,86
P4	28,34	27,28	41,85	40,23	34,43	7,68
P5	38,45	39,02	40,75	40,40	39,65	1,10
P6	44,70	41,54	41,02	40,06	41,83	2,01
P7	39,64	39,76	38,21	37,38	38,75	1,15
P8	42,23	40,17	36,59	-	39,66	2,85
P9	41,26	40,15	37,72	37,19	39,08	1,94
	Total				38,75	2,74



Analyse robuste de la variance :

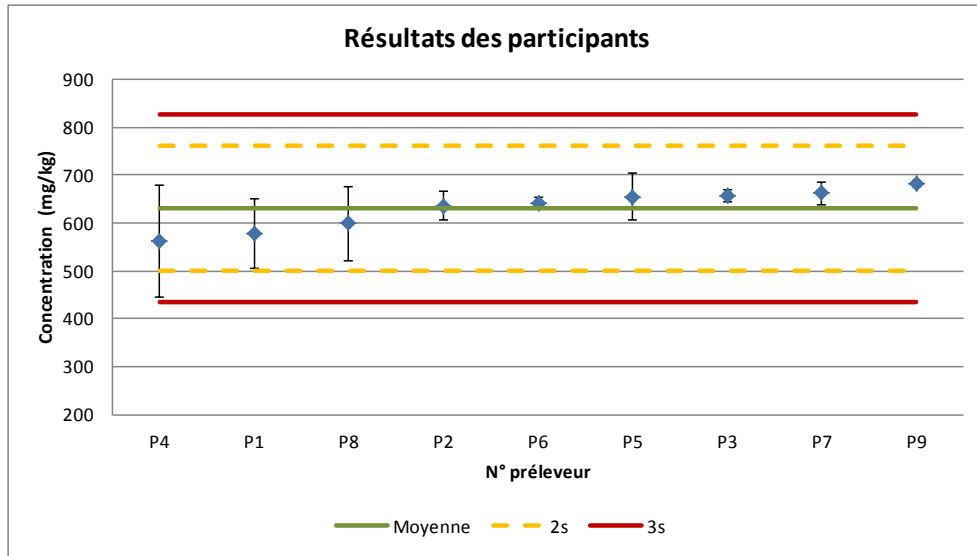
	Ecart-type (g/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	0,87	4%	1%
Echantillonnage	1,91	10%	7%
"Inter-préleveur"	1,76	9%	6%
Total	2,74	14%	

Valeurs aberrantes :

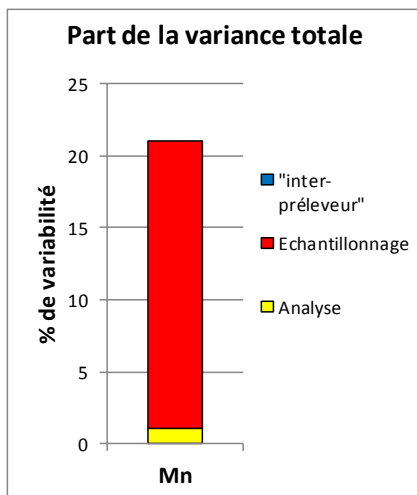
Test de Cochran : P4

Test de Grubbs : aucune

Manganèse (mg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	548,14	491,28	637,48	637,08	578,50	71,74
P2	669,71	598,94	632,86	643,70	636,30	29,32
P3	654,01	638,91	666,90	666,87	656,67	13,31
P4	461,34	461,03	678,97	647,98	562,33	117,48
P5	611,38	616,52	700,29	693,04	655,31	47,89
P6	644,58	631,10	656,25	638,42	642,59	10,65
P7	647,22	639,20	676,35	686,31	662,27	22,62
P8	681,68	646,73	554,71	514,04	599,29	78,09
P9	688,88	682,11	678,51	674,31	680,95	6,17
Total					630,97	65,31



Analyse robuste de la variance :

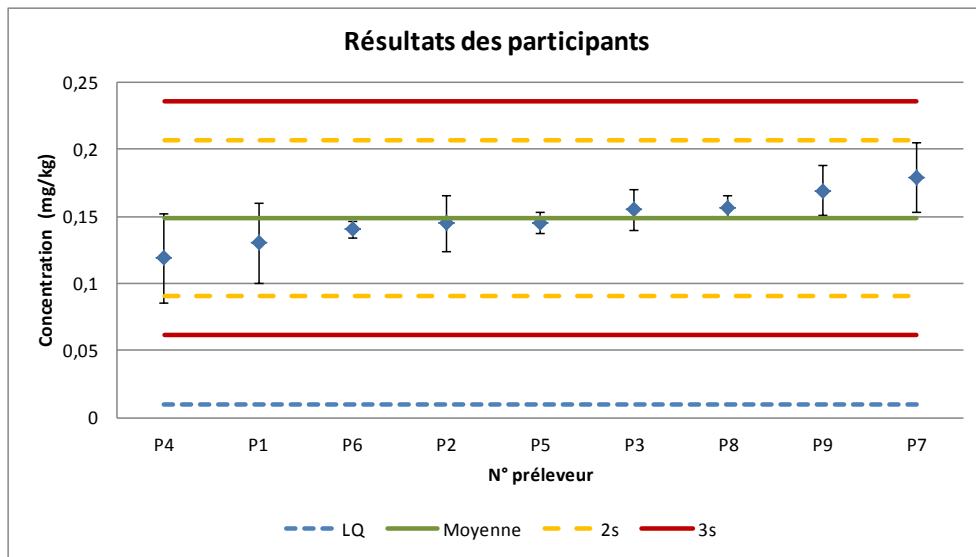
	Ecart-type (mg/kg)	CV (%)	Part de la variance totale (%)
Analyse	14,64	5%	1%
Echantillonnage	63,65	20%	20%
"Inter-préleveur"	0,00	0%	0%
Total	65,31	21%	

Valeurs aberrantes :

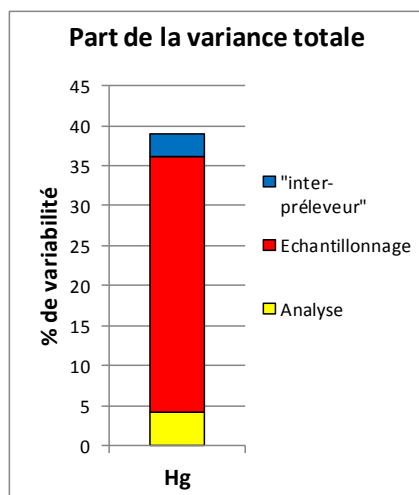
Test de Cochran : P4

Test de Grubbs : aucune

Mercure (mg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	0,15	0,16	0,11	0,10	0,13	0,03
P2	0,16	0,17	0,13	0,13	0,14	0,02
P3	0,14	0,15	0,18	0,15	0,16	0,01
P4	0,08	0,10	0,15	0,15	0,12	0,03
P5	0,15	0,14	0,14	0,15	0,15	0,01
P6	0,14	0,13	0,14	0,15	0,14	0,01
P7	0,20	0,20	0,15	0,16	0,18	0,03
P8	0,15	0,16	0,15	0,17	0,16	0,01
P9	0,19	0,17	0,16	0,15	0,17	0,02
	Total				0,15	0,03



Analyse robuste de la variance :

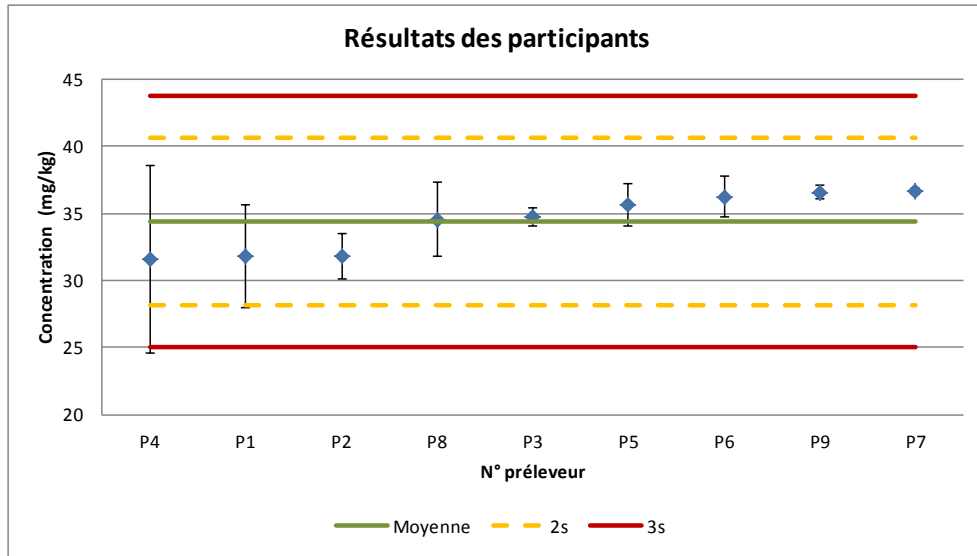
	Ecart-type (mg/kg)	CV (%)	Part de la variance totale (%)
Analyse	0,01	13%	4%
Echantillonnage	0,03	35%	32%
"Inter-préleveur"	0,01	11%	3%
Total	0,03	39%	

Valeurs aberrantes :

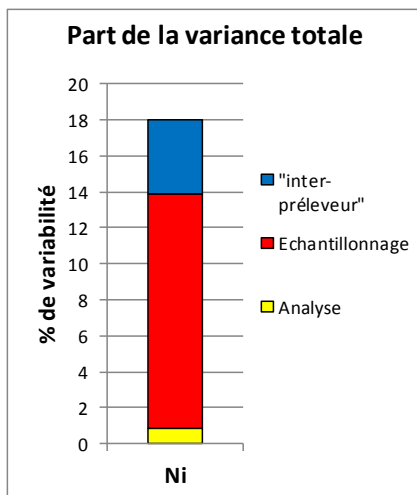
Test de Cochran : aucune

Test de Grubbs : aucune

Nickel (mg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	28,78	28,14	35,17	34,97	31,77	3,83
P2	33,46	30,17	32,95	30,48	31,77	1,68
P3	35,55	35,03	34,03	34,45	34,76	0,66
P4	25,60	25,48	38,31	37,00	31,60	7,02
P5	33,57	35,27	37,32	36,42	35,65	1,62
P6	35,43	34,56	37,66	37,38	36,26	1,51
P7	36,38	36,65	36,98	36,66	36,67	0,25
P8	37,57	36,27	31,97	32,43	34,56	2,78
P9	36,27	36,18	37,30	36,54	36,57	0,51
	Total				34,41	3,12



Analyse robuste de la variance :

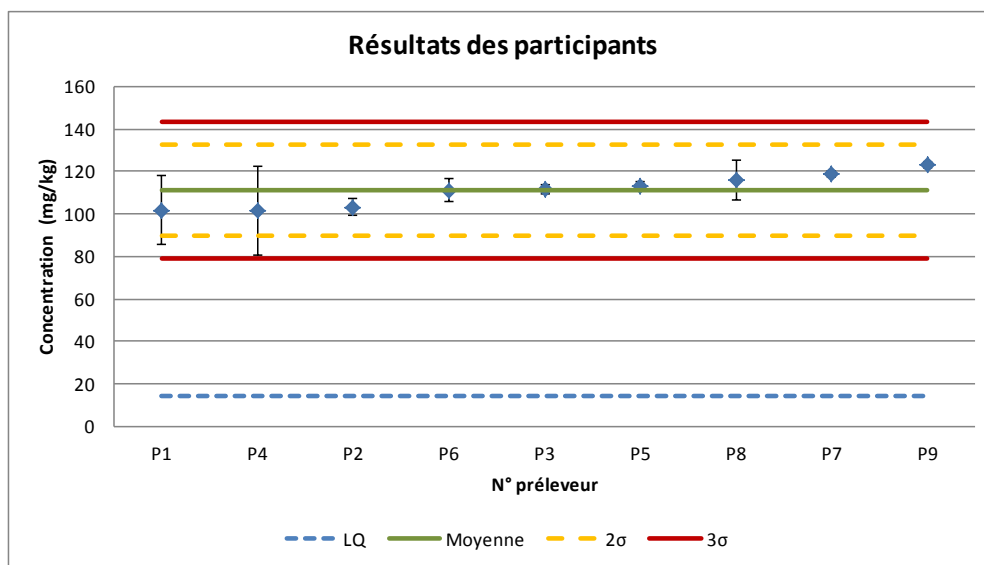
	Ecart-type (mg/kg)	CV (%)	Part de la variance totale (%)
Analyse	0,68	4%	1%
Echantillonnage	2,65	15%	13%
"Inter-préleveur"	1,50	9%	4%
Total	3,12	18%	

Valeurs aberrantes :

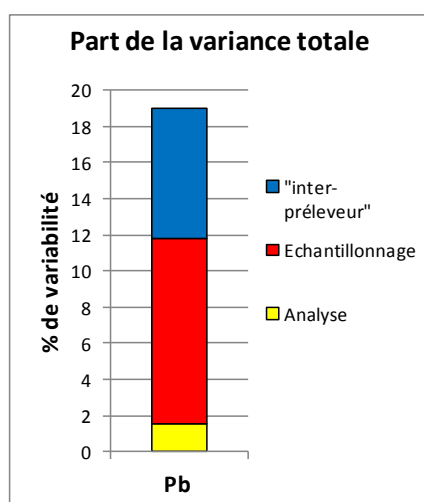
Test de Cochran : P4

Test de Grubbs : aucune

Plomb (mg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	94,93	82,04	114,30	115,63	101,72	16,18
P2	107,36	98,33	104,76	102,96	103,35	3,81
P3	110,35	109,25	113,81	112,57	111,50	2,07
P4	78,40	89,93	121,82	117,15	101,82	21,02
P5	110,21	111,83	114,26	115,00	112,82	2,21
P6	108,71	105,60	117,19	113,73	111,31	5,16
P7	117,54	119,10	118,42	120,89	118,99	1,42
P8	127,13	120,78	110,71	106,04	116,16	9,55
P9	123,68	123,19	125,07	121,61	123,39	1,43
	Total				111,26	10,74



Analyse robuste de la variance :

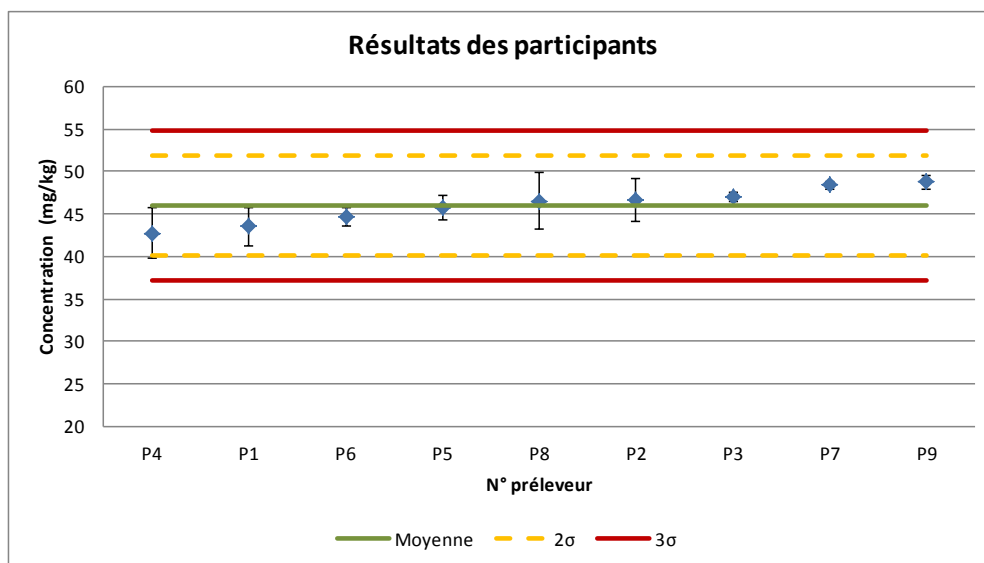
	Ecart-type (mg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	3,09	6%	2%
Echantillonnage	7,88	14%	10%
"Inter-préleveur"	6,60	12%	7%
Total	10,74	19%	

Valeurs aberrantes :

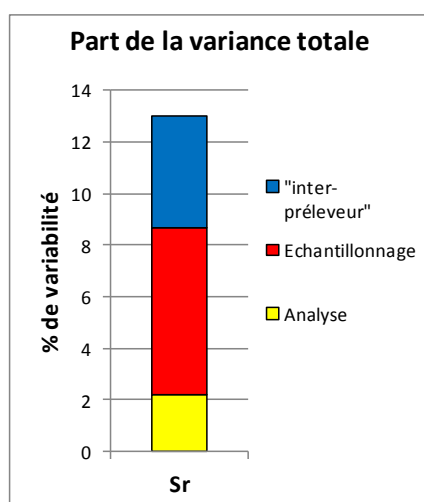
Test de Cochran : P4

Test de Grubbs : aucune

Strontium (mg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	43,65	40,33	45,48	44,78	43,56	2,28
P2	50,39	45,62	44,99	45,63	46,66	2,51
P3	47,78	46,60	46,72	47,01	47,03	0,53
P4	39,90	40,77	46,30	44,14	42,78	2,97
P5	44,30	44,80	47,09	46,82	45,75	1,40
P6	45,78	44,03	45,21	43,44	44,62	1,07
P7	48,45	47,73	48,55	48,86	48,40	0,48
P8	50,12	47,74	46,10	42,26	46,55	3,31
P9	49,58	49,17	47,95	48,28	48,75	0,76
	Total				46,01	2,94



Analyse robuste de la variance :

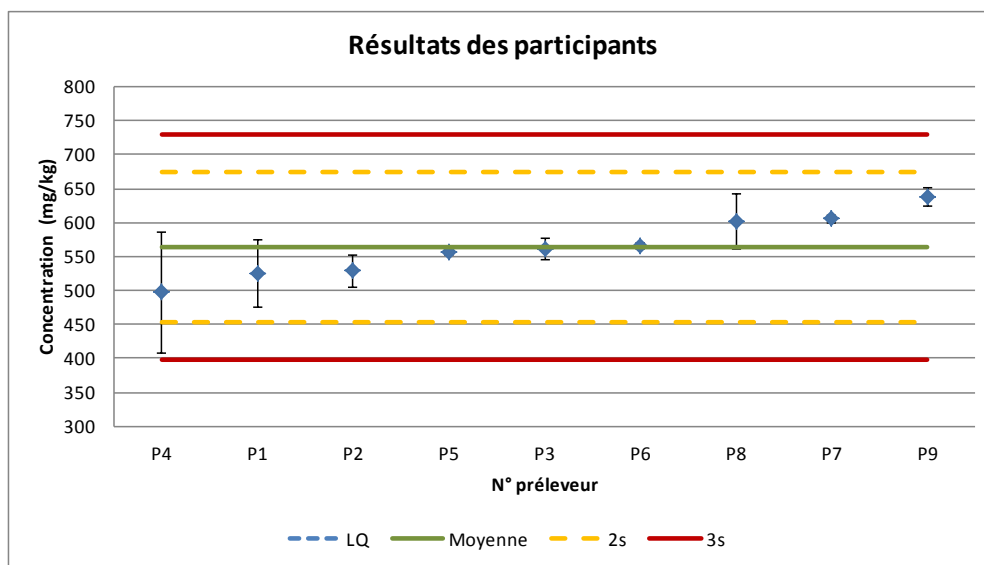
	Ecart-type (mg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	1,21	5%	2%
Echantillonnage	2,07	9%	6%
"Inter-préleveur"	1,70	7%	4%
Total	2,94	13%	

Valeurs aberrantes :

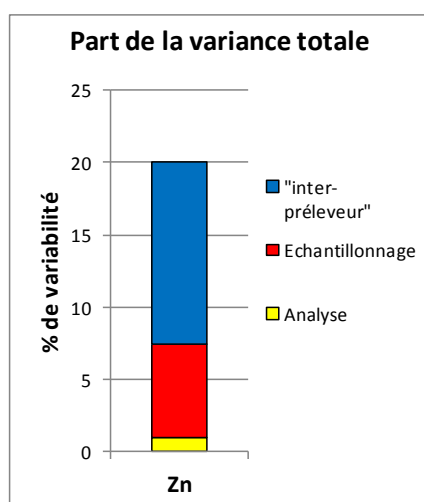
Test de Cochran : aucune

Test de Grubbs : aucune

Zinc (mg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	506,93	463,42	561,81	566,91	524,77	49,09
P2	560,24	504,33	527,59	522,70	528,72	23,28
P3	578,69	566,00	542,01	554,35	560,26	15,71
P4	420,87	420,87	586,54	559,70	497,00	88,58
P5	551,36	554,89	564,07	560,00	557,58	5,60
P6	568,98	562,86	569,56	558,89	565,07	5,11
P7	606,74	598,87	604,37	612,06	605,51	5,47
P8	646,92	619,28	589,15	550,35	601,43	41,42
P9	651,51	645,39	631,39	620,52	637,20	13,95
	Total				563,82	55,30



Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type (mg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	12,25	4%	1%
Echantillonnage	31,31	11%	6%
"Inter-préleveur"	43,91	16%	13%
Total	55,30	20%	

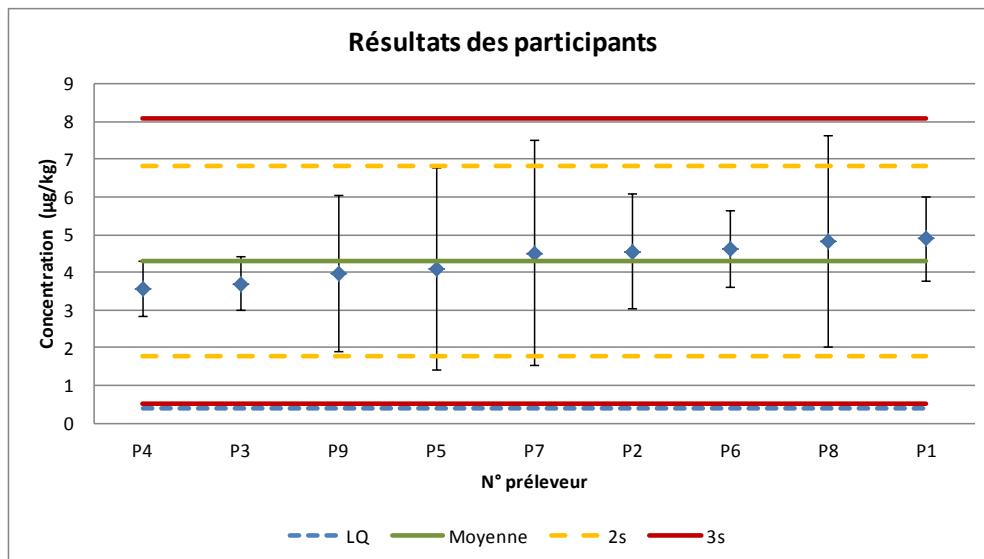
Valeurs aberrantes :

Test de Cochran : P4

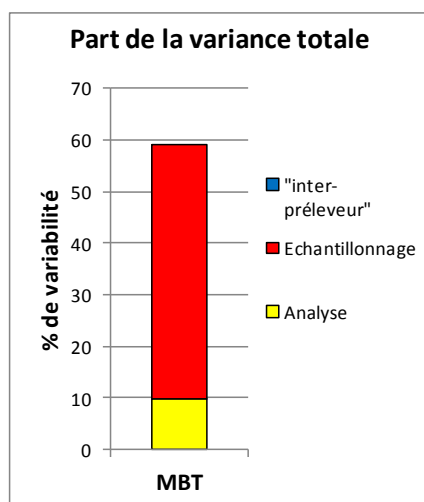
Test de Grubbs : aucune

Organoétains

Monobutylétain ($\mu\text{g}/\text{kg}$)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	4,58	4,26	5,40	5,30	4,89	1,11
P2	3,77	4,33	4,51	5,58	4,55	1,51
P3	3,42	4,03	3,34	3,95	3,69	0,71
P4	3,12	3,47	4,01	3,67	3,57	0,74
P5	4,81	5,63	2,94	2,99	4,09	2,69
P6	4,24	4,55	4,34	5,34	4,62	1,00
P7	3,60	2,89	5,68	5,87	4,51	2,98
P8	5,66	6,06	4,69	2,91	4,83	2,81
P9	4,07	5,38	3,30	3,10	3,96	2,07
	Total				4,30	1,26



Analyse robuste de la variance :

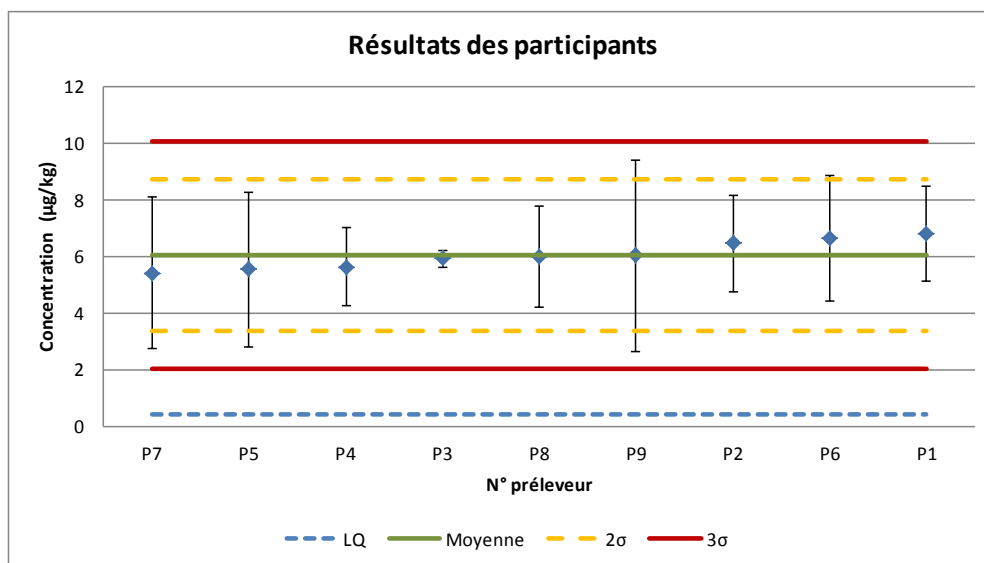
	Ecart-type ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV	Part de la variance totale
Analyse	0,52	24%	10%
Echantillonnage	1,15	54%	49%
"Inter-préleveur"	0,00	0%	0%
Total	1,26	59%	

Valeurs aberrantes :

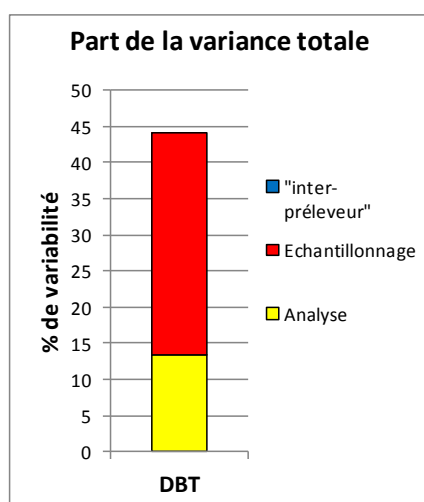
Test de Cochran : aucune

Test de Grubbs : aucune

Dibutylétain (µg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	6,63	6,29	8,06	6,31	6,82	1,68
P2	5,25	6,68	7,27	6,65	6,46	1,71
P3	6,11	5,91	5,92	5,74	5,92	0,30
P4	5,30	6,10	6,30	4,81	5,63	1,39
P5	6,30	7,03	4,04	4,79	5,54	2,74
P6	5,87	6,35	6,07	8,28	6,64	2,22
P7	4,63	3,93	6,46	6,62	5,41	2,67
P8	6,54	6,86	5,62	4,91	5,98	1,77
P9	6,26	8,34	4,72	4,82	6,04	3,38
	Total				6,05	1,34



Analyse robuste de la variance :

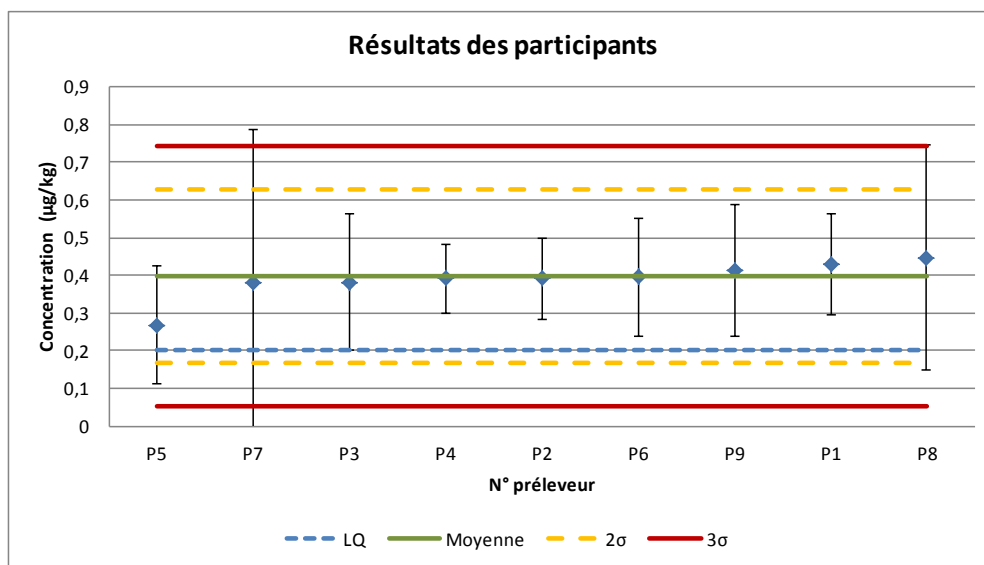
	Ecart-type (µg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	0,52	17%	13%
Echantillonnage	1,15	38%	31%
"Inter-préleveur"	0,00	0%	0%
Total	1,34	44%	

Valeurs aberrantes :

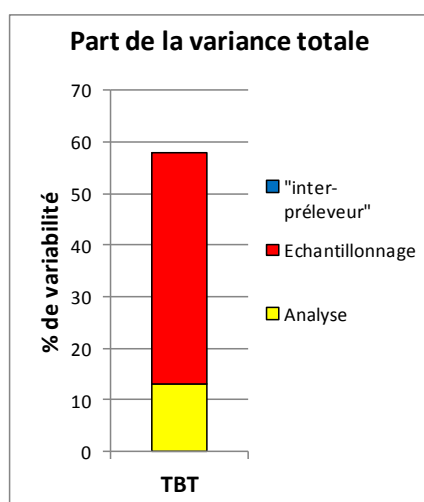
Test de Cochran : aucune

Test de Grubbs : aucune

Tributylétain ($\mu\text{g}/\text{kg}$)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	0,47	0,49	0,42	0,34	0,43	0,13
P2	0,36	0,46	0,41	0,34	0,39	0,11
P3	0,43	0,48	0,28	0,34	0,38	0,18
P4	0,33	0,44	0,40	0,40	0,39	0,09
P5	0,33	0,34	0,20	<LQ	0,27	0,16
P6	0,42	0,28	0,46	0,42	0,40	0,16
P7	0,21	<LQ	0,58	0,53	0,38	0,41
P8	0,56	0,59	0,34	0,30	0,45	0,30
P9	0,46	0,36	0,32	0,51	0,41	0,18
	Total				0,40	0,11



Analyse robuste de la variance :

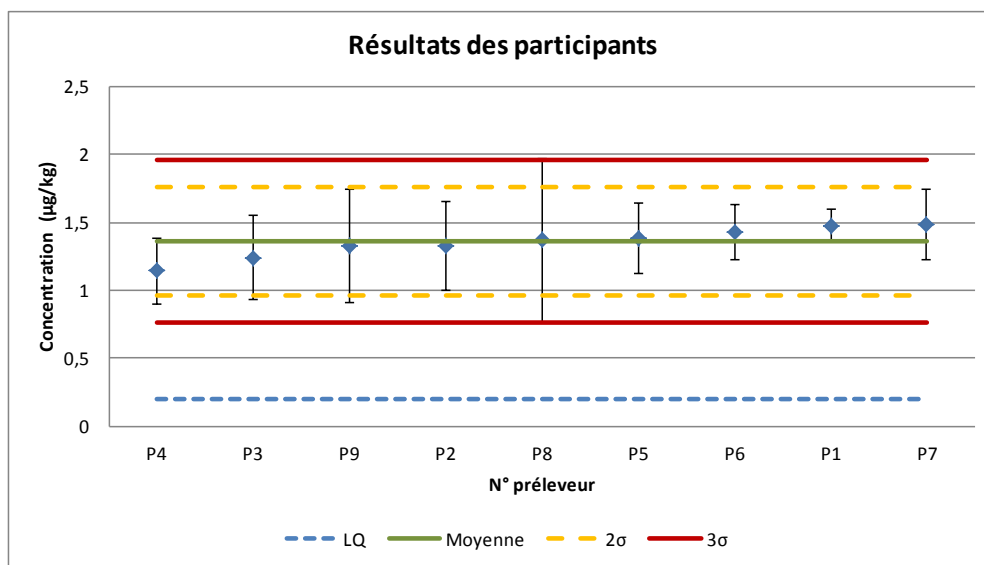
	Ecart-type ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV	Part de la variance totale
Analyse	0,05	27%	13%
Echantillonnage	0,10	51%	45%
"Inter-préleveur"	0,00	0%	0%
Total	0,11	58%	

Valeurs aberrantes :

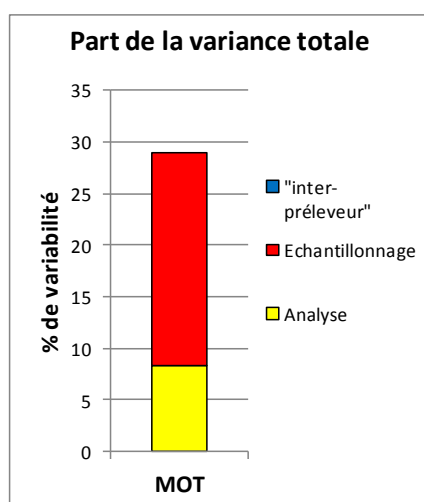
Test de Cochran : P7

Test de Grubbs : P5

Monooctylétain (µg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	1,52	1,50	1,51	1,39	1,48	0,12
P2	1,13	1,32	1,35	1,53	1,33	0,33
P3	1,31	1,43	1,09	1,14	1,24	0,31
P4	1,06	1,16	1,31	1,05	1,15	0,24
P5	1,19	1,47	1,43	1,45	1,39	0,26
P6	1,30	1,40	1,50	1,52	1,43	0,20
P7	1,36	1,39	1,59	1,60	1,49	0,26
P8	1,54	1,67	1,28	0,99	1,37	0,60
P9	1,44	1,56	1,10	1,21	1,33	0,42
	Total				1,36	0,20



Analyse robuste de la variance :

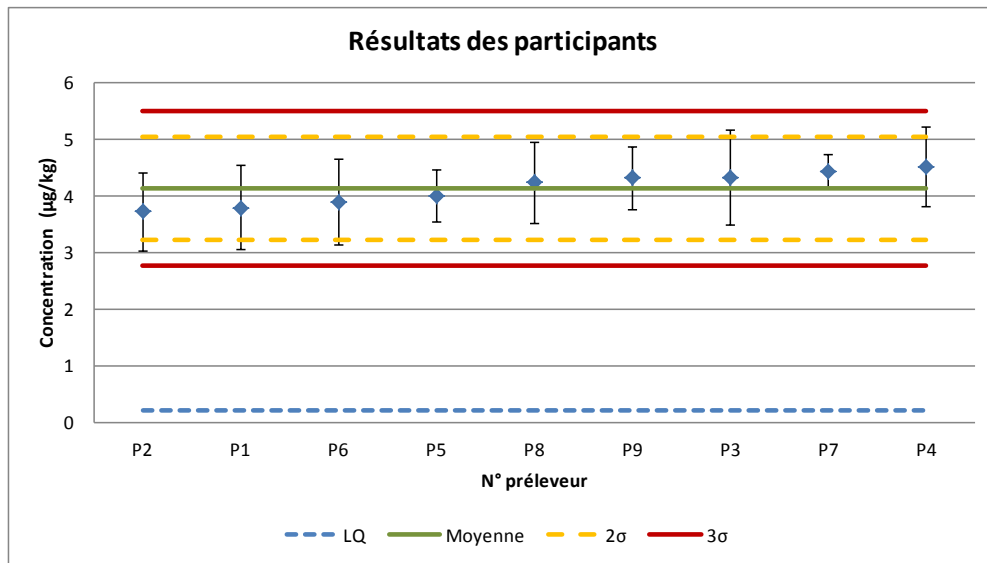
	Ecart-type (µg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	0,11	16%	8%
Echantillonnage	0,17	25%	21%
"Inter-préleveur"	0,00	0%	0%
Total	0,20	29%	

Valeurs aberrantes :

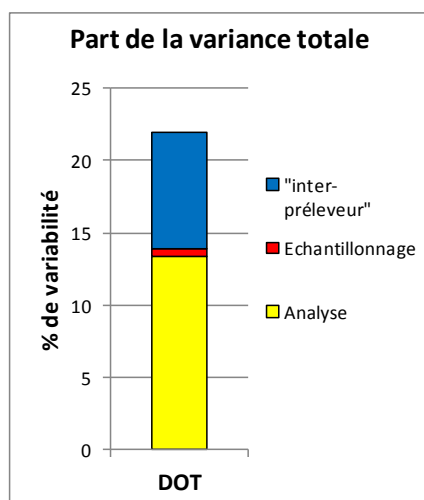
Test de Cochran : aucune

Test de Grubbs : aucune

Dioctylétain ($\mu\text{g}/\text{kg}$)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	3,47	3,56	3,84	4,29	3,79	0,74
P2	3,41	4,00	4,03	3,43	3,72	0,69
P3	4,51	4,21	4,79	3,81	4,33	0,84
P4	4,21	4,43	4,41	5,03	4,52	0,71
P5	3,77	4,23	4,16	3,82	4,00	0,47
P6	4,36	3,99	3,49	3,70	3,89	0,75
P7	4,34	4,43	4,63	4,29	4,42	0,30
P8	4,41	4,47	3,69	4,35	4,23	0,73
P9	3,99	4,62	4,20	4,45	4,32	0,55
	Total				4,13	0,46



Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV	Part de la variance totale
Analyse	0,36	17%	13%
Echantillonnage	0,07	3%	1%
"Inter-préleveur"	0,28	13%	8%
Total	0,46	22%	

Valeurs aberrantes :

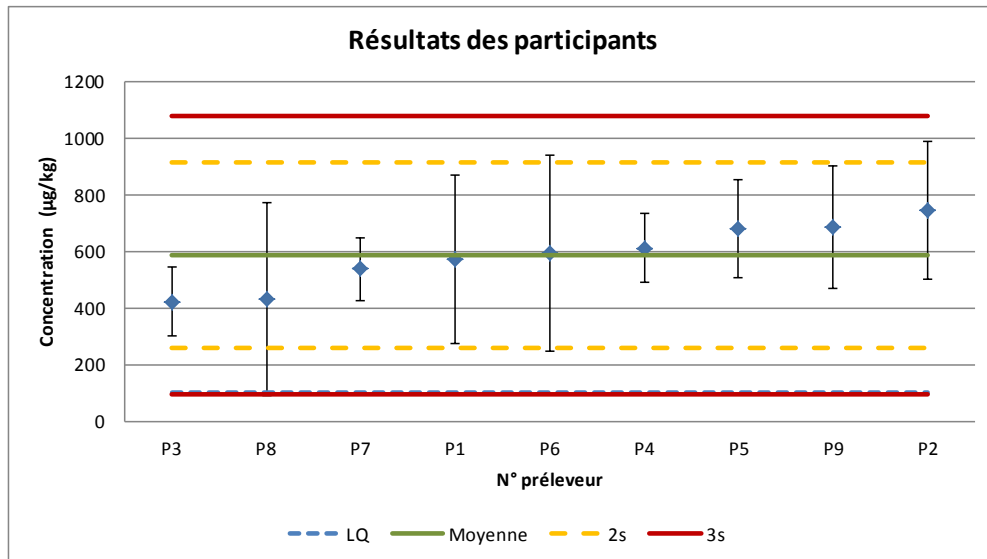
Test de Cochran : aucune

Test de Grubbs : aucune

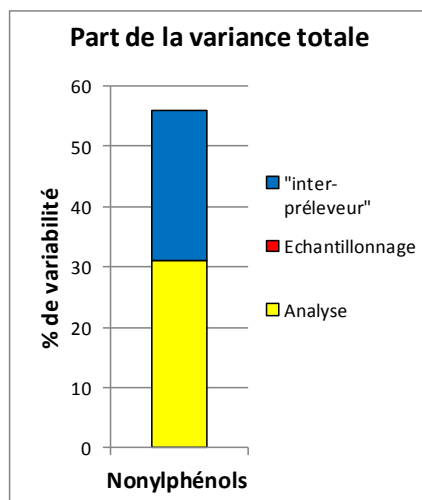
Tous les résultats pour le tétrabutylétain, tricyclohexylétain et triphenylétain sont inférieurs à la limite de quantification de $0,2 \mu\text{g}/\text{kg}$ pour TTBT et $0,4 \mu\text{g}/\text{kg}$ pour TCyT et TPhT.

Alkylphénols

Nonylphénols ($\mu\text{g}/\text{kg}$)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	731,00	598,00	587,00	373,00	572,25	296,16
P2	729,00	664,00	921,00	668,00	745,50	241,44
P3	355,00	470,00	476,00	387,00	422,00	120,74
P4	536,00	648,00	595,00	673,00	613,00	121,53
P5	703,00	741,00	724,00	552,00	680,00	173,47
P6	843,00	519,00	560,00	449,00	592,75	346,03
P7	531,00	498,00	619,00	504,00	538,00	111,75
P8	208,00	597,00	527,00	403,00	433,75	341,09
P9	744,00	750,00	725,00	526,00	686,25	214,73
					Total	587,06



Analyse robuste de la variance :

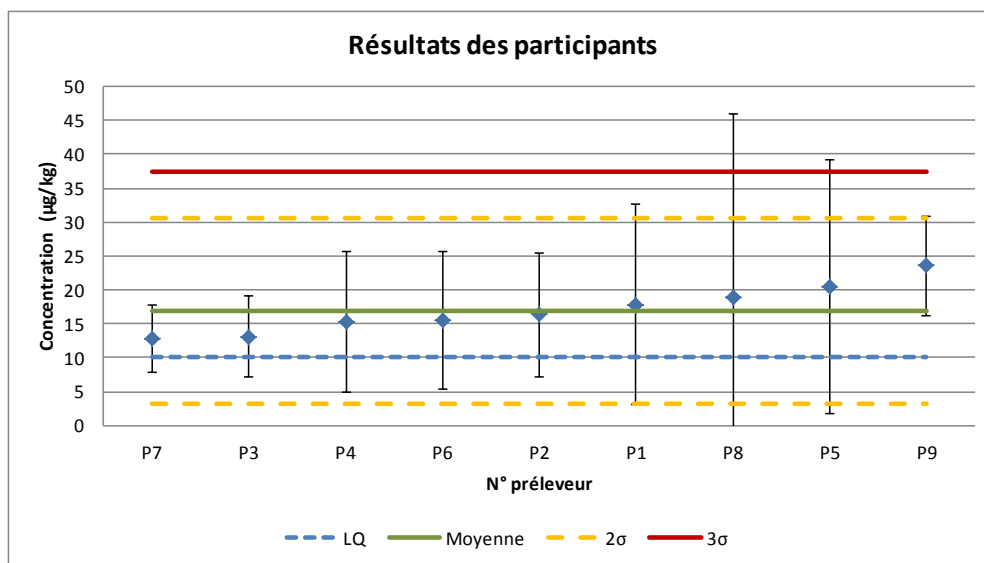
	Ecart-type ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV	Part de la variance totale
Analyse	122,00	42%	31%
Echantillonnage	0,00	0%	0%
"Inter-préleveur"	109,00	37%	25%
Total	164,00	56%	

Valeurs aberrantes :

Test de Cochran : aucune

Test de Grubbs : aucune

4-tert-octylphénol ($\mu\text{g}/\text{kg}$)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	20,80	10,60	26,80	13,10	17,83	14,78
P2	19,00	14,70	20,90	10,60	16,30	9,20
P3	12,40	11,90	17,40	10,70	13,10	5,91
P4	12,40	10,30	22,20	16,00	15,23	10,42
P5	28,90	27,90	15,30	< 10	20,53	18,71
P6	22,10	16,10	< 10	13,90	15,53	10,11
P7	11,50	< 10	15,70	13,90	12,78	5,05
P8	38,60	16,50	< 10	< 10	18,78	27,13
P9	20,90	20,40	28,20	24,60	23,53	7,27
	Total				16,89	6,85

Tous les résultats pour l'octylphénols sont inférieurs à la limite de quantification de $50 \mu\text{g}/\text{kg}$.

Tous les résultats pour le nonylphénol monoéthoxylate, nonylphénol diéthoxylate, octylphénol monoéthoxylate, octylphénol diéthoxylate, et dodécylphénol sont inférieurs à la limite de quantification de $100 \mu\text{g}/\text{kg}$.

Tous les résultats pour le 4-tert-butylphénol, 4-n-octylphénol, et 4-n-nonylphénol sont inférieurs à la limite de quantification de $10 \mu\text{g}/\text{kg}$.

PCB indicateurs

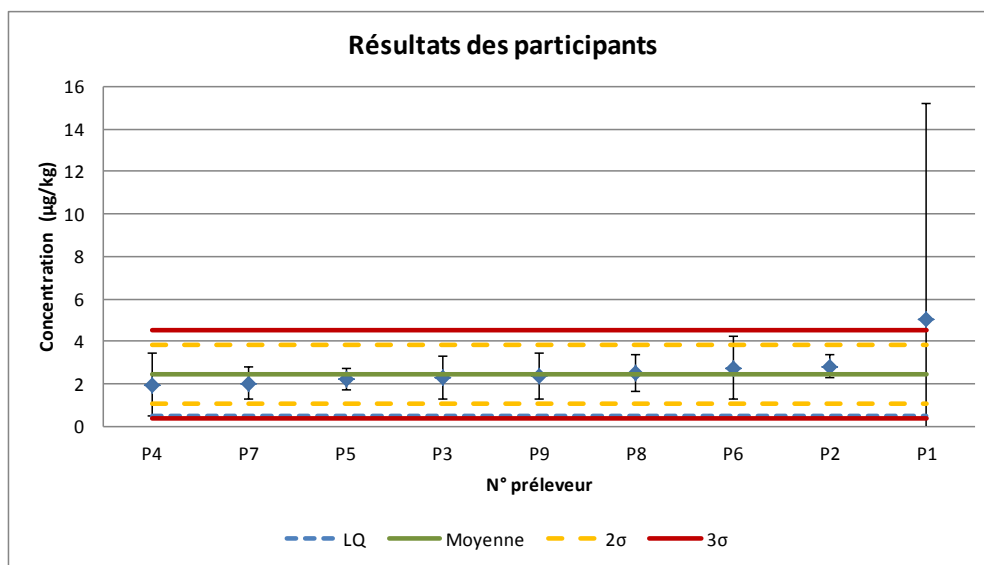
PCB 28 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	< 0,5	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
P2	N.D.	N.D.	< 0,5	N.D.	-	-
P3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
P4	< 0,5	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
P5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
P6	N.D.	N.D.	< 0,5	N.D.	-	-
P7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
P8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
P9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
			Total		-	-

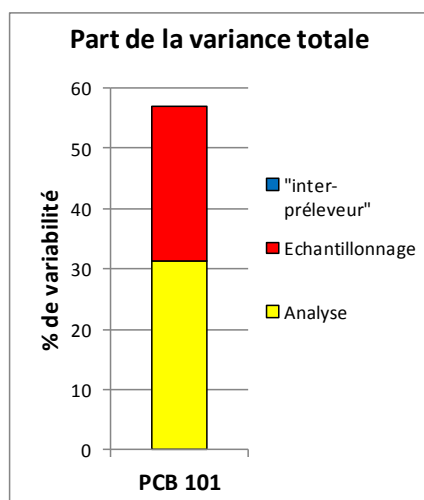
PCB 52 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	< 1	3,83	N.D.	N.D.	-	-
P2	N.D.	< 1	< 1	< 1	-	-
P3	N.D.	< 1	< 1	N.D.	-	-
P4	< 1	< 1	N.D.	< 1	-	-
P5	N.D.	< 1	< 1	< 1	-	-
P6	< 1	< 1	N.D.	< 1	-	-
P7	< 1	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
P8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
P9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
			Total		-	-

PCB 101 (µg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	2,47	12,68	2,37	2,59	5,03	10,21
P2	3,07	2,56	2,61	3,04	2,82	0,54
P3	2,63	1,55	2,47	2,59	2,31	1,02
P4	1,46	1,24	2,81	2,35	1,96	1,48
P5	2,31	2,21	2,49	1,90	2,23	0,50
P6	3,70	2,83	2,54	1,92	2,75	1,48
P7	2,12	2,06	2,46	1,51	2,04	0,79
P8	2,46	3,12	2,38	2,10	2,51	0,86
P9	3,01	2,21	2,57	1,72	2,38	1,09
	Total				2,45	0,69



Analyse robuste de la variance :

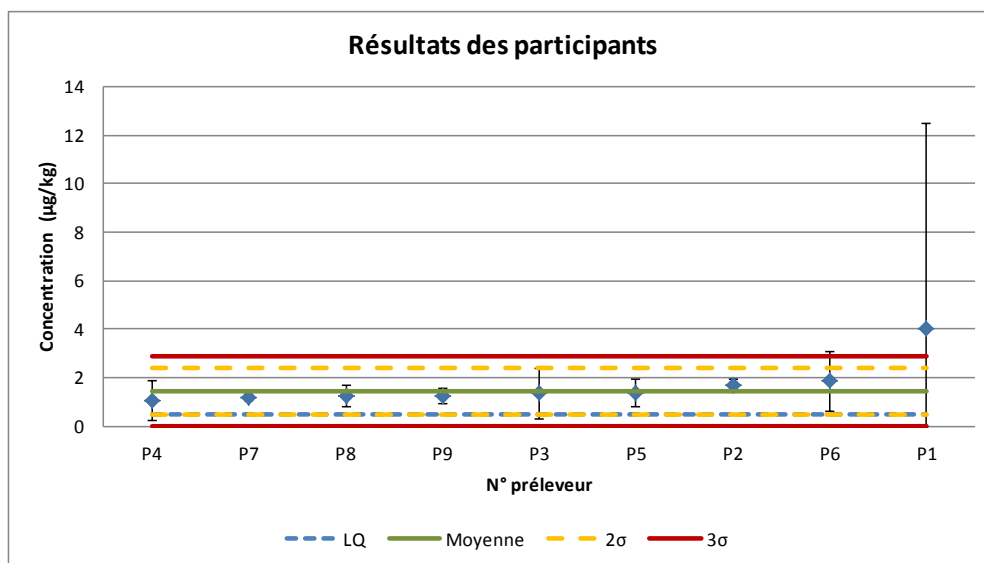
	Ecart-type (µg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	0,51	42%	31%
Echantillonnage	0,46	38%	26%
"Inter-préleveur"	0,00	0%	0%
Total	0,69	57%	

Valeurs aberrantes :

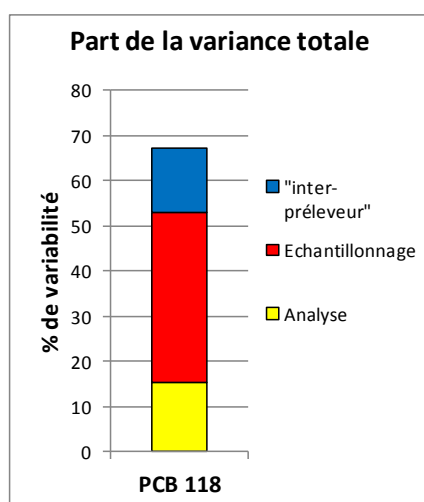
Test de Cochran : P1

Test de Grubbs : P1

PCB 118 (µg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	2,55	10,32	1,73	1,45	4,01	8,46
P2	1,71	1,82	1,54	1,71	1,69	0,23
P3	2,09	0,85	1,23	1,30	1,37	1,04
P4	0,67	0,77	1,38	1,47	1,07	0,82
P5	1,80	1,32	1,21	1,21	1,38	0,56
P6	2,48	2,05	1,88	1,02	1,86	1,23
P7	1,16	1,16	1,29	1,12	1,18	0,15
P8	1,25	1,52	0,99	1,15	1,23	0,44
P9	1,44	1,23	1,24	1,04	1,24	0,33
	Total				1,44	0,48



Analyse robuste de la variance :

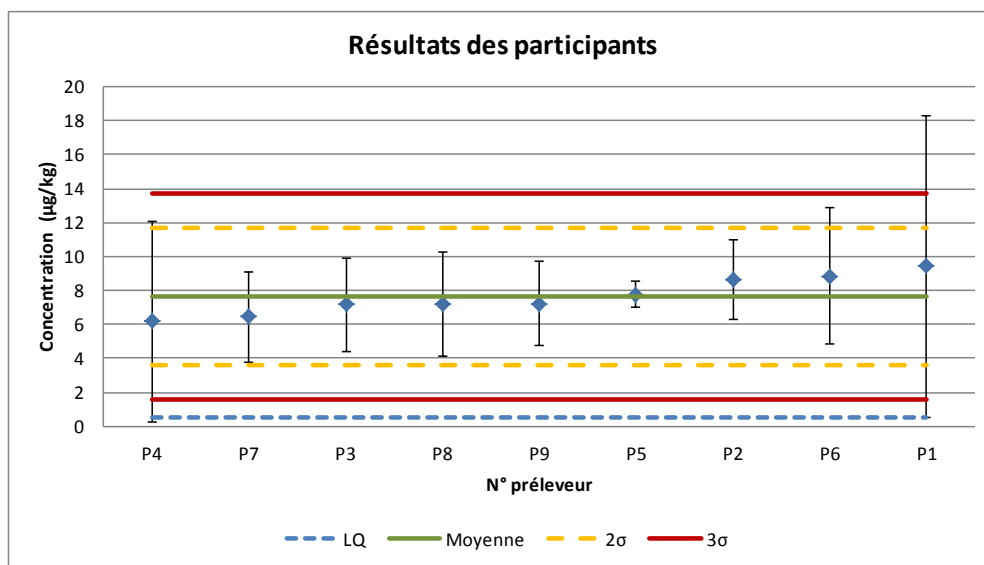
	Ecart-type (µg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	0,23	32%	15%
Echantillonnage	0,36	50%	38%
"Inter-préleveur"	0,22	31%	14%
Total	0,48	67%	

Valeurs aberrantes :

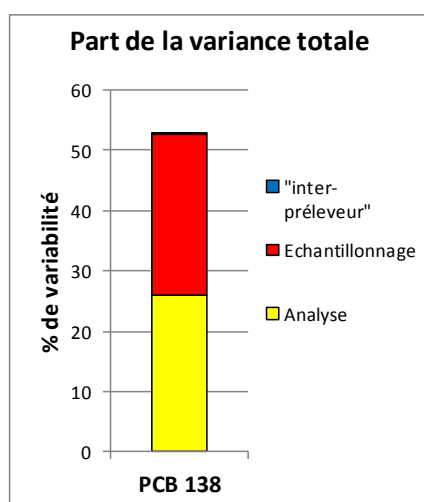
Test de Cochran : P1

Test de Grubbs : P1

PCB 138 (µg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	6,70	16,04	7,26	7,62	9,41	8,88
P2	8,33	7,74	8,05	10,34	8,61	2,35
P3	8,38	5,56	6,42	8,27	7,16	2,78
P4	3,49	3,76	8,86	8,57	6,17	5,89
P5	8,09	7,22	7,79	7,93	7,76	0,76
P6	10,71	9,96	8,52	6,13	8,83	4,03
P7	6,65	6,39	7,98	4,69	6,43	2,70
P8	7,24	9,27	6,61	5,66	7,19	3,06
P9	8,14	6,74	8,34	5,71	7,23	2,48
	Total				7,64	2,02



Analyse robuste de la variance :

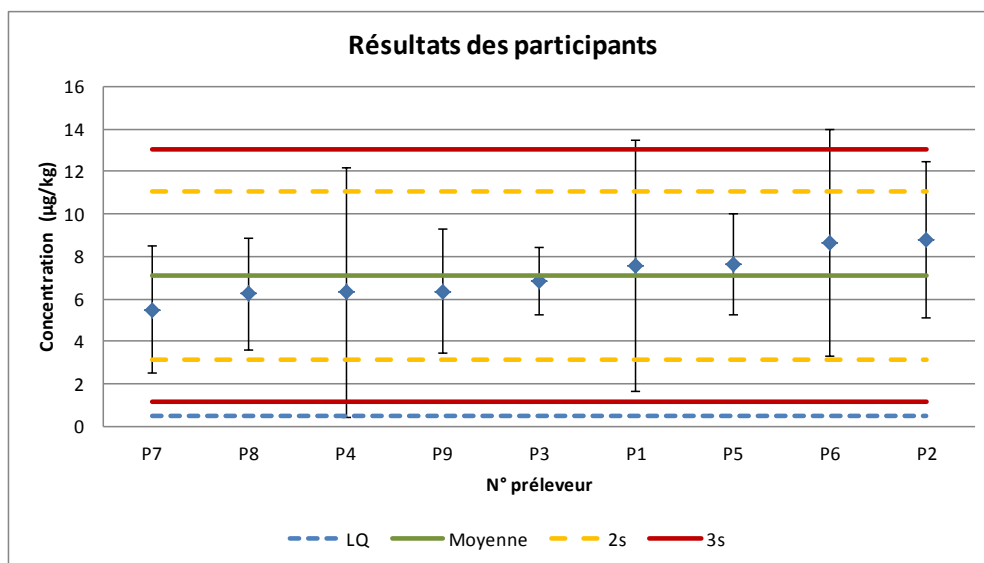
	Ecart-type (µg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	1,42	37%	26%
Echantillonnage	1,43	37%	26%
"Inter-préleveur"	0,19	5%	0%
Total	2,02	53%	

Valeurs aberrantes :

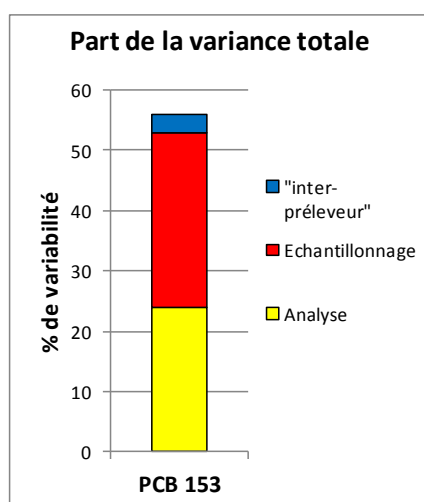
Test de Cochran : P1

Test de Grubbs : aucune

PCB 153 (µg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	5,39	11,93	6,12	6,91	7,59	5,92
P2	8,02	8,14	7,50	11,55	8,80	3,70
P3	7,13	5,82	6,79	7,69	6,86	1,58
P4	3,56	3,98	8,50	9,19	6,31	5,89
P5	6,61	7,12	7,47	9,33	7,63	2,37
P6	10,36	11,37	7,08	5,71	8,63	5,34
P7	5,86	5,20	7,27	3,64	5,49	3,02
P8	6,65	7,65	6,15	4,50	6,24	2,63
P9	7,74	6,17	7,13	4,41	6,36	2,90
	Total				7,10	1,98



Analyse robuste de la variance :

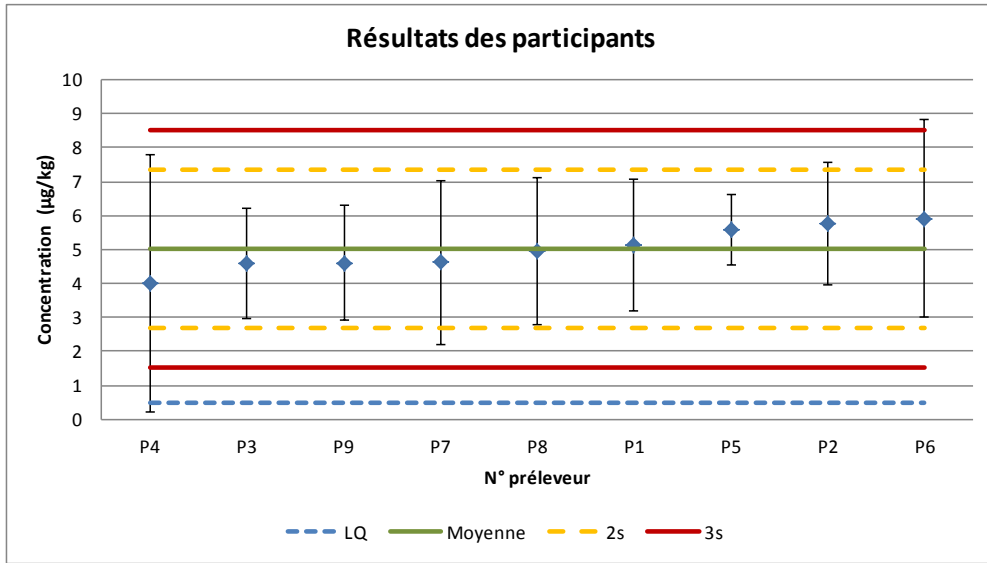
	Ecart-type (µg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	1,42	40%	24%
Echantillonnage	1,43	40%	29%
"Inter-préleveur"	0,19	5%	3%
Total	1,98	56%	

Valeurs aberrantes :

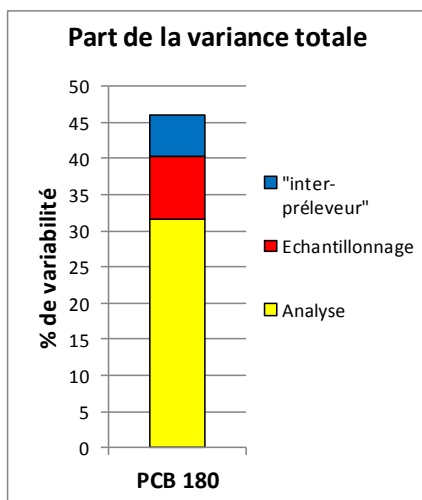
Test de Cochran : aucune

Test de Grubbs : aucune

PCB 180 (µg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	3,91	6,26	5,05	5,37	5,15	1,94
P2	5,81	5,32	4,93	7,01	5,77	1,81
P3	5,51	3,69	4,17	5,00	4,59	1,63
P4	2,22	2,51	5,42	5,83	3,99	3,79
P5	5,30	5,29	5,45	6,37	5,60	1,04
P6	6,75	7,31	5,60	4,00	5,92	2,92
P7	4,58	4,58	6,11	3,18	4,61	2,40
P8	5,18	6,34	4,42	3,82	4,94	2,17
P9	4,93	3,66	5,61	4,21	4,60	1,70
	Total				5,02	1,17



Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type (µg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	0,97	39%	32%
Echantillonnage	0,51	20%	9%
"Inter-préleveur"	0,41	16%	6%
Total	1,17	46%	

Valeurs aberrantes :

Test de Cochran : aucune

Test de Grubbs : aucune

PCB dioxin-like

Le PCB 77 est non détecté dans tous les échantillons.

PCB 81 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	1,05	0,87	0,61	< 0,5	0,84	0,22
P2	1,58	< 0,5	< 0,5	0,99	1,28	0,42
P3	1,61	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,61	-
P4	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,71	0,71	-
P5	1,33	< 0,5	< 0,5	0,81	1,07	0,37
P6	0,67	1,83	1,43	< 0,5	1,31	0,59
P7	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	-
P8	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	-
P9	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	-
	Total				1,14	0,33

PCB 105 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	1,18	5,12	1,11	1,11	2,13	3,99
P2	0,82	1,00	1,01	1,64	1,12	0,72
P3	1,38	0,94	1,00	0,96	1,07	0,42
P4	< 0,5	0,64	1,20	1,45	0,95	0,90
P5	1,01	1,28	1,08	1,40	1,19	0,36
P6	1,33	1,32	1,16	1,27	1,27	0,16
P7	1,29	0,79	0,69	< 0,5	0,82	0,67
P8	0,79	1,32	0,72	< 0,5	0,83	0,69
P9	0,95	1,34	0,99	0,76	1,01	0,49
	Total				1,07	0,41

PCB 123 (µg/kg)

	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2			
P1	1,81	5,77	2,29	2,02	2,97	3,75	
P2	2,56	2,42	1,92	2,93	2,46	0,84	
P3	2,42	1,48	1,66	2,13	1,92	0,86	
P4	0,81	1,00	2,25	2,45	1,63	1,68	
P5	2,46	1,95	2,05	2,43	2,22	0,52	
P6	2,97	3,13	2,66	1,63	2,60	1,35	
P7	1,88	1,93	2,18	1,06	1,76	0,97	
P8	2,24	2,81	2,09	1,71	2,21	0,91	
P9	2,29	1,84	2,22	1,74	2,02	0,55	
					Total	2,18	0,67

PCB 126 (µg/kg)

	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2			
P1	N.D.	1,03	< 0,5	< 0,5	-	-	
P2	N.D.	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	-	
P3	N.D.	< 0,5	N.D.	N.D.	-	-	
P4	N.D.	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	-	
P5	N.D.	< 0,5	N.D.	< 0,5	-	-	
P6	< 0,5	< 0,5	N.D.	< 0,5	-	-	
P7	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	-	
P8	< 0,5	< 0,5	N.D.	< 0,5	-	-	
P9	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	-	
					Total	-	-

PCB 156 (µg/kg)

	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2			
P1	0,79	1,26	0,80	< 0,5	0,95	0,27	
P2	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	-	
P3	1,04	< 0,5	N.D.	< 0,5	1,04	-	
P4	N.D.	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	-	
P5	0,93	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,93	-	
P6	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	-	
P7	< 0,5	0,73	< 0,5	< 0,5	0,73	-	
P8	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	-	
P9	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,68	0,68	-	
					Total	0,87	0,15

PCB 157 (µg/kg)

	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	< 0,5	0,56	< 0,5	< 0,5	0,56	-
P2	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	-
P3	< 0,5	< 0,5	N.D.	< 0,5	-	-
P4	N.D.	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	-
P5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	-
P6	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	-
P7	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	-
P8	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	-
P9	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	-
				Total	-	-

PCB 167 (µg/kg)

	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	0,82	3,48	0,79	0,87	1,49	2,65
P2	1,00	1,05	0,57	1,15	0,94	0,52
P3	0,96	0,64	< 0,5	0,74	0,71	0,39
P4	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,97	0,62	0,47
P5	0,98	0,77	0,59	0,90	0,81	0,34
P6	1,14	1,29	1,00	0,65	1,02	0,55
P7	0,70	0,76	0,96	< 0,5	0,73	0,38
P8	0,92	0,92	0,65	0,98	0,87	0,30
P9	0,81	0,57	0,79	0,69	0,72	0,21
				Total	0,83	0,27

Phtalates

Tous les résultats pour le diméthylphtalate, le dipropylphtalate, le dipentylphtalate, le dihexylphtalate, le diheptylphtalate, le butyl benzyl phtalate sont inférieurs à la limite de quantification de 100 µg/kg.

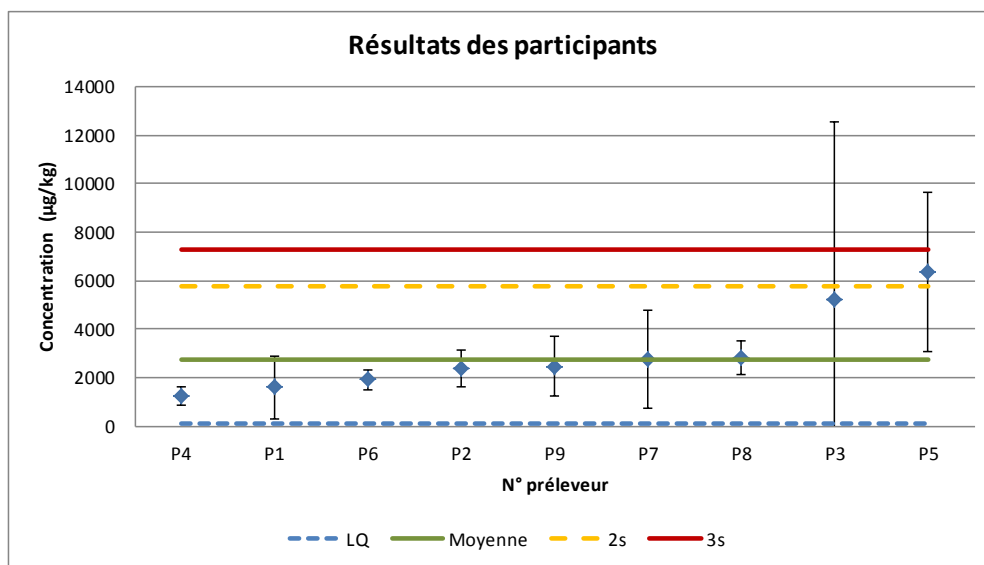
Diéthylphtalate (µg/kg)

	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	< 100	< 100	< 100	< 100	-	-
P2	< 100	< 100	< 100	< 100	-	-
P3	< 100	100,00	< 100	105,00	102,50	3,54
P4	< 100	106,00	< 100	< 100	106,00	-
P5	< 100	< 100	< 100	< 100	-	-
P6	< 100	< 100	< 100	< 100	-	-
P7	< 100	< 100	< 100	< 100	-	-
P8	< 100	< 100	< 100	< 100	-	-
P9	< 100	< 100	< 100	< 100	-	-
				Total	104,25	-

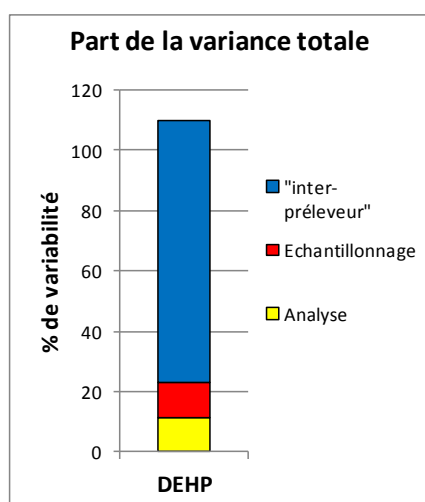
Dibutylphtalate (µg/kg)

	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	167,00	131,00	217,00	< 100	153,75	100,55
P2	111,00	151,00	123,00	< 100	121,25	43,89
P3	130,00	< 100	160,00	< 100	122,50	57,45
P4	178,00	127,00	< 100	103,00	127,00	72,17
P5	156,00	111,00	< 100	121,00	122,00	48,47
P6	113,00	165,00	125,00	154,00	139,25	48,62
P7	177,00	126,00	107,00	< 100	127,50	69,56
P8	139,00	130,00	116,00	< 100	121,25	34,07
P9	< 100	155,00	< 100	130,00	121,25	53,15
				Total	125,89	31,58

Diéthylhexylphtalate (µg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	938,00	1350,00	1690,00	2470,00	1612,00	1298,80
P2	2570,00	1900,00	2260,00	2760,00	2372,50	752,84
P3	8180,00	8600,00	1950,00	2210,00	5235,00	7297,31
P4	1050,00	1180,00	1280,00	1480,00	1247,50	362,72
P5	7020,00	5460,00	4590,00	8280,00	6337,50	3278,80
P6	2040,00	2100,00	1620,00	1910,00	1917,50	427,20
P7	3690,00	3490,00	1500,00	2440,00	2780,00	2028,53
P8	2750,00	2380,00	3050,00	3150,00	2832,50	692,51
P9	1640,00	2680,00	2410,00	3110,00	2460,00	1236,02
	Total				2744,92	1513,22



Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type (µg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	485,66	35%	11%
Echantillonnage	490,89	36%	12%
"Inter-préleveur"	1346,48	98%	87%
Total	1513,22	110%	

Valeurs aberrantes :

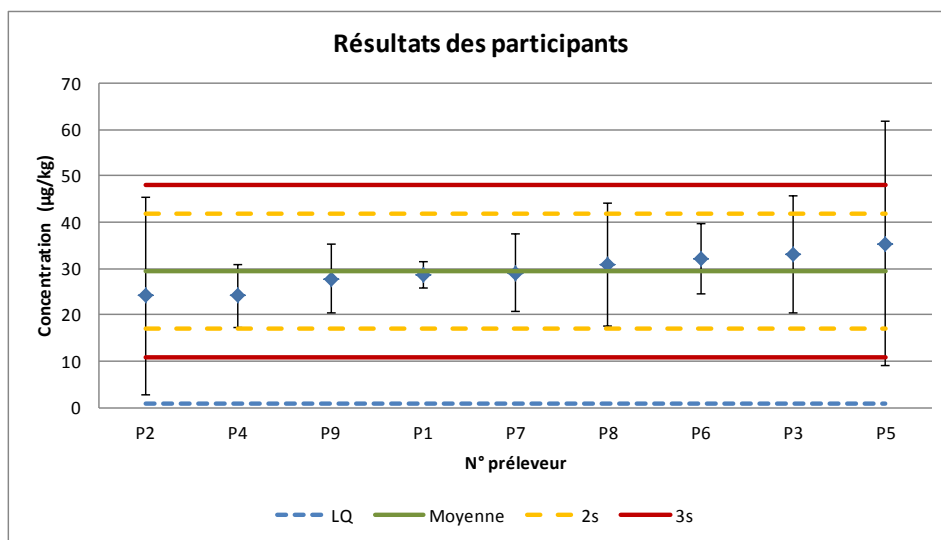
Test de Cochran : P3 et P5

Test de Grubbs : aucune

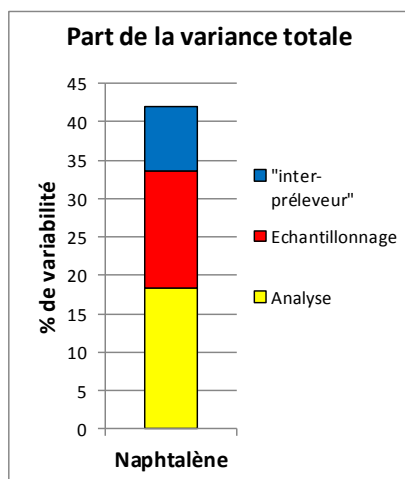
HAP

Tous les résultats pour l'acénaphthylène sont inférieurs à la limite de quantification de 10 µg/kg.

Naphtalène (µg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	30,10	29,20	28,10	26,80	28,55	2,85
P2	37,90	11,80	22,30	24,40	24,10	21,45
P3	32,10	28,90	42,20	28,90	33,03	12,60
P4	20,20	23,10	24,80	28,40	24,13	6,85
P5	49,60	43,20	26,30	22,10	35,30	26,39
P6	32,30	34,00	35,40	26,80	32,13	7,54
P7	26,70	24,70	34,00	30,90	29,08	8,36
P8	30,40	21,80	36,70	34,70	30,90	13,22
P9	22,60	29,40	31,10	28,10	27,80	7,36
	Total				29,45	6,20



Analyse robuste de la variance :

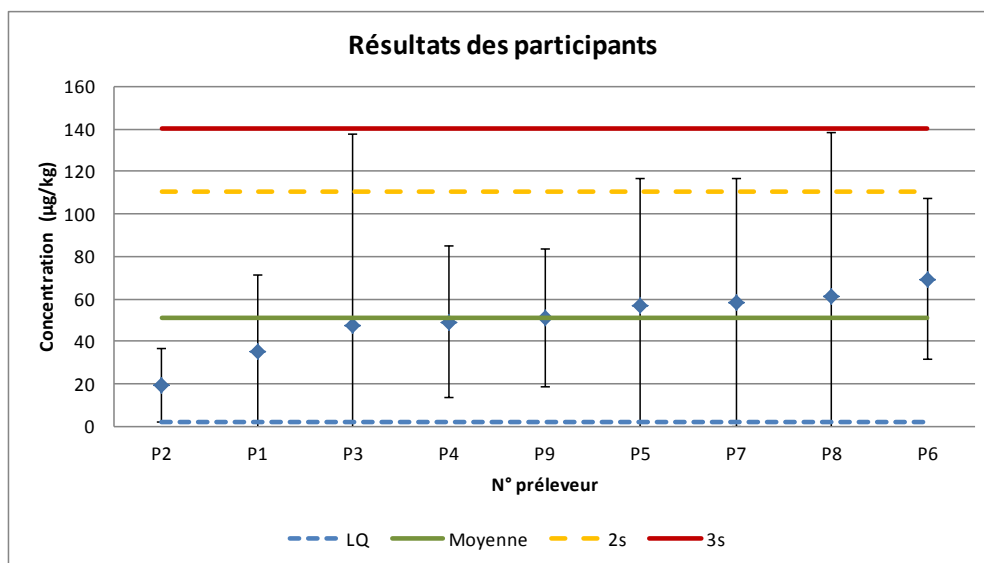
	Ecart-type (µg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	4,11	28%	18%
Echantillonnage	3,74	25%	15%
"Inter-préleveur"	2,76	19%	8%
Total	6,20	42%	

Valeurs aberrantes :

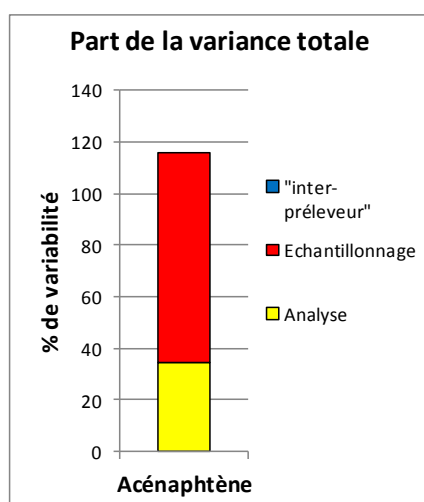
Test de Cochran : aucune

Test de Grubbs : aucune

Acénaphène ($\mu\text{g}/\text{kg}$)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	14,70	24,80	50,50	50,50	35,13	36,45
P2	12,30	12,10	29,80	23,30	19,38	17,40
P3	9,30	7,76	90,00	83,30	47,59	90,38
P4	35,50	33,10	58,10	70,10	49,20	35,83
P5	25,70	96,90	59,00	44,80	56,60	60,26
P6	68,80	43,40	77,80	87,40	69,35	37,79
P7	93,30	65,50	23,20	50,70	58,18	58,50
P8	10,80	63,80	105,00	64,50	61,03	77,25
P9	43,70	40,70	43,70	75,00	50,78	32,42
	Total				51,07	29,75



Analyse robuste de la variance :

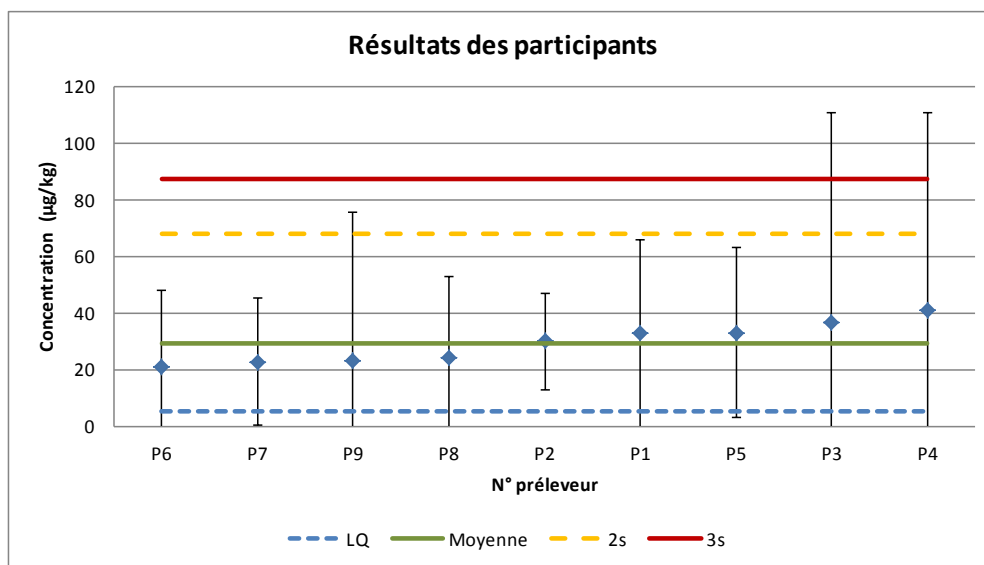
	Ecart-type ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV	Part de la variance totale
Analyse	0,00	0%	34%
Echantillonnage	16,17	63%	82%
"Inter-préleveur"	24,98	98%	0%
Total	29,75	117%	

Valeurs aberrantes :

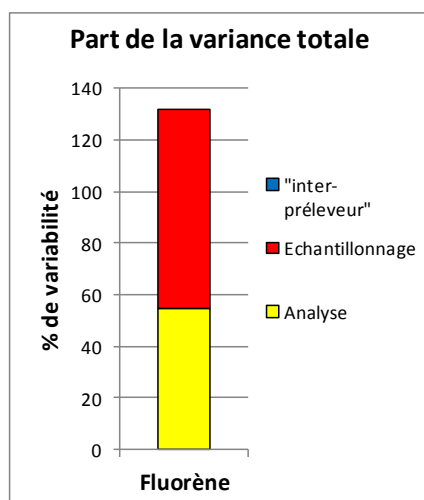
Test de Cochran : aucune

Test de Grubbs : aucune

Fluorène (µg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	46,40	46,40	25,30	12,40	32,63	33,51
P2	37,30	26,10	19,70	36,70	29,95	17,11
P3	< 5,00	5,32	75,70	60,90	36,73	73,90
P4	92,10	13,60	30,00	29,10	41,20	69,52
P5	11,10	43,50	36,10	41,60	33,08	29,96
P6	5,86	13,20	32,50	32,60	21,04	27,25
P7	39,10	18,70	20,30	13,20	22,83	22,54
P8	17,40	43,60	24,70	10,10	23,95	28,78
P9	62,30	6,62	12,30	10,30	22,88	52,77
	Total				29,27	19,38



Analyse robuste de la variance :

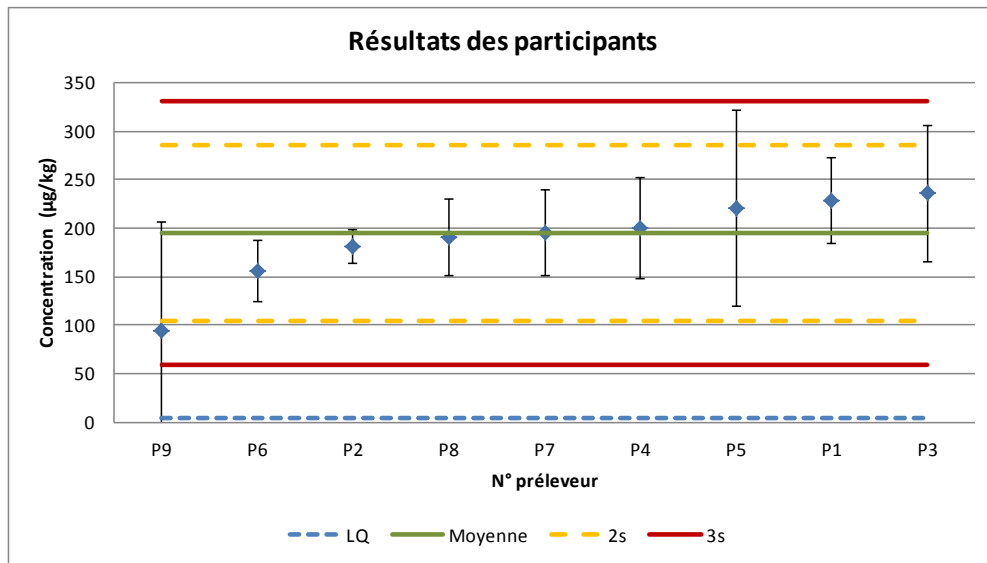
	Ecart-type (µg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	0,00	0%	55%
Echantillonnage	12,46	85%	77%
"Inter-préleveur"	14,84	101%	0%
Total	19,38	132%	

Valeurs aberrantes :

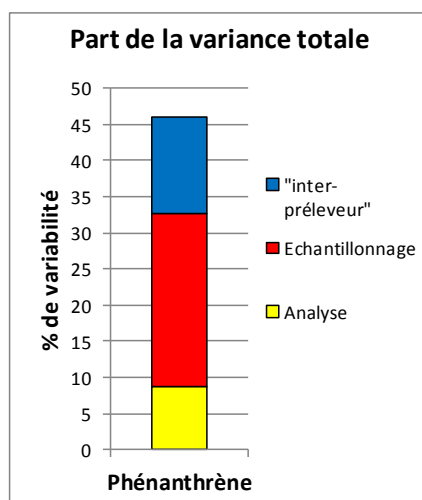
Test de Cochran : aucune

Test de Grubbs : aucune

Phénanthrène (µg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	229,00	241,00	247,00	197,00	228,50	44,59
P2	190,00	181,00	170,00	186,00	181,75	17,31
P3	229,00	190,00	251,00	273,00	235,75	70,79
P4	226,00	215,00	193,00	167,00	200,25	52,14
P5	286,00	236,00	184,00	178,00	221,00	101,11
P6	178,00	143,00	156,00	147,00	156,00	31,28
P7	223,00	194,00	197,00	169,00	195,75	44,16
P8	172,00	179,00	217,00	195,00	190,75	39,95
P9	38,30	54,40	152,00	132,00	94,18	112,42
	Total				195,09	45,32



Analyse robuste de la variance :

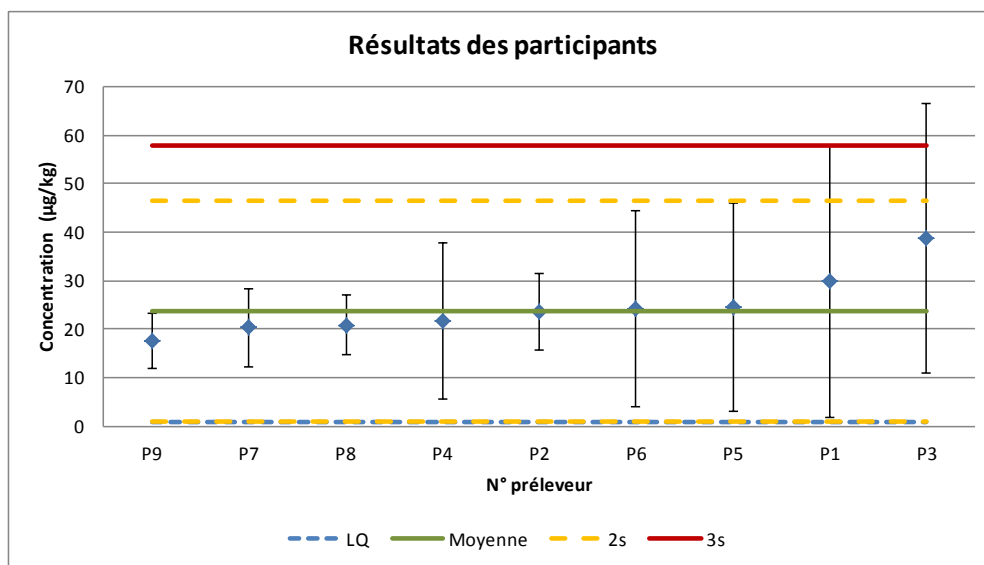
	Ecart-type (µg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	19,67	20%	9%
Echantillonnage	32,75	34%	24%
"Inter-préleveur"	24,38	25%	13%
Total	45,32	46%	

Valeurs aberrantes :

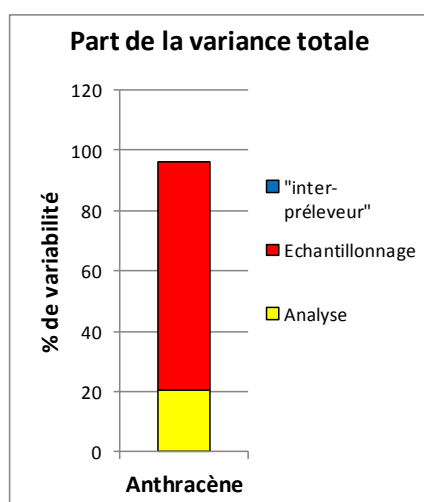
Test de Cochran : aucune

Test de Grubbs : aucune

Anthracène (µg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	34,30	47,60	15,60	22,30	29,95	28,16
P2	24,20	28,40	18,80	23,20	23,65	7,88
P3	25,30	28,70	46,70	54,20	38,73	27,90
P4	19,80	26,50	11,20	29,30	21,70	16,11
P5	32,60	34,00	11,70	19,80	24,53	21,35
P6	37,60	26,10	14,40	18,80	24,23	20,28
P7	21,50	24,90	15,20	20,10	20,43	8,05
P8	19,60	25,10	20,90	17,90	20,88	6,15
P9	13,90	20,60	17,20	18,60	17,58	5,64
	Total				23,73	11,38



Analyse robuste de la variance :

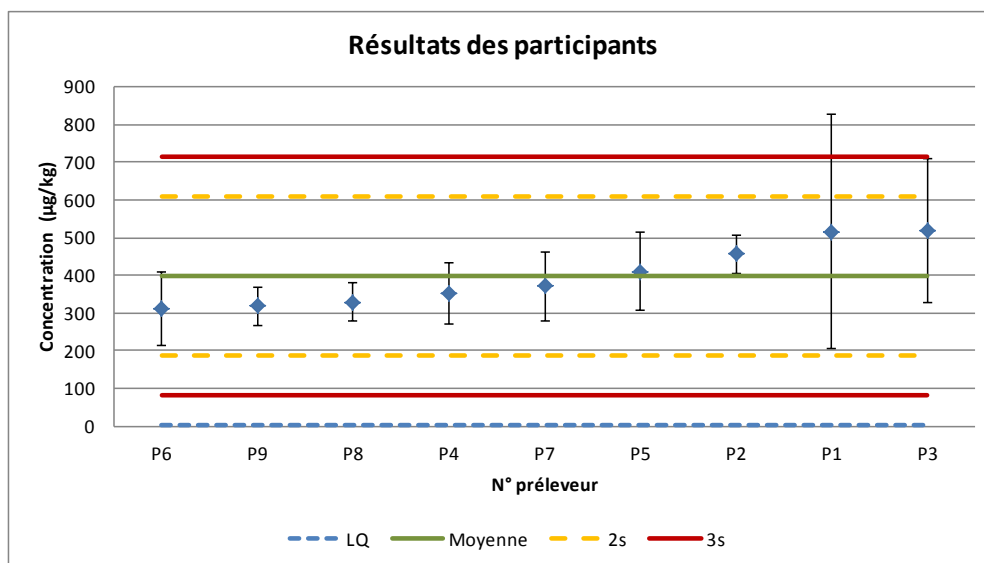
	Ecart-type (µg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	5,27	44%	21%
Echantillonnage	10,09	85%	75%
"Inter-préleveur"	0,00	0%	0%
Total	11,38	96%	

Valeurs aberrantes :

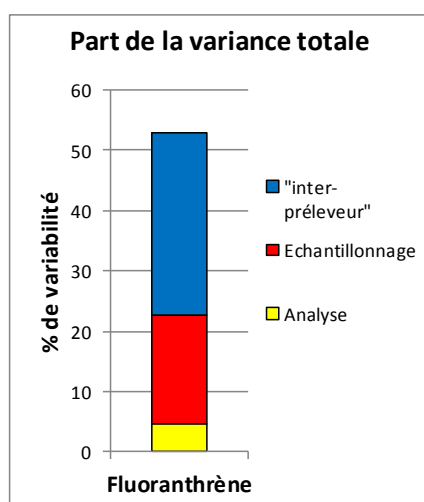
Test de Cochran : aucune

Test de Grubbs : aucune

Fluoranthrène (µg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	657,00	639,00	417,00	351,00	516,00	309,92
P2	494,00	449,00	441,00	443,00	456,75	50,13
P3	448,00	422,00	605,00	593,00	517,00	190,81
P4	405,00	364,00	336,00	310,00	353,75	81,33
P5	479,00	425,00	369,00	370,00	410,75	104,97
P6	376,00	322,00	261,00	291,00	312,50	98,23
P7	430,00	370,00	365,00	320,00	371,25	90,32
P8	350,00	340,00	332,00	293,00	328,75	49,89
P9	353,00	296,00	323,00	300,00	318,00	52,38
	Total				398,31	105,40



Analyse robuste de la variance :

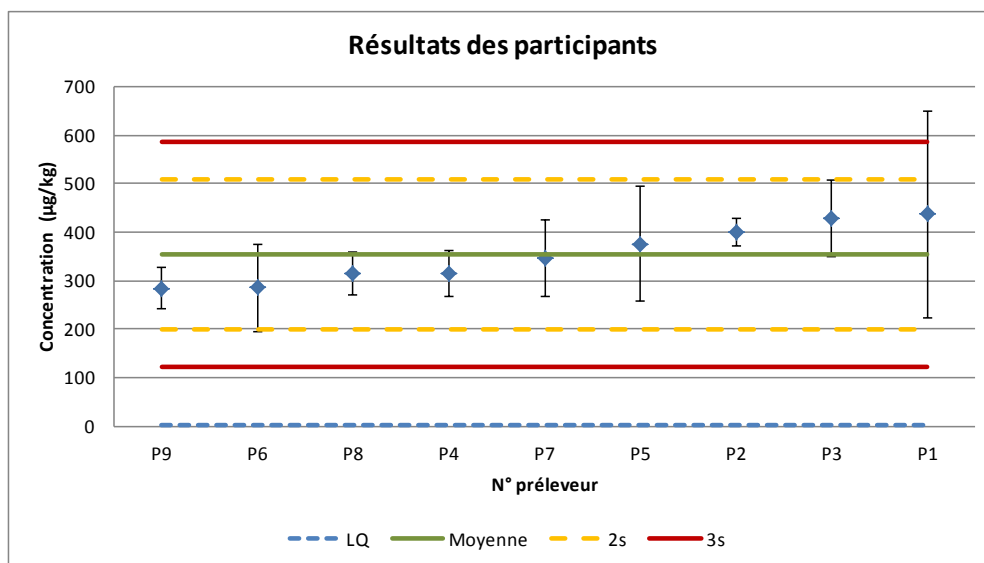
	Ecart-type (µg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	31,41	16%	5%
Echantillonnage	61,32	31%	18%
"Inter-préleveur"	79,77	40%	30%
Total	105,40	53%	

Valeurs aberrantes :

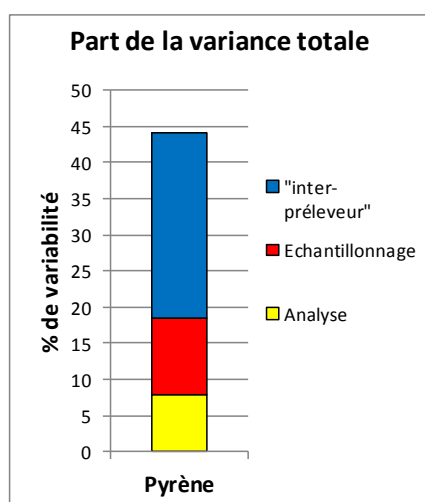
Test de Cochran : P1 et P3

Test de Grubbs : aucune

Pyrène (µg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	556,00	496,00	373,00	325,00	437,50	213,79
P2	420,00	396,00	386,00	399,00	400,25	28,58
P3	452,00	378,00	418,00	466,00	428,50	78,48
P4	344,00	326,00	301,00	291,00	315,50	48,07
P5	452,00	394,00	330,00	329,00	376,25	117,90
P6	339,00	301,00	233,00	267,00	285,00	90,92
P7	394,00	343,00	353,00	297,00	346,75	79,67
P8	325,00	326,00	326,00	282,00	314,75	43,68
P9	315,00	266,00	284,00	274,00	284,75	42,94
Total					354,36	77,35



Analyse robuste de la variance :

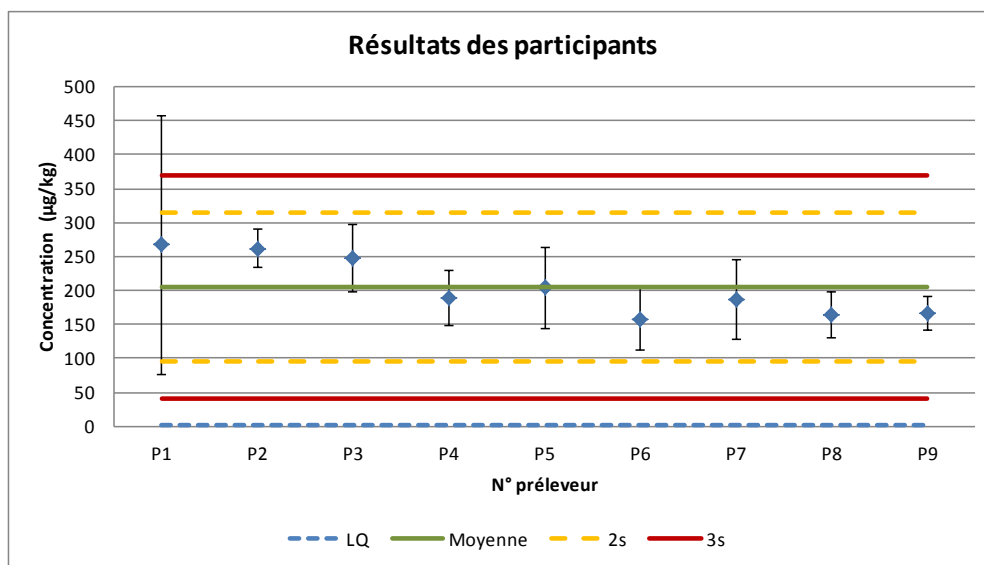
	Ecart-type (µg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	32,93	19%	8%
Echantillonnage	37,62	21%	10%
"Inter-préleveur"	59,02	33%	26%
Total	77,35	44%	

Valeurs aberrantes :

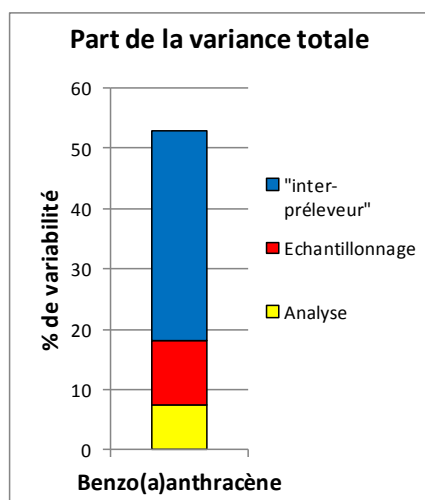
Test de Cochran : P1

Test de Grubbs : aucune

Benzo(a)anthracène (µg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	383,00	304,00	210,00	171,00	267,00	190,75
P2	283,00	251,00	257,00	257,00	262,00	28,57
P3	250,00	218,00	245,00	278,00	247,75	49,16
P4	216,00	190,00	183,00	168,00	189,25	40,11
P5	238,00	219,00	186,00	172,00	203,75	60,32
P6	185,00	169,00	133,00	145,00	158,00	46,82
P7	229,00	185,00	174,00	161,00	187,25	59,02
P8	184,00	168,00	161,00	143,00	164,00	33,98
P9	183,00	156,00	166,00	160,00	166,25	23,80
	Total				205,03	54,81



Analyse robuste de la variance :

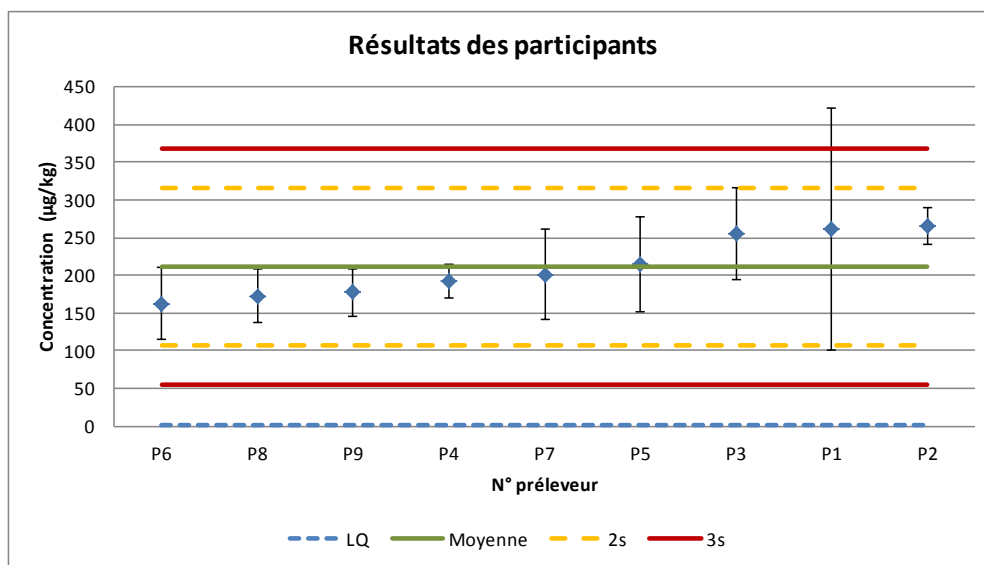
	Ecart-type (µg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	20,54	20%	7%
Echantillonnage	24,43	24%	11%
"Inter-préleveur"	44,55	43%	35%
Total	54,81	53%	

Valeurs aberrantes :

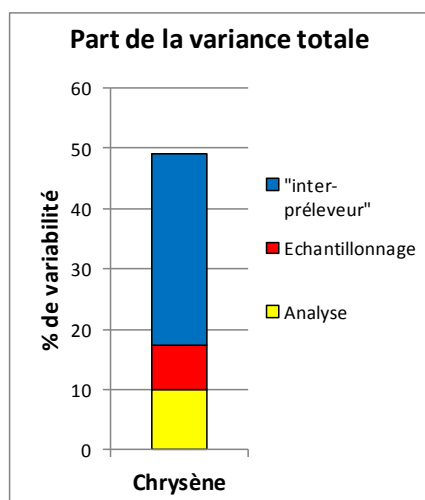
Test de Cochran : P1

Test de Grubbs : aucune

Chrysène (µg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	366,00	279,00	224,00	180,00	262,25	160,30
P2	284,00	259,00	263,00	258,00	266,00	24,39
P3	260,00	230,00	234,00	297,00	255,25	61,70
P4	207,00	186,00	194,00	181,00	192,00	22,69
P5	254,00	227,00	195,00	184,00	215,00	63,52
P6	189,00	175,00	141,00	143,00	162,00	47,61
P7	241,00	196,00	199,00	169,00	201,25	59,47
P8	195,00	170,00	173,00	152,00	172,50	35,27
P9	200,00	166,00	177,00	166,00	177,25	32,06
Total					211,50	52,17



Analyse robuste de la variance :

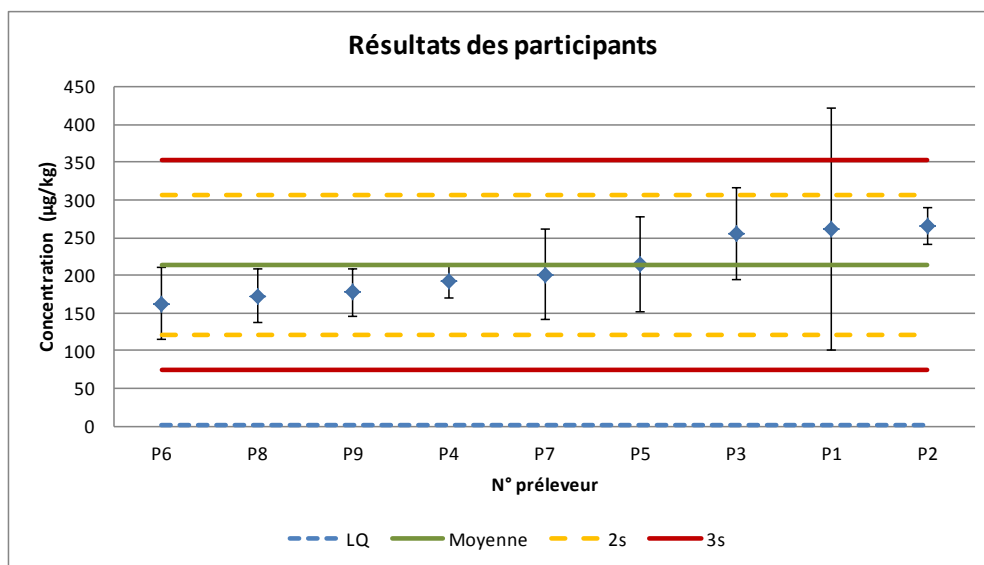
	Ecart-type (µg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	23,40	22%	10%
Echantillonnage	20,36	19%	7%
"Inter-préleveur"	41,95	40%	32%
Total	52,17	49%	

Valeurs aberrantes :

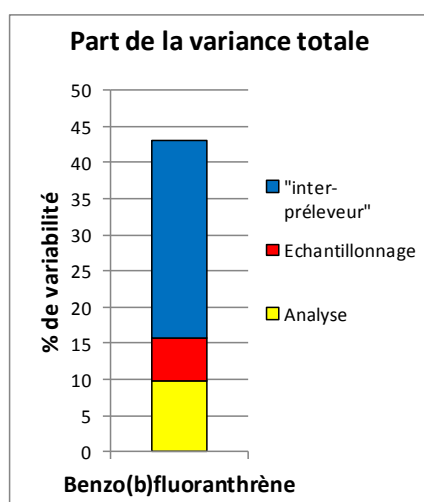
Test de Cochran : P1

Test de Grubbs : aucune

Benzo(b)fluoranthène (µg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	329,00	274,00	223,00	184,00	252,50	125,84
P2	275,00	267,00	263,00	264,00	267,25	10,88
P3	259,00	220,00	238,00	277,00	248,50	49,60
P4	193,00	175,00	216,00	195,00	194,75	33,56
P5	262,00	235,00	208,00	196,00	225,25	58,86
P6	193,00	181,00	156,00	163,00	173,25	33,72
P7	240,00	193,00	207,00	176,00	204,00	54,28
P8	201,00	186,00	176,00	157,00	180,00	36,91
P9	195,00	160,00	181,00	177,00	178,25	28,82
Total					213,75	46,36



Analyse robuste de la variance :

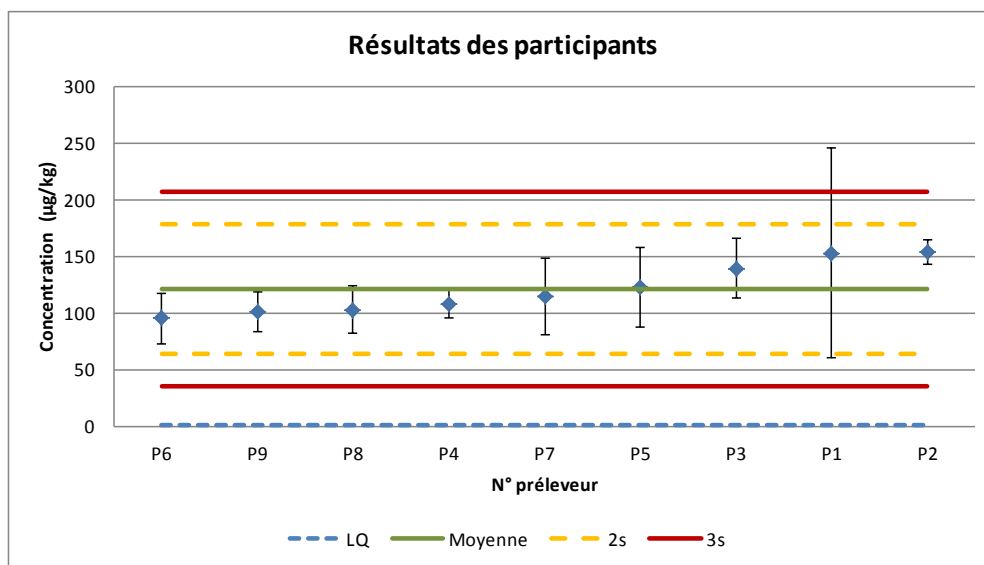
	Ecart-type (µg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	22,05	21%	10%
Echantillonnage	17,17	16%	6%
"Inter-préleveur"	37,00	35%	27%
Total	46,36	43%	

Valeurs aberrantes :

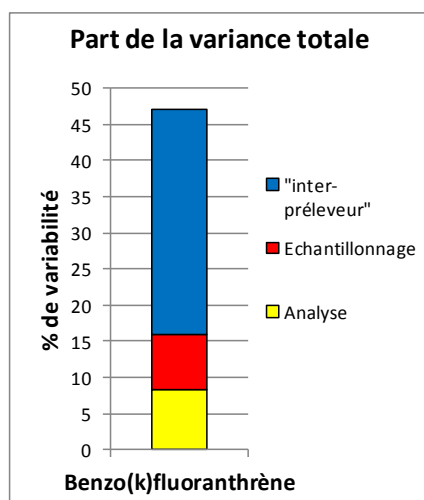
Test de Cochran : P1

Test de Grubbs : aucune

Benzo(k)fluoranthène (µg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	207,00	174,00	127,00	104,00	153,00	92,62
P2	161,00	151,00	154,00	149,00	153,75	10,50
P3	141,00	124,00	136,00	156,00	139,25	26,50
P4	116,00	103,00	112,00	103,00	108,50	13,11
P5	144,00	130,00	113,00	104,00	122,75	35,60
P6	107,00	100,00	81,40	92,10	95,13	21,98
P7	139,00	111,00	110,00	99,40	114,85	33,87
P8	114,00	107,00	101,00	89,40	102,85	20,84
P9	113,00	93,20	101,00	97,20	101,10	17,10
	Total				121,24	28,65



Analyse robuste de la variance :

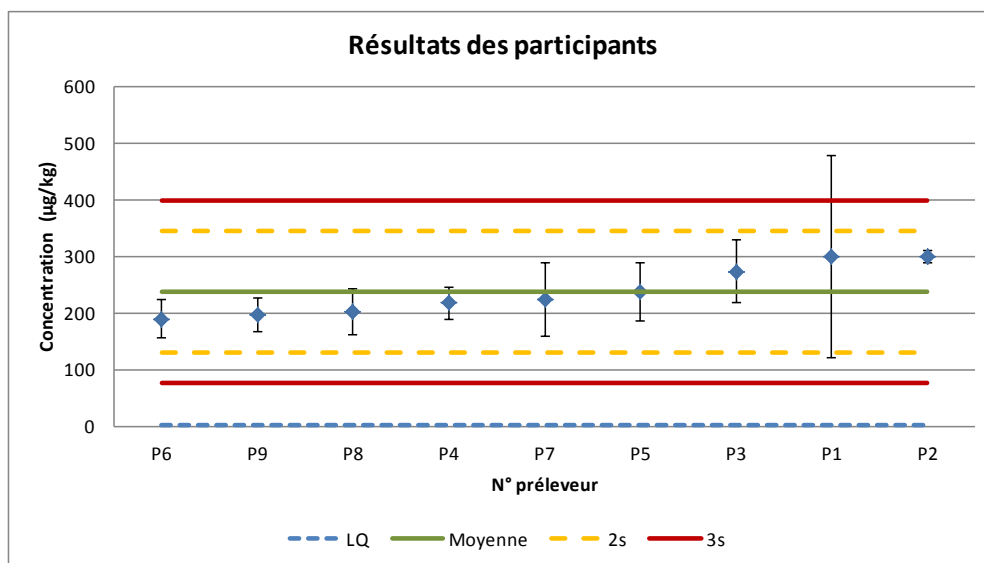
	Ecart-type (µg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	11,99	20%	8%
Echantillonnage	11,59	19%	8%
"Inter-préleveur"	23,29	38%	31%
Total	28,65	47%	

Valeurs aberrantes :

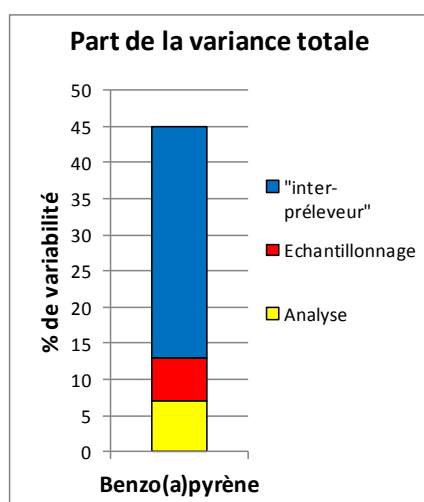
Test de Cochran : P1

Test de Grubbs : aucune

Benzo(a)pyrène (µg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	400,00	345,00	244,00	207,00	299,00	178,16
P2	303,00	299,00	303,00	291,00	299,00	11,31
P3	278,00	239,00	271,00	306,00	273,50	55,05
P4	235,00	206,00	224,00	206,00	217,75	28,58
P5	265,00	254,00	223,00	209,00	237,75	52,29
P6	208,00	188,00	168,00	194,00	189,50	33,21
P7	272,00	217,00	205,00	202,00	224,00	65,30
P8	225,00	210,00	196,00	178,00	202,25	40,08
P9	215,00	179,00	193,00	198,00	196,25	29,73
	Total				237,67	53,74



Analyse robuste de la variance :

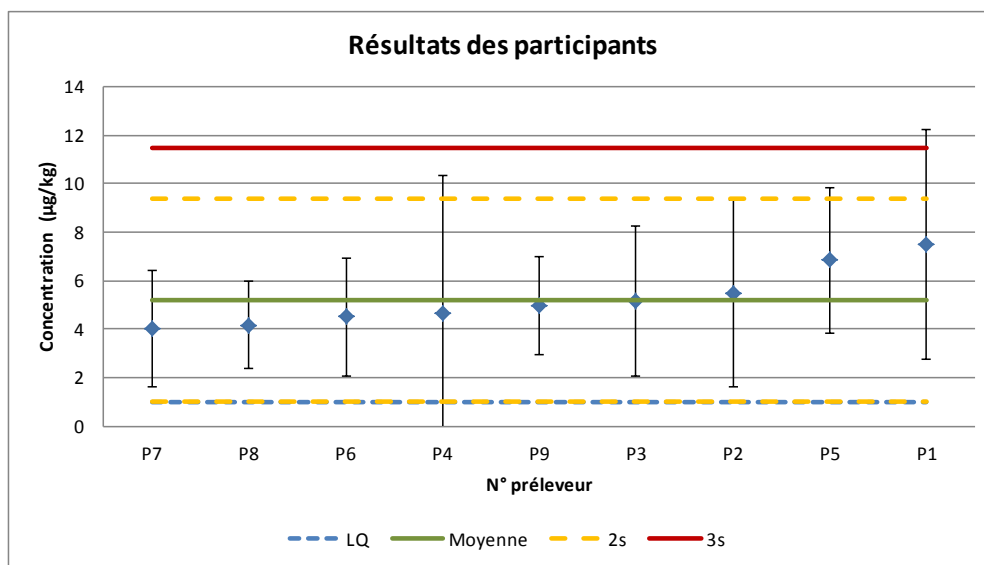
	Ecart-type (µg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	21,40	18%	7%
Echantillonnage	19,35	16%	6%
"Inter-préleveur"	45,34	38%	32%
Total	53,74	45%	

Valeurs aberrantes :

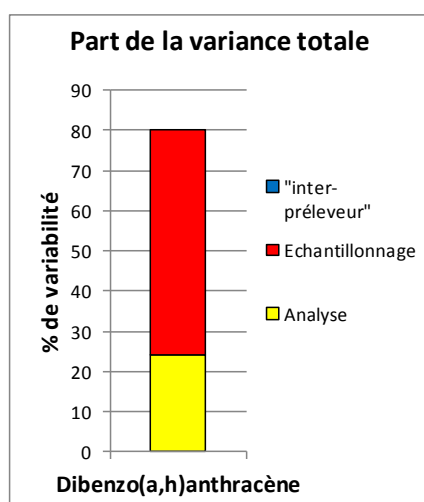
Test de Cochran : P1

Test de Grubbs : aucune

Dibenzo(a,h)anthracène (µg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	9,17	9,53	6,79	4,42	7,48	4,75
P2	7,50	6,43	4,85	3,10	5,47	3,84
P3	6,29	4,40	3,40	6,65	5,19	3,09
P4	2,44	2,06	7,30	6,95	4,69	5,64
P5	7,95	8,35	5,54	5,59	6,86	3,00
P6	2,96	4,38	4,83	5,88	4,51	2,42
P7	4,22	2,84	5,59	3,38	4,01	2,40
P8	5,43	3,35	3,80	4,14	4,18	1,79
P9	5,14	3,56	5,89	5,42	5,00	2,02
	Total				5,20	2,09



Analyse robuste de la variance :

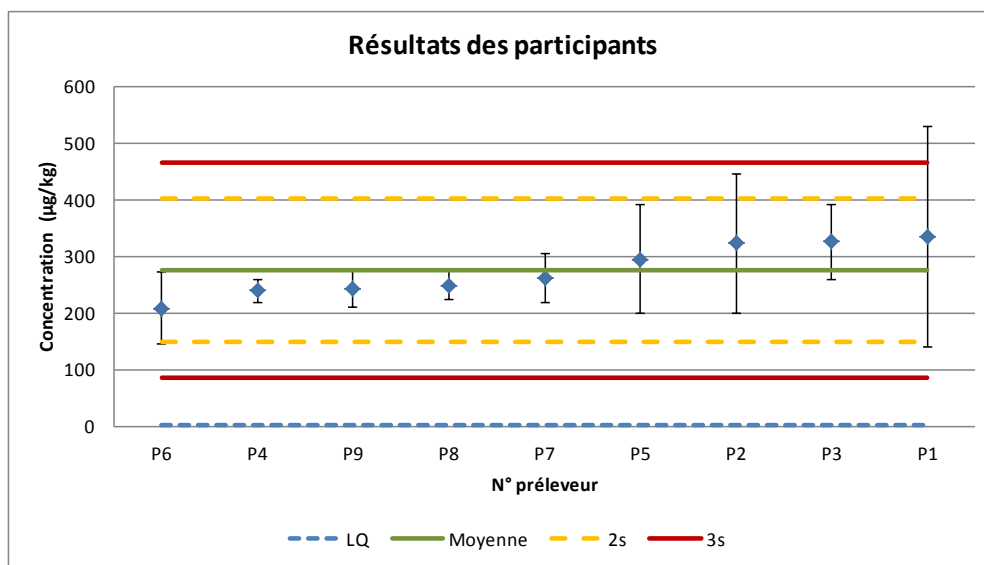
	Ecart-type (µg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	1,15	44%	24%
Echantillonnage	1,75	67%	56%
"Inter-préleveur"	0,00	0%	0%
Total	2,09	80%	

Valeurs aberrantes :

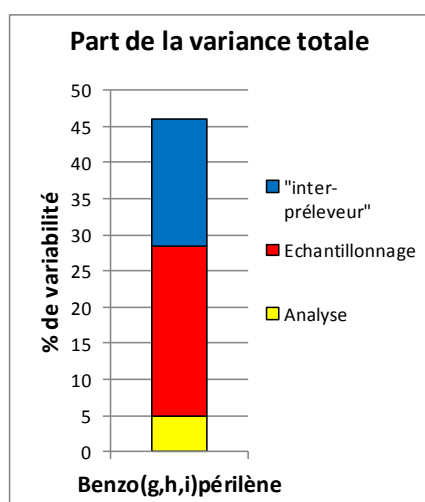
Test de Cochran : aucune

Test de Grubbs : aucune

Benzo(g,h,i)péрилène (µg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	433,00	405,00	259,00	244,00	335,25	195,14
P2	348,00	399,00	268,00	277,00	323,00	124,05
P3	338,00	285,00	320,00	364,00	326,75	66,36
P4	234,00	231,00	253,00	239,00	239,25	19,49
P5	346,00	328,00	256,00	252,00	295,50	97,02
P6	240,00	227,00	169,00	197,00	208,25	63,53
P7	293,00	256,00	249,00	249,00	261,75	42,19
P8	250,00	262,00	253,00	231,00	249,00	26,08
P9	261,00	222,00	241,00	249,00	243,25	32,76
	Total				275,78	63,38



Analyse robuste de la variance :

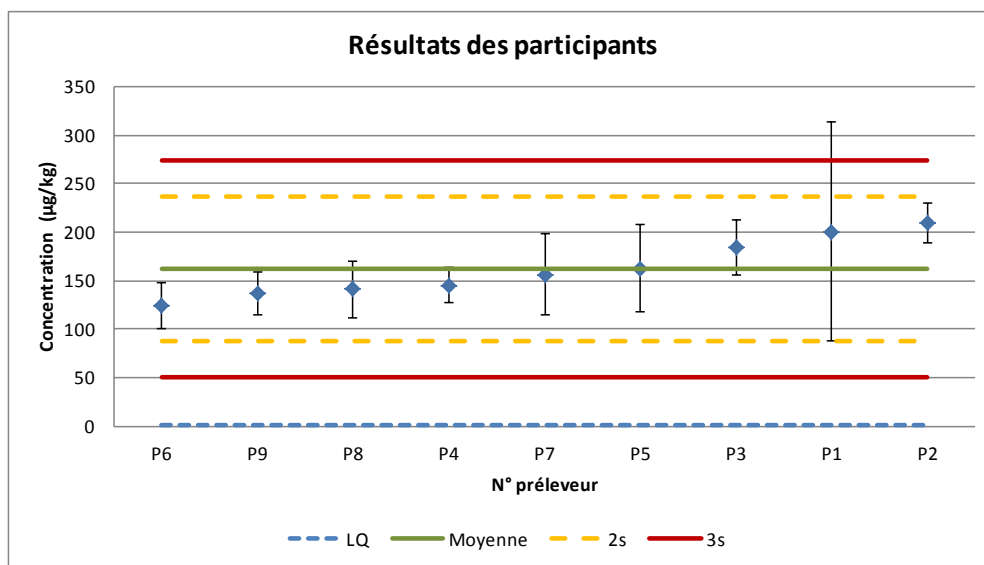
	Ecart-type (µg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	20,61	15%	5%
Echantillonnage	45,38	33%	24%
"Inter-préleveur"	39,15	28%	18%
Total	63,38	46%	

Valeurs aberrantes :

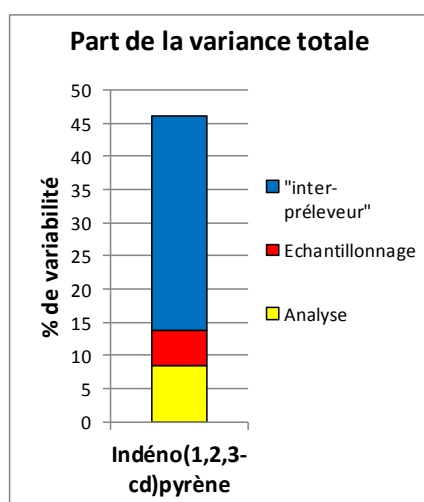
Test de Cochran : P1

Test de Grubbs : aucune

Indéno(1,2,3-cd)pyrène (µg/kg)



	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	265,00	227,00	170,00	139,00	200,25	112,99
P2	219,00	208,00	214,00	195,00	209,00	20,72
P3	189,00	167,00	180,00	201,00	184,25	28,72
P4	155,00	137,00	152,00	138,00	145,50	18,65
P5	189,00	173,00	151,00	138,00	162,75	45,38
P6	133,00	131,00	107,00	127,00	124,50	23,86
P7	187,00	149,00	149,00	140,00	156,25	41,87
P8	157,00	146,00	138,00	123,00	141,00	28,61
P9	151,00	125,00	139,00	133,00	137,00	21,91
	Total				162,28	37,26



Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type (µg/kg)	CV	Part de la variance totale
Analyse	15,98	20%	8%
Echantillonnage	12,80	16%	5%
"Inter-préleveur"	31,13	38%	32%
Total	37,26	46%	

Valeurs aberrantes :

Test de Cochran : P1

Test de Grubbs : aucune

Bisphénol A

Tous les résultats pour le bisphénol A sont inférieurs à la limite de quantification de 50 µg/kg.

Pesticides Organochlorés

L'hexachlorobenzène et le lindane ne sont détectés dans aucun des échantillons.

Hexachlorobutadiène (µg/kg)

	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	0,94	0,97	1,07	0,64	0,91	0,37
P2	0,88	< 0,5	1,11	0,83	0,83	0,50
P3	0,96	0,79	1,71	1,43	1,22	0,85
P4	0,99	0,94	< 0,5	0,75	0,80	0,44
P5	0,92	1,11	1,09	0,71	0,96	0,37
P6	0,80	0,71	0,69	0,75	0,74	0,10
P7	1,27	< 0,5	0,91	< 0,5	0,79	0,74
P8	1,06	< 0,5	0,76	< 0,5	0,71	0,54
P9	1,33	1,17	2,06	1,33	1,47	0,80
			Total		0,90	0,32

Pentachlorobenzène (µg/kg)

	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	-
P2	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,88	0,88	-
P3	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,63	0,63	-
P4	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,93	0,93	-
P5	< 0,5	< 0,5	N.D.	0,69	0,69	-
P6	< 0,5	0,64	< 0,5	< 0,5	0,64	-
P7	< 0,5	0,66	< 0,5	0,73	0,69	-
P8	< 0,5	0,96	< 0,5	0,56	0,76	-
P9	< 0,5	< 0,5	0,57	3,60	2,09	-
			Total		0,91	-

pp' DDD (µg/kg)

	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,52	0,76	1,02
P2	< 0,5	1,00	1,00	1,48	1,00	0,80
P3	< 0,5	3,62	0,56	< 0,5	1,29	3,10
P4	< 0,5	< 0,5	0,91	2,39	1,08	1,79
P5	0,70	1,03	0,52	0,80	0,76	0,43
P6	0,56	1,20	0,70	0,97	0,86	0,57
P7	1,09	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,65	0,59
P8	< 0,5	0,83	< 0,5	< 0,5	0,58	0,33
P9	< 0,5	0,98	< 0,5	< 0,5	0,62	0,48
	Total				0,83	0,45

op' DDT (µg/kg)

	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	-	-
P2	< 2,5	< 2,5	N.D.	N.D.	-	-
P3	< 2,5	< 2,5	N.D.	< 2,5	-	-
P4	< 2,5	< 2,5	N.D.	< 2,5	-	-
P5	< 2,5	< 2,5	N.D.	N.D.	-	-
P6	N.D.	N.D.	< 2,5	< 2,5	-	-
P7	< 2,5	N.D.	< 2,5	< 2,5	-	-
P8	< 2,5	N.D.	< 2,5	< 2,5	-	-
P9	< 2,5	N.D.	< 2,5	N.D.	-	-
	Total				-	-

pp' DDT (µg/kg)

	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	< 2,5	3,78	< 2,5	3,32	3,02	1,27
P2	2,87	7,23	2,91	12,67	6,42	9,28
P3	< 2,5	7,52	< 2,5	3,48	4,00	4,78
P4	< 2,5	4,79	3,34	15,08	6,43	11,69
P5	< 2,5	2,74	< 2,5	9,40	4,28	6,82
P6	< 2,5	8,93	2,61	2,75	4,19	6,31
P7	< 2,5	9,66	3,18	8,92	6,06	7,50
P8	< 2,5	13,82	3,69	8,30	7,08	10,29
P9	3,00	< 2,5	4,13	8,37	4,50	5,34
	Total				5,11	4,27

pp' DDE ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	Prélèvement 1		Prélèvement 2		Moyenne	2s
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2		
P1	1,48	1,45	2,10	2,62	1,91	1,12
P2	3,71	2,33	3,52	3,32	3,22	1,23
P3	2,34	1,45	3,39	3,87	2,76	2,17
P4	1,85	1,06	4,51	2,95	2,59	2,99
P5	2,55	2,64	2,63	1,66	2,37	0,95
P6	4,20	2,96	2,86	2,10	3,03	1,74
P7	2,04	2,43	3,08	1,64	2,30	1,23
P8	2,68	3,44	2,43	1,69	2,56	1,44
P9	3,32	1,87	3,53	1,98	2,68	1,75
				Total	2,61	0,99

ANNEXE 9 : CONCENTRATIONS MESURÉES POUR LES ÉCHANTILLONS DE LA STATION « PRATIQUES » DE L'AZERGUES À MARCILLY D'AZERGUES

Métaux en mg/kg (excepté Al et Fe en g/kg)

Analyse	Al		Cr		Mn		Fe		Ni		Cu		Zn		As		Sr		Cd		Pb		Hg	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
P1	41,1	39,6	57,5	56,5	790	771	31,9	30,9	29,5	29,4	130	125	643	631	39,0	39,3	47,5	45,8	2,99	3,00	93,3	90,4	0,151	0,189
P2	36,6	36,3	57,3	58,4	769	750	28,2	28,0	28,4	28,2	120	123	579	564	37,3	36,6	46,4	45,8	2,66	2,64	89,8	89,1	0,25	0,286
P3	42,0	40,6	58,3	57,5	829	817	32,5	31,8	29,7	29,6	137	136	666	661	42,0	41,6	49,1	48,9	3,26	3,27	100	96,5	0,132	0,147
P4	16,4	17,2	23,6	20,5	324	313	15,7	16,5	12,5	11,5	28,2	29,0	213	214	20,0	19,8	20,3	20,1	0,47	0,49	30,9	39,8	0,128	0,126
P5	29,8	28,1	43,6	42,6	493	490	24,6	24,2	20,8	21,9	88,1	86,8	490	480	27,7	27,4	37,6	34,7	2,11	2,06	65,0	65,6	0,084	0,097
P6	33,9	32,1	49,4	47,7	640	618	27,4	27,0	24,3	24,6	108	108	553	537	33,5	31,2	43,0	39,8	2,51	2,43	76,4	77,8	0,134	0,123
P7	42,8	41,6	64,0	62,4	894	883	31,9	31,6	33,0	32,4	151	149	736	716	44,7	43,1	50,0	49,1	3,61	3,63	106	103	0,169	0,174
P8	24,4	21,9	37,6	43,4	384	383	21,8	21,6	18,0	17,7	62,5	70,7	402	401	23,0	23,1	35,4	34,1	1,46	1,43	59,1	56,2	0,057	0,055
P9	20,7	21,1	31,0	31,4	416	437	20,3	18,9	14,7	14,9	55,6	51,8	314	314	34,3	21,7	25,3	27,0	1,16	1,09	66,3	47,1	0,061	0,101

Pesticides organochlorés en µg/kg

Analyse	HCB		PeCB		HCBd		Gamma HCH		pp DDD		op DDT		pp DDT		pp DDE	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
P1	N.D.	N.D.	<LQ	<LQ	1,83	1,32	N.D.	N.D.	0,97	<LQ	N.D.	<LQ	4,26	5,10	3,26	3,13
P2	<LQ	N.D.	<LQ	<LQ	0,75	1,65	<LQ	N.D.	0,73	1,33	<LQ	<LQ	<LQ	3,70	1,72	2,57
P3	N.D.	N.D.	<LQ	<LQ	1,94	1,25	N.D.	N.D.	0,97	1,31	<LQ	<LQ	3,32	3,37	2,96	2,41
P4	N.D.	N.D.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.D.	N.D.	N.D.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.D.	<LQ	<LQ
P5	N.D.	N.D.	<LQ	<LQ	0,59	<LQ	<LQ	0,6	<LQ	0,79	<LQ	<LQ	2,52	5,39	1,07	1,06
P6	N.D.	N.D.	N.D.	<LQ	23,00	21,94	N.D.	N.D.	1,28	2,20	<LQ	<LQ	8,03	12,95	8,77	4,14
P7	N.D.	N.D.	<LQ	<LQ	2,36	1,75	N.D.	N.D.	1,06	<LQ	N.D.	<LQ	5,13	6,91	3,92	4,03
P8	N.D.	N.D.	<LQ	2,0	<LQ	<LQ	N.D.	N.D.	0,57	<LQ	N.D.	<LQ	<LQ	6,56	3,24	1,09
P9	N.D.	N.D.	<LQ	<LQ	0,56	<LQ	N.D.	N.D.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3,98	0,62	0,84

PCB indicateurs en µg/kg

Analyse	PCB 28		PCB 52		PCB 101		PCB 118		PCB 138		PCB 153		PCB 180	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
P1	N.D.	N.D.	<LQ	N.D.	5,62	5,47	1,32	1,27	8,16	7,64	6,97	6,34	7,20	6,09
P2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4,13	6,34	1,36	1,71	6,17	9,33	4,59	7,47	4,21	6,18
P3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7,51	6,02	3,32	1,63	11,27	8,78	9,30	8,20	7,07	6,53
P4	<LQ	N.D.	N.D.	N.D.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,51	<LQ	2,22	<LQ	3,56	<LQ
P5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2,99	2,17	1,30	0,73	5,15	4,25	3,86	4,27	2,85	2,69
P6	<LQ	N.D.	2,88	2,70	11,81	8,98	7,12	7,69	13,97	11,74	10,94	11,54	6,80	5,31
P7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6,78	6,80	1,48	1,76	9,04	8,81	7,81	7,35	6,44	6,01
P8	<LQ	N.D.	N.D.	N.D.	2,78	2,18	0,73	0,73	5,54	5,50	5,42	4,65	3,64	4,44
P9	<LQ	N.D.	N.D.	N.D.	1,09	0,95	<LQ	<LQ	2,33	1,60	1,84	1,24	1,59	1,07

PCB dioxin-like en µg/kg

Analyse	PCB 77		PCB 81		PCB 105		PCB 123		PCB 126		PCB 156		PCB 157		PCB 167		PCB 169		PCB 189	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
P1	N.D.	N.D.	<LQ	<LQ	1,15	0,70	2,08	2,09	<LQ	N.D.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,72	1,01	<LQ	<LQ	N.D.	N.D.
P2	N.D.	N.D.	0,6	<LQ	0,88	1,55	1,92	2,86	<LQ	0,96	0,73	<LQ	<LQ	<LQ	0,68	1,45	<LQ	<LQ	N.D.	N.D.
P3	N.D.	N.D.	3,1	0,8	2,00	1,60	3,41	2,48	N.D.	<LQ	1,63	<LQ	<LQ	<LQ	1,34	1,01	0,98	1,03	N.D.	N.D.
P4	N.D.	N.D.	0,7	<LQ	<LQ	<LQ	0,75	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,50	<LQ	N.D.	N.D.
P5	N.D.	N.D.	0,7	<LQ	0,85	0,67	1,41	1,08	N.D.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.D.	N.D.
P6	N.D.	N.D.	0,67	0,74	3,35	3,10	4,06	3,75	N.D.	0,71	1,22	0,76	<LQ	<LQ	2,43	2,36	<LQ	<LQ	N.D.	N.D.
P7	N.D.	N.D.	<LQ	<LQ	0,98	1,00	2,56	2,52	N.D.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,92	1,17	N.D.	<LQ	N.D.	N.D.
P8	N.D.	N.D.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,29	1,51	N.D.	<LQ	<LQ	0,57	<LQ	<LQ	<LQ	0,59	<LQ	<LQ	N.D.	N.D.
P9	N.D.	N.D.	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.D.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.D.	N.D.

PBDE en µg/kg

Analyse	BDE 28		BDE 47		BDE 99		BDE 100		BDE 153		BDE 154	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
P1	N.D.	N.D.	N.D.	0,8	<LQ	0,57	<LQ	<LQ	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
P2	N.D.	N.D.	<LQ	<LQ	<LQ	0,57	<LQ	<LQ	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
P3	N.D.	N.D.	<LQ	1,3	<LQ	0,82	1,27	0,83	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
P4	N.D.	N.D.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
P5	N.D.	N.D.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
P6	N.D.	N.D.	0,56	0,63	<LQ	0,83	<LQ	<LQ	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
P7	N.D.	N.D.	<LQ	1,2	0,70	0,91	<LQ	0,59	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
P8	N.D.	N.D.	N.D.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
P9	N.D.	N.D.	<LQ	<LQ	<LQ	N.D.	<LQ	<LQ	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.