

Etude de l'influence de la filtration sur site pour l'analyse des métaux dissous dans les cours d'eau, les plans d'eau et les eaux souterraines

Action I-A-01 : Amélioration des méthodes de prélèvements pour les paramètres physico-chimiques

N. Guigues, E. Alasonati, G. Labarraque, P. Fisicaro (LNE),
J-P Ghestem, G. Braibant (BRGM),
N. Houeix, B. Lepot et A. Papin (INERIS)

Janvier 2011

Programme scientifique et technique
Année 2010

Rapport final

En collaboration avec



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le contexte du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2010 dans le cadre du partenariat ONEMA – LNE 2010, au titre de l'action I-A-01 : amélioration des méthodes de prélèvements pour les paramètres physico-chimiques

Les auteurs :

Nathalie GUIGUES et al.
LNE – DMSI- Département Biomédical et Chimie Organique
Nathalie.guigues@lne.fr

Bénédicte LEPOT et al.
INERIS – Direction des Risques Chroniques – Chimie Metrologie Essais
Benedicte.lepot@ineris.fr

Jean-Philippe GHESTEM et al.
BRGM – Service Métrologie, Mesure et Analyse
Jp.ghestem@brgm.fr

Vérification du document :
Marina COQUERY
Cemagref
marina.coquery@cemagref.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François STAUB, DAST, pierre-françois.staub@onema.fr

Etablissement : Jacques LACHENAL LNE-DMSI-Pôle Biologie et Chimie, jacques.lachenal@lne.fr

Référence du document : N. Guigues, J-P. Ghestem, B. Lepot, E. Alasonati, G. Labarraque, P. Fisicaro, G. Braibant, N. Houeix et A. Papin (2010) Etude de l'influence de la filtration sur site pour l'analyse des métaux dissous dans les cours d'eau, les plan d'eau et les eaux souterraines. 52 pages

2010LNE3_filtration_site_métaux_dissous_CE_PE_ESOU

Convention ONEMA-LNE n°1187/10.

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

SOMMAIRE

1.	Introduction	10
2.	Protocoles expérimentaux	11
2.1.	Matériel utilisé pour la filtration	11
2.2.	Conditionnement des flacons au laboratoire	11
2.2.1.	BRGM	11
2.2.2.	INERIS	11
2.2.3.	LNE	11
2.3.	Conditionnement des flacons sur site	11
2.4.	Prélèvement sur chaque site	12
2.5.	Filtration au laboratoire	12
2.6.	Blancs	12
2.7.	Recommandations pour l'analyse	12
2.8.	Recommandations pour le traitement des données	12
3.	Cours d'eau	14
3.1.	Sélection des sites	14
3.2.	Résultats analytiques	15
3.2.1.	Paramètres physico-chimiques et éléments majeurs	15
3.2.2.	Métaux	16
3.2.2.1.	Blancs	16
3.2.2.2.	Procédure analytique	16
3.2.2.3.	Synthèse des résultats	17
3.3.	Comparaison entre la filtration sur site et la filtration en laboratoire	18
3.4.	Conclusion	21
4.	Plan d'eau	22
4.1.	Sélection des sites	22
4.2.	Résultats analytiques	23
4.2.1.	Blancs	23
4.2.2.	Procédure analytique	24
4.2.3.	Synthèse des résultats	24
4.3.	Comparaison entre la filtration sur site et la filtration en laboratoire	25
4.4.	Conclusion	26
5.	Eau souterraine	27
5.1.	Sélection des sites	27
5.2.	Résultats analytiques	27
5.2.1.	Paramètres physico-chimiques	27
5.2.2.	Métaux	28
5.2.2.1.	Blancs	28
5.2.2.2.	Procédure analytique	28
5.2.2.3.	Synthèse des résultats	29
5.3.	Comparaison entre la filtration sur site et la filtration en laboratoire	30
5.4.	Conclusion	31
6.	Conclusion générale	33
7.	Références bibliographiques	35

8.	ANNEXE 1 : Localisation des sites de prélèvement pour les cours d'eau	36
8.1.	La Becque à Steenwerck.....	36
8.2.	La Deule à Don	37
8.3.	L'Escaut à Condé-sur-Escaut.....	38
9.	ANNEXE 2 : Résultats pour les cours d'eau	39
9.1.	La Becque à Steenwerck.....	39
9.2.	La Deule à Don	40
9.3.	L'Escaut à Condé-sur-Escaut.....	41
10.	ANNEXE 3 : Caractéristiques des sites plans d'eau.....	43
11.	ANNEXE 4 : Résultats pour les plans d'eau.....	44
11.1.	Résultats pour le site de la « Mare à Goriaux ».....	44
11.2.	Résultats pour le site « Etang du Romelaëre »	45
11.3.	Résultats pour le site « Etang du Vignoble ».....	46
12.	ANNEXE 5 : Résultats pour les eaux souterraines.....	48
12.1.	Vitry aux Loges.....	48
12.2.	Chevilly	49
12.3.	Mézières les Cléry	52

Liste des Figures

Figure 1 :	Moyennes des concentrations (en µg/L) et intervalles de confiance à 95% de Fisher LSD pour le vanadium et le plomb sur la Deule en fonction de la date de filtration (J0 :sur site, J1 : 24h , J3 : 72h et J8 : une semaine)	18
Figure 2 :	Moyennes des concentrations (en µg/L) et intervalles de confiance à 95% de Fisher LSD pour le nickel et l'arsenic sur l'Escaut en fonction de la date de filtration (J0 :sur site, J1 : 24h , J3 (72h et J8 : une semaine)	19
Figure 3 :	Moyennes des concentrations (en µg/L) et intervalles de confiance à 95% de Fisher LSD pour le zinc sur l'Escaut et le molybdène sur la Deule en fonction du taux de remplissage des flacons (R : ras bord, NR : non ras bord).....	20

Liste des Tableaux

Tableau 1 :	Concentrations moyennes annuelles (2009) des métaux dissous de 6 stations de l'Agence de l'Eau Artois Picardie.....	14
Tableau 2 :	Concentrations moyennes annuelles (2009) des paramètres physico-chimiques et des éléments majeurs des eaux de 6 stations de l'Agence de l'Eau Artois Picardie	14
Tableau 3 :	Paramètres physico-chimiques mesurés sur site le 26/10/10 sur la Becque, la Deule et l'Escaut.....	15
Tableau 4 :	Composition chimique des eaux prélevées le 26/10/10 sur la Becque, la Deule et l'Escaut	16
Tableau 5 :	Matrices reconstituées pour l'analyse des métaux par ICP-MS pour la Becque, la Deule et l'Escaut.....	16
Tableau 6 :	Limite de quantification des métaux analysés. Cette limite de quantification a été estimée sur matrice reconstituée	17

Tableau 7 : Concentrations moyennes et écart types pour 7 métaux analysés dans les échantillons filtrés sur sites (J0) pour la Becque, la Deule et l'Escaut.....	17
Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques des 3 sites	22
Tableau 9 : Analyse des blancs	23
Tableau 10 : Limites de quantification et incertitudes des paramètres analysés-	24
Tableau 11 : Concentrations moyennes, écart types et relatif standard déviation (RSD) pour 5 à 7 métaux analysés dans les échantillons filtrés sur sites (J0) pour la Mare à Goriaux et les étangs du Romelaëre et du Vignoble.	25
Tableau 12 : Paramètres physico-chimiques et éléments majeurs des trois sites sélectionnés pour les eaux souterraines (données issues de la base ADES).....	27
Tableau 13 : Paramètres physico-chimiques mesurés sur site le 29/07/10 à Vitry aux Loges, Chevilly et Mézière les Cléry.....	28
Tableau 14 : Concentrations en métaux mesurés dans les blancs terrains eaux souterraines (en µg/L)	28
Tableau 15 : Concentrations moyennes et écart types pour plusieurs métaux analysés dans les échantillons filtrés sur sites pour les sites de Vitry aux Loges, Chevilly et Mézières les Cléry.....	29

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA FILTRATION SUR SITE POUR L'ANALYSE DES METAUX DANS LES COURS D'EAU, LES PLANS D'EAU ET LES EAUX SOUTERRAINES

***NATHALIE GUIGUES, ENRICA ALASONATI, GUILLAUME LABARRAQUE, PAOLA FISICARO (LNE)
JEAN-PHILIPPE GHESTEM, GILLES BRAIBANT (BRGM)
NATHALIE HOUEIX, BENEDICTE LEPOT, ARNAUD PAPIN (INERIS)***

RESUME

Afin d'appuyer les donneurs d'ordre dans leur politique de surveillance des eaux et, de façon plus précise, d'élaboration des cahiers des charges et des textes réglementaires, AQUAREF a effectué une étude sur l'impact de la filtration sur les résultats du dosage des métaux dissous dans les eaux de surface et les eaux souterraines. Quand le programme de surveillance impose une analyse sur la fraction dissoute, les échantillons prélevés doivent être filtrés. Cette filtration peut être réalisée, d'un point de vue technique, sur le terrain immédiatement après l'échantillonnage ou bien à réception au laboratoire.

L'objectif de la série d'essais réalisé dans le cadre de cette étude AQUAREF, était de tester l'influence du délai entre échantillonnage et filtration pour l'analyse des métaux pour trois typologies d'eau : eaux souterraines, eaux de rivière, plans d'eau. Pour chaque typologie, trois sites montrant des caractéristiques différentes en concentration de métaux ont été choisis et pour chaque site une comparaison a été effectuée entre les résultats obtenus sur l'échantillon filtré et acidifié au moment du prélèvement et ceux obtenus sur l'échantillon filtré et acidifié au laboratoire avant l'analyse. Afin de mettre en évidence une évolution possible de la concentration des analytes en fonction du temps, la filtration au laboratoire a été effectuée après 24h, après 3 jours et après une semaine.

Dans le cadre de cette étude sur un nombre de sites restreint (trois par type d'eau), peu d'effet du délai entre le prélèvement et la filtration a été observé sur la mesure des métaux sur les échantillons prélevés en cours d'eau et en plan d'eau. Cependant pour quelques cas isolés, le temps entre le prélèvement et la filtration a une influence significative sur la mesure des métaux comme le plomb, le vanadium, le nickel et l'arsenic. Par ailleurs une tendance à la diminution des concentrations entre la filtration réalisée sur site et celle réalisée au laboratoire après une semaine a pu être observée, de l'ordre de 5 à 15 %. Cette tendance reste à confirmer car elle n'est pas toujours significative en regard de la variabilité analytique aux niveaux de concentration mesurés.

En ce qui concerne les eaux souterraines, sur les 3 cas présentés, les concentrations en métaux sont restées globalement constantes. Cependant, sur deux sites présentant des caractéristiques de faibles concentration en oxygène, des potentiels d'oxydoréduction négatifs et de teneurs significatives en fer, des variations importantes de concentrations (15 à 80%) sont observés pour Fe, As, Cr et Pb dès 24h de délai entre échantillonnage et filtration. Ces évolutions sont parfois limitées quand les flacons ont été remplis à ras bord dès le prélèvement. Ces résultats montrent que pour obtenir des résultats fiables pour le fer dissous, une filtration sur le terrain suivi d'une acidification paraît indispensable. Pour d'autres éléments comme As (et à confirmer Cr et Pb), cette pratique semble également préférable pour limiter les évolutions de concentration. Pour les autres éléments, les essais réalisés n'ont pas permis de mettre en évidence d'impact d'une filtration au laboratoire. Dans tous les cas, la filtration sur site doit être maîtrisée afin de limiter les risques de contamination qui pourraient en limiter fortement l'intérêt.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Type d'eau	Métaux étudiés	Impact du délai entre prélèvement et filtration	Métaux identifiés comme potentiellement impacté par le délai entre le prélèvement et la filtration	Délai critique à partir duquel un impact a été détecté	Facteur influent identifié
Cours d'eau	As, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Zn	Faible (variation de 5 à 15 %)	Pb et V (Deule) Ni et As (Escaut)	24h (V) 48h (Pb, Ni, As)	
Plan d'eau	As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se, Sr, Ti, V	Faible (variation de 5 à 15 %)	Ba	48h	
Eaux souterraines	As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, U, V	Faible à important (variation de 15 à 80 %)	Fe, As, Cr, Pb	24h	Etat d'oxydo-réduction des eaux Taux de remplissage des flacons

Recommandations extraites du travail mené : Pour les eaux souterraines, il apparaît nécessaire de filtrer les échantillons immédiatement après leur prélèvement si l'objectif est d'évaluer la fraction dissoute des métaux présents, surtout dans le cas d'eaux souterraines dont le potentiel d'oxydo-réduction est faible voire négatif pour lesquelles une précipitation du fer et une coprécipitation de métaux comme l'arsenic peut avoir lieu, comme cela a été mis en évidence dans cette étude.

Il est par contre difficile de tirer de cette étude des recommandations en particulier pour les **eaux de surface continentales**, à savoir si la filtration doit être réalisée sur site ou au laboratoire dans les 24h.

Dans tous les cas, compte tenu des concentrations parfois faibles mesurées, il est indispensable que des contrôles qualité adaptés soient mis en place notamment par les équipes en charge de l'échantillonnage, comme par exemple la réalisation de « blancs terrain » ou « blancs de filtration ».

Des études complémentaires devraient être réalisées pour confirmer les résultats observés pour les eaux de surface sur le plomb, le vanadium, le nickel, le baryum et l'arsenic par exemple, ou encore s'intéresser aux métaux qui n'ont pu être étudiés du fait des très faibles teneurs rencontrés (cas du cadmium et du mercure par exemple), notamment en considérant :

- un plus grand nombre de sites ayant des caractéristiques différentes que ce soit en composition chimique générale et en distribution de métaux, ceci afin d'être plus représentatif des différentes masses d'eau sur le territoire et de déterminer les éventuels facteurs influents (comme par exemple le taux de matière en suspension, les teneurs en calcium et carbone organique dissous etc.) sur la filtration et le délai entre prélèvement et filtration
- en multipliant les prélèvements au moins sur un site afin d'estimer la variabilité des données de manière plus précise
- en augmentant la fréquence de filtration sur huit jours et en adaptant celle-ci afin d'avoir un pas de temps plus resserré pour les 48 premières heures, ce qui permettrait d'identifier les variations significatives rapides et plus lentes (de quelques heures et jusqu'à 48 h)

Mots clés :

Analyse de métaux dissous, filtration sur site, filtration au laboratoire, cours d'eau, plan d'eau, eau souterraine

INFLUENCE OF ON SITE FILTRATION ON THE ANALYSIS OF DISSOLVED METALS IN RIVERS, LAKES AND GROUNDWATERS

***NATHALIE GUIGUES, ENRICA ALASONATI, GUILLAUME LABARRAQUE, PAOLA FISICARO (LNE)
JEAN-PHILIPPE GHESTEM, GILLES BRAIBANT (BRGM) NATHALIE HOUEIX, BENEDICTE LEPOT,
ARNAUD PAPIN (INERIS)***

ABSTRACTS

AQUAREF performed a study on the impact of filtration on the results of trace metal analysis in surface and ground waters to help decision makers conducting a water monitoring policy, and particularly for the setting up of requirements and regulatory texts.

When a monitoring programme requires an analysis of the dissolved fraction, collected samples have to be filtered. From a technical point of view, this can be done on field just after the sampling, or afterwards in the laboratory.

The test series performed within the framework of this AQUAREF study aimed at assessing the effect of the time period between sampling and filtration for metal measurements on three different types of water: groundwater, river water, lake. Three sites having different metal concentration characteristics were selected for each type. The results obtained on the sample filtered and acidified just after the sampling were compared to the results obtained on the sample filtered and acidified in the laboratory before the analysis. Filtration in the laboratory was performed after 24h, 3 days or 1 week so as to highlight a possible change in time in the concentration of analytes.

For the 6 cases on surface waters, it was shown that the time period between sampling and filtration has little effect on metal measurements on samples taken from rivers and from lakes. However, the time period between sampling and filtration has a significant effect on the measurement of metals such as lead, vanadium, nickel and arsenic in a few isolated cases. Moreover, the decrease in concentration between filtration performed on site and filtration performed in the laboratory after 1 week is of around 5 to 15 %. This is not necessarily significant considering the analytical variability at the concentration levels measured.

As regards groundwater, metal concentrations generally remained constant for the three cases observed. Important concentration variations (15 to 80 %) were observed on Fe, As, Cr and Ph as soon as the time period between sampling and filtration reaches 24 hours on two sites with low oxygen concentrations, negative oxidation reduction potentials and significant amounts of iron. Variations can be limited when flasks are filled up to the brim when taking the sample.

These results show that it seems essential to perform filtration and acidification on field to obtain reliable results with dissolved iron. For other elements such as As (to be confirmed for Cr and Pb), filtration on field should also be favoured so as to limit concentration variations. For other elements, the tests performed did not highlight any impact for filtrations performed in the laboratory.

Supplementary studies should be conducted to confirm these results. In particular, a wider number of sites should be considered, the number of samples should be increased for at least one of the sites, and the frequency for filtration and acidification in the laboratory should be higher for the first two days.

Key words (thematic and geographical area) :

Dissolved trace metal analysis, on site filtration, laboratory filtration, rivers, lakes, ground water

1. Introduction

Afin d'appuyer les donneurs d'ordre dans leur politique de surveillance des eaux et, de façon plus précise, d'élaboration des cahiers des charges et des textes réglementaires, AQUAREF a effectué une étude sur l'impact de la filtration sur les résultats du dosage des métaux.

Quand le programme de surveillance impose une analyse sur la fraction dissoute, les échantillons prélevés doivent être filtrés. Cette filtration peut être réalisée, d'un point de vue technique, sur le terrain immédiatement après l'échantillonnage ou bien à réception au laboratoire. Par ailleurs, des études ont montré que le délai entre l'échantillonnage et la réception est un facteur susceptible d'influencer le résultat final. Par exemple, Busch et al. (2006) ont montré que même après 2 h, une diminution significative des concentrations en plomb, en cadmium et dans une moindre mesure en nickel peut avoir lieu dans les eaux de surface. Ils ont aussi montré que ces effets sont d'autant plus marqués que la teneur en matière en suspension est élevée (supérieure à 15 mg/L).

Par ailleurs, la norme NF EN ISO 5667-3, qui décrit les recommandations en termes de conditionnement et de conservation des échantillons, est en cours de révision. Elle indique pour la première fois dans les versions projets (versions susceptibles d'évoluer) que, en ce qui concerne les métaux, et lorsque la fraction dissoute doit être analysée, la filtration doit être réalisée sur le terrain pour les eaux souterraines. Pour les eaux de surface, aucune recommandation n'est faite quand à la filtration sur site.

L'objectif de la série d'essais réalisée dans le cadre de cette étude AQUAREF, était de tester l'influence du délai entre échantillonnage et filtration sur les résultats d'analyse des métaux dans la fraction dissoute. Ces essais n'ont pas vocation à être représentatifs de l'ensemble des masses d'eau (en termes de couverture des différents métaux et de leur niveau de concentration) mais plutôt démonstratifs des effets possibles pour certains types d'échantillons en cas de délai long entre l'échantillonnage et la filtration des échantillons. A terme, l'objectif est d'aboutir à des recommandations nationales harmonisées concernant l'exigence ou pas de filtrer sur site les échantillons d'eau pour l'analyse des métaux dès lors que la fraction visée serait la fraction dissoute.

Les essais sur trois typologies d'eau ont été répartis entre les partenaires AQUAREF : eaux souterraines (par le BRGM), eaux de rivière (par le LNE), eaux de lac (par l'INERIS). Pour chaque typologie, trois sites montrant des caractéristiques différentes en concentration de métaux ont été choisis et pour chaque site une comparaison a été effectuée entre les résultats obtenus sur l'échantillon filtré et acidifié au moment du prélèvement et ceux obtenus sur l'échantillon filtré et acidifié au laboratoire avant l'analyse. Afin de mettre en évidence une évolution possible de la concentration des analytes en fonction du temps, la filtration au laboratoire a été effectuée après 24h, après 3 jours et après une semaine.

Un protocole commun a été défini pour faciliter la comparaison entre les résultats obtenus pour les trois types d'eau. Les analyses ont été réalisées par chaque organisme sur une dizaine de métaux selon leur présence dans les eaux des sites choisis.

2. Protocoles expérimentaux

2.1. Matériel utilisé pour la filtration

- Filtres seringues en acétate de cellulose de porosité 0,45µm (Sartorius)
- Seringues de 50 ml en emballage individuel stérile (Terumo / Sodipro)
- Flacons en polyéthylène (PE) ou polypropylène (PP)
- Acide nitrique de haute qualité
- Compte gouttes (en téflon par exemple)

2.2. Conditionnement des flacons au laboratoire

2.2.1. BRGM

Les flacons en PE de 100 ml utilisé pour conditionner les échantillons filtrés ont été préalablement rincés avec de l'eau ultrapure (MilliQ). Les blancs réalisés ont montré que ce conditionnement était suffisant, compte tenu des limites de quantification ciblées.

2.2.2. INERIS

Des flacons en polyéthylène, à col large, certifiés sans métaux et de qualité alimentaire ont été utilisés. Ils ont été conditionnés une nuit avec une solution d'acide nitrique à 5% (v/v), de qualité normapur. Ils ont ensuite été rincés à l'eau MILLIQ puis séchés.

Deux qualités d'acide ont été utilisées : acide nitrique à 68% de qualité « normapur de VWR» pour le conditionnement des flacons avant utilisation et acide nitrique à 67% de qualité « suprapur de ANALYTICA» pour la partie analytique.

2.2.3. LNE

Les flacons PP à col large de 500 ml et les flacons PP de 50 ml utilisés respectivement pour le prélèvement d'eau brute et pour l'eau filtrée ont été préalablement lavés selon le protocole suivant :

- Rinçage des flacons à l'eau MilliQ (3 fois)
- Remplissage avec de l'acide nitrique 5% v/v, de qualité suprapur (Merck) (à moitié pour les flacons de 500 ml)
- Contact avec l'acide pendant quelques heures (> 2 h) puis retournement des flacons avant la nuit afin d'optimiser le temps de contact entre l'acide et le flacon tout en n'utilisant pas un volume d'acide trop important
- Rinçage à l'eau MilliQ
- Séchage à l'étuve (100°C)

2.3. Conditionnement des flacons sur site

Pour les flacons destinés aux échantillons d'eau brute :

- Rinçage des flacons avec de l'eau brute (2 fois)

Pour les flacons destinés aux échantillons d'eau filtrée :

- Rinçage de la seringue avec de l'eau brute (2 fois)
- Rinçage des filtres avec les premiers 10 ml d'eau contenus dans la seringue

- Rinçage des flacons avec 10 ml d'eau filtrée

2.4. Prélèvement sur chaque site

- Eau brute filtrée et acidifiée sur site : 2 flacons par site
- Eau brute non filtrée ni acidifiée : 6 flacons remplis ras bord et 6 flacons remplis non ras bord par site
- Prélèvement pour l'analyse physico-chimique (MES, COT, anions, cations, etc.)
- Mesures des paramètres physico-chimiques : pH, conductivité, température, oxygène dissous
- Transport en glacière et stockage au réfrigérateur dès réception au laboratoire

2.5. Filtration au laboratoire

- Filtration et acidification **24h** après prélèvement : 2 flacons remplis ras bord et 2 flacons remplis non ras bord par site
- Filtration et acidification **72h** après prélèvement : 2 flacons remplis ras bord et 2 flacons remplis non ras bord par site
- Filtration et acidification **une semaine** après prélèvement : 2 flacons remplis ras bord et 2 flacons remplis non ras bord par site
- Les échantillons sont conservés à 4°C au laboratoire après le prélèvement et avant la filtration

2.6. Blancs

- Blancs flacon et réactif : 1 flacon eau MilliQ non filtrée et acidifiée au laboratoire avant de partir sur site . Ce blanc permet de contrôler la contamination des réactifs préparé au laboratoire et utilisés sur site.
- Blancs filtration - condition site : 1 flacon eau MilliQ filtrée et acidifiée sur site,
- Blancs filtration - condition laboratoire : 1 flacon eau MilliQ filtrée et acidifiée au laboratoire **une semaine** après prélèvement.
- Les blancs laboratoire sont conservés comme les échantillons, c' est-à-dire à 4°C jusqu'à la filtration.

2.7. Recommandations pour l'analyse

- Analyses des métaux effectuées le même jour pour chaque site
- 2 répliquats par échantillon
- Echantillons insérés de manière aléatoire dans les séries analytiques

2.8. Recommandations pour le traitement des données

Pour chaque flacon échantillonné, deux analyses dans des conditions de répétabilité sont réalisées. La moyenne « analyse » de ces deux répétitions est ensuite calculée. Chaque échantillon est prélevé en double. La moyenne de ces doubles « échantillonnage » est également calculée à partir des moyennes « analyse ». C'est le résultat de cette moyenne qui est présentée sur les graphiques des Annexes 2, 4 et 5.

L'objectif étant d'estimer un éventuel impact du délai de filtration entre le prélèvement et la filtration, l'analyse des données a été réalisée en comparant les moyennes obtenues à 24h , 48h et 1 semaine avec la moyenne calculée pour la filtration sur site (J0) qui sert de référence.

Pour savoir si les moyennes sont significativement différentes entre elles, plusieurs méthodes, toutes équivalentes, ont été utilisées dans cette étude.

Une analyse de variance, avec un test sur le rapport entre les variances intra groupes (répétitions) et inter groupes (pour un facteur influent comme par exemple le nombre de jours entre le prélèvement et la filtration) permet de déterminer si les moyennes de chaque groupe sont significatives différentes ou non. Cette approche a été développée pour les cours d'eau

Une autre méthode consiste à calculer un intervalle de confiance (calculé à partir de l'écart type ou de l'étendue des données) puis à comparer le recouvrement entre les moyennes compte tenu de cet intervalle de confiance. Cette approche a été développée pour les plans d'eau et les eaux souterraines.

Enfin, il n'a pas été jugé pertinent de comparer l'amplitude de variations des moyennes calculées (c'est-à-dire l'écart maximal entre les moyennes) avec l'incertitude analytique de la méthode d'analyse utilisée, du fait que cette dernière est généralement supérieure à la dispersion des données obtenus en conditions de répétabilité. En effet l'incertitude analytique prend en compte un certain nombre de facteurs (par exemple l'effet opérateur) qui sont souvent regroupés lors de l'estimation de la fidélité intermédiaire, ainsi qu'une composante de justesse.

3. Cours d'eau

3.1. Sélection des sites

La sélection des sites a été réalisée à partir des données transmises par l'Agence de l'Eau Artois Picardie. Ces données comprenaient des mesures réalisées sur eaux brutes en 2007 et sur eaux filtrées en 2009.

Le choix s'est porté sur des sites caractérisés par des concentrations moyennes en métaux supérieures à 2 µg/L dans la fraction dissoute (année 2009) afin d'avoir des concentrations suffisantes pour pouvoir observer un effet potentiel du délai entre le prélèvement et la filtration. Une première sélection a permis de voir que les métaux présentant un intérêt sont l'arsenic, le cuivre, le nickel, le plomb, le molybdène, le vanadium et le zinc (Tableau 1). Le cadmium, bien que faisant partie des métaux prioritaires de la DCE n'a pas été retenu car les teneurs mesurées sur les différents sites sont systématiquement inférieures à la limite de quantification du laboratoire de 0.2 µg/L.

PARAMETRES	UNITE	LQ	L'ESCAUT CANALISÉ À MORTAGNE DU NORD (59)	L'ESCAUT CANALISÉ À VIEUX- CONDÉ (59)	L'YSER À BAMBECCQUE (59)	LA BECQUE À STEENWERCK (59)	LA DEULE CANAL À COURRIÈRES (62)	LA DEULE CANAL À DON (59)
As	µg/L	1	1.7		5.6	5.0	2.1	2.4
Cu	µg/L	1	1.2	3.2	1.7	1.4	1.1	1.1
Mo	µg/L	1	2.2		3.3	1.3	1.0	1.0
Ni	µg/L	2	2.6	3.8	2.8	4.1	2.8	2.9
Pb	µg/L	1	1.0	3.9	1.0	1.0	2.8	3.4
V	µg/L	3	3.1		4.3	4.5	3.0	3.0
Zn	µg/L	2	10.4	24.2	3.1	9.9	27.9	27.5

Tableau 1 : Concentrations moyennes annuelles (2009) des métaux dissous de 6 stations de l'Agence de l'Eau Artois Picardie

PARAMETRES	UNITE	L'ESCAUT CANALISÉ À MORTAGNE DU NORD (59)	L'ESCAUT CANALISÉ À VIEUX-CONDÉ (59)	L'YSER À BAMBECC QUE (59)	LA BECQUE À STEENWER CK (59)	LA DEULE CANAL À COURRIÈR ES (62)	LA DEULE CANAL À DON (59)
pH		7.8	7.9	8.1	7.9	7.8	7.9
Conductivité	µS/cm	830	810	1003	1245	851	860
T	°C	13.4	11.1	12.9	12.1	13.3	13.8
O2	mg/L	7.8	9.6	10.3	5.2	6.6	7.5
COD	mg/L	4.6	4.1	6.9	7.9	3.8	3.9
MEST	mg/L	35.3	44.1	27.9	27.5	24.5	24.4
TAC	°	28.1	27.1	36.9	57.0	26.7	26.5
TH	°	37.0	35.7	38.4	39.2	34.5	33.3
Ca	mg/L	132	125	129	124	123	119
Mg	mg/L	10.0	10.9	15.3	20.4	9.1	9.2
Na	mg/L	31.8	32.7	110.0	282.0	38.9	44.4
K	mg/L	7.0	7.3	9.7	16.3	6.3	8.4
Cl	mg/L	54.5	53.4	108.0	244.0	52.0	61.0
SO4	mg/L	73.0	71.9	84.6	92.3	69.1	71.8
NO3	mg/L	23.4	26.8	26.8	12.8	25.3	24.0

Tableau 2 : Concentrations moyennes annuelles (2009) des paramètres physico-chimiques et des éléments majeurs des eaux de 6 stations de l'Agence de l'Eau Artois Picardie

Par ailleurs, les données de compositions chimiques correspondant à ces stations montrent que ces cours d'eau sont très riches en carbonate de calcium et que la Becque et l'Yser sont enrichies en magnésium, sodium et chlorures (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

Pour des raisons d'accessibilité et de rapprochement en terme de distance entre les sites, les 3 sites suivants ont été finalement sélectionnés :

- La Becque à Steenwerck
- La Deule à Don
- L'Escaut à Vieux-Condé

La Becque est un petit cours d'eau en zone rurale..

La Deule à Don est une rivière canalisée de largeur moyenne. Le point de prélèvement se situe en amont de la porte à péniches. Une activité très intense sur cette rivière a été observée (passage important de péniches).

L'Escaut entre Condé-sur-l'Escaut et Fresnes-sur-l'Escaut est une rivière canalisée assez large, avec une activité relativement intense (passage de péniches).

3.2. Résultats analytiques

La campagne de prélèvement s'est déroulée le 26 octobre 2010. Les prélèvements ont été réalisés au moyen d'un seau blanc en PEHD depuis un pont ou depuis la berge selon l'accessibilité.

3.2.1. Paramètres physico-chimiques et éléments majeurs

Les résultats des paramètres physico-chimiques mesurés sur site sont présentés dans le Tableau 3. La Deule présente une teneur en oxygène dissous inférieure aux autres rivières avec un taux de saturation de 61 % contre 74 %. Les valeurs de pH sont très proches (7.8-7.9) et les conductivités augmentent de l'Escaut à la Deule et à la Becque.

Les analyses de la composition chimique des échantillons prélevés montrent que les teneurs en calcium sont très similaires (Tableau 4). Par ailleurs la Becque est enrichi en magnésium et en sodium. Enfin, le taux de MES est compris entre 22 et 34 mg/L.

L'ensemble des résultats est cohérent avec les valeurs moyennes annuelles de 2009.

Paramètre	Unité	La Becque	La Deule	L'Escaut
pH		7.94	7.89	7.77
Conductivité à 25°C	µS/cm	1044	922	849
Température	°C	9.1	10.1	7.9
Oxygène dissous	mg/L	8.6	7.0	8.9
Oxygène dissous	% sat	74	61	73.5

Tableau 3 : Paramètres physico-chimiques mesurés sur site le 26/10/10 sur la Becque, la Deule et l'Escaut

Paramètre	Unité	La Becque	La Deule	L'Escaut
COT	mg/L	< 5	< 5	< 5
TAC	°f	32	27	26
MES	mg/L	27	22	34
Ca	mg/L	126	125	124
Mg	mg/L	17	10	11
Na	mg/L	86	66	44
K	mg/L	12	11	9.4
SO4	mg/L	113	94	84
Cl	mg/L	93	84	61
NO3	mg/L	15	21	21
Si	mg/L	6.4	4.9	7.4

Tableau 4 : Composition chimique des eaux prélevées le 26/10/10 sur la Becque, la Deule et l'Escaut

3.2.2. Métaux

3.2.2.1. Blancs

Les différents blancs, filtration terrain ou laboratoire (huit jours, ne présentent pas de différence significative avec un blanc laboratoire acidifié à 1% (cf paragraphe 2.2.3) .

3.2.2.2. Procédure analytique

Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre de masse ICP/MS quadripolaire en mode standard (PQ-ExCell, Thermo Fisher Scientific). Les prélèvements ont été analysés sur 2 jours , chaque série comprenant un flacon sur les deux de chaque couple prélèvement-filtration. Les échantillons ont été acidifiés à 1 % (cf paragraphe 2.2.3).

La justesse n'étant pas le point d'intérêt principal de ces analyses, les dosages ont été effectués par étalonnage externe au moyen de gammes réalisées par volumétrie.

Néanmoins les matrices inhérentes au site de prélèvement ont été reconstituées pour les éléments majeurs (Na, Mg, Ca, Cl, K) à partir de sels de haute pureté et sont déduites des mesures sur les échantillons prélevés (Tableau 5).

Matrice site BECQUE	Matrice site DEULE	Matrice site ESCAUT
Na ≈ 90 mg/L	Na ≈ 65 mg/L	Na ≈ 45 mg/L
Ca ≈ 125 mg/L	Ca ≈ 125 mg/L	Ca ≈ 125 mg/L
Mg ≈ 20 mg/L	Mg ≈ 10 mg/L	Mg ≈ 10 mg/L
K ≈ 10 mg/L	K ≈ 10 mg/L	K ≈ 10 mg/L
Cl ≈ 130 mg/L	Cl ≈ 95 mg/L	Cl ≈ 65 mg/L

Tableau 5 : Matrices reconstituées pour l'analyse des métaux par ICP-MS pour la Becque, la Deule et l'Escaut

De même pour limiter l'effet de matrice, les isotopes sont sélectionnés en conséquence à savoir : 51V, 62Ni, 63Cu, 68Zn, 75As, 95Mo et 208Pb.

Pour corriger l'effet éventuel de dérive de l'ICP/MS, un étalon interne, l'Indium à 0,2 µg/L est ajouté aux étalons, échantillons, blanc acide et matrice reconstituée.

Par ailleurs, un blanc eau MilliQ acidifiée, un blanc eau reconstituée acidifiée et un étalon de control sont analysés tous les 3 échantillons afin de contrôler, d'une part, le niveau de contamination et d'autre part, la dérive potentiels de l'appareil.

Paramètre	Limite de quantification sur matrice reconstituée (µg/L)
As	0.15
Cu	0.2
Mo	0.1
Ni	0.5
Pb	0.06
Zn	0.9
V	0.2

Tableau 6 : Limite de quantification des métaux analysés. Cette limite de quantification a été estimée sur matrice reconstituée

3.2.2.3. Synthèse des résultats

Les concentrations moyennes correspondant à la filtration sur site (J0) sont présentées dans le Tableau 7 et l'ensemble des résultats est détaillé sous forme de graphiques en Annexe 1.

Pour chaque métal, les concentrations moyennes et les écart-types calculés sur l'ensemble des analyses réalisées pour chaque jour de filtration sont représentés en fonction du nombre de jours entre le prélèvement et la filtration. Une distinction entre les échantillons remplis à ras bord et ceux non remplis à ras bord est faite.

Paramètre	Unité	La Becque Moyenne J0	Ecart type	La Deule Moyenne J0	Ecart type	L'Escaut Moyenne J0	Ecart type
As	µg/L	2.4	0.3	2.3	0.1	1.2	0.0
Cu	µg/L	1.7	0.2	1.1	0.2	1.0	0.2
Mo	µg/L	1.3	0.0	0.80	0.00	7.0	0.4
Ni	µg/L	5.7	0.3	5.2	0.6	4.5	0.4
Pb	µg/L	0.10	0.01	9.4	0.1	0.40	0.00
V	µg/L	2.5	0.4	1.6	0.2	2.3	0.2
Zn	µg/L	9.0	0.0	35	3	9.2	0.2

Tableau 7 : Concentrations moyennes et écart types pour 7 métaux analysés dans les échantillons filtrés sur sites (J0) pour la Becque, la Deule et l'Escaut

Les concentrations moyennes à J0 en arsenic, cuivre, vanadium et nickel sont peu variables en fonction des sites, avec des valeurs comprises entre 1.2 et 2.4 µg/L pour les 3 premiers métaux et entre 4.5 et 5.7 µg/L pour le nickel.

Par contre, l'Escaut est particulièrement enrichi en molybdène, avec une concentration moyenne de 7.0 µg/L contre environ 1 µg/L pour les autres sites.

En ce qui concerne le plomb, la Deule présente une concentration moyenne élevée, de l'ordre de 9.4 par comparaison aux autres sites (0.40 et 0.10 µg/L). A noter que cette valeur est supérieure à la norme de qualité environnementale pour les eaux de surface qui est de 7.2 µg/L (Directive 2008/105/CE).

Enfin, la concentration moyenne en zinc est de 35 µg/L sur la Deule alors qu'elle est pratiquement trois fois plus faible sur la Becque et l'Escaut (9 µg/L).

3.3. Comparaison entre la filtration sur site et la filtration en laboratoire

A première vue et compte tenu des niveaux de concentration, très peu de différences entre la filtration réalisée sur site et la filtration réalisée au laboratoire jusqu'à 1 semaine après le prélèvement ont été observés pour les éléments étudiés sur les 3 sites sélectionnés. (Cf Annexe 2)

Afin d'analyser plus en détail l'impact de la filtration en laboratoire par rapport à la filtration sur site, une analyse de variance (ANOVA) a été réalisée avec le logiciel Statgraphics en considérant la date de filtration comme facteur explicatif des concentrations en métaux mesurées. L'ensemble des analyses réalisées ont été utilisées pour effectuer ces ANOVA.

Les résultats montrent que pour la Becque, aucun effet de la date de filtration n'est observé sur les 7 métaux analysés.

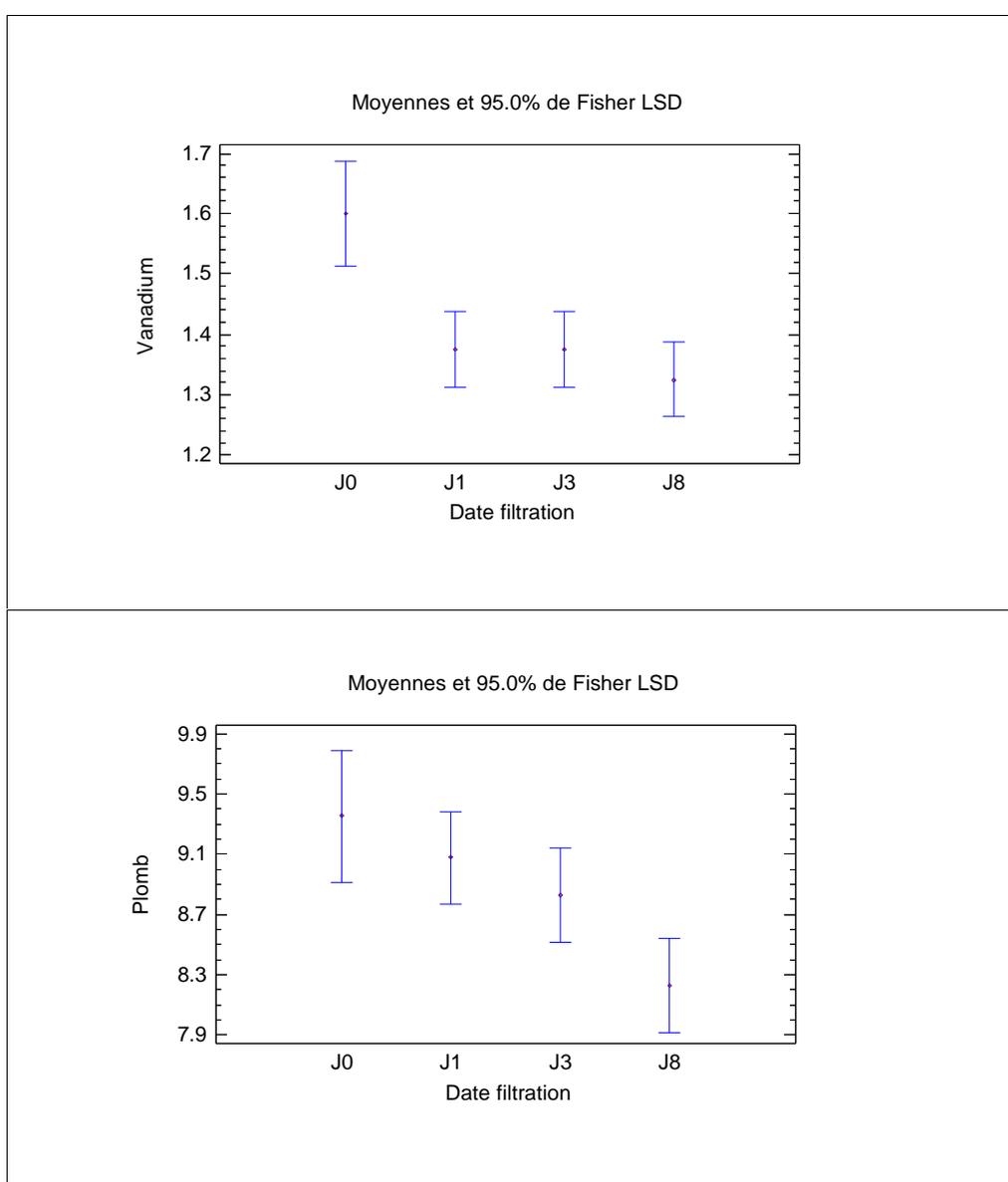


Figure 1 : Moyennes des concentrations (en µg/L) et intervalles de confiance à 95% de Fisher LSD pour le vanadium et le plomb sur la Deule en fonction de la date de filtration (J0 :sur site, J1 : 24h , J3 : 72h et J8 : une semaine)

Par contre pour la Deule, un effet de la date de filtration est observé sur les concentrations en vanadium et en plomb (Figure 1). Dans le cas du vanadium, la filtration à J0 est significativement différente des filtrations à 24h (J1), 72h (J3) et une semaine (J8). En ce qui concerne le plomb, l'effet de la filtration intervient plus tard : les filtrations réalisées à J0 et J1 sont significativement différentes de celle réalisée à J8, montrant qu'une précipitation ou une adsorption sur les particules du plomb a pu avoir lieu à partir de J3.

La diminution observée entre J0 et J8 est de l'ordre de 17% pour le vanadium et 12% pour le plomb.

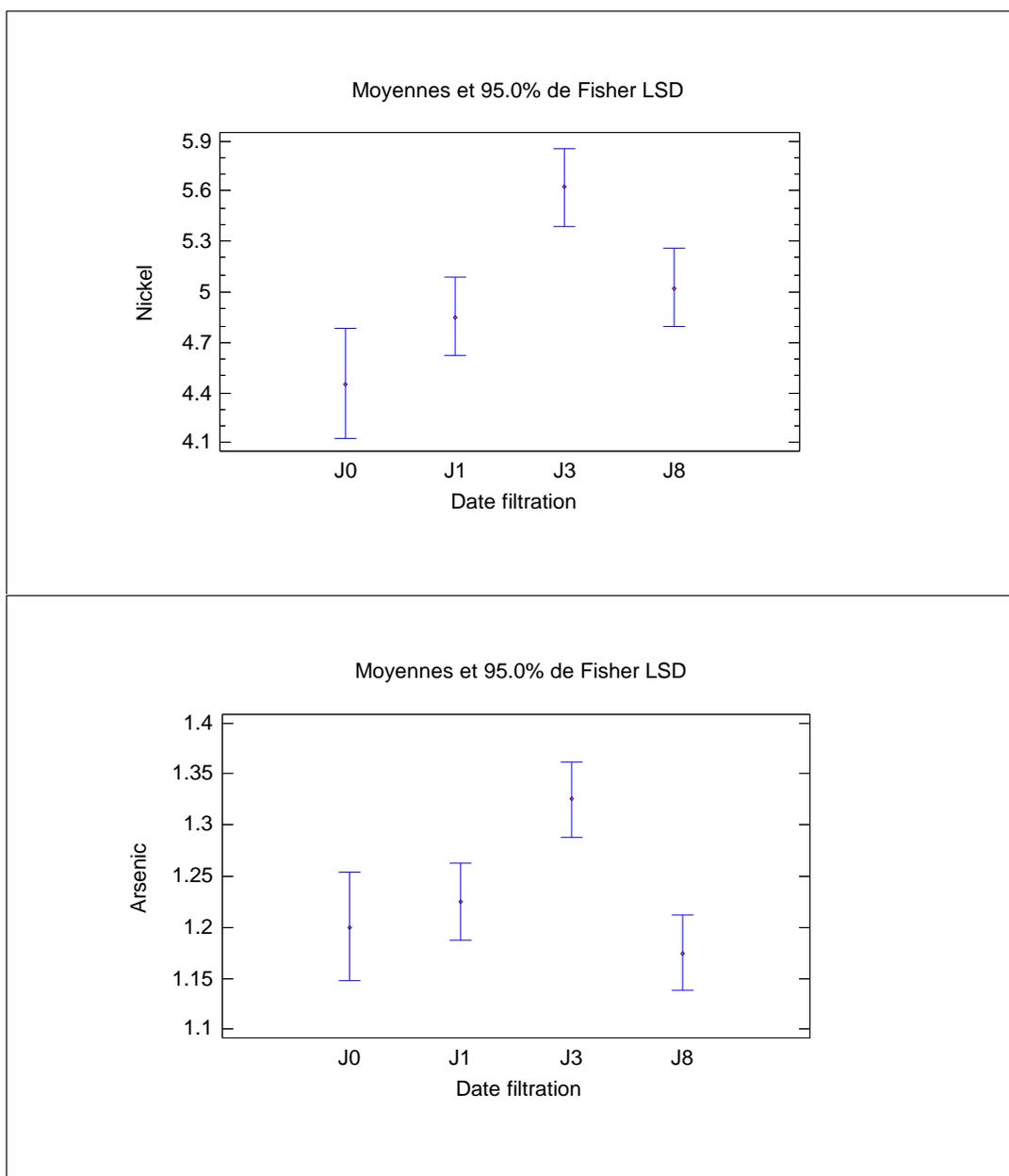


Figure 2 : Moyennes des concentrations (en µg/L) et intervalles de confiance à 95% de Fisher LSD pour le nickel et l'arsenic sur l'Escaut en fonction de la date de filtration (J0 : sur site, J1 : 24h , J3 (72h) et J8 : une semaine)

En ce qui concerne l'Escaut, un effet de la date de filtration est observé sur les concentrations en arsenic et nickel. Dans le cas du nickel, la filtration à J0 est significativement différente de celle à J3, elle-même significativement différente de celle à J8. En ce qui concerne l'arsenic, la filtration à J3 est significativement différente de celles à J0, J1 et J8. Il n'est cependant pas possible de savoir s'il s'agit d'un phénomène physique (dissolution / désorption jusqu'à J3 puis re-précipitation / adsorption entre

J3 et J8), ou bien un artéfact lors du prélèvement du à l'hétérogénéité de la nature des particules en suspension.

La variation de concentration entre J0 et J3 est de l'ordre de 8 % pour l'arsenic et 27 % pour le nickel.

D'une manière générale, il n'y a pas d'influence significative du niveau de remplissage des flacons de prélèvement des eaux brutes, entre ras bord et non ras bord, à l'exception du zinc sur l'Escaut et du Molybdène sur la Deule (Figure 3). Il est intéressant de voir que pour le zinc, la concentration mesurée dans le flacon rempli à ras bord est plus faible que dans celui rempli au $\frac{3}{4}$, alors que pour le Molybdène c'est l'inverse qui est observé.

Cependant, dans le cas du zinc, une très forte dispersion des concentrations en a été observée sur l'Escaut. Par conséquent il est difficile de conclure sur un effet réel de la filtration ou du remplissage pour cet élément.

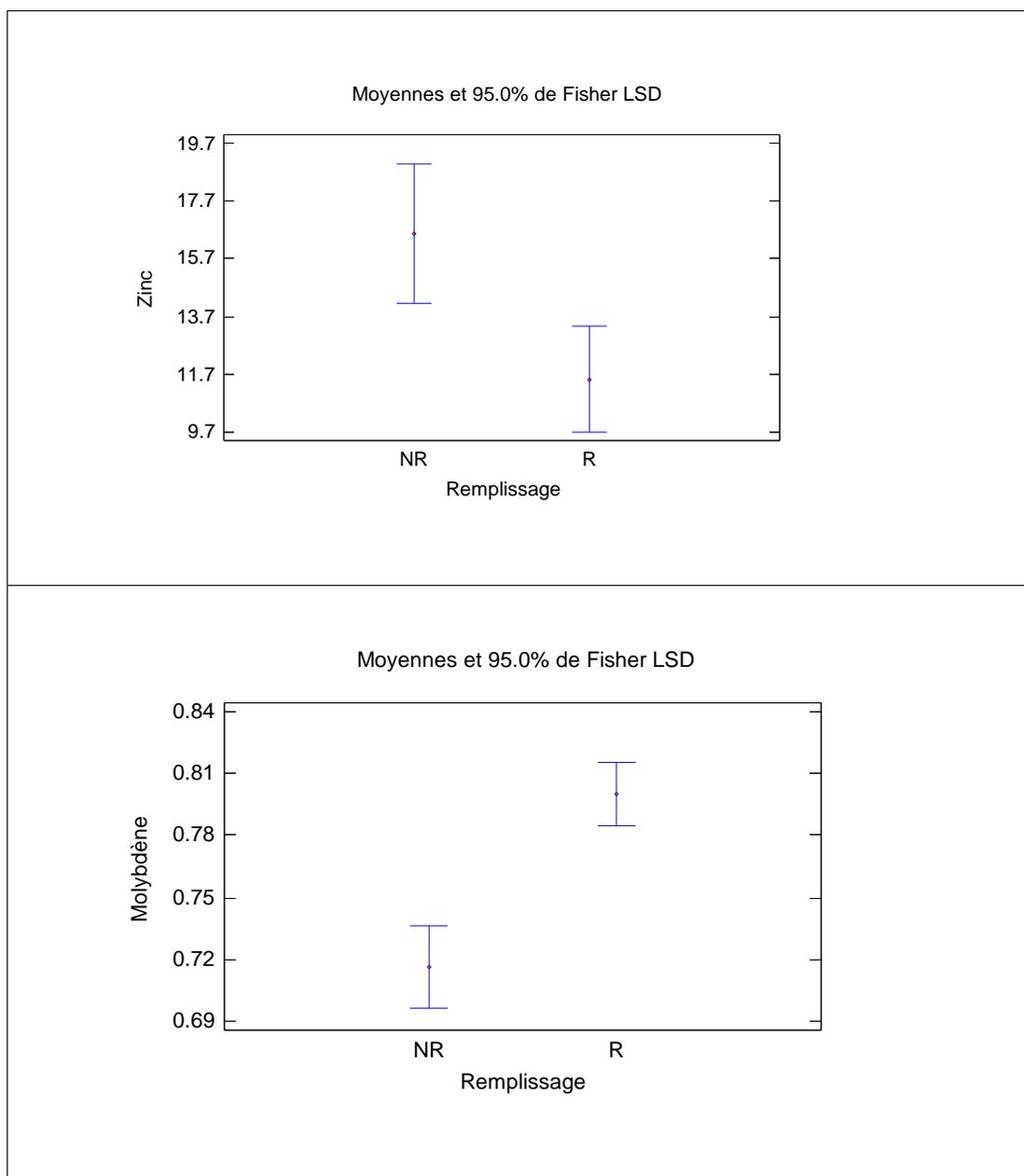


Figure 3 : Moyennes des concentrations (en µg/L) et intervalles de confiance à 95% de Fisher LSD pour le zinc sur l'Escaut et le molybdène sur la Deule en fonction du taux de remplissage des flacons (R : ras bord, NR : non ras bord)

3.4. Conclusion

D'une manière générale, peu d'effets du mode de filtration sur la mesure des métaux sur les échantillons prélevés sur la Becque à Steenwerck, la Deule à Don et l'Escaut à Condé-sur-Escaut ont été observés.

Cependant pour quelques cas isolés, le temps entre le prélèvement et la filtration a une influence significative statistiquement sur la mesure des métaux. Il s'agit du plomb et du vanadium sur la Deule, ainsi que du nickel et de l'arsenic sur l'Escaut.

Par ailleurs une tendance à la diminution des concentrations entre la filtration réalisée sur site et celle réalisée au laboratoire après une semaine a pu être observée, de l'ordre de 5 à 15 %. Cette tendance reste à confirmer car elle n'est pas toujours significative en regard de la variabilité analytique aux niveaux de concentration mesurés.

Il est par conséquent difficile de tirer de cette étude des recommandations pour les eaux de surface, à savoir si la filtration doit être réalisée sur site ou au laboratoire du fait des très faibles teneurs mesurées et au regard de la dispersion des résultats obtenus.

Néanmoins ces observations préliminaires doivent faire l'objet d'une étude complémentaire notamment en considérant par exemple un plus grand nombre de sites, en multipliant les prélèvements au moins sur un site, en augmentant la fréquence de filtration sur huit jours et en adaptant cette fréquence afin d'avoir un pas de temps plus resserré pour les 48 premières heures. Ceci permettrait de confirmer ou non statistiquement les observations faites dans cette étude.

4. Plan d'eau

4.1. Sélection des sites

Les trois sites ont été sélectionnés à partir de la base de données du Réseau de Contrôle de Surveillance (RCS) plan d'eau de l'agence de l'eau Artois Picardie. Ils ont été choisis en région Nord – Pas – de - Calais. Actuellement, cinq plans d'eau sont surveillés dans ce bassin dans le cadre du RCS. Notre choix s'est porté sur des sites contenant un voire plusieurs autres métaux en concentrations significatives, en accord avec les limites de quantification et les incertitudes de mesures de la méthode mise en œuvre et ayant des caractéristiques physico chimiques différentes (Tableau 8).

Une quinzaine d'éléments traces métalliques (arsenic, baryum, cadmium, cobalt, chrome, cuivre, molybdène, nickel, plomb, sélénium, strontium, titane, vanadium, zinc) ont été systématiquement analysés pour les trois sites. Seuls les éléments pour lesquels des résultats sont supérieurs à la limite de quantification ont été retenus pour une exploitation complète des résultats.

- **La mare à Goriaux** située sur la commune de Raismes, au nord-ouest de Valenciennes (dans le département du Nord) : C'est un étang intra-forestier situé dans le périmètre du Parc Naturel Régional Scarpe-Escaut, à la limite sud de la forêt domaniale de Raismes, Saint-Amand et Wallers. A l'origine, le site était une zone humide par affleurements de la nappe. L'exploitation du charbon a provoqué des affaissements miniers, donnant 3 étangs qui fusionnèrent vers les années 1930 pour former la Mare à Goriaux.
- **L'étang du Romelaëre** à Nieurlet (59) : Ce plan d'eau se situe dans le marais Audomarois, qui a l'origine était une vaste zone où aucune terre n'était véritablement émergée. A partir du Moyen Age, des opérations de drainage, de rehaussement et de régulation des cours d'eau ont progressivement façonné l'espace en marais cultivés ou pâtures et étangs résultant de l'exploitation de la tourbe.
- **L'étang du Vignoble à Valenciennes** (59) : Il se situe au sud-ouest de l'agglomération de Valenciennes. Il se trouve à l'emplacement d'une ancienne ballastière. De forme triangulaire, il est limité au sud par l'autoroute A2, à l'est par l'Escaut canalisé et à l'ouest par des terrains en prairie ou cultivés.

Les caractéristiques des trois sites sont regroupées dans le Tableau 8 et sous forme de graphes en Annexe 3.

Paramètres	Mare à Goriaux	Etang du Romelaëre	Etang du Vignoble
Code sandre station	E2365014	E4035013	E1745013
pH (u pH)	8.33	8.62	9.6
Conductivité à 25°C (µS/cm)	1260	755	444
Calcium (mg/l)	69	82	61
Magnésium (mg/l)	24	15.1	7.1
Sodium (mg/l)	175	57	33
Potassium (mg/l)	8.5	14.7	2.7
Chlorure (mg/l)	44	86	58
Sulfate (mg/l)	355	45	80
Nitrate (mg/l)	0.7	0.7	0.7

Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques des 3 sites

Les échantillons ont été prélevés le 12 octobre 2010 à l'aide d'une bouteille horizontale, en acrylique transparent, préalablement conditionnée et rincée plusieurs fois avec l'eau du lieu de prélèvement. Les bouteilles horizontales d'échantillonnage permettent de prélever un échantillon dans la colonne d'eau. La fermeture des clapets situés de chaque côté de la bouteille, est obtenue en laissant descendre un messageur le long de la ligne qui porte la bouteille.

4.2. Résultats analytiques

4.2.1. Blancs

Deux types de blancs ont été effectués sur chaque site :

1. Un blanc de terrain englobant tout le processus d'échantillonnage et de filtration

Les blancs ont été effectués sur le site en filtrant l'eau ultra pure MilliQ préparée au laboratoire. Le matériel d'échantillonnage, les flacons, la seringue et le filtre ont été rincés sur site avec cette eau dans les mêmes conditions que les échantillons. Les flacons ont ensuite été remplis avec l'eau ultra pure en utilisant seringue et filtre. Ils ont été acidifiés sur site par de l'acide nitrique de type suprapur disponible dans un compte-gouttes.

2. Un blanc d'eau ultra pure milliQ transporté sur le terrain

La procédure consistait à prélever l'eau ultra pure de type MilliQ dans les flacons destinés à l'analyse avant toute manipulation sur le terrain. C'est à dire qu'aucune filtration, ni acidification n'a été réalisée sur le site pour ces blancs. Dès réception au laboratoire, les blancs ont suivi tout le processus analytique des flacons d'eau brute (§ 2.5), c'est-à-dire, ils ont été filtrés et acidifiés au laboratoire en respectant les délais fixés par le protocole (1 jour, 3 jours, 7 jours après le prélèvement).

Les résultats de ces blancs sont présentés dans le Tableau 9.

Paramètres	Blancs de terrain (filtration et acidification réalisées sur le terrain)		Blancs (Eau ultra pure MilliQ transportée sur site)		
	Blanc 1 (µg/l)	Blanc 2 (µg/l)	Blanc 3 (µg/l) 1 jour	Blanc 4 (µg/l) 3 jours	Blanc 5 (µg/l) 7 jours
Arsenic (As)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Baryum (Ba)	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
Molybdène (Mo)	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8
Nickel (Ni)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Sélénium (Se)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Titane (Ti)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Vanadium (V)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

Tableau 9 : Analyse des blancs

Les blancs réalisés ne montrent aucune contamination apportée par le matériel, les pratiques et le transport.

4.2.2. Procédure analytique

Toutes les analyses effectuées pour cette étude ont été réalisées dans les laboratoires de l'INERIS. La technique utilisée était la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP/MS) de marque Perkin Elmer 6100, selon le mode opératoire référencé MO-0918 qui s'appuie sur la norme NF EN ISO 17294-2. Les éléments As, Se et V ont été analysés en utilisant la cellule de collision. Un étalon interne, le terbium, a été utilisé.

Pour minimiser les effets liés à l'analyse et limiter la dérive de l'appareil dans le traitement des résultats, tous les échantillons d'un même site ont été analysés le même jour dans une même série, en duplicat dans un ordre aléatoire.

Des matériaux de référence ont été ajoutés tous les 10 échantillons, ainsi qu'un étalon de contrôle pour vérifier la dérive de l'appareil. Il s'agit des matériaux de référence TMDA-54.4 (eau de lac EAU17) et SRM 1643^e (EAU25). Pour l'échantillon de contrôle, il s'agit d'un étalon à 10 µg/L. Les valeurs retrouvées pour ces matériaux certifiés après analyse sont situées dans un intervalle de recouvrement allant de 80 à 120%.

Les incertitudes de mesures ont été calculées en évaluant la reproductibilité du processus analytique en utilisant un étalon hors-gamme- de concentration 10 µg/L, selon la norme XP T 90-220. La méthodologie employée permet de réaliser ces contrôles qualité de façon fiable et reproductible pour les éléments et les concentrations ciblées. Il s'agit là de contrôles qualité indispensables à réaliser en routine pour assurer la fiabilité de résultats sur les éléments traces à bas niveau.

Les limites de quantification et les incertitudes à 10µg/L des paramètres analysés figurent dans le Tableau 10.

Paramètres	Limites de quantification (µg/l)	Incertitudes (%) (k=2)
Arsenic (As)	0.5	15
Baryum (Ba)	0.4	15
Cadmium (Cd)	0.4	15
Cobalt (Co)	0.8	15
Chrome (Cr)	0.5	10
Cuivre (Cu)	0.8	10
Molybdène (Mo)	0.5	20
Nickel (Ni)	0.5	15
Plomb (Pb)	0.8	10
Sélénium (Se)	0.5	15
Strontium (Sr)	0.8	10
Titane (Ti)	0.5	25
Vanadium (V)	0.5	15

Tableau 10 : Limites de quantification et incertitudes des paramètres analysés-

Les limites de quantification ont été calculées selon la norme NF T 90-210, par la méthode de vérification d'une limite de quantification choisie.

4.2.3. Synthèse des résultats

Les résultats sont présentés par élément et par site sous forme de graphique montrant la concentration de l'élément en fonction du nombre de jours entre l'échantillonnage et la filtration (Annexe 4).

Pour chaque flacon échantillonné, deux analyses dans des conditions de répétabilité ont été réalisées. La moyenne « analyse » de ces deux répétitions a été calculée. Chaque échantillon a été prélevé en double. La moyenne de ces doubles « échantillonnage » a également été calculée à partir des moyennes « analyse ». C'est le résultat de cette moyenne qui est présentée sur les graphiques.

L'écart type associé à chaque point représente la dispersion des valeurs autour de la moyenne. Sur le même graphique (annexe 4) sont représentés les résultats des échantillonnages « Ras bord (RB) » et « Non Ras Bord (NRB) ».

Paramètres	Unité	Mare à Goriaux			Étang du Romelaëre			Étang du Vignoble		
		Moyenne (J0)	Ecart type	RSD %	Moyenne (J0)	Ecart type	RSD%	Moyenne (J0)	Ecart type	RSD%
As	µg/l	2.31	0.19	8.0%	3.49	0.23	6.5%	2.13	0.10	4.8%
Ba	µg/l	12.20	0.51	4.2%	22.35	0.45	2.0%	29.24	0.81	2.8%
Mo	µg/l	2.05	0.08	4.0%	2.02	0.09	4.6%	2.41	0.13	5.5%
Ni	µg/l	1.48	0.09	6.3%	4.12	0.23	5.6%	1.61	0.10	6.0%
Ti	µg/l	1.75	0.42	24.0%	1.50	0.07	4.6%	1.44	0.11	7.5%
V	µg/l				1.79	0.10	5.3%	3.95	0.46	11.6%
Se	µg/l				0.95	0.10	10.1%			4.8%

Tableau 11 : Concentrations moyennes, écart types et relatif standard déviation (RSD) pour 5 à 7 métaux analysés dans les échantillons filtrés sur sites (J0) pour la Mare à Goriaux et les étangs du Romelaëre et du Vignoble.

4.3. Comparaison entre la filtration sur site et la filtration en laboratoire

Les résultats montrent tout d'abord que les concentrations des éléments sont relativement faibles et proches des limites de quantification (concentration observée environ 3 à 5 fois la limite de quantification pour les éléments : arsenic, molybdène, nickel, sélénium, titane et vanadium).

Il ressort des graphiques que pour la plupart des éléments et pour les trois sites considérés, les concentrations restent stables dans le temps pour des filtrations effectuées au bout de 7 jours. Le type de remplissage « Ras bord (RB) » et « Non Ras Bord (NRB) » influe peu sur les concentrations retrouvées.

Les variations de concentration observées ne sont pas significatives pour les éléments Mo, Ni, Se et V.

Pour l'arsenic, il faut avoir en mémoire que cet élément est présent dans l'eau sous deux formes : arséniate (As V) et arsénite (As III). La précipitation ou l'adsorption sur des oxy-hydroxydes de fer de l'arsenic est principalement contrôlée par le pH avec une gamme de pH optimale de 6 à 8. Or sur les trois sites sélectionnés, le pH est supérieur à 8, les phénomènes de précipitation ou d'adsorption de l'arsenic devraient être limités. Aucune variation significative n'est observée pour l'arsenic, y compris pour les filtrations réalisées 7 jours après l'échantillonnage.

Dans le cas du baryum, une augmentation d'environ 10% pour les filtrations à 3 jours et de 15% pour les filtrations 7 jours après échantillonnage est observée sur le site de l'étang du Romelaëre. Cette tendance n'est pas mise en évidence sur les autres sites. Une interprétation peut être avancée : le baryum est peut être présent dans l'environnement géologique, sous forme de sulfate ou carbonate de baryum. Ces sels peuvent se solubiliser après le prélèvement provoquant une augmentation du Baryum dans la fraction dissoute dans le cas d'une filtration après 3 jours et 7 jours

4.4. Conclusion

Les essais ont permis de tester sur un nombre restreint de cas, l'impact du délai entre l'échantillonnage et la filtration (jusqu'à 7 jours) sur les résultats d'analyse de métaux dissous en plan d'eau.

Sur les 3 cas présentés, l'analyse des métaux a porté sur : arsenic, baryum, cadmium, cobalt, chrome, cuivre, molybdène, nickel, plomb, sélénium, strontium, titane, vanadium, zinc. Les concentrations en métaux (As, Ba, Mo, Ni, Se, Ti et V) sont restées globalement constantes.

Les essais ont porté sur des niveaux de concentrations en métaux proches des limites de quantification. De ce fait, les incertitudes analytiques à ces teneurs sont plus élevées et limitent la mise en évidence de l'évolution des concentrations en fonction de la date de filtration.

Les essais ne permettent pas de statuer sur la nécessité de filtrer sur le terrain.

Ces observations préliminaires doivent faire l'objet d'une étude complémentaire notamment en considérant par exemple un plus grand nombre de sites avec des pH variables, en multipliant les prélèvements au moins sur un site, en augmentant la fréquence de filtration sur huit jours et en adaptant cette fréquence afin d'avoir un pas de temps plus resserré pour les 48 premières heures. Ceci permettrait de confirmer ou non statistiquement les observations faites dans cette étude.

5. Eau souterraine

5.1. Sélection des sites

Les trois sites sélectionnés pour cette étude ont été choisis en région Orléanaise en ciblant pour deux d'entre eux des sites contenant des concentrations non négligeables en fer, ainsi que 1 ou plusieurs autres métaux en quantité significative. Un site a été choisi avec une concentration faible en fer et avec des concentrations significatives en d'autres métaux. Le choix de privilégier des sites présentant des teneurs en fer significatives a été fait car la présence de cet élément est susceptible d'entraîner après échantillonnage des phénomènes rapides d'évolution des échantillons. Les sites ont été choisis parmi des sites suivis ou anciennement suivis (moins de 5 ans) par l'Agence de l'Eau Loire Bretagne. Ils ont été sélectionnés à partir d'une exploitation de données de la base ADES (www.ades.eaufrance.fr).

Le Tableau 12 donne quelques caractéristiques des sites (données issues de la base ADES).

	Vitry aux Loges	Chevilly	Mézière les Cléry
Type d'ouvrage	Piézomètre	AEP	AEP
Codes BSS	03646X0086/F1	03631X0002/FAEP	03981X0140/F2AEP
pH (u pH)	7.5	7.5	7.5
Conductivité 25°C (μ S/cm)	500	580	500
Ca (mg/l)	85	100	95
Mg(mg/l)	7	5	6
Na(mg/l)	10	7	7
K(mg/l)	3	2	1
Cl(mg/l)	25	25	10
SO4(mg/l)	3	10	30
NO3(mg/l)	1	40	1

Tableau 12 : Paramètres physico-chimiques et éléments majeurs des trois sites sélectionnés pour les eaux souterraines (données issues de la base ADES)

5.2. Résultats analytiques

Les échantillonnages sur les 3 sites ont eu lieu le 29 juillet 2010.

5.2.1. Paramètres physico-chimiques

Après application des règles normatives de purge des ouvrages (renouvellement de l'eau de l'ouvrage et attente de la stabilisation des paramètres physico chimiques), les échantillons ont été prélevés.

Les caractéristiques physico-chimiques relevées juste avant échantillonnage sont données dans le Tableau 13.

Il est à noter que les sites de Vitry aux Loges et Mézières les Cléry ont un caractère réducteur (très faible concentration en oxygène dissous et potentiel d'oxydoréduction négatif).

	Vitry aux Loges	Chevilly	Mézière les Cléry
pH (U pH)	7.27	7.20	7.25
Cond 25°C (µS/cm)	507	578	493
Température (°C)	13.1	14.2	14.8
O2 dissous (mg/L)	0.29	5.2	0.52
EH (Pt Ag/AgCl, mV)	-167	140	-103

Tableau 13 : Paramètres physico-chimiques mesurés sur site le 29/07/10 à Vitry aux Loges, Chevilly et Mézière les Cléry

5.2.2. Métaux

5.2.2.1. Blancs

Un blanc « terrain » a été effectué sur chaque site d'échantillonnage. L'objectif de ces blancs « terrain » est, notamment en raison des très faibles concentrations à mesurer, de vérifier l'absence de contamination du matériel d'échantillonnage.

Ces blancs ont été effectués en utilisant de l'eau ultra pure de type MilliQ préparée au laboratoire. Un prélèvement de cette eau sans aucun traitement a été systématiquement effectué avant toute manipulation sur le terrain dans un récipient préalablement rincé au laboratoire (tube Falcon). Les flacons, seringues et filtres ont été rincés sur le terrain avec cette eau dans les mêmes conditions que les échantillons. Les flacons ont ensuite été remplis avec l'eau ultrapure en utilisant seringue et filtre. Ils ont été acidifiés sur site par de l'acide nitrique de type OPTIMA (Fisher Scientific) disponible dans un compte goutte. Les résultats de ces blancs « terrain » sont présentés dans le Tableau 14.

	Blanc 1	Blanc 2	Blanc 3
V	<0.05	<0.05	<0.05
Cr	<0.05	<0.05	<0.05
Fe	<0.5	<0.5	<0.5
Ni	<0.2	0.32	<0.2
Cu	<0.05	<0.05	<0.05
Zn	<0.2	<0.2	<0.2
As	<0.05	<0.05	<0.05
Mo	<0.02	<0.02	<0.02
Cd	<0.01	<0.01	<0.01
Sb	<0.01	<0.01	<0.01
Ba	<0.05	<0.05	<0.05
Pb	<0.02	<0.02	<0.02
U	<0.01	<0.01	<0.01

Tableau 14 : Concentrations en métaux mesurés dans les blancs terrains eaux souterraines (en µg/L)

Les blancs « terrain » réalisés ne montrent aucune contamination apportée par le matériel ou les pratiques excepté sur le blanc 2 pour Ni. Il s'agit certainement d'une contamination ponctuelle. Compte tenu des doubles systématiques réalisés pour tous les échantillons, cette contamination ponctuelle n'a pas perturbé les résultats et les interprétations pour cet élément.

5.2.2.2. Procédure analytique

Les analyses ont été réalisées dans les laboratoires du BRGM (service Métrologie, Monitoring, Analyse). La méthode d'analyse utilisée est la technique ICP-MS suivant la norme NF EN ISO 17294-2 (appareil Série X II de THERMO ELECTRON). Les éléments V, Co, Ni, Cr, As, Cu, Zn, Se, Fe ont

été analysés avec une cellule de collision. Trois standards internes ont été utilisés. Les limites de quantification sont présentées dans le tableau des résultats des « blancs terrain » (Tableau 14). Tous les 15 échantillons, un échantillon de contrôle a été analysé afin de vérifier la dérive de l'appareil.

Pour chaque échantillon deux analyses dans des conditions de répétabilité ont été réalisées. La stratégie analytique adoptée a été la suivante : afin de minimiser les effets liés à l'analyse et de limiter les effets de dérive des appareils dans le traitement des résultats, tous les échantillons d'un même site (à l'exception du blanc) y compris les doubles (échantillonnage et analyse) ont été analysés dans une même série et dans un ordre aléatoire.

Une vingtaine d'éléments traces métalliques ont été dosés pour les trois sites. Seuls les éléments pour lesquels les résultats sont supérieurs à la limite de quantification ont été retenus pour une exploitation complète des résultats.

5.2.2.3. Synthèse des résultats

Les résultats sont présentés dans le Tableau 15, ainsi qu'en Annexe 5 par élément et par site sous forme de graphique montrant la concentration de l'élément en fonction du nombre de jours entre échantillonnage et filtration.

Pour chaque flacon échantillonné, deux analyses dans des conditions de répétabilité ont été réalisées. La moyenne de ces deux répétitions a été calculée. Chaque échantillon a été prélevé en double. La moyenne de ces doubles « échantillonnage » a également été calculée. C'est le résultat de cette moyenne qui est présentée sur les graphiques. L'intervalle de confiance associé à chaque point représente l'étendue entre les doubles « échantillonnage » eux-mêmes issus de la moyenne des doubles « analyse ». Sur le même graphique sont représentés les résultats des échantillonnages « Ras bord (RB) » et « Non Ras Bord (NRB) ».

Paramètre	Unité	Vitry aux Loges		Chevilly		Mézière les Cléry	
		Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
Cr	µg/l	0.16	0.03	0.07	0.0003		
Mn	µg/l	176	1.5	0.13	0.003	116	0.2
Fe	µg/l	276	23	0.92	0.01	145	2.5
As	µg/l	5.3	0.04	0.66	0.02	4.8	0.2
Mo	µg/l	0.11	0.02	1.88	0.01	5.3	0.06
Ba	µg/l	448	2.7	132	0.4	158	0.9
U	µg/l	0.17	0.001	7.92	0.08	0.2	0.003
V	µg/l			0.49	0.0005		
Ni	µg/l			0.19	0.002	0.11	0.02
Cu	µg/l			3.98	0.4	0.10	0.0002
Zn	µg/l			91.3	1.6	1.75	0.2
Se	µg/l			17.7	0.7		
Pb	µg/l			2.23	0.007	0.087	0.006
Cd	µg/l			0.26	0.01		
Sb	µg/l			0.07	0.0004		

Tableau 15 : Concentrations moyennes et écart types pour plusieurs métaux analysés dans les échantillons filtrés sur sites pour les sites de Vitry aux Loges, Chevilly et Mézières les Cléry

Les limites de quantification présentées dans le tableau 14 sont des limites de quantification classique du laboratoire dans le cas d'une analyse unique sur un échantillon. Compte tenu des plans

d'expérience réalisés, chaque résultat présenté dans ce rapport est issu d'analyses multiples (répétitions d'analyses sur des échantillons en double et répétitions d'analyse pour un même échantillon). Ces multiples analyses nous ont conduit à rapporter exceptionnellement des résultats inférieurs aux limites de quantification « de routine ». Ces résultats sont cependant à interpréter avec précaution. Dans tous les cas, ils sont accompagnés de l'intervalle de confiance estimé à partir des multiples essais réalisés. Ils permettent d'identifier des tendances fiables d'évolution ou de stabilité des concentrations.

5.3. Comparaison entre la filtration sur site et la filtration en laboratoire

Les résultats montrent tout d'abord que pour la plupart des éléments et pour les trois sites considérés les concentrations restent stables dans le temps même pour des filtrations effectuées au bout de 7 jours.

Dans quelques cas cependant des variations significatives sont observées.

Le fer est l'élément pour lequel les variations de concentrations sont les plus spectaculaires. Sur les sites de Vitry aux Loges et Mézières les Cléry, lorsque la filtration est faite 24h après échantillonnage, la diminution de concentration en fer est de :

- § 30% environ dans les flacons remplis à ras bord
- § 70-80% pour des échantillons non remplis à ras bord

A partir de 72h d'attente après échantillonnage, la diminution de concentration est quasiment de 100%.

Sur le site de Chevilly, la diminution de concentration est significative mais beaucoup plus faible. En 24h, la diminution est de 10% environ et elle est de 20% environ en 7j.

Ces observations sont confortées par les caractéristiques de ces sites. Les sites de Vitry aux Loges et Mézières les Cléry présentent des concentrations en fer importantes ainsi qu'une concentration en oxygène très faible et un potentiel d'oxydo-réduction bas. Les eaux sont donc réductrices et le fer, présent sous forme de fer(II) dissous, tend à précipiter au contact de l'atmosphère (oxydation par l'oxygène). Le phénomène semble amplifié dans les flacons non remplis à ras bord au sein desquels l'oxygénation se poursuit de façon accélérée.

A un degré moindre mais de façon significative cependant, les éléments As, Cr et Pb présentent également des diminutions de concentration.

Les concentrations en chrome (Vitry les Loges) et en plomb (Mézières les Cléry) diminuent de 80 à 100% au bout d'une journée. Ces résultats semblent significatifs au vue des intervalles de confiance calculés à partir des doubles. Cependant les concentrations pour ces 2 éléments sont très faibles (proches ou inférieures à la limite de quantification pour les concentrations les plus faibles c'est-à-dire pour les concentrations des échantillons non filtrés sur site, environ 3 à 4 fois la LQ pour ces derniers échantillons). Les résultats sont donc à interpréter avec précaution. Il reste qu'ils montrent un comportement tout à fait cohérent avec la chute simultanée des concentrations en fer pour ces 2 sites.

Les concentrations en arsenic sont plus importantes et facilement analysables avec la technique ICP-MS. Pour les sites de Vitry aux Loges et Mézières les Cléry, une diminution de concentration en arsenic est observée de :

- § 15-20% en 24h (filtration 24h après échantillonnage)
- § 20-25% en 72h
- § 20-25% également en 7j

Pour le site de Chevilly, les concentrations en arsenic sont constantes. Pour cet élément et pour les sites de Vitry et Mézière, la diminution de concentration est moins spectaculaire que pour Fe, Cr et Pb mais elle est significative dès que le délai d'attente avant filtration est de 24h au moins. Pour Fe, Cr et Pb, les diminutions atteignent rapidement des valeurs de 70, 80 voire 100%).

Ces observations concernant l'arsenic sont également tout à fait cohérentes avec le comportement de cet élément. En effet, il est largement reconnu que l'arsenic présente une tendance forte à se lier aux formes précipités du fer et notamment aux oxydes et hydroxydes de fer. L'arsenic peut ainsi être adsorbé à la surface des hydroxydes de fer ou bien également être coprecipité.

Il est à noter pour le site de Chevilly, aucune diminution de concentration n'est observée pour aucun des éléments analysés. Comme déjà précisé, ce site présente un état chimique oxydé et des concentrations faibles en fer.

5.4. Conclusion

Les essais présentés ont permis de tester sur un nombre restreint de cas, l'impact du délai entre échantillonnage et filtration sur les résultats d'analyse de métaux dissous en eau souterraine. Compte tenu de ce nombre restreint de cas, les résultats sont difficilement généralisables notamment pour l'identification des comportements propres à chaque élément. Les résultats sont essentiellement démonstratifs d'artefacts potentiels dans les résultats en lien avec le délai de filtration des échantillons.

Sur les 3 cas présentés, les concentrations de la plupart des métaux étudiés sont restées globalement constantes. Sur deux sites présentant des caractéristiques de faibles concentration en oxygène, de faible potentiel d'oxydoréduction et de teneurs significatives en fer, des variations importantes de concentrations (15 à 80%) sont observés pour Fe, As, Cr et Pb dès 24h de délai entre échantillonnage et filtration. Ces évolutions sont parfois limitées quand les flacons ont été remplis à ras bord dès le prélèvement.

Ces résultats montrent que pour obtenir des résultats fiables pour le fer dissous, une filtration sur le terrain suivi d'une acidification paraît indispensable. Pour d'autres éléments comme As (et à confirmer pour Cr et Pb compte tenu des concentrations particulièrement faibles mesurées), cette pratique semble également préférable pour limiter les évolutions de concentration. Pour les autres éléments, les essais réalisés n'ont pas permis de mettre en évidence d'impact d'une filtration au laboratoire.

Lorsque l'objectif du programme de surveillance d'eaux souterraines est la quantification des métaux dissous, la pratique de filtration des échantillons sur site dans des conditions de maîtrise technique (absence de contamination) garantit des résultats fiables quelque soit l'élément considéré et le type de site étudié. En cas d'impossibilité de réaliser cette opération sur le terrain, il est indispensable qu'elle soit réalisée au laboratoire dans les 24h suivant l'échantillonnage. Ceci ne permettra cependant pas de garantir dans certains cas des résultats fiables sur l'élément fer et à un moindre niveau sur quelques autres éléments (As notamment).

Dans tous les cas, compte tenu des concentrations parfois faibles mesurées, il est indispensable que des contrôles qualité adaptés soient mis en place notamment par les équipes en charge de l'échantillonnage. On peut citer notamment la réalisation de « blancs terrain » ou « blancs de filtration ».

Toutes ces conclusions ne sont bien sûr valables que dans le cas où l'objectif du programme de surveillance est l'analyse des métaux dissous. Cet objectif est fixé dans la réglementation en ce qui concerne les eaux de surface mais il semble que le cas des eaux souterraines soit moins clair. Une note a été rédigée par le BRGM sur ce sujet. Elle devrait être discutée rapidement notamment

dans le groupe national « eau souterraine ». En fonction des décisions prises et après discussion avec les agences de l'eau, ce rapport pourra servir à préciser les exigences concernant l'échantillonnage des métaux dans les guides techniques AQUAREF et dans les cahiers des charges des agences.

6. Conclusion générale

Les essais présentés dans cette étude ont permis de tester sur un nombre restreint de cas, l'impact du délai entre échantillonnage et filtration sur les résultats d'analyse de métaux dissous en cours d'eau, plan d'eau et eau souterraine. Le délai entre prélèvement et analyse qui a été considéré dans le cadre de cette étude était de 24h, 72h et une semaine. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Type d'eau	Métaux étudiés	Impact du délai entre prélèvement et filtration	Métaux identifiés comme potentiellement impacté par le délai entre le prélèvement et la filtration	Délai critique à partir duquel un impact a été détecté	Facteur influent identifié
Cours d'eau	As, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Zn	Faible (variation de 5 à 15 %)	Pb et V (Deule) Ni et As (Escaut)	24h (V) 48h (Pb, Ni, As)	
Plan d'eau	As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se, Sr, Ti, V	Faible (variation de 5 à 15 %)	Ba	48h	
Eaux souterraines	As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, U, V	Faible à important (variation de 15 à 80 %)	Fe, As, Cr, Pb	24h	Etat d'oxydo-réduction des eaux Taux de remplissage des flacons

D'une manière générale, peu d'effet du délai entre le prélèvement et la filtration sur la mesure des métaux a été observé pour les eaux de surfaces continentales étudiées –plan d'eau et cours d'eau, alors que pour les eaux souterraines, des comportements très différents, en lien avec l'état d'oxydo-réduction des eaux, ont été mises en évidences.

Dans le cas des eaux de surfaces continentales, le temps entre le prélèvement et la filtration a cependant une influence significative sur la mesure des métaux pour quelques cas isolés. Il s'agit du plomb et du vanadium sur la Deule, du nickel et de l'arsenic sur l'Escaut ainsi que du baryum sur l'étang de la Romelaëre. Par ailleurs les diminutions de concentration entre la filtration réalisée sur site et celle réalisée au laboratoire après une semaine sont de l'ordre de 5 à 15 %, ce qui n'est pas toujours significatif en regard de la variabilité analytique aux niveaux de concentration mesurés.

En ce qui concerne les eaux souterraines, sur les 3 cas présentés, les concentrations de la plupart des métaux étudiés sont restées globalement constantes. Sur deux sites présentant des caractéristiques de faibles concentration en oxygène, des potentiels d'oxydoréduction négatifs et de teneurs significatives en fer, des variations importantes de concentrations (15 à 80%) sont observés pour Fe, As, Cr et Pb dès 24h de délai entre échantillonnage et filtration. Ces évolutions sont parfois limitées quand les flacons ont été remplis à ras bord dès le prélèvement. Ces résultats montrent que pour obtenir des résultats fiables pour le fer dissous, une filtration sur le terrain suivi d'une acidification paraît indispensable. Pour d'autres éléments comme As (et à confirmer Cr et Pb), cette pratique semble également préférable pour limiter les évolutions de concentration. Pour les autres éléments, les essais réalisés n'ont pas permis de mettre en évidence d'impact d'une filtration au laboratoire.

Il est par conséquent difficile de tirer de cette étude des recommandations en particulier pour les eaux de surface continentales, à savoir si la filtration doit être réalisée sur site ou au laboratoire dans les

24h. Pour les eaux souterraines, il apparaît nécessaire de filtrer les échantillons immédiatement après leur prélèvement si l'objectif est d'évaluer la fraction dissoute des métaux présents, surtout dans le cas d'eaux souterraines dont le potentiel d'oxydo-réduction est faible voire négatif pour lesquelles une précipitation du fer et une coprécipitation de métaux comme l'arsenic peut avoir lieu, comme cela a été mis en évidence dans cette étude.

Dans tous les cas, compte tenu des concentrations parfois faibles mesurées, il est indispensable que des contrôles qualité adaptés soient mis en place notamment par les équipes en charge de l'échantillonnage, comme par exemple la réalisation de « blancs terrain » ou « blancs de filtration ».

Des études complémentaires devraient être réalisées pour confirmer les résultats observés pour les eaux de surface sur le plomb, le vanadium, le nickel, le baryum et l'arsenic par exemple, ou encore s'intéresser aux métaux qui n'ont pu être étudiés du fait des très faibles teneurs rencontrés (cas du cadmium et du mercure par exemple) , notamment en considérant :

- un plus grand nombre de sites ayant des caractéristiques différentes que ce soit en composition chimique générale et en distribution de métaux, ceci afin d'être plus représentatif des différentes masses d'eau sur le territoire et de déterminer les éventuels facteurs influents (comme par exemple le taux de matière en suspension, les teneurs en calcium et carbone organique dissous etc. sur la filtration et le délai entre prélèvement et filtration
- en multipliant les prélèvements au moins sur un site afin d'estimer la variabilité des données de manière plus précise
- en augmentant la fréquence de filtration sur huit jours et en adaptant celle-ci afin d'avoir un pas de temps plus resserré pour les 48 premières heures , ce qui permettrait d'identifier les variations significatives rapides et plus lentes (de quelques heures et jusqu'à 48 h)?

7. Références bibliographiques

Busch D., Furtmann K., Schneiderwind A., Zyuzina I, Reupert R., Sielex K. (2006) Effects of sampling and sample preparation on results during determination of selected priority substances according to the Water Framework Directive. UFOPLAN 204 22 213

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, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE.

XP T90-210 (1999) – Qualité de l'eau – Protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence

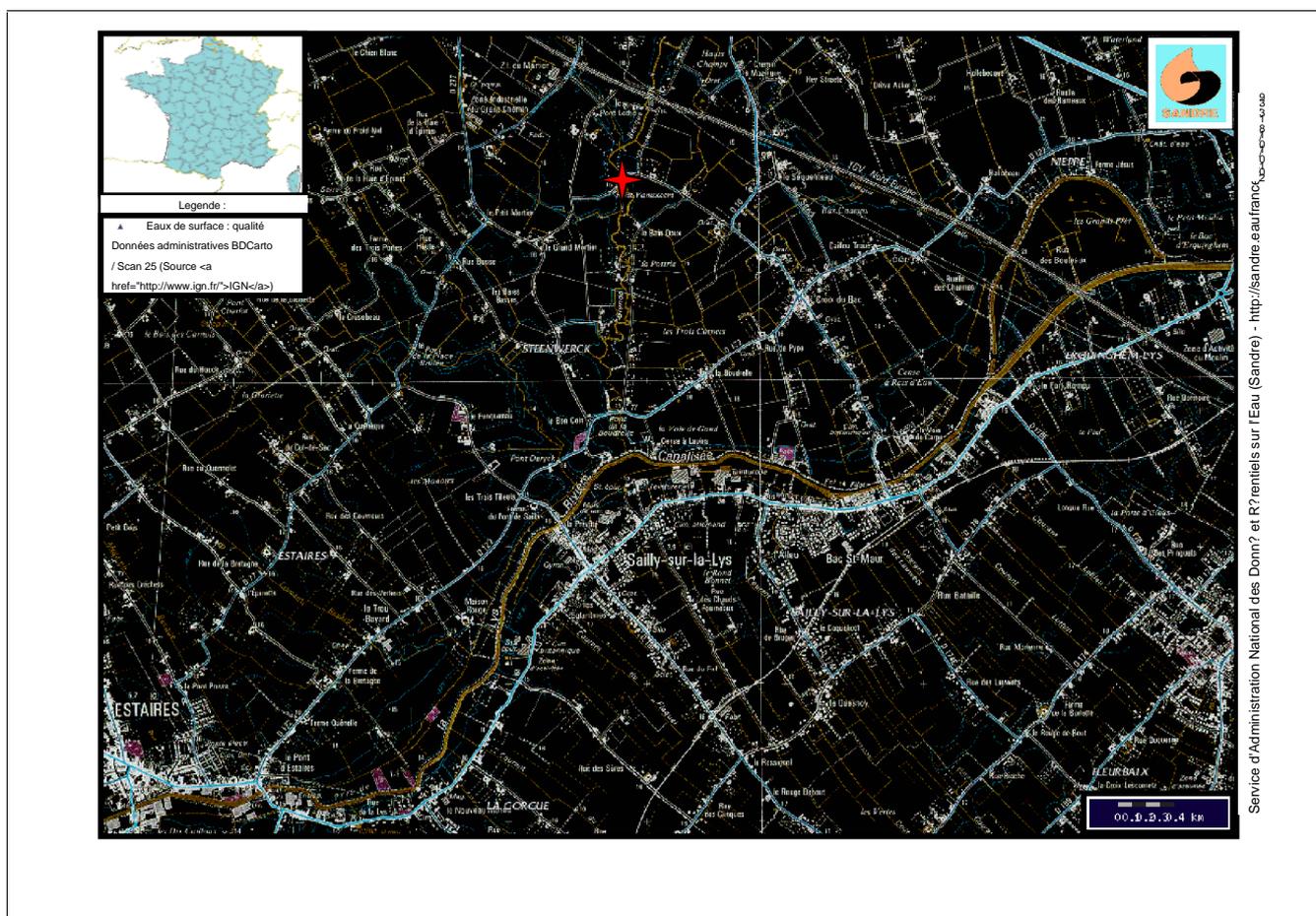
NF T90-210 (2009) – Qualité de l'eau – Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire

XP T90-220 (2003) – Qualité de l'eau – Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes d'analyse physico-chimiques

NF EN ISO 17294-2 : Qualité de l'eau – Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) – Partie 2 : dosage de 62 éléments

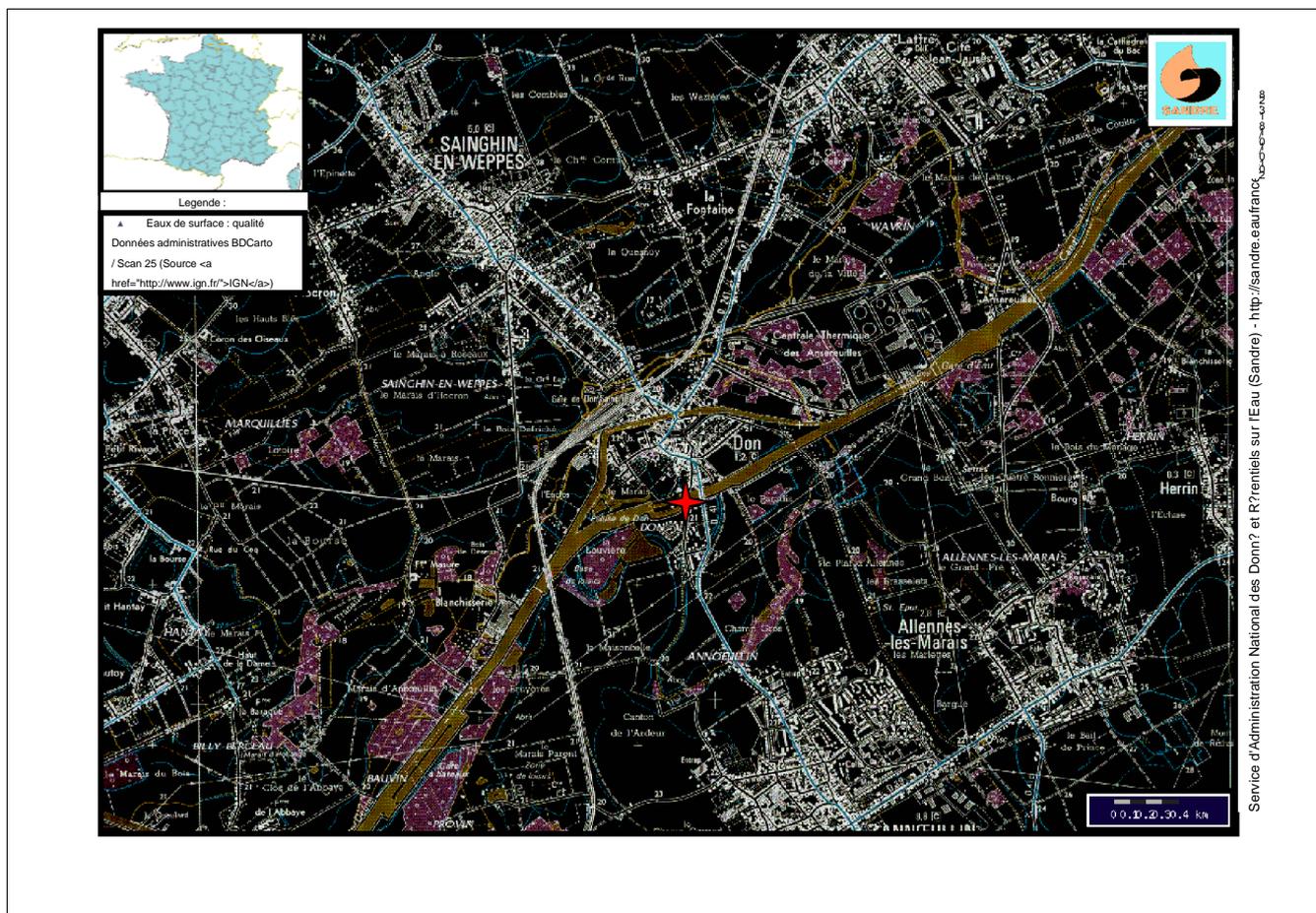
8. ANNEXE 1 : Localisation des sites de prélèvement pour les cours d'eau

8.1. La Becque à Steenwerck



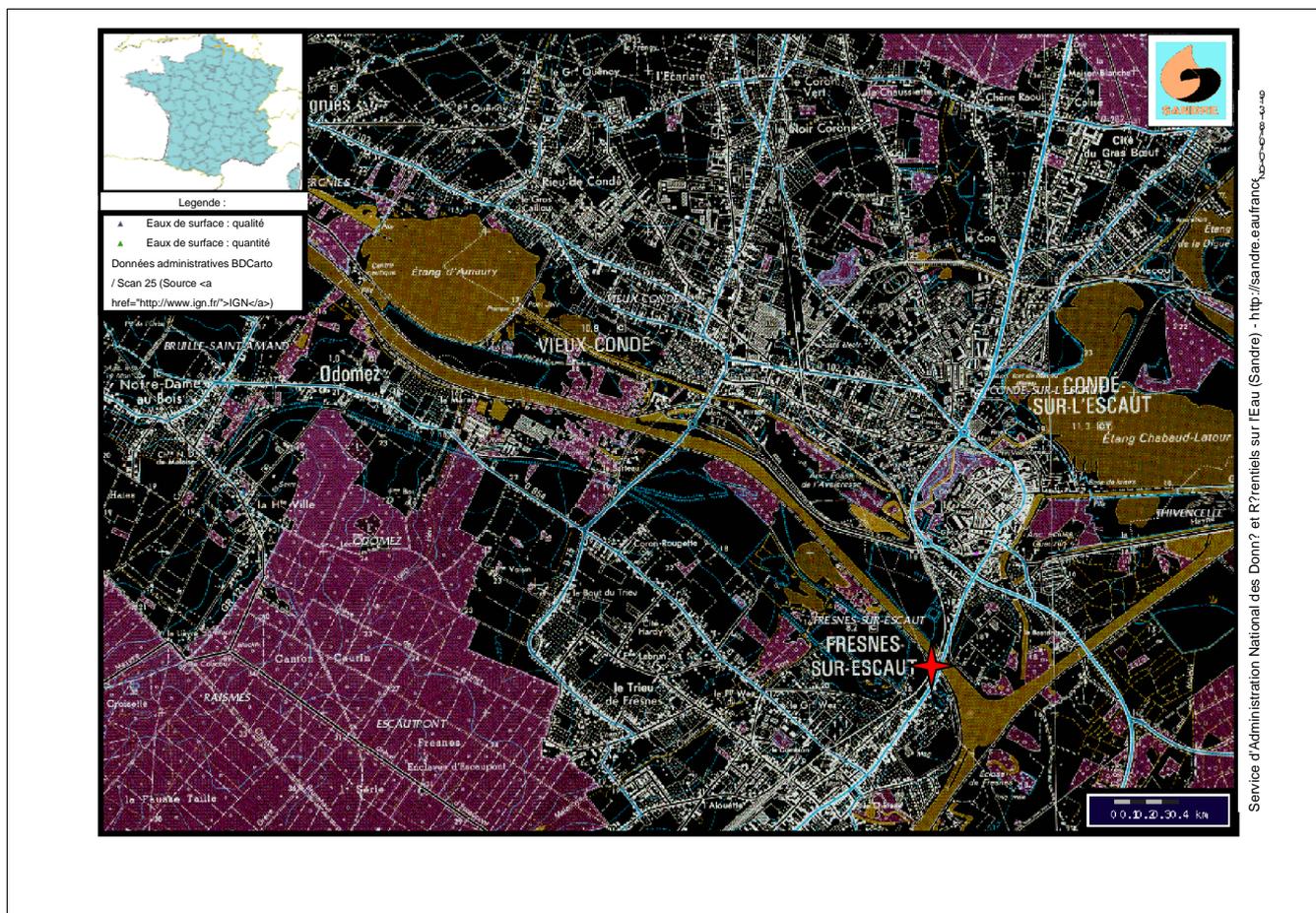
Carte de localisation du point de prélèvement (étoile rouge) du site de la Becque à Steenwerck

8.2. La Deule à Don



Carte de localisation du point de prélèvement (étoile rouge) du site de la Deule à Don

8.3. L'Escaut à Condé-sur-Escaut

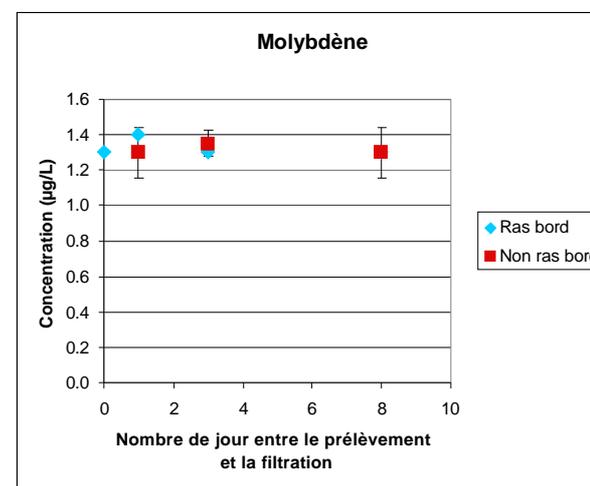
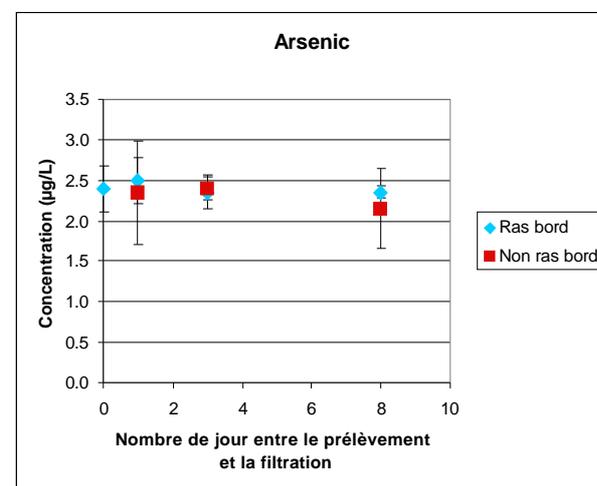
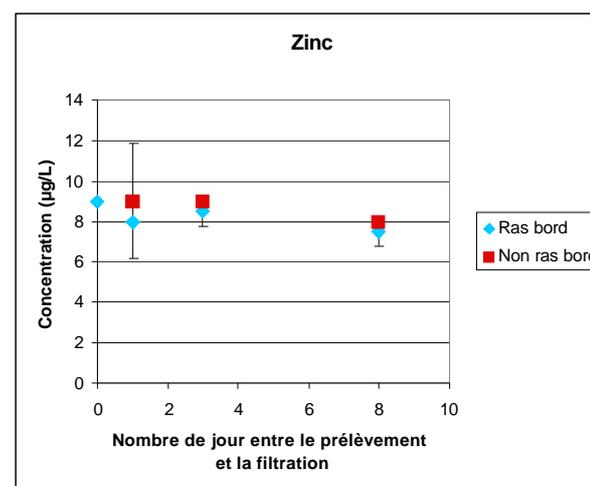
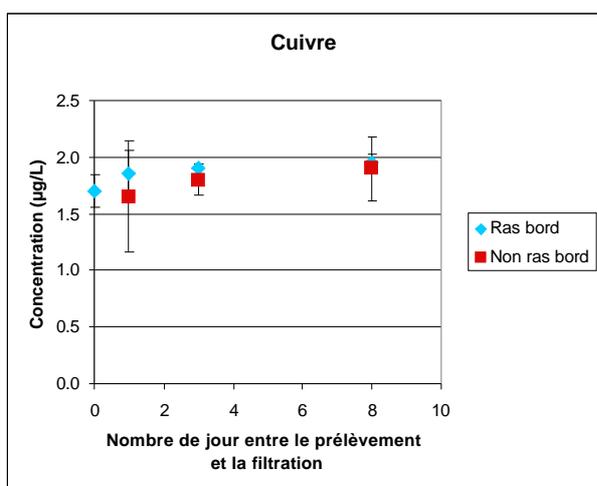
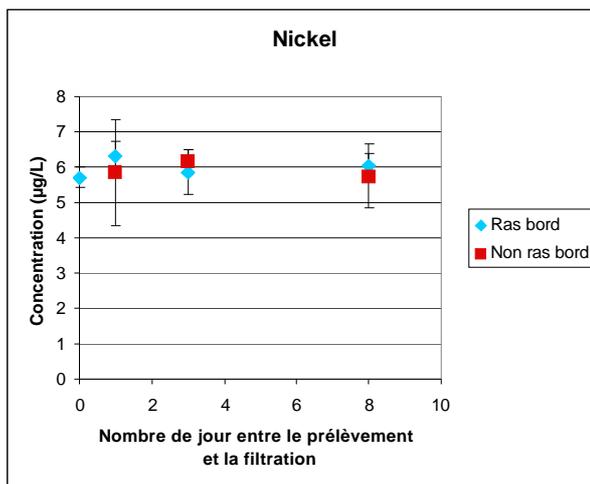
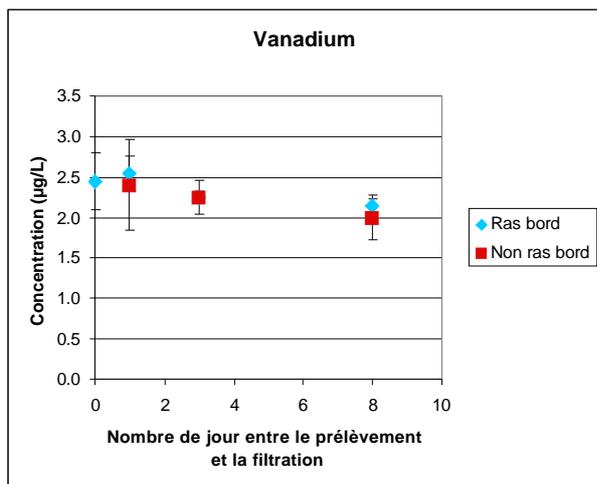


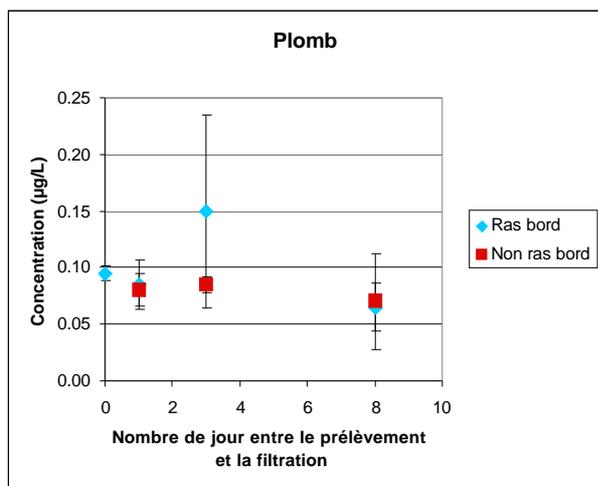
Carte de localisation du point de prélèvement (étoile rouge) du site de l'Escaut à Condé-sur-Escaut

9. ANNEXE 2 : Résultats pour les cours d'eau

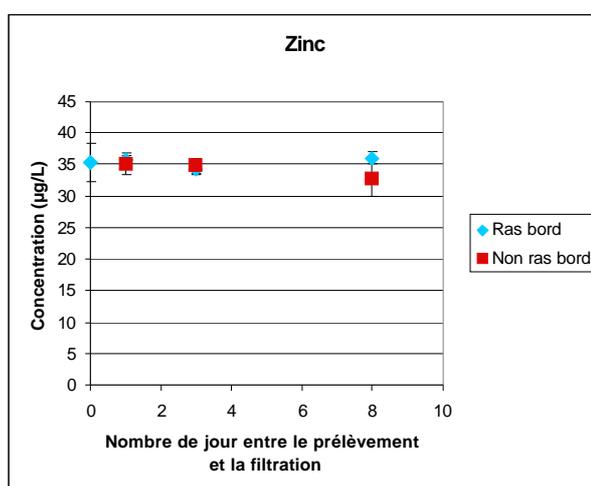
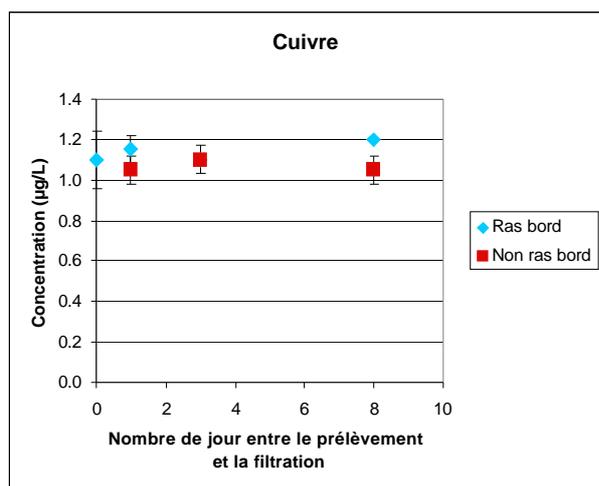
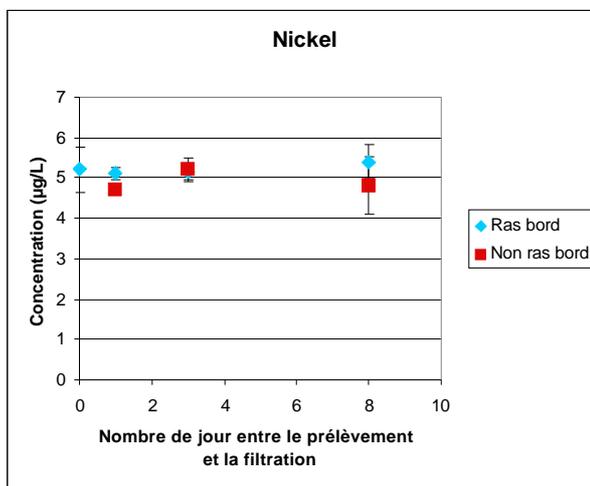
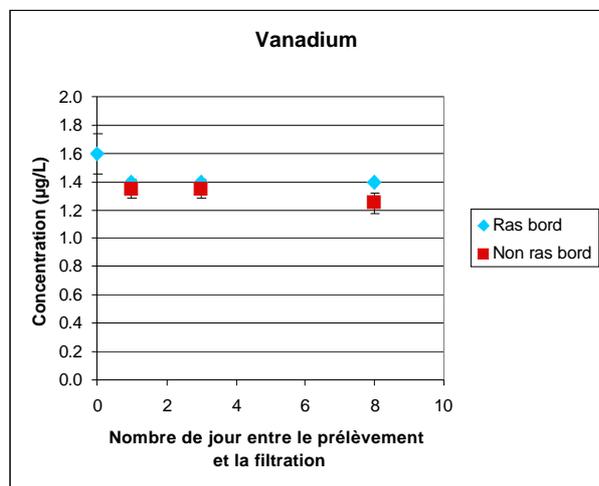
Sont représentés sur les graphiques suivants la moyenne et l'écart type de l'ensemble des résultats obtenus sur les doubles échantillons.

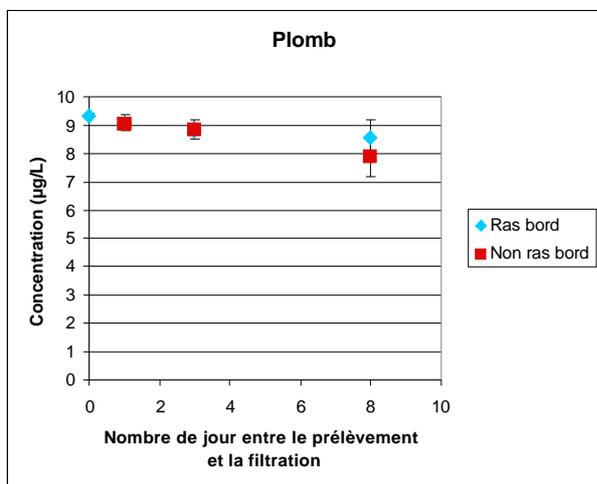
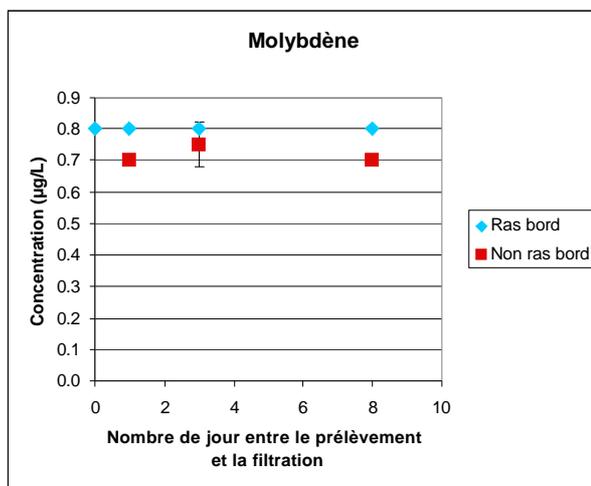
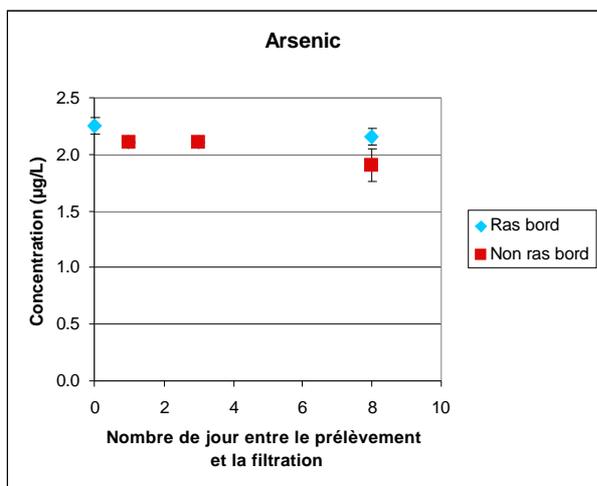
9.1. La Becque à Steenwerck



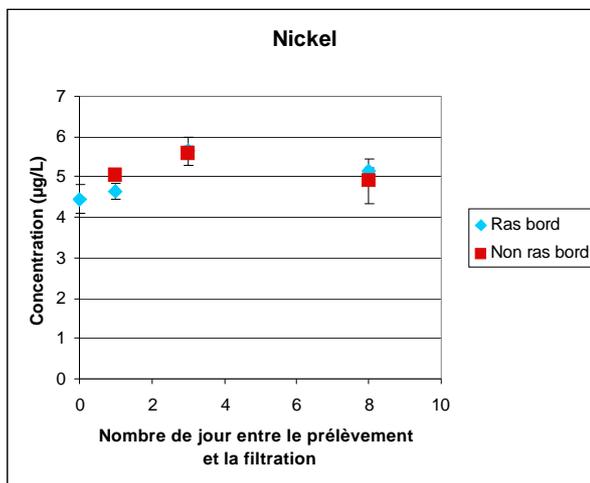
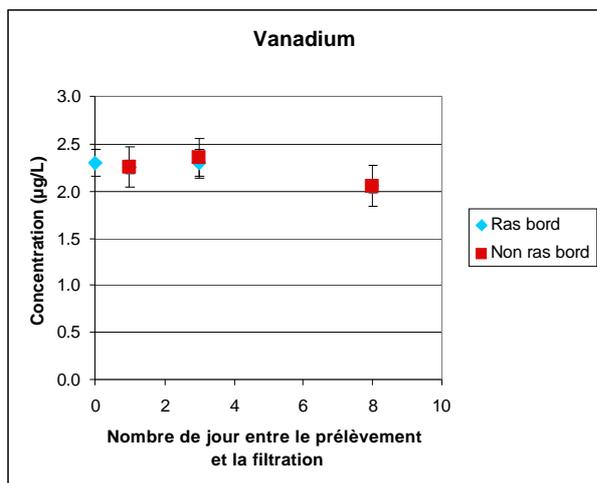


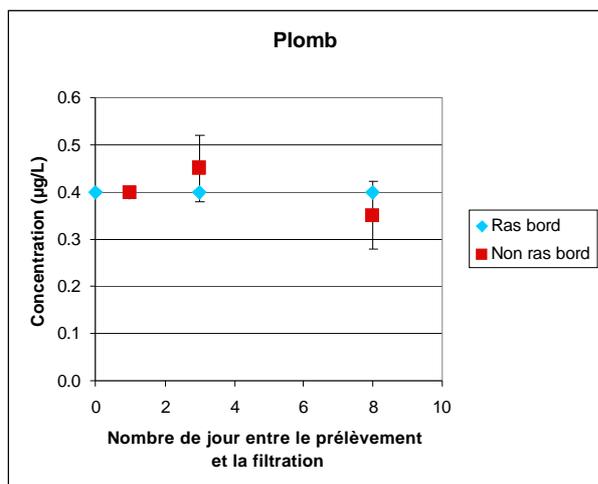
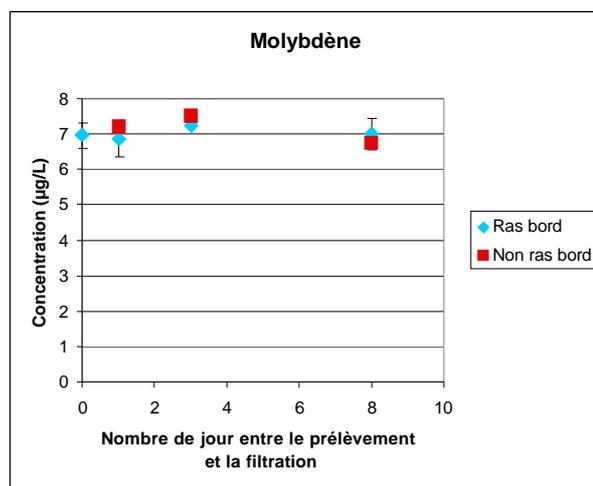
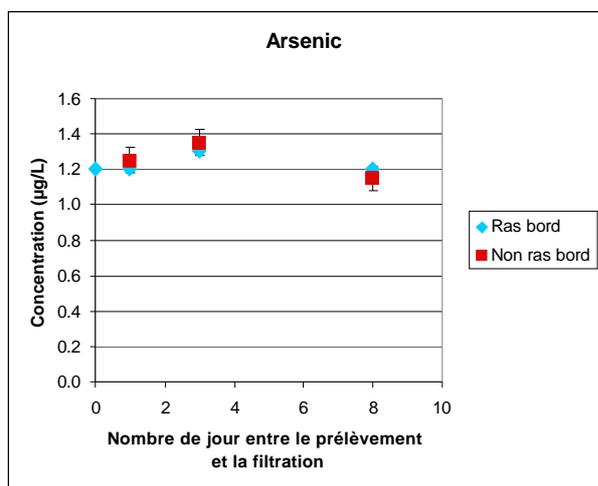
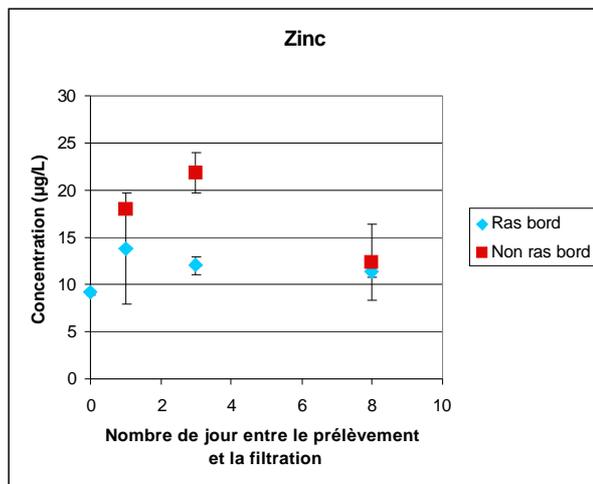
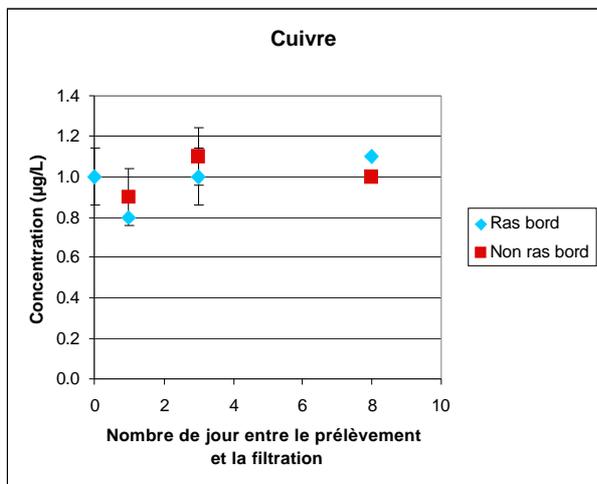
9.2. La Deule à Don



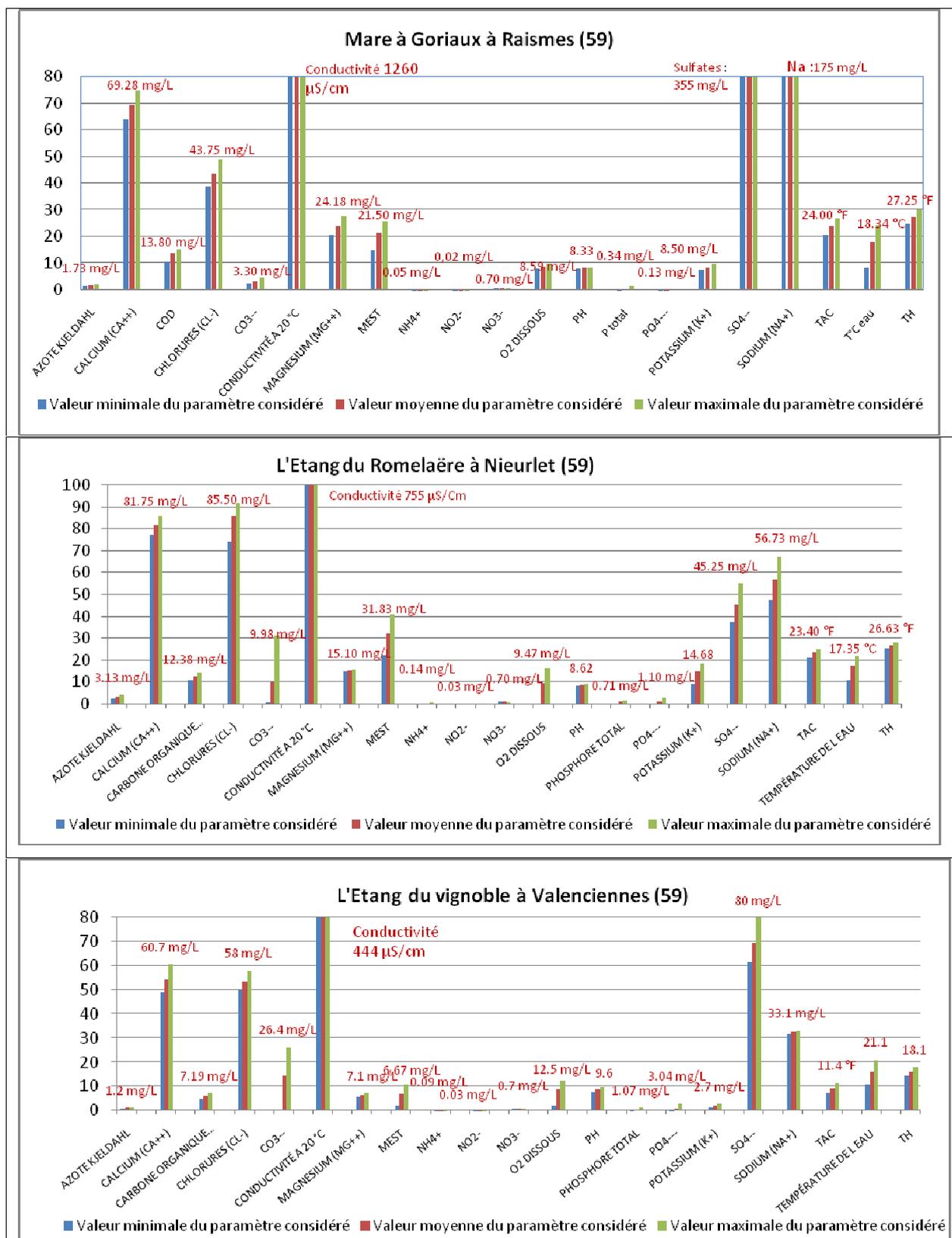


9.3. L'Escaut à Condé-sur-Escaut





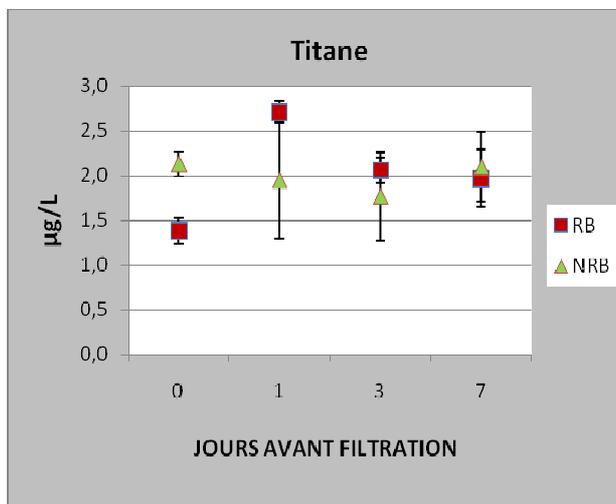
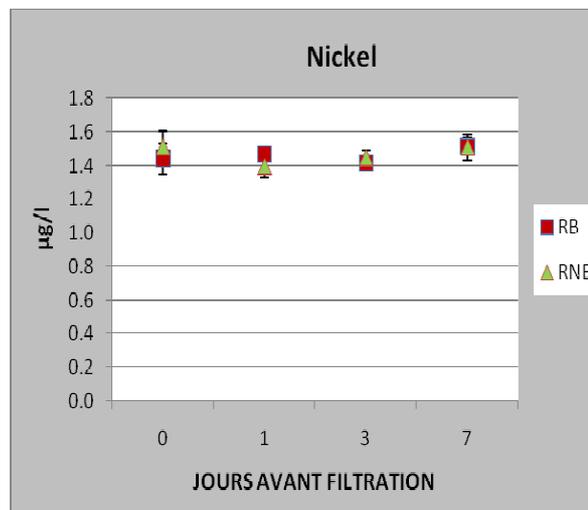
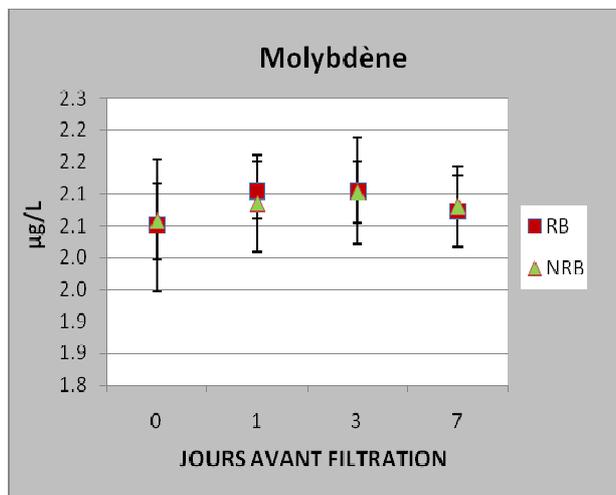
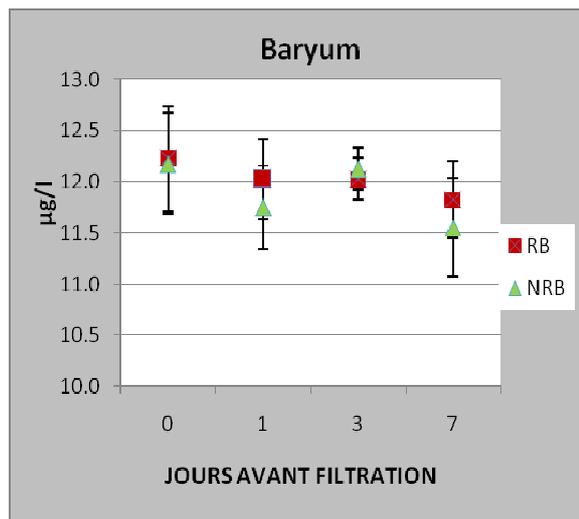
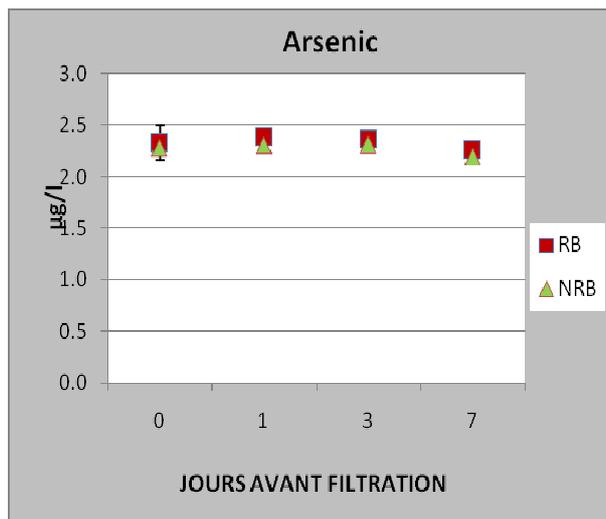
10. ANNEXE 3 : Caractéristiques des sites plans d'eau



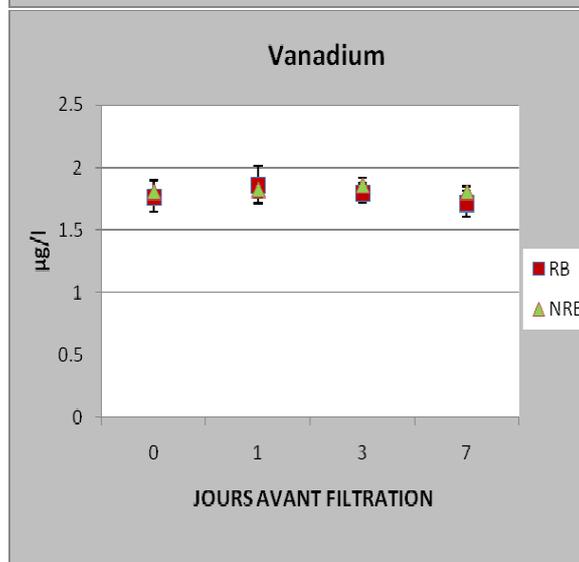
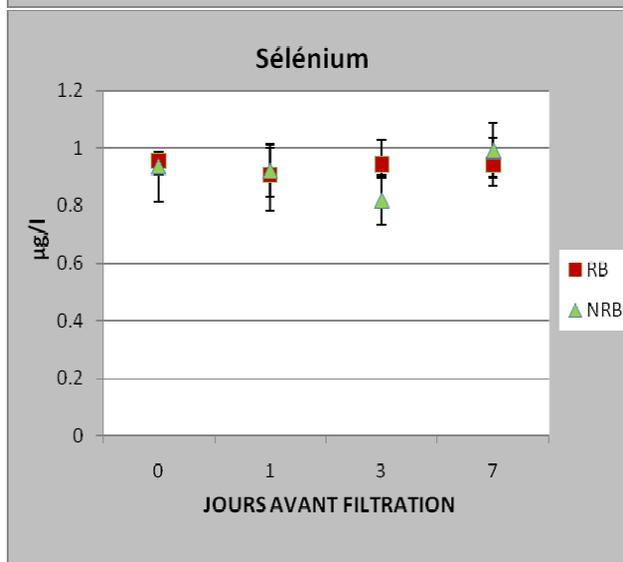
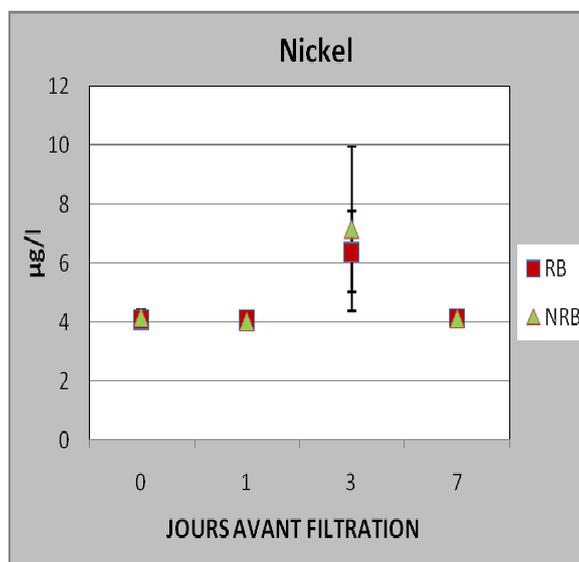
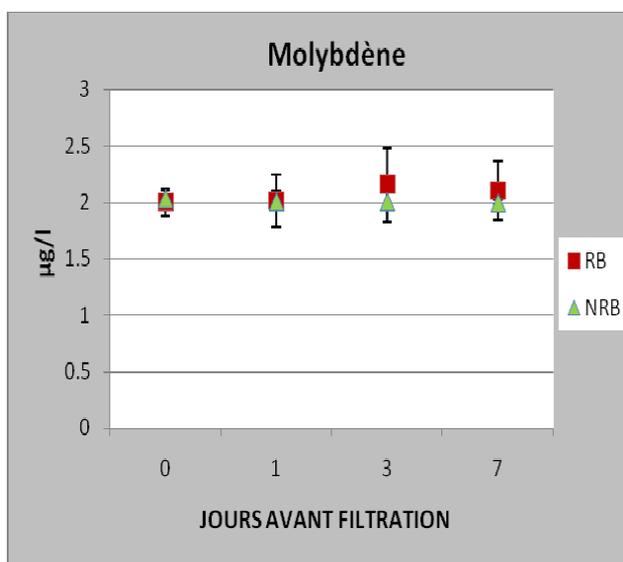
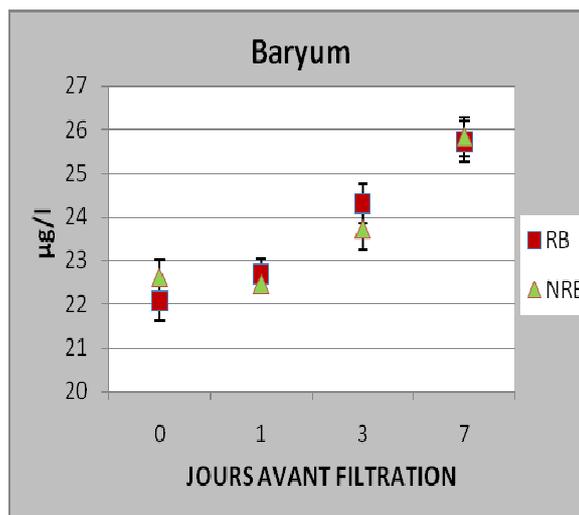
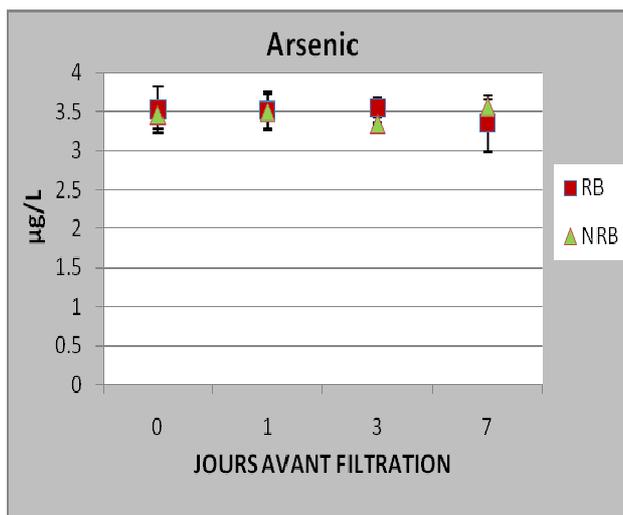
11. ANNEXE 4 : Résultats pour les plans d'eau

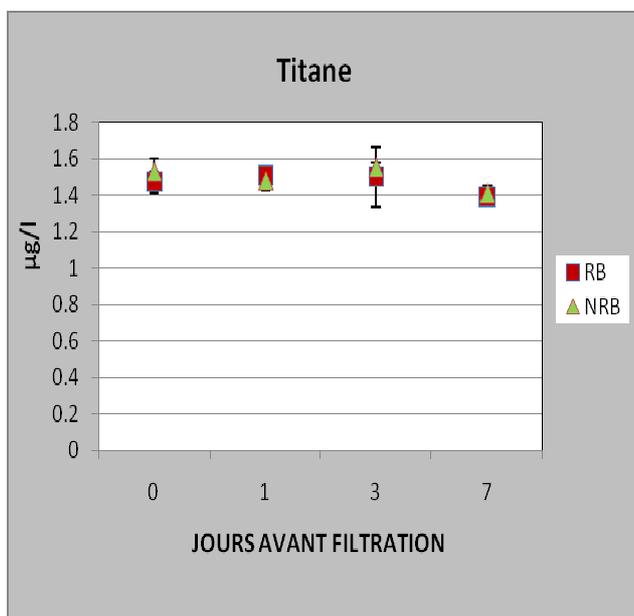
Idem cours d'eau, dire ce qui est donné sur les graphiques = moyenne + écart type ? ou intervalle de confiance indiqué dans le texte + haut ?

11.1. Résultats pour le site de la « Mare à Goriaux »

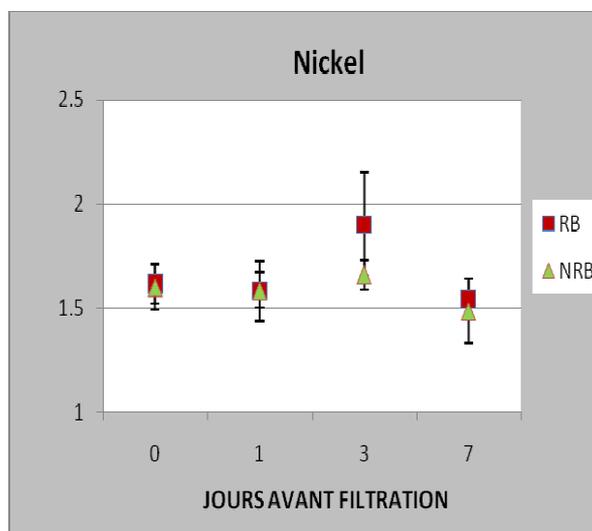
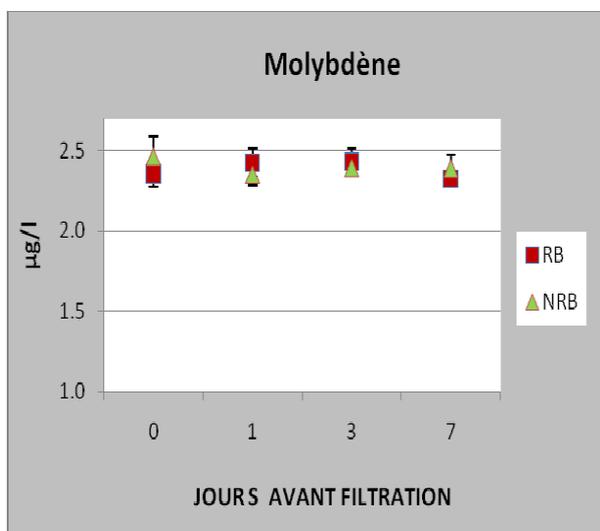
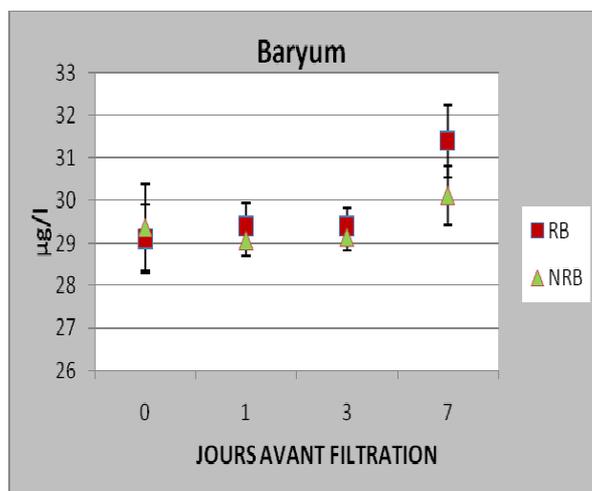
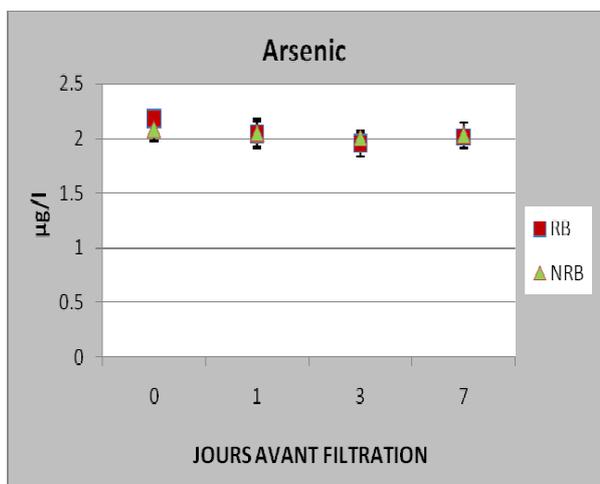


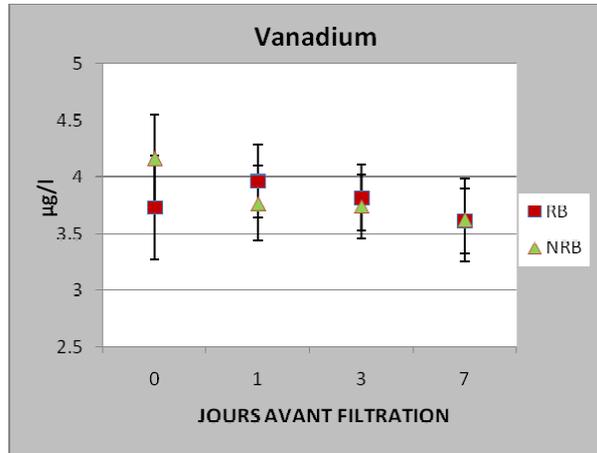
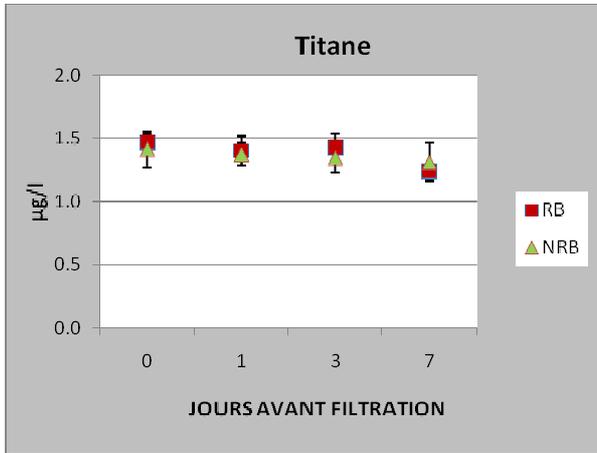
11.2. Résultats pour le site « Etang du Romelaère »





11.3. Résultats pour le site « Etang du Vignoble »

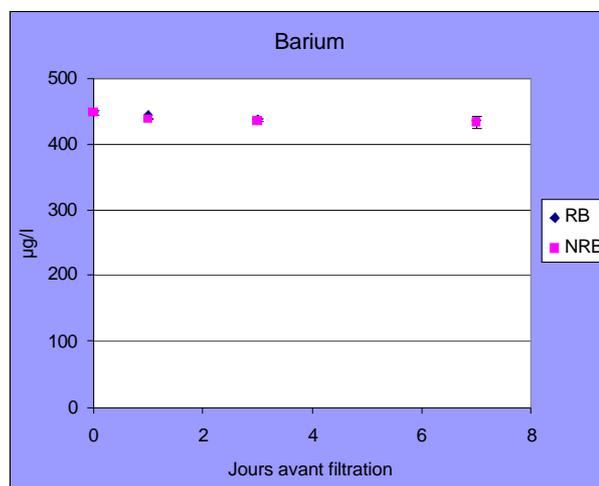
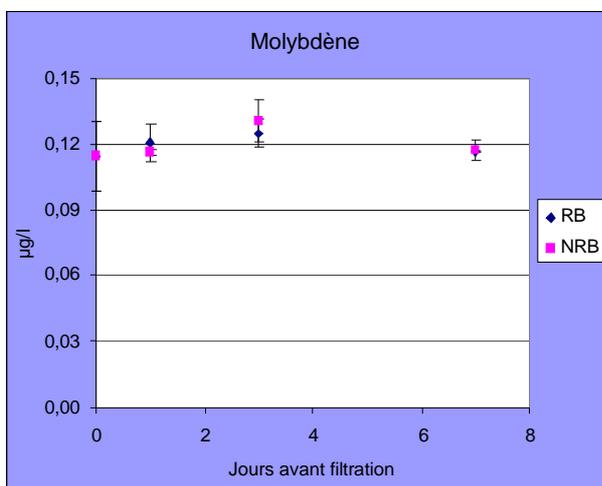
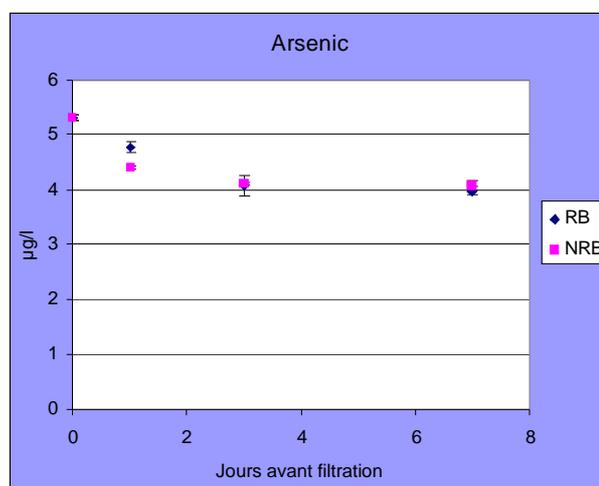
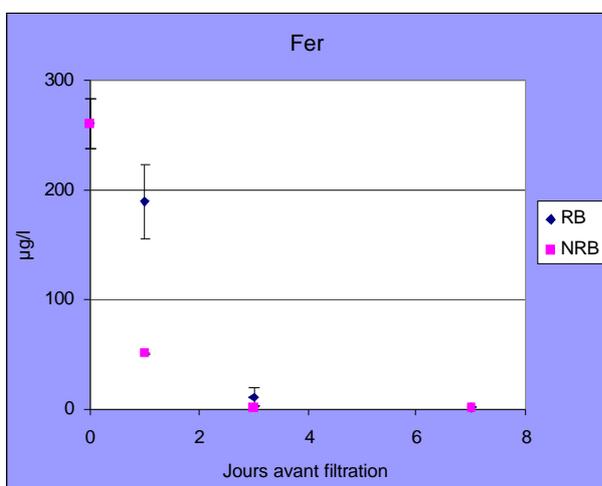
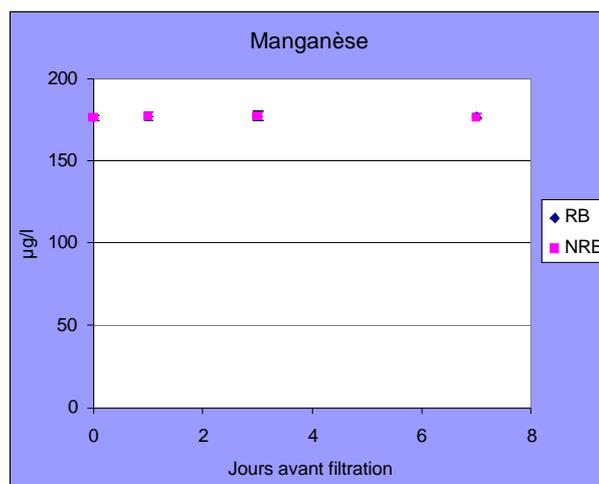
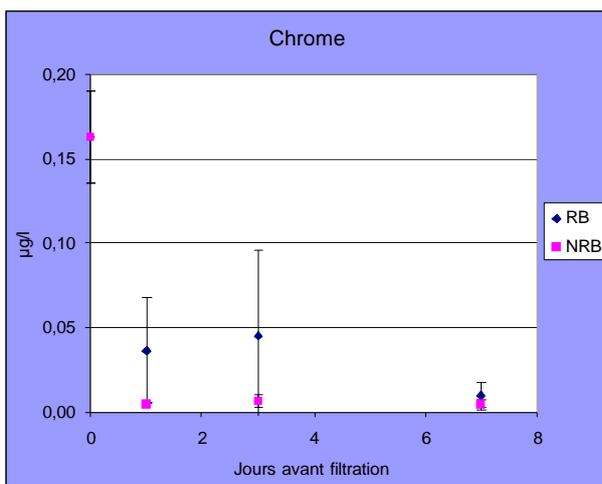


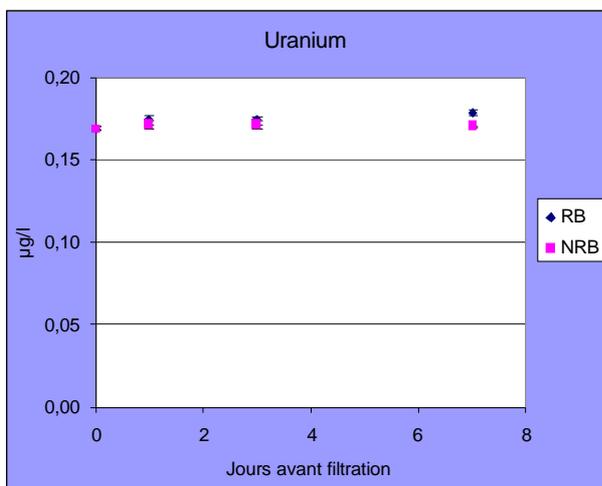


12. ANNEXE 5 : Résultats pour les eaux souterraines

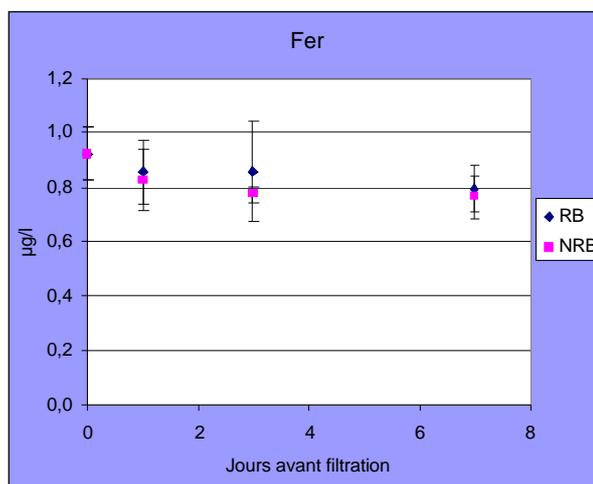
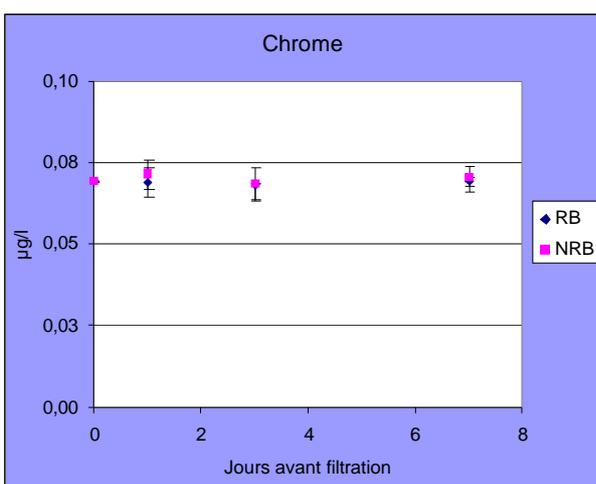
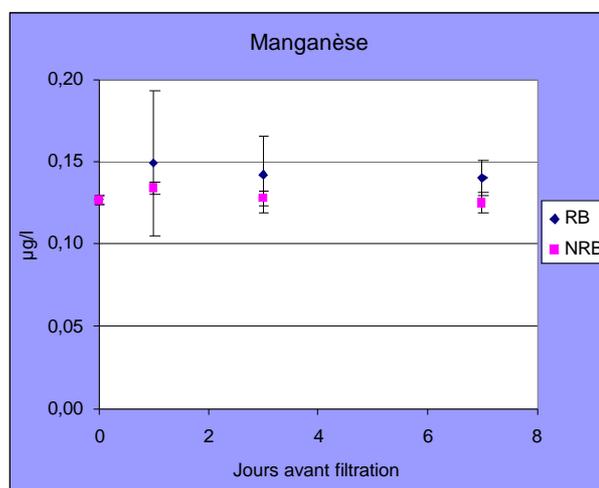
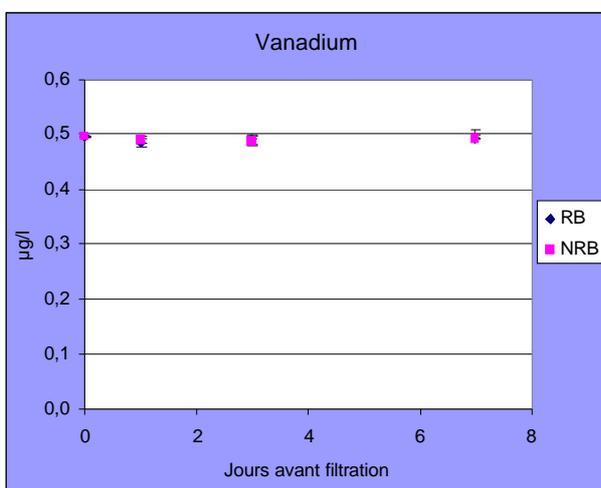
Idem précédemment, indiquer ce qui est représenté : moyenne + écart Type ?

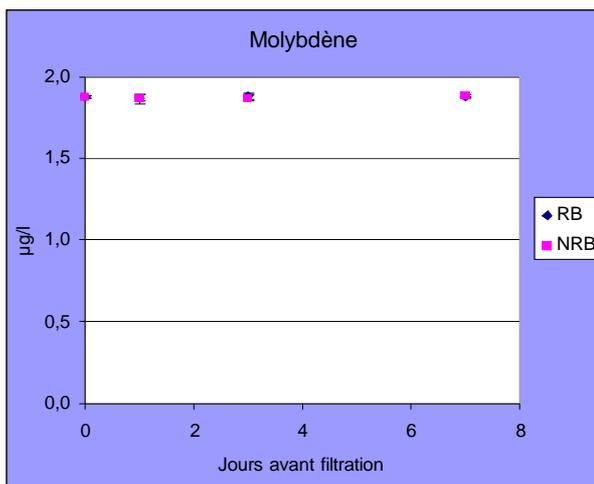
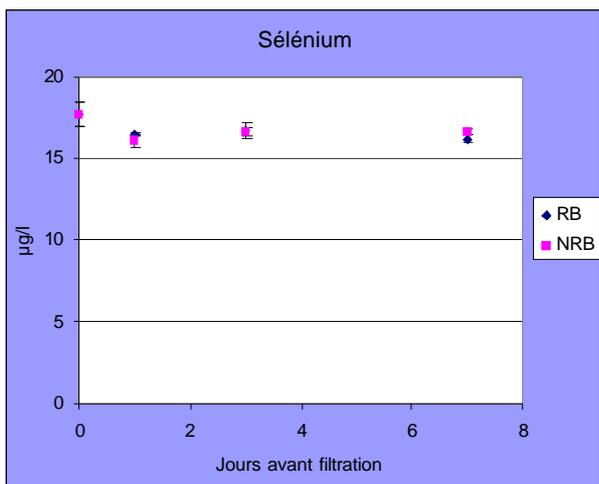
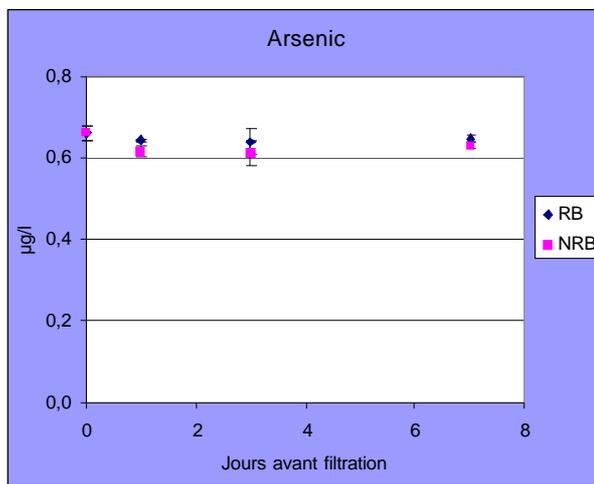
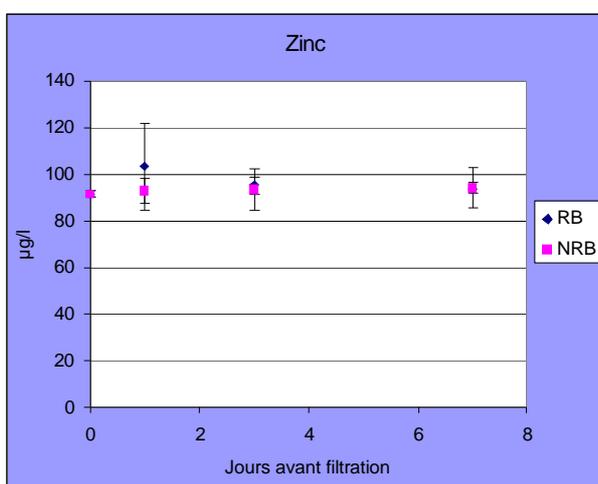
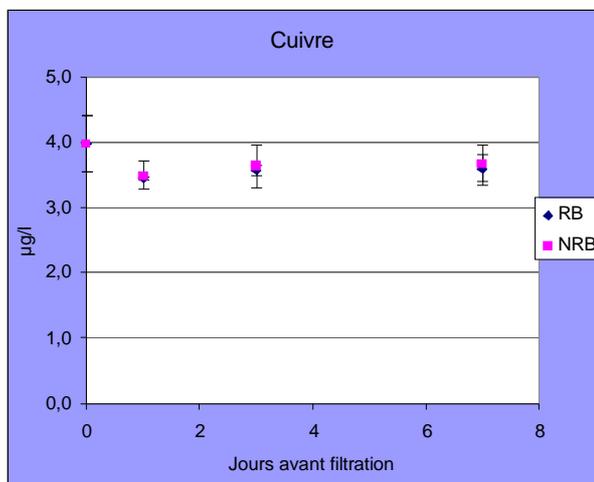
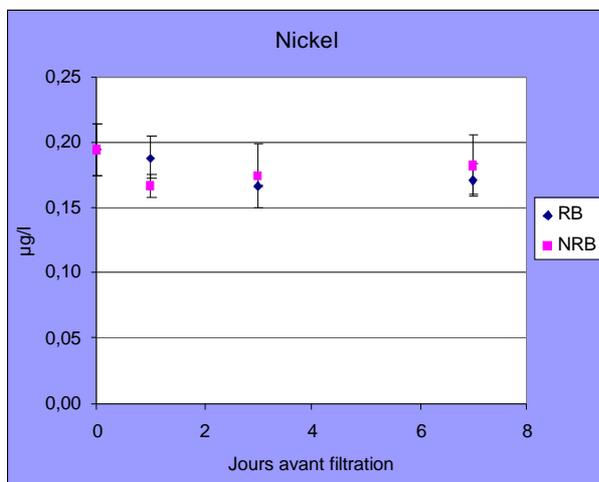
12.1. Vitry aux Loges

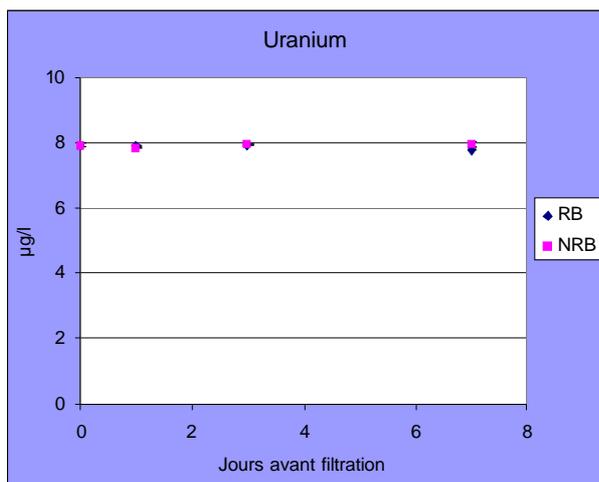
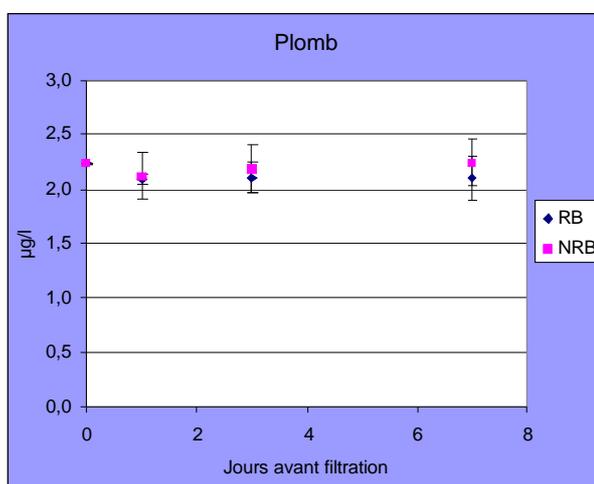
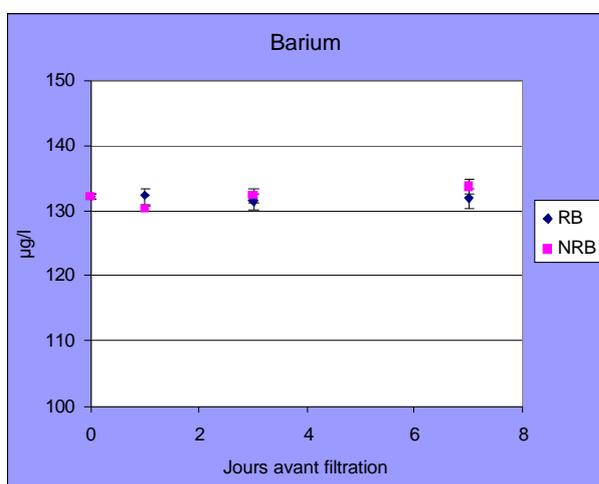
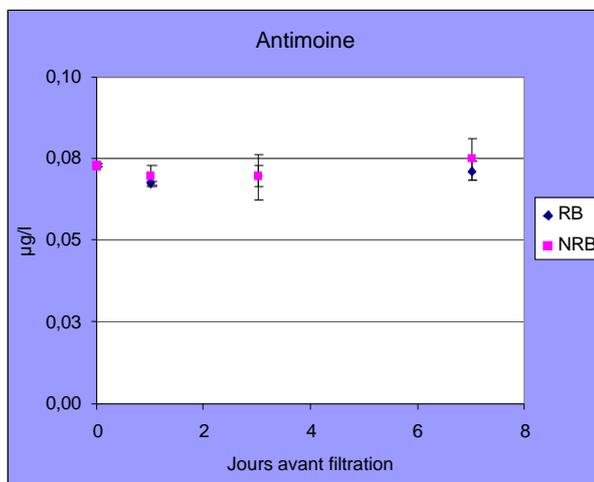
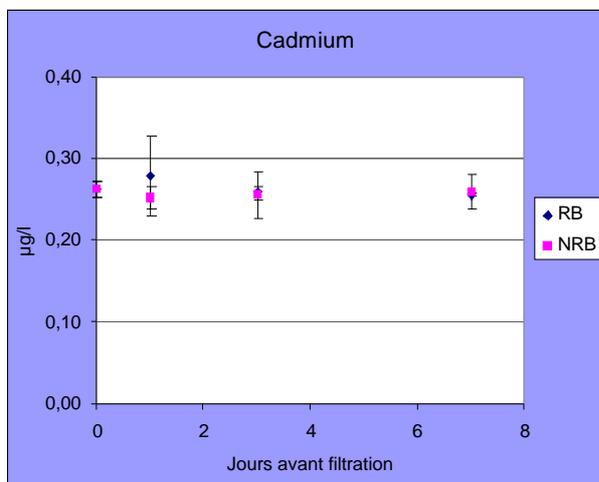




12.2. Chevilly







12.3. Mézières les Cléry

