

Méthodologies d'évaluation de tendances spatiales et temporelles des teneurs en contaminants dans les sédiments

Recommandations, aide à la décision

E. Lionard, A. Dabrin et M. Coquery
Décembre 2015

Programme scientifique et technique
Année 2015

Rapport final

En partenariat avec



Avec le soutien de



et de



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour les années 2014-2015 Action A, « Recommandation, aide à la décision », dans le cadre du partenariat Onema-Irstea 2014-2015, au titre de l'action 75, « Recommandation, aide à la décision ».

Auteurs :

Eva Lionard
Irstea
eva.lionard@irstea.fr

Aymeric Dabrin
Irstea
aymeric.dabrin@irstea.fr

Marina Coquery
Irstea
marina.coquery@irstea.fr

Vérification du document :

Sophie Lardy-Fontan
LNE
sophie.lardy-fontan@lne.fr

Fabrizio Botta
INERIS
fabrizio.botta@ineris.fr

Les correspondants

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

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

Référence du document : E. LIONARD, A. DABRIN, M. COQUERY - Méthodologies d'évaluation de tendances spatiales et temporelles des teneurs en contaminants dans les sédiments - Rapport AQUAREF 2015 - 68 p.

Droits d'usage :	<i>Accès public</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>

1. INTRODUCTION.....	11
2. EXIGENCES ET RECOMMANDATIONS EUROPÉENNES	11
2.1 Les directives européennes et réglementations nationales	12
2.2 Le guide européen sur la surveillance des sédiments (et du biote).....	12
3. DESCRIPTION DES METHODES ACTUELLES POUR L'EVALUATION DES TENDANCES DANS LES SEDIMENTS.....	15
3.1 Les méthodes de prélèvements	15
3.2 Les méthodes de traitement des échantillons et des données	17
3.3 Approches statistiques pour l'évaluation des tendances	18
4. EXEMPLES D'ETUDES D'EVALUATION DES TENDANCES SPATIALES ET TEMPORELLES	19
4.1 Les méthodes les plus courantes pour évaluer des tendances.....	19
4.2 Pré-traitement des sédiments et normalisation des résultats	34
5. APPLICATION DES METHODES D'EVALUATION DES TENDANCES.....	40
5.1 Calcul des tendances temporelles à l'aide du logiciel HYPE.....	40
5.2 Etablissement d'abaques via l'outil Hypst-R	48
5.3 Évaluation de tendance à l'aide de carottage	56
6 CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	60
7 BIBLIOGRAPHIE.....	64

Liste des annexes :

Annexe 1 : Tableau de résultats obtenus en utilisant la méthode des abaques sur un jeu de données réelles (MES, Moselle à Sierck)	68
---	----

Liste des figures :

Figure 1 : Benne Eckman (à gauche) et benne Van Veen (à droite)	16
Figure 2 : Piège à particules (Standard box of the German Environmental Specimen Bank (ESB)).	17
Figure 3 : Exemple de représentation graphique pour évaluer des tendances spatiales en mercure dans les sédiments de surface de la lagune de Venise	26
Figure 4 : Tendances d'évolution du zinc dans les sédiments de l'Oïartzun. Les numéros des stations sont indiqués entre parenthèses.....	27
Figure 5 : Taux de déposition spatiaux et temporels du mercure (les données de 1990 pour New York ne sont pas disponibles).	28
Figure 6 : Concentrations en mercure total ($\mu\text{g/g}$) dans les carottes de sédiments prélevées dans la rivière St. Clair	29
Figure 7 : Profil des concentrations en PCBi dans une carotte de sédiment prélevée sur le Lac de Paladru.....	30
Figure 8 : Sommes des PBDE (N = 46) dans les sédiments de la rivière Detroit en 2001 et 2006.....	31
Figure 9 : Tendances temporelles en PBDE 183 aux stations 1156 ($r^2 = 0.61$) et 1157 ($r^2 = 0.63$)	32
Figure 10 : Piège à particules de type BISAM	33
Figure 11 : Photo et schéma du système de décantation des particules de type ARGE Elbe (Heininger et al., 2002).	33
Figure 12 : Tendance de la concentration en PCB 138 (moyenne annuelle) dans les sédiments et les MES de l'Elbe.....	34
Figure 13 : Qualité des eaux du bassin Métropole Lorraine Nord (station de Sierck entourée en noir)	42
Figure 14 : Représentation graphique des concentrations brutes en chrome sur la station de la Moselle à Sierck a) de 1193 à 2013 (rupture de moyenne identifiée en vert) b) de 2007 à 2013	45
Figure 15 : Vérification de la corrélation entre le chrome et l'aluminium pour les données sédiment de la Moselle à Sierck	46
Figure 16 : Représentation graphique des concentrations en chrome normalisées par l'aluminium sur la station de la Moselle à Sierck de 2007 à 2013 (tendance statistique observée en bleu)	48
Figure 17 : Représentation graphique des concentrations en aluminium sur la station de la Moselle à Sierck de 2007 à 2013.....	55
Figure 18 : Probabilité de détecter une tendance pour un paramètre avec 30 % de variabilité (pour des fréquences de prélèvements de 1,2, 4 et 12 fois par an)	50
Figure 19 : Probabilité de détecter une tendance pour un paramètre avec 10 % de variabilité (pour des fréquences de prélèvements de 1,2, 4 et 12 fois par an)	51
Figure 20 : Probabilité de détecter une tendance pour un paramètre avec 50 % de variabilité (pour des fréquences de prélèvements de 1,2, 4 et 12 fois par an)	51
Figure 21 : Pentes des tendances détectées pour l'Al, le Pb, le Ni et le Cu en fonction des fréquences d'échantillonnage et des chroniques	52

Figure 22 : Données de suivi en Pb dans les MES de la Moselle à Sierck entre 1994 et 2014.....	54
Figure 23 : Représentation graphique des concentrations en sélénium dans les MES sur la station de la Moselle à Sierck de 2007 à 2013 (tendance statistique observée en rouge)	56
Figure 24: Profils de concentrations (en somme des micropolluants) pour chaque famille de POPs dans la carotte de sédiments	58
Figure 25: Comparaison entre A) le profil de la somme des 7 PCB dans la carotte et B) la consommation en France (pointillé) et la production internationale (trait plein) de PCB sur la même période	59

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Synthèse bibliographique relative à l'évaluation des tendances spatiales et temporelles de la contamination dans les sédiments (classées par ordre chronologique).....	21
Tableau 2 : Synthèse bibliographique relative au prétraitement des sédiments et à la normalisation des résultats (références classées par ordre chronologique).....	36
Tableau 3 : Caractérisation des données métaux pour la matrice sédiment et comparaison avec les variabilités estimées lors de l'essai collaboratif AQUAREF.....	43
Tableau 4 : Caractérisation des données métaux pour la matrice MES	44
Tableau 5 : Variabilité des données métaux pour la matrice sédiment et comparaison avec les variabilités estimées lors de l'essai collaboratif AQUAREF	47
Tableau 6 : Bilan des avantages et des inconvénients de trois techniques de prélèvement pour établir des tendances spatiales et temporelles	61
Tableau 7 : Comparaison des systèmes de prélèvement de MES ou de sédiments pour les analyses physico-chimiques.	62

Remerciements :

Les auteurs de ce rapport tiennent à remercier Miguel Nicolai de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse pour avoir fourni les jeux de données exploités dans ce rapport et Benjamin Lopez du BRGM pour l'expertise et l'appui apportés en ce qui concerne le traitement statistique des données.

Table des abréviations :

ACP	: Analyse en composantes principales
Al	: Aluminium
ANOVA	: Analyse de variance
CMA	: <i>Chemical Monitoring Activity</i>
CO	: Carbone organique
COT	: Carbone organique total
Cs	: Césium
DCE	: Directive cadre sur l'eau
DDT	: Dichlorodiphényltrichloroéthane
EF	: Facteur d'enrichissement
Fe	: Fer
FMP	: Factorisation matricielle positive
HAP	: Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HCB	: Hexachlorobenzène
HCBD	: Hexachlorobutadiène
Hg	: Mercure
Li	: Lithium
LOD	: Limite de détection
LOI	: <i>Loss on ignition</i> ou perte au feu (PAF)
LQ	: Limite de quantification
MeHg	: Méthylmercure
MES	: Matières en suspension
NQE	: Norme de qualité environnementale
OCI	: Organochlorés
OCS	: Octachlorostyrène
OTC	: Composés organostanniques
PBDE	: Polybromodiphényléthers
PCB	: Polychlorobiphényles
PCBi	: Polychlorobiphényles indicateurs
PCDD/F	: Polychlorodibenzodioxines (PCDD) et polychlorodibenzofuranes (PCDF)
PH	: Hydrocarbures pétroliers
Rb	: Rubidium
Sc	: Scandium
TBT	: Tributylétain

**METHODOLOGIES D'EVALUATION DE TENDANCES SPATIALES ET TEMPORELLES DES TENEURS EN
CONTAMINANTS DANS LES SEDIMENTS
E. LIONARD, A. DABRIN, M. COQUERY**

RESUME

La Directive Cadre sur l'Eau (DCE, /2000/60/CE) et les directives filles (NQE, 2008/105/CE et 2013/39/UE) imposent aux Etats membres un contrôle des sédiments à une fréquence raisonnable afin de fournir un nombre suffisant de données pour permettre une analyse fiable des tendances. Cela est primordial notamment pour les substances prioritaires hydrophobes qui tendent à s'accumuler dans les sédiments. Ce contrôle est basé sur l'analyse de l'évolution à long terme des concentrations des substances prioritaires en se fondant sur la surveillance de l'état des eaux de surface. Il est demandé aux Etats membres de prendre les mesures nécessaires pour veiller à ce que ces concentrations n'augmentent pas de manière significative dans les sédiments.

Les programmes de surveillance doivent être construits de sorte qu'une exploitation fiable et robuste des données soit possible. Ceci passe par une description précise des objectifs du programme et par la mise en œuvre d'une stratégie d'échantillonnage répondant à ces objectifs. De plus, pour établir des tendances spatiales ou temporelles, il est nécessaire de pouvoir comparer les données issues de ces programmes de surveillance. Une comparaison directe des données brutes n'est pas suffisante en raison de l'hétérogénéité des sédiments, des changements de nature du sédiment au cours du temps ou encore des différences de nature des sédiments entre sites. Il est donc nécessaire d'utiliser des techniques de normalisation afin d'exploiter les données.

Ce rapport synthétise tout d'abord les exigences et les recommandations européennes pour la surveillance des sédiments continentaux, dans l'optique d'une évaluation des tendances spatio-temporelles de contamination. Puis, sur la base des connaissances actuelles, notamment celles reprises dans les guides techniques (européens et AQUAREF), et de la littérature scientifique, les principales techniques de prélèvement, de prétraitement des sédiments, et les méthodes d'exploitation des données pour l'évaluation des tendances spatiales et/ou temporelles ont été recensées et décrites. Enfin, à titre d'exemple, certaines méthodes d'exploitation des données ont été appliquées à des jeux de données de surveillance (sédiments et matières en suspension) dans les cours d'eaux, afin de vérifier leur applicabilité pour l'évaluation des tendances.

Suite à ces travaux, l'élaboration et la formalisation d'une méthodologie pratique d'évaluation des tendances dans les sédiments, associées au développement et à l'utilisation d'outils statistiques plus systématiques et/ou intégrés apparaissent nécessaires.

Mots clés (thématique et géographique) :

tendance temporelle, tendance spatiale, micropolluants, sédiments, normalisation, programmes de surveillance, DCE

ABSTRACT

The Water Framework Directive (WFD, 2000/60/EC) and the 2008/105/EC and 2013/39/EU daughters directives ask the member states to monitor sediments at an adequate frequency to provide sufficient data for a reliable long-term trend analysis. This task is paramount, especially for priority substances that tend to accumulate in sediment. This monitoring is based on a long-term trend analysis of concentrations of priority substances thanks to data provided by the monitoring of surface water status. Member states shall take measures to ensure that such concentrations do not significantly increase in sediment.

Monitoring programs shall be designed in order to allow a reliable and robust exploitation of the data. This induces an explicit description of the monitoring program objectives and the application of sampling strategies that meet these objectives. Moreover, to establish spatial or temporal trends, it should be ensured that the data provided by monitoring programs can be compared. A direct comparison of raw data is not sufficient because of sediment heterogeneity, modification of the sediment nature with time or differences in the nature of sediments sampled from different sites. Thus, the use of normalisation procedures is required to exploit data.

This report takes an inventory of European requirements and recommendations for continental sediment monitoring with a view to evaluate spatial and temporal contamination trends. Based on current knowledge and examples from scientific publications, a report of sampling techniques, of sediment preprocessing and data exploitation methods to evaluate spatial and/or temporal trends is drawn up. Then, the most promising data exploitation methods will be applied to surface water monitoring data set (sediments and suspended solids) in order to evaluate their relevance for long-term trend analysis.

Following this study, the design and the formalization of guidelines for the evaluation of long-term trends in sediments, alongside with the development and the use of more systematic and/or integrated statistical tools come as a necessity.

Key words (thematic and geographical area) :

temporal trends, spatial trends, micropollutant, sediments, normalisation, monitoring programs, WFD.

1. INTRODUCTION

La Directive Cadre sur l'Eau, DCE 2000/60/CE [1], qui a conduit à la mise en place de programmes de surveillance des masses d'eau en Europe, exige que les Etats membres surveillent des substances chimiques pour la définition de l'état chimique et de l'état écologique des eaux continentales au niveau des différentes masses d'eaux, et leur évolution au cours du temps. La directive fille 2008/105/CE [2] a établi des normes de qualité environnementale (NQE) pour 45 substances prioritaires pour les eaux de surface. Les données issues des programmes de surveillance sont comparées aux NQE afin de définir l'état chimique des masses d'eau.

Pour les sédiments et le biote, la directive 2008/105/CE [2] et la directive fille 2013/39/UE [3] spécifient qu'une exploitation en tendance des données devra être réalisée pour les substances organiques hydrophobes (substances présentant un $\log K_{ow}$ - coefficient de partage octanol/eau- supérieur à 3) et les métaux de la DCE. Il s'agit de montrer que les concentrations de ces substances de l'état chimique n'augmentent pas significativement et qu'il n'y a pas de dégradation du milieu.

Actuellement, un fort intérêt est porté sur les méthodologies à mettre en œuvre pour répondre à ces exigences. Un guide européen qui porte notamment sur la surveillance des sédiments a été publié en 2010 [4], mais les recommandations qui portent sur cette question sont encore trop générales et pas directement applicables.

Ce document a pour objectif de dresser un bilan des techniques et des méthodologies mises en œuvre pour l'estimation des tendances des substances chimiques dans les sédiments continentaux (cours d'eau et plan d'eau). Pour ce faire, ce rapport présente, dans le chapitre 2, un état des lieux des recommandations européennes (DCE, guide européen sur la surveillance des sédiments et du biote dans le cadre de la DCE, intitulé « Guidance on Chemical Monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive » (guide CMA - *Chemical Monitoring Activity*) [4]) ; puis il détaille, dans le chapitre 3, les méthodes actuelles de prélèvement, prétraitement des échantillons et de normalisation des données de concentration en contaminants. Il s'appuie particulièrement sur le guide méthodologique sur l'évaluation des tendances d'évolution des concentrations en polluants dans les eaux souterraines publié en 2011 par le BRGM [5], notamment en ce qui concerne les méthodes et les tests statistiques à mettre en œuvre pour évaluer ces tendances, ainsi que leurs avantages et inconvénients.

Le chapitre 4 présente une synthèse bibliographique et illustre quelques exemples d'évaluation des tendances issus de la bibliographie ; et enfin le chapitre 5 décrit la mise en application de certaines de ces méthodologies sur des jeux de données existants dans les cours d'eau (sédiments et matières en suspension).

2. EXIGENCES ET RECOMMANDATIONS EUROPÉENNES

Cette partie synthétise les exigences issues des directives européennes relatives à l'évaluation de la qualité des eaux et notamment pour le suivi des tendances dans les sédiments. Elle détaille également les recommandations formulées dans le guide européen sur la surveillance des sédiments et du biote [4].

2.1 LES DIRECTIVES EUROPEENNES ET REGLEMENTATIONS NATIONALES

La Directive Cadre sur l'Eau, DCE 2000/60/CE [1], ne fait pas mention du suivi de la contamination de la matrice sédiment pour l'évaluation de l'état des masses d'eau. Quelques principes pour l'évaluation des tendances sont donnés dans l'annexe V, point 2.4.4. Les données de surveillance et de contrôle doivent être utilisées pour identifier les tendances à la hausse à long terme des concentrations de polluants ainsi que les renversements de ces tendances. Il est stipulé que les renversements de tendances doivent être démontrés par des données **statistiques** avec leur **niveau de confiance** associé.

La notion de surveillance des sédiments pour l'évaluation de la qualité des masses d'eau est précisée dans la directive fille NQE 2008/105/CE [2]. Cette directive définit des NQE pour l'état chimique des eaux de surface et impose dans son article 3, paragraphe 3, quelques éléments relatifs à l'évaluation des tendances dans les sédiments. En effet, il est demandé aux Etats Membres de vérifier que les concentrations des substances prioritaires hydrophobes n'augmentent pas significativement dans la matrice sédimentaire. La directive exige que l'analyse des tendances à long terme soit fiable et demande que les contrôles soient effectués à une fréquence raisonnable par les Etats Membres afin de fournir des données suffisantes pour effectuer l'analyse tendancielle. Une fréquence de contrôle d'une fois tous les trois ans est donnée à titre indicatif pour l'évaluation des tendances temporelles. De plus, dans son article 3, paragraphe 2, il est stipulé que, pour les Etats Membres souhaitant appliquer des NQE pour les sédiments, des contrôles de surveillance sont à effectuer au moins une fois par an (sauf si un autre intervalle se justifie sur la base des connaissances techniques et des avis des experts). La directive fille 2013/39/UE [3] reprend les recommandations de la directive NQE 2008/105/CE [2].

Au niveau national, l'arrêté du 7 août 2015 établissant le programme de surveillance [6] a pour objectif d'apporter des préconisations utiles à la mise en œuvre des contrôles DCE et de favoriser la cohérence des données collectées. Dans cet objectif, la circulaire clarifie le calendrier relatif à la mise en œuvre de la surveillance DCE. Ainsi, pour les sédiments, le suivi des substances prioritaires de l'état chimique, des polluants spécifiques de l'état écologique et des substances potentiellement bioaccumulables doit être réalisé 2 années sur les 3 ans du plan de gestion, avec une fréquence d'une fois par an.

L'ensemble de ces textes réglementaires, au niveau national et européen, impose de définir des tendances significatives et/ou fiables des concentrations en micropolluants dans les sédiments, sans pour autant détailler la méthodologie à mettre en œuvre pour l'évaluation de tendances spatiales et/ou temporelles. Or, il paraît essentiel que lors de la conception des programmes de surveillance une attention particulière soit portée aux fréquences de contrôle afin de fournir des données suffisantes à l'évaluation des tendances.

2.2 LE GUIDE EUROPEEN SUR LA SURVEILLANCE DES SEDIMENTS (ET DU BIOTE)

2.2.1 VARIABILITE DES CONCENTRATIONS ET METHODOLOGIES POUR EVALUER LES TENDANCES

Le guide européen CMA [4] aborde la question de l'évaluation des tendances dans son chapitre 4. Dans le contexte de ce rapport, l'étude du guide CMA a porté uniquement sur la matrice sédiment.

Les principales sources de variabilité pour la surveillance des sédiments sont les variabilités spatiales et temporelles naturelles sur le site d'échantillonnage, ainsi que la variabilité issue des étapes de prélèvement, de prétraitement et de stockage des échantillons, et de l'analyse des paramètres. Le guide indique qu'en général, la variabilité naturelle (hétérogénéité spatiale) ainsi que les opérations d'échantillonnage sont certainement les facteurs de variabilité les plus importants et les moins aisément contrôlables.

De plus, plus la masse d'eau étudiée sera complexe ou hétérogène, plus grand devra être l'effort d'investigation nécessaire pour caractériser le site. Il est rappelé qu'une définition claire de la durée et des objectifs du programme de surveillance est d'une importance capitale car ce sont ces objectifs qui permettront de définir de façon adaptée les sites à surveiller, les fréquences, les durées, et les méthodologies d'échantillonnage et d'analyse.

Ce guide distingue deux types d'études relatives à l'évaluation des tendances :

- **Les études temporelles**, qui ont pour objectif de déterminer les tendances temporelles. Des périodes d'étude couvrant en général plusieurs années sont nécessaires pour détecter une tendance significative.

À titre d'exemple pour des études temporelles, un objectif peut se décliner de la façon suivante :

- Détecter une diminution des concentrations d'un paramètre de 50% sur une période de 10 ans avec une puissance statistique de 80% et pour un niveau de signification de 5%

- **Les études spatiales** qui ont pour objectif l'identification des distributions spatiales et des anomalies.

À titre d'exemple pour les études spatiales, un objectif peut se décliner de la façon suivante :

- Détecter une différence d'un facteur 2 entre deux sites avec une puissance statistique de 80% pour un niveau de signification de 5%.

Dans le cas des études temporelles, si aucune tendance n'est identifiée, il est essentiel de savoir si cela reflète une situation stable ou bien si les stratégies d'échantillonnage et analytique sont trop pauvres pour détecter même des changements majeurs. C'est pourquoi l'exploitation statistique de chroniques temporelles, ainsi que la détection de tendances par des outils statistiques, doivent toujours être précédées d'une évaluation/expertise des résultats d'analyse chimique.

2.2.2 LES APPROCHES STATISTIQUES UTILISEES POUR L'EVALUATION DE TENDANCES TEMPORELLES

Selon le guide européen CMA [4], l'objectif principal d'une analyse de tendances temporelles est de tester s'il existe un changement significatif dans la série étudiée.

Pour l'évaluation des tendances, la méthodologie préconisée inclut les étapes suivantes :

- i. **La représentation graphique** des séries temporelles avec une ligne moyenne pour indiquer la tendance générale ; présenter les séries temporelles groupées par région, par substance, ou par pays d'origine, peut procurer une opportunité

supplémentaire d'identifier une tendance ou une anomalie dans les données, par exemple une valeur extrême une année donnée.

Le guide européen CMA ne mentionne pas la représentation des incertitudes de mesure, quand bien même celle-ci est recommandée afin de garantir une meilleure comparabilité des données ;

- ii. **Un test de tendance formel**, avec les tendances définies de manière appropriée pour le contexte de la surveillance ;
- iii. **Une quantification de la tendance** à l'augmentation ou la diminution ;
- iv. **Une analyse de puissance** du test statistique qui reflète la détectabilité d'une possible tendance.

Le test statistique utilisé pour évaluer les tendances doit être :

- Robuste, c'est-à-dire être applicable systématiquement à de nombreuses données, et aussi insensible que possible aux hypothèses statistiques (par ex. distribution normale) et aux particularités numériques problématiques comme les valeurs extrêmes, les regroupements d'échantillons et les valeurs inférieures à la limite de quantification (LQ) ;
- Intuitif, c'est-à-dire que les résultats de l'analyse statistique soient compréhensibles sans une explication détaillée de la théorie statistique mise en œuvre ;
- Révélateur, c'est-à-dire qu'il doit fournir un accès aisé à différentes couches d'information sur les particularités majeures des données - aussi bien les années manquantes, les années durant lesquelles tous les résultats sont inférieurs à la limite de quantification, les valeurs extrêmes, ...

2.2.3 NORMALISATION DES DONNEES POUR L'EVALUATION DES TENDANCES

Le guide CMA recommande d'effectuer l'analyse sur la fraction fine < 63 µm, ou en option, sur la fraction < 2 mm ; mais, dans ce cas, il n'aborde pas la question de la correction des résultats par la granulométrie. Il est rappelé que les métaux ont tendance à se lier sur la fraction fine des sédiments : la nature des sédiments peut donc influencer les teneurs en micropolluants, ce qui peut nuire à une évaluation fiable des tendances en l'absence d'une correction des résultats de concentrations sur la fraction < 2 mm. De façon similaire, les micropolluants organiques ont davantage tendance à se lier à la matière organique. Ce point est détaillé plus avant dans le chapitre 4.2.2.

En ce qui concerne le traitement des résultats, le guide CMA évoque les procédures de normalisation qui peuvent être mises en œuvre pour assurer la comparabilité des résultats. Il rappelle ainsi que pour les éléments trace métalliques, les paramètres de normalisation les plus couramment utilisés sont Al et Li, tandis que pour les composés organiques, la normalisation par le carbone organique total est la plus répandue. Cela est confirmé par les études bibliographiques résumées par les Tableaux 1 et 2 ci-dessous. Cependant, le guide CMA rappelle qu'il est nécessaire de vérifier le bien-fondé de cette normalisation : il souligne par exemple qu'une normalisation par Al doit être précédée d'une vérification d'une corrélation significative entre la teneur en Al et la taille des particules.

En résumé, le guide européen CMA traite des moyens d'identifier des tendances temporelles en présentant les grands principes méthodologiques à appliquer pour la

conception de programmes de surveillance adaptés à l'identification de tendances. Cependant, il ne recommande pas d'outils statistiques spécifiques.

3. DESCRIPTION DES METHODES ACTUELLES POUR L'EVALUATION DES TENDANCES DANS LES SEDIMENTS

3.1 LES METHODES DE PRELEVEMENTS

Le choix de la méthode de prélèvement doit être réalisé en fonction des objectifs de l'étude. Dans le cadre de la surveillance DCE, d'un point de vue de la mise en œuvre de l'échantillonnage, deux principales techniques de prélèvement de sédiments sont utilisées et explicitement décrites dans le guide CMA, à savoir : l'utilisation de bennes pour la collecte de sédiments de surface (prélèvement de surface) et la réalisation de carottes de sédiment. Les méthodes de prélèvement de sédiments de surface généralement mises en œuvre pour la surveillance en France sont détaillées dans le guide AQUAREF sur les opérations d'échantillonnage des sédiments en milieu continental [7].

Une autre alternative pour évaluer les tendances de la contamination dans la fraction solide est le prélèvement intégré de matières en suspension via l'utilisation de piège à particules. Cette technique, qui permet un prélèvement intégré dans le temps, n'est cependant pas strictement comparable aux résultats obtenus suite à des prélèvements par bennes ou par carottage. En effet, cette technique permet le piégeage de particules en transit dans la colonne d'eau (matières en suspension : MES), dont la granulométrie est plus fine que celle des sédiments déposés. Cette technique de prélèvement est explicitée dans la thèse de M. Launay [8].

Ces différentes techniques de prélèvement sont brièvement explicitées ci-après.

3.1.1 PRELEVEMENTS DE SEDIMENT DE SURFACE

Dans le cadre de la surveillance DCE, il est recommandé d'effectuer les prélèvements de sédiments en période d'étiage dans les cours d'eau afin de maximiser les chances d'obtenir un sédiment fin. Or, selon le régime hydrologique du cours d'eau, cette période hydrologique correspond à l'hiver pour les cours d'eau à régime nival et à l'été pour les cours d'eau connaissant un régime pluvio-océanique, cela implique donc un décalage des dates de prélèvements selon les différents bassins français.

Pour la mise en œuvre de prélèvements ponctuels dans le cadre de la surveillance, plusieurs paramètres doivent être pris en compte afin de garantir une surveillance adaptée des niveaux de contamination des sédiments. En pratique, il est recommandé de prélever la couche supérieure du dépôt (à savoir de 1 à 5 cm de profondeur) [7]. De plus, le choix de la technique et du matériel de prélèvement doivent être adaptés en fonction de l'accessibilité du site, de l'épaisseur à prélever et de la hauteur d'eau.

Deux types de bennes sont utilisés pour effectuer des prélèvements de surface, à savoir les bennes Eckman et les bennes de type Van Veen (Figure 1). Les bennes peuvent être utilisées pour effectuer des prélèvements de sédiment de surface quelle que soit la hauteur d'eau (néanmoins, le prélèvement devient plus difficile dans les eaux profondes surtout s'il y a un fort courant). Elles sont généralement utilisées pour des prélèvements à partir de ponts ou d'embarcations. La différence majeure entre ces

deux bennes est que la benne Eckman permet d'obtenir un prélèvement non destructif (échantillonnage des 5 cm de surface), alors que la benne Van Veen est un mode de prélèvement destructif (mélange du sédiment sur l'ensemble de la profondeur prélevée). L'utilisation d'une benne de type Eckman est donc recommandée pour obtenir une meilleure représentativité de l'épaisseur prélevée et garantir le respect de l'intégrité de l'échantillon.



Figure 1 : Benne Eckman (à gauche) et benne Van Veen (à droite)

Dans le cas de prélèvements effectués à de très faibles profondeurs, il est également possible d'utiliser une écope, à condition de bien prendre garde à ne pas mélanger les différentes strates du sédiment lors du prélèvement [7].

3.1.2 LE CAROTTAGE

Le carottage consiste à récupérer un volume de sédiment en place, c'est-à-dire en conservant l'intégrité et la position des différentes couches qui le composent. Si les dépôts n'ont pas été trop perturbés, les profils obtenus peuvent rendre compte de l'évolution de la contamination au cours du temps [9]. Idéalement, une datation (isotopique, par exemple) des sédiments doit être réalisée en parallèle de l'analyse des polluants recherchés. La mise en œuvre de carottage suppose que les dépôts de sédiments fins soient assez importants. Cette technique d'échantillonnage est souvent déployée pour le prélèvement de sédiments marins (zone littorale), en lacs ou en amont de barrages dans les cours d'eau (zone de dépôt). Cette méthode de prélèvement est principalement mise en œuvre pour évaluer les concentrations en contaminants dans les couches de sédiments plus profondes (de l'ordre du mètre).

3.1.3 LE PIEGE A PARTICULES (PRELEVEMENT INTEGRE DE MES)

Les pièges à particules sont des collecteurs, placés dans un écoulement, qui capturent les matières en suspension (MES) en continu par décantation. Ils permettent de collecter une grande quantité de MES, représentatives de la période au cours de laquelle ils restent dans le cours d'eau. On parle de prélèvement intégré dans le temps. Différents types de système existent pour le piégeage de MES, notamment celui développé par le German Environmental Specimen Bank (ESB) utilisé sur le Rhin (Figure 2) [10]. Ce système, une fois déployé dans la colonne d'eau, entraîne une diminution de la vitesse du débit à l'intérieur du collecteur, provoquant la décantation des particules. Ce type de système est déployé entre 15 jours et un mois en cours d'eau. La collecte des MES se fait dans les bacs de rétention.

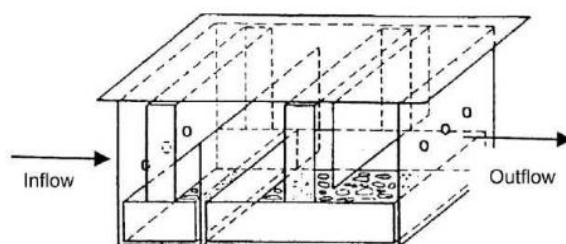


Figure 2 : Piège à particules (Standard box of the German Environmental Specimen Bank (ESB)). Extrait de Schubert et al., 2012 [10]

3.2 LES METHODES DE TRAITEMENT DES ECHANTILLONS ET DES DONNEES

A la différence des sédiments marins qui sont majoritairement composés de sables, les sédiments continentaux peuvent présenter une forte proportion ($> 70\%$) de particules très fines [11], c'est-à-dire inférieures à $63\ \mu\text{m}$ (fractions inférieures aux limons). Il ne semble donc pas nécessaire d'effectuer un tamisage $< 20\ \mu\text{m}$ ou $< 63\ \mu\text{m}$ avant l'analyse des micropolluants. La mise en place de telles opérations est délicate, difficile et peut apporter des contaminations. En effet, l'utilisation de tamis en nylon ou en inox, l'utilisation d'ultrasons pour le tamisage ou le tamisage manuel peuvent éventuellement amener un biais sur les résultats obtenus. De plus, la mise en œuvre de tamisages à de faibles granulométries soulève des interrogations techniques comme l'impact de la réalisation du tamisage sec ou humide [12].

Dans le cas des sédiments continentaux, un tamisage $< 2\ \text{mm}$ semble suffisant pour éliminer les éléments grossiers non représentatifs du « sédiment » comme les branchages, les sables grossiers, les débris végétaux et d'éventuels organismes benthiques. La réalisation d'un tamisage à cette granulométrie est pertinente puisqu'elle correspond à la fraction sur laquelle sont mesurés les paramètres de l'arrêté du 7 août 2015 [6]. En accord avec ces spécifications, les analyses de micropolluants doivent également être faites sur la fraction $< 2\ \text{mm}$ [7].

Cependant, les résultats bruts des concentrations sédimentaires en micropolluants issus de stations différentes et/ou prélevés sur une même station à des dates différentes ne sont pas directement comparables, car les concentrations des micropolluants peuvent dépendre des caractéristiques du sédiment, telles que la granulométrie et la teneur en carbone organique. Ainsi, les métaux ont davantage tendance à se concentrer sur la fraction fine des sédiments, tandis que les micropolluants organiques et le mercure montrent une plus grande affinité pour la matière organique.

Ainsi, la comparaison des données de contaminants entre stations ou au cours du temps nécessite d'écarter l'effet de la variabilité intrinsèque du sédiment, liée à son hétérogénéité spatiale sur une même station. C'est pourquoi, il s'avère nécessaire de normaliser l'ensemble des résultats dès lors que ces concentrations doivent être comparées entre elles, et notamment dans le cadre d'une analyse de tendance (Cf. 4.2). Il est donc indispensable, par exemple, de mesurer la teneur en carbone organique particulaire et de déterminer la distribution granulométrique des particules constitutives des sédiments prélevés (à l'aide d'un granulomètre laser), comme le préconise le guide AQUAREF sur l'analyse des sédiments [13].

Le guide AQUAREF pour l'analyse des sédiments [13] précise également, dans le cadre d'un programme de surveillance de la contamination incluant une évaluation des tendances, les étapes de pré-traitement des sédiments à mettre en œuvre et le choix des paramètres qui serviront à la normalisation des concentrations des micropolluants étudiés doivent être définis en amont de l'ensemble du processus analytique, voire même avant l'étape d'échantillonnage.

3.3 APPROCHES STATISTIQUES POUR L'ÉVALUATION DES TENDANCES

Comme indiqué dans le guide CMA [4], une analyse des tendances doit se baser sur des tests statistiques robustes permettant de mettre en avant la présence de tendance significative. Néanmoins, ce guide ne décrit pas de méthodologie de manière détaillée.

Une étude du BRGM appliquée aux eaux souterraines propose une méthode pour l'évaluation des tendances des concentrations en micropolluants. Cette méthode est décrite dans un guide méthodologique [5] et comprend :

- une première étape de caractérisation des données brutes avec une analyse graphique et exploratoire des données ;
- une seconde étape d'analyse statistique ;
- et si besoin, une ultime étape pour déterminer les facteurs explicatifs.

L'étape de caractérisation des données inclut les éléments suivants :

- le calcul des métriques de base (moyenne, médiane, écart type, variance, maximum, minimum, quartiles et quantiles). Lors de cette étape, les données inférieures aux LQ sont identifiées et des méthodes spécifiques de prise en compte des valeurs inférieures aux LQ sont mises en place (par ex : $< LQ = LQ / 2$). Pour les grands jeux de données, la normalité peut être testée via un test de Shapiro-Wilk [14]. Il n'y a en revanche pas, à proprement parler, de tests de valeurs aberrantes tels que le test de Grubbs.

- la représentation graphique $y = f(t)$ permet également d'apprécier la distribution normale ou non des données et d'identifier d'éventuels « outliers » (valeurs aberrantes ou extrêmes). Différentes représentations graphiques peuvent être utilisées pour représenter l'évolution des concentrations comme le nuage de points, les graphiques en barre, les chroniques lissées ou les boîtes à moustaches. Pour les petits jeux de données ($n < 20$), la représentation en nuage de points est préférable. Cette analyse graphique peut révéler des cycles à plus ou moins long termes, ainsi que d'autres structures caractéristiques des données comme la linéarité, l'aspect monotonique (constamment croissant ou décroissant sur la période) des variations, les paliers éventuels et les inversions de tendances.

L'analyse statistique permet de confirmer ou d'infirmer les observations faites lors de l'étape d'analyse graphique. De nombreux tests sont disponibles pour tester la présence ou non de tendance. Le choix du test dépend de la taille du jeu de données, de la distribution des données, de la présence de valeurs aberrantes et de valeurs inférieures aux LQ, et du jugement de l'expert. Le détail des tests statistiques est disponible dans le guide méthodologique [5].

Pour les grands jeux de données, avec une répartition des données proche de la normalité, il est préférable d'effectuer un test de Student (paire ou avec la correction d'Aspin Welch selon la nature des données) ainsi qu'un test de Fisher.

Pour les grands jeux de données, avec une répartition non normale, la première possibilité est de transformer les données (log), de vérifier la normalité et, si elle est validée, d'effectuer un test de Student. La seconde possibilité est de mettre en œuvre un test non-paramétrique (Wilcoxon ou Mann-Whitney).

Pour les petits jeux de données, il est proposé d'effectuer à la fois le test paramétrique et le test non-paramétrique et de comparer les résultats. Si le test paramétrique ne détecte pas la différence, alors que le test non-paramétrique la détecte, c'est qu'il existe des données extrêmes ou une forte hétérogénéité des dispersions. On préférera alors le résultat du test non-paramétrique.

Dans la littérature, divers tests statistiques sont mis en œuvre pour l'évaluation des tendances. Certains, comme Richman (2010) [15], Timoney (2011) [16] ou encore Mil-Homens (2014) [17], vérifient, dans un premier temps, la normalité des données via un test de Kolmogorov Smirnov ou Shapiro-Wilk. D'autres mettent directement en application des analyses en composantes principales ACP ou des tests non paramétriques (test du Rho de Spearman, test de Mann-Kendall, test de Mann-Kendall modifié ou encore le test Kendall saisonnier). En effet, les différences entre périodes temporelles et/ou stations peuvent être testées en utilisant une analyse de variance à un ou deux facteurs (ANOVA) - il est rappelé toutefois que la mise en œuvre d'une ANOVA requiert que la normalité des résultats et l'homogénéité des variances aient été vérifiées - ou par une méthode d'analyse multivariée de type analyse de classification, analyse en composantes principales (ACP) ou par factorisation matricielle positive (FMP).

4. EXEMPLES D'ETUDES D'EVALUATION DES TENDANCES SPATIALES ET TEMPORELLES

4.1 LES METHODES LES PLUS COURANTES POUR EVALUER DES TENDANCES

Une première sélection d'articles scientifiques a été effectuée pour mieux cerner les méthodes de prélèvement communément mises en œuvre pour l'évaluation des tendances spatiales et temporelles des concentrations en substances chimiques dans les sédiments. Nous avons initialement ciblé notre recherche sur les sédiments continentaux ; puis, afin d'obtenir plus de références, nous l'avons étendue aux sédiments littoraux. Au final, 22 publications présentent un intérêt pour notre étude.

Ces publications sont détaillées par ordre chronologique dans le tableau 1. Sur l'ensemble de ces publications, 12 traitent de l'évaluation des tendances temporelles et spatiales, 8 présentent seulement l'estimation des tendances temporelles et 2 abordent uniquement l'estimation des tendances spatiales.

Les informations synthétisées concernent la technique de prélèvement utilisée (i.e., prélèvements de surface, carottages ou prélèvement intégré par piège à sédiment), la période et le nombre de sites étudiés, la période et la fréquence d'échantillonnage, les paramètres analysés, et si les auteurs mentionnent un pré-traitement et une normalisation des résultats. Les méthodes de qualification des données (par exemple pour la recherche de valeurs aberrantes) sont en revanche peu discutées dans les publications.

Parmi les 22 publications sélectionnées, il y a 10 études européennes dont 4 françaises. Au total, 16 études ont été effectuées en milieu continental, 3 en milieu littoral et 3

intègrent ces deux milieux. Dix études ont mis en œuvre des carottes et permettent d'intégrer des périodes allant jusqu'à 160 ans ; 15 études traitent des données issues de prélèvements de surface permettant d'intégrer des périodes d'un à 12 ans ; alors que deux études présentent des concentrations issues de sédiments prélevés par pièges à particules sur une période allant jusqu'à 16 ans.

Afin de mieux comprendre comment sont mises en œuvre les différentes méthodes de prélèvements dans le cadre d'études de tendances spatiales et/ou temporelles, et quels peuvent être les avantages et inconvénients de ces techniques, nous détaillons ci-après les approches utilisées au travers de l'étude de quelques-unes de ces publications. L'objectif de cette partie est donc d'une part, d'illustrer de manière didactique les principales approches et méthodologies utilisées pour l'évaluation des tendances et d'autre part, d'apporter des éléments complémentaires d'interprétation sur les méthodologies proposées dans ces études.

Tableau 1 : Synthèse bibliographique relative à l'évaluation des tendances spatiales et temporelles de la contamination dans les sédiments (classées par ordre chronologique)

Titre	Milieu étudié Tendance temporelle « T » ou spatiale « S »	Technique de prélèvement	Période temporelle étudiée	Nombre de sites	Période et fréquence d'échantillonnage	Paramètres analysés	Pré-traitement	Normalisation des données
Deconstruction of historic mercury accumulation in lake sediments, northeastern United States [Perry et al., 2005][18]	Continental T et S	Carottages	1860-2000	37	1 carotte par site	Hg, teneur en eau, LOI, radionucléides	séchage à l'étuve	Oui mais cofacteur non mentionné
The temporal evolution of PAH, PCB and trace metal deposition in a French alpine lake from a dated sediment core [Jung et al., 2008][19]	Continental T	Carottages	1850-2005	1	1 carotte	HAP, PCB et métaux, radionucléides, COT, granulométrie	N.A.	pas nécessaire
Spatial trends and historical deposition of mercury in Eastern and Northern Canada inferred from lake sediment cores [Muir et al., 2009][20]	Continental T et S	Carottages	1840-2000	50	1 carotte par site entre 1998 et 2005	Hg, COT, radionucléides	N.A.	N.A.
Integrating long-term water and sediment pollution data, in assessing chemical status within the European Water Framework Directive [Tueros et al., 2009] [21]	Littoral et marin T	Prélèvements de surface	1995-2007	51	1 fois par an	Métaux et Hg	tamissage sec < 63 µm après séchage à l'étuve	N.A.
Temporal trends in near-shore sediment contaminant concentrations in the St. Clair river and potential long-term implications for fish tissue concentration [Richman et al., 2010] [15]	Continental T et S	Prélèvements de surface et carottages	1990-2008	22 (mêmes sites à +/- 5m)	1 fois /an en 2001, 2004, 2006, 2008 (pas d'indication des mois)	Hg, MeHg, métaux, composés organiques COT et granulométrie	N.A.	pas nécessaire

Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Spanish northern continental shelf. Assessment of spatial and temporal trends [Vinas et al., 2010] [22]	Littoral T et S	Prélèvements de surface	2003-2005	36	entre 03 et 09/2003 et 03/2005	HAP COT et granulométrie fraction < 63µm	N.A.	COT
Monitoring of organic contaminants in sediments from the Korean coast: Spatial distribution and temporal trends (2001-2007) [Choi et al., 2011] [23]	Littoral T et S	Prélèvements de surface	2001-2007	20 à 25	02/2001 puis de 2002 à 2007	PCB, OCl, HAP, TBT, PCDD/F COT et granulométrie	N.A.	aucune
Characteristics of petroleum hydrocarbons in surficial sediment from the Songhuajiang River (China): spatial and temporal trends [Guo et al., 2011] [24]	Continental T et S	Prélèvements de surface	2005	10 à 14	période de crue (08/2005) et période sous la glace (12/2005)	petroleum hydrocarbons, COT et granulométrie	broyage puis tamisage	N.A.
Polycyclic aromatic hydrocarbons increase in Athabasca river delta sediment: temporal trends and environmental correlates [Timoney et al., 2011] [16]	Continental T	N.D.	1999-2009	N.A.	N.A.	HAP COT et granulométrie	N.A.	N.A.
A 50-year record of quinolone and sulphonamide antimicrobial agents in Seine River sediments [Tamtam et al., 2011] [25]	Continental T	Carottages	1951-2004	1	1 carotte en 2008	6 agents antimicrobiens, COT et radionucléides	N.A.	N.A.
Spatial and temporal trends in PCBs in sediment along the lower Rhône river, France [Desmet et al., 2012] [26]	Continental T et S	Carottages	1945-2010	4	05 à 07/2008 et en 2010 pour le site de référence	PCB radionucléides (datation) COT et granulométrie	tamisage 2mm et broyage <200 µm pour COT	PCB/COT

Sediment and biota in trend monitoring of contaminants in transitional waters [Maggi et al., 2012] [27]	Littoral S	Prélèvements de surface	2005	69	10/11/2005 recommande : 1 fois /an en hiver (lowest water discharge rate)	métaux, Hg, PCB, OCl, OTC, HAP, PCDD/PCDF granulométrie, COT	conservation à - 20 °C	N.A.
Spatial mapping of Pearl River Estuary surface sediment geochemistry: influence of data analysis on environment interpretation [Woods et al., 2012] [28]	Continental S	Prélèvements de surface	N.D.	77	hiver 2005	Métaux granulométrie	broyage	Al, Fe, Li, Ti et < 63 µm
Monitoring of contaminants in suspended particulate matter as an alternative to sediments [Schubert et al., 2012] [10]	Continental T	Prélèvements de surface et intégrés (pièges à sédiment)	1993-2009	22	1 à 2 fois par an pour les prélèvements de surface - Exposition 4 semaines pour les SPM	PCB, COT, granulométrie	N.A.	N.A.
Parabens in sediment and sewage sludge from the united states, Japan and Korea : spatial distribution and temporal trends [Liao et al., 2013] [29]	Continental et littoral T et S	Prélèvements de surface et carottages	1998 - 2012 2008	47 34	variables (en moyenne 5 fois /an)	Parabènes	N.A.	N.A.
Spatial distributions and temporal trends in PBDE in Detroit River suspended sediments [Marvin et al., 2013] [30]	Continental T et S	Prélèvements intégrés (pièges à sédiment)	1999-2009	9	04 à 11/2010	PBDE	N.A.	N.A.
Occurrence, possible sources, and temporal trends of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in water and sediment from the lower Yangtze River basin, Jiangsu and Shanghai areas of Eastern China [Nie et al., 2013] [31]	Continental T	Prélèvements de surface	2010	20	N.A.	PCDD/F COT	N.A.	possible via COT

Spatial distribution and temporal trends of PAH's in water and sediment from Songhua River, China [Zhao et al., 2014] [32]	Continental T et S	Prélèvements de surface	2007-2008	14	04 et 10/2007 (14 sites), 01/2008 (7 sites)	HAP	N.A.	N.A.
Polybrominated diphenyl ether concentrations in sediment from the Northern Arabian Gulf: Spatial and temporal trends [Gevao et al., 2014] [33]	Littoral et marin T et S	Prélèvements de surface et carottages	N.D.	25	1 fois	PBDE COT	conservation à - 20 °C	COT
Comparing spatial and temporal changes in metal trends on the Portuguese shelf since the 1970s [Mil-Homens et al., 2014] [17]	Continental T et S	Prélèvements de surface	1974-1977 et 2002	19 environ	1974-1977 et 05/2002	Métaux granulométrie et CO	tamissage humide (analyses sur < 2mm), séchage, broyage	Al
Declining dioxin concentrations in the Rhône River basin, France, attest to the effectiveness of emissions controls [Van Metre et al., 2015] [34]	Continental T et S	Carottages	1981-2010	7	05 à 07/2008	PCDD, PCDF, radionucléides	N.A.	N.A.
Temporal trends of persistent organic pollutants in dated sediment cores: chemical fingerprinting of the anthropogenic impacts in the Seine River basin, Paris [Lorgeoux et al., 2016] [35]	Continental T	Carottages	1951-2004	1	1 carotte en 2008 comparée à une carotte de 2003 et des prélèvements ponctuels de MES	HAP, PCB, PBDE, alkylphénols et radionucléides	conservation à - 18 °C et lyophilisation	N.A.

N.A. = non disponible (not available)

4.1.1 PRELEVEMENT DE SEDIMENT DE SURFACE

Parmi les 22 publications étudiées, 14 traitent de prélèvements de sédiment de surface effectués à l'aide de bennes à sédiment, pour l'évaluation de tendances. Sept publications traitent uniquement de tendances temporelles, 2 traitent uniquement de tendances spatiales et 13 traitent de tendances spatiales et temporelles.

- *Sediment and biota in trend monitoring of contaminants in transitional water*, Maggi et al., 2012 [27]

L'objectif de cette étude était notamment d'évaluer les tendances spatiales des contaminants dans les sédiments afin d'améliorer la conception des programmes de surveillance et de fournir des éléments de réponse aux actions exigées pour atteindre les objectifs de la DCE. Dans ce contexte, 69 sites répartis sur l'ensemble de la lagune de Venise ont été échantillonnés en octobre et novembre 2005. Des analyses de métaux, polychlorobiphényles (PCB), organochlorés (OCl), organoétains (OTC), hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), polychlorodibenzo-p-dioxines et polychlorodibenzofurannes (PCDD/PCDF) ont été menées ; ainsi que la mesure de la granulométrie, du carbone total et du carbone organique total (COT).

Les analyses chimiques ont aidé à identifier la plus importante source de pollution du lagon (zone industrielle) et à dresser un état des lieux de la contamination de la lagune de Venise vis-à-vis de la législation italienne et de la DCE. L'évaluation des tendances spatiales a été réalisée, pour chaque paramètre, via des représentations graphiques en identifiant, sur une carte, la concentration retrouvée à chaque point de prélèvement (un exemple d'illustration est présenté en figure 3). Une tentative d'évaluation des tendances temporelles a également été réalisée par comparaison des données de 2005 avec des données d'études antérieures.

Suite aux résultats de cette étude et pour répondre aux objectifs de la DCE, les auteurs préconisaient une fréquence d'échantillonnage d'une fois par an pour les futurs programmes de surveillance. Outre les résultats de l'étude, le taux de sédimentation, la composition des sédiments de la lagune de Venise et l'avis d'experts ont aidé à définir ces préconisations.

En conclusion, les données collectées ont majoritairement servi à identifier les sources de pollution de la lagune de Venise. L'évaluation des tendances spatiales n'a fait appel à aucun test statistique. La tentative d'évaluation de tendances temporelles n'est pas détaillée. L'utilisation de techniques de normalisation des données n'est pas mentionnée. Néanmoins, cette étude illustre parfaitement le fait que les prélèvements de surface s'appliquent très bien à l'évaluation spatiale des tendances de contamination des sédiments. Il est à noter toutefois que le milieu étudié (une lagune vénitienne) reste un milieu particulier par rapport aux milieux que l'on peut rencontrer en France.

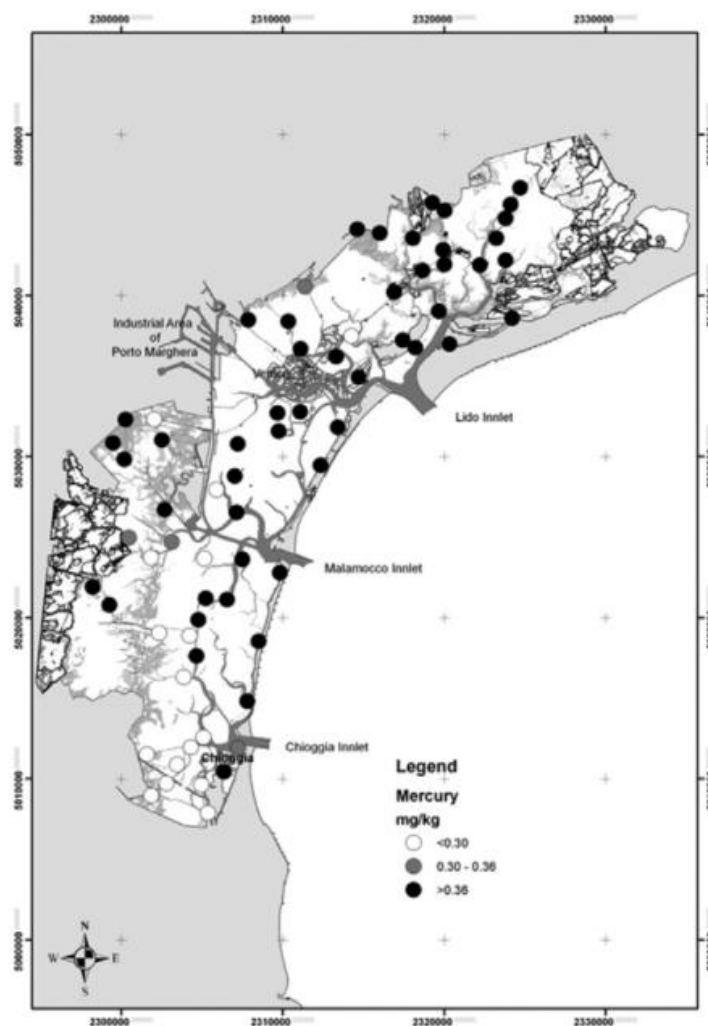


Figure 3 : Exemple de représentation graphique pour évaluer des tendances spatiales en mercure dans les sédiments de surface de la lagune de Venise (d'après Maggi et al., 2012)

- *Integrating long-term water and sediment pollution data, in assessing chemical status within the European Water Framework Directive*, Tueros et al., 2009 [21]

Cette étude avait deux objectifs : le premier était d'étudier, sur 12 ans, l'impact de la mise en place de procédés de traitement des eaux sur l'environnement, le second était de comparer deux méthodologies d'évaluation de l'état chimique. Ce travail s'est appuyé notamment sur un jeu de données de concentrations d'éléments traces dans les sédiments de la côte basque entre 1995 et 2007. Ces données de contamination chimique ont été collectées sur 32 stations côtières et estuariennes entre 1995 et 2007, auxquelles se sont ajoutées 19 stations en 2002. Ces 51 stations étaient réparties sur 18 masses d'eau du pays basque de 12 bassins versants différents.

Pour déterminer l'évolution des concentrations en métaux, une analyse des tendances chronologiques a été effectuée sur les données annuelles en métaux dans les sédiments sur la période de 1995 à 2007. L'évaluation des tendances temporelles a été faite grâce au test de corrélation de Spearman et au test de Mann-Whitney-Wilcoxon sur les données des 5 premières et des 5 dernières années. Les tests ont été réalisés sur ces deux périodes car la plupart des procédés de traitement ont été installés entre 2000 et 2002. L'évaluation des tendances temporelles a également été illustrée par la

représentation des concentrations en métaux en fonction du temps à une station donnée.

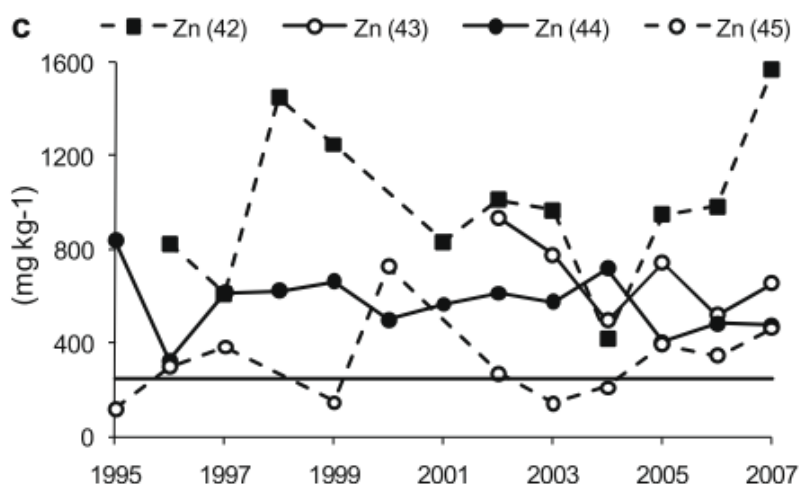


Figure 4 : Tendances d'évolution du zinc dans les sédiments de l'Oiarzun. Les numéros des stations sont indiqués entre parenthèses (d'après Tueros et al., 2009).

L'utilisation du test de corrélation de Spearman a mis en évidence 25 tendances significatives de diminution des concentrations dans le temps et 17 tendances significatives d'augmentation des concentrations. Les résultats obtenus par la comparaison des médianes, test de Mann-Whitney-Wilcoxon, ont montré que, parmi les tendances observées, il y avait 8 différences significatives entre les données avant et après implantation des systèmes de traitement des eaux.

En conclusion, les données collectées ont permis d'identifier les pressions auxquelles sont soumises les masses d'eaux et d'évaluer l'impact de l'implantation de systèmes de traitement des eaux. L'évaluation des tendances temporelles faisait appel uniquement au test de corrélation de Spearman, mais il n'est pas mentionné si des techniques de normalisation des données ont été mises en œuvre, alors que la nature des sédiments peut être fortement variable dans le contexte estuarien. De plus, la fréquence d'échantillonnage pour les sédiments n'est pas clairement exposée. Il semble qu'un seul prélèvement par an a été effectué. Cette publication ne propose pas de recommandation concernant le nombre de prélèvements nécessaires à l'évaluation des tendances temporelles.

4.1.2 CAROTTAGE

La technique de prélèvement par carottage a été mise en œuvre dans 10 publications parmi les 22 étudiées. Dans la plupart des cas, cette technique de prélèvement est couplée à des prélèvements de surface. Deux publications proposent une évaluation des tendances spatiales et temporelles à partir de données issues de carottes.

- *Deconstruction of historic mercury accumulation in lake sediments, northeastern United States*, Perry et al., 2005 [18]

L'objectif de cette étude était d'examiner les variabilités spatiales et temporelles des flux de mercure anthropogénique dans les sédiments de lacs. Ainsi, les archives de contamination des sédiments ont été utilisées pour décomposer le flux total de mercure et ainsi affiner l'estimation des apports atmosphériques liés à l'activité humaine. Pour répondre à cette problématique, les résultats d'études examinant l'historique de pollution des lacs en mercure par l'atmosphère au nord-ouest des Etats-Unis et des

données non publiées ont été assemblées pour former un jeu de données sur 37 sites. Les carottes de sédiment ont été sectionnées tous les 0,5, 1 et 2 cm pour des profondeurs de 10 cm, 10-30 cm et > 30 cm, respectivement, pour les données acquises pour cette publication ; tous les centimètres pour une étude de 2002 ; tous les 0,5 cm jusqu'à 30 cm de profondeur, puis tous les centimètres pour les autres études. Des analyses de mercure et de radionucléides ont été menées ainsi que la mesure de la teneur en eau et la perte au feu (LOI).

L'évaluation des tendances temporelles a été faite par l'établissement de profils de concentrations en mercure avec la profondeur. Les résultats ont montré une nette augmentation des concentrations à partir des années 1940 avec des valeurs maximales atteintes entre les années 1975 et 1990. Cette accumulation en mercure entre 1875 et le 20^{ème} siècle, évaluée à 150% sur les données brutes, a été corrigée par la valeur de fond géochimique et réduite à environ 50%.

De plus, des portions de carottes correspondant à une datation spécifique au ^{210}Pb ont été comparées pour l'étude de la contamination spatiale et temporelle (Figure 5) et confirment les observations faites avec les profils de concentrations.

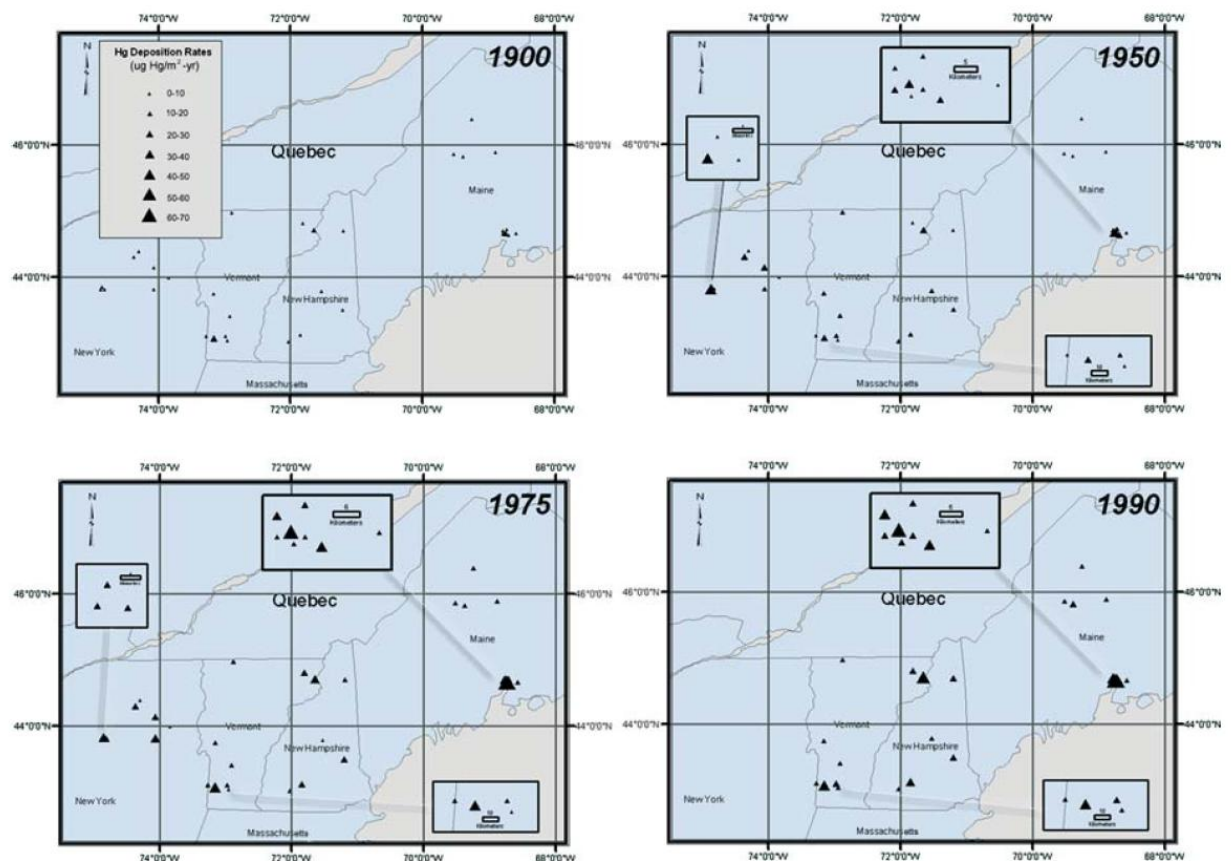


Figure 5 : Taux de déposition spatiaux et temporels du mercure (les données de 1990 pour New York ne sont pas disponibles) (d'après Perry et al., 2005).

- *Temporal trends in near-shore sediment contaminant concentrations in the St. Clair River and potential long-term implications for the fish tissue concentrations*, Richman et al., 2010 [15]

Cette étude avait pour objectif d'estimer le risque de bioamplification en faisant le parallèle entre les concentrations à long terme des polluants dans les sédiments et la contamination actuelle dans le biote. Dans cette optique, 22 sites (plus un site de référence) ont été échantillonnés le long de la rivière St. Clair (Canada) en 2001, 2004, 2006 et 2008. Dans les cas où le prélèvement de carottes ne pouvait pas être réalisé, des échantillons de sédiment de surface (2-5 cm) ont été prélevés. Les carottes ont été sectionnées de la manière suivante : 0-5 cm, 5-15 cm, puis tous les 10 cm. Des analyses de métaux (dont le mercure), d'éléments nutritifs, de composés semi-volatils, de PCB totaux ont été menées, ainsi que la mesure de la granulométrie et le COT. Les données de contamination issues de l'étude des carottes ont été comparées à des données de contamination de sédiments de surface de stations communes collectées par le ministère de l'environnement de l'Ontario et Environnement Canada de 1990 à 2008. Les données de granulométrie et de COT ont permis de caractériser la nature des échantillons de sédiment.

Pour l'étude de la contamination spatiale, seuls les échantillons des premiers centimètres des carottes ont été utilisés, ce qui est comparable à des prélèvements de surface. Pour évaluer la contamination sur le long terme, l'ensemble des échantillons issus des carottes a été utilisé. Les sédiments prélevés dans le cadre de cette étude présentaient des caractéristiques physico-chimiques similaires (COT et granulométrie), ce qui a exclu le besoin de normaliser les données pour faire des comparaisons entre sites. Les carottes ont permis de mettre en évidence une claire tendance à la diminution des concentrations en mercure vers la surface des sédiments (Figure 6), sans qu'une datation précise des sédiments n'ait été effectuée. Toutefois, les auteurs suggèrent que cette diminution en mercure dans les sédiments est à mettre très probablement en relation avec la fermeture d'usines chlore-alcali dans les années 70.

De plus, l'étude de la contamination des premiers centimètres des carottes s'est appuyée sur des représentations graphiques et de nombreux tests statistiques (e.g., ANOVA, analyse de régression linéaire, Test de Kruskal Wallis, Test de comparaisons multiples de Dunn). Ces analyses ont permis de démontrer une diminution significative des concentrations en hexachlorobenzène (HCB), hexachlorobutadiène (HCBd) et octachlorostyrène (OCS) depuis 2001.

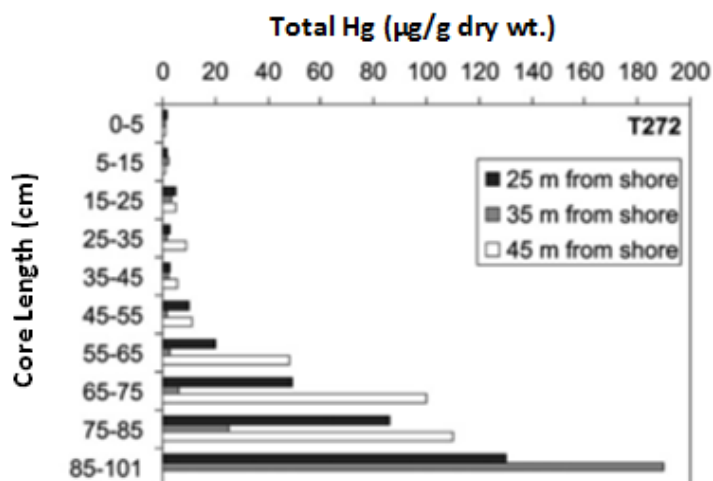


Figure 6 : Concentrations en mercure total (µg/g) dans les carottes de sédiments prélevées dans la rivière St. Clair (d'après Richman et al., 2010)

- *Spatial and temporal trends in PCBs in sediment along the lower Rhône river, France, Desmet et al., 2012 [26]*

L'objectif de cette étude était d'évaluer les tendances temporelles en PCB dans les sédiments du Rhône aux alentours de Lyon. Pour répondre à cette problématique, des carottes de sédiment ont été collectées de mai à juillet 2008 à trois stations autour de Lyon. Une carotte a été prélevée en 2010 dans le lac de Paladru pour servir de référence. Les carottes, de longueur comprise entre 52 cm et 112 cm, ont été découpées tous les centimètres, à l'exception de la carotte de référence qui a été découpée tous les 0,5 cm (28 points sur une période de 55 ans). Des analyses de PCB et des radionucléides ont été réalisées, ainsi que la mesure du COT et de la granulométrie. Les analyses de radionucléides couplées à la granulométrie ont permis la datation des sédiments, et les données de COT ont servi à la normalisation des concentrations en PCB.

L'évaluation des tendances a été faite par l'établissement des profils de concentrations en PCB aux 4 stations. Les résultats ont montré une très nette augmentation des concentrations en PCB entre les années 1945 et 1970, puis une nette diminution des concentrations jusqu'à 2010 (Figure 7). Cette étude sur ce fleuve a été possible grâce aux retenues en amont des barrages sur le Rhône. En effet, la présence de ces retenues assure une accumulation importante de sédiments. Cette étude illustre le fait que les carottes sont parfaitement adaptées pour l'étude des tendances temporelles, à condition d'obtenir des carottes suffisamment longues (zones de dépôt) et de faire des mesures précises de datation en parallèle des analyses de contaminants. Cependant, la question de la préservation de l'intégrité de la séquence temporelle est cruciale dans ce type d'interprétation (influence de la bioturbation par exemple). De plus, la technicité nécessaire pour réaliser ce type de prélèvement est plus importante que dans le cas des sédiments de surface.

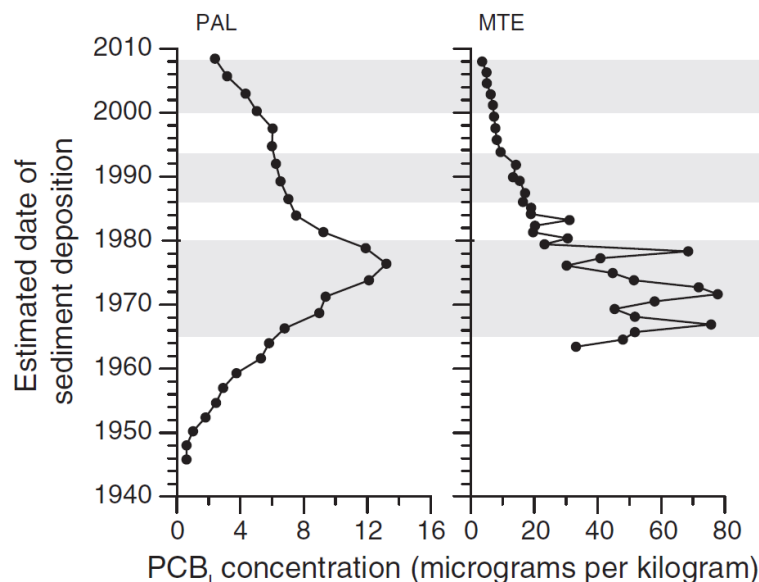


Figure 7 : Profil des concentrations en PCB_i dans une carotte de sédiment prélevée sur le Lac de Paladru (PAL, référence) et sur le site de La Morte (MTE) (d'après Desmet et al., 2012).

4.1.3 PRELEVEMENT INTEGRE PAR PIEGE A PARTICULES

Parmi la sélection des 22 études, la technique de prélèvement intégré par piège à particules a été mise en œuvre dans deux publications qui proposent une évaluation des tendances spatiales et temporelles.

- *Spatial distributions and temporal trends in PBDE in Detroit River suspended sediments* (Marvin et al., 2013) [30]

L'objectif de cette étude était d'évaluer les tendances spatiales et temporelles de la concentration en PBDE de la rivière Detroit (USA). Dans cet objectif, des pièges à particules ont été déployés sur 9 stations réparties sur la rivière. Les MES ont été collectés tous les mois dans les pièges à particules. Des analyses de PBDE ont été réalisées sur les échantillons collectés. Aucune technique de normalisation des résultats n'a été mise en œuvre pour l'exploitation des résultats.

L'évaluation des tendances spatiales a été faite, en premier lieu, à l'aide d'une représentation graphique des concentrations en PBDE, pour les échantillons de MES collectés en 2001 et 2006, sur une carte (Figure 8). Le BDE 209 est séparé de la somme des autres PBDE en raison de sa large prédominance dans les échantillons prélevés par rapport aux autres BDE.

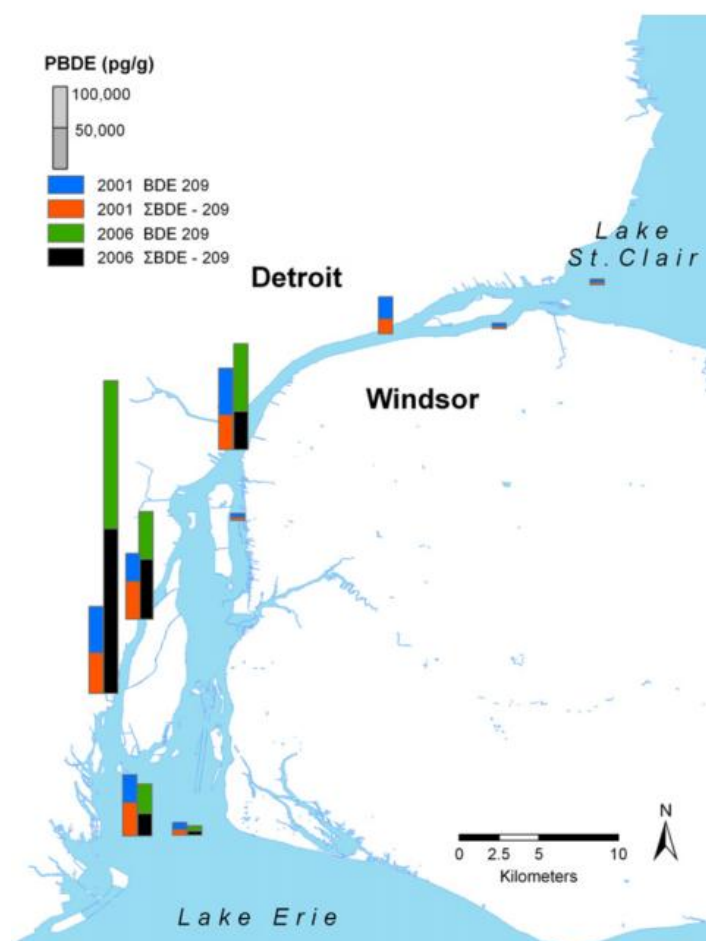


Figure 8 : Somme des PBDE (N = 46) dans les sédiments collectés par piège à particules sur plusieurs stations de la rivière Detroit en 2001 et 2006 (d'après Marvin et al., 2013)

Grâce à cette représentation graphique, les auteurs de cette étude ont montré que des concentrations plus élevées en PBDE étaient observées sur le cours supérieur (côté américain) de la rivière. On observe aussi une forte augmentation des concentrations dans le temps à certaines stations.

De plus, l'évaluation des tendances temporelles a été réalisée sur des données obtenues de 1999 à 2009. Cette évaluation a été réalisée à partir de représentations graphiques des concentrations en fonction du temps. Une diminution de la somme des concentrations en PBDE a été observée entre 2001 et 2003, suivi d'une ré-augmentation. La diminution a été évaluée à environ -20% et serait certainement due à une élimination progressive des formes penta- et octa-. La prolongation de la production et de l'utilisation du PBDE 209 expliquerait cette tendance à la hausse observée depuis 2003. En revanche, la tendance à la baisse du PBDE 183, qui semblerait être un marqueur des formes octa-PBDE, est démontrée sur le long terme, comme le montre l'illustration de l'évolution des concentrations à deux stations présenté en Figure 9.

Malgré des résultats concordants avec d'autres travaux sur l'évaluation de la contamination de la rivière Detroit par les PBDE, ce travail n'explique pas quelles sont les sources des données antérieures à 2010, et si les analyses réalisées pour produire ces données sont les mêmes sur toute la période. Même si les tendances temporelles sont clairement identifiables par la représentation graphique, elles auraient pu être confirmées par la mise en œuvre de tests statistiques plus poussés (autres que des régressions).

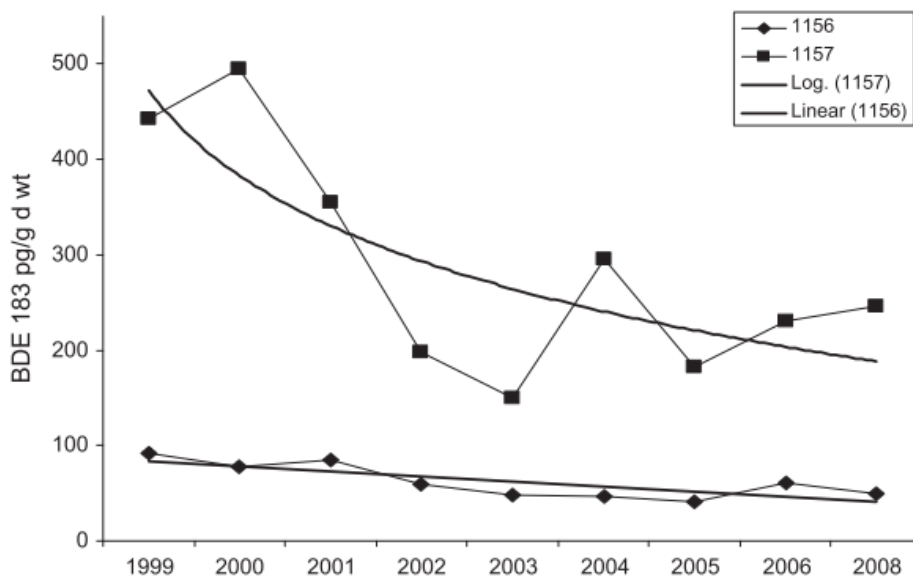


Figure 9 : Tendances temporelles en PBDE 183 aux stations 1156 ($r^2 = 0,61$) et 1157 ($r^2 = 0,63$) (d'après Marvin et al., 2013)

- *Monitoring of contaminants in suspended particulate matter as an alternative to sediments* (Schubert et al., 2012) [10]

Cette étude présente et compare plusieurs exemples de surveillance de la contamination des sédiments et des MES de la rivière Elbe (Allemagne). Pour cette étude, 22 sites ont été échantillonnés de 1992 à 2009 afin de récolter des sédiments et des MES. Les prélèvements de surface (sédiments) ont été effectués une à deux fois par an avec une benne de type Van Veen. Sur un des sites (Wittenberge, Elbe), des MES

issues de pièges à particules de type BISAM exposés pendant 4 semaines ont été collectées (Figure 10).

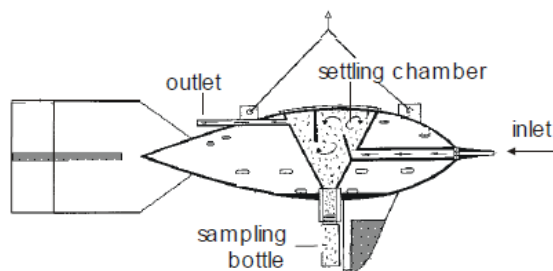


Figure 10 : Piège à particules de type BISAM (d'après Heininger et al., 2002) [36]

Des MES ont également été collectées sur un des sites (Schnackenburg, Elbe) au moyen d'un décanteur de particules (*sediment tank*), alimenté de façon continue en eau de rivière grâce à un système de pompage (Figure 11).

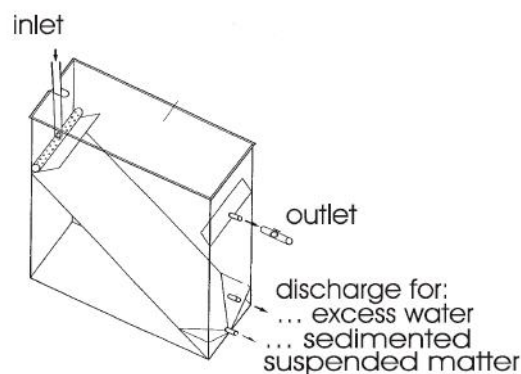


Figure 11 : Photo et schéma du système de décantation des particules de type ARGE Elbe (d'après Heininger et al., 2002) [36].

Outre des analyses de contaminants chimiques, la caractérisation des échantillons a été effectuée par la mesure de la granulométrie et l'analyse du COT.

Une représentation graphique présentant la concentration en PCB 138 pour chaque année selon le type de prélèvement mis en œuvre permet une évaluation visuelle des tendances (Figure 12). Une régression linéaire a été effectuée permettant de confirmer ou non la tendance. La tendance à la baisse identifiée sur les sédiments prélevés par benne était comparable aux tendances obtenues pour les MES obtenues via les deux systèmes de prélèvements intégrés (BISAM et ARGE Elbe). Ces résultats ont démontré que les MES peuvent être utilisées pour l'étude de tendances, d'autant plus que les valeurs annuelles sur les sédiments étaient calculées à partir d'une ou deux valeurs, alors que celles des sur les MES découlaient de 8 à 12 résultats.

L'objectif de cette étude n'était pas de quantifier la tendance, mais de comparer les résultats d'une étude de tendance effectuée sur du sédiment ou des MES. L'affichage des coefficients de corrélation des régressions linéaire aurait été un plus pour identifier la tendance. Bien qu'aucune normalisation des résultats ne soit mentionnée pour comparer directement les concentrations obtenues dans les sédiments et dans les MES, l'analyse des résultats sur une période de 17 ans a montré des tendances similaires, que

ce soit pour les sédiments ou pour les MES. Ainsi, il semblerait qu'une méthode alternative aux prélèvements de sédiments comme le déploiement de pièges à particules, soit adaptée pour évaluer des tendances dans la fraction solide.

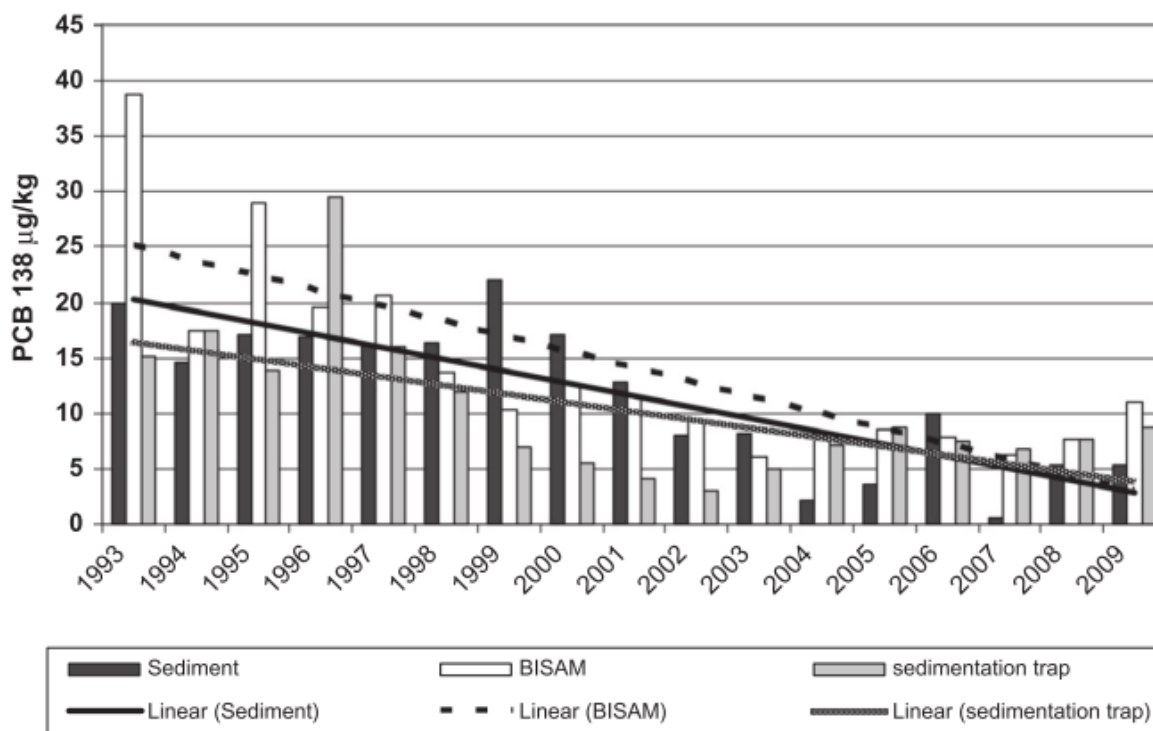


Figure 12 : Tendence temporelle de la concentration en PCB 138 (moyenne annuelle) dans les sédiments et les MES de l'Elbe (d'après Schubert et al., 2012)

Cette première étude bibliographique illustre ainsi, pour les trois principales techniques de prélèvement (prélèvement de sédiment de surface, carottage et piège à particules), la diversité des méthodes d'évaluation des tendances dans les sédiments. Il est à noter toutefois que dans ces études, l'importance de la continuité des mesures et de la traçabilité des mesures est peu soulignée. Il est rappelé que ce point est essentiel afin de garantir une évaluation des tendances la plus fiable possible. De même, la prise en compte des incertitudes de mesure, ou à tout le moins de l'écart-type obtenu sur les mesures, ne doit pas être négligée.

4.2 PRE-TRAITEMENT DES SEDIMENTS ET NORMALISATION DES RESULTATS

4.2.1 INTRODUCTION ET RAPPELS THEORIQUES

Cette partie porte sur la synthèse des techniques de pré-traitement mises en œuvre sur des échantillons de sédiment d'origines différentes, ainsi que sur le choix des paramètres normalisateurs pour l'exploitation de données. Les paramètres normalisateurs dépendent de la nature des paramètres étudiés, nous ferons donc la distinction entre micropolluants inorganiques (métaux) et micropolluants organiques.

L'hétérogénéité des dépôts et la variabilité de nature des sédiments sont susceptibles d'avoir une forte influence sur les résultats obtenus en termes de contamination. Ainsi, pour comparer des niveaux de contamination, et établir des distributions spatiales ou encore des tendances temporelles, il est nécessaire d'éliminer l'effet lié aux

caractéristiques globales du sédiment échantillonné (ex : granulométrie, COT) sur les concentrations en contaminants, et de réduire la variabilité observée afin de permettre un diagnostic robuste.

La normalisation est une correction du résultat permettant d'éliminer (ou de limiter) l'effet lié à la nature du sédiment échantillonné. Cette normalisation s'opère en corrigeant les concentrations en contaminants inorganiques ou organiques par des paramètres conservatifs (ou cofacteurs) et représentatifs des caractéristiques physiques et chimiques globales des échantillons prélevés, comme la granulométrie du sédiment, les éléments caractéristiques des argiles/limons (Al, Fe, Sr, ...), ou encore le COT [7]. Avant de mettre en œuvre une méthode de normalisation des résultats par un cofacteur, il est essentiel de vérifier qu'il existe bien une relation entre les concentrations en micropolluants et le cofacteur pour le jeu de données étudié. Il s'agit là d'une des difficultés principales pour la mise en œuvre pratique de ces méthodologies de normalisation.

4.2.2 PRINCIPALES METHODOLOGIES UTILISEES

Etant donné le faible nombre de publications mentionnant le pré-traitement des échantillons et la normalisation des résultats parmi les publications étudiées initialement (Cf. tableau 1), des recherches bibliographiques supplémentaires ont été menées sur cette thématique. Ainsi 24 documents additionnels ont été étudiés pour mieux comprendre les techniques de normalisation communément mises en œuvre (Cf. tableau 2).

Deux types de normalisation sont majoritairement employés : la normalisation granulométrique et la normalisation chimique ou géochimique. La majorité des micropolluants ont tendance à s'associer avec les particules fines. La normalisation granulométrique a pour principal objectif de corriger le biais apporté par la fraction grossière (faible concentration en micropolluants en raison d'une surface spécifique moins importante des particules). La normalisation chimique, via l'utilisation d'un élément ou paramètre normalisant (appelé cofacteur), est censée corriger les variations granulométriques et la variabilité de composition [37]. **Le choix du cofacteur doit être justifié par une corrélation avec les teneurs en micropolluants.** Ce cofacteur doit refléter les variations granulométriques et la nature des échantillons, doit être spécifique des fractions fines et doit présenter de très faibles apports anthropiques.

Tableau 2 : Synthèse bibliographique relative au prétraitement des sédiments et à la normalisation des résultats (références classées par ordre chronologique)

Titre	Type de sédiments	Nombre de sites concernés	Paramètres conservatifs	Contaminants	Pré-traitement	Normalisation des données
A quick grain size correction procedure for trace metal contents of sediment (Schneider et al., 1984) [39]	Continentaux	1	N.A.	Métaux	Tamassage humide fraction < 20 µm	fraction < 20 µm
Comparison of grain size correction procedures for organic micropollutants and heavy metals in marine sediments (Klamer et al., 1990) [40]	Marins	3	N.A.	PCB, HAP et métaux lourds (Cd, Cu, Zn et Pb)	< 1000, <63 et <20 µm par tamassage humide puis lyophilisation	Cs, Sc ou Al pour métaux, fraction < 63 µm pour organiques
An assessment of metal contamination of sediments in the Humber estuary, UK (Grant et al., 1990) [41]	Estuariens	30	N.A.	Métaux	séchage, broyage, tamassage à 500µm, broyage	Rb
Anthropogenic heavy metal pollution in the sediment of the Barcelona continental shelf (Palanques et al., 1994) [42]	Estuariens	1	Granulométrie, perte au feu	Métaux	broyage	granulométrie ou matière organique
Etude des méthodes de prélèvement et de traitement des sédiments à des fins d'analyse de micropolluants métalliques et organiques (Organisation et environnement, 1995) [43]	continentaux	N.A.	Matière organique	Métaux, Hg, micropolluants organiques	Tamassage, lyophilisation, broyage	fraction < 63 µm ou teneur en matière organique
Harmonization of Wadden sea sediment monitoring programmes Working document (Kramer, 1996) [44]	Marins	N.A.	Granulométrie, matière organique, carbonates	Métaux, Hg, micropolluants organiques	N.A.	Al (ou matière organique) pour les métaux, COT pour organiques
Organic carbon normalisation of PCB, PAH and pesticide concentration in suspended solids (Koelmans et al., 1997) [45]	Continentaux	2	CO, Cl et perte au feu	PCB, HAP et pesticides	lyophilisation	COT
Contaminants in sediments: Using robust regression for grain size normalization (Grant et al., 1998) [46]	Estuariens	1	N.A.	Cu, Zn, Ni, Cr, Nb, As, et Pb	séchage, broyage, tamassage à 500µm, broyage	Al ou Rb
The use of size-normalized procedures in the analysis of organic contaminants in estuarine sediments (Birch et al., 2000) [47]	Estuariens	1	Granulométrie	Chlordane, HCB, Lindane, Heptachlore, Aldrine, Heptachlore epoxide, DDT, DDD, DDE	tamassage humide	N.A.
Importance of grain size factor in distribution of trace elements in stream sediments of tropical high grade terrains (Ranasinghe et al., 2002) [48]	Continentaux	6	N.A.	Métaux	tamassage sec à <63 µm, 63-125 µm, 125-177 µm, et 177-250 µm, puis broyage	N.A.
Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring (Kersten et al., 2002) [49]	Marins	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	Al, Li pour métaux, matière organique pour les organiques

Titre	Type de sédiments	Nombre de sites concernés	Paramètres conservatifs	Contaminants	Pré-traitement	Normalisation des données
Grain-size correction for the contents of butyltin compounds in sediment (Smedes et al., 2003) [50]	Marins	6	COT, azote, perte au feu, Al, Li, argile	organoétains	tamassage humide nylon 2mm sur site, homogénéisation puis tamassage humide <20 µm et < 63µm, lyophilisation, broyage à billes	COT ou azote
Normalization methods for pollutants in marine sediments: review and recommendations for the Mediterranean (Herut et al., 2006) [37]	Marins	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	Al, Li, Rb, ou Fe
Evaluation of elemental enrichments in surface sediments off southwestern Taiwan (Chen et al., 2008) [51]	Marins	2	Granulométrie, carbone organique	Métaux	Broyage	Al, Fe, Li, Yb, COT ou granulométrie
Integrating long-term water and sediment pollution data, in assessing chemical status within the European Water Framework Directive [Tueros et al., 2009] [21]	Littoraux et marins	51	N.A.	Métaux et Hg	tamassage sec < 63 µm après séchage à l'étuve	N.A.
Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Spanish northern continental shelf. Assessment of spatial and temporal trends [Vinas et al., 2010] [22]	Littoraux	36	COT et fraction < 63µm	HAP	Lyophilisation	COT
Inside-sediment partitioning of PAH, PCB and organochlorine compounds and interferences on sampling and normalization methods [Opel et al., 2011] [52]	Continentaux	4 rivières	perte au feu	16 HAP, 6 PCB, 18 pesticides organochlorés	tamassage humide <20 mm, 20-63 µm, 63-100/125 µm, 100/125-200/250 µm et 200/250-2000 µm, lyophilisation	Carbone organique
Spatial and temporal trends in PCBs in sediment along the lower Rhône river, France [Desmet et al., 2012] [26]	Continentaux	4	radionucléides (datation) COT et granulométrie	PCB	tamassage 2mm et broyage <200µm pour COT	COT
Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1900-2009) in the Loire river sediments, France [Grosbois et al., 2012] [53]	Continentaux	1	Al, COT	Métaux	Tamassage < 63 µm ou < 100 µm après séchage à l'air	Al
Spatial mapping of Pearl River Estuary surface sediment geochemistry: influence of data analysis on environment interpretation [Woods et al., 2012] [28]	Estuariens	77	granulométrie	Métaux	broyage	Al, Fe, Li, Ti et < 63 µm
Occurrence, possible sources, and temporal trends of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in water and sediment from the lower Yangtze River basin, Jiangsu and Shanghai areas of Eastern China [Nie et al., 2013] [31]	Continentaux et estuariens	20	COT	PCDD/F	N.A.	possible via COT

Titre	Type de sédiments	Nombre de sites concernés	Paramètres conservatifs	Contaminants	Pré-traitement	Normalisation des données
From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediment and soils (Dung et al., 2013) [54]	Continentaux	N.A.	N.A.	Métaux, Hg	N.A.	granulométrie, Al, Fe et matière organique
Mécanismes et modalités de la distribution spatiale et temporelle des métaux dans les sédiments du bassin versant de la Loire [Dhivert, 2012] [55]	Continentaux	2	Al, COT, Si, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Ti	Métaux	Tamassage < 63 µm après séchage à l'air	Al
Flux de matières en suspension, de mercure et de PCB particulaires dans le Rhône, du Léman à la Méditerranée (Launay, 2014) [8]	Continentaux	N.A.	COT	PCB, métaux, Hg	lyophilisation et broyage	COT pour Hg et PCB, granulométrie pour métaux
Polybrominated diphenyl ether concentrations in sediment from the Northern Arabian Gulf: Spatial and temporal trends [Gevao et al., 2014] [33]	Littoraux et marins	25	COT	PBDE	conservation à - 20 °C	COT
Comparing spatial and temporal changes in metal trends on the Portuguese shelf since the 1970s [Mil-Homens et al., 2014] [17]	Continentaux	19 environ	granulométrie et COT	Métaux	tamassage humide (analyses sur <2mm), séchage, broyage	Al

- **Métaux**

Les métaux ont tendance à se lier avec les particules fines, c'est à dire, les argiles (< 2 µm) et les limons (< 63 µm).

Pour s'affranchir du biais généré sur les niveaux de concentrations par la granulométrie de l'échantillon, il est possible, comme le mentionnent le guide CMA [4] et le guide AQUAREF [7], d'effectuer des opérations physiques sur le sédiment (tamassage < 63 µm) ou une normalisation de la concentration en contaminant par la proportion en particules de granulométrie inférieure à 20 µm (pour Hg et Cu par exemple) [39][40] ou 63 µm [40][48][53][55]. Cela peut également être complété par une normalisation géochimique (voir ci-dessous).

Cependant, il est laborieux de séparer les fractions < 20 et 63 µm par tamassage sec ou humide d'autant plus que ces opérations de tamassage sont délicates et difficiles à contrôler [12]. Bien que certains auteurs affirment retrouver certains métaux en quantités significatives dans les fractions allant jusqu'à 200 µm [48], les fractions porteuses les plus utilisées pour la normalisation sont la fraction < 20 µm [39][54] et la fraction < 63 µm [4][54][5]. C'est notamment ce que préconisent le guide CMA [4] et le guide JAMP-OSPAR [38].

Les métaux ont également tendance à s'associer à la matière organique par sorption ou complexation. Néanmoins, la normalisation par la teneur en matière organique via le carbone organique particulaire n'est pas souvent utilisée dans le cas des micropolluants inorganiques, sauf dans le cas du mercure.

Les cofacteurs utilisés pour effectuer la normalisation géochimique des concentrations en métaux sont le plus souvent des éléments réfractaires (i.e., majoritairement présent dans la fraction non réactive des particules). D'autres éléments témoignant de la présence de particules fines sont également utilisés. L'aluminium (Al), constituant

majoritaire des particules fines comme les argiles (aluminosilicates) est communément utilisé comme cofacteur ; il est notamment cité par le guide CMA [4] et le guide JAMP-OSPAR [38]. En effet, c'est un élément conservatif spécifique des fractions fines qui est largement utilisé pour compenser aussi bien les variations de granulométrie que les variations de composition [54]. De plus, l'analyse chimique de l'Al est aisée, précise et robuste [37]. Et enfin, les apports anthropiques en Al sont rares [51]. Bien que l'Al présente les caractéristiques d'un bon cofacteur normalisant, il peut arriver qu'il présente une corrélation faible ou nulle avec les métaux. Dans ce cas, son utilisation comme cofacteur n'est pas pertinente. D'autres éléments conservatifs tels que le lithium (Li), le rubidium (Rb), le fer (Fe), le césium (Cs) ou encore le scandium (Sc) sont utilisés dans la littérature.

Trois techniques principales peuvent être utilisées pour la normalisation géochimique :

- Diviser la concentration en métal obtenue sur le sédiment brut par la concentration du cofacteur ;
- Calculer les équations de régression linéaire entre les concentrations en métaux et les concentrations en cofacteur ;
- Calculer les droites de régression entre un métal et le cofacteur via l'utilisation d'un point pivot.

- **Micropolluants organiques**

Dans le cas des micropolluants organiques, les fractions porteuses varient selon les paramètres étudiés. Ainsi les composés organochlorés de type DDT, heptachlore ou lindane semblent s'associer aux particules de taille < 63 µm voire même < 40 µm selon Birch (2000) [47]. Les PCB semblent être associés aux particules < 63 µm selon Klamer (1990) [38], voire même aux particules comprises entre 1 et 10 µm pour les PCB_i selon Launay (2014) [8] ; alors qu'une quantité significative de HAP pourrait s'associer aux particules > 63 µm selon Klamer (1990) [40] ou aux particules < 20 µm selon Smedes (2003) [51]. Il est donc difficile de déterminer la fraction la plus pertinente à choisir pour effectuer une normalisation granulométrique [7][38].

L'affinité des micropolluants organiques, tels que les organochlorés, les PCB et les HAP, pour la matière organique est bien connue de par la force de leur caractère hydrophobe [49]. Le COT est donc un paramètre préférentiel pour la normalisation géochimique, ainsi que l'indique le guide JAMP-OSPAR [38]. Néanmoins, selon Opel (2011) [52] et comme cela est rappelé par le guide CMA, la matière organique est un paramètre dont la distribution au sein de la matrice est très variable et dont la définition n'est pas toujours très précise et/ou ne fait pas forcément consensus. Ainsi, il existe plusieurs façons d'exprimer le taux de matière organique dans les sédiments : le carbone organique total (COT) et la perte au feu à 550°C (LOI). La façon la plus courante d'exprimer la matière organique est le COT (paramètre demandé par l'arrêté du 7 août 2015 établissant le programme de surveillance [6]), mais rien n'empêche d'utiliser une autre méthode de détermination. Cependant, il est important de conserver la même méthode de détermination au sein d'un programme de surveillance étant donné que les différentes façons d'exprimer le taux de matière organique ne mènent pas au même résultat.

La normalisation par le COT semble efficace pour les HAP et les PCB, mais cela n'est pas le cas de tous les composés organiques, ni forcément vrai sur tous les sites. Avant de mettre en œuvre la normalisation des résultats par un cofacteur, il est essentiel de

vérifier la corrélation entre les concentrations en micropolluants organiques et le cofacteur.

Pour normaliser les concentrations en micropolluants organiques par la matière organique, il faut diviser la concentration obtenue sur le sédiment brut par le taux de matière organique.

Le besoin de normaliser dépend de la nature et des caractéristiques des sédiments analysés. Pour des sédiments présentant une distribution granulométrique et une teneur en matière organique semblables, la normalisation ne sera pas nécessaire pour l'exploitation des données. Il est donc essentiel de connaître ou de qualifier les données à disposition avant toute exploitation des résultats dans l'objectif d'évaluer des tendances.

Afin de comparer des résultats obtenus suite à l'analyse de sédiments de natures différentes, une méthodologie d'échantillonnage des sédiments incluant un tamisage (< 2 mm), suivi d'une normalisation géochimique semble être la meilleure option [13].

5. APPLICATION DES METHODES D'EVALUATION DES TENDANCES

Dans ce chapitre, nous nous appuyons sur des jeux de données existants (sédiment et MES) pour illustrer l'applicabilité de certaines méthodes de normalisation proposées (Cf. chapitre 2.2.3), et notamment pour démontrer l'utilité mais aussi les difficultés liées à l'application de tests statistiques pour évaluer les tendances temporelles et spatiales. Deux outils statistiques ont été testés : le logiciel HYPE pour l'évaluation des tendances et l'outil Hypst-R pour l'établissement d'abaques. HYPE est disponible gratuitement pour tout utilisateur : la procédure d'installation est décrite dans le manuel d'utilisation [56]. L'interface Hypst-R n'est, en revanche, disponible qu'en installation locale à l'heure actuelle sur demande au BRGM. Ces deux outils ont été développés par le BRGM dans le cadre de l'évaluation des tendances dans les eaux souterraines.

Dans cet objectif, il était nécessaire de trouver un jeu de données suffisamment complet, c'est-à-dire une série temporelle d'une durée suffisante, avec des données sur les micropolluants, la granulométrie, et certains paramètres normalisateurs (Al, COT), remplissant les conditions décrites dans les chapitres précédents.

5.1 CALCUL DES TENDANCES TEMPORELLES A L'AIDE DU LOGICIEL HYPE

5.1.1 CHOIX ET PRESENTATION DU JEU DE DONNEES UTILISE

Nous avons échangé avec les AE afin d'obtenir un jeu de données représentatif des données de surveillance (RCS), qui porte sur une période suffisamment longue et surtout qui inclut certains des paramètres normalisateurs nécessaires pour réaliser cet exercice d'évaluation des tendances, et tester les méthodes de normalisation des concentrations en micropolluants. Nous avons sélectionné un jeu de données de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse (AE RM) qui concerne une station : la Moselle à Sierck (code SANDRE de la station : 02094900). Nous avons choisi de travailler tout d'abord sur les données de métaux. Nous avons pour cela prévu de prendre en compte les données de granulométrie et les paramètres normalisateurs associés (ex : Al). Cependant, les données de granulométrie étaient en nombre insuffisant pour pouvoir être utilisées par le logiciel HYPE.

Ce jeu de donnée présente des chroniques allant de 4 à 20 ans (1993-2013) selon les paramètres (ex : Al sur 7 ans, granulométrie sur seulement 4 ans). Sur l'ensemble des chroniques, un prélèvement par an a été réalisé sur la matrice sédiment (code SANDRE 32 : particules de sédiment < 2 mm) et un prélèvement mensuel sur la matrice MES (code SANDRE 42 : particules de MES < 2 mm). Pour les sédiments, il s'agit de prélèvement de sédiment de surface. La technique d'échantillonnage des MES est la centrifugation *in situ*. Il s'agit d'une méthode de prélèvement intégrative, mais sur une durée plus courte que le prélèvement de MES par piège à sédiment (quelques heures contre 2 semaines à 1 mois) [8].

Il est important de noter que les sédiments et les MES ont été analysés par le même laboratoire. Les techniques de minéralisation des échantillons ne sont malheureusement pas tracées, donc il n'est pas possible de savoir s'il s'agit une minéralisation totale ou partielle de l'échantillon [59].

Cette station est située dans le bassin métropole Lorraine qui s'étend de Nancy à la frontière luxembourgeoise, d'une densité industrielle et commerciale qui se situe en seconde position sur le bassin Rhin Meuse. Si la population et l'activité économique sont très majoritairement situées dans le sillon mosellan de Nancy à Thionville, 80% des 212 communes du territoire sont situées en zone rurale, essentiellement au nord-est de Metz où l'agriculture reste la principale activité économique.

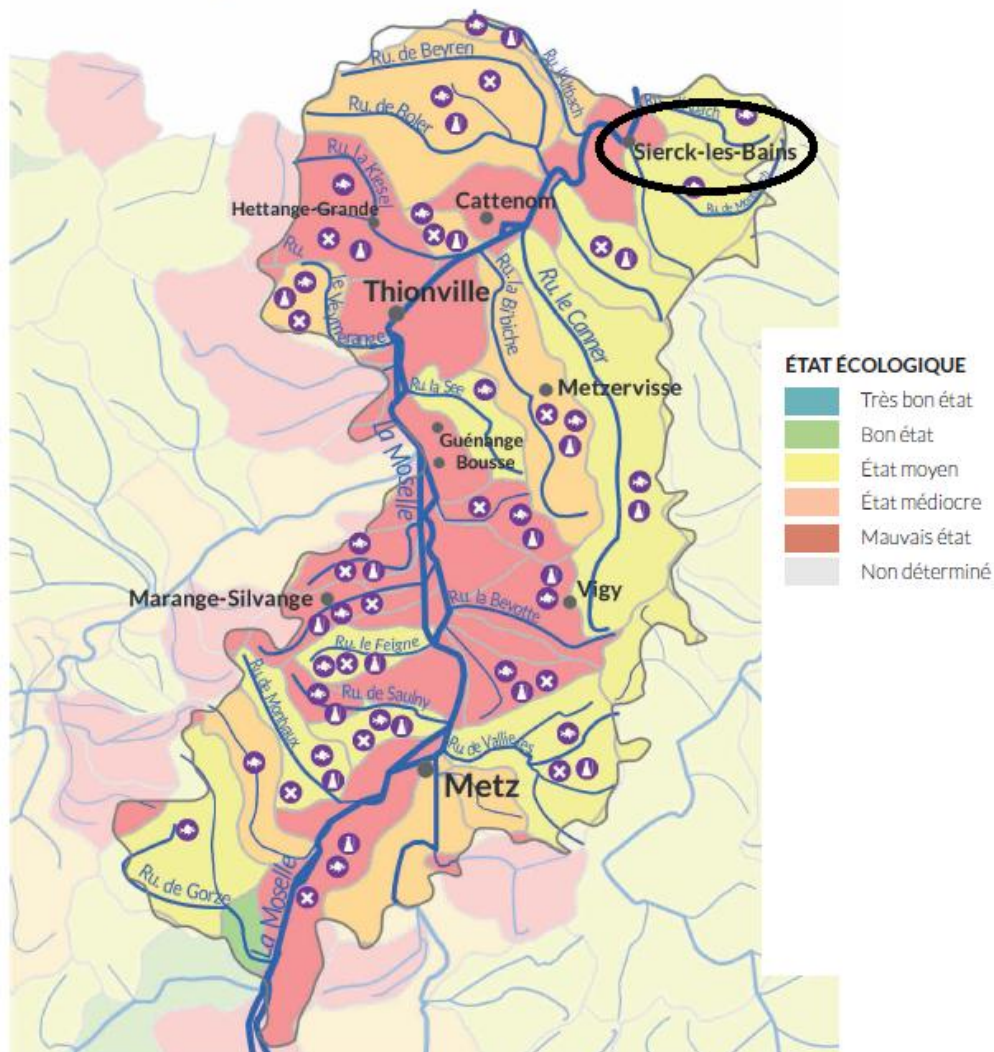


Figure 13 : Qualité des eaux du bassin Métropole Lorraine Nord (station de Sierck entourée en noir)

Sur la partie mosellane (partie Nord) du bassin hydrographique Métropole Lorraine, seulement 2% des cours d'eau présentent un bon état écologique. Dans son ensemble, l'état chimique des eaux est déclassé par la présence de substances chimiques telles que les phtalates (utilisés notamment comme agents d'assouplissement des plastiques), certains métaux lourds (mercure, arsenic) dont l'origine reste à identifier et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) issus de tous types de combustion. La station de la Moselle à Sierck est située en sortie de territoire et en aval d'un grand bassin avec des pressions agricoles et urbaines.

Pour effectuer le traitement statistique dont l'objectif est d'évaluer les tendances temporelles à cette station, nous avons utilisé l'outil d'analyse statistique des séries temporelles d'évolution de la qualité des eaux souterraines HYPE développé par le BRGM. Cet outil destiné aux AE, aux Offices de l'Eau et aux DREAL a été développé sous environnement R. Le détail de son fonctionnement peut être trouvé dans le manuel d'utilisation élaboré par le BRGM [56].

La procédure de traitement des données débute par l'analyse automatique des caractéristiques des chroniques (longueur, nombre de données, distribution, autocorrélation...). En fonction des conditions initiales du jeu de données ainsi

identifiées, HYPE met en œuvre les méthodes les plus puissantes et robustes pour tester les hypothèses H_0 de tendance (i.e., « pas de tendance »), de rupture et de saisonnalité. Ces tests sont ceux de la méthodologie proposée par le BRGM pour l'évaluation des tendances dans le guide méthodologique [5] (Cf. paragraphe 3.3). Les résultats sont rendus sous forme de tableaux accompagnés de graphiques.

5.1.2 CARACTERISATION DES DONNEES

Le logiciel HYPE, utilisé sur les données « métaux » du jeu de donnée sélectionné (sédiment et MES à la station de Sierck), a permis d'établir les statistiques descriptives sur les chroniques temporelles pour chaque paramètre étudié, c'est-à-dire 14 métaux (Cf. tableaux 3 et 4). Les données bancarisées sont dénommées « données brutes », c'est-à-dire qu'elles ne sont pas normalisées.

Tableau 3 : Caractérisation des données brutes en métaux pour la matrice sédiment à la station de Sierck et comparaison de la variabilité (CV en %) avec les variabilités estimées lors de l'essai collaboratif AQUAREF [11] (CV : coefficient de variation)

Paramètre	Date début	Date fin	Nombre de données	Fréquence de quantification	CV données brutes	Variabilité EIL Aquaref
Arsenic	01/09/1993	13/08/2013	21	100%	42%	33%
Plomb	01/09/1993	13/08/2013	21	100%	102%	45%
Zinc	01/09/1993	13/08/2013	21	100%	81%	41%
Nickel	01/09/1993	13/08/2013	21	100%	42%	22%
Cadmium	01/09/1993	13/08/2013	21	67%	91%	26%
Chrome	01/09/1993	13/08/2013	21	100%	42%	29%
Cuivre	01/09/1993	13/08/2013	21	100%	64%	30%
Mercure	01/09/1994	13/08/2013	20	65%	98%	30%
Vanadium	11/10/2005	13/08/2013	8	100%	50%	-
Sélénium	11/10/2005	13/08/2013	8	25%	93%	-
Molybdène	11/10/2005	13/08/2013	8	75%	200%	-
Aluminium	10/10/2007	13/08/2013	7	100%	54%	-
Fer	10/10/2007	13/08/2013	7	100%	34%	34%
Manganèse	10/10/2007	13/08/2013	7	100%	52%	29%

Pour la matrice sédiment, au maximum, 21 données sont disponibles par paramètre (i.e., 20 ans de suivi avec un prélèvement par an). En revanche, l'aluminium, qui peut être utilisé comme paramètre normalisateur, n'a été suivi que sur les 7 dernières années. La variabilité des résultats est généralement élevée, avec des CV qui varient entre 34 et 200% et sont supérieurs à 50% pour 9 métaux. A titre de comparaison, ces CV sont nettement supérieurs à la variabilité totale estimée lors de l'essai collaboratif AQUAREF sur le prélèvement des sédiments continentaux sur une station représentative des stations du RSC [11] (coefficient de variation obtenu pour des analyses effectuées par un seul laboratoire mais avec différentes équipes de prélèvement).

Cela signifie donc que ces chroniques de concentrations en métaux à la station de Sierck incluent probablement une variabilité supplémentaire à celle liée aux opérations de prélèvement et d'analyse. Cette variabilité additionnelle peut traduire une évolution temporelle de la contamination des sédiments, mais pourrait aussi résulter d'une évolution de la nature des sédiments prélevés à cette station. Néanmoins, il est possible

que cette plus forte variabilité soit due à une variabilité analytique plus importante (ces données ne sont pas disponibles).

Tableau 4 : Caractérisation des données brutes « métaux » pour la matrice MES à la station de Sierck (CV : coefficient de variation)

Paramètre	Date début	Date fin	Nombre de données	Fréquence de quantification	CV données brutes
Arsenic	04/01/1994	17/12/2014	222	100%	33%
Plomb	04/01/1994	17/12/2014	245	100%	44%
Zinc	04/01/1994	17/12/2014	222	100%	65%
Nickel	04/01/1994	17/12/2014	246	100%	26%
Mercure	04/01/1994	17/12/2014	245	90%	110%
Cadmium	04/01/1994	17/12/2014	245	90%	66%
Chrome	04/01/1994	17/12/2014	221	100%	34%
Cuivre	04/01/1994	17/12/2014	222	100%	75%
Aluminium	22/02/2007	17/12/2014	93	100%	32%
Fer	22/02/2007	17/12/2014	93	100%	24%
Manganèse	22/02/2007	17/12/2014	93	100%	55%
Vanadium	20/01/2009	17/12/2014	69	100%	22%
Sélénium	20/01/2009	17/12/2014	69	67%	45%
Molybdène	20/01/2009	17/12/2014	69	84%	44%

Pour la matrice MES, les chroniques sur la station de Sierck comportent entre 69 et 245 données par paramètre (soit 12 prélèvement par an pendant 21 ans, au maximum). La variabilité des résultats est généralement nettement plus faible que celle observée sur les sédiments, avec des CV compris entre 22 et 110%, et une variabilité supérieure à 50% pour seulement 5 métaux. En effet, la matrice MES permet de s'affranchir en grande partie des différences de granulométrie observées dans des échantillons de sédiments [8].

5.1.3 CALCUL DE TENDANCES DANS LES SEDIMENTS

Nous présentons ici l'exemple du chrome pour lequel nous disposons d'une chronique complète depuis 1993. En utilisant HYPE directement sur les données brutes, nous avons obtenu une représentation graphique des concentrations en fonction du temps qui montre qu'aucune tendance significative n'a été détectée pour la chronique complète (1993-2013) (Cf. Figure 14a). En revanche, une rupture de moyenne a été identifiée à partir de 2007.

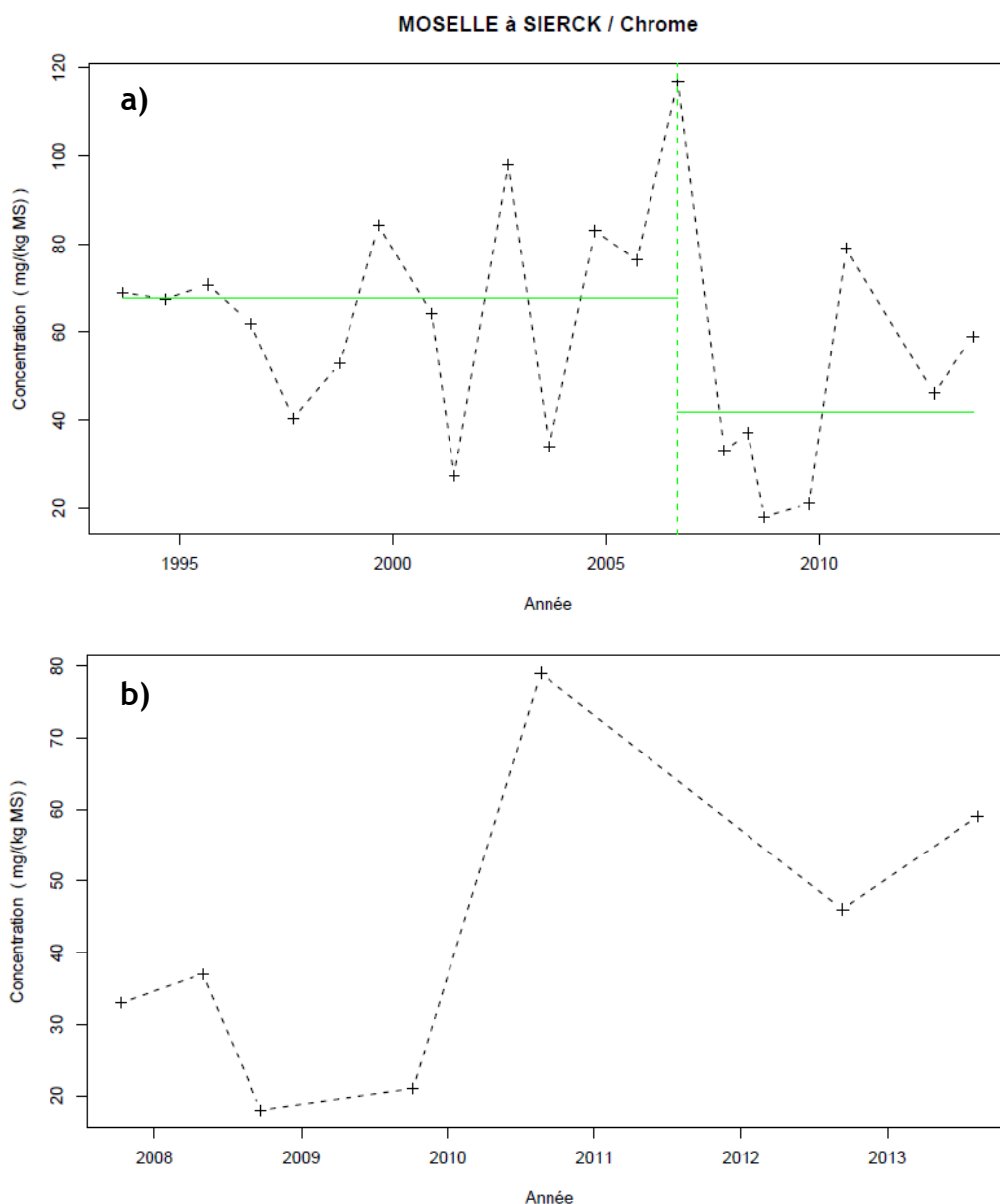


Figure 14 : Représentation graphique des concentrations brutes en chrome dans les sédiments sur la station de la Moselle à Sierck avec a) chronique de 1993 à 2013 (rupture de moyenne identifiée par une ligne en vert) ; b) zoom sur la période de 2007 à 2013

Afin de s'affranchir de la variabilité liée à la nature des sédiments prélevés et pouvoir comparer les échantillons entre eux, il est nécessaire de normaliser les données de concentrations en métaux. Comme détaillé dans la partie 4.2, afin de sélectionner le paramètre normalisateur adéquat, il est nécessaire au préalable de vérifier s'il existe une corrélation de celui-ci avec le paramètre étudié. Dans cet exemple, étant donné que l'aluminium a été suivi et bancarisé depuis 2007, nous appliquerons cette méthodologie uniquement sur les données de métaux sur la période 2007-2013.

La figure 15 montre la corrélation obtenue entre le chrome et l'aluminium pour la matrice sédiment pour la période 2007-2013. Le coefficient de corrélation n'est pas très élevé ($r^2=0,70$) mais il est acceptable étant donné la taille réduite du jeu de données ($n=7$).

La normalisation des données brutes en chrome par l'aluminium permet de diminuer la variabilité des données de concentrations avec un CV de 27 % contre 44 % sur la même période (2007-2013) pour les données brutes (non corrigées) (Tableau 5). Similairement, on observe une forte diminution de la variabilité (en moyenne d'un facteur 1,5, sauf pour le molybdène où la variabilité des données normalisées est 6 fois inférieure à la variabilité des données brutes) pour les autres métaux, sauf pour l'arsenic.

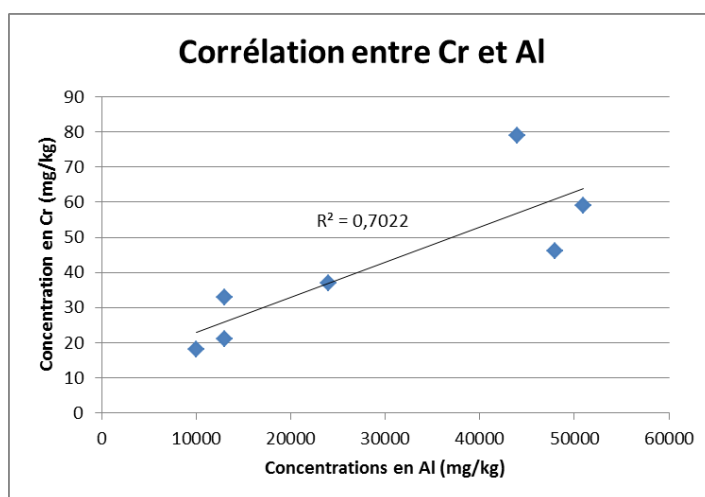


Figure 15 : Vérification de la corrélation entre le chrome et l'aluminium pour les données de métaux pour la matrice sédiment à la station de Sierck sur la période 2007-2013 ($n=7$)

Tableau 5 : Variabilité des données brutes en métaux et des données corrigées par l'aluminium pour la matrice sédiment à la station de Sierck (CV : coefficient de variation)

Paramètre	Date début	Date fin	CV données brutes	CV données brutes (2007-2013)	CV des données normalisées / Al (2007-2013)
Arsenic	01/09/1993	13/08/2013	42%	26%	43%
Plomb	01/09/1993	13/08/2013	102%	52%	-
Zinc	01/09/1993	13/08/2013	81%	94%	59%
Nickel	01/09/1993	13/08/2013	42%	44%	26%
Cadmium	01/09/1993	13/08/2013	91%	80%	65%
Chrome	01/09/1993	13/08/2013	42%	44%	27%
Cuivre	01/09/1993	13/08/2013	64%	90%	57%
Mercuré	01/09/1994	13/08/2013	98%	71%	-
Vanadium	11/10/2005	13/08/2013	50%	51%	26%
Sélénium	11/10/2005	13/08/2013	93%	70%	-
Molybdène	11/10/2005	13/08/2013	200%	191%	30%
Aluminium	10/10/2007	13/08/2013	54%	54%	-
Fer	10/10/2007	13/08/2013	34%	34%	26%
Manganèse	10/10/2007	13/08/2013	52%	52%	-

L'étape suivante a été d'utiliser HYPE sur les données en chrome normalisées. Les résultats montrent qu'une tendance significative à la baisse a été détectée, grâce à la régression linéaire calculée, avec une pente de l'ordre de -11% par an (Cf. Figure 16). En comparaison, aucune tendance significative n'a été détectée pour la même période (2007-2013) sur les données brutes en chrome (Figure 14b).

Nous avons donc vérifié l'apport de la normalisation des concentrations en métaux dans le cas du chrome pour mettre en évidence une tendance temporelle sur une station, et aussi l'intérêt de l'utilisation du logiciel HYPE pour réaliser cette démonstration. Néanmoins, une limite de ce test est qu'il ne peut être effectué qu'à partir de 5 données au minimum. Il est évident que plus le jeu de données est grand, plus le test sera efficace pour détecter des tendances.

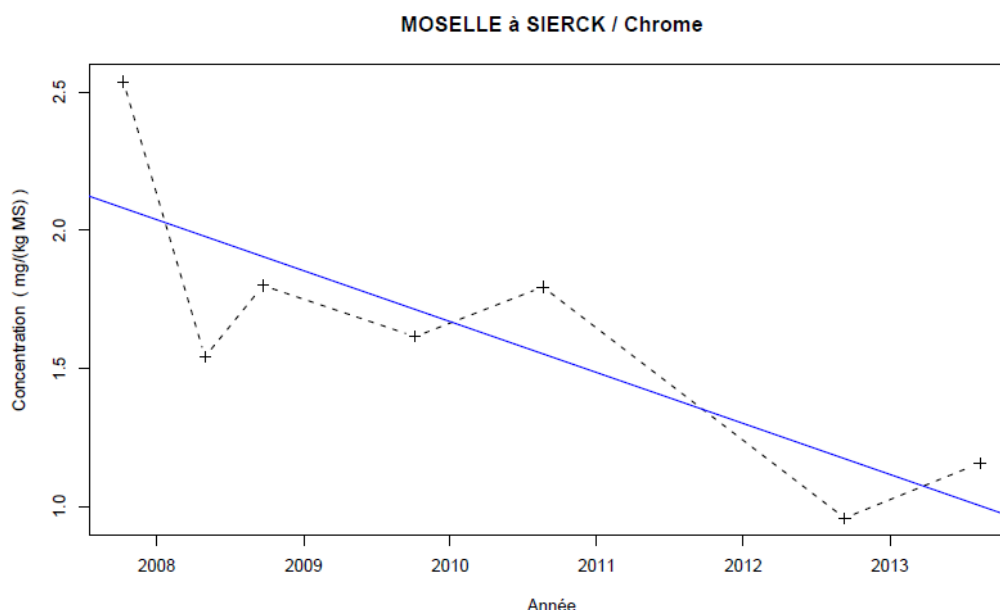


Figure 16 : Représentation graphique des concentrations en chrome normalisées par l'aluminium pour la matrice sédiment à la station de Sierck sur la période 2007-2013 (tendance statistique observée indiquée par la ligne en **bleu)**

En parallèle, dans le cas des MES, nous avons aussi observé sur la période 2010-2014 une tendance significative à la baisse des concentrations en chrome avec une pente de l'ordre de - 7% par an. Ceci permet de conforter la tendance à la diminution des concentrations détectée à partir des données de concentration en métal dans les sédiments normalisées par l'aluminium.

Malheureusement, du fait que les paramètres normalisateurs ont été suivis seulement à partir de 2007 pour certains (Al), voire même plus récemment pour la granulométrie (2011), il est impossible d'exploiter de façon fiable les données de surveillance des micropolluants sur les sédiments antérieures à 2007. En effet, l'évaluation de tendances fiables avec uniquement 7 données semble peu robuste.

Cette étude exploratoire a montré la nécessité de normaliser les données de certains métaux dans les sédiments pour permettre d'étudier les tendances temporelles, et l'importance du suivi et de la bancarisation des données de micropolluants et des paramètres normalisateurs sur le long terme.

5.2 ETABLISSEMENT D'ABAQUES VIA L'OUTIL HYPST-R

La méthode des abaques a été développée par le BRGM dans le cadre de l'estimation des tendances dans les eaux souterraines [57]. Pour ce faire, le BRGM a développé une interface graphique nommée Hypst-R. A l'image de l'outil statistique HYPE, Hypst-R est également développé sous environnement R. La méthode est basée sur l'identification des modèles mathématiques les plus pertinents pour décrire les évolutions temporelles observées. Un grand nombre d'évolutions est ensuite généré et, pour chacune de ces évolutions, un grand nombre de chroniques est généré pour ensuite calculer les métriques d'intérêt. Les résultats sont présentés sous forme de graphiques qui tiennent lieu d'abaques.

5.2.1 SIMULATION DE TENDANCE POUR DES DONNEES DE SURVEILLANCE

Nous avons testé l'applicabilité de cette méthode à la problématique de l'évaluation des tendances dans les sédiments ou les MES. Dans ce but, nous avons posé un certain nombre d'hypothèses qui correspondent aux chroniques de données des réseaux de surveillance. Nous avons ainsi choisi d'illustrer la probabilité de détecter une tendance en prenant en compte les hypothèses suivantes :

- La durée de la chronique : 6, 12 et 18 ans ;
- La pente simulée : 1%, 2,5% et 5% par an ;
- La fréquence d'échantillonnage : 1, 2, 4 et 12 fois/an ;
- Les hypothèses sur la variabilité du signal, c'est-à-dire des données (y compris les incertitudes de mesure) : 10%, 30% et 50% ;
- Le niveau de confiance : 5%.

Les durées des chroniques ont été sélectionnées en accord avec la durée des plans de gestion des AE.

Les pentes sélectionnées pour les simulations (tendances temporelles) correspondent aux ordres de grandeur des pentes observées sur les métaux et micropolluants organiques dans les MES du jeu de donnée de l'AE RM.

Les fréquences d'échantillonnage sélectionnées correspondent à plusieurs scénarios avec : la situation actuelle avec un prélèvement par an ; ou une simulation avec 2 prélèvements par an ; ou une représentation de ce qui pourrait être obtenu avec les pièges à sédiment (4 prélèvements par an) ; ou enfin, un échantillonnage mensuel comme pour les eaux.

Les hypothèses proposées sur la variabilité des données sont basées sur les résultats de l'essai collaboratif sur le prélèvement des sédiments de rivières AQUAREF [11]. Une variabilité du signal de 10% correspond soit à la variabilité analytique attendue pour les analyses de métaux, soit à la variabilité globale (prélèvement + analyse) de données de concentrations en métaux qui ont été normalisées (ex : en divisant la concentration en métal par celle de l'aluminium). Une variabilité de 30% est une estimation de l'incertitude globale sur la mesure des métaux dans les sédiments. Enfin, une variabilité de 50 % représente la variabilité globale sur la mesure de micropolluants organiques sans prendre en compte la variabilité liée à la nature des sédiments (c'est-à-dire pour des concentrations de micropolluants dans les sédiments normalisées ou des concentrations dans les MES).

La figure 18 présente les résultats des simulations à l'aide de la méthode des abaques, sous la forme de courbes qui indiquent la probabilité de détecter une tendance temporelle d'évolution des concentrations en métal dans des sédiments selon la durée de la chronique des données disponibles. Les probabilités de détecter une tendance en fonction des chroniques sont représentées pour chaque fréquence de prélèvement (1, 2, 4 ou 12 fois par an) et selon la pente de la tendance (exprimée en % par an).

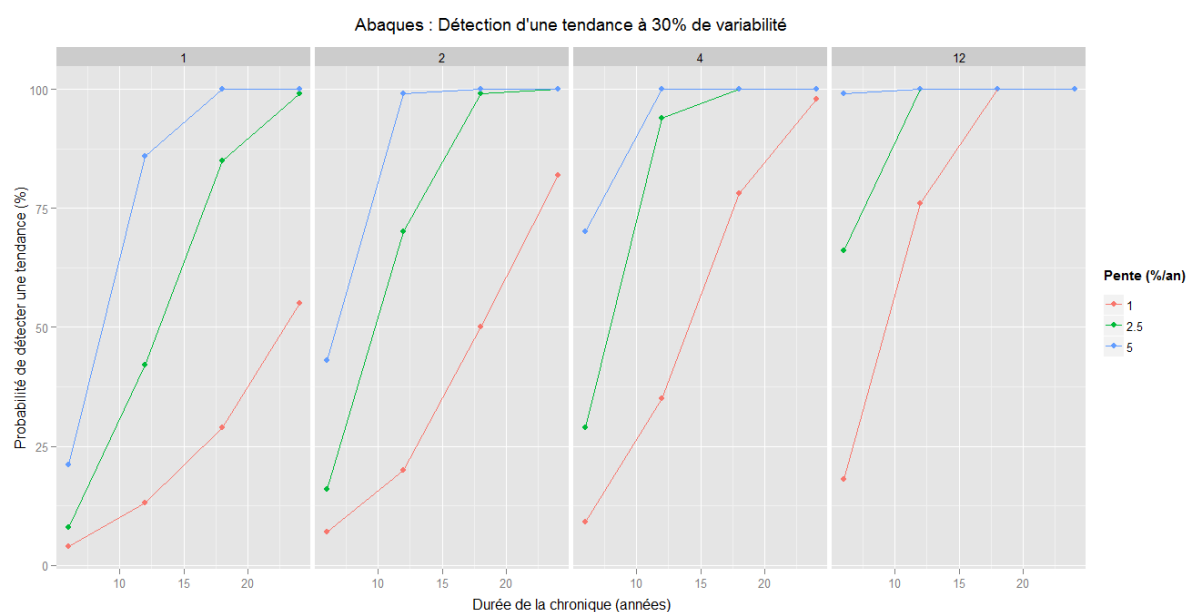


Figure 17 : Probabilité de détecter une tendance (avec une pente de 1, 2,5 ou 5%) pour un paramètre de type « métaux » avec 30 % de variabilité et pour des fréquences de prélèvement de 1,2, 4 ou 12 fois par an.

Ainsi, avec des prélèvements de sédiments réalisés dans le cadre des programmes de surveillance actuels (graphique de gauche, 1 prélèvement par an), il est possible d'identifier avec une probabilité de 100% une tendance de 5% par an si l'on dispose d'au moins 18 années de suivi (courbe en bleu). A contrario, une tendance avec une pente de 1% par an ne pourra pas être systématiquement identifiée, même au bout de 24 ans (courbe en rouge, probabilité de 50% environ).

Si l'on reproduit cette simulation mais pour des données de métaux normalisées (variabilité de 10%), les probabilités de détecter une tendance augmentent fortement (Cf. Figure 19). En effet, après 12 ans et avec un prélèvement par an, la probabilité de détecter une tendance temporelle avec une pente supérieure ou égale à 1% par an est supérieure à 60%. Et après 18 années de chronique avec un prélèvement par an, toute tendance ayant une pente supérieure ou égale à 1% sera systématiquement détectée.

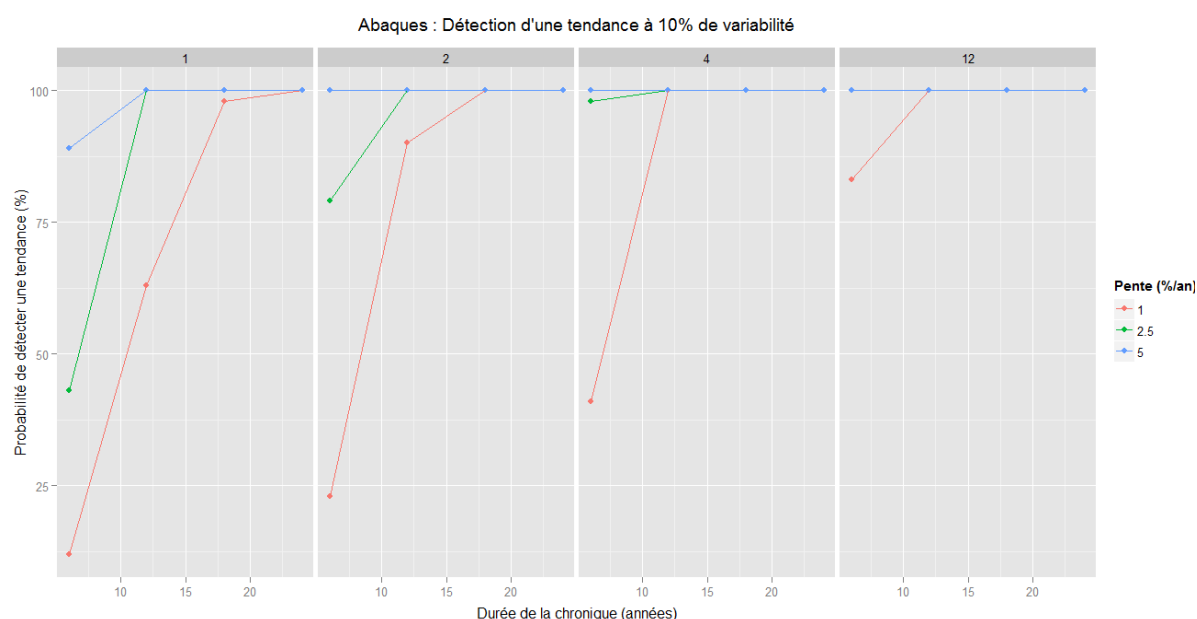


Figure 18 : Probabilité de détecter une tendance pour un paramètre de type métaux normalisé avec 10 % de variabilité (pour des fréquences de prélèvements de 1,2, 4 ou 12 fois par an).

La situation est plus critique pour les micropolluants organiques. Comme expliqué ci-dessus, nous avons uniquement simulé le cas d'un paramètre ayant 50% de variabilité. Or, dans le cas des données de micropolluants organiques des réseaux de surveillance, la variabilité peut dépasser 100%. Nous représentons ici un cas idéalisé où l'on s'affranchit de la variabilité liée à la nature des sédiments prélevés (ce qui peut s'apparenter à des MES ou des données sédiment normalisées). La figure 20 illustre les probabilités de détecter une tendance dans ces conditions.

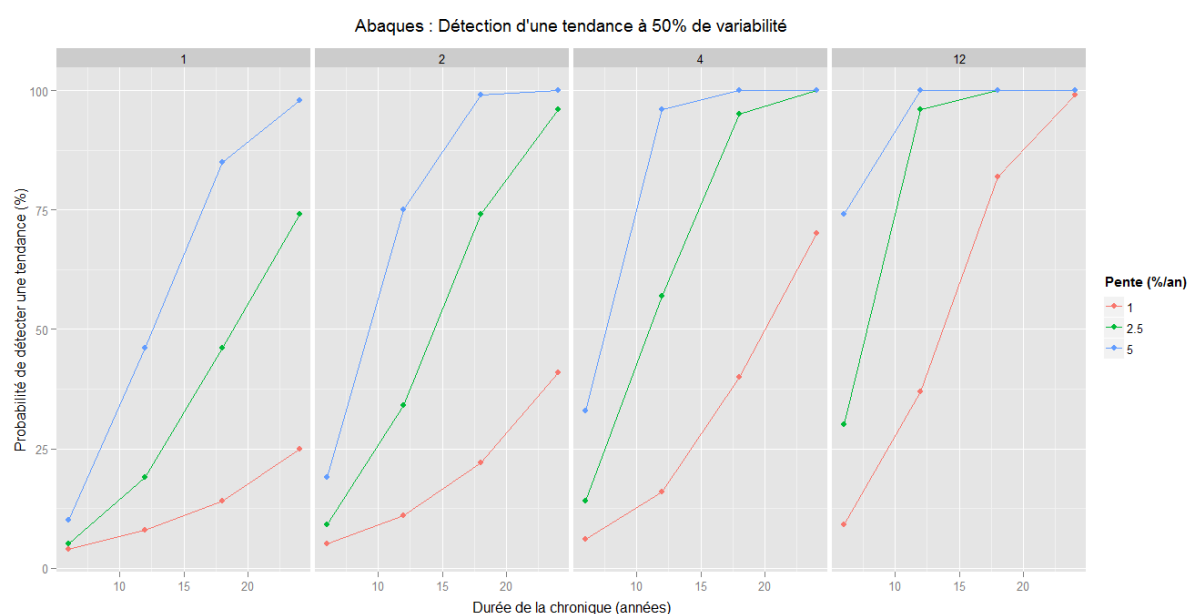


Figure 19 : Probabilité de détecter une tendance pour un paramètre de type micropolluant organique avec 50 % de variabilité (pour des fréquences de prélèvements de 1,2, 4 ou 12 fois par an)

Nous observons que selon la stratégie d'échantillonnage des programmes de surveillance actuels (graphique de gauche, 1 prélèvement par an) ne permettent pas d'identifier systématiquement une tendance de 5% par an, même après 24 années de surveillance.

5.2.2 ÉVALUATION DE TENDANCE AVEC DES DONNEES DE MICROPOLLUANTS DANS LES MES

Nous avons vu précédemment qu'il était difficile d'exploiter de façon fiable le jeu de données disponible sur les concentrations en métaux dans les sédiments, étant donné la forte variabilité des concentrations en métaux observée, qui résulte probablement des variations de nature des sédiments prélevés, et du fait de la difficulté à normaliser les données pour les chroniques les plus anciennes, puisque les paramètres normalisateurs n'ont pas été mesurés et/ou bancarisés. Aussi, nous avons exploité le jeu de données de micropolluants sur MES pour vérifier si ces méthodes sont efficaces dans ce cas.

Les données de concentrations en métaux dans les MES peuvent s'apparenter à des données de métaux sédiment « normalisées ». Étant donné que nous avons à disposition un jeu de données MES avec un prélèvement mensuel sur au maximum 21 années (Cf. Tableau 4), il est possible de travailler avec des jeux de données comportant un nombre variable de données, et ainsi d'étudier l'influence du nombre de données (facteur de qualité du jeu de données) sur les abaques obtenus.

Nous avons travaillé sur les chroniques de plusieurs éléments dont les caractéristiques couvrent les différentes hypothèses fixées pour l'élaboration des abaques avec des tendances détectables sur le jeu de données complet, c'est-à-dire 12 analyses/an sur 21 ans (Cf. 5.2.1). Ainsi, le plomb et le cuivre sont des éléments avec des variabilités respectivement de 44 et 75 % sur la totalité de la chronique, et des pentes de l'ordre de 4 à 5 % par an (Cf. tableau 4 et calcul des pentes réalisé avec HYPE). Le nickel a une variabilité de 26 % sur la totalité de la chronique et une pente de l'ordre de 1,5 % par an. Pour avoir un exemple d'un élément présentant une pente plus forte, nous avons sélectionné l'aluminium même si celui-ci n'a été suivi que sur les 7 dernières années. Ainsi, l'aluminium représente des éléments avec une variabilité de 32 % et une pente de l'ordre de 8 % par an.

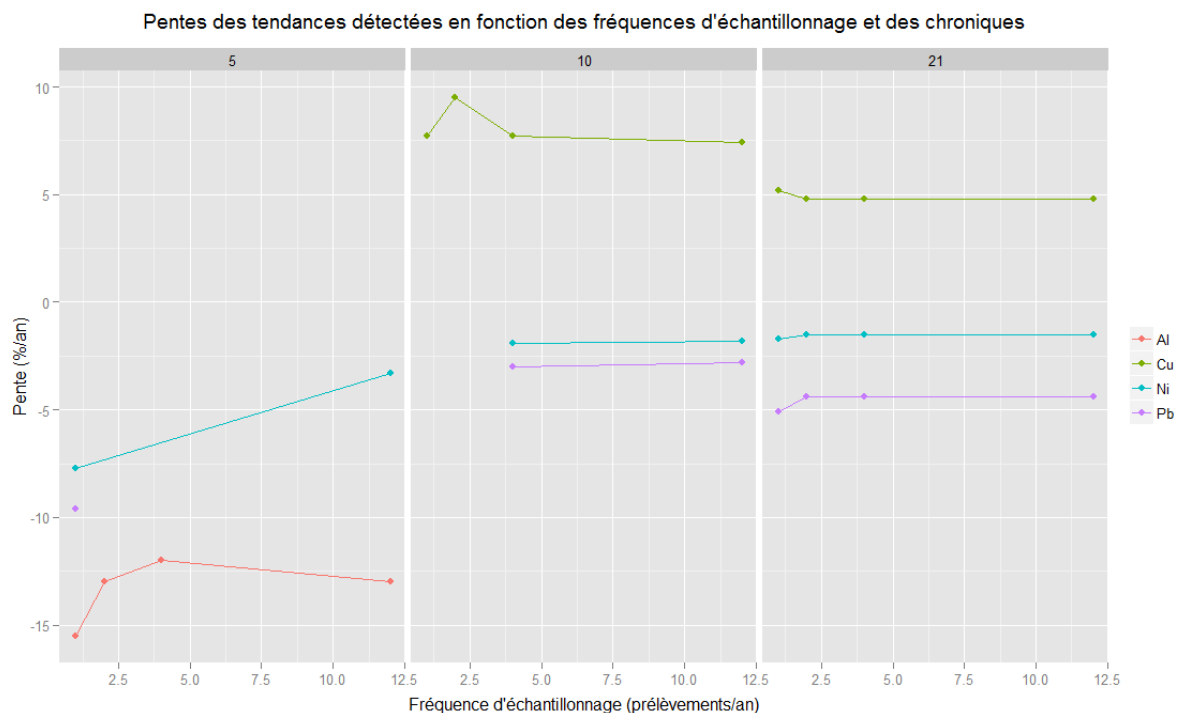


Figure 20 : Pente des tendances détectées pour Al, Cu, Ni et Pb en fonction des fréquences d'échantillonnage (1, 2, 4, ou 12 fois par an) et de la durée des chroniques de MES (5, 10 ou 21 ans)

La figure 21 illustre les pentes des tendances détectées par HYPE sur le jeu de données selon le nombre de données sélectionné. L'application sur la chronique complète c'est-à-dire 21 ans a permis d'identifier dans tous les cas (chroniques complètes ou dégradées, soit de 12 prélèvements par an au maximum à 1 seul prélèvement par an) et de façon fiable des tendances avec une pente supérieure à 1,5 %/an pour des éléments présentant des variabilités entre 25 et 75 %, soit dans notre exemple, Al, Ni, Cu et Pb. Ces résultats sont en accord avec les simulations établies à l'aide de la méthode des abaques (Cf. Annexe 1).

Avec un suivi sur 10 ans, on observe qu'une fréquence d'échantillonnage de 1 à 2 fois par an ne permet pas d'identifier de tendance, malgré le fait qu'une tendance est observable visuellement pour les 4 métaux étudiés. Ceci corrobore les probabilités de détection faibles de tendance obtenues dans les abaques (i.e., probabilité inférieure à 25% pour des paramètres avec une variabilité de 50%, ou égale à 50% pour des paramètres avec une variabilité de 30%) (Cf. Annexe 1).

Enfin, lorsque le jeu de données est réduit à 5 ans de suivi, quasiment aucune pente de tendance n'est détectée pour Pb, Ni et Cu. Cette non détection n'est pas due à un manque de données mais au fait qu'aucune tendance n'est observable sur les 5 dernières années pour ces éléments (Cf. figure 22). L'exemple de l'aluminium sur 5 ans montre qu'il est en effet possible d'identifier, de façon fiable, une tendance d'une pente supérieure à 5%/an quelle que soit la fréquence de prélèvement (1, 2, 4 ou 12 fois par an).

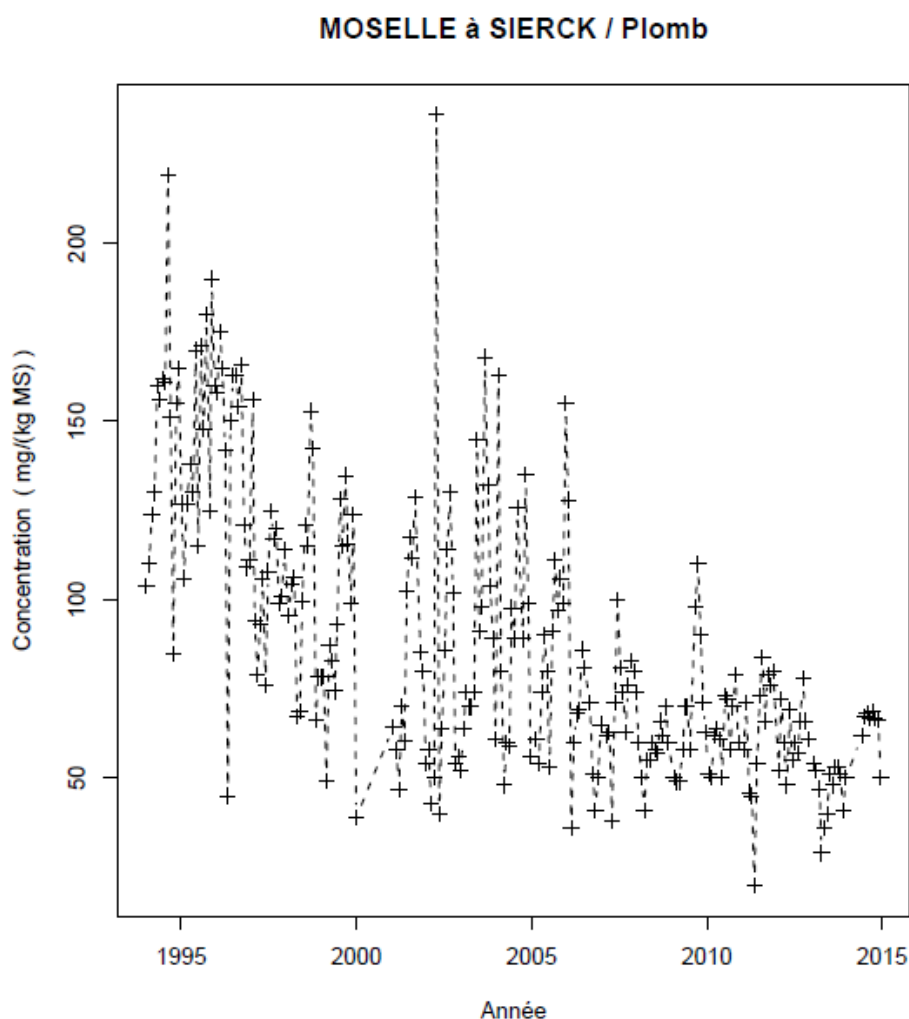


Figure 21 : Données de suivi en Pb dans les MES de la Moselle à la station de Sierck entre 1994 et 2014

Ainsi, les conclusions établies grâce à l'application de la méthode des abaques au jeu de données testé à la station de Sierck, suggèrent que les programmes de surveillance actuels sur la matrice sédiment (1 prélèvement/ an) ne permettent pas de détecter systématiquement des tendances du fait du manque de données et/ou de paramètres normalisateurs. Il est donc nécessaire d'améliorer le suivi des paramètres de normalisation et la bancarisation de ces données afin d'augmenter les probabilités de détecter une tendance temporelle. De plus, nous avons vu que la matrice MES permet d'améliorer la détection de tendance, d'une part car les chroniques de données sont plus fournies (4 à 12 prélèvements/an) et d'autre part, car cette matrice permet de s'affranchir de la variabilité liée à la nature des particules prélevées.

5.2.3 MISE EN EVIDENCE DE L'IMPACT DES CHANGEMENTS DE METHODE SUR L'EVALUATION DE TENDANCE

- Sédiments

Si on regarde de plus près les données de teneurs en aluminium dans les sédiments à la station à Sierck de 2007 à 2013, on observe une nette augmentation des concentrations depuis 2010 (Figure 17). Une augmentation similaire est observée aussi pour le chrome, le vanadium, le nickel, le cuivre, le fer et le mercure.

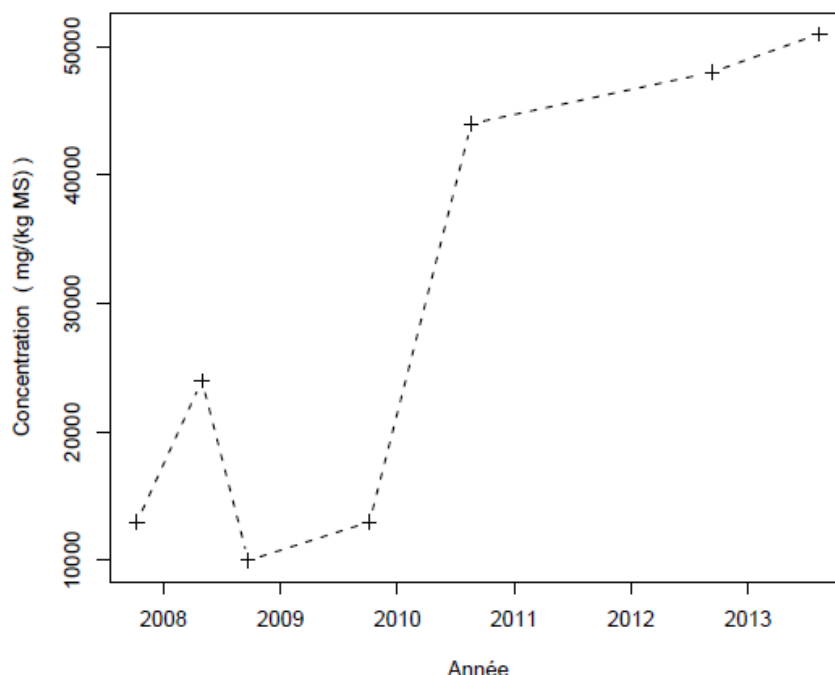


Figure 22 : Représentation graphique des concentrations brutes en aluminium dans les sédiments à la station à Sierck de 2007 à 2013

Une première hypothèse serait que cette augmentation corresponde à une différence de méthode minéralisation des échantillons avant analyse (i.e., passage d'une minéralisation à l'eau régale à une minéralisation totale en 2010), qui induirait une augmentation des concentrations mesurées. Cependant, l'augmentation observée en cuivre et en mercure ne peut pas être expliquée par un changement de méthode de minéralisation. La deuxième hypothèse, qui est la plus probable, serait que cette augmentation des concentrations après 2010 résulterait d'un prélèvement de particules plus fines du fait d'un changement dans les pratiques des opérateurs de terrain, impliquant une attention particulière au prélèvement de sédiments fins. Ces modifications de pratique correspondent en effet à la date de parution du « Guide d'échantillonnage et de pré-traitement des sédiments en milieu continental pour les analyses physico-chimiques de la DCE » élaboré par AQUAREF et qui recommande l'échantillonnage de sédiments fins.

- **MES**

L'étude du jeu de données disponible a également permis de mettre en avant l'impact des changements de méthode sur les données de surveillance dans le cas des MES. Comme déjà illustré dans le rapport « Analyse des données de surveillance de l'agence de l'eau RMC pour le calcul des flux de contaminants » [59], les évolutions de limites de quantification peuvent entacher la qualité d'un jeu de donnée ou son exploitation. Dans le cas du sélénium, par exemple, HYPE a été utilisé directement sur les données MES et a permis d'identifier une tendance significative à la baisse de l'ordre de 10% par an (Cf. Figure 18). Or, par une simple représentation graphique, nous pouvons identifier qu'à partir de 2011, un changement de laboratoire prestataire ou une évolution en interne du protocole d'analyse du laboratoire a entraîné une diminution de la limite de quantification. Dans ce cas, les concentrations quantifiées suite au changement de limite de quantification étaient majoritairement inférieures à la LQ précédente, HYPE identifie une tendance alors qu'il n'y en a pas.

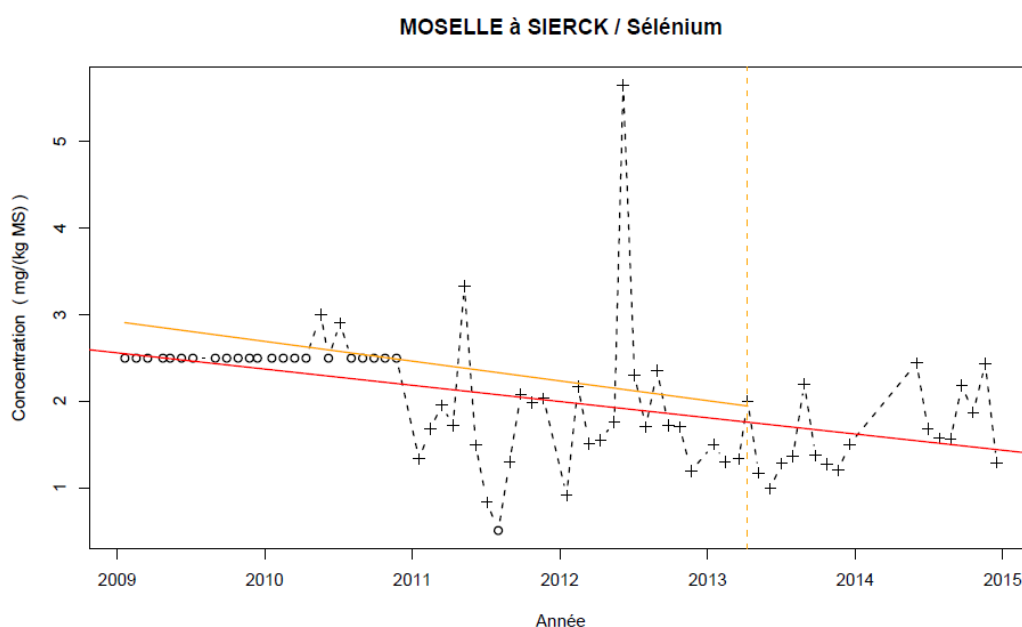


Figure 23 : Représentation graphique des concentrations en sélénium dans les MES sur la station de la Moselle à Sierck de 2009 à 2013 (tendance statistique observée en rouge)

Il apparaît donc primordial de bien caractériser les données, d'identifier et de tracer les changements (méthode, marché, laboratoire,...) pouvant avoir un impact sur la qualité des données. La représentation graphique des données - concentrations en fonction des dates de prélèvement- comme recommandé au paragraphe 3.3, apparaît donc essentielle pour compléter la caractérisation statistique et apporter un regard critique sur les données.

5.3 ÉVALUATION DE TENDANCE A L'AIDE DE CAROTTAGE

En parallèle de l'utilisation des outils statistiques précédemment présentés, l'étude bibliographique a permis de trouver une étude récente qui a mis en parallèle des données issues de carottage avec des données de surveillance sur MES (Lorgeoux *et al.*,

2016)[36] afin d'identifier les tendances en polluants organiques persistants (POPs) dans les sédiments de la Seine. Cette étude a ciblé 4 familles de POPs à savoir les HAP (n=13), PCB (n=15), PBDE (n=8) et alkylphénols (n=3). Ces familles ont été sélectionnées puisque leurs sources et utilisations diffèrent significativement.

Cette étude est basée sur l'évaluation des tendances temporelles à partir de sédiments de la plaine d'inondation de la Seine obtenus par carottage. L'utilisation de carottes de sédiments, basée sur un couplage entre des mesures de teneurs en micropolluants et des données de datation, permet de refléter *a posteriori* la contamination du milieu mais également de reconstruire les tendances temporelles de contamination.

Le choix du site de prélèvement pour le carottage nécessite des efforts importants afin de s'assurer d'avoir un dépôt continu et non perturbé de sédiments sur plusieurs décades. Ici, le choix de prélever des sédiments de la plaine d'inondation est une alternative aux prélèvements des sédiments du lit majeur des rivières. En effet, le site sélectionné a été inondé chaque année depuis 2004 et non perturbé par des activités agricoles. De plus, l'étude de carottes provenant de la même zone a indiqué une sédimentation en continu durant les 60 dernières années.

Une double vérification des concentrations mesurées a été effectuée grâce à la comparaison des données obtenues avec :

- des données de HAP issues d'une carotte prélevée 5 ans plus tôt sur un site situé à 12 km en aval du site sélectionné pour l'étude ;
- des données de surveillance MES collectées depuis le début des années 2000 près de ces deux sites.

La datation des carottes est effectuée par la mesure de deux radionucléides (Cs-137 et Pb-210) utilisés respectivement pour tracer les événements et les taux de sédimentation.

Au final, les concentrations de 39 POP ont été déterminées dans 46 échantillons. Ces concentrations ont permis d'élaborer les profils verticaux de concentrations couvrant la période de 1951 à 2004 (Cf. Figure 24).

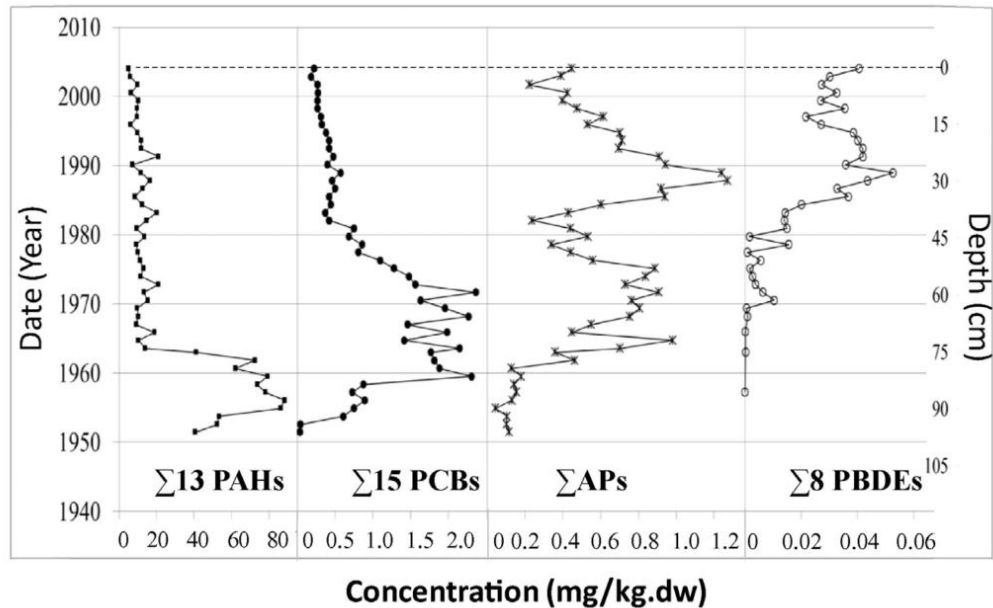


Figure 24: Profils de concentrations (en somme des micropolluants) pour chaque famille de POP étudiée dans la carotte de sédiments (d'après Lorgeoux *et al.*, 2016)

La période couverte par la carotte de sédiment (1951-2004) correspond quasiment à toute la période d'utilisation des PCB en France qui commença après la Seconde Guerre mondiale (1945). Le profil vertical de la somme des 15 PCB montre une forte augmentation de la concentration en PCB pendant les années 50 jusqu'à atteindre un maximum à la fin de la décennie, ouvrant un plateau s'étendant jusqu'au début des années 70. Puis, une rapide diminution est observée jusqu'en 1980, suivie d'une stabilisation autour de 0,5 mg/kg. Depuis les années 90, une tendance à la baisse (lente et régulière) est observée. Si on regarde l'évolution de la somme des 7 PCB indicateurs (28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180), représentée en figure 25, on peut voir que le profil de concentration est similaire à la production et consommation de PCB en France et à l'étranger.

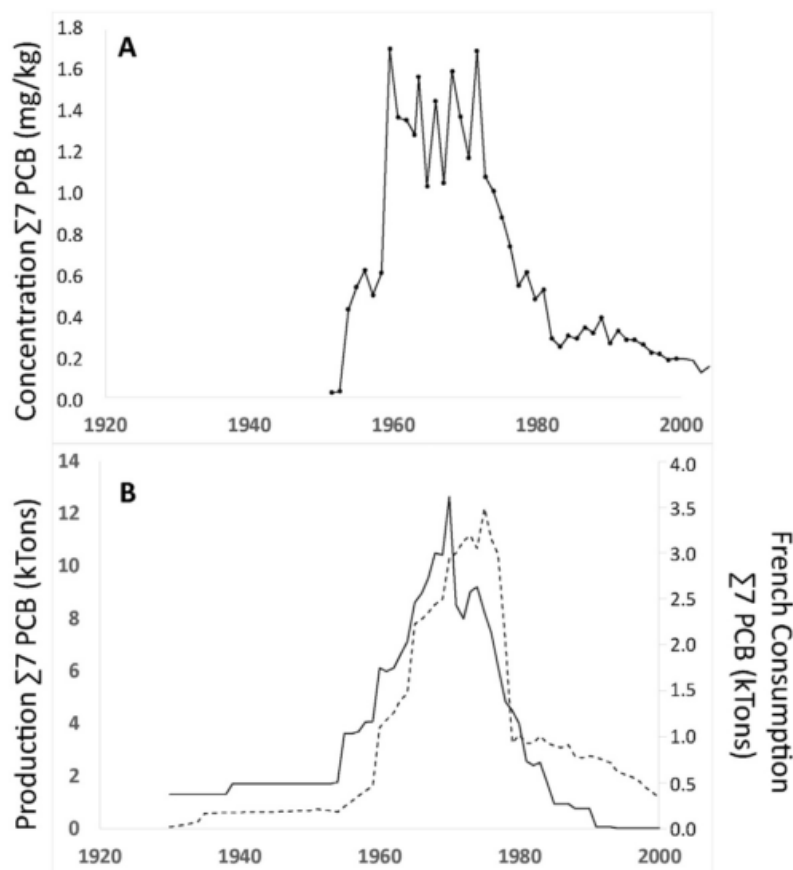


Figure 25: Comparaison entre A) le profil de la somme des 7 PCB dans la carotte et B) la consommation en France (pointillé) et la production internationale (trait plein) de PCB sur la même période [60]

Les premières concentrations sont quantifiées en 1953, ce qui correspond bien à la première augmentation de la production et consommation de PCB en France en 1955. Les valeurs maximales observées entre 1960 et 1970 sont conformes avec des données issues de travaux sur les sédiments lacustres. La première forte diminution observée dans les années 80 est en concordance avec l'interdiction d'usage des PCB dans les systèmes ouverts (peintures, pesticides,...) en 1975. L'interdiction complète de l'usage des PCB en 1987 mène à une légère diminution en relation avec une élimination progressive des PCB.

Les tendances pour chaque famille de POPs sont détaillées dans l'étude.

Cette étude démontre bien que la technique de carottage est parfaitement adaptée pour l'estimation des tendances temporelle de certains micropolluants dans les sédiments. La mise en œuvre de cette technique nécessite néanmoins une bonne connaissance du site d'étude et le choix rigoureux du point de prélèvement. Le prélèvement et la datation de sédiments issus de carottages restent des activités spécifiques bien que les techniques de datation des sédiments par des radionucléides soient couramment utilisées.

La plupart des études mettant en œuvre la technique de carottage ciblent des substances, telles que les POP et les métaux, donc la persistance dans l'environnement est bien connue. De plus, de récentes études ont montré que des substances tels que les agents antimicrobiens peuvent persister jusqu'à 30 ou 40 ans dans les sédiments [25].

6 CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette étude des méthodologies mises en œuvre pour la détermination des tendances spatiales et temporelles des contaminations des sédiments a permis de dresser un bilan des techniques et méthodes couramment utilisées et qui apparaissent comme les plus adaptées. Le tableau 6 synthétise les avantages et les inconvénients de la mise en œuvre des différentes techniques de prélèvement pour l'évaluation des tendances. En complément, le Tableau 7 rappelle et évalue les principales caractéristiques des techniques de prélèvement les plus couramment employées pour les analyses physico-chimiques des sédiments.

Tableau 6 : Bilan des avantages et des inconvénients des trois principales techniques de prélèvement des sédiments ou MES pour établir des tendances spatiales et temporelles

		Prélèvements de surface	Carottage	Prélèvement intégré (piège à particules)
TENDANCES TEMPORELLES	Avantages	- Mise en œuvre aisée - Prélèvement rapide - Multi-sites	- Même méthode analytique pour toute la séquence temporelle - Une campagne de prélèvement pour un historique de contamination (>10 ans) - Possibilité de remonter plus aisément dans le temps dès aujourd'hui (réponse immédiate)	- Peu coûteux - Facilité de mise en œuvre - Multi-sites et simultané - Echantillonnage d'une fraction homogène (fine) au cours du temps + possibilité d'alternative en l'absence de sédiment fin - Prélèvement spécifique d'une période connue - Intégration temporelle de la contamination (ex : crues) - Besoin de paramètres normalisateurs moins primordial
	Inconvénients	- Présence ou non de sédiments fins pendant la période d'étude - Besoin d'un nombre élevé de campagnes d'échantillonnage sur une longue période (10 ans ?) - Pas de continuité des méthodes analytiques sur la période - Nécessité d'un suivi de paramètres normalisateurs - Période échantillonnée ?	- Choix du site (connaissance des taux d'accumulation, zone d'accumulation ou non) - Campagne coûteuse et nécessitant une main d'œuvre qualifiée - Besoin d'une méthode de datation robuste - Dégradation de certains composés organiques au cours du temps - Représentativité d'un seul point de prélèvement - Besoin de paramètres normalisateur	- Concentration lissée sur la période étudiée - Multi sites limité au nombre de pièges à disposition - Déploiement du piège sur le site (risque de vandalisme ou de perte) - Représentativité de l'échantillon en période de crue - Besoin d'une continuité des méthodes analytiques sur la période étudiée - Nécessité de déploiements fréquents
TENDANCES SPATIALES	Avantages	- Multi-sites - Mise en œuvre aisée - Prélèvement rapide - Possibilité d'avoir un « instantané » de la cartographie de la contamination - Continuité des méthodes analytiques - Peu coûteux		- Facilité de mise en œuvre - Echantillonnage d'une fraction homogène (fine) au cours du temps - Besoin de paramètres normalisateurs moins primordial - Prélèvement spécifique d'une période connue
	Inconvénients	- Besoin primordial de paramètres normalisateurs		- Limité en nombre de sites de façon simultané - Coûteux si besoin de multiplier les sites

Tableau 7 : Comparaison des systèmes de prélèvement de MES ou de sédiments pour les analyses physico-chimiques. Le nombre d'étoiles indique qualitativement la performance ou l'importance relative de chaque critère d'évaluation, du moins satisfaisant (*) au plus efficace (*) (d'après Launay, 2014) [8]**

Technique de prélèvement	Quantité prélevée	Position dans la section	Représentativité temporelle	Coûts		Technicité	Conditionnement au laboratoire
				achat	usage		
Centrifugation en continu	**	suspension	1-5 h	***	***	***	*
Piège à sédiments	***	suspension et fond	1 à 15 j	**	*	*	**
Sédiments superficiels	***	fond	mois à année	**	**	**	*
Dépôts de crue	***	suspension et fond	décrite	*	*	*	*
Carottage	**	fond	années	***	***	***	***

Au travers de ces différents exemples, trois principales techniques à mettre en œuvre se sont dégagées : les prélèvements de surface, le prélèvement intégré via les pièges à particules et le carottage.

Pour une évaluation des **tendances temporelles**, il est ainsi primordial d'obtenir des données homogènes au cours du temps. Cela implique que les prélèvements soient effectués selon un seul et même protocole (e.g. définition de l'épaisseur prélevée, matériel d'échantillonnage), que le point de prélèvement ait été bien choisi (e.g. présence de sédiments fins chaque année), et surtout qu'une certaine continuité ait été respectée d'un point de vue analytique (e.g. performances identiques ou comparables au cours de la période d'étude) : il est primordial que la traçabilité des méthodes et de leurs performances soit assurée, de même qu'il est nécessaire de s'assurer de l'équivalence des méthodes et de la comparabilité des résultats obtenus.

Actuellement, les prélèvements mis en œuvre en France pour la surveillance de la contamination des sédiments sont des prélèvements de sédiment surface. Malgré la mise œuvre aisée de cette technique, le traitement de ces données a clairement pointé les problèmes soulevés par l'utilisation de cette méthode au cours du temps (manque de continuité des méthodes analytiques, problème de comparabilité des résultats, influence de la nature du sédiment, manque de données sur les paramètres de normalisation). Une alternative possible réside en l'utilisation de prélèvements intégrés de type piège à particules. En effet, cette technique permet de s'affranchir des problèmes d'échantillonnage, puisqu'elle permet d'échantillonner systématiquement la fraction fine des sédiments. En revanche, tout comme les prélèvements de surface, les problèmes liés à la continuité analytique persistent. Ainsi, le carottage apparaît comme une autre alternative possible, puisque cette technique permet de dresser un profil de contamination à un endroit donné et pour une période passée lors d'une seule et même campagne (i.e., permet d'assurer une analyse simultanée). Néanmoins, cette méthodologies nécessite de dater les échantillons, et certaines substances se dégradent dans le temps.

Généralement, ce sont les prélèvements de surface qui sont utilisés pour l'évaluation des tendances spatiales. En effet, cette technique de prélèvement est particulièrement bien adaptée pour acquérir rapidement de la donnée sur différents points en raison de sa mise en œuvre simple et rapide. La réalisation d'un grand nombre de prélèvements en plusieurs sites de façon rapide permet d'obtenir une image « instantanée » de la

contamination de cette zone. Néanmoins, un suivi des paramètres normalisateurs est nécessaire afin de comparer les données issues de ces prélèvements. La technique de prélèvement intégré peut être une autre alternative mais suggère d'avoir un nombre suffisant de pièges à particules à déployer si le nombre de sites ciblés s'avère important.

Que ce soit pour une évaluation robuste des tendances temporelles ou spatiales, il est nécessaire d'obtenir un jeu de données suffisant afin de mettre en œuvre des approches statistiques permettant de quantifier ces tendances. Ainsi, à ce stade, il faut s'assurer que les fréquences d'échantillonnage préconisées soient adaptées ou alors optimiser la définition de ces fréquences pour assurer une évaluation fiable.

Il convient de rappeler que les travaux présentés dans ce rapport sont avant tout basés sur des exemples précis. Il s'agit à présent d'étudier la possibilité de généraliser les méthodes décrites ; l'objectif est d'obtenir un outil fiable pour l'évaluation des tendances dans les sédiments. A l'aide d'une méthodologie pratique appropriée, cet outil pourra ainsi fournir des données similaires à celles qu'a pu obtenir le BRGM sur la matrice eaux souterraine. Cette méthodologie pratique d'évaluation des tendances dans les sédiments pourra ainsi être élaborée et formalisée sous forme de note opérationnelle (type mode opératoire).

7 BIBLIOGRAPHIE

1. CE., *Directive 2000/60/CE du Parlement Européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau*. Journal officiel des Communautés européennes, 2000: p. 72.
2. CE., *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*. Journal officiel de l'Union Européenne, 2008: p. 14.
3. CE., *Directive 2013/39/UE du Parlement Européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau*. Journal officiel de l'Union Européenne, 2013: p. 17.
4. CE., CMA. *Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive*. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive, Brussels, Belgium. , 2010. Guidance document n°25, p. 72.
5. Lopez, B. et Leynet, A., *Evaluation des tendances d'évolution des concentrations en polluants dans les eaux souterraines*. Onema, 2011, BRGM/RP-59931-FR: p. 38.
6. MEDDE, *Arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement*. 2015: p. 103.
7. Lionard, E., Schiavone, S. et Coquery, M., *Opérations d'échantillonnage de sédiments en milieu continental (cours d'eau et plan d'eau) dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques AQUAREF*, version 2015, p. 19.
8. Launay M., *Flux de matières en suspension, de mercure et de PCB particuliers dans le Rhône, du Léman à la Méditerranée*, in *Ecole doctorale de chimie de Lyon*, 2014, Université Claude Bernard Lyon 1. p. 466.
9. Ifremer, *Surveillance du Milieu Marin - Travaux du Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin*, 2005. p. 52.
10. Schubert, B., Heininger, P., Keller, M., Ricking, M. et Claud, E., *Monitoring of contaminants in suspended particulate matter as an alternative to sediments*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2012. 36: p. 58-70.
11. Lionard, E., Dabrin, A. et Coquery, M., *Essai collaboratif sur l'échantillonnage des sédiments de rivière : Résultats et recommandations*, 2015, Irstea, p. 143
12. Schiavone S. et Coquery M., *Analyse comparative et critique des documents guides ou normes pour le prélèvement des sédiments en milieu continental*, 2009, Cemagref, p. 35.
13. Amalric, L., Strub, M-P., Lestremau, F., Lardy-Fontan, S. et Lionard, E., *Opérations d'analyse physico-chimique des eaux et des sédiments en milieu continental dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques AQUAREF*, version 2015.
14. Shapiro, S.S., *An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples)*, Current Contents/Social & Behavioral Sciences, 1985(26): p. 14-14.
15. Richman, L. et Milani, D., *Temporal trends in near-shore sediment contaminant concentrations in the St. Clair River and potential long-term implications for fish tissue concentrations*. Journal of Great Lakes Research, 2010. 36(4): p. 722-735.
16. Timoney, K.P. et Lee, P., *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Increase in Athabasca River Delta Sediment: Temporal Trends and Environmental Correlates*. Environmental Science & Technology, 2011. 45(10): p. 4278-4284.

17. Mil-Homens, M., Stevens, R.L., Cato, I. et Abrantes, F., *Comparing spatial and temporal changes in metal trends (Cr, Ni, Pb and Zn) on the Portuguese shelf since the 1970s*. Environmental Monitoring and Assessment, 2014. 186(10): p. 6327-6340.
18. Perry, E., Norton, S.A., Kamman, N.C., Lorey, P.M. et Driscoll, C.T., *Deconstruction of historic mercury accumulation in lake sediments, northeastern United States*. Ecotoxicology, 2005. 14(1-2): p. 85-99.
19. Jung, S.A., F., Bonté, P., Chebbo, G., Desmet, M., Dorioz, J.M., Lorgeroux, C., Tassin, B. et Winiarski, T., *The temporal evolution of PAH, PCB and trace metal deposition in a French alpine lake from a dated sediment core*, in *11th International conference on urban drainage* 2008: Edinburgh, Scotland, UK. p. 11.
20. Muir, D.C.G., Wang, X., Yang, F., Nguyen, N., Jackson, T.A., Evans, M.S., Douglas, M., Köck, G., Lamoureux, S., Pienitz, R., Smol, J.P., Vincent, W.F. et Dastoor, A., *Spatial Trends and Historical Deposition of Mercury in Eastern and Northern Canada Inferred from Lake Sediment Cores*. Environmental Science & Technology, 2009. 43(13): p. 4802-4809.
21. Tueros, I., Borja, A., Larreta, J., Rodriguez, J.G., Valencia, V. et Millan, E., *Integrating long-term water and sediment pollution data, in assessing chemical status within the European Water Framework Directive*. Marine Pollution Bulletin, 2009. 58(9): p. 1389-1400.
22. Vinas, L., Franco, M.A., Soriano, J.A., Gonzalez, J.J., Pon J. et Albaiges, J., *Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Spanish northern continental shelf. Assessment of spatial and temporal trends*. Environmental Pollution, 2010. 158(5): p. 1551-1560.
23. Choi, H.G., Moon, H.B., Choi, M. et Yu, J., *Monitoring of organic contaminants in sediments from the Korean coast: Spatial distribution and temporal trends (2001-2007)*. Marine Pollution Bulletin, 2011. 62(6): p. 1352-1361.
24. Guo, W., He, M., Yang, Z., Lin, C., Quan, X., *Characteristics of petroleum hydrocarbons in surficial sediments from the Songhuajiang River (China): spatial and temporal trends*. Environmental Monitoring and Assessment, 2011. 179(1-4): p. 81-92.
25. Tamtam, F., Le Bot, B., Dinh, T., Mompelat, S., Eurin, J., Chevreuil, M., Bonté, P., Mouchel, J-M. et Ayrault, S., *A 50-year record of quinolone and sulphonamide antimicrobial agents in Seine River sediments*. Journal of Soils and Sediments, 2011. 11(5): p. 852-859.
26. Desmet, M., Mourier, B., Mahler, B.J., Van Metre, P.C., Roux, G., Persat, H., Lefèvre, I., Peretti, A., Chapron, E., Simonneau, A., Miège, C. et Babut, M., *Spatial and temporal trends in PCBs in sediment along the lower Rhone River, France*. Science of the Total Environment, 2012. 433: p. 189-197.
27. Maggi, C., Ausili, A., Boscolo, R., Cacciatore, F., Bonometto, A., Cornello, M. et Berto, D., *Sediment and biota in trend monitoring of contaminants in transitional waters*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2012. 36: p. 82-91.
28. Woods, A.M., Lloyd, J.M., Zong, Y. et Brodie, C.R., *Spatial mapping of Pearl River Estuary surface sediment geochemistry: Influence of data analysis on environmental interpretation*. Estuarine Coastal and Shelf Science, 2012. 115: p. 218-233.
29. Liao, C.Y., Lee, S., Moon, H-B., Yamashita, N. et Kannan, K. et al., *Parabens in Sediment and Sewage Sludge from the United States, Japan, and Korea: Spatial Distribution and Temporal Trends*. Environmental Science & Technology, 2013. 47(19): p. 10895-10902.
30. Marvin, C., Waltho, J., Jia, J. et Burniston, D., *Spatial distributions and temporal trends in polybrominated diphenyl ethers in Detroit River suspended sediments*. Chemosphere, 2013. 91(6): p. 778-783.
31. Nie, Z., Tang, Z., Zhu, X., Yang, Y., Fu, H., Die, Q., Wang, Q. et Huang, Q., *Occurrence, possible sources, and temporal trends of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in water and sediment from the lower Yangtze River basin, Jiangsu and Shanghai areas of Eastern China*. Environmental Science and Pollution Research, 2013. 20(12): p. 8751-8762.
32. Zhao, X., Ding, J., et You, H., *Spatial distribution and temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediment from Songhua River, China*. Environmental Geochemistry and Health, 2014. 36(1): p. 131-143.

33. Gevao, B., Boyle, E.A., Aba, A.A., Carrasco, G.G., Ghadban, A.N., Al-Shamroukh, D., Alshemmari, H. et Bahloul, M., *Polybrominated diphenyl ether concentrations in sediments from the Northern Arabian Gulf: Spatial and temporal trends*. Science of the Total Environment, 2014. 491: p. 148-153.
34. Van Metre, P.C., Babut, M., Mourier, B., Mahler, B.J., Roux, G. et Desmet, M., *Declining Dioxin Concentrations in the Rhone River Basin, France, Attest to the Effectiveness of Emissions Controls*. Environmental Science & Technology, 2015. 49(21): p. 12723-12730.
35. Lorgeoux, C., Moilleron, R., Gasperi, J., Ayrault, S., Bonté, P., Lefèvre, I. et Tassin, B., *Temporal trends of persistent organic pollutants in dated sediment cores: Chemical fingerprinting of the anthropogenic impacts in the Seine River basin, Paris*. Science of the Total Environment, 2016. 541: p. 1355-1363.
36. Heininger, P., Schild, R., de Beer, K., Planas, C., Roose, P. et Sortkjaer, O., *International Pilot Study for the determination of Riverine Inputs of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) to the Maritime Area on the basis of a harmonised methodology*, OSPAR-Pilotstudie, Editor 2002. p. 195.
37. Herut, B. et Sandler, A., *Normalization methods for pollutants in marine sediments: review and recommendations for the Mediterranean*. 2006.
38. OSPAR, *JAMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Sediments*. 2011, p. 113.
39. Schneider, B. et Weiler K., *A quick grain-size correction procedure for trace-metal contents of sediments*. Environmental Technology Letters, 1984. 5(6): p. 245-256.
40. Klammer, J.C., Hegeman, W.J.M. et Smedes, F., *Comparison of grain-size correction procedures for organic micropollutants and heavy-metals in marine sediments*. Hydrobiologia, 1990. 208(3): p. 213-220.
41. Grant, A. et R. Middleton, *An assessment of metal contamination of sediments in the Humber estuary, UK*. Estuarine Coastal and Shelf Science, 1990. 31(1): p. 71-85.
42. Palanques, A. et J.I. Diaz, *Anthropogenic heavy-metal pollution in the sediments of the Barcelona continental-shelf (Northwestern Mediterranean)*. Marine Environmental Research, 1994. 38(1): p. 17-31.
43. Organisation et Environnement, *Etude des méthodes de prélèvement et de traitement des sédiments à des fins d'analyse de micropolluants métalliques et organiques - Tome 1 : analyse bibliographique - enquête auprès des prestataires français du Réseau National de Bassin - enquête auprès d'experts européens*, Etude inter-agence, 1995, 1: p. 104.
44. Kramer, K.J.M., *Harmonization of Wadden Sea sediment monitoring programmes*, 1996, MERMAYDE. p. 37.
45. Koelmans, A.A., Gillissen, F., Makatika, W. et van den Berg, M., *Organic carbon normalisation of PCB, PAH and pesticide concentrations in suspended solids*. Water Research, 1997. 31(3): p. 461-470.
46. Grant, A. et R. Middleton, *Contaminants in sediments: Using robust regression for grain-size normalization*. Estuaries, 1998. 21(2): p. 197-203.
47. Birch, G.F. et Taylor, S.E., *The use of size-normalised procedures in the analysis of organic contaminants in estuarine sediments*. Hydrobiologia, 2000. 431(2-3): p. 129-133.
48. Ranasinghe, P.N., Chandrajith, R.L.R., Dissanayake, C.B. et Rupasinghe, M.S., *Importance of grain size factor in distribution of trace elements in stream sediments of tropical high grade terrains - A case study from Sri Lanka*. Chemie Der Erde-Geochemistry, 2002. 62(3): p. 243-253.
49. Kersten, M. et F. Smedes, *Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring*. Journal of Environmental Monitoring, 2002. 4(1): p. 109-115.
50. Smedes, F. et G.A.N. Nummendor, *Grain-size correction for the contents of butyltin compounds in sediment*. 2003: p. 39.
51. Chen, C.T.A. et K. Selvaraj, *Evaluation of elemental enrichments in surface sediments off southwestern Taiwan*. Environmental Geology, 2008. 54(6): p. 1333-1346.

52. Opel, O., Palm, W-U., Steffen, D. et Ruck, W.K.L., *Inside-sediment partitioning of PAH, PCB and organochlorine compounds and inferences on sampling and normalization methods*. Environmental Pollution, 2011. 159(4): p. 924-931.
53. Grosbois, C., Meybeck, M., Lestel, L., Lefèvre I. et Moatar, F., *Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1990-2009) in the Loire river sediments (France)*. Science of the Total Environment, 2012. 435-436: p. 290-305
54. Dung, T.T.T., Cappuyns, V., Swennen, R. et Phung, N.K., *From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils*. Reviews in Environmental Science and Bio-Technology, 2013. 12(4): p. 335-353.
55. Dhivert, E., *Mécanismes et modalités de la distribution spatiale et temporelle des métaux dans les sédiments du bassin versant de la Loire*, in Ecole doctorale EMSTU, Université François Rabelais de Tours, p. 193
56. Croiset, N. et B. Lopez, *HYPE : Outil d'analyse statistique des séries temporelles d'évolution de la qualité des eaux souterraines - Manuel d'utilisation*, Rapport BRGM/RP-65519-FR, 2013, BRGM. p. 64.
57. Croiset N., Henriot A. et Lopez B., *Simulation des incertitudes associées aux calculs des estimateurs « moyenne » et « fréquence de dépassement » utilisés pour l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau souterraine*, Rapport BRGM/RP-65519-FR, 2016, BRGM, p. 71
58. Schiavone S. et Coquery M., *Guide d'échantillonnage et de pré-traitement des sédiments en milieu continental pour les analyses physico-chimiques de la DCE*, Cemagref, 2011, p. 24.
59. Angot, H., Coquery, M., le Coz, J., Launay, M., Radakovitch, O. et Gairoard, S., *Analyse des données de surveillance de l'agence de l'eau RMC pour le calcul des flux de contaminants* 2014. p. 15.
60. Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M. et Jones, K.C., *Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - a mass balance approach 1. Global production and consumption*. Science of the Total Environment, 2002. 290(1-3): p. 181-198.

Annexe 1 : Tableau de résultats obtenus en utilisant la méthode des abaques sur un jeu de données réelles (MES, Moselle à Sierck), donnant la probabilité de détecter une tendance (en %) avec un niveau de confiance de 5 % et selon la stratégie d'échantillonnage (fréquence d'échantillonnage, variabilité des données, pente et durée de la chronique)

	Fréquence	1 prélèvement/an				2 prélèvements/an				4 prélèvements/an				12 prélèvements/an			
	Variabilité	2,5%	10%	30%	50%	2,5%	10%	30%	50%	2,5%	10%	30%	50%	2,5%	10%	30%	50%
Durée (an)	Pente (%/an)																
6	1	82	12	4	4	99	23	7	5	100	41	9	6	100	83	18	9
	2,5	100	43	8	5	100	79	16	9	100	98	29	14	100	100	66	30
	5	100	89	21	10	100	100	43	19	100	100	70	33	100	100	99	74
12	1	100	63	13	8	100	90	20	11	100	100	35	16	100	100	76	37
	2,5	100	100	42	19	100	100	70	34	100	100	94	57	100	100	100	96
	5	100	100	86	46	100	100	99	75	100	100	100	96	100	100	100	100
18	1	100	98	29	14	100	100	50	22	100	100	78	40	100	100	100	82
	2,5	100	100	85	46	100	100	99	74	100	100	100	95	100	100	100	100
	5	100	100	100	85	100	100	100	99	100	100	100	100	100	100	100	100
24	1	100	100	55	25	100	100	82	41	100	100	98	70	100	100	100	99
	2,5	100	100	99	74	100	100	100	96	100	100	100	100	100	100	100	100
	5	100	100	100	98	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100