

Stabilité à long terme des contaminants dans les sédiments / matières en suspension (MES) lyophilisés en fonction des conditions de stockage

C. Guillemain, A. Gruat, L. Richard, A. Dabrin, C. Miège

Août 2023

Rapport d'étape

Avec le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2023, au titre de l'action C1b4 du thème C - Améliorer les opérations d'échantillonnage et de mesures in situ.

Auteur (s) :

Céline Guillemain
INRAE
celine.guillemain@inrae.fr

Alexandra Gruat
INRAE
alexandra.gruat@inrae.fr

Loïc Richard
INRAE
loic.richard@inrae.fr

Aymeric Dabrin
INRAE
aymeric.dabrin@inrae.fr

Cécile Miège
INRAE
cecile.miege@inrae.fr

Vérification du document :

Béatrice Lalère
LNE
Beatrice.Lalere@lne.fr

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

Charles Pollono
Ifremer
Charles.Pollono@ifremer.fr

Les correspondants

OFB : Nicolas Gaury, nicolas.gaury@ofb.gouv.fr

INRAE: Marina Coquery

Référence du document C. Guillemain, A. Gruat, L. Richard, A. Dabrin, C. Miège - Stabilité à long terme des contaminants dans les sédiments / matières en suspension (MES) lyophilisés en fonction des conditions de stockage - Rapport AQUAREF 2023 - 35 p.

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

1. CONTEXTE ET OBJECTIF DE L'ETUDE	6
2. BIBLIOGRAPHIE POUR L'ELABORATION DU PROTOCOLE DE L'ETUDE DE STABILITE	7
2.1 Approches pour les études de stabilité	7
2.2 Choix des sédiments	7
2.3 Dopage en micropolluants organiques des sédiments.....	8
2.4 Préparation, homogénéisation et sous-échantillonnage des sédiments	9
2.5 Paramètres de conservation testés et répliqués	9
2.5.1 Températures	9
2.5.2 Durées et pas de temps.....	10
2.5.3 Nombre d'essais.....	10
3. PROTOCOLE MIS EN OEUVRE	11
3.1 Protocole de prélèvement et préparation des sédiments	11
3.1.1 Prélèvement in situ.....	11
3.1.2 Tamisage	11
3.1.3 Dopage des micropolluants organiques	11
3.1.4 Lyophilisation.....	12
3.1.5 Broyage, homogénéisation et sous-échantillonnage	12
3.2 Protocole de l'étude isochrone.....	14
3.3 Analyses.....	15
4. INTERPRETATION DES RESULTATS	16
4.1 Ecart maximal acceptable (EMA) et écart minimal quantifiable (EMQ) pour l'étude de stabilité.....	16
4.2 Validation des données à T0 et aux différents pas de temps	16
4.3 Détermination du délai maximum de conservation des sédiments	17
5. CARACTERISATION INITIALE DES SEDIMENTS	17
5.1 Analyses des éléments majeurs et des métaux dans les sédiments.....	17
5.1.1 Résultats	17
5.1.2 Vérification de l'homogénéité des sédiments	17
5.2 Analyses des micropolluants organiques	18
5.2.1 Composés non détectés.....	18
5.2.2 Vérification de l'homogénéité des sédiments dopés	18
6. CONCLUSIONS	19
7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	23

Liste des figures :

Figure 1 : Tamisage du sédiment de l'Ardières	11
Figure 2 : Système d'agitation rotative utilisé pour l'équilibrage et l'homogénéisation lors du dopage des sédiments naturels.	12
Figure 3 : Lyophilisateur Beta 2-8 LD Christ	12
Figure 4 : Broyeur planétaire à billes PM 100 Retsch	13
Figure 5 : Schéma du protocole mis en place pour l'étude de stabilité pour un sédiment.	14
Figure 6 : Calendrier de la conduite de l'étude de stabilité	15

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Nombre minimal d'essais à réaliser à T0 en fonction des performances de la méthode analytique (coefficient de variation : CV) ⁽²⁾	10
Tableau 2 : Résultats de caractérisation physico-chimique des deux sédiments	17
Tableau 3 : Résultats de la caractérisation initiale pour les analyses de NTP, COP et des métaux.....	19
Tableau 4 : Résultats de la caractérisation initiale pour les micropolluants organiques	20

Liste des annexes :

Annexe 1 : Liste des micropolluants organiques et des analogues deutérés
Annexe 2 : Liste des métaux
Annexe 3 : Méthodes d'extraction et d'analyses

1. CONTEXTE ET OBJECTIF DE L'ETUDE

La directive cadre européenne sur l'eau (DCE 2000/60/CE) exige que les États membres surveillent les substances chimiques pour la définition de l'état chimique et de l'état écologique des différentes masses d'eau (de surface et souterraines, continentales et côtières), ainsi que leur évolution au cours du temps. Cette surveillance de la qualité des masses d'eau est abordée dans la directive fille NQE 2013/39/UE, stipulant de procéder à l'analyse tendancielle à long terme des concentrations de 21 substances ou familles de substances prioritaires hydrophobes (e.g. Cd, Hg, TBT, PFOS, HAP, DEHP, HBCDD...) dans les matrices intégratrices comme le biote et / ou le sédiment. Outre la surveillance réglementaire, le manque de connaissance sur les substances organiques plus hydrophiles que l'on retrouve, de fait, dans les sédiments pose question ; et cette contamination d'intérêt émergent nécessite aussi d'être considérée.

Contrairement aux échantillons aqueux, l'analyse des contaminants dans la matrice sédimentaire nécessite un grand nombre d'étapes au préalable (e.g. homogénéisation, tamisage, congélation, lyophilisation, broyage ...) visant à la préparation et au conditionnement de l'échantillon. Or, toutes ces étapes sont susceptibles d'affecter les concentrations initiales dans le sédiment en favorisant par exemple la dégradation de certains contaminants comme les contaminants organiques. Dans la précédente étude Aquaref⁽¹⁾ (Action C1b4 ; Guillemain et al., 2022), visant à évaluer l'influence de différentes méthodes de préparation/conservation des sédiments avant analyse (stockage à 4°C, à -18°C ou lyophilisation) sur les concentrations en micropolluants organiques, il a été montré que sur les 96 molécules suivies dans un sédiment préalablement dopé, près de 90 molécules ne présentaient pas de différence en fonction des différentes conditions testées.

Depuis quelques années, nous constatons que de nombreux programmes de recherche et de surveillance environnementaux (comme le German Environmental Specimen Bank-GESB- ou l'Observatoire des Sédiments du Rhône-OSR- ...) ont compris l'importance de la bancarisation des échantillons environnementaux sur le long terme, pour effectuer de manière rétrospective des analyses sur ces échantillons au gré des évolutions et des progrès analytiques. Or, à ce jour et à notre connaissance, aucune étude n'a évalué la stabilité des contaminants lors d'un stockage à long terme d'échantillons environnementaux comme les sédiments.

Dans ce contexte, cette étude a pour objectif d'évaluer l'influence de différentes conditions de stockage (température ambiante, -18°C et -75°C) de sédiments préalablement lyophilisés, sur la stabilité des contaminants (métaux et micropolluants organiques), et sur une période temporelle d'un an. Les risques de constater une instabilité des métaux sont très faibles mais seront toutefois évalués notamment pour le mercure et le méthyl mercure. Les résultats obtenus sur les métaux pourront servir de traceurs ou composés de référence stables pour le contrôle de l'ensemble du plan d'essai et particulièrement des micropolluants organiques.

De plus, au regard des pratiques relatives à l'accès et au sous-échantillonnage de ce type d'échantillons environnementaux bancarisés pour des analyses rétrospectives, cette étude visera à évaluer l'influence des phases de décongélation/congélation successives des échantillons sur la stabilité des contaminants particuliers.

Ce rapport d'étape présente la méthodologie mise en œuvre pour répondre à ces objectifs, en précisant les sédiments testés, la période d'étude et les pas de temps sélectionnés, les contaminants et paramètres globaux suivis, et la façon dont seront traités les résultats pour leur interprétation.

2. BIBLIOGRAPHIE POUR L'ELABORATION DU PROTOCOLE DE L'ETUDE DE STABILITE

2.1 APPROCHES POUR LES ETUDES DE STABILITE

Selon l'étude de Lardy-Fontan et al.⁽²⁾ et la norme FDT 90/240⁽³⁾, plusieurs approches permettent la conduite d'étude de stabilité : l'approche chronologique, l'approche pseudo-isochrone et l'approche isochrone.

Dans le cadre de cette étude, nous avons fait le choix de procéder à une approche isochrone, car elle est recommandée pour les essais sur matrices solides dans les lignes directrices pour la conduite d'études de stabilité⁽²⁾ et dans la norme FD ISO Guide 35⁽⁴⁾.

Cette approche consiste à ce qu'au début des tests, tous les échantillons soient préparés en un seul lot et transférés dans les conditions de référence (i.e. à température ambiante dans notre cas), garantissant des conditions stables, ou au moins une évolution plus lente de leur composition.

Pour chacune des conditions de stockage étudiées, des échantillons sont déplacés à partir des conditions de référence vers les conditions d'essai à différents pas de temps et pour différentes durées prédéfinis.

Puis, ils sont remis dans les conditions de référence avant l'analyse. Les analyses sont effectuées dans des conditions de répétabilité optimum car elles sont réalisées au début pour la caractérisation initiale des échantillons, puis, en une seule série d'analyse à la fin de l'étude pour l'ensemble des conditions testées, garantissant des conditions analytiques similaires.

2.2 CHOIX DES SEDIMENTS

Dans les lignes directrices pour la conduite d'études de stabilité, Lardy-Fontan et al.⁽²⁾ ont montré les avantages et les inconvénients des différents choix possibles de matrices (synthétiques ou naturelles). La matrice synthétique présente certains avantages, comme la facilité d'accès à des volumes d'échantillons suffisants et d'être exempte des composés d'intérêts. Mais elle n'est pas représentative d'échantillons réels.

Nous avons donc choisi de réaliser cette étude de stabilité avec deux échantillons naturels présentant des caractéristiques contrastées : l'un prélevé dans une zone agricole et l'autre dans une zone urbaine.

Nous avons fait le choix de travailler sur des échantillons de matières en suspension (MES) préalablement prélevés au moyen de piège à particules. En effet, d'une part de nombreux programmes scientifiques de surveillance des milieux aquatiques comme l'Observatoire des sédiments du Rhône (OSR) en France, ou le German Environment Specimen Bank (GESB) en Allemagne, utilisent ces outils pour piéger les MES, et d'autre part, d'un point de vue technique, les MES représentent une matrice plus homogène qu'un sédiment, ce qui permet d'obtenir des résultats plus reproductibles après d'éventuelles étapes de dopage. Pour finir, les MES, de granulométrie plus fine que les sédiments de fond (typiquement 0 à 200 µm vs 0 à 2 000 µm) ont généralement des concentrations en micropolluants plus élevées.

Nous avons considéré que les résultats obtenus sur les MES pour cette étude de stabilité seront tout à fait transposables à des sédiments. Dans tout le rapport le terme de sédiment est employé pour les échantillons utilisés.

Ces deux échantillons seront également caractérisés comme recommandé dans la norme XP X31-131⁽⁵⁾ et par Amalric⁽⁶⁾ au moyen de diverses analyses physico-chimiques :

- la granulométrie,
- le carbone organique particulaire (COP),
- la teneur en eau.

2.3 DOPAGE EN MICROPOLLUANTS ORGANIQUES DES SEDIMENTS

Dans les lignes directrices pour la conduite d'études de stabilité, Lardy-Fontan et al.⁽²⁾ précisent que les études de stabilité sont généralement réalisées avec des matériaux naturels dopés, que le dopage doit s'effectuer sur une matrice à température ambiante, que les moyens gravimétriques ou volumétriques mis en œuvre pour le dopage doivent être étalonnés et vérifiés et enfin qu'une attention particulière doit être portée à l'homogénéisation de l'échantillon et au temps d'équilibrage entre la matrice et l'ajout.

Dans le rapport sur l'analyse des polluants organiques dans les sédiments, Amalric⁽⁶⁾ présente les différentes techniques de dopage des sédiments en lot, ainsi que leurs avantages et inconvénients.

Nous avons choisi d'utiliser la méthode de dopage par voie humide c'est-à-dire avec ajout de polluants en solution sur sédiment humide, puis élimination de l'eau. Cette méthode peut engendrer une perte des polluants plus hydrophiles par élimination de l'eau, mais présente l'avantage d'être facilement réalisable avec un temps d'équilibrage réduit et une répartition homogène des polluants dans le sédiment.

Cette méthode est également recommandée par l'Environmental Protection Agency (EPA)⁽⁷⁾.

La durée minimale conseillée pour la mise en contact et l'homogénéisation lors du sédiment dopé est une nuit (12 h minimum).

Concernant la solution de dopage, le choix du solvant utilisé peut être critique⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾ notamment si des tests de toxicologie sont prévus. Cela n'est pas notre cas dans cette étude. Nous veillerons à utiliser un solvant miscible dans l'eau, comme l'acétonitrile, et la plus faible quantité possible pour modifier le moins possible la nature du sédiment, et la distribution solide-liquide des contaminants. Aucune consigne n'est donnée sur le volume maximum de solvant organique par volume d'eau, ni par quantité de sédiment.

A noter que les contaminants métalliques sont également étudiés dans la suite du rapport. Mais il n'est pas nécessaire de les doper car les sédiments en contiennent déjà à des concentrations bien au-delà des limites de quantification analytiques.

2.4 PREPARATION, HOMOGENEISATION ET SOUS-ECHANTILLONNAGE DES SEDIMENTS

Dans le guide Aquaref sur l'échantillonnage et le prétraitement des sédiments en milieu continental pour les analyses physico-chimiques de la Directive Cadre sur l'Eau⁽⁹⁾, il est mentionné que les laboratoires en France doivent procéder à un tamisage à 2 mm suivi d'une étape de séchage à 40°C ou congélation/lyophilisation et d'une étape de broyage/homogénéisation. Concernant la lyophilisation, nous avons montré qu'elle devait être limitée à 2 jours (sous-échantillonnage des sédiments pour lyophiliser plus rapidement des faibles volumes de sédiment) pour obtenir des concentrations en micropolluants organiques plus répétables⁽¹⁾.

L'homogénéisation du sédiment après dopage est un point critique à vérifier. Le manuel technique de l'EPA⁽⁷⁾ affirme « qu'un mélange manuel intensif du sédiment humide est généralement suffisant », sans précision supplémentaire. Par contre, il est important de tamiser le sédiment avant dopage afin de retirer tout matériau non représentatif de la matrice (feuilles, brindilles, ...). De plus, si un sous-échantillonnage est nécessaire lors d'une étape de préparation, ce manuel technique⁽⁷⁾ recommande de prélever et répartir le sédiment dans les différents flacons au fur et à mesure et de mélanger régulièrement le lot de sédiment à partager pour éviter toute stratification du sédiment.

Pour vérifier l'homogénéité des sous-échantillons réalisés, il est recommandé de réaliser les essais sur au minimum 10 répliqués⁽²⁾⁽⁴⁾⁽⁸⁾ et d'obtenir un coefficient de variation sur les résultats inférieur à 20 %⁽⁸⁾.

2.5 PARAMETRES DE CONSERVATION TESTES ET REPLICATS

2.5.1 Températures

Pour cette étude de stabilité isochrone, 3 températures de conservation des sédiments lyophilisés sont testées : la température ambiante ($21 \pm 2^\circ\text{C}$), la congélation à $-18 \pm 2^\circ\text{C}$ et la congélation à $-75 \pm 2^\circ\text{C}$.

Nous avons choisi la température ambiante comme température de référence car même si nous ne connaissons pas précisément le niveau de stabilité des micropolluants organiques à cette température, nous savons qu'il est moins impacté qu'avec congélation/décongélation. Plus particulièrement, ce sont les

étapes de décongélation qui sont susceptibles d'entraîner des dégradations des constituants organiques des échantillons par prolifération bactérienne⁽⁸⁾.

De plus, actuellement les échantillons solides traités dans notre laboratoire (équipe LAMA, UR RiverLy, INRAE) sont stockés entre un et six mois à température ambiante (pour des analyses à relativement court terme) avant d'être bancarisés au congélateur à -75°C (pour des analyses à long terme et des études de tendances temporelles). Nous espérons donc avec cette étude améliorer la gestion de nos échantillons solides avec des informations sur les délais maximums de stockage à température ambiante avant bancarisation et sur le gain d'une conservation à -75°C en comparaison d'une conservation à -18°C pour une bancarisation à long terme.

2.5.2 Durées et pas de temps

Dans les lignes directrices pour la conduite d'études de stabilité⁽²⁾, il est précisé que l'étude de stabilité doit couvrir le délai maximal admissible avant analyse (DMAA) initialement envisagé et il est recommandé d'acquérir des informations intermédiaires à différents pas de temps (au minimum 4 pas de temps) afin de pouvoir adapter le DMAA en fonction des évolutions constatées.

Nous avons donc choisi de réaliser une étude de stockage en laboratoire sur une durée d'un an avec 4 pas de temps : T0, T1mois, T3mois, T6mois et T12mois.

2.5.3 Nombre d'essais

Dans les lignes directrices pour la conduite d'études de stabilité⁽²⁾, il est précisé que les données à T0 orientent l'acceptation et l'interprétation des résultats, il est donc essentiel de fiabiliser ces données. En effet, ces mesures à T0 permettent de déterminer la valeur, dite de référence, des niveaux de concentration obtenus après la préparation des sédiments (dopage, homogénéisation, ...), ainsi que l'homogénéité de ceux-ci. Le nombre minimum d'essais à réaliser à T0 est défini en fonction des performances de la méthode d'analyse (Tableau 1). Pour les autres pas de temps, un nombre minimal de 3 répétitions par condition est recommandé.

Tableau 1 : Nombre minimal d'essais à réaliser à T0 en fonction des performances de la méthode analytique (coefficient de variation : CV)⁽²⁾

CV méthode analytique	Nombre minimal d'essais à T0
CV < 5%	6
5% < CV < 10%	8
CV > 10%	10

Dans le cas de l'analyse de micropolluants organiques dans les matrices solides par chromatographie couplée à la spectrométrie de masse, les coefficients de variation sont supérieurs à 10% (généralement entre 20 et 30 %). A noter que ces coefficients de variation sont meilleurs pour l'analyse des métaux (< 10 %). Considérant les pires CV obtenus, nous avons donc choisi de réaliser 10 réplicats à T0. Et 3 réplicats sont prévus d'être réalisés aux autres pas de temps.

3. PROTOCOLE MIS EN OEUVRE

3.1 PROTOCOLE DE PRELEVEMENT ET PREPARATION DES SEDIMENTS

NB : Tout le matériel utilisé pour le prélèvement, la préparation des deux sédiments et les analyses a été préalablement lavé en machine puis rincé à l'acétone ou calciné à 500°C (verrerie) pour éliminer toutes traces de micropolluants organiques, selon notre protocole de lavage habituel.

3.1.1 Prélèvement in situ

Les deux échantillons de sédiments (ou plus précisément de matières en suspension) ont été prélevés au moyen de pièges à particules placés pendant un mois dans deux rivières : l'Ardières (mélange de deux prélèvements intégratifs échantillonnés du 21/06/2022 au 05/07/2022 et du 14/02/2023 au 09/03/2023, coordonnées géographiques = 46.018134, 4.683907, dans une zone agricole) et le Gier (prélèvement intégratif du 08/03/2023 au 03/04/2023, coordonnées géographiques = 45.5794239, 4.7389465, dans une zone urbaine). Les deux sédiments ont ensuite été placés à $4 \pm 2^\circ\text{C}$ pendant une nuit pour décantation et le surnageant a été retiré le lendemain matin par siphonage.

3.1.2 Tamisage

Les deux sédiments humides ont été tamisés sur un tamis en inox à 2 mm pour homogénéisation et retrait d'éventuels matériaux non représentatifs de la matrice (feuilles, brindilles, gravier, etc). Après tamisage, le sédiment a été homogénéisé pendant plusieurs minutes par mélange manuel à l'aide d'une spatule en inox (Figure 1).



Figure 1 : Tamisage du sédiment de l'Ardières

3.1.3 Dopage des micropolluants organiques

Les sédiments ont ensuite été dopés par voie humide par ajout d'une solution en micropolluants organiques dans l'acétonitrile (4 mL d'acétonitrile à 2 mg de

chaque composé/L dans environ 700 g (PIZ) et 500 g (GIE) de sédiment humide). Puis, les sédiments ont été soumis à agitation rotative (cf. Figure 2) pendant une nuit (16 h) à 35 tours/min.

Les molécules utilisées (35 produits phytosanitaires, 44 produits pharmaceutiques et 18 hormones) pour le dopage des sédiments sont les mêmes que pour l'étude de 2022⁽¹⁾ et sont présentées en annexe 1.



Figure 2 : Système d'agitation rotative utilisé pour l'équilibrage et l'homogénéisation lors du dopage des sédiments naturels.

3.1.4 Lyophilisation

Les sédiments ont été divisés en aliquotes d'environ 40 g pour mise en flacon de lyophilisation. Ces aliquotes ont été placés pendant plus de 6 h à $-18 \pm 2^\circ\text{C}$ pour être ensuite lyophilisés pendant 48 h à l'aide d'un lyophilisateur de type Beta 2-8 LD Plus de la marque Christ (Figure 3).



Figure 3 : Lyophilisateur Beta 2-8 LD Christ

3.1.5 Broyage, homogénéisation et sous-échantillonnage

Les aliquotes de sédiments lyophilisés ont été remis en commun pour broyage et mélangés dans un saladier en verre pyrex®.

Le sédiment de l'Ardières a été broyé à l'aide d'un broyeur planétaire à billes (modèle PM 100 de la marque Retsch, Figure 4), dans un bol de broyage en agate. Au final, 3 cycles de broyage ont été nécessaires pour broyer la totalité de l'échantillon. Chaque cycle de broyage a été programmé pour durer 6 minutes à

une vitesse de 450 tours/min, avec une inversion du sens de rotation toutes les 1 minute et 30 secondes. Ce broyeur permet d'atteindre une granulométrie inférieure à 1 μm pour 90% des particules.



Figure 4 : Broyeur planétaire à billes PM 100 Retsch

Le sédiment du Gier a été broyé manuellement dans un mortier en agate, à cause d'un dysfonctionnement du broyeur planétaire à billes le rendant inutilisable. Puis, il a été homogénéisé par mélange manuel dans un saladier en verre pyrex®. Le broyage manuel, ne doit pas atteindre le niveau de performance d'un broyage automatique et nous n'avons pas d'information sur la granulométrie finale de l'échantillon. L'analyse des résultats obtenus pour vérifier l'homogénéité des sous-échantillons préparés permettra d'identifier si la dispersion est augmentée par ce broyage manuel.

Les sédiments broyés ont ensuite été mélangés et homogénéisés dans un saladier en verre pyrex® avant sous-échantillonnage.

Pour le sous-échantillonnage, chaque sédiment a été aliquoté dans des flacons en verre ambré de 30 mL :

- ⇒ 20 flacons contenant chacun environ 1,5 g de sédiment sec (masse largement nécessaire pour une extraction et analyse de tous les paramètres) : sélection aléatoire des flacons pour la caractérisation initiale et le pas de temps à T0.
- ⇒ 9 flacons contenant chacun environ 4 g de sédiment sec (masse nécessaire pour un triplicat d'extraction et d'analyse pour tous les paramètres) : utilisés aléatoirement aux autres pas de temps et aux différentes températures testées dans cette étude.

Lors de ces sous-échantillonnages, les sédiments ont été régulièrement mélangés afin d'assurer une bonne homogénéité des sous-échantillons.

3.2 PROTOCOLE DE L'ETUDE ISOCHRONE

Le protocole d'étude, pour chacun des deux sédiments, est illustré sur la Figure 5 et est décrit ci-après.

Au début de l'étude, 10 flacons avec 1,5 g de sédiment sec sont choisis aléatoirement pour la caractérisation initiale. Les 10 derniers flacons avec 1,5 g de sédiment sec sont placés à température ambiante pour 12 mois (T0).

De plus, 2 flacons avec 4 g de sédiment sec sont choisis aléatoirement :

- 1 flacon est placé à -75°C (T12M)
- 1 flacon est placé à -18°C (T12M)

Et les 6 flacons restants avec 4 g de sédiment sont laissés à température ambiante en attente de la suite.

A T+6 mois, T+9 mois, T+11mois (T6M, T3M, T1M) : 2 flacons avec 4 g de sédiment sec seront choisis aléatoirement pour être placés l'un à -75°C et l'autre à -18°C .

A T+12 mois, tous les flacons placés à -75°C et à -18°C , à chaque pas de temps, seront remis à température ambiante et extraits et analysés avec les flacons restés à température ambiante pendant 12 mois (T0 + T12M).

Afin de vérifier l'influence des décongelations/re-congelations successives d'échantillons bancarisés sur le long terme, le dernier sous-échantillon (flacon avec 4 g) est placé à -75°C pendant 12 mois. A chaque pas de temps, cet échantillon sera décongelé à température ambiante pendant une journée puis remis à -75°C (soit 3 décongelations/re-congelations sur les 12 mois). Cet échantillon sera remis à température ambiante et extraits et analysés à T12M.

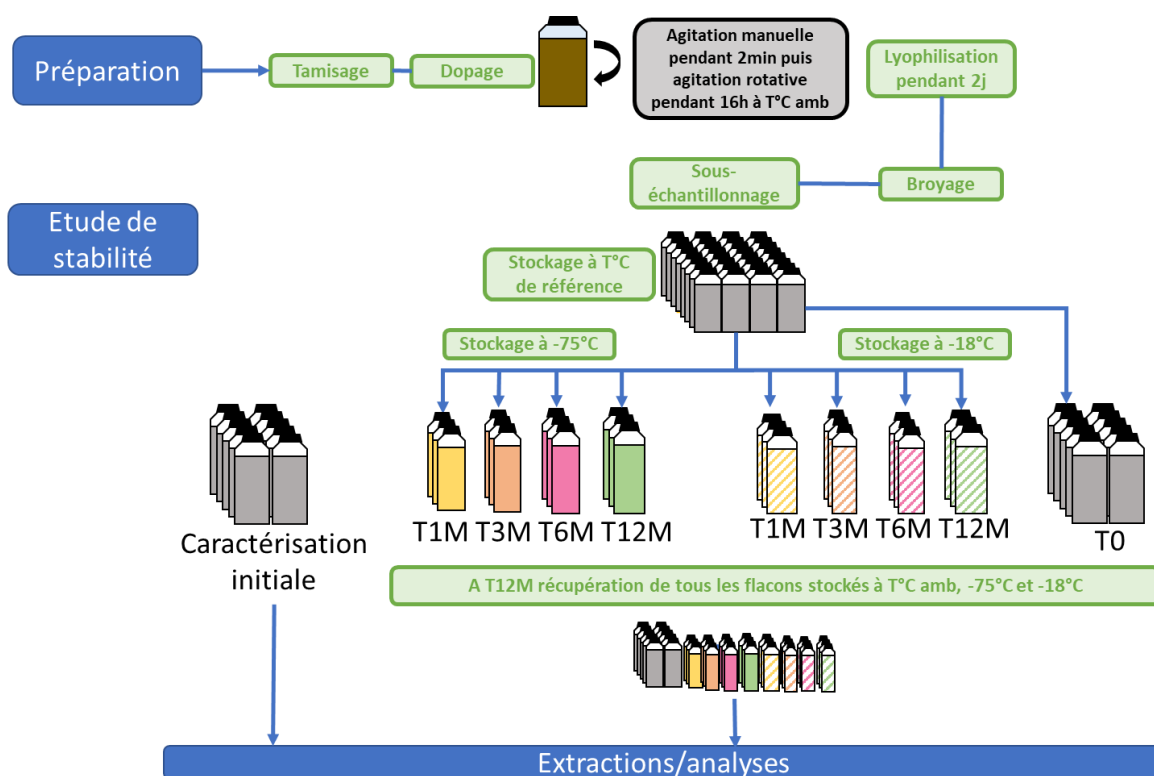


Figure 5 : Schéma du protocole mis en place pour l'étude de stabilité pour un sédiment.

Chaque sous-échantillon est nommé comme suit :

« Trigramme station » - « Pas de temps » - « Température de stockage »

Avec :

- Trigramme station : PIZ pour l'échantillon de l'Ardières (pour Pizay, station de prélèvement), GIE pour l'échantillon du Gier
- Températures de stockage : Tamb, -18°C ou -75°C
- Pas de temps : T0, T1M, T3M, T6M, T12M
- Les 2 sous-échantillons (car 2 sédiments) décongelés et recongelés à -75°C à chaque pas de temps seront nommés « In/Out ».

Exemple : l'aliquote du sédiment du Gier conservé à -75°C pendant 12 mois est nommé : « GIE - T12M - -75°C »

La Figure 6 récapitule les dates des pas de temps et les conditions testées pour cette étude pour les deux sédiments.

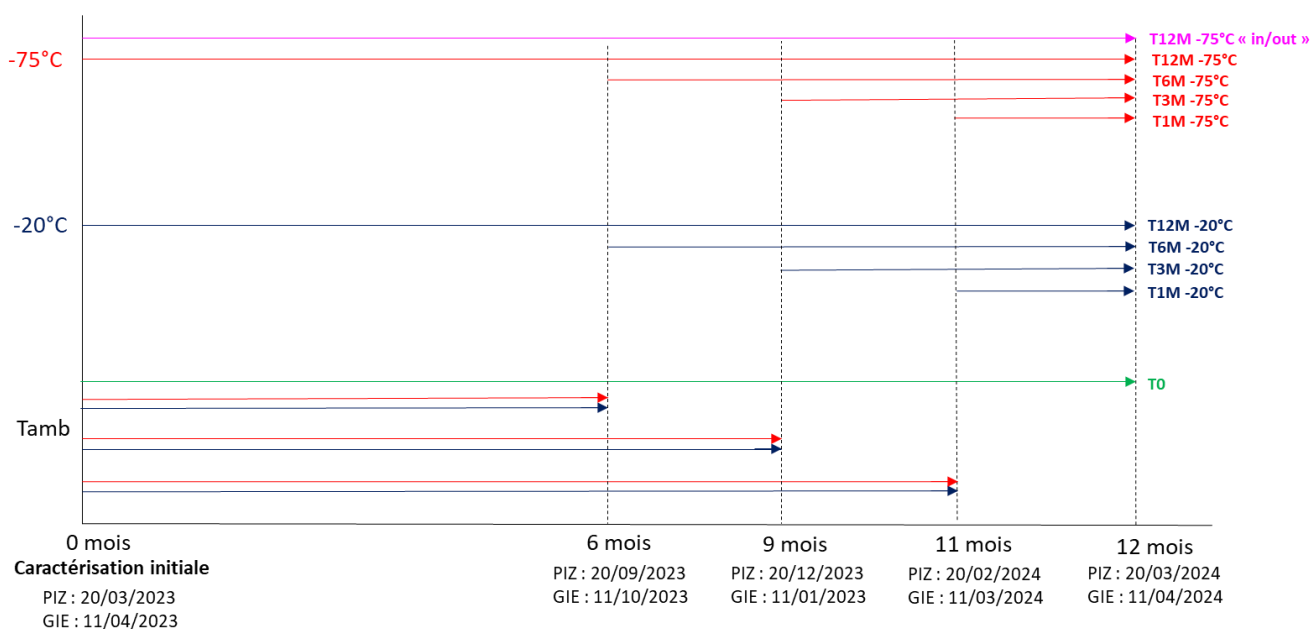


Figure 6 : Calendrier de la conduite de l'étude de stabilité

3.3 ANALYSES

Pour cette étude de stabilité, de nombreuses analyses sont réalisées :

- Les paramètres granulométrie, teneur en eau et teneur en matières volatiles des 2 sédiments sont mesurés lors de la caractérisation initiale.
- Les concentrations en carbone organique particulaire (COP), azote total particulaire (NTP), métaux (voir liste en annexe 3) et micropolluants organiques (voir liste en annexe 1) sont mesurés à chaque pas de temps.

Toutes les méthodes d'extraction, de minéralisation et d'analyses sont décrites en annexe 3.

4. INTERPRETATION DES RESULTATS

Pour l'interprétation des résultats, nous nous basons sur les recommandations du fascicule de documentation AFNOR FD T 90-240⁽³⁾. Les concentrations à chaque pas de temps et dans chaque condition de température pour tous les paramètres physico-chimiques seront comparées aux concentrations obtenues à T0.

4.1 ECART MAXIMAL ACCEPTABLE (EMA) ET ECART MINIMAL QUANTIFIABLE (EMQ) POUR L'ETUDE DE STABILITE

Afin de conclure sur l'étude de stabilité et la définition du délai maximal de conservation des sédiments, il conviendra de fixer un EMA. Cet EMA peut être fixé arbitrairement ou calculé pour chaque molécule avec les valeurs de l'écart-type obtenues à T0 (ET_{T0}) : $EMA = 2 \times ET_{T0}$. Dans l'idéal, cet EMA doit être évalué avant l'étude mais peut être revu en fonction des résultats obtenus et de l'incertitude analytique.

L'EMQ est l'écart minimal par rapport à la valeur assignée du paramètre dans l'échantillon à T0 : $EMQ = 2 ET \sqrt{\frac{1}{r} + \frac{1}{q}}$ avec r et q étant le nombre de mesures par échantillon à T0 et à Ti.

Cet écart prend en compte l'inhomogénéité du sédiment et la variabilité intrinsèque de l'ensemble des résultats de mesure. L'EMQ doit être inférieur à l'EMA.

Nous détaillerons et préciserons ces EMA et EMQ dans le rapport final.

4.2 VALIDATION DES DONNEES A T0 ET AUX DIFFERENTS PAS DE TEMPS

La validation des concentrations de l'étude à T0 est une étape critique puisqu'elle conditionne l'ensemble de l'évaluation de la stabilité.

Tel que recommandé dans les lignes directrices pour la conduite d'étude de stabilité⁽²⁾ et la norme FD T90-240⁽³⁾, nous vérifierons l'étendue des concentrations à T0 pour tous les paramètres suivis. Pour cela, nous nous assurerons que la différence entre la concentration maximale obtenue à T0 ($Conc_{T0max}$) et la concentration minimale obtenue à T0 ($Conc_{T0min}$) soit inférieure à l'écart-type de répétabilité obtenu sur les analyses des 10 réplicats (ET) que multiplie le fractile d'ordre 0,95 de la loi de l'étendue réduite (k=4,47 pour n=10) :

$$Conc_{max} - Conc_{min} < 4.47 \times ET$$

De plus, afin de vérifier l'homogénéité des sédiments préparés, nous avons calculé le coefficient de variation (CV) obtenu pour la concentration moyenne de chaque paramètre sur les n=10 sous-échantillons analysés lors de la caractérisation initiale. Ce CV doit être inférieur à 20 %⁽⁸⁾ pour considérer que les sédiments préparés sont bien homogènes.

Nous vérifierons l'absence de donnée aberrante dans les jeux de données obtenues pour chaque pas de temps de l'étude (test de Dixon par exemple).

4.3 DETERMINATION DU DELAI MAXIMUM DE CONSERVATION DES SEDIMENTS

A chaque pas de temps et pour chaque paramètre, une concentration moyenne pour chaque condition de température testée sera calculée.

Si l'ensemble des moyennes, pour une ou plusieurs conditions et, pour chaque pas de temps, est compris dans l'intervalle de stabilité (EMA), le délai maximum de conservation correspondra à la durée maximale testée, c'est-à-dire 12 mois dans notre cas.

Si pour une condition, une moyenne n'est pas comprise dans l'intervalle de stabilité (EMA), le délai maximum de conservation du sédiment correspondra au dernier pas de temps où l'intervalle de stabilité est respecté.

5. CARACTERISATION INITIALE DES SEDIMENTS

5.1 ANALYSES DES ELEMENTS MAJEURS ET DES METAUX DANS LES SEDIMENTS

5.1.1 Résultats

Le Tableau 2 présente les résultats de granulométrie, de teneur en matières sèches et la teneur en matières volatiles pour les deux sédiments étudiés avant lyophilisation et broyage.

Tableau 2 : Résultats de caractérisation physico-chimique des deux sédiments

	Teneur en matières sèches (%) (CV%) n=3	Teneur en matières volatiles (%) (CV%) n=3	D50 (diamètre médian, µm)
PIZ	26,4 (0,3)	14,6 (0,4)	17,4
GIE	19,7 (0,2)	27,4 (0,4)	25,8

Les concentrations en COP, NTP et métaux sont présentées dans le Tableau 3.

Les deux sédiments présentent des caractéristiques similaires pour les teneurs en matières sèches et volatiles ainsi que pour la granulométrie. Par contre, Les concentrations en NTP et en COP sont environ 3 fois supérieures dans le sédiment GIE, ce qui pourrait induire des résultats de stabilité différents si des processus de dégradation de la matière organique se produisent en fonction des conditions de stockage.

5.1.2 Vérification de l'homogénéité des sédiments

Nous avons vérifié l'homogénéité des sous-échantillons préparés en calculant les CV des différents paramètres. Pour rappel, un sous-échantillonnage est considéré comme homogène quand le CV obtenu sur les concentrations des 10 répliqués est inférieur à 20 %. Les CV obtenus pour le COP, le NTP et les métaux sont présentés dans le Tableau 3.

Pour le sédiment PIZ, tous les éléments mesurés présentent un CV < 20 %.

Pour le sédiment GIE, seul l'argent présente un CV > 20 % (en rouge dans le Tableau 3).

Les CV obtenus pour les 2 sédiments sont du même ordre de grandeur, le broyage manuel appliqué sur le sédiment du Gier n'a donc pas apporté une dispersion plus importante des résultats.

A la fin de l'étude de stabilité, l'analyse des résultats aberrants permettra peut-être d'expliquer cette dispersion plus importante pour l'argent. Nous tiendrons évidemment compte de cette dispersion pour l'interprétation finale des résultats de cette étude.

Nous considérons donc que les sous-échantillons préparés pour cette étude sont homogènes ce qui prouve que notre protocole de préparation des sédiments pour cette étude est adapté. Les métaux pourront servir de traceurs et composés de référence pour cette étude de stabilité.

5.2 ANALYSES DES MICROPOLLUANTS ORGANIQUES

5.2.1 Composés non détectés

Certaines molécules dopées n'ont pas été retrouvées lors des analyses des deux sédiments : 6/97 molécules n'ont pas été détectées dans le sédiment PIZ et 4/97 dans le sédiment GIE. Ces molécules sont identifiées en rouge dans le Tableau 4A, B, C. Pour le diuron-desmethyl, un problème de dégradation de la solution mère a été constaté *a posteriori*. Pour les autres molécules, des effets matrice pourraient expliquer ces problèmes de détection puisque dans l'étude précédente⁽¹⁾, la lyophilisation pendant 2 jours n'avait pas entraîné de perte. Pour la suite de l'étude, ces molécules ne seront donc pas considérées.

5.2.2 Vérification de l'homogénéité des sédiments dopés

Les coefficients de variation (CV) obtenus sur les concentrations en micropolluants organiques sont présentés dans le Tableau 4A, B, C. Pour les sédiments PIZ et GIE, 74 molécules sur 91 et 78 molécules sur 93 respectivement présentent un CV < 20 %.

Pour les molécules avec des CV > 20 % (en rouge dans le Tableau 4A, B, C), la moitié présentent des CV inférieurs à 30 % qui restent dans l'incertitude analytique généralement admise pour ce type d'analyse (QuEChERS-UHPLC-MS/MS, cf. annexe 3) et à ce niveau de concentration environnemental (10-100 ng/g). A la fin de l'étude de stabilité, l'analyse des résultats aberrants permettra peut-être d'expliquer cette dispersion plus importante pour ces molécules. Nous tiendrons évidemment compte de cette dispersion pour l'interprétation finale des résultats de cette étude.

Nous considérons donc que les sous-échantillons préparés sont homogènes ce qui prouve que notre protocole de préparation des sédiments, et plus particulièrement le dopage en micropolluants, pour cette étude est adapté. Les dispersions mesurées lors de cette caractérisation initiale seront comparées aux mesures à T0 pour les sous-échantillons restés en condition de référence et seront utilisées pour définir les EMQ et les EMA.

6. CONCLUSIONS

Les analyses des paramètres de caractérisation physico-chimique montrent que les 2 sédiments choisis pour cette étude ont des teneurs en COP et NTP contrastées.

La variabilité des concentrations retrouvées pour le COP, le NTP et les métaux dans les 10 répliqués des sédiments de PIZ et du GIE permet de valider le protocole mis en œuvre. De même, l'analyse des micropolluants organiques pour la caractérisation initiale des 2 sédiments montre que plus de 94 % des molécules dopées sont détectées ; et les CV des concentrations retrouvées dans les 10 répliqués permettent aussi de valider le protocole, en particulier, pour le dopage, l'homogénéisation et le sous-échantillonnage des sédiments.

L'étude de stabilité peut donc se poursuivre selon le protocole établi. En mars et avril 2024, tous les sous-échantillons seront extraits et analysés. Des informations sur les contaminants susceptibles de se dégrader de manière significative dès la première année de stockage seront disponibles. Nous pourrions déterminer les délais maximums de conservation de chaque paramètre et contaminant dans les sédiments.

Tableau 3 : Résultats de la caractérisation initiale pour les analyses de NTP, COP et des métaux

Composé	Sédiment PIZ				Sédiment GIE			
	Conc moy (g/kg)	ET (n=10)	CV (% n=10)	Homogénéité	Conc moy (g/kg)	ET (n=10)	CV (% n=10)	Homogénéité
NTP	5,4	0,2	3	Oui	15,5	0,3	2	Oui
COP	60,2	2,5	4	Oui	141,7	3,6	3	Oui
Al	33,7	0,8	2	Oui	26,7	0,7	3	Oui
Fe	29,3	0,5	2	Oui	40,7	0,6	1	Oui
Ti	1,3	0,0	2	Oui	0,9	0,0	3	Oui
Li*	40,6	1,1	3	Oui	34,1	0,9	3	Oui
V*	56,4	1,5	3	Oui	50,4	0,7	1	Oui
Cr*	65,6	1,8	3	Oui	92,9	2,1	2	Oui
Mn*	879,8	11,1	1	Oui	1057,0	22,9	2	Oui
Co*	13,0	0,3	2	Oui	14,6	0,3	2	Oui
Ni*	30,8	0,8	3	Oui	58,2	1,2	2	Oui
Cu*	172,9	3,9	2	Oui	143,5	4,0	3	Oui
Zn*	181,2	3,8	2	Oui	637,7	21,7	3	Oui
As*	75,1	2,2	3	Oui	61,7	1,4	2	Oui
Se*	0,5	0,0	6	Oui	1,1	0,0	3	Oui
Mo*	1,4	0,1	4	Oui	6,6	0,2	4	Oui
Ag*	0,5	0,1	13	Oui	1,1	0,4	33	Non
Cd*	1,0	0,0	4	Oui	0,9	0,0	4	Oui
Sn*	7,3	0,5	6	Oui	24,6	1,1	4	Oui
Sb*	2,9	0,1	3	Oui	7,9	0,2	3	Oui
Ba*	262,7	6,9	3	Oui	323,1	6,2	2	Oui
Tl*	0,6	0,0	3	Oui	0,5	0,0	4	Oui
Pb*	113,6	1,7	1	Oui	100,0	2,5	3	Oui
U*	7,2	0,2	3	Oui	3,6	0,1	3	Oui
Hg**	106,3	7,1	7	Oui	339,4	31,5	9	Oui
MeHg***	3,8	0,2	6	Oui	12,2	0,7	5	Oui

* : concentrations exprimées en mg/kg

** : concentrations exprimées en ng/g

*** : concentrations exprimées en µg/kg

Tableau 4 : Résultats de la caractérisation initiale pour les micropolluants organiques

A : produits phytosanitaires

Composé	Deutééré associé	LQ estimées (ng/g)	Sédiment PIZ					Sédiment GIE				
			Détection MS	Conc moy (ng/g)	ET (n=10)	CV (% , n=10)	Homogénéité	Détection MS	Conc moy (ng/g)	ET (n=10)	CV (% , n=10)	Homogénéité
Aclonifen	Aclonifen-d5	70	Non					Oui	129,9	12,8	10	Oui
Acetochlor	Acetochlor-d11	15	Oui	26,8	3,2	12	Oui	Oui	69,0	4,8	7	Oui
Atrazine	Atrazine-d5	2	Oui	32,9	1,4	4	Oui	Oui	61,6	4,1	7	Oui
Azoxystrobin	Simazine-d5	2	Oui	30,0	12,1	40	Non	Oui	112,2	14,8	13	Oui
Boscalid	Boscalid-d4	2	Oui	87,9	4,8	5	Oui	Oui	83,7	7,0	8	Oui
Carbendazim	Carbendazim-d4	2	Oui	28,7	1,7	6	Oui	Oui	57,4	4,0	7	Oui
Chlorfenvinfos	Chlorfenvinfos d10	3	Oui	37,5	3,7	10	Oui	Oui	74,1	7,2	10	Oui
Chlortoluron	Atrazine-d5	2	Oui	33,6	1,7	5	Oui	Oui	76,5	5,9	8	Oui
Dichloroaniline	Atrazine-d5	2	Oui	9,5	1,3	13	Oui	Oui	22,8	1,6	7	Oui
Diuron-desmethyl	Atrazine-d5	2	Non					Non				
Diflufenican	Diflufenican-d3	2	Oui	128,6	19,3	15	Oui	Oui	119,5	7,1	6	Oui
Difenoconazole	Difenoconazole-d6	2	Oui	153,4	16,8	11	Oui	Oui	109,4	6,9	6	Oui
Diuron	Atrazine-d5	2	Oui	33,6	3,2	9	Oui	Oui	97,9	6,0	6	Oui
Dimethomorph	Simazine-d5	2	Oui	29,8	12,3	41	Non	Oui	85,7	11,0	13	Oui
Flazasulfuron	Simazine-d5	2	Oui	27,9	6,2	22	Non	Oui	89,2	11,9	13	Oui
Flumioxazin	Aclonifen-d5	10	Oui	58,5	29,4	50	Non	Oui	56,0	10,7	19	Oui
Flurtamone	Boscalid-d4	3	Oui	35,0	6,9	20	Oui	Oui	80,1	6,2	8	Oui
Fenoxycarb	Metolachlor-d6	3	Oui	36,2	12,5	35	Non	Oui	114,3	7,1	6	Oui
Fluazinam	Difenoconazole-d6	15	Non					Non				
Indoxacarb	Difenoconazole-d6	2	Oui	103,2	16,7	16	Oui	Oui	234,6	22,9	10	Oui
Imidacloprid	Imidacloprid-d4	2	Oui	33,8	1,9	6	Oui	Oui	68,1	4,9	7	Oui
Isoproturon	Simazine-d5	2	Oui	34,8	4,1	12	Oui	Oui	81,3	8,2	10	Oui
Isoproturon-monodemethyl	Simazine-d5	2	Oui	34,3	3,4	10	Oui	Oui	70,6	5,4	8	Oui
Isoxaben	Boscalid-d4	3	Oui	35,5	6,2	17	Oui	Oui	119,0	10,5	9	Oui
Linuron	Linuron-d6	2	Oui	39,3	2,0	5	Oui	Oui	72,5	6,9	10	Oui
Metolachlor	Metolachlor-d6	3	Oui	35,3	1,9	5	Oui	Oui	88,0	7,0	8	Oui
Metamitron	Simazine-d5	2	Oui	23,1	2,7	12	Oui	Oui	52,3	3,8	7	Oui
Metamitron-desamino	Carbendazim-d4	2	Oui	27,0	1,6	6	Oui	Oui	55,8	4,0	7	Oui
Metazachlor	Metazachlor-d6	2	Oui	26,9	4,2	16	Oui	Oui	77,0	5,8	7	Oui
Norflurazon	Boscalid-d4	2	Oui	42,3	15,9	38	Non	Oui	64,7	5,7	9	Oui
Napropamide	Metolachlor-d6	3	Oui	36,4	2,9	8	Oui	Oui	80,0	5,9	7	Oui
Propyzamide	Propyzamide-d3	2	Oui	42,7	2,6	6	Oui	Oui	79,8	4,7	6	Oui
Simazine	Simazine-d5	2	Oui	43,0	2,7	6	Oui	Oui	67,4	4,0	6	Oui
Spiroxamine	Metolachlor-d6	2	Oui	26,4	7,7	29	Non	Oui	40,6	4,8	12	Oui
Tebuconazole	Tebuconazole-d6	2	Oui	40,2	2,8	7	Oui	Oui	75,6	4,2	6	Oui

B : produits pharmaceutiques

Composé	Deutééré associé	LQ estimées (ng/g)	Sédiment PIZ					Sédiment GIE				
			Détection MS	Conc moy (ng/g)	ET (n=10)	CV (% , n=10)	Homogénéité	Détection MS	Conc moy (ng/g)	ET (n=10)	CV (% , n=10)	Homogénéité
Fenofibrac acid	Fenofibrac acid-d6	4	Oui	39,3	2,4	6	Oui	Oui	70,5	5,9	8	Oui
Niflumic acid	Carbamazepine-d10	2	Oui	25,2	4,4	17	Oui	Oui	40,9	8,4	21	Non
Acebutolol	Acebutolol-d7	3	Oui	33,5	2,2	7	Oui	Oui	75,5	6,0	8	Oui
Acetylsulfamethoxazole	Carbamazepine-d10	1	Non					Oui	1,4	0,2	12	Oui
Amisulpride	Ketoprofen-d3	2	Oui	25,4	2,0	8	Oui	Oui	60,4	15,5	26	Non
Amitriptyline	Amitriptyline-d6	4	Oui	47,3	3,2	7	Oui	Oui	153,1	11,1	7	Oui
Alprazolam	Carbamazepine-d10	2	Oui	23,8	3,3	14	Oui	Oui	43,6	9,0	21	Non
Atenolol	Atenolol-d7	10	Oui	28,5	2,0	7	Oui	Oui	57,6	4,6	8	Oui
Bezafibrate	Caffeine-d3	2	Oui	19,2	4,8	25	Non	Oui	45,2	11,8	26	Non
Caffeine	Caffeine-d3	3	Oui	29,3	1,7	6	Oui	Oui	47,3	3,7	8	Oui
Carbamazepine	Carbamazepine-d10	2	Oui	36,8	2,8	8	Oui	Oui	66,8	4,9	7	Oui
Celiprolol	Ketoprofen-d3	2	Oui	24,5	1,9	8	Oui	Oui	52,8	13,2	25	Non
Clarithromycin	Clarithromycin-d3	8	Oui	25,5	1,2	5	Oui	Oui	83,0	11,0	13	Oui
Clindamycin	Diclofenac-d4	15	Oui	31,5	7,8	25	Non	Oui	30,3	9,1	30	Non
Cyclophosphamid	Carbamazepine-d10	2	Oui	39,4	2,7	7	Oui	Oui	69,8	6,4	9	Oui
Deethylatrazine	Carbamazepine-d10	2	Oui	39,6	3,2	8	Oui	Oui	67,6	6,6	10	Oui
Deisopropylatrazine	Carbamazepine-d10	1	Oui	33,6	2,9	9	Oui	Oui	59,2	6,7	11	Oui
Diazepam	Carbamazepine-d10	2	Oui	35,6	5,6	16	Oui	Oui	55,0	11,5	21	Non
Diclofenac	Diclofenac-d4	3	Oui	47,3	4,0	8	Oui	Oui	100,7	9,6	10	Oui
Dimethoate	Carbamazepine-d10	2	Oui	33,6	2,3	7	Oui	Oui	61,6	7,7	12	Oui
Erythromycin	Fenofibrate-d6	1	Oui	3,6	1,9	53	Non	Oui	5,1	0,8	15	Oui
Fenofibrate	Fenofibrate-d6	2	Oui	33,8	1,4	4	Oui	Oui	107,7	14,5	13	Oui
Flecainide	Carbamazepine-d10	2	Oui	20,4	2,2	11	Oui	Oui	40,1	13,7	34	Non
Fluoxetine	Fluoxetine-d5	3	Oui	46,6	3,9	8	Oui	Oui	108,5	11,1	10	Oui
Furosemide	Fenofibrac acid-d6	5	Oui	43,0	12,7	30	Non	Oui	114,6	20,8	18	Oui
Gemfibrozil	Gemfibrozil-d6	1	Oui	44,0	1,9	4	Oui	Oui	62,0	5,7	9	Oui
Irbesartan	Carbamazepine-d10	2	Oui	25,6	7,5	30	Non	Oui	55,0	11,3	20	Non
Ketoprofen	Ketoprofen-d3	2	Oui	34,1	2,0	6	Oui	Oui	60,1	4,4	7	Oui
Lamotrigine	Carbamazepine-d10	2	Oui	33,9	3,2	9	Oui	Oui	66,5	8,3	12	Oui
Metoprolol	Metoprolol-d7	3	Oui	32,3	1,8	5	Oui	Oui	55,6	4,0	7	Oui
Metformin	Salbutamol-d3	5	Oui	23,1	2,1	9	Oui	Oui	18,9	9,2	49	Non
Metronidazole	Carbamazepine-d10	2	Non					Non				
Naproxen	Naproxen-d3	4	Oui	24,7	2,2	9	Oui	Oui	58,3	6,7	12	Oui
Nordiazepam	Carbamazepine-d10	2	Oui	34,3	3,5	10	Oui	Oui	63,1	10,4	17	Oui
Oxazepam	Carbamazepine-d10	2	Oui	40,7	3,5	9	Oui	Oui	109,4	17,1	16	Oui
Paracetamol	Paracetamol-d3	2	Oui	2,1	0,2	11	Oui	Oui	4,0	0,5	12	Oui
Pirimicarb	Carbamazepine-d10	2	Oui	31,6	2,7	9	Oui	Oui	53,8	3,6	7	Oui
Propranolol	Propranolol-d7	3	Oui	39,9	2,6	7	Oui	Oui	89,7	9,0	10	Oui
Salbutamol	Salbutamol-d3	8	Oui	30,5	1,8	6	Oui	Oui	60,1	4,8	8	Oui
Sotalol	Sotalol-d7	3	Oui	32,6	2,0	6	Oui	Oui	64,8	5,1	8	Oui
Sulfamethoxazole	Carbamazepine-d10	2	Oui	38,4	3,4	9	Oui	Oui	102,6	13,9	14	Oui
Theophylline	Carbamazepine-d10	2	Oui	21,2	2,9	14	Oui	Oui	39,6	4,5	11	Oui
Trimethoprim	Paracetamol-d3	2	Oui	16,0	1,2	7	Oui	Oui	23,9	4,1	17	Oui
Venlafaxine	Metoprolol-d7	4	Oui	46,7	12,0	26	Non	Oui	84,6	43,6	51	Non

C : hormones

Composé	Deutééré associé	LQ estimées (ng/g)	Sédiment PIZ					Sédiment GIE				
			Détection MS	Conc moy (ng/g)	ET (n=10)	CV (% , n=10)	Homogénéité	Détection MS	Conc moy (ng/g)	ET (n=10)	CV (% , n=10)	Homogénéité
17a-Estradiol	17b-Estradiol-d2	4	Oui	28,7	2,2	8	Oui	Oui	115,6	25,9	22	Non
Androstenedione	Dexamethasone-d4	3	Oui	11,8	1,2	10	Oui	Oui	36,5	3,9	11	Oui
17b-Estradiol	17b-Estradiol-d2	0,1	Oui	0,9	0,7	80	Non	Oui	16,5	4,0	24	Non
Cortisol	Dexamethasone-d4	3	Oui	17,3	2,0	12	Oui	Oui	9,5	2,0	21	Non
Cortisone	Dexamethasone-d4	1	Oui	2,3	0,4	17	Oui	Oui	2,6	0,3	11	Oui
Dexamethasone	Dexamethasone-d4	3	Oui	24,0	1,4	6	Oui	Oui	35,5	4,6	13	Oui
Dienestrol	Levonorgestrel-d6	3	Oui	62,1	10,8	17	Oui	Oui	258,1	92,7	36	Non
Diethylstilbestrol	17b-Estradiol-d2	2	Oui	47,9	2,9	6	Oui	Oui	266,3	33,8	13	Oui
Drospirone	Dexamethasone-d4	3	Oui	29,5	3,5	12	Oui	Oui	29,6	3,5	12	Oui
Epitestosterone	Epitestosterone-d5	1	Oui	2,8	1,2	44	Non	Oui	6,6	0,6	9	Oui
Estriol	Dexamethasone-d4	30	Non					Non				
Estrone	Levonorgestrel-d6	4	Oui	172,9	15,4	9	Oui	Oui	470,7	56,0	12	Oui
Levonorgestrel	Levonorgestrel-d6	5	Oui	7,4	1,2	17	Oui	Oui	22,1	1,9	9	Oui
Medroxyprogesterone	Levonorgestrel-d6	4	Oui	44,6	23,0	52	Non	Oui	33,0	2,4	7	Oui
Megestrol	Levonorgestrel-d6	4	Oui	24,1	2,5	10	Oui	Oui	31,0	5,1	17	Oui
Norethindrone	Dexamethasone-d4	2	Oui	3,1	0,3	10	Oui	Oui	10,8	1,3	12	Oui
Progesterone	Levonorgestrel-d6	4	Oui	17,8	1,8	10	Oui	Oui	19,8	3,1	16	Oui
Testosterone	Testosterone-d4	0,1	Oui	0,3	0,2	63	Non	Oui	1,3	0,1	8	Oui

7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) C. Guillemain, P. Aubert, A. Gruat, L. Richard, A. Dabrin, C. Miège (2022), Etude comparative de différentes méthodes de stockage/conservation de sédiments sur les résultats d'analyse de micropolluants organiques - Rapport Aquaref 2022 - 45p
- (2) S. Lardy-Fontan et B. Lalere - Lignes directrices pour la conduite et la validation d'études de stabilité des paramètres physico-chimiques dans le domaine de l'eau - Rapport AQUAREF 2006 -45 p
- (3) FD T 90-240 (Mai 2022) « Qualité de l'eau -Lignes directrices pour la conduite et la validation d'études de stabilité de paramètres physico-chimiques dans le domaine de l'eau »
- (4) FD ISO Guide 35 (Novembre 2006) « Principes généraux et statistiques en vue de la certification »
- (5) Norme AFNOR XP X31-131 (Octobre 2020) « Méthodes d'essais pour la caractérisation environnementale des matrices solides - Caractérisation des méthodes d'analyses - Guide pour la validation de méthodes d'analyses physico-chimiques sur les matrices sols, sédiments et boues et pour le choix des échantillons d'essai »
- (6) L. Amalric - Analyse de polluants organiques dans les sédiments : procédures de dopage pour la validation des méthodes - Rapport Aquaref 2012 - 36 p
- (7) EPA 823-B-01-002 Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual. 2001. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.
- (8) Grant L. Northcott and KEVIN C. JONES (2000), Spiking hydrophobic organic compounds into soil and sediment : a review and critique of adopted procedures. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 19, No. 10, pp. 2418-2430.
- (9) Schiavone S., Coquery M. (2010), Guide d'échantillonnage et de pré-traitement des sédiments en milieu continental pour les analyses physico-chimiques de la DCE. Rapport AQUAREF.
- (10) AFNOR : NF ISO 13320:2020 : Analyse granulométrique - Méthodes par diffraction laser, 59p., 2020
- (11) NF EN 12880. Détermination de la teneur en matière sèche et de la teneur en eau

- (12) NF ISO 10694 :1995, Qualité du sol - Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche
- (13) NF ISO 13878 :1998, Qualité du sol - Dosage de la teneur en azote par combustion sèche
- (14) NF EN 13346 : 2000, Caractérisation des boues - Détermination des éléments traces et du phosphore - Méthodes d'extraction à l'eau régale
- (15) NF EN ISO 17294-2 : 2016, Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage des éléments sélectionnés y compris les isotopes d'uranium
- (16) EPA 7473 : 1998, Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry
- (17) Aquaref MA02 : 2013, Mercure - Méthode d'analyse dans les sédiments, les boues et le biote
- (18) NF EN 12879 Détermination de la perte au feu de la matière sèche

Annexe 1

Liste des produits pharmaceutiques et phytosanitaires caractéristiques de pollutions urbaines et liste de leurs analogues deutérés

Nom	Abréviation	CAS	Log Koc
Fenofibric acid	AC FENO	42017 -89-0	2,5
Niflumic acid	AC NIFLU	4397-00-7	3,1
Acebutolol	ACE	34381-68-5	1,4
Acetylsulfamethoxazole	ACSMX	21312-10-7	3,1
Amisulpride	AMISUL	71675-85-9	2,8
Amitriptyline	AMIT	50-48-6	4,9
Alprazolam	APZ	28981-97-7	6,3
Atenolol	ATE	29122-68-7	2,2
Bezafibrate	BEZA	41859-67-0	3,2
Caffeine	CAF	58-08-2	1,0
Carbamazepine	CARBA	298-46-4	3,6
Celiprolol	CELI	56980-93-9	1,7
Clarithromycin	CLARI	81103-11-9	Donnée non trouvée
Clindamycin	CLINDA	58207-19-5	1,8
Cyclophosphamid	CYCLO	6055-19-2	2,5
Deethylatrazine	DEA	6190-65-4	1,9
Deisopropylatrazine	DIA	1007-28-9	1,7
Diazepam	DIAZ	439-14-5	4,1
Diclofenac	DICLO	15307-79-6	2,9
Dimethoate	DIM	60-51-5	1,4
Erythromycin	ERY	114-07-8	Donnée non trouvée
Fenofibrate	FENO	49562-28-9	3,6
Flecainide	FLEC	54143-55-4	4,7
Fluoxetine	FLUOX	56296-78-7	5,3
Furosemide	FURO	54-31-9	2,3
Gemfibrozil	GEM	25812-30-0	2,7
Irbesartan	IRB	138402-11-6	7,9
Ketoprofen	KETO	22071-15-4	2,5
Lamotrigine	LAMO	84057-84-1	3,1
Metoprolol	MET	56392-17-7	1,8
Metformin	METFOR	1115-70-4	2,1
Metronidazole	METRO	443-48-1	1,0
Naproxen	NAPROX	22204-53-1	2,5
Nordiazepam	NDZ	1088-11-5	4,4
Oxazepam	OXA	604-75-1	3,1
Paracetamol	PARA	103-90-2	1,8
Pirimicarb	PIRI	23103-98-2	1,5
Propranolol	PROP	318-98-9	3,1
Salbutamol	SALBU	18559-94-9	1,5
Sotalol	SOT	959-24-0	1,6
Sulfamethoxazole	SMX	723-46-6	3,2
Theophylline	THEO	58-55-9	1,0
Trimethoprim	TRIM	738-70-5	3,0
Venlafaxine	VEN	93413-69-5	3,2

Nom	Abréviation	CAS
Acebutolol-d7	ACE D7	37517-30-9
Amitriptyline-d6	AMIT-D6	203645-63-0
Fenofibric acid-d6	AC FENO D6	42017-89-0
Atenolol-d7	ATE D7	1202864-50-3
Caffeine-d3	CAF D3	58-08-2
Carbamazepine-d10	CARBA D10	132183-78-9
Clarithromycin-d3	CLARI D3	959119-17-6
Diclofenac-d4	DICLO D4	153466-65-0
Fenofibrate-d6	FENO D6	1092484-56-4
Fluoxetine-d5	FLUOX D5	1173020-43-3
Gemfibrozil-d6	GEM D6	1184986-45-5
Ketoprofen-d3	KETO D3	159490-55-8
Metoprolol-d7	MET D7	1219798-61-4
Naproxen-d3	NAPROX D3	958293-77-1
Paracetamol-d3	PARA D3	60902-28-5
Propranolol-d7	PROP D7	344298-99-3
Salbutamol-d3	SALBU D3	1219798-60-3
Sotalol-d7	SOT D7	1398065-65-0

Les composés deutérés sont utilisés en tant que traceurs d'extraction QuEChERS (voir protocole en annexe 3 paragraphe sur l'analyse des micropolluants organiques)

Liste des produits phytosanitaires caractéristiques de pollutions agricoles diffuses et liste de leurs analogues deutérés

Nom	Abréviation	CAS	Log Koc
Aclonifen	ACF	74070-46-5	3,7
Acetochlor	ATC	34256-82-1	2,3
Atrazine	ATZ	1912-24-9	1,9
Azoxystrobin	AZS	131860-33-8	2,7
Boscalid	BOS	188425-85-6	2,9
Carbendazim	CBZ	10605-21-7	2,3
Chlorfenvinfos	CFV	470-90-6	2,7
Chlortoluron	CTU	15545-48-9	2,6
Dichloroaniline	DCA	95-76-1	2,3
Diuron-desmethyl	DCPMU	3567-62-2	2,1
Diflufenican	DFF	83164-33-4	3,5
Difenoconazole	DFZ	119446-68-3	2,6
Diuron	DIU	330-54-1	2,5
Dimethomorph	DMM	110488-70-5	2,4
Flazasulfuron	FLZ	104040-78-0	1,7
Flumioxazin	FMX	103361-09-7	2,9
Flurtamone	FTM	96525-23-4	2,5
Fenoxycarb	FXC	72490-01-8	3,6
Fluazinam	FZN	79622-59-6	3,3
Indoxacarb	IDX	173584-44-6	3,8
Imidacloprid	IMI	138261-41-3	2,4
Isoproturon	IPU	34123-59-6	2,1
Isoproturon-monodemet	IPUD	34123-57-4	Donnée non trouvée
Isoxaben	IXB	82558-50-7	2,9
Linuron	LINU	330-55-2	2,8
Metolachlor	MTC	51218-45-2	2,3
Metamitron	MTM	41394-05-2	2,4
Metamitron-desamino	MTMD	36993-94-9	Donnée non trouvée
Metazachlor	MTZ	67129-08-2	2,0
Norflurazon	NFZ	27314-13-2	2,8
Napropamide	NPM	15299-99-7	2,6
Propyzamide	PPZ	23950-58-5	2,9
Simazine	SMZ	122-34-9	2,2
Spiroxamine	SPX	118134-30-8	3,4
Tebuconazole	TBZ	107534-96-3	3,0

Nom	Abréviation	CAS
Aclonifen-d5	ACF D5	2469279-06-7
Acetochlor-d11	ATC D11	1189897-44-6
Atrazine-d5	ATZ D5	163165-75-1
Boscalid-d4	BOS D4	188425-85-6
Carbendazim-d4	CBZ D4	291765-95-2
Chlorfenvinfos d10	CFV D10	-
Diflufenican-d3	DFF D3	1185009-29-3
Difenoconazole-d6	DFZ D6	2304691-86-7
Imidacloprid-d4	IMI D4	1015855-75-0
Linuron-d6	LINU D6	1219804-76-8
Metolachlor-d6	MTC D6	1219803-97-0
Metazachlor-d6	MTZ D6	-
Propyzamide-d3	PPZ D3	1219805-79-4
Simazine-d5	SMZ D5	220621-41-0
Tebuconazole-d6	TBZ D6	212267-64-6

Liste des hormones et de leurs analogues deutérés

Nom	Abréviation	CAS	Log Koc
17a-Estradiol	aE2	57-91-0	4,2
Androstenedione	ANDRO	63-05-8	3,4
17b-Estradiol	bE2	50-28-2	4,2
Cortisol	CORT-OH	50-23-7	Donnée non trouvée
Cortisone	CORT	53-06-5	Donnée non trouvée
Dexamethasone	DEXA	50-02-2	Donnée non trouvée
Dienestrol	DIEN	84-17-3	5,8
Diethylstilbestrol	DES	56-53-1	5,8
Drospirenone	DROSPI	67392-87-4	4,9
Epitestosterone	EPI TESTO	481-30-1	3,1
Estriol	E3	50-27-1	2,9
Estrone	E1	53-16-7	4,5
Levonorgestrel	LEVO	797-63-7	3,7
Medroxyprogesterone	MEDROXY	520-85-4	2,8
Megestrol	MEG AC	3562-63-8	3,8
Norethindrone	NORE	68-22-4	3,4
Progesterone	PROG	57-83-0	3,9
Testosterone	TESTO	58-22-0	3,1

Nom	Abréviation	CAS
17a-Ethynylestradiol-d4	EE2 D4	350820-06-3
17b-Estradiol-d2	bE2 D2	53866-33-4
Dexamethasone-d4	DEXA D4	2483831-63-4
Epitestosterone-d5	EPITESTO D5	481-30-1
Levonorgestrel-d6	LEVO D6	1175109-63-3
Testosterone-d4	TESTO D4	77546-39-5

Annexe 2 : Liste des métaux

Élément	Méthode d'extraction	Méthode d'analyse	Méthode de référence	Limite de quantification (µg/g)
Al	Minéralisation acide (eau régale) par digestion micro-ondes	ICP-OES	Norme NF EN 13346 et NF EN ISO 17294-2	0,45
Fe				0,45
Ti		ICP-TQ-MS		0,45
Li				0,90
V				2,3
Cr				0,045
Mn				1,15
Co				0,025
Ni				0,090
Cu				0,45
Zn				0,90
As				0,025
Se				0,025
Mo				0,025
Ag				0,025
Cd				0,025
Sn				0,90
Sb				0,25
Ba				0,115
Tl				0,025
Pb	0,060			
U	0,025			
Hg	-	Absorption atomique	EPA 7473 et - Aquaref MA02	0,010
MeHg	HNO ₃ 6M, T°C ambiante	ID-GC-ICP-MS		0,002

Annexe 3 : Méthodes d'analyses des sédiments

Granulométrie

Des mesures de la distribution granulométrique des particules ont été effectuées sur les deux sédiments étudiés à l'aide d'un granulomètre Cilas 1190, selon la norme NF ISO 13220⁽¹⁰⁾. L'appareil mesure la taille des particules sur une gamme de 0 à 2 500 µm. Durant la mesure (taux d'obscurité typiquement compris entre 12 et 18 %), une agitation mécanique dans le réservoir (350 tour/min) ainsi qu'une recirculation avec une pompe péristaltique (120 tour/min) ont été appliquées afin de garantir l'homogénéité de l'échantillon au cours de la mesure. Des ultrasons ont été utilisés pendant la dispersion et pendant la mesure afin d'éviter l'agrégation des particules (2 * 20 s à 38 kHz). La distribution granulométrique volumétrique de l'échantillon a été calculée à l'aide du modèle optique de Fraunhofer.

Pour chaque échantillon, des duplicats d'analyse ont été réalisés afin de s'assurer de l'homogénéité de l'aliquot prélevé pour la mesure de la distribution granulométrique. Dans ce rapport, seul le résultat de la première analyse a été rendu, le second servant simplement de contrôle puisque les distributions granulométriques des deux répliqués étaient très similaires pour les deux sédiments. Ici, nous avons choisi de présenter les résultats du diamètre médian (D50), c'est-à-dire le diamètre pour lequel 50% en volume des particules de l'échantillon ont un diamètre plus petit. Le D50 est classiquement utilisé dans la littérature pour décrire la distribution granulométrique des particules.

Teneur en eau

La teneur en eau a été réalisée suivant la norme NF EN 12880⁽¹¹⁾. Une masse de 5 g d'échantillon tamisé a été pesé, puis séché à 105° ± 5 °C jusqu'à poids constant (~24h).

Soit :

- P0 le poids en g de la capsule vide.
- P1 le poids en g de la capsule contenant la prise d'essai de l'échantillon brut.
- P2 le poids de la capsule contenant la prise d'essai d'échantillon séchée à 105°C.

La teneur en matière sèche exprimée en % de la matière brute est donnée par l'expression :

$$MS (\%) = 100 \times \frac{P2 - P0}{P1 - P0}$$

Teneur en matière volatile

La teneur en matière volatile a été réalisée suivant la norme NF EN 12879⁽¹⁸⁾. Détermination de la matière volatile (ou perte au feu), après calcination de la matière sèche, à 550°C d'un échantillon de boues ou de sédiments durant au moins une heure.

Soit : P0 le poids en g de la capsule vide.

P1 le poids en g de la capsule contenant la prise d'essai de l'échantillon séché à 105°C.

P2 le poids en g de la capsule contenant la prise d'essai calcinée à 550°C.

La perte au feu ou la teneur en matière volatile MV exprimée en % de la matière sèche est donnée par l'expression :

$$MV (\%) = 100 \times \frac{P1 - P2}{P1 - P0}$$

COP/NTP

Le dosage de la teneur en Carbone Organique Particulaire (COP) et en Azote Total Particulaire (NTP) a été réalisé avec un analyseur élémentaire FLASH 2000 Thermo Scientific suivant les normes NF ISO 10694⁽¹²⁾ & NF ISO 13878⁽¹³⁾. Cet appareil dose le carbone total, l'azote et le soufre par combustion à plus de 900°C avec une mesure par chromatographie en phase gazeuse avec une détection TCD (DéTECTEUR à conductivité thermique ou catharomètre).

La teneur en carbone organique est déterminée après élimination au préalable des carbonates présents dans l'échantillon. On élimine les carbonates avec l'ajout d'acide orthophosphorique 65% au 1/10 (V/V) jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux. Les échantillons sont ensuite séchés à l'étuve à 55 ± 2°C durant 12h. Le carbone organique présent dans l'échantillon est oxydé en dioxyde de carbone (CO₂) par chauffage à une température d'au moins 900°C dans un flux de gaz contenant de l'oxygène, et exempt de gaz carbonique. La quantité de gaz carbonique dégagé est ensuite mesurée par chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection TCD. La teneur en azote d'un échantillon, préalablement traité, est déterminée en le chauffant à une température d'au moins 900°C en présence d'oxygène gazeux. Les composés minéraux ou organiques de l'azote sont oxydés et/ou volatilisés. Les produits de la combustion sont des oxydes d'azote (NO_x), puis ces oxydes d'azote sont réduits en azote moléculaire (N₂). Après transformation de toutes les formes d'azote en N₂, la teneur totale en azote est mesurée par TCD.

Micropolluants organiques

Les extractions et analyses des micropolluants organiques ont été réalisées selon le même protocole que celui de l'étude comparative de 2022⁽¹⁾.

Extraction QuEChERS

Pour ces extractions QuEChERS des traceurs deutérés ont été ajoutés pour calculer les rendements d'extraction et corriger les concentrations obtenues pour les composés non marqués. Nous avons utilisé 15 analogues deutérés de produits phytosanitaires, 18 analogues deutérés de produits pharmaceutiques et 6 analogues deutérés d'hormones ont été sélectionnés dont la liste est présentée en annexe 1.

L'extraction QuEChERS est réalisée sur 0,5 g de sédiment sec dans un tube Falcon® de 50 mL. Le sédiment a été dopé avec 50 µL de solution de dopage en traceurs deutérés. Le solvant de la solution de dopage a été évaporé sous sorbonne pendant

15 minutes puis 10 mL d'eau et enfin 10 mL d'acétonitrile acidifié à 1% avec de l'acide acétique glacial ont été ajoutés. Les sels d'extraction utilisés sont du sulfate de magnésium et de l'acétate de sodium (3,5 g de kit commercial Phenomenex KSO-8911 soit 2,8 g de $MgSO_4$ et 0,7 g d'acétate de sodium). Le tube Falcon® a ensuite été centrifugé pendant 5 min à 5000 tours/min puis placé pendant 1h à -18 ± 2 °C.

Purification d-SPE

Le surnageant a été récupéré et mélangé avec les sels de purification : 1200 mg de sulfate de magnésium, 400 mg de PSA (amines primaires et secondaires) et 400 mg de C18-E (kit commercial Phenomenex KSO-8926). Le tout a été centrifugé pendant 5 min à 5000 tours/min.

Le surnageant a été aliquoté pour chaque méthode d'analyse : 1 mL pour l'analyse des hormones, 1 mL pour l'analyse des produits caractéristiques de pollutions urbaines et 1 mL pour l'analyse des produits caractéristiques de pollutions agricoles diffuses. Ces aliquots ont été évaporés sous azote. Les extraits secs ont été repris avec 950 μ L de méthanol/eau (50/50, v/v) pour l'analyse des hormones ou 950 μ L d'eau pour les analyses de produits pharmaceutiques et phytosanitaires et 50 μ L d'une solution de Diuron D6 à 200 μ g/L. Les extraits obtenus ont également été dilués par 10 avant analyse pour identifier et s'affranchir des effets matrice potentiels.

Analyses par UHPLC-MS/MS

Le dosage des différentes molécules a été réalisé par chromatographie liquide ultra haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem (UHPLC Acquity - Spectromètre de masse Xevo TQ-XS Waters).

Pour les analyses de produits caractéristiques de pollutions urbaines et diffuses agricoles (pesticides et produits pharmaceutiques), la séparation chromatographique a été réalisée sur colonne HSS T3 Waters (2,1 mm x 100 mm, 1,8 μ m) à une température de 30°C. Le volume d'injection est de 10 μ L. Le débit de la phase mobile est de 0,5 mL/min avec un gradient de solvants eau (A) / acétonitrile (B) acidifiés à 0,1 % avec de l'acide formique. La séparation dure 23 min : 98% A / 2% B pendant 2 min, 1% A / 99% B jusqu'à 18 min et pendant 1 min puis retour aux conditions initiales. La source d'ionisation utilisée est l'électrospray ESI ZSpray (pour l'analyse des produits caractéristiques de pollutions urbaines) et ESI UniSpray (pour l'analyse des produits caractéristiques de pollutions agricoles diffuses) avec acquisition en ionisation positive et négative. Pour les analyses d'hormones, la séparation a été réalisée sur colonne BEH C18 Waters (2,1 mm x 100 mm, 1,7 μ m) à une température de 40°C. Le volume d'injection est de 20 μ L. Le débit de la phase mobile est de 0,3 mL/min avec un gradient tampon NH_4F 0,2 mmol (A) / méthanol (B). La séparation dure 15 min : 65% A / 35% B pendant 1,5 min, 55% A / 45% B jusqu'à 3 min, 37% A / 63% B jusqu'à 10 min, 0% A / 100% B jusqu'à 11 min et pendant 1 min puis retour aux conditions initiales. La source d'ionisation utilisée est l'électrospray ESI ZSpray avec acquisition en ionisation positive et négative.

Lors de ces analyses LC-MS/MS, deux transitions d'ions sont détectées par molécules, une transition de quantification et une transition de confirmation. Le calcul du ratio de ces deux transitions permet de confirmer la présence d'un composé en s'assurant qu'il est compris dans l'intervalle du ratio moyen de la gamme à ± 30 %.

Afin de s'assurer que les analyses se déroulent bien en terme de sensibilité, de répétabilité et de fidélité intermédiaire, un traceur deutéré d'injection le Diuron D6 a été ajouté lors de la mise en flacons des solutions étalons, des blancs solvants et des échantillons. Ce traceur est à la même concentration dans tous les flacons d'analyse. Un coefficient de variation des réponses de ce traceur peut donc être calculé afin d'évaluer la variabilité des injections. Des blancs solvants et des contrôles qualité à deux niveaux de concentration sont injectés régulièrement afin de s'assurer de l'absence de contamination et de dérive du système analytique.

Calcul des concentrations dans les sédiments

Les rendements d'extraction des traceurs deutérés ont été calculés afin de pouvoir estimer les concentrations des molécules non deutérées. Ne disposant pas d'une molécule deutérée analogue pour chaque molécule, un traceur deutéré est attribué à une ou plusieurs molécules (voir Tableau 4A, B et C).

Métaux, mercure et méthylmercure

Minéralisation acide par digestion micro-ondes

Les échantillons ont été minéralisés selon la norme Norme NF EN 13346⁽¹⁴⁾. Pour chaque réplicat de minéralisation, une prise d'essai de 200 mg a été pesée dans des réacteurs en PFA de 75mL. 8mL d'eau régale (6 mL HCl 30% SUPRAPUR et 2mL HNO₃ 65% SUPRAPUR) ont été ajoutés à l'intérieur des creusets. L'ensemble des creusets a été minéralisé à l'aide d'un digesteur micro-ondes Mars 6 et d'un programme de minéralisation adapté (rampe de chauffe de 10 minutes pour atteindre une température de 180°C, temps de maintien de 15 minutes, puissance 1500W). A la fin du programme de digestion, le minéralisat a été récupéré avec de l'eau ultra pure dans des tubes Sarstedt de 50 mL puis conservés à 4 ± 2°C jusqu'au dosage. Afin de vérifier la non contamination des échantillons, des blancs de minéralisation ont été préparés en même temps que les échantillons.

Analyse par ICP-MS et ICP-OES des métaux

Les analyses d'éléments traces métalliques ont été réalisées selon la norme NF EN ISO 17294-2⁽¹⁵⁾. Les analyses de Al, Fe et Ti ont été conduites par Inductively coupled plasma - optical emissionspectroscopy (ICP-OES) à l'aide du modèle 720-ES de chez Agilent. Les autres éléments ont été analysés par Inductively coupled plasma - triple quadrupole - mass spectrometry (ICP-TQ-MS) à l'aide du modèle iCAP-TQ-MS de chez Thermo. Afin de vérifier l'exactitude des analyses, des matériaux de référence certifiés (IAEA-158 - sédiment marin et LGC-6187 - sédiment de rivière, ont été analysés en même temps que les échantillons.

Analyse par adsorption atomique du mercure

L'analyse du Hg total a été effectuée par spectrophotométrie d'absorption atomique (avec pré-concentration par amalgamation sur un piège de sable doré) selon les méthodes EPA 7473 (1998)⁽¹⁶⁾ et Aquaref MA02 (2013)⁽¹⁷⁾. Afin de vérifier l'exactitude des analyses, un matériau de référence certifié (IAEA-457 - sédiment côtier), a été analysé en même temps que les échantillons.

Analyse du Methylene Mercure (MeHg) par ID-GC-ICP-MS

L'analyse du MeHg dans les sédiments a été effectuée par couplage GC-ICP-MS (chromatographie gazeuse TRACE 1300, Thermo iCap-RQ-MS) avec une

quantification par dilution isotopique. Avant l'extraction utilisant une solution de HNO_3 6M, le sédiment a été dopé à l'aide d'une quantité connue d'une solution monoisotopique de $^{201}\text{MeHg}$. Après centrifugation de l'extrait, du n-tetrapropyl borate ainsi que de l'isooctane ont été ajoutés à une fraction de l'extrait. Le n-propyl borate permet de procéder à la propylation des espèces du mercure (étape de dérivation), alors que l'isooctane permet d'effectuer une extraction liquide-liquide simultanée pour le dosage par GC-ICP-MS du MeHg. Afin de vérifier l'exactitude des analyses, des matériaux de référence certifiés (IAEA-158 - sédiment marin et MODAS - sédiment de rivière) ont été analysés en même temps que les échantillons.