

INCERTITUDES LIEES A L'ECHANTILLONNAGE : EXEMPLE D'ESTIMATION POUR LA MESURE DES MICROPOLLUANTS DANS LES SEDIMENTS

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

Schiavone S et Coquery M. du Cemagref
Ghestem J.-P. du BRGM
Décembre 2011

Programme scientifique et technique
Année 2011

Document final

En partenariat avec



Géosciences pour une Terre durable

brgm



maîtriser le risque
pour un développement durable

Avec l'approbation de



et le soutien de



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été rédigé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF I-A-01 « Amélioration des méthodes de prélèvements pour les paramètres physico-chimiques » pour l'année 2011 dans le cadre du partenariat ONEMA - Cemagref 2010, au titre de l'action 41 « AQUAREF Chimie DCIE » (domaine « Qualité des masses d'eau (cours d'eau, plans d'eau, masses d'eau de transition) »).

Les auteurs :

Séverine Schiavone
Cemagref Lyon
severine.schiavone@cemagref.fr

Marina Coquery
Cemagref Lyon
marina.coquery@cemagref.fr

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

avec la participation de François Lestremau de l'INERIS

Vérification du document :

Bénédicte Lepot
INERIS
benedicte.lepot@ineris.fr

Sophie Vaslin-Reimann
LNE
sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Les correspondants

Onema : Christian Jourdan, ONEMA-DCIE, christian.jourdan@onema.fr.

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

Référence du document : Schiavone S., Ghestem J.-P., Coquery M. (2011). Incertitudes liées à l'échantillonnage : exemple d'estimation pour la mesure des micropolluants dans les sédiments. Cemagref, 88 p.

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

SOMMAIRE

1. Introduction : contexte et objectifs	9
2. Définitions	10
3. Méthodologie	11
3.1 Description du site	11
3.2 Méthode d'échantillonnage	11
3.2.1 Protocole	11
3.2.2 Stratégie de l'essai	13
3.2.3 Epaisseur prélevée.....	14
3.3 Méthodes d'analyse	15
3.3.1 Choix des paramètres	15
3.3.2 Méthodes d'analyse des micropolluants	15
3.3.2.1 Métaux	15
3.3.2.2 HAP	16
3.3.2.3 PCB	16
3.3.2.4 PBDE	16
3.3.2.5 OTC	17
3.3.3 Méthodes d'analyse des métadonnées	17
3.3.3.1 COT	17
3.3.3.2 Granulométrie	17
3.4 Exploitation statistique des résultats	17
4. Résultats et interprétation	18
4.1 Epaisseur prélevée	18
4.1.1 Chrome - Cas détaillé	19
4.1.2 Tableau récapitulatif pour les 7 autres micropolluants testés	20
4.1.3 Discussion	21
4.2 Variabilité intra-transect.....	22
4.2.1 Cas du plomb : normalisation par la granulométrie	22
4.2.2 Cas de l'indéno(1,2,3-c,d)pérylène : normalisation par le COT.....	24
4.2.1 Synthèse	26
4.3 Variabilité inter-transect.....	27
4.3.1 Métaux	27
4.3.2 HAP	28
4.3.3 PCB	29
4.3.4 PBDE	30
4.3.5 OTC	31
4.3.6 Synthèse	31
5. Conclusions	33
5.1 Incertitudes	33
5.2 Normalisation.....	34
6. Perspectives	35

Liste des annexes :

Annexe 1 : Cahier des charges rédigé en vue de la réalisation de cette étude 38

Annexe 2 : Concentrations mesurées et analyse robuste de la variance pour chaque substance analysée 44

Liste des figures :

Figure 1 : Les 4 transects identifiés sur le site de prélèvement (rivière Azergues)	12
Figure 2 : Représentation schématique de variances identifiées par la méthode des « doubles »	13
Figure 3 : Comparaison entre les concentrations en plomb mesurées au transect 1 sur le sédiment d'épaisseur 1 cm et 5 cm, et ces mêmes concentrations normalisées par la granulométrie	23
Figure 4 : Représentation de la part de la variance totale due à l'« analyse », à l'« échantillonnage » et au « transect » pour le plomb, sans normalisation des concentrations (cas pour 4 transects - T1 à T4 - et cas pour 3 transects - T2 à T4) et après normalisation des concentrations (4 transects)	24
Figure 5 : Comparaison entre les concentrations en indéno(1,2,3-c,d)pérylène mesurées au transect 1 sur le sédiment d'épaisseur 1 cm et 5 cm, et ces mêmes concentrations normalisées par le COT 25	
Figure 6 : Représentation de la part de la variance totale due à l'« analyse », à l'« échantillonnage » et au « transect » pour l'indéno(1,2,3-c,d)pérylène, avant normalisation des concentrations (cas pour 4 transects - T1 à T4 - et cas pour 3 transects - T2 à T4) et après normalisation des concentrations (4 transects)	26

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Dénomination des 32 échantillons prélevés	14
Tableau 2 : Comparaison des populations « 1 cm » et « 5 cm » pour le chrome	20
Tableau 3 : Comparaison des populations « 1 cm » et « 5 cm » pour le plomb, le phénanthrène, l'indéno(1,2,3-c,d)pyrène, le monobutylétain, le monoocylétain, le BDE99 et le 209	20
Tableau 4 : Synthèse de l'étude robuste de la variance pour les résultats métaux (sédiment d'épaisseur 1 cm)	27
Tableau 5 : Synthèse de l'étude robuste de la variance pour les résultats HAP (sédiment d'épaisseur 1 cm)	28
Tableau 6 : Synthèse de l'étude robuste de la variance pour les résultats PCB (sédiment d'épaisseur 1 cm)	29
Tableau 7 : Synthèse de l'étude robuste de la variance pour les résultats PBDE (sédiment d'épaisseur 1 cm)	30
Tableau 8 : Synthèse de l'étude robuste de la variance pour les résultats OTC (sédiment d'épaisseur 1 cm)	31
Tableau 9 : Incertitude analytique et somme des CV dus aux effets « transect » et « échantillonnage », dans le cas des métaux	32
Tableau 10 : Incertitude analytique et somme des CV dus aux effets « transect » et « échantillonnage », dans le cas des HAP	32

RESUME

La directive cadre eau stipule que la surveillance des sédiments soit régulièrement effectuée pour les substances hydrophobes afin de donner une image réelle de l'état des masses d'eau et de suivre sur le long terme les concentrations de ces substances et évaluer des tendances. Pour pouvoir comparer les concentrations notamment dans le temps, il est primordial de connaître l'incertitude globale sur la mesure, incertitude englobant aussi bien la variabilité analytique mais aussi la variabilité liée à l'échantillonnage. Cependant, de façon usuelle, la seule incertitude accompagnant un résultat est l'incertitude analytique. Les incertitudes liées à l'échantillonnage sont très mal connues jusqu'à présent.

Les essais effectués ont eu pour objectif de chercher à quantifier pour des sédiments, les incertitudes analytiques, et celles liées aux opérations d'échantillonnage. Ceci a été réalisé, en échantillonnant un site par la méthode des doubles : échantillonnages effectués en double, à la suite, par un même opérateur, et analyses en double, en conditions de répétabilité. De plus, la variabilité spatiale au sein d'une station a été évaluée, l'endroit précis échantillonné au sein d'une station étant un paramètre encore non harmonisé concernant le prélèvement des sédiments. 4 échantillons sur le site de l'Azergues à Chazay-d'Azergues ont été prélevés en double et analysés en duplicat. 9 métaux, 11 HAP, 6 PCB, 8 PBDE et 8 OTC ont été recherchés.

A partir des résultats obtenus, une analyse robuste de la variance a été effectuée avec le logiciel Roban pour chaque micropolluant analysé. Les variances dues à l'analyse, à la répétition de l'étape d'échantillonnage et à la variabilité spatiale au sein de la station ont été calculées. Elles montrent que, de façon générale, la variabilité analytique est faible par rapport à la variabilité liée à l'échantillonnage et par rapport à la variabilité spatiale, qui est la plus élevée. Les variabilités globales sont en moyenne de 19% pour les métaux, 54% pour les HAP, 53% pour les PCB, 38% pour les PBDE et 31% pour les OTC.

Egalement, dans le cas de notre étude, un échantillon s'est révélé très différent des autres échantillons et a présenté notamment par rapport aux autres échantillons une granulométrie beaucoup plus grossière et une concentration en micropolluants inférieure d'un facteur 2 environ. Après normalisation des concentrations mesurées (par la granulométrie pour les métaux et par la teneur en COT pour les micropolluants organiques), les résultats deviennent semblables à ceux des autres échantillons. Il est donc important de vérifier que les différences de concentrations observées entre 2 échantillons ne proviennent pas de la nature de ceux-ci, et, si besoin, de normaliser les concentrations mesurées avant de les comparer.

De plus, en comparant des échantillons d'épaisseur différente prélevés sur le même transect, il a été montré que l'épaisseur prélevée (1 ou 5 cm) n'a pas une grande influence sur les concentrations mesurées. En revanche, des différences dans la qualité du sédiment entre des échantillons d'épaisseurs différentes ont été observées. Les 2 sédiments ont pu être considérés statistiquement équivalents seulement après comparaison des concentrations normalisées. Dans ce cas également, lors d'un suivi de tendance, la normalisation des concentrations mesurées pour des échantillons prélevés à différentes époques pourra être effectuée pour s'affranchir de la différence de qualité des sédiments conséquence d'une différence éventuelle d'épaisseur prélevée.

Il faut cependant nuancer ces conclusions car elles proviennent d'échantillons prélevés sur un seul site, par un même préleveur et des concentrations mesurées par un seul laboratoire par famille de micropolluants. Les données quantifiées n'ont pas vocation à être généralisées mais il est intéressant de s'attarder sur les ordres de grandeur observés.

Mots clés (thématique et géographique) :

Sédiments, incertitudes, échantillonnage, Directive Cadre Eau, substances prioritaires, micropolluants.

ABSTRACTS

The Water Framework Directive requires that hydrophobic priority substances should be monitored in sediments, to provide sufficient data for a reliable long-term trend analysis. To be able to compare concentrations, it is important to know the global uncertainty of a result, uncertainty that covers the analytical variability as well as the field sampling variability. However, usually, only the uncertainty calculated by the laboratory is given with a result, which is an analytical variability only.

In order to quantify these variability, we sampled sediments on a site following the duplicate method, a study design that allowed us to run some statistics and get information about the variability due to the analysis, the sampling and the spatial variability within the sampling station. 4 samples on the river Azergues at Chazay-d'Azergues had been sampled twice and analysed twice. 9 metals, 11 PAH, 6 PCB, 8 PBDE and 8 OTC had been analysed.

A robust analysis of variance had been performed by the Roban software from the concentrations of each micropollutant analysed. The variances due to the analysis, to the sampling and for to spatial variability within the station had been calculated. Generally, the analytical variability is the lowest, and the one due to spatial variability within the sampling station the highest. The global variability are in average 19% for metals, 54% for PAH, 53% for PCB, 38% for PBDE et 31% for OTC.

Also, within our study, we sampled a sediment which had much rougher particle size and therefore a concentration of micropollutants twice lower than the others samples. After normalisation of the concentrations, (by particle size for metals and TOC for organic) the results were identical compared to the other samples. It is important to control that the differences of concentrations observed between 2 samples do not come from the nature of the samples themselves and, if required, to normalise the concentrations before comparing them.

Furthermore, comparing samples of the same transect but from 2 different thicknesses, we concluded that sediment thickness has not so much influence in the results. In the same time, differences in sediment quality were observed between the 2 thicknesses. The 2 sediments could have been considered equals only after normalising the concentrations. As a consequence, if required, for example for a trend analysis, the concentrations normalisation of samples taken at various time should be performed in order to be able to compare them.

The conclusions need to be qualified as we only studied one site and sampled few sediments, by only one operator. These data are not meant to be generalised and it is interesting to study the rough estimate of the results observed.

Key words (thematic and geographical area) :

Sediments, uncertainty, field sampling, Water Framework Directive, priority substances, micropollutants.

Remerciements :

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

- Emilie Andries, Jonathan Canal, Christian Chauvin, Aymeric Dabrin, Delphine Dyda, Eva Lionard et Ashley Tilghman-Sibille du Cemagref Lyon,
- Hélène Giot de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée et Corse,

Glossaire :

AE : agence de l'eau

COT : carbone organique total

CV : coefficient de variation

DCE : directive cadre sur l'eau

HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques

LB : Loire-Bretagne

NCI : ionisation chimique négative

NQE : norme de qualité environnementale

OTC : organoétains

PBDE : polybromodiphényléthers

PCB : polychlorobiphényles

PFE : extraction par solvant pressurisé à chaud

RM&C : Rhône-Méditerranée-Corse

SPE : extraction sur phase solide

THF : tétrahydrofurane

1. Introduction : contexte et objectifs

La directive cadre sur l'eau (DCE ; EC, 2000), la directive fille NQE du 16 décembre 2008 (EC, 2008) et l'arrêté du 25 janvier 2010 (MEDDTL, 2010) établissent et détaillent les programmes de surveillance à mettre en œuvre afin de suivre l'état écologique et l'état chimique des eaux douces de surface dans les états membres. En fonction des contextes, les données acquises peuvent soit être comparées à des valeurs seuils réglementaires ou NQE (norme de qualité environnementale) fixées par la directive fille de la DCE (EC, 2008), soit être utilisées dans la durée pour évaluer les tendances. Cette notion de tendance apparaît dans la directive fille NQE (EC, 2008) pour ce qui concerne les sédiments. Elle revêt une importance capitale dans le contexte de la DCE car il sera indispensable de pouvoir évaluer les effets des mesures qui auront été prises pour améliorer l'état de certaines masses d'eau. Ces effets devront se mesurer dans la durée et l'estimation des tendances sera le principal outil pour cela.

Afin d'estimer correctement ces tendances, il est important de pouvoir évaluer les incertitudes de mesures liées aux échantillons analysés. La connaissance de la variabilité globale de la donnée étudiée (y compris la variabilité liée à l'échantillonnage au sens large) est le principal facteur qui devrait permettre de dimensionner la surveillance d'un réseau pour une évaluation en tendance avec des objectifs précis en termes de capacité à détecter une tendance d'une intensité donnée pour un temps et un degré de confiance donnés. L'incertitude globale d'une concentration d'un échantillon est constituée d'incertitudes provenant de différentes étapes d'échantillonnage et d'analyse :

- Une incertitude due à l'échantillonnage : fréquence d'échantillonnage, période d'échantillonnage, choix des points de prélèvements sur le site, technique de prélèvement, agent préleveur, conditionnement des échantillons, transport...
Toutes les opérations effectuées sur le terrain qui permettent d'« extraire » du milieu naturel un échantillon représentatif de ce milieu et le transférer au laboratoire.
- Une incertitude analytique, calculée par exemple selon la norme XP T90-220 (2003).

L'incertitude globale est la combinaison de toutes ces incertitudes. Très souvent, seule l'incertitude analytique est calculée et rendue avec le résultat mesuré. Ces dernières années l'accent a été mis sur l'amélioration des méthodes d'analyse et de leurs performances mais cet effort est peu pertinent s'il est démontré que la plus grande part de l'incertitude provient des étapes précédant l'analyse. La plupart des analyses chimiques sont précédées d'étapes d'échantillonnage et il est important que des études permettant de quantifier l'incertitude due à celles-ci soient réalisées, malgré la difficulté de quantifier l'incertitude globale ainsi qu'au coût de cette opération. Le BRGM a produit une telle étude concernant les eaux souterraines et les eaux de surface (Ghestem, 2010) dont nous suivons ici la méthodologie, adaptée et appliquée aux sédiments.

Les teneurs en micropolluants mesurées dans un échantillon de sédiment devraient être représentatives de la teneur de ce polluant dans la station étudiée (ou à une valeur moyenne si la station n'est pas homogène). Ceci n'est évidemment jamais le cas. La différence traduit l'incertitude liée à l'échantillonnage. Cette donnée est capitale car la seule information dont a besoin l'utilisateur final est l'incertitude combinée des étapes d'échantillonnage et des étapes d'analyse. Toute autre information liée uniquement à l'incertitude analytique n'est qu'une information partielle.

Dans cette étude, nous allons échantillonner sur un même site plusieurs sédiments suivant un protocole prédéfini. Ce site a été choisi car il montre une pollution en métaux, HAP, PCB, PBDE et OTC, des familles de micropolluants que nous allons analyser. En appliquant aux résultats obtenus une analyse robuste de la variance nous pourrions mettre en évidence la part de la variabilité due à la variabilité spatiale à l'échelle de la station, celle due à la répétition de l'opération d'échantillonnage ainsi que celle due à l'analyse.

De plus, lors d'une précédente étude, ayant donné lieu à un « Guide d'échantillonnage et de pré-traitement des sédiments en milieu continental pour les analyses physico-chimiques de la

DCE » (Schiavone et Coquery, 2011), il a été mis en évidence, lors de visites effectuées auprès des préleveurs durant les campagnes d'échantillonnage de sédiments en 2010, que certaines étapes d'échantillonnage des sédiments n'étaient pas encore harmonisées chez les agences de l'eau ainsi que chez les préleveurs. Ceci est par exemple le cas de l'épaisseur de sédiments prélevée, pour laquelle différentes indications existent dans les cahiers des charges des AE et aussi différentes pratiques propres à chaque préleveur. Nous allons donc, dans le cadre de cet essai, prélever sur un même site des sédiments de 2 épaisseurs différentes et comparer les concentrations obtenues.

La méthodologie appliquée décrivant le protocole d'échantillonnage et les statistiques utilisées sera d'abord décrite. Ensuite, les concentrations en micropolluants mesurées pour les sédiments échantillonnés avec 2 épaisseurs différentes seront comparées. Enfin une analyse robuste de la variance sera effectuée sur toutes les concentrations mesurées afin de calculer les parts de variabilité dues à la variabilité spatiale à l'échelle de la station, à la répétition de l'opération d'échantillonnage ainsi qu'à l'analyse. Les valeurs de ces variances seront également calculées pour chaque micropolluant.

2. Définitions

Tout au long de ce rapport nous allons utiliser les termes d'échantillonnage et de prélèvement qu'il est important de clarifier. Ci-dessous on pourra trouver leurs définitions, comme citées dans le rapport du BRGM sur le calcul des incertitudes eaux (Ghestem, 2009). Ces définitions, appliquées dans le rapport du BRGM à l'eau, peuvent tout à fait s'appliquer aux sédiments :

« Echantillonnage

Action qui consiste à prélever une partie, considérée comme représentative, d'une masse d'eau en vue de l'examen de diverses caractéristiques définies.

La différence majeure qui existe entre les termes prélèvement et échantillonnage concerne la représentativité de la fraction de la masse d'eau prélevée. Dans le cas d'un prélèvement simple, il n'y a pas d'objectif de représentativité. Au contraire, dans le terme échantillonnage, la notion de représentativité est essentielle. Cette différence peut être illustrée par les deux situations suivantes.

Dans le cadre d'un programme de surveillance d'une masse d'eau, les prélèvements effectués se doivent d'être représentatifs de l'état de la masse d'eau au moment du prélèvement. Tout doit donc être mis en œuvre depuis le choix du lieu de prélèvement jusqu'au prélèvement lui-même en passant par la date de prélèvement, la profondeur, ... pour assurer cette représentativité. Le préleveur doit également assurer la représentativité de l'échantillon remis au laboratoire en appliquant des procédures de traitement et de conservation de l'échantillon après le prélèvement.

Dans le cas d'une pollution accidentelle pour laquelle on cherche par exemple à identifier la nature du polluant, la représentativité du prélèvement par rapport à la masse d'eau n'est pas un objectif. L'objectif est bien plus de cibler les endroits de la masse d'eau où le polluant est présent en grande quantité (ex. prélèvements de surface, prélèvements de fond, ...).

Prélèvement

Il n'a pas été possible de trouver une définition précise de ce terme mise à part une définition issue du dictionnaire : action de prélever, c'est-à-dire de prendre une certaine portion sur un total. »

Dans cette étude, notre but n'est pas d'échantillonner de façon représentative une masse d'eau telle que considérée dans la directive cadre sur l'eau, c'est-à-dire comme en tant qu'un référentiel cartographique élémentaire servant d'unité d'évaluation de la qualité des eaux. Dans la directive cadre sur l'eau, les donneurs d'ordre définissent des stations de mesure, censées représenter ces masses d'eau. C'est à ce niveau que nous nous situons, notre but étant d'échantillonner de façon représentative une station de mesure.

De plus, dans le cadre de notre étude et du plan d'expérience appliqué on identifie pour simplifier les termes :

- l'effet « transect » qui est équivalent à la variabilité spatiale à l'échelle de la station, le transect étant une portion élémentaire de la station considérée (zone transverse au cours d'eau sur laquelle sera réalisé un échantillonnage),
- l'effet « échantillonnage » qui équivaut ici à la variabilité liée répétition de l'opération d'échantillonnage sur un même transect (incluant le prélèvement et la constitution d'un échantillon composite),
- l'effet « analyse » variabilité liée seulement à l'incertitude analytique. La variabilité des résultats d'analyse a été volontairement minimisée par intervention d'un laboratoire unique par famille de micropolluants et par un protocole d'analyse basé sur des conditions de répétabilité. Cette variabilité analytique n'est donc pas équivalente à l'incertitude d'analyse calculée par les laboratoires d'analyses qui prend en compte cette répétabilité mais qui englobe également les effets liés à la reproductibilité (effet jour ou opérateur par exemple) ainsi que les effets liés à la justesse

Bien entendu, nous n'opposons pas ici échantillonnage et variabilité spatiale car la prise en compte de la variabilité spatiale fait partie de la stratégie d'échantillonnage. Cependant, dans un souci de concision, les incertitudes seront identifiées en tant que « transect », « échantillonnage » et « analyse ».

3. Méthodologie

3.1 Description du site

Les prélèvements ont été effectués sur la rivière Azergues. L'Azergues est le troisième cours d'eau le plus important du département du Rhône, après le Rhône et la Saône. Son bassin est d'une superficie de 875 km². Le site étudié est situé sur la commune de Chazay d'Azergues, à 20 km environ au nord-ouest de la ville de Lyon. Il est situé en amont d'une chute d'eau artificielle. Les coordonnées du site sont N45,883 ; E4,732.

Ce site a été retenu, avec l'aide de l'AE RM&C, car il présente des sédiments fins et pollués et que les données des stations de mesure du réseau de contrôle et de surveillance situées en amont¹ et en aval² de ce site mettent en évidence une forte pollution en métaux, pesticides, HAP, PCB,....

3.2 Méthode d'échantillonnage

3.2.1 Protocole

L'objectif était de définir un protocole d'échantillonnage permettant de mettre en évidence et surtout de quantifier, après exploitation statistique des résultats, une variabilité spatiale à l'échelle de la station. En effet, les critères de choix de la zone précise à échantillonner sur une station nous semblent insuffisamment définis et il nous est apparu important dans ce cadre de chercher à estimer l'incertitude engendrée par cette relative imprécision. A partir des coordonnées données par l'Agence, un agent préleveur doit constituer un échantillon représentatif du site. Pour cela, il peut soit effectuer 3 prélèvements (nombre de points de prélèvements minimum demandés par les AE pour la constitution d'un échantillon) au plus près des coordonnées de géolocalisation données par l'AE ; ou bien il peut considérer que le site est une entité géographique de plusieurs centaines de mètres et effectuer plusieurs prélèvements sur une grande distance. Ces deux différentes pratiques existent, comme observé lors de campagnes

¹ Azergues à Legny (station 06800009)

² Azergues à Lucenay (station 06057700)

d'échantillonnage effectuées par plusieurs prestataires des AE RM&C et LB en 2010 (Schiavone et Coquery, 2011). De toute façon, il paraît évident que dans le contexte d'une surveillance sur un support solide, l'hétérogénéité spatiale est très certainement un des principaux facteurs d'incertitude sur le résultat final.

Une visite du site quelques mois avant la campagne de prélèvement, nous a permis de localiser les bancs de sédiments fins sur le site et ainsi d'identifier 4 transects sur une distance de 750 mètres environ identifiés sur la figure 1. Les étoiles roses y indiquent les zones de dépôt de sédiments fins qui ont été choisies. Ces transects sont considérés comme autant d'échantillons et seront donc constitués à minima de 3 points de prélèvements (si possible au moins un point rive gauche, un point au centre du chenal et un point rive droite). On recommande en effet un minimum de 3 points, et plus si cela est nécessaire, afin d'obtenir un échantillon représentatif du transect échantillonné.

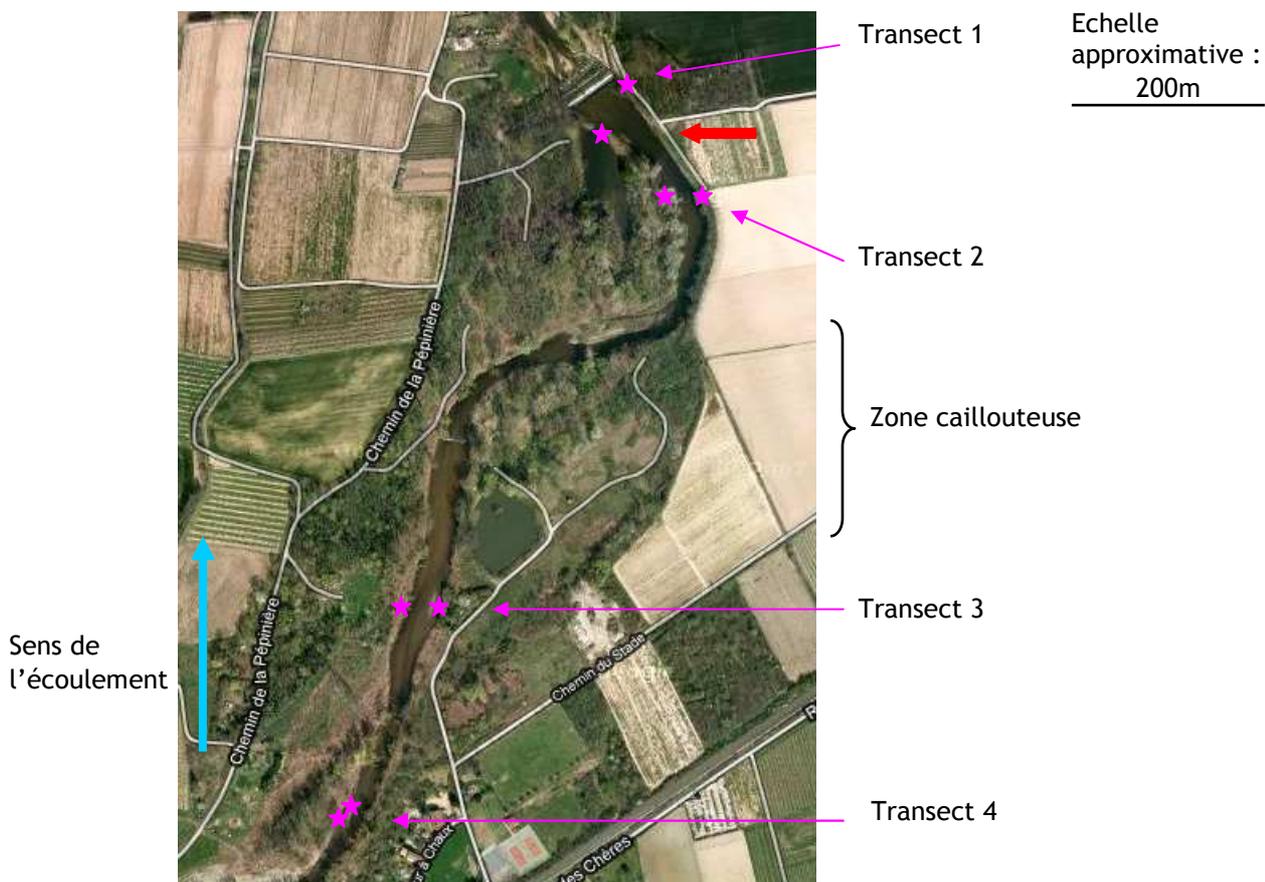


Figure 1 : Les 4 transects identifiés sur le site de prélèvement (rivière Azergues - les étoiles roses indiquent les zones de dépôts de sédiments fins)

Les opérations d'échantillonnage ont eu lieu en une seule journée, le 23 août 2011.

Un échantillon est constitué à minima de 3 prélèvements (rive gauche, rive droite et centre du chenal si possible) qui sont ensuite homogénéisés dans un seau à l'aide d'une cuillère.

Les prélèvements sont effectués d'aval en amont à l'aide d'une benne Eckman ; les sédiments sont sous échantillonnés dans la benne afin de prélever l'épaisseur souhaitée et éviter de prélever les sédiments au contact de la benne (la benne Eckman s'ouvre également par le haut pour permettre le sous-échantillonnage). Les sédiments sont tamisés sur site puis transférés dans des flacons, qui sont transportés réfrigérés au laboratoire.

Les familles de micropolluants analysées ont été choisies au regard de la contamination observée sur l'Azergues (données des stations de mesure du réseau de contrôle et de surveillance situées en amont et en aval de notre site d'étude), ainsi que des capacités analytiques des 3 laboratoires participants à cette étude.

Les prélèvements en vue des analyses de substances organiques et de métaux sont complètement séparés afin d'éviter toute contamination :

- lors du sous-échantillonnage du sédiment dans la benne, le sédiment dédié à l'analyse des métaux est sous-échantillonné avec une cuillère en plastique et le sédiment dédié à l'analyse des micropolluants organiques est sous-échantillonné à l'aide d'une cuillère en inox.
- les prélèvements effectués pour la constitution de l'échantillon final (rive gauche, rive droite et centre du chenal si possible) sont homogénéisés dans un seau en plastique à l'aide d'une cuillère en plastique pour les sédiments dédiés à l'analyse des métaux et dans un seau en inox à l'aide d'une cuillère en inox pour les sédiments dédiés à l'analyse des micropolluants organiques.
- les échantillons homogénéisés sont tamisés à <2 mm. Un tamis en nylon est utilisé pour les sédiments dédiés à l'analyse des métaux et un tamis en inox pour les sédiments dédiés à l'analyse des micropolluants organiques.
- les flacons récepteurs sont en plastique pour les sédiments dédiés à l'analyse des métaux et en verre ambré pour les sédiments dédiés à l'analyse des micropolluants organiques.

3.2.2 Stratégie de l'essai

Afin de pouvoir effectuer les calculs statistiques souhaités, nous avons appliqué la méthode des doubles (Ramsey, 1993) : tous les prélèvements sont effectués en double par le même préleveur et analysés en double au laboratoire. Les analyses sont effectuées dans des conditions de répétabilité (un laboratoire par famille de micropolluants, un seul opérateur et un seul jour d'analyse) et les échantillons sont distribués de façon aléatoire au sein de la série analytique. Ce plan d'expérience ne permet donc pas d'accéder à une incertitude analytique complète. Pour cela il faudrait tenir compte des informations fournies par le laboratoire (incertitude analytique globale intégrant la reproductibilité et le biais). La figure 2 représente schématiquement le plan des expériences à réaliser pour appliquer cette méthode ainsi que les variances types (s^2) qui seront identifiées.

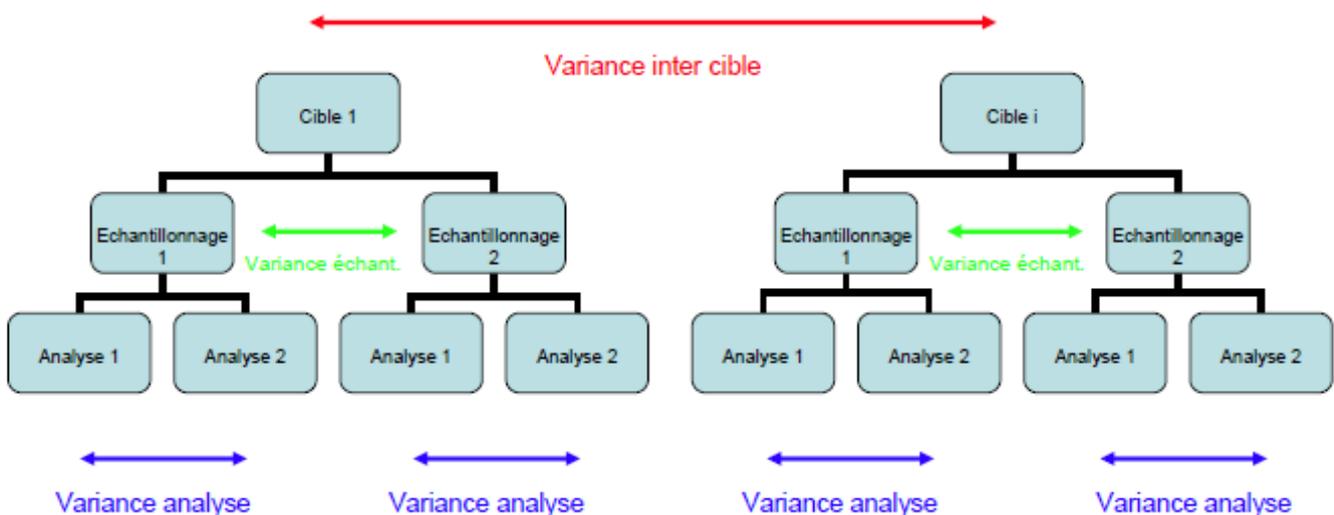


Figure 2 (d'après Ghestem, 2010) : Représentation schématique des variances identifiées par la méthode des « doubles » (attention, les flèches indiquent de façon simplifiée les données à partir desquelles sont obtenues les variances. Par exemple une seule variance « analyse » est estimée pour un tel plan d'expérience et elle est obtenue à partir de l'ensemble des doubles analytiques effectués). La « cible » correspond dans notre étude à un échantillon composite (c'est-à-dire obtenu à minima à partir de 3 prélèvements réalisés sur un même transect)

En résumé, à partir des 4 échantillons composites (correspondant aux 4 transects identifiés) prélevés en double et eux-mêmes chacun analysés en double, nous pourrions identifier les variances liées :

- à l'« analyse » (double analyse dans des conditions de répétabilité),
- à l'« échantillonnage » (répétition à la suite de l'opération d'échantillonnage par le même opérateur),
- au « transect », c'est-à-dire à l'effet spatial au sein de la station.

Ces variances sont obtenues à l'aide du logiciel ROBAN (Cf. paragraphe 3.4.).

3.2.3 Epaisseur prélevée

Dans une précédente étude (Schiavone et Coquery, 2009), nous avons comparé plusieurs documents traitant de l'échantillonnage des sédiments, notamment les cahiers des charges des agences de l'eau. Concernant les indications d'épaisseur de la couche de sédiments à prélever, des consignes différentes sont données selon les agences de l'eau. Par la suite, nous avons pu observer des campagnes d'échantillonnage effectuées par plusieurs prestataires des agences de l'eau (Schiavone et Coquery, 2011). Des points communs ont été mis en évidence mais aussi un certain nombre de divergences notamment concernant l'épaisseur prélevée, ce qui se révèle problématique lors de l'exploitation et de la comparaison inter-agences des résultats sur la contamination des sédiments. En résumé, selon les AE et les pratiques des préleveurs, une épaisseur de sédiments comprise entre 1 et 10 cm est prélevée.

C'est pourquoi nous avons décidé lors de cette étude, d'effectuer également des essais dans le but de quantifier les différences observées entre les échantillons provenant de 2 prélèvements d'épaisseurs différentes, 1 et 5 cm, qui correspondent aux pratiques les plus courantes. Toute la méthode des doubles (chacun des 4 transects échantillonné en double, et chaque de ces échantillons lui-même analysé 2 fois), sera fait pour ces 2 épaisseurs de sédiments.

Bien entendu, les sédiments prélevés d'épaisseur 1 cm et 5 cm ne sont pas représentatifs de la même pollution temporelle : les sédiments d'épaisseur 5 cm sont le témoignage d'une pollution accumulée pendant plus longtemps que ceux d'épaisseur 1 cm. L'objectif est de définir si les concentrations mesurées dans les échantillons notés « 1 cm » et « 5 cm » sont **différentes de façon significative** ou non. Pour cela des tests statistiques pour comparer 2 populations sont effectués.

En résumé, des échantillons composites sont collectés en double sur les 4 transects (pour l'épaisseur 1 cm et 5 cm), chaque échantillon est analysé en duplicat, soit 16 échantillons par épaisseur. Au total, 32 échantillons sont analysés :

Tableau 1 : Dénomination des 32 échantillons prélevés

Epaisseur : 1cm					Epaisseur : 5 cm				
		Echantillonnage 1		Echantillonnage 2		Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
		Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
T1	T1-1-1 1 cm	T1-1-2 1 cm	T1-2-1 1 cm	T1-2-2 1 cm	T1-1-1 5 cm	T1-1-2 5 cm	T1-2-1 5 cm	T1-2-2 5 cm	
T2	T2-1-1 1 cm	T2-1-2 1 cm	T2-2-1 1 cm	T2-2-2 1 cm	T2-1-1 5 cm	T2-1-2 5 cm	T2-2-1 5 cm	T2-2-2 5 cm	
T3	T3-1-1 1 cm	T3-1-2 1 cm	T3-2-1 1 cm	T3-2-2 1 cm	T3-1-1 5 cm	T3-1-2 5 cm	T3-2-1 5 cm	T3-2-2 5 cm	
T4	T4-1-1 1 cm	T4-1-2 1 cm	T4-2-1 1 cm	T4-2-2 1 cm	T4-1-1 5 cm	T4-1-2 5 cm	T4-2-1 5 cm	T4-2-2 5 cm	

Avec T1, T2, T3 et T4 : transect 1, transect 2, transect 3 et transect 4.

3.3 Méthodes d'analyse

3.3.1 Choix des paramètres

Au regard des micropolluants retrouvés dans les sédiments au niveau des sites de l'Azergues étudiés par l'AE RM&C en amont et en aval de notre station, ainsi que des capacités analytiques des 3 laboratoires participants, les molécules choisies dans cette étude sont les suivants :

- Métaux (9) :
chrome, cobalt, nickel, cuivre, zinc, arsenic, cadmium, plomb et mercure.
- HAP (11):
phénanthrène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, indéno(1,2,3-c,d)pyrène, benzo(g,h,i)pérylène, et benzo(a,h)anthracène.
- PCB (6) :
PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB138 et PCB153.
- PBDE (8) :
BDE28, BDE47, BDE99, BDE100, BDE153, BDE154, BDE183 et BDE209.
- OTC (8):
monobutylétain, dibutylétain, tributylétain, tétrabutylétain, monoocylétain, dioctylétain, triphénylétain, tricyclohexylétain.
- Métadonnées :
COT et granulométrie, pour une meilleure interprétation des données sur les micropolluants.

3.3.2 Méthodes d'analyse des micropolluants

Les échantillons ont été analysés dans les 3 laboratoires participants à cette étude (BRGM, Cemagref Lyon et INERIS) selon les familles de micropolluants recherchées. Chaque laboratoire avait comme consigne d'introduire les échantillons dans un ordre aléatoire dans chaque séquence d'analyse, afin de limiter les effets potentiels liés aux dérives des instruments sur l'interprétation des données. Les analyses ont été effectuées en double, à partir de l'étape d'extraction pour les substances organiques, et de l'étape de minéralisation pour les métaux.

3.3.2.1 Métaux

Les échantillons ont été analysés au Cemagref de Lyon. Ils ont été congelés immédiatement à l'arrivée au laboratoire puis lyophilisés pendant 5 jours à -60°C. Les échantillons lyophilisés ont ensuite été broyés dans un mortier en agate automatique.

Pour les métaux à l'exception du mercure, les échantillons secs ont été minéralisés au micro-ondes (appareil Mars 5 de CEM) à 1200 W à 180°C pendant 15 min.

Les minéralisats ont été analysés par ICP-MS suivant la norme NF EN ISO 17294-2 (2005). Les éléments chrome, nickel, zinc et arsenic ont été analysés avec la cellule de collision.

Pour tous les échantillons, 3 standards internes ont été utilisés. Au sein de la séquence d'analyse aléatoire, 2 MRC différents (IAEA-158 et LGC6187) ont été analysés ainsi que 3 autocontrôles, en triplicat. La justesse de ces contrôles est jugée satisfaisante, comprise entre 75 et 112%.

Les LQ obtenues sont de :

- 4,17 mg/kg pour le zinc.
- 0,83 mg/kg pour le chrome, le cobalt, le nickel, le cuivre, l'arsenic et le plomb.
- 0,083 mg/kg pour le cadmium.

Le mercure est analysé à part par décomposition thermique, amalgamation et spectrophotométrie d'absorption atomique, suivant la norme EPA 7473 (2007) et la fiche méthode AQUAREF MA-02 (<http://www.aquaref.fr/matrice/sediments-0/mercure-dans-les-organismes-biologiques>). Un MRC (IAEA-433) a été analysé 4 fois lors de l'analyse des échantillons. Les résultats obtenus sont jugés acceptables.

La LQ obtenue est de 0,010 mg/kg pour une masse d'échantillon de 30 mg environ.

L'analyse du mercure n'a pas pu être effectuée dans les mêmes conditions de répétabilité que les autres micropolluants. En effet, à cause de la durée d'une analyse et de l'absence de passeur automatique, l'analyse des échantillons a été effectuée sur 2 jours.

3.3.2.2 HAP

Les analyses ont été réalisées par le BRGM sur des échantillons séchés à 38°C et broyés à 80µm.

Les sédiments ont été extraits par fluide pressurisé à chaud avec un mélange acétone/hexane (15 mL/15 mL). La prise d'essai est de 2,5 g par échantillon. L'extrait est évaporé et transféré dans l'acétonitrile (10 mL) puis purifié sur une cartouche d'alumine. L'extrait purifié est concentré à 1 mL pour être injecté en HPLC/Fluo/UV sur une colonne C18 spécifique aux HAPs. L'extraction est contrôlée à l'aide d'un traceur d'extraction (6-méthyl chrysène). Les 2 détecteurs (UV-Fluo) permettent de confirmer l'identification des substances. La séquence analytique inclut des blancs, des contrôles d'étalonnage ainsi qu'un matériau de référence (CRM 391-050).

Les limites de quantification sont de :

- 10µg/kg pour phénanthrène, chrysène, benzo(k)fluoranthène, benzo(g,h,i)pérylène, indéno(1,2,3-c,d)pyrène, benzo(a,h)anthracène, benzo(a)pyrène,
- 50 µg/kg benzo(b)fluoranthène, benzo(a)anthracène,
- 100 µg/kg fluoranthène, pyrène.

Les incertitudes élargies (k=2) au niveau des concentrations des échantillons sont de l'ordre de 30 à 40%.

3.3.2.3 PCB

Les échantillons de sédiments séchés par le BRGM (Cf. 3.3.2.2) ont été envoyés au Cemagref où ils ont été analysés.

Les échantillons (1 g) ont été extraits par PFE avec un mélange cyclohexane/acétone (90/10). L'extrait, après ajout de dodécane (« solvant keeper »), a été concentré jusqu'à quasi siccité puis dilué dans 1 mL de cyclohexane. La purification a été faite par SPE (Florasil - 1 g). L'élution de la cartouche a été réalisée à l'aide de 10 mL d'un mélange cyclohexane/dichlorométhane (95/5). L'extrait, après ajout de dodécane (« solvant keeper »), a été concentré a été ajouté et, après 12 heures de contact, l'analyse a été effectuée par CG/ECD.

Des contrôles blancs méthodes, étalons, et dopages ont été effectués. Les résultats obtenus sont jugés satisfaisants.

Les LQ obtenues sont de :

- 5 µg/kg pour le PCB118.
- 0,75 µg/kg pour PCB52.
- 0,5 µg/kg pour les PCB28, PCB101, PCB138, PCB153 et PCB180.

3.3.2.4 PBDE

Les échantillons de sédiments séchés par le BRGM (Cf. 3.3.2.2) ont été envoyés à l'INERIS où ils ont été analysés selon la norme NF EN ISO 22032 (2009) et la méthode AQUAREF MA-05 (<http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/pbde-dans-les-sediments>).

Les échantillons (1 g) ont été extraits par PFE avec un mélange hexane/dichlorométhane (50/50). L'extrait a été concentré jusqu'à quasi siccité puis dilué dans 10 mL d'hexane. La purification a été faite par dépôt de l'extrait sur 25 g d'alumine basique dans une colonne à garnir. Le lavage a été effectué par 150 mL d'un mélange hexane/dichlorométhane (98/2). L'élution de la colonne a été faite par 150 mL d'un mélange hexane/dichlorométhane (50/50). La dernière fraction (150 mL) a été concentrée jusqu'à 0,1 mL et reprise à 1 mL par de l'isooctane. L'analyse a été faite par CG/MS en NCI.

Des contrôles blancs méthodes, étalons, dérive, LQ et MRC et/ou dopages ont été effectués. Les résultats obtenus sont jugés satisfaisants.

La LQ obtenue est de 0,1 µg/kg.

3.3.2.5 OTC

Les échantillons de sédiments séchés par le BRGM (Cf. 3.3.2.2) ont été envoyés à l'INERIS où ils ont été analysés selon la norme NF EN ISO 23161 (2011) et la méthode AQUAREF MA-39 (<http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/organo-etains-otc>).

Les échantillons (1 g) ont été extraits par agitation mécanique pendant 30 min par 2x10 mL d'un mélange eau/méthanol/acide acétique (1:1:1). Une aliquote de 5 mL d'extrait a été dérivée en milieu tamponné à pH 4,5 par 0,5 mL de tétraéthylborate de sodium à 10% dans le THF, les dérivés ont été extraits simultanément par 2,5 mL d'hexane. La dérivation a été répétée et les extraits réunis. Après séchage au sulfate de sodium, l'extrait a été repris à 5 mL. L'analyse a été faite par CG/ICP-MS.

Des contrôles blancs méthodes, étalons, dérive, LQ et MRC et/ou dopages ont été effectués. Les résultats obtenus sont jugés satisfaisants.

La LQ obtenue est de 2,0 µg/kg.

3.3.3 Méthodes d'analyse des métadonnées

3.3.3.1 COT

Les analyses ont été réalisées par le BRGM sur des échantillons séchés à 38°C et broyés à 80 µm. Les résultats ne prennent donc en compte que le carbone organique non volatil.

L'analyse du COT a été réalisée suivant la norme NF ISO 10694 (1993) sur un analyseur de Carbone-Soufre en incluant une étape préalable de décarbonatation : après décarbonatation, le carbone est dosé dans l'appareil après chauffage de l'échantillon à haute température (environ 800°C) dans un courant d'oxygène. Le CO₂ formé est détecté par infra rouge.

La prise d'essai est de 250 mg. Cette prise d'essai est mise en contact avec de l'acide chlorhydrique pour la décarbonatation. Le carbone inorganique de l'échantillon est ainsi éliminé. L'échantillon décarbonaté est ensuite introduit dans l'analyseur Carbone-Soufre qui mesure la concentration en carbone. Des blancs sont réalisés dans les mêmes conditions et sont soustraits aux résultats. L'étalonnage de l'appareil est contrôlé à l'aide d'un matériau de référence (NIST 2782) suivi par carte de contrôle. La limite de quantification est de 0,05%.

L'incertitude élargie (k=2) est de 5% au niveau de concentration des échantillons.

3.3.3.2 Granulométrie

Les échantillons tamisés à <2 mm humides ont été analysés par granulométrie laser (appareil CILAS 1180). Ces échantillons ont été dilués par 150 afin de se trouver dans une plage d'obscurité valide (selon la norme ISO 13320 (2009), cette valeur doit être comprise entre 5 et 35). Un MRC (BCR069) a été analysé et une justesse moyenne de 68% a été obtenue. Cette justesse faible n'impacte cependant pas les résultats car on ne s'intéresse pas à la valeur exacte de la granulométrie : le biais étant « répétable » nous jugeons les résultats obtenus pour l'analyse de la granulométrie des échantillons utilisables pour la normalisation éventuelle des concentrations.

3.4 Exploitation statistique des résultats

Le logiciel Roban (2001) a été utilisé pour le traitement des résultats. Ce logiciel a également été utilisé dans Ghestem, 2009, dont cet essai est adapté pour les sédiments ainsi, que dans les références bibliographiques [EURACHEM/CITAC, 2007 ; Gluschke, 2008 ; Ramsey, 1998] dont les thématiques sont très proches de celles de cet essai. Ces références traitent toutes des incertitudes et de la variabilité des résultats liées à l'échantillonnage. Ce logiciel est basé sur l'analyse robuste de la variance; il permet, avec le type de plan d'expérience qui a été utilisé dans le cadre de cet essai, d'estimer pour chaque substance analysée (Cf. figure 2) :

- la variance « analyse »,
- la variance « échantillonnage »,
- la variance inter-cible, ici la variance « transect ».

Le modèle mathématique utilisé classiquement pour exploiter les résultats de ce type de plan d'expérience s'écrit sous la forme : $C = C_{\text{vrai}} + e_{\text{échantillonnage}} + e_{\text{analyse}}$
 où C est la concentration d'un micropolluant dans un échantillon prélevé dans la cible d'échantillonnage choisie,
 X_{vrai} est la valeur « vraie » de la concentration de l'analyte dans la cible d'échantillonnage,
 $e_{\text{échantillonnage}}$ est l'erreur due à l'échantillonnage,
 e_{analyse} est l'erreur due à l'analyse.

Pour une cible d'échantillonnage unique, l'estimation de la variance totale est donnée par :
 $S_{\text{mesure}}^2 = S_{\text{échantillonnage}}^2 + S_{\text{analyse}}^2$
 où S_{mesure}^2 est l'estimation de la variance totale liée à la mesure
 $S_{\text{échantillonnage}}^2$ est l'estimation de la variance prenant en compte les opérations d'échantillonnage
 S_{analyse}^2 est l'estimation de la variance analytique.

L'incertitude standard u peut alors être estimée par : $u = S_{\text{mesure}} = \sqrt{S_{\text{échantillonnage}}^2 + S_{\text{analyse}}^2}$

Dans le cas d'une étude prenant en compte plusieurs cibles d'échantillonnage (dans notre étude l'effet « transect »), le modèle fait apparaître la variabilité inter-cible (Cf. figure 2) sous la forme :

$$S_{\text{total}}^2 = S_{\text{transect}}^2 + S_{\text{mesure}}^2 = S_{\text{transect}}^2 + S_{\text{échantillonnage}}^2 + S_{\text{analyse}}^2$$

Les résultats sont traités par analyse de variance ANOVA robuste afin de limiter l'influence des résultats aberrants. On obtient ainsi les estimations de variance suivantes :

- S_{analyse}^2 ,
- $S_{\text{échantillonnage}}^2$,
- S_{transect}^2 .

Avertissement

Les résultats présentés ne sont représentatifs que des essais réalisés (type de site, méthode d'échantillonnage utilisée, conditions environnementales,...). Ils n'ont pas vocation pour l'instant à être généralisés à d'autres contextes. Elles ont l'intérêt d'estimer des données liées aux incertitudes d'échantillonnage et de les comparer aux incertitudes analytiques (données rares jusqu'à présent). Compte tenu du nombre limité de répétitions liées à l'échantillonnage, les résultats obtenus sont à interpréter avec prudence. Seules les grandes tendances sont à considérer (importance relative de la part « terrain » par rapport à la part analyse,...).

4. Résultats et interprétation

4.1 Epaisseur prélevée

Notre but est de comparer statistiquement les concentrations en micropolluants obtenues pour le sédiment d'épaisseur 1 cm et celui d'épaisseur 5 cm. Afin de vérifier si ces 2 populations peuvent être considérées différentes de manière significative, nous avons effectué des tests de comparaison de 2 populations. La première étape est la comparaison des variances des 2 populations (« 1cm » et « 5cm ») par un test de Fischer ; puis, si les variances peuvent être considérées équivalentes, un test de Student est appliqué aux moyennes des 2 populations. Nous considérons ces tests statistiques avec un seuil de probabilité de 95%.

Remarque : Dans ce paragraphe, où est étudié l'effet de l'épaisseur prélevée sur les concentrations en micropolluants, le transect 1 n'a pas été considéré car le prélèvement 5 cm à ce transect n'est pas homogène par rapport aux autres (Cf. paragraphe 5.2.).

De façon aléatoire, deux substances quantifiées pour chaque famille de micropolluants sont choisies et, pour celles-ci, les concentrations « 1 cm » et « 5 cm » sont comparées. Le chrome et le plomb ont été choisis pour les métaux, le phénanthrène et l'indéno(1,2,3-c,d)pyrène pour les HAP, le monobutylétain et le monoocylétain pour les OTC ainsi que le BDE99 et le 209 pour les PBDE. Dans le cas des PBDE, le BDE209 a été choisi car c'est le seul micropolluant à présenter des concentrations élevées. Les autres se situent légèrement au-dessus de la LQ, parmi ceux-ci, le BDE99 a été choisi.

Les échantillons « 1 cm » et « 5 cm » PCB ne sont pas comparés ici car les concentrations en PCB des sédiments d'épaisseur 5 cm ne peuvent pas être exploitées. En effet, suite à ce que nous pensons être une erreur d'étiquetage, les concentrations en PCB mesurées dans les échantillons de sédiments d'épaisseur 5 cm sont aberrantes, comparées aux concentrations en PCB dans le sédiment d'épaisseur « 1 cm » ainsi qu'à toutes les autres concentrations obtenues pour les autres familles de micropolluants organiques.

Les tests statistiques réalisés et leurs résultats pour le chrome sont détaillés. Un tableau récapitulatif présente ensuite les résultats obtenus pour les autres micropolluants testés.

4.1.1 Chrome - Cas détaillé

1. Un test d'égalité des variances est d'abord effectué :

La variance (s^2) de chaque population est calculée. Le rapport de la variance la plus élevée sur la plus faible permet d'obtenir la valeur F.

Ici $F = s^2_{1cm} / s^2_{5cm} = 1,12$.

Cette valeur est comparée à une valeur F théorique obtenue dans la table de Fischer. Celle-ci dépend des degrés de liberté des populations comparées - ici 11- et du seuil de probabilité choisi, ici 95%.

Dans ce cas, la valeur de $F_{théorique} = 2,818$.

$F < F_{théo}$: L'hypothèse est vraie, il n'y a donc pas de différence significative entre les variances.

Le test de Student peut maintenant être appliqué.

2. Test d'égalité des moyennes (Student) :

La valeur t est calculée :

$t = (\text{Moyenne « 1 cm »} - \text{Moyenne « 5 cm »}) / \sqrt{[S^2 \times (1/n_{1cm} + 1/n_{5cm})]}$

avec n_{1cm} et n_{5cm} le nombre d'observations des populations « 1 cm » et « 5 cm »

$S^2 = [(ddl_{1cm} \times s^2_{1cm}) + (ddl_{5cm} \times s^2_{5cm})] / (ddl_{1cm} + ddl_{5cm})$

où ddl : degrés de liberté

s^2 : variance

Ici $t = 0,814$

Cette valeur est comparée à une valeur t théorique obtenue dans la table de Student. Celle-ci dépend des degrés de liberté des populations comparées - ici 11- et du seuil de probabilité choisi, ici 95%.

Dans ce cas, la valeur de $t_{théorique} = 2,07$.

$t < t_{théo}$: L'hypothèse est vraie, il n'y a pas de différence significative entre les moyennes.

Tableau 2 : Comparaison des populations « 1 cm » et « 5 cm » pour le chrome

1. Test d'égalité des variances (Fischer)

	1 cm	5 cm
Moyenne (mg/kg)	43,0	41,1
Variance s^2 (mg/kg)	31,9	28,4
Observations (n)	12	12
Degré de liberté (ddl)	11	11
F (Fischer)	1,12	
P(F<=f) unilatéral	0,43	
Valeur critique pour F (unilatéral)	2,82	

2. Test d'égalité des moyennes (Student)

	1 cm	5 cm
Moyenne (mg/kg)	43,0	41,1
Variance s^2 (mg/kg)	31,9	28,4
Observations (n)	12	12
Degré de liberté (ddl)	22	
t (Student)	0,81	
P(T<=t) bilatéral	0,42	
Valeur critique de t (bilatéral)	2,07	

Conclusion : les concentrations en chrome mesurées dans les sédiments d'épaisseur 1 cm et ceux d'épaisseur 5 cm ne diffèrent pas de façon significative.

4.1.2 Tableau récapitulatif pour les 7 autres micropolluants testés

Les mêmes tests statistiques (Fischer et Student) ont été réalisés sur les concentrations des sédiments d'épaisseur 1 cm et 5 cm pour le plomb, le phénanthrène, l'indéno(1,2,3-c,d)pyrène, le monobutylétain, le monoocylétain, le BDE99 et le 209. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Comparaison des populations « 1 cm » et « 5 cm » pour le plomb, le phénanthrène, l'indéno(1,2,3-c,d)pyrène, le monobutylétain, le monoocylétain, le BDE99 et le 209

		F (Fischer)	F _{théo} : Valeur critique pour F (unilatéral)	t (Student)	t _{théo} : Valeur critique pour t (bilatéral)	Populations identiques
Plomb		1,02	2,82	1,19	2,07	OUI
Phénanthrène		1,36		0,36		
Indéno(1,2,3-c,d)Pyrène		1,17		0,03		
Monobutylétain		1,02		-1,87		
Monoocylétain		2,19		-1,68		
BDE99	Non normalisé	4,2				
	Normalisé (COT)	12,52			/	
BDE209	Non normalisé	2,37		2,11	NON	
	Normalisé (COT)	1,64		-1,31	OUI	

Dans le cas du plomb, du phénanthrène, de l'indéno(1,2,3-c,d)pyrène, du monobutylétain et du monoocylétain les tests de Fischer puis Student appliqués ont montré que les populations « 1 cm » et « 5 cm » peuvent être jugées équivalentes. En effet, pour chacun de ces micropolluants, on a $F < F_{théo}$ et $t < t_{théo}$.

Dans le cas du BDE99, les tests statistiques montrent une différence significative entre les variances des 2 populations (Fischer), les moyennes ne peuvent donc pas être comparées. Nous avons donc voulu comprendre si cette différence pouvait provenir de la différence de qualité des sédiments ou de la concentration réelle des sédiments. En effet, de façon schématique, plus le

sédiment est organique, plus les substances organiques auront tendance à se lier à ce sédiment. Afin de comparer les concentrations mesurées dans les sédiments « 1 cm » et « 5cm » en s'affranchissant de la qualité du sédiment, nous avons effectué les tests de comparaison de populations sur les concentrations en BDE99 normalisées par les résultats du COT. Les tests de Fischer et de Student sont effectués sur le rapport $[\text{Conc BDE209}] / [\text{Mesure COT}]$.

Les variances calculées à partir des concentrations normalisées restent différentes de manière significative, les moyennes des concentrations normalisées ne peuvent donc pas être comparées avec le test de Student.

Dans le cas du BDE209, les variances des concentrations « 1cm » et « 5 cm » peuvent être considérées équivalentes de façon significative, mais pas les moyennes. Comme pour le BDE99, nous avons normalisé les concentrations mesurées pour le BDE209 par le COT et refait une comparaison de 2 populations à partir des concentrations normalisées. Cette fois-ci, après normalisation des concentrations par le COT, les populations sont équivalentes de manière significative.

4.1.3 Discussion

Dans le cas du plomb, du phénanthrène, de l'indéno(1,2,3-c,d)pyrène, du monobutylétain et du monoocylétain, les populations « 1 cm » et « 5 cm » ont été identifiées comme statistiquement équivalentes. Visuellement les autres composés de ces 3 familles de micropolluants, apparaissent semblables. Un test de comparaison de population devrait être effectué sur les autres micropolluants pour le confirmer, mais il semble que dans le cas des métaux, des HAP et des OTC aucune différence significative n'existe entre les concentrations mesurées dans les échantillons de sédiments d'épaisseur 1 cm et ceux d'épaisseur 5 cm. Les 2 populations peuvent donc être jugées équivalentes.

Dans le cas des PBDE, nous ne pouvons arriver à une conclusion semblable sans analyser plus en détails les résultats.

Dans le cas du BDE99, les tests statistiques montrent une différence significative entre les variances des 2 populations (Fischer), les moyennes ne peuvent donc pas être comparées, et ce même après normalisation des concentrations. Cette inégalité des variances peut provenir du fait que les concentrations mesurées sont proches de la LQ (incertitudes analytiques plus élevées), les moyennes des concentrations des sédiments étant de 0,9 et 1,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ pour les épaisseurs 1 cm et 5 cm respectivement (pour une LQ de 0,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Ces moyennes sont proches l'une de l'autre et nous paraissent équivalentes, surtout après normalisation des résultats, où le rapport $[\text{Conc BDE99}] / [\text{Mesure COT}]$ est égal pour les 2 populations, à une valeur de 0,4. Bien entendu, cette affirmation devra être confirmée, par exemple en effectuant un test statistique non paramétrique.

Dans le cas du BDE209, les tests statistiques ont montré que les 2 populations peuvent être considérées équivalentes de manière significative, mais seulement après normalisation des concentrations par la teneur en COT.

En excluant le BDE209, dont le cas est détaillé ci-dessus, les autres BDE quantifiés sont proches de ce qui est observé pour le BDE99 : les moyennes des concentrations des échantillons « 1 cm » et « 5 cm » sont semblables, et proches de la LQ. De la même façon que pour le BDE99, les concentrations « 1cm » et « 5cm » des autres PBDE peuvent donc être jugées équivalentes.

Les résultats montrent que, dans les conditions de l'essai, l'épaisseur de la couche de sédiment échantillonnée n'a pas d'influence sur les résultats au regard des autres incertitudes. Bien entendu, cette comparaison ayant été effectuée sur un seul site, sur très peu de substances par famille, il n'est pas possible de généraliser les conclusions obtenues. Il est possible qu'une différence significative soit systématiquement observée entre les sédiments d'épaisseur différente sur un autre site, due par exemple à une pollution ponctuelle passée importante ou, au contraire, à l'arrêt d'une source de pollution. Dans les 2 cas, la pollution pourrait être mesurée dans l'épaisseur « 5 cm » mais ne serait pas présente dans la couche la plus fine de « 1 cm ».

Il est cependant important de noter, qu'une différence de qualité (granulométrie) peut exister entre 2 épaisseurs différentes de sédiments prélevés au même endroit. Pour s'affranchir de cette variabilité, lors d'un suivi de tendance par exemple où des sédiments prélevés à différents moments peuvent présenter une épaisseur différente d'un prélèvement à l'autre, il est important de vérifier si les différences de concentrations éventuelles observées ne proviennent pas de la

différence de qualité des sédiments. Si c'est le cas, il est impératif que les concentrations en micropolluants mesurées soient normalisées avant de les comparer.

4.2 Variabilité intra-transect

Les 2 premiers échantillons prélevés lors de la journée de campagne de prélèvements sur l'Azergues, ont été le « T1-1 5 cm » organiques et métaux. Ces sédiments étaient moyennement fins, avec un peu de refus lors de l'étape de tamisage (i.e une petite fraction de l'échantillon est de taille >2 mm). En revanche, tous les échantillons suivants sans exception étaient constitués d'un sédiment très fin, vaseux ne donnant aucun refus lors du tamisage (mis à part quelques végétaux et des petits organismes). Afin de mimer au mieux les conditions réelles, en supposant par exemple que le prélèvement peut être effectué par un agent préleveur ne connaissant pas au préalable le site, nous avons décidé de ne pas prélever à nouveau le point « T1-1 5 cm » malgré la différence de qualité des sédiments entre celui-ci et tous les autres échantillons. Une telle différence en qualité peut en outre advenir par exemple lors d'un suivi de tendance, si la qualité de sédiments diffère d'un prélèvement à l'autre au cours du temps.

Pour pouvoir comparer les concentrations mesurées provenant de sédiments de qualité diverse, il faut normaliser les résultats obtenus. En effet, les métaux et les contaminants organiques ont une affinité qui varie en fonction de la nature et de la granulométrie des sédiments : plus forte affinité des métaux pour les sédiments fins, forte affinité des contaminants organiques hydrophobes et de certains métaux, dont le mercure par exemple, pour la matière organique. C'est pourquoi, selon le rapport du CMA (2009), il est conseillé de mesurer le COT pour les composés organiques et la granulométrie (ou la concentration en aluminium ou lithium) pour les métaux. Ces paramètres peuvent être utilisés pour normaliser les résultats ou tout au moins pour vérifier que l'origine des différences de concentrations en micropolluants observées dans les sédiments analysés n'est pas due seulement à la différence de qualité des échantillons prélevés. Cette normalisation des concentrations mesurées permet donc en théorie de représenter plus exactement la contamination réelle et surtout de pouvoir comparer les résultats entre les sites ou au cours du temps ; ceci est particulièrement le cas si les sédiments collectés sont de granulométrie variable.

C'est ce que nous avons fait pour 2 substances choisies au hasard, un métal, le plomb, et une substance organique, l'indéno(1,2,3-c,d)pérylène, afin de vérifier si les différences dans les concentrations mesurées en T1-1 5 cm proviennent de l'échantillon en lui-même (contamination avérée) ou résultent en réalité d'une différence de la qualité du sédiment prélevé (COT ou granulométrie).

4.2.1 Cas du plomb : normalisation par la granulométrie

Les concentrations en plomb ont été normalisées par le pourcentage de la fraction < 63 µm. Dans la figure 3 ci-dessous, les valeurs mesurées au transect 1 pour les épaisseurs 1 cm et 5 cm sont présentées. En abscisse figurent :

- T1-1-1 : transect 1 , échantillonnage 1, analyse 1
- T1-1-2 : transect 1 , échantillonnage 1, analyse 2
- T1-2-1 : transect 1 , échantillonnage 2, analyse 1
- T1-2-2 : transect 1 , échantillonnage 2, analyse 2

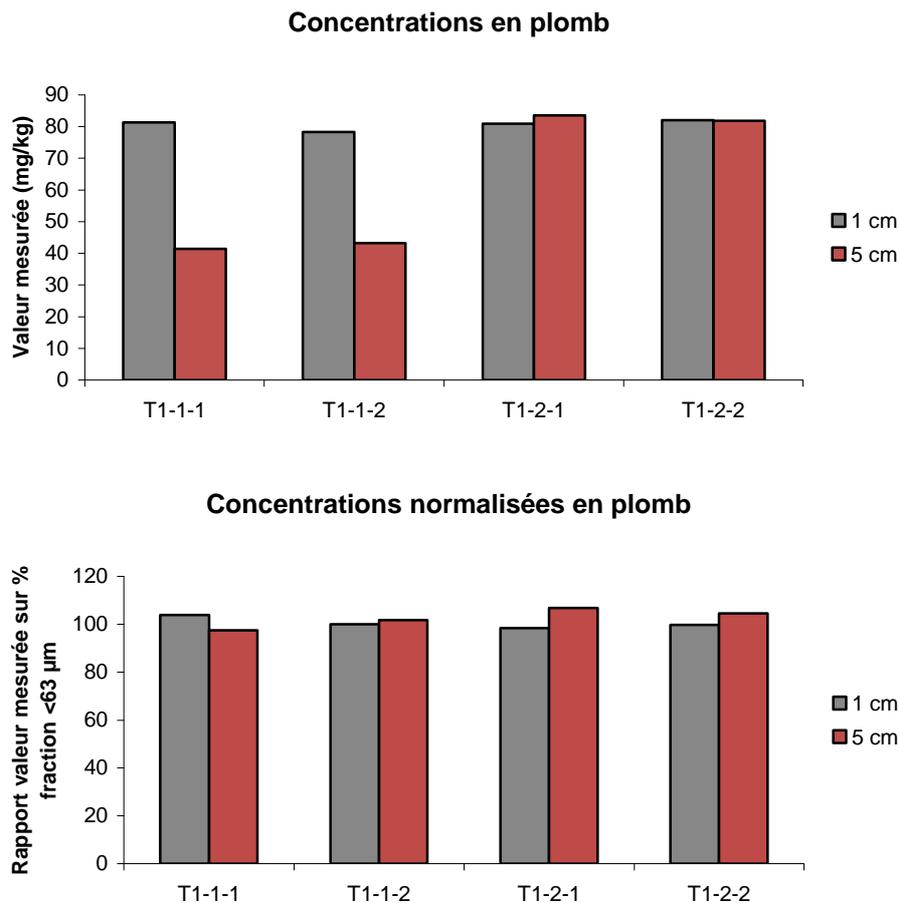
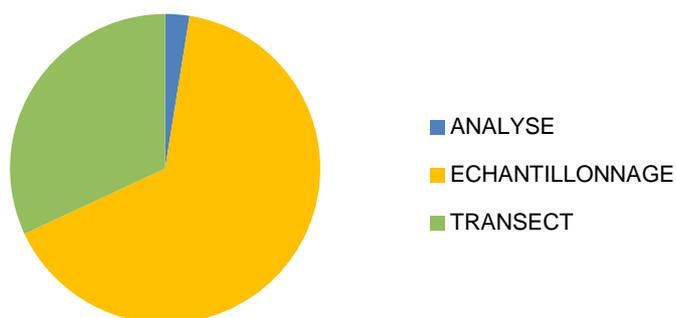


Figure 3 : Comparaison entre les concentrations en plomb mesurées au transect 1 sur le sédiment d'épaisseur 1 cm et 5 cm et ces mêmes concentrations normalisées par la granulométrie

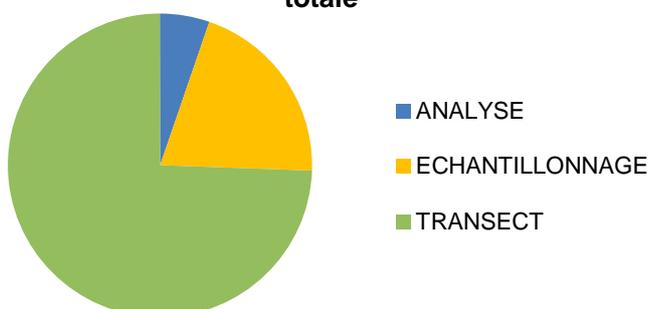
La figure 3 montre clairement que la faible concentration en plomb mesurée en « T1-1-1 » et « T1-1-2 » 5 cm provient en réalité de la différence de granulométrie du sédiment. En effet, les concentrations en plomb en « T1-1-1 » et « T1-1-2 » 5 cm sont inférieures d'un facteur 2 environ aux concentrations mesurées en « T1-2-1 » et « T1-2-2 » 5 cm ainsi qu'à celles mesurées dans les sédiments 1 cm. En revanche, après normalisation de ces concentrations par la granulométrie (la concentration en plomb est divisée par le pourcentage de la fraction de sédiment inférieure à 63 μm), les échantillons « T1-1-1 » et « T1-1-2 » 5 cm deviennent semblables aux autres.

On peut tirer la même conclusion à partir de l'analyse de la variance. Dans la figure 4 ci-après nous avons mis sous forme de camembert la part de la variance des concentrations en plomb (pour les 4 transects) due à la variabilité spatiale (effet « transect »), celle due à la répétition de l'étape d'échantillonnage sur chaque transect (effet « échantillonnage ») et celle due à la répétition de l'analyse en condition de répétabilité (effet « analyse »). Cette part de la variance totale (calculée par le logiciel Roban, cf. paragraphe 3.4) est présentée pour les concentrations mesurées ainsi que pour les concentrations normalisées :

Plomb - Part de la variance totale



Plomb normalisé - Part de la variance totale



Plomb - Part de la variance totale (transects 2, 3 et 4)

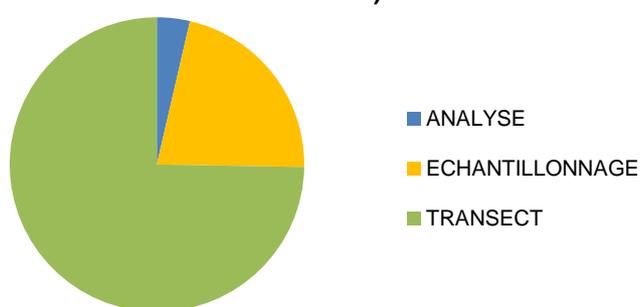


Figure 4 : Représentation de la part de la variance totale due à l'« analyse », à l'« échantillonnage » et au « transect » pour le plomb, sans normalisation des concentrations (cas pour 4 transects - T1 à T4 - et cas pour 3 transects - T2 à T4) et après normalisation des concentrations (4 transects).

La figure 4 montre qu'avant la normalisation des concentrations, l'effet « échantillonnage » est prépondérant lorsque l'on considère les 4 transects, alors que c'est la variabilité spatiale qui devient la source principale d'incertitude lorsque le transect 1 n'est pas pris compte dans les calculs. On arrive à la même conclusion lorsque l'analyse robuste de la variance est effectuée sur les concentrations en plomb normalisées par la granulométrie, la variabilité spatiale devient la source principale d'incertitude. On observe que les 2 camemberts illustrant la part de la variance avant normalisation (transects T2 à T4) et la part de la variance après normalisation des concentrations par la granulométrie (pour les 4 transects), sont très semblables. La part élevée de l'incertitude « échantillonnage » est donc corrigée. Ceci confirme bien que ce n'est pas la répétition de l'échantillonnage qui a posé problème mais bien la qualité du sédiment échantillonné qui n'est pas consistant avec les autres échantillons.

4.2.2 Cas de l'indéno(1,2,3-c,d)pérylène : normalisation par le COT

Les concentrations en indéno(1,2,3-c,d)Pérylène ont été normalisées par la teneur en COT. Dans la figure 5, les valeurs mesurées au transect 1 pour les épaisseurs 1 cm et 5 cm sont présentées. En abscisse figurent :

- T1-1-1 : transect 1 , échantillonnage 1, analyse 1
- T1-1-2 : transect 1 , échantillonnage 1, analyse 2
- T1-2-1 : transect 1 , échantillonnage 2, analyse 1
- T1-2-2 : transect 1 , échantillonnage 2, analyse 2

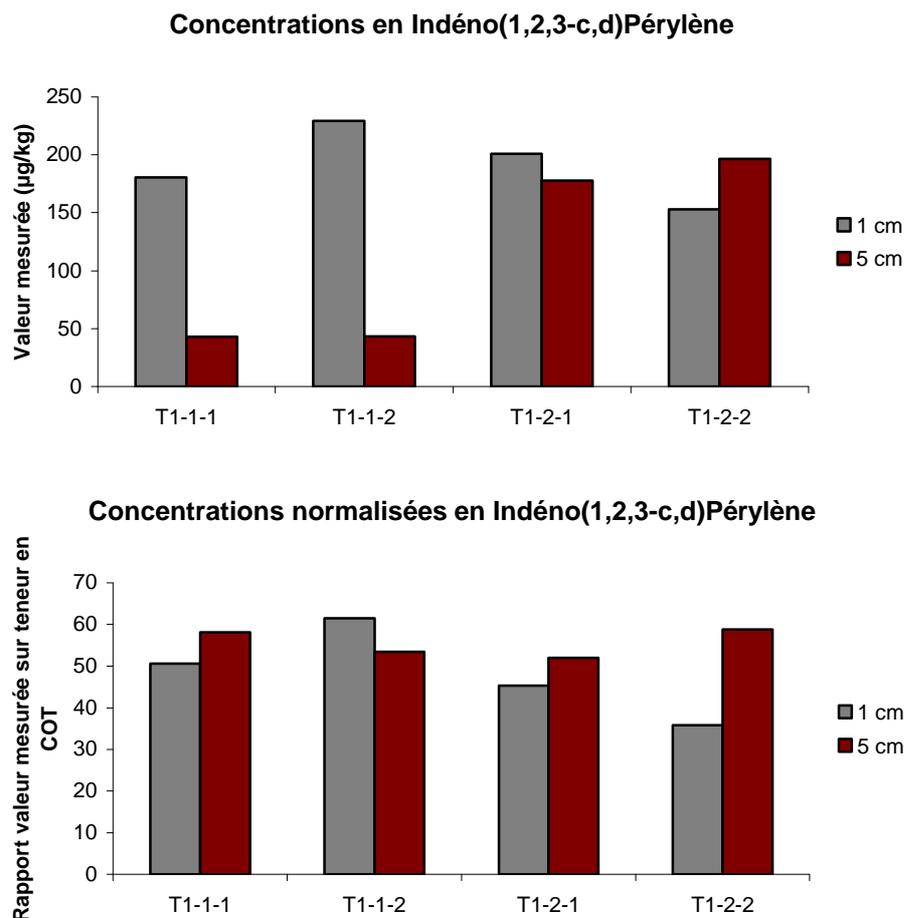


Figure 5 : Comparaison entre les concentrations en indéno(1,2,3-c,d)pérylène mesurées au transect 1 sur le sédiment d'épaisseur 1 cm et 5 cm, et ces mêmes concentrations normalisées par le COT

De la même façon que pour le plomb, la figure 5 montre également que la faible concentration en indéno(1,2,3-c,d)pérylène mesurée en T1-1-1 et T1-1-2 5 cm provient de la différence de qualité du sédiment prélevé. En effet, après normalisation par le COT (la concentration en indéno(1,2,3-c,d)pérylène est divisée par la teneur en COT), ces 2 échantillons se retrouvent dans les mêmes gammes de valeurs que les autres échantillons alors que les concentrations étaient inférieures d'un facteur 4 environ.

On peut tirer la même conclusion à partir de l'analyse de la variance. Dans la figure 6 nous avons mis sous forme de camembert la part de la variance des concentrations en indéno(1,2,3-c,d)pérylène due à la variabilité spatiale (effet « transect »), celle due à la répétition de l'étape d'échantillonnage sur chaque transect (effet « échantillonnage ») et celle due à la répétition en condition de répétabilité de l'analyse (effet « analyse ») calculées par le logiciel Roban (Cf. paragraphe 3.4). Les résultats obtenus pour les concentrations mesurées sur les 4 transects sont comparés à ceux obtenus sur les transects 2, 3 et 4 ainsi qu'aux résultats obtenus à partir des concentrations normalisées par la teneur en COT (4 transects) :

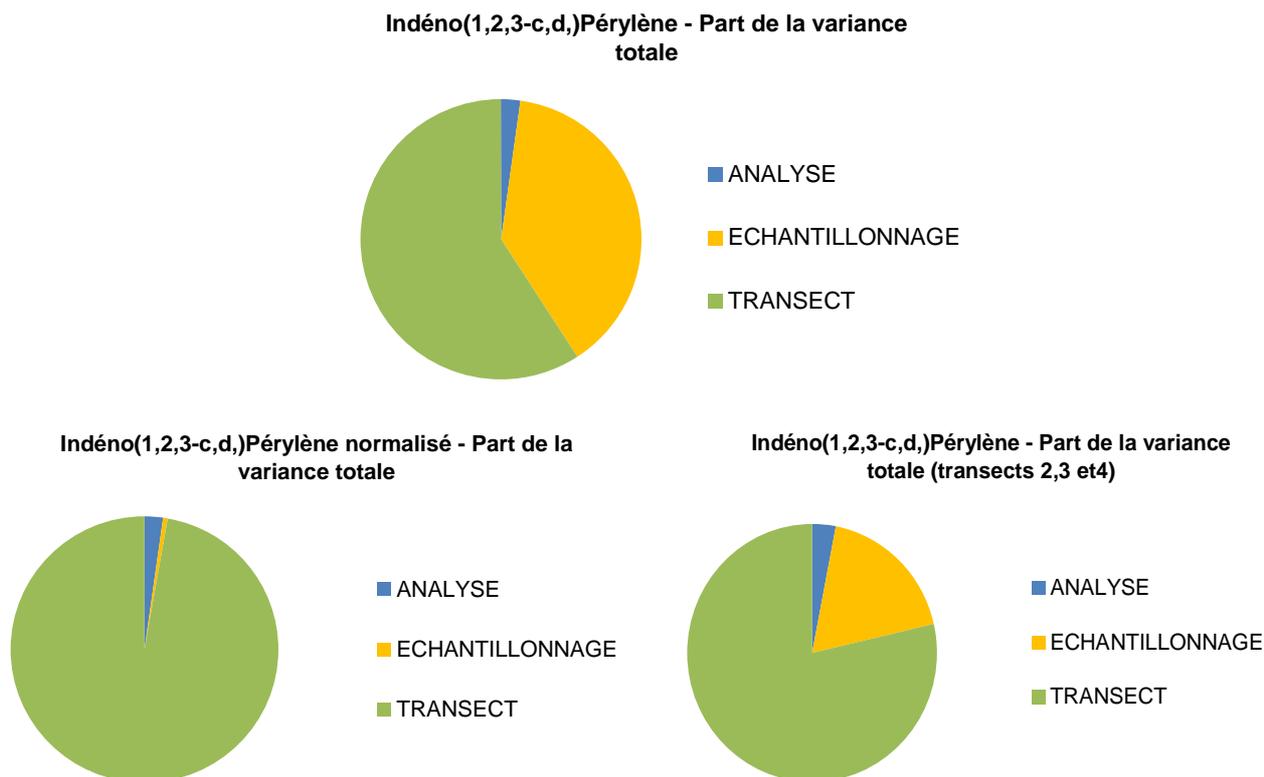


Figure 6 : Représentation de la part de la variance totale due à l'« analyse », à l'« échantillonnage » et au « transect » pour l'indéno(1,2,3-c,d)Pérylène, avant normalisation des concentrations (cas pour 4 transects - T1 à T4 - et cas pour 3 transects - T2 à T4) et après normalisation des concentrations (4 transects).

Dans le cas de l'indéno(1,2,3-c,d)Pérylène, la différence entre la distribution de la variance des concentrations mesurées et celle des concentration normalisées par le COT est moins importante que pour le plomb mais elle est tout de même visible. La figure 6 montre qu'avant la normalisation des résultats, l'effet « transect » prend part dans la variance globale à hauteur de 59%, alors qu'en normalisant les concentrations par le COT ou en ne prenant pas en compte T1, la part de cette variance augmente à 97% et 79% respectivement. La part de la variabilité spatiale augmente par rapport à celle « échantillonnage » qui est donc corrigée. C'est surtout le cas avec la normalisation des concentrations, où la variabilité « échantillonnage » devient quasiment nulle. Ceci confirme bien que ce n'est pas la répétition de l'échantillonnage qui a posé problème mais bien la qualité du sédiment échantillonné qui n'est pas comparable avec celle des autres échantillons.

4.2.1 Synthèse

Un des échantillons de sédiment d'épaisseur 5 cm prélevé dans cette étude, le T1-1 5 cm, n'étant pas homogène avec les autres en terme de granulométrie (granulométrie plus grossière et, par conséquent, échantillon moins organique), les concentrations observées pour cet échantillon sont nettement inférieures que ce soit pour les métaux ou les micropolluants organiques. Afin de pouvoir comparer les concentrations mesurées dans cet échantillon aux autres, nous avons normalisé les concentrations mesurées par la granulométrie dans le cas des métaux et par la teneur en COT dans le cas des micropolluants organiques. En faisant cela, nous nous affranchissons de la différence de qualité des échantillons. Les concentrations normalisées sont en fin de compte semblables à celles des échantillons prélevés sur le même transect.

Nous avons montré ceci pour 2 micropolluants seulement mais, pour tous les autres micropolluants également, les concentrations de l'échantillon T1-1 5 cm semblent inférieures aux autres échantillons de sédiments d'épaisseur 5 cm (même si cette observation n'est que qualitative

- Cf. annexe 2). Par conséquent, dans la suite de l'étude, nous nous limiterons par un soucis de concision à étudier les concentrations mesurées dans les échantillons de sédiments d'épaisseur 1 cm.

En conclusion, lorsque l'on souhaite comparer plusieurs échantillons entre eux, il est primordial de vérifier si un effet dû à la qualité du sédiment existe (par un suivi de tendance par exemple) et, si besoin, de normaliser les concentrations en métaux par la granulométrie et les concentrations en micropolluants organiques par la teneur en COT.

4.3 Variabilité inter-transect

Les concentrations mesurées dans les sédiments sont présentées ci-après par famille. Le détail des concentrations mesurées par substance est présenté en annexe 2.

Les tableaux 4, 5, 6, 7 et 8 présentent par famille de substances la concentration moyenne mesurée ainsi que les concentrations minimum et maximum observées.

Les CV ont été obtenus à partir de l'analyse robuste de la variance effectuée par le logiciel Roban. Le CV global est décomposé entre :

- un CV « analyse » : obtenu à partir des analyses en duplicat (en condition de répétabilité) effectuées par le laboratoire d'analyse. Cette valeur n'est pas équivalente aux incertitudes usuellement rendues par le laboratoire qui prennent en compte également la reproductibilité de l'analyse et le biais,
- un CV « échantillonnage » : obtenu par la répétition dans un cours laps de temps de l'opération d'échantillonnage par le même opérateur sur un même transect,
- un CV « transect » : témoin de la variabilité spatiale existante dans notre étude entre les 4 transects échantillonnés.

Ces informations sont présentées pour le sédiment d'épaisseur 1 cm, ceux pour lesquels tous les échantillons sont de qualité identique et où la variation de concentration observée entre les échantillons n'est pas due à la qualité du sédiment (Cf. paragraphe 4.2.).

4.3.1 Métaux

Tableau 4 : Synthèse de l'étude robuste de la variance pour les métaux (sédiment d'épaisseur 1 cm)

Epaisseur 1 cm (n=12)	Chrome	Cobalt	Nickel	Cuivre	Zinc	Arsenic	Cadmium	Plomb	Mercuré
Concentration moyenne (mg/kg)	44,5	10,34	23,3	106,5	558	25,5	2,66	73,8	0,130
Concentration min (mg/kg)	35,2	8,95	18,2	78,7	465	21,8	1,67	60,2	0,073
Concentration max (mg/kg)	50,1	11,18	26,6	131,0	658	30,7	3,58	84,9	0,179
CV calculés à partir de l'analyse robuste de la variance :									
« Analyse » (%)	2,4	2,1	2,4	2,8	2,1	2,2	1,5	2,1	13,7
« Echantillonnage » (%)	4,5	2,6	3,4	4,1	2,6	3,3	8,0	3,7	5,1
« Transect » (%)	14,6	9,0	15,8	21,6	15,1	11,8	31,2	13,4	28,2
Global (%)	15,5	9,6	16,3	22,2	15,5	12,5	32,3	14,1	31,8
Part dans la variance :									
« Analyse » (%)	2,4	4,7	2,1	1,6	1,8	3,2	0,2	2,2	18,6
« Echantillonnage » (%)	8,4	7,3	4,3	3,3	2,8	6,8	6,1	6,8	2,6
« Transect » (%)	89,2	87,9	93,6	95,1	95,4	90,0	93,7	91,0	78,9

Les concentrations moyennes mesurées sont comprises entre 0,130 mg/kg pour le mercure et 558 mg/kg pour le zinc.

Le CV global, calculé à partir de l'analyse robuste de la variance sur ces résultats, est relativement faible, compris entre 9,6% (cobalt) et 32,3% (cadmium). Le CV dû à l'analyse est

relativement constant, compris entre 1,5% (cadmium) et 2,8% (cuivre), sauf dans le cas du mercure où il atteint 13,7%. Le mercure ayant été analysé à part, il n'est pas étonnant que son CV « analyse » soit différent des autres métaux.

L'analyse robuste de la variance montre une large prépondérance de la variance due à l'effet « transect », compris entre 78,9% (mercure) et 95,4% (zinc). La variabilité spatiale du site échantillonné est donc responsable de la plus grande partie de la variabilité globale sur les résultats de concentration. L'effet « échantillonnage » contribue ensuite pour une partie comprise entre 2,6% (mercure) et 8,4% (chrome). La part de la variance due à l'« analyse » est la plus faible. Elle est toujours inférieure à 5 % sauf dans le cas du mercure où elle contribue à hauteur de 18,6% (et dans ce cas, elle est plus importante que l'effet « échantillonnage », à 5,1%).

Dans le cas des métaux, l'« analyse » participe faiblement à l'incertitude globale du résultat. L'« échantillonnage » a un peu plus de poids mais lui aussi est bien inférieur à l'effet « transect » qui est majoritaire dans tous les cas. En valeur absolue, les variabilités globales observées intégrant ces 3 facteurs sont comprises entre 10 et 30% environ.

4.3.2 HAP

Tableau 5 : Synthèse de l'étude robuste de la variance pour les HAP (sédiment d'épaisseur 1 cm)

Epaisseur 1 cm (n=16)	Phé	Fluo	Pyr	BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	I(1,2,3-c,d)P	B(ghi)P ¹	B(ah)A
Concentration moyenne (µg/kg)	219,5	556,9	367,6	251,8	258,4	270,3	122,7	203,8	191,3	145,7	22,7
Concentration min (µg /kg)	107,1	260,9	83,2	114,5	101,8	126,5	43,3	63,2	59,5	5,0	12,5
Concentration max (µg /kg)	389,2	1047,1	790,3	427,1	522,5	500,0	214,9	402,4	372,6	265,0	36,4
CV calculés à partir de l'analyse robuste de la variance :											
« Analyse » (%)	14,8	6,9	20,5	11,1	26,9	5,1	15,4	22,3	27,0	16,2	17,1
« Echantillonnage » (%)	40,5	39,1	50,5	26,0	35,0	33,0	34,2	42,0	26,8	33,3	16,3
« Transect » (%)	34,7	28,9	40,4	37,4	39,4	38,3	38,4	27,7	46,3	59,2	33,7
Global (%)	55,4	49,1	67,9	46,9	59,2	50,8	53,7	55,0	59,9	57,9	41,2
Part dans la variance :											
« Analyse » (%)	7,1	2,0	9,2	5,6	20,7	1,0	8,3	16,4	20,2	7,8	17,3
« Echantillonnage » (%)	53,6	63,5	55,4	30,7	35,0	42,2	40,5	58,3	20,0	33,0	15,6
« Transect » (%)	39,3	34,5	35,4	63,7	44,4	56,8	51,2	25,4	59,7	59,2	67,1

¹ une valeur n'est pas quantifiée (<10µg/kg). Afin de d'effectuer une analyse robuste de la variance avec le logiciel Roban, une valeur de 5 µg/kg (LQ/2) arbitrairement

Avec Phé : phénanthrène

Pyr : pyrène

Chry : chrysène

BkF : benzo(k)fluoranthène

I(1,2,3-c,d)P : indéno(1,2,3-c,d)pyrène

B(ah)A : dibenzo(a,h)anthracène

Fluo : fluoranthène

BaA : benzo(a)anthracène

BbF : benzo(b)fluoranthène

BaP : benzo(a)pyrène

B(ghi)P : benzo(g,h,i)pérylène

Les concentrations moyennes mesurées sont comprises entre 22,7 µg/kg pour le benzo(a,h)anthracène et 556,9 µg/kg pour le fluoranthène.

Le CV global sur ces résultats est compris entre 41,6% (benzo(a,h)anthracène) et 67,9% (pyrène).

L'analyse robuste de la variance montre une légère prépondérance de la variance due à la variabilité spatiale, la part de l'effet « transect » étant comprise entre 25,4% (benzo(a)pyrène) et 67,1% (benzo(a,h)anthracène). L'effet « échantillonnage » est lui aussi important et sa part est comprise entre 15,6% (benzo(a,h)anthracène) et 63,5% (fluoranthène). La part de la variance due à l'« analyse » est généralement la plus faible, comprise entre 1,0% (benzo(b)fluoranthène) et 20,7% (chrysène).

L'« analyse » participe faiblement à l'incertitude du résultat, mis à part dans les cas du chrysène et de l'indéno(1,2,3-c,d)pérylène. Les effets « échantillonnage » et « transect » ont un poids en moyenne équivalent et sont les constituants majoritaires de la variance totale observée pour les HAP. En valeur absolue, ces 2 variabilités principales sont comprises entre 30 et 50% environ, alors que variabilités globales observées intégrant les 3 facteurs sont comprises entre 40 et 65% environ.

4.3.3 PCB

Tableau 6 : Synthèse de l'étude robuste de la variance pour les résultats PCB (sédiment d'épaisseur 1 cm)

Épaisseur 1 cm (n=16)	PCB28 ¹	PCB58 ¹	PCB101	PCB118 ²	PCB138	PCB153	PCB180
Concentration moyenne (µg /kg)	/	/	9,17	/	9,95	11,70	8,50
Concentration min (µg /kg)	/	/	3,91	/	4,11	2,63	2,80
Concentration max (µg /kg)	/	/	14,49	/	17,04	23,34	17,04
CV calculés à partir de l'analyse robuste de la variance :							
« Analyse » (%)	/	/	28,7	/	21,0	29,8	20,1
« Echantillonnage » (%)	/	/	23,8	/	3,8	15,9	10,8
« Transect » (%)	/	/	31,7	/	42,2	44,4	55,0
Global (%)	/	/	49,0	/	47,3	55,8	59,6
Part dans la variance :							
« Analyse » (%)	/	/	34,3	/	19,8	28,5	11,4
« Echantillonnage » (%)	/	/	23,7	/	0,6	8,1	3,3
« Transect » (%)	/	/	42,0	/	79,6	63,4	85,3

¹ les 12 échantillons sont <LQ

² 11 échantillons sont <LQ

Tous les PCB n'ont pas été quantifiés et/ou détectés. L'étude de la variance a donc porté sur les 4 PCB quantifiés : les PCB101, 138, 153 et 180.

Les concentrations moyennes mesurées sont très homogènes, comprises entre 8,50 µg/kg pour le PCB180 et 11,70 µg/kg pour le PCB153.

Le CV global sur ces résultats est compris entre 49,0% (PCB101) et 59,6% (PCB180). Le CV du « analyse » est le plus constant, compris pour les 4 PCB quantifiés entre 20,1% (PCB180) et 29,8% (PCB153). Ce CV « analyse » est de 24,9% en moyenne, alors que, pour comparaison, il est en moyenne de 16,7% pour les PCB, 7,8% pour les PBDE et 5,6% pour les OTC. Cette valeur élevée calculée pour les HAP est peut être due à l'appareillage analytique utilisé, la source du GC-ECD étant en fin de vie au moment de l'analyse des échantillons de sédiments,.

L'analyse robuste de la variance montre pour les 4 PCB quantifiés une prépondérance de la variance due à la variabilité spatiale, la part de l'effet « transect » étant comprise entre 42,0% (PCB101) et 85,3% (PCB180). Ensuite, le paramètre « analyse » est celui qui a le plus de poids, sa part étant comprise entre 11,4% (PCB180) et 34,3% (PCB101). La part de la variance due à l'effet « échantillonnage » est la plus faible, comprise entre 0,6% (PCB138) et 23,7% (PCB101). En valeur absolue, les variabilités globales observées intégrant ces 3 facteurs sont comprises entre 45 et 60% environ

La variabilité analytique plus grande observée que celle liée à la répétition de l'étape d'échantillonnage, peut être due à la source du GC-ECD. Elle reste cependant plus faible que la part due à la variabilité spatiale au sein de la station.

4.3.4 PBDE

Tableau 7 : Synthèse de l'étude robuste de la variance pour les PBDE (sédiment d'épaisseur 1 cm)

Epaisseur 1 cm (n=16)	BDE28	BDE47	BDE99	BDE100	BDE153	BDE154	BDE183	BDE209
Concentration moyenne (µg /kg)	0,2	0,8	1,1	0,2	0,2	0,2	0,3	200,1
Concentration min (µg /kg)	0,1	0,4	0,6	0,1	0,1	0,1	0,2	112,9
Concentration max (µg /kg)	0,3	1,2	1,7	0,4	0,9	0,2	0,4	323,6
CV calculés à partir de l'analyse robuste de la variance :								
« Analyse » (%)	0,0	6,3	5,1	28,3	0,0	0,0	20,6	1,7
« Echantillonnage » (%)	0,0	17,8	10,7	0,0	35,8	0,0	0,0	16,2
« Transect » (%)	34,7	30,4	37,8	42,7	43,3	30,8	13,3	26,5
Global (%)	34,7	35,8	39,6	51,3	56,2	30,8	24,5	31,1
Part dans la variance :								
« Analyse » (%)	0,0	3,1	1,6	30,5	0,0	0,0	70,6	0,3
« Echantillonnage » (%)	0,0	24,7	7,4	0,0	40,6	0,0	0,0	27,1
« Transect » (%)	100,0	72,2	91,0	69,5	59,4	100,0	29,4	72,6

Les concentrations moyennes mesurées sont souvent proches de la LQ, comprises entre 0,2 µg/kg pour les BDE28, 100, 153 et 154 et 1,1 µg/kg pour le BDE99, la LQ étant de 0,1 µg/kg. Seul le BDE209, présente des concentrations bien supérieures, en moyenne à 200,1 µg/kg.

Le CV global est compris entre 24,5% (BDE183) et 56,2% (BDE153).

L'analyse robuste de la variance montre que la variabilité spatiale est prépondérante, sauf dans le cas du BDE183 où la part de la variance analytique est majoritaire (70,6%). La part de la variance due à l'effet « transect » est comprise entre 59,4% (BDE153) et 100% (BDE28 et BDE154), sauf encore pour le BDE183 pour lequel elle est à 29,4%. La variance due à l'effet « échantillonnage » contribue entre 0% (BDE28, BDE100, BDE154 et BDE183) et 40,6% (BDE153). La part de la variance due à l'« analyse » est la plus faible, comprise entre 0% (BDE28, BDE153 et BDE154) et 30,5% (BDE100) en excluant le BDE183 mentionné auparavant. Ces résultats de CV « analyse » différents d'un composé à l'autre peuvent s'expliquer par les valeurs de PBDE mesurées, toutes très proches de la LQ (à part dans le cas du BDE209). A ces niveaux, une légère différence absolue de mesure peut avoir un impact relatif important.

Dans le cas des PBDE, les effets « analyse » et « échantillonnage » participent faiblement à l'incertitude du résultat, (mis à part dans les cas du BDE183). Le « transect » est généralement l'effet majoritaire, comptant pour plus de la moitié dans la variance totale. En valeur absolue, les variabilités globales observées intégrant ces 3 facteurs sont comprises entre 25 et 55% environ

4.3.5 OTC

Tableau 8 : Synthèse de l'étude robuste de la variance pour les OTC (sédiment d'épaisseur 1 cm)

Epaisseur 1 cm (n=16)	MBT	DBT	TBT ¹	TTBT ²	MOT	DOT	TphT ²	TcyT ²
Concentration moyenne (µg /kg)	26,7	9,0	/	/	7,7	4,0	/	/
Concentration min (µg /kg)	15,8	4,5	/	/	4,8	2,2	/	/
Concentration max (µg /kg)	33,8	14,7	/	/	10,9	5,5	/	/
CV calculés à partir de l'analyse robuste de la variance :								
« Analyse » (%)	5,1	6,6	/	/	4,4	6,4	/	/
« Echantillonnage » (%)	17,0	26,9	/	/	11,7	18,0	/	/
« Transect » (%)	23,2	31,7	/	/	25,1	16,5	/	/
Global (%)	29,2	42,1	/	/	28,0	25,2	/	/
Part dans la variance :								
« Analyse » (%)	3,1	2,4	/	/	2,5	6,4	/	/
« Echantillonnage » (%)	34,0	40,8	/	/	17,3	50,8	/	/
« Transect » (%)	63,0	56,8	/	/	80,2	42,8	/	/

¹ 5 échantillons non détectés, 11 <LQ

² les 12 échantillons ne sont pas détectés

Avec MBT : monobutylétain

DBT : dibutylétain

TBT : tributylétain

TTBT : tétrabutylétain

MOT : monoocylétain

DOT : dioctylétain

TPhT : triphénylétain

TcyT : tricyclohexylétain

Tous les OTC n'ont pas été quantifiés et/ou détectés. L'étude de la variance a donc porté sur les 4 substances quantifiées : le MBT, le DBT, le MOT et le DOT.

Les concentrations moyennes mesurées sont comprises entre 4,0 µg/kg pour le DOT et 26,7 µg/kg pour le MBT.

Le CV global sur ces résultats est relativement homogène et plutôt faible pour des concentrations si proches de la LQ (de 0,2 µg/kg), compris entre 25,2% (DOT) et 42,1% (DBT).

L'analyse robuste de la variance montre que la part de l'effet « transect » est comprise entre 42,8% (DOT) et 80,2% (MOT) et celle de l'effet « échantillonnage » contribue pour une part comprise entre 17,3% (MOT) et 50,8% (DOT). La part de la variance due à l'« analyse » est la plus faible, comprise entre 2,4% (DBT) et 6,4% (DOT).

L'« analyse » participe faiblement à la variance du résultat. L'effet « échantillonnage » et surtout l'effet « transect » ont un poids plus important. En valeur absolue, les variabilités globales observées intégrant ces 3 facteurs sont comprises entre 25 et 40% environ

4.3.6 Synthèse

L'effet qui a le plus de poids dans cette étude est l'effet « transect ». Sa variance est, selon les familles étudiées, égale ou supérieure à celle de l'effet « échantillonnage ». La variabilité spatiale à l'échelle de la station est donc une source de variabilité importante, comprise en valeur absolue entre 10 et 30% environ pour les métaux et entre 20 et 60% environ pour les micropolluants organiques.

De façon générale, la part de la variance due à l'effet « analyse » est faible comparée à celle due aux effets « échantillonnage » ou « transect ». Il faut rappeler que cette étude présente peu d'échantillons, analysés par des laboratoires de recherche et que la variance due à l'effet « analyse » ne rend compte que d'une incertitude analytique incomplète (les duplicats ayant été analysés en conditions de répétabilité). Il est donc intéressant de comparer les effets « échantillonnage » et « transect » aux incertitudes analytiques globales rendues de façon usuelle

par le laboratoire, rendant compte des variabilités analytiques complètes. Nous avons pu faire cette comparaison pour les métaux et les HAPs.

Dans le cas des métaux, les incertitudes analytiques prenant en compte les effets liés à la reproductibilité (effet jour ou opérateur par exemple) ainsi que les effets liés à la justesse sont comparées à la somme des valeurs absolues des variabilités « transect » et « échantillonnage » (Cf. tableau 9).

Tableau 9 : Incertitude analytique (reproductibilité) et somme des CV dus aux effets « transect » et « échantillonnage », dans le cas des métaux

	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg
Incertitude analytique (%) k=2	25	19	18	12	17	23	6	7	10
CV du aux effets « transect » + « échantillonnage » (%)	15	9	16	22	15	12	32	14	29

Les incertitudes analytiques (reproductibilité) sont comprises entre 6 et 25% selon l'élément dosé. En valeur absolue, la somme des effets « transect » et « échantillonnage », est comprise entre 9 et 31%. Des observations différentes peuvent être faites selon les éléments :

- dans le cas de 3 métaux, Cr, Co et As, l'incertitude analytique est supérieure d'un facteur 2 environ à la somme des effets « transect » et « échantillonnage »,
- dans le cas du Ni et du Zn, ces 2 valeurs sont équivalentes,
- dans le cas de 4 métaux, Cu, Cd, Pb et Hg, l'incertitude analytique est inférieure d'un facteur 2 environ (voir d'un facteur 5 dans le cas du Cd) à la somme des effets « transect » et « échantillonnage ».

Par conséquent, si l'on souhaite diminuer la variabilité globale liée à un résultat de mesure, un effort devra être mis, selon l'élément considéré, soit sur l'amélioration du protocole analytique (cas du Cr ou de l'As par exemple), soit sur la conception et la réalisation de l'opération d'échantillonnage (cas du cadmium et du cuivre par exemple).

Une comparaison similaire est effectuée pour les HAP (Cf. tableau 10).

Tableau 10 : Incertitude analytique (reproductibilité) et somme des CV dus aux effets « transect » et « échantillonnage », dans le cas des HAP

	Phé	Fluo	Pyr	BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	I(1,2,3-C,d)P	B(ghi)P ¹	B(ah)A
Incertitude analytique (%) k=2	30 à 40%										
CV du aux effets « transect » + « échantillonnage » (%)	53	49	65	46	53	51	51	50	53	56	37

Pour les HAP, les incertitudes analytiques (reproductibilité) sont de l'ordre de 30 à 40%. En valeur absolue, la somme des effets « transect » et « échantillonnage », est comprise entre 37 et 65%. Mis à part le cas du dibenzo(a,h)anthracène, où les incertitudes analytiques (37%) sont dans le même ordre de grandeur que les effets « transect » et « échantillonnage » additionnés, dans tous les autres cas, l'incertitude analytique est inférieure à la somme de ces 2 variabilités. Même si cet écart n'est pas important, de l'ordre de 6 à 25%, les effets « transect » et « échantillonnage » contribuent donc en majorité à l'incertitude globale.

Par conséquent, il semble important de souligner que, au moins dans le cas des substances organiques, il est inutile de vouloir à tout prix améliorer les performances des méthodes analytiques alors qu'elles ne semblent pas être à l'origine de la plus grande source de variabilité de l'échantillon analysé, lorsqu'elles sont bien maîtrisées et contrôlées. Le cas des métaux est moins évident, les conclusions étant très différentes selon les éléments considérés.

La variabilité spatiale restant tout de même élevée quelle que soit le micropolluant considéré, les demandeurs, et les AE en particulier dans le cas du suivi de tendance, doivent donc

s'assurer que les prélèvements soient effectués chaque fois exactement au même endroit, et proposer aux préleveurs des cartes du site mettant en évidence les bancs de sédiments où les prélèvements doivent être effectués (coordonnées GPS par exemple). Si les AE estiment que cette méthode n'est pas pertinente, car il est possible que des bancs de sédiments ne se situent plus exactement au même endroit d'une période à l'autre, il serait intéressant de mettre en place des méthodologies d'échantillonnage plus complètes, intégrant la variabilité spatiale sur la station, par exemple en multipliant les échantillonnages d'un site sur une longueur importante (par exemple 10 à 20 longueurs de bord, c'est-à-dire 10 à 20 fois la largeur du cours d'eau échantillonné) afin de prendre en compte lors de chaque prélèvement cette variabilité. L'objectif étant, dans un objectif par exemple de surveillance de tendances, de diminuer au maximum la variabilité des données afin d'identifier plus facilement d'éventuelles tendances.

5. Conclusions

5.1 Incertitudes

Pour évaluer la qualité des données acquises lors des prélèvements effectués dans le cadre de la DCE (mais cela est bien entendu valide pour toute étude), il est indispensable d'estimer les incertitudes de façon globale, c'est-à-dire en prenant en compte toutes les étapes ayant une influence sur le résultat final, depuis la réflexion en amont sur la stratégie d'échantillonnage, jusqu'à l'analyse, en passant par les opérations techniques de prélèvement. Sans ces incertitudes, l'étude de tendance qui doit être mise en place sur les concentrations en micropolluants dans les stations ne pourra pas être effectuée dans les meilleures conditions.

Ce rapport a permis, dans la suite des travaux du BRGM (Ghestem, 2009) dans les eaux souterraines et de surface, d'estimer pour les sédiments des incertitudes globales incluant l'impact de l'échantillonnage. Pour cela nous avons mis en place un protocole d'échantillonnage basé sur des doubles analytiques, des doubles d'échantillonnage et des échantillonnages réalisés à différents endroits du site. Ceci ne nous permet pas de mettre en évidence et de calculer toutes les sources d'incertitude de façon exhaustive (on peut par exemple supposer qu'en sous-traitant les prélèvements à un prestataire un effet opérateur pourrait aussi avoir un impact) mais ce protocole a néanmoins permis, à l'aide d'un logiciel effectuant une analyse robuste de variance, d'estimer les variances suivantes :

- une variance analytique,
- une variance due à la répétition de l'étape d'échantillonnage,
- une variance due à la variabilité spatiale au sein de la station.

Les données concernant les deux derniers types de variance étant à notre connaissance très rares voire inexistantes dans certains cas.

Neuf métaux et 4 familles de substances organiques (11 HAP, 6 PCB, 8 PBDE et 8 OTC) ont été analysés. L'exploitation des résultats a permis de montrer que la variabilité spatiale au sein de la station était généralement non seulement prédominante mais aussi apportait une variabilité non négligeable. L'incertitude due à la répétition de l'étape d'échantillonnage se révèle être soit dans les mêmes ordres de grandeur, soit, le plus souvent, inférieure à celle due à la variabilité spatiale. La variabilité analytique est toujours minoritaire. Celle-ci a été calculée dans le cadre d'une étude avec peu d'échantillons, analysés par des laboratoires de recherche dans des conditions de répétabilité. Cette part due à la variabilité analytique reste moins élevée même lorsqu'elle est considérée dans son ensemble (incertitude analytique calculée par le laboratoire, prenant en compte la reproductibilité). Il ne semble donc pas pertinent de mettre un effort considérable dans l'amélioration des méthodes analytiques dans le but d'améliorer la qualité globale de la mesure. L'accent doit être mis sur l'amélioration des pratiques liées à l'échantillonnage et notamment la maîtrise de la variabilité spatiale à l'échelle de la station. Il est primordial que les demandeurs, en particulier dans le cas du suivi de tendance, proposent aux préleveurs des cartes du site mettant en évidence les bancs de sédiments où les prélèvements devront être effectués (coordonnées GPS par exemple). Une autre possibilité serait le développement de stratégies d'échantillonnage différentes permettant à chaque campagne (dont les fréquences pourraient être diminuées) de réaliser une

cartographie plus complète de la station et permettant ainsi de diminuer la variabilité de la donnée en minimisant la part de la variabilité spatiale.

Les CV globaux calculés par le logiciel englobant les incertitudes étudiées sont plus ou moins élevés selon les familles étudiées. :

- de façon attendue les métaux montrent les CV les plus faibles, en moyenne à 19%,
- les HAP sont ceux qui montrent un CV moyen le plus élevé, à 54%,
- les 4 PCB quantifiés présentent des CV globaux compris entre 49% et 60%. Le CV moyen est de 53%, très proche de celui calculé pour HAP.
- les PBDE, malgré les faibles concentrations mesurées, proches de la LQ, ont un CV moyen de 38%,
- Les OTC n'ont pas été tous quantifiés. Sur les 4 OTC qui l'étaient, un CV moyen de 31% a été obtenu.

Ces résultats chiffrés obtenus par l'analyse de variance sont cependant à examiner avec prudence. Le nombre de données utilisées est faible, l'incertitude sur les valeurs obtenues est donc sans doute forte. Il faut surtout s'attacher aux ordres de grandeur et aux tendances observées.

5.2 Normalisation

Il est important de préciser que même si l'incertitude échantillonnage paraît prédominer dans les cas présentés, la maîtrise de l'analyse, le respect des bonnes pratiques et leur amélioration continue, demeurent des objectifs essentiels afin de ne pas dégrader les résultats de mesure. De la part des donneurs d'ordre, dans leur cahier des charges, un effort devra tout particulièrement être mis sur le suivi des métadonnées (granulométrie, COT) afin de permettre aux donneurs d'ordre de normaliser si besoin les concentrations en micropolluants mesurés.

En effet, en parallèle de l'estimation des incertitudes liées à l'échantillonnage des sédiments, nous avons utilisé le plan d'expérience établi afin de comparer sur une même station les concentrations mesurées dans des sédiments d'épaisseurs différentes. La comparaison statistique de ces concentrations a montré sur le site étudié que l'épaisseur de sédiments prélevée ne semble pas avoir une influence très importante sur les résultats mesurés.

Bien entendu, le préleveur devra toujours suivre ce qui est indiqué dans le cahier des charges et prélever l'épaisseur souhaitée par le demandeur. Lors par exemple d'un suivi de tendance, où plusieurs échantillons devront être échantillonnés sur un même site à intervalles réguliers, il sera important de tenter au maximum de prélever la même épaisseur d'un prélèvement à l'autre. En effet, il a été montré qu'une différence de qualité de sédiments peut exister entre 2 échantillons d'épaisseur différente même si prélevés au même point, (qualité différente des sédiments déposés). Il est donc important, pour s'affranchir de la différence d'épaisseur prélevée d'un échantillonnage à l'autre lors d'un suivi de tendance, de vérifier que les sédiments sont bien de qualité comparable ou alors de normaliser les concentrations observées.

Egalement, parmi toutes les analyses effectuées, un échantillon a montré, pour tous les micropolluants, des concentrations nettement inférieures aux autres. Cet échantillon était constitué d'un sédiment légèrement plus grossier et moins organique que les autres échantillons, ce qui a influencé le résultat final, les concentrations étant inférieures d'un facteur 2 environ. Après normalisation des concentrations mesurées, des résultats équivalents entre les doubles d'échantillonnage ont été obtenus.

Il est donc primordial de vérifier lorsque l'on souhaite comparer plusieurs échantillons provenant de divers sites ou prélevés à des périodes différentes, si un effet dû à la qualité du sédiment existe (par un suivi de tendance par exemple) et, si besoin, de normaliser les résultats métaux par la granulométrie et les résultats organiques par le COT.

Il est important de garder à l'esprit que la matrice sédiment est une matrice hétérogène par nature hétérogène, que ce soit au niveau spatial ou temporel. Dans le cas d'un suivi de tendance, pour s'affranchir des erreurs les plus grossières dues à cette hétérogénéité, les sédiments devront

toujours être échantillonnés au même endroit (coordonnées exactes) et les résultats devront être normalisés.

En conclusion, ce rapport apporte des éléments quantitatifs mettant en évidence ou confirmant les exigences suivantes à mettre en place ou à rappeler en fonction des objectifs suivis :

- Etude en tendance : bien sur l'élément de normalisation est également indispensable ici. Mais aussi, les variabilités liées à l'hétérogénéité spatiale et quantifiées dans le cadre de ce rapport montrent l'importance que peut avoir ce facteur dans la variabilité des données sur une station. La capacité d'un programme de surveillance à identifier des tendances étant essentiellement fonction de la variabilité de la donnée, il paraît important de prendre en considération les résultats de ce rapport afin de réfléchir aux meilleures stratégies de surveillance permettant de limiter la variabilité de ces données et notamment la variabilité spatiale.
- Comparaison à une NQE : le rapport montre la nécessité impérieuse de se mettre d'accord sur la normalisation à effectuer. Cette normalisation dans tous les cas paraît impérieuse pour être homogène dans les évaluations d'état.

6. Perspectives

Il est important de rappeler que les données présentées n'ont pas vocation dans l'immédiat à être généralisées à d'autres sites ou d'autres contextes. Ces conclusions doivent être considérées avec précaution compte tenu du faible nombre de données. Il s'agit d'un premier jeu de données dont il importe surtout de noter les grandes tendances. Il conviendra de confirmer ou d'acquiescer de nouvelles données pour :

- d'autres substances,
- d'autres sites,
- d'autres méthodes d'échantillonnage,
- d'autres équipes de préleveurs,
- éventuellement d'autres types de plan d'expérience ou de traitement de données.

L'objectif final ne sera pas de multiplier à large échelle l'acquisition de telles données compte tenu des coûts engendrés. Il s'agira surtout de confirmer ou infirmer les tendances observées pour, par exemple, essayer de classer les substances en quelques grandes catégories et d'avoir un ordre d'idée sur la grandeur de la variabilité liée à l'échantillonnage.

Enfin, les perspectives concernant ces incertitudes échantillonnage pourraient être, tout en restant réalistes compte tenu des coûts, de responsabiliser chaque acteur sur l'acquisition régulière de données destinées à évaluer les incertitudes / échantillonnage :

- les donneurs d'ordre, concepteurs des plans d'échantillonnage seraient responsables de l'estimation et de la prise en compte de la variabilité liée au milieu (temps et espace à une large échelle).
- les préleveurs seraient responsables dans le cadre de leur système d'assurance qualité d'estimer les incertitudes liées aux étapes de prélèvement. L'introduction régulière dans les campagnes de prélèvement de contrôles qualité de type « double prélèvement » serait utile pour une première approche.
- les laboratoires notamment dans le cadre de l'accréditation COFRAC seraient responsables des incertitudes analytiques.

On pourrait par exemple envisager que dans le cadre du programme de surveillance, les agences de l'eau planifient par année sur 2 ou 3 sites, des plans d'expérience destinés à étudier soit la variabilité du milieu dans l'espace, soit dans le temps. Par ailleurs elles pourraient demander dans leurs cahiers des charges aux préleveurs, d'apporter dans le cadre des prestations qui seront réalisées, des informations sur les variabilités liées à leurs prélèvements.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- CMA. Drafting group sediment and biota chemical monitoring. Ineris, ISS, JRC IES et IRSA. Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the water framework directive, version 7, juin 2010, 72 p.
- E.C. Directive 2008/105/CE du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 85/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE. /JO L 348 du 24.12.2008, 2008, 84-97.
- EPA 7473. Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation and atomic absorption spectrophotometry. 2007, 17 p.
- EURACHEM/CITAC. Measurement uncertainty arising from sampling. 2007.
- ISO 13320. Analyse granulométrique - Méthodes par diffraction laser - Principes généraux. 2009, 58 p.
- Ghestem J.-P. Incertitudes liées à l'échantillonnage : exemples d'estimation sur eau de surface et eau souterraine, BRGM/RP-57922-FR. BRGM, 2009, 81 p.
- Gluschke M. Collaborative Sampling Trial in the context of quality Assurance in the german marine monitoring programme for the North sea and the Baltic Sea. *Accred Qual Assur*, 2008, p 101-107.
- MEDAD. Circulaire du 7 mai 2007 définissant les « normes de qualité environnementale provisoires (NQEp) » des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau. MEDAD 2007/15, 2007, 13 p.
- MEDAD. Circulaire DCE 2006/16. Document de cadrage pour la constitution et la mise en œuvre du programme de surveillance (contrôle de surveillance, contrôles opérationnels, contrôles d'enquête et contrôles additionnels) pour les eaux douces de surface (cours d'eau, canaux et plans d'eau), 2006, 39 p.
- MEDD. Arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement. 2010, 16 p.
- NF EN ISO 17294-2. Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage de 62 éléments. 2005, 34 p.
- NF EN ISO 22032. Qualité de l'eau - Dosage d'une sélection d'éthers diphenyliques polybromés dans des sédiments et des boues d'épuration - Méthode par extraction et chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse. 2009, 37 p.
- NF EN ISO 23161. Qualité du sol - Dosage d'une sélection de composés organostanniques - Méthode par chromatographie en phase gazeuse. 2011, 37 p.
- NF ISO 10694. Qualité du sol - Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire). 1993, 12 p.
- NF T90-210. Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire. 2009, 43 p.
- Ramsey, M.H. Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998, p 97-104.
- Ramsey, M.H. Sampling and analytical quality control for improved error estimation in the measurement of heavy metals in the environment, using robust analysis of variance. *Applied Geochem.*, 1993, : p 149-153.
- Roban v.1.01 software for the estimation of measurement uncertainty. University of Newcastle upon Tyne, Water Resource Systems Research Laboratory; Imperial College, London; University of Sussex, Centre for Environmental Research. Copyright 2001.

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

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

Annexe 1 : Cahier des charges rédigé en vue de la réalisation de cette étude

Protocole de l'étude de l'impact de l'échantillonnage sédiments sur la variabilité des résultats

Le but de cette étude est de finaliser les prescriptions techniques pour le prélèvement des sédiments, en complément des préconisations du guide européen CMA biote et sédiment (Cf. travaux réalisés en 2010 par le Cemagref sur l'échantillonnage des sédiments [1]).

Dans l'objectif de mieux connaître la variabilité des résultats de la surveillance sur la matrice sédiment et dans la suite des études réalisées par le BRGM en 2009 sur les incertitudes liées à l'échantillonnage sur les eaux de surface et les eaux souterraines [2], il est proposé de réaliser des tests des différentes méthodes échantillonnage de sédiments (sur un site en cours d'eau) et d'évaluer la variabilité des résultats.

1. Généralités

Lieu : rivière Azergues, au niveau de la retenue de Morancé, sur la commune de Chazay d'Azergues.
Coordonnées : 45.8826, 4.731501.

Date : semaine 34, mardi 23 août ou, si intempéries cette semaine là, semaine 37 (mardi 13 septembre).

Remarque : possibilité de prélever sur le site de l'île Barbe sur la Saône si le cours d'eau choisi est asséché. Ce sera cependant en dernier recours car la Saône est plus large, a plus de fond et le courant y est plus important, les prélèvements seront plus compliqués.

Préleveurs : Marina Coquery (Cemagref), Aymeric Dabrin (Cemagref), Jean-Philippe Ghestem (BRGM) et Séverine Schiavone (Cemagref).

2. Protocole de prélèvement

2.1 Paramètres qui varient

Afin de mettre en évidence l'impact de l'échantillonnage des sédiments sur la variabilité des résultats, des prélèvements seront effectués en modifiant certains paramètres :

- points de prélèvement : prélèvements sur plusieurs transects
- épaisseur de prélèvement : échantillonnage du 1^{er} centimètre et du 5^{ème}

2.1.1 Points de prélèvement

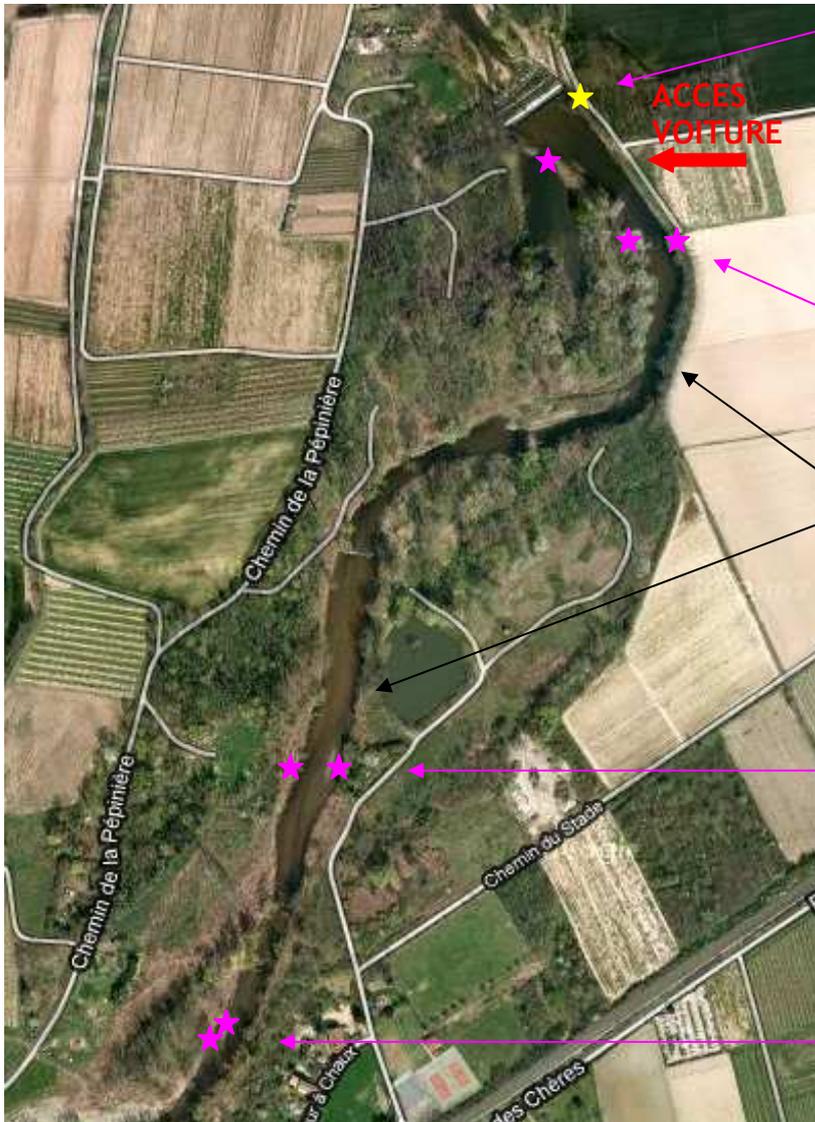
Un site de prélèvement de sédiments est défini par les agences de l'eau par des coordonnées géographiques. Afin d'échantillonner des sédiments fins, le préleveur s'éloigne plus ou moins de ce point défini par les coordonnées, tout en devant rester sur le site de prélèvement.

Quel est l'impact du choix des points de prélèvements sur la variabilité des sédiments ? Comment peut être défini le site de prélèvement (c'est-à-dire comment est-il délimité) ?

Pour avoir un point de comparaison, voici des longueurs de site admises dans le cadre de différents prélèvements pour un cours d'eau d'une largeur de 10 mètres environ :

Macrophytes	Invertébrés	Poissons
400 à 600 mètres [3]	100 à 180 mètres [4]	200 mètres [5]

Pour rester dans ces mêmes ordres de grandeur dans notre étude, nous souhaitons nous limiter à un site de 200 mètres maximum. Il nous a cependant été impossible de trouver un site de 200 m de long présentant assez de bancs de sédiments. Le site choisi est d'une longueur de 750 m environ. Il ne présente cependant aucune perturbations (habitations, influents,...)
Des prélèvements seront faits sur 4 transects différents pour tester la variabilité longitudinale. Ces transects sont définis en ci-dessous :



Transect 1 : sédiments en rive gauche. En rive droite, le sédiment n'a pu être testé il a seulement été identifié de visu (pas d'encre pour stabiliser le bateau et le point se situe près de la chute).

Transect 2 : sédiments présents en rive droite et rive gauche (attention sédiments très localisés en rive droite)

Zone caillouteuse

Transect 3 : sédiments présents en quantités importantes. Point en dessous de la ligne à haute tension

Transect 4 : sédiments en rive gauche et au milieu de la rivière

Chaque échantillon représentatif d'un transect sera constitué à minima de 3 points : un point rive gauche, un point au milieu du chenal (si présence de sédiments fins) et un point rive droite. 1 échantillon est constitué à minima de 3 prélèvements séparés (effectués sur un transect : idéalement gauche, milieu et droite).

Nomenclature : Transect 1 : Aval 1 - chutes
Transect 2 : Aval 2 - coude
Transect 3 : Amont 2 - ligne HT
Transect 4 : Amont 1 - gauche

Pour ne pas perturber le cours d'eau, les échantillons seront prélevés d'aval en amont.

2.1.2 Épaisseur prélevée

Pour chaque transect, 2 échantillons sont prélevés, un à une épaisseur de 1 cm un autre à une épaisseur de 5 cm afin de mettre en évidence les différences éventuelles. Ces 2 échantillons seront constitués à minima à partir de 3 prélèvements.

Dans la benne Eckman, un sous-échantillonnage par le haut sera effectué, afin de ne pas perturber le prélèvement, à 1 centimètre ou 5 de profondeur.

Tous les échantillons sont prélevés en duplicat pour des raisons statistiques. Au total il y a donc 16 échantillons qui seront prélevés (4 transects, 2 profondeurs, échantillons prélevés en double).

2.2 Paramètres fixes

2.2.1 Prélèvement à la benne

La benne a été choisie car cet outil est utilisé par les prestataires.

Au Cemagref nous disposons d'une benne Eckman (qui après prélèvement s'ouvre également par le haut pour permettre le sous-échantillonnage).

Pour chaque prélèvement à la benne, un sous-échantillonnage adéquat doit être réalisé selon l'épaisseur à prélever, en évitant les bords.

Le sous-échantillonnage se fait avec une spatule ou une cuillère en inox pour les sédiments dédiés à l'analyse des organiques (utilisés également pour l'analyse du COT et de la granulométrie). L'homogénéisation se fera dans une bassine en inox également.

Le sous-échantillonnage se fait avec une spatule ou une cuillère en plastique pour les sédiments dédiés à l'analyse des métaux. L'homogénéisation se fera dans une bassine en plastique également.

2.2.2 Prélèvement à l'écope

Si le jour du prélèvement la hauteur d'eau est très faible, il faudra prévoir une écope (outil utilisé par les prestataires pour les faibles profondeurs).

Nous disposons d'une écope en plastique et d'une en métal au Cemagref. Il faudra prévoir également un sceau (un en inox et un en plastique) pour la décantation et l'élimination de l'eau surnageante.

Remarque : le nombre d'échantillons étant nombreux, il est décidé de tamiser sur site afin de faciliter ensuite le pré-traitement des échantillons.

Un échantillon devra être sous-échantillonné après homogénéisation et avant le tamisage pour la mesure de la granulométrie.

Le tamisage se fait à <2 mm avec un tamis en acier inoxydable (sédiment dédié à l'analyse des contaminants organiques) ou en nylon (sédiment dédié à l'analyse des métaux) disponibles au Cemagref (laboratoire EMHA).

2.3 Flacons

Pour la granulométrie : piluliers de 25 mL environ (Cemagref).

Pour les organiques et le COT : en verre ambré de 250 mL col large (BRGM)..

En plastique de 250 mL col large pour les métaux (Cemagref)..

Les flacons devront être étiquetés au préalable et remplis à ras-bord (sauf dans le cas du pilulier de 25 mL destiné à la granulométrie).

3. Pré-traitement des échantillons

3.1 Flacons en verre : granulométrie

Sous échantillonnage sur le terrain **après homogénéisation** dans un flacon en verre (volume : 25 mL environ) pour la granulométrie. Pas de pré-traitement.

La granulométrie sera faite pour chaque échantillon destiné à l'analyse des organiques et pour chaque échantillon destiné à l'analyse des métaux.

Au total : 32 mesures seront effectuées.

3.2 Flacons en verre : COT, contaminants organiques

Laboratoire en charge du pré-traitement : BRGM.

Analyse du COT, des HAP, des PCB, des OTC et des PBDE :

- Séchage à 40°C.
- Homogénéisation/Broyage 250 µm.

Le BRGM sous-échantillonnera ensuite le sédiment sec pour envoi à l'INERIS et au Cemagref pour analyses.

3.3 Flacon en plastique : métaux

Laboratoire en charge du pré-traitement : Cemagref.

- Lyophilisation.
- Homogénéisation/Broyage : avec broyeur automatisé en agate.

Remarque : l'INERIS et le Cemagref devront envoyer des flacons récepteurs au laboratoire en charge du pré-traitement pour envoi du sédiment sec.

Remarque : le pré-traitement devra être effectué rapidement afin de permettre aux laboratoires en charge des analyses de rendre des résultats pour octobre-novembre.

4 Analyse des échantillons

Les échantillons doivent être traités en double = 32 échantillons à traiter à partir de cette étape.

Granulométrie :

- Cemagref.
- Quantité : 1 g environ.
- Sur échantillon non tamisé.
- Granulométrie laser

HAP :

- BRGM.
- Quantité: à définir.
- Sur échantillon séché.
- Analyse de 11 HAP

PCB :

- Cemagref.
- Quantité : 2 g sec.
- Sur échantillon séché.
- Analyse des 7 PCB indicateurs.

Métaux :

- Cemagref.
- Qté : min 1 g sec.
- Sur échantillon lyophilisé au Cemagref.
- Analyse de Cr, Ni, Cu, Zn, As, Pb, Cd, Hg et Co.

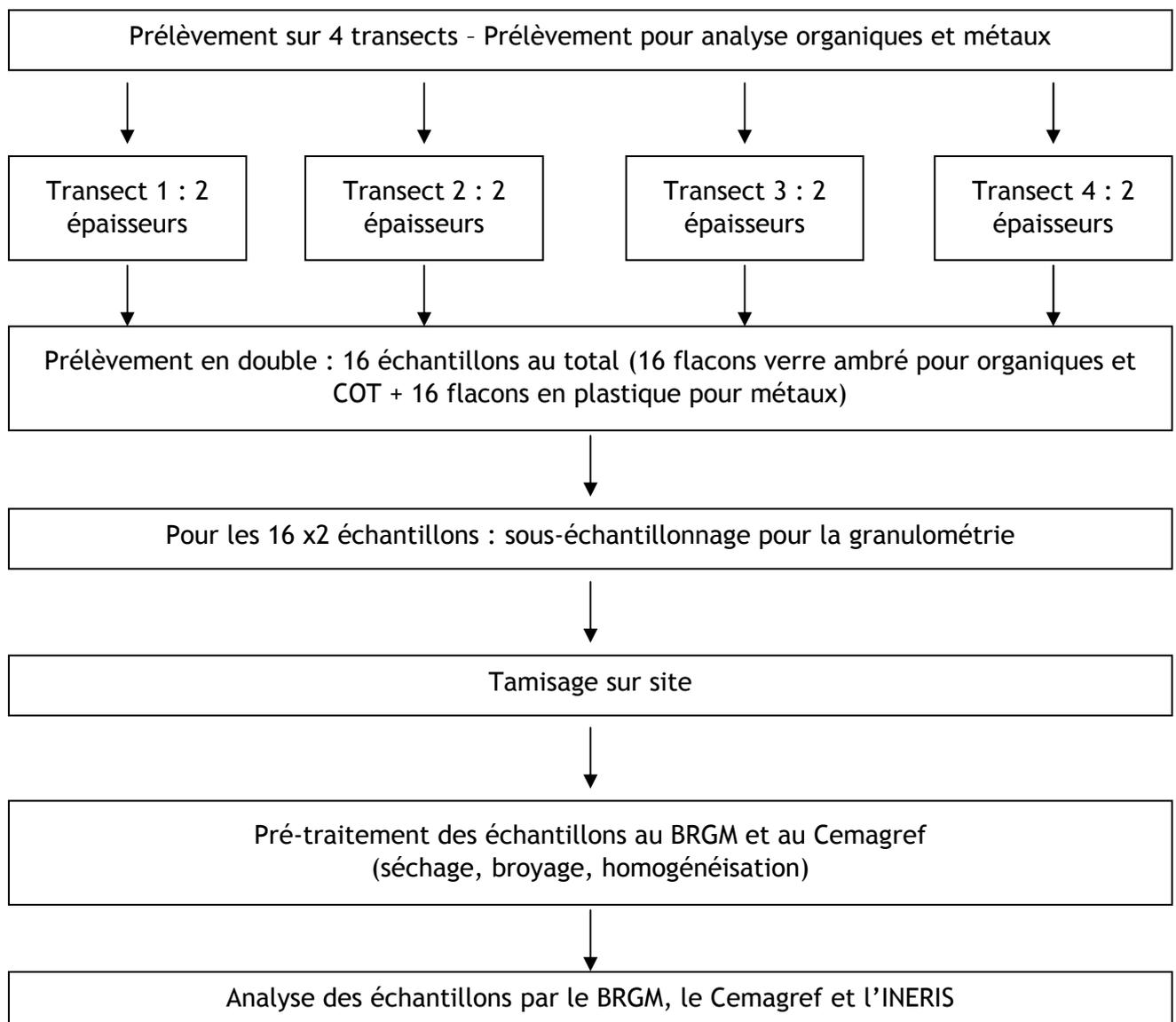
PBDE :

- INERIS
- Qté : 2 g (min 200 mg)
- Sur échantillon séché au BRGM
- Analyse des BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 et 209

OTC :

- INERIS
- Qté : 2 g (min 200 mg)
- Sur échantillon séché au BRGM
- Analyse du monobutylétain (MBT), dibutylétain (DBT), tributylétain (TBT), tétrabutylétain (TTBT), monoocylétain (MOT), dioctylétain (DOT), triphénylétain (TPhT) et tricyclohexylétain (TcyT).

5 Récapitulatif de la manip



Références

- [1] Schiavone S., Coquery M. (2011). Guide d'échantillonnage et de pré-traitement des sédiments en milieu continental pour les analyses physico-chimiques de la DCE. Cemagref, 24 p.
- [2] Ghestem J.P. (2009). Incertitudes liées à l'échantillonnage : exemples d'estimation sur eau de surface et eau souterraine, BRGM/RP-57922-FR, 81 p.
- [3] Christian Chauvin, communication personnelle.
- [4] Usseglio-Polatera P., Wasson J.G., Archaimbault V. (2007). Protocole de prélèvement et de traitement des échantillons des invertébrés sur le réseau de contrôle de surveillance. MEDD, 33 p.
- [5] AFNOR (2008). XP T90-383. Qualité de l'eau - Échantillonnage des poissons à l'électricité dans le cadre des réseaux de suivi des peuplements de poissons en lien avec la qualité des cours d'eau. 32 p.

Annexe 1 : Ordre de grandeur des largeurs plain bord et longueurs de station selon les classes de taille de la typologie nationale.

Tiré de Usseglio-Polatera P., Wasson J.G., Archaimbault V. (2007) Protocole de prélèvement et de traitement des échantillons des invertébrés sur le réseau de contrôle de surveillance. MEDD, p 21.

Classe de taille	Très petit	Petit	Moyen	Grand	Très grand
Largeur (Lpb, m)	<8	8-15	15-25	25-40	40 et +
Nombre de séquences	3	2	2	2 (minimum : 1)	1
Longueur (m)	30 à 140	100 à 180	180 à 300	300 à 480 (minimum 150 à 240)	< 250 m

Annexe 2 : Concentrations mesurées et analyse robuste de la variance pour chaque substance analysée

Métaux

CHROME (mg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	28,1	28,8	52,5	51,5
Transect 2	43,0	39,7	43,7	42,0
Transect 3	49,5	46,9	44,8	44,4
Transect 4	37,5	36,2	32,3	33,6

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	28,5	1,7	52,0	1,4
Transect 2	41,4	5,6	42,9	2,8
Transect 3	48,2	3,8	44,6	0,6
Transect 4	36,9	2,5	33,0	2,8

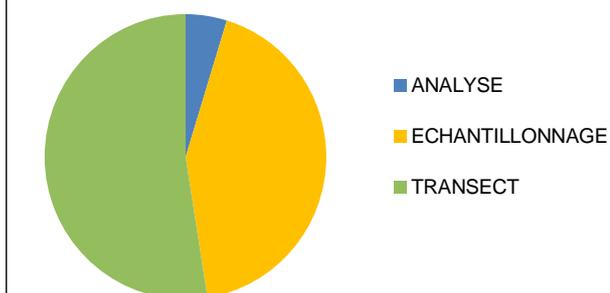
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	40,2	41,4
Transect 2	42,1	2,5
Transect 3	46,4	5,5
Transect 4	34,9	7,9
Moyenne	40,9	11,7

Moyenne population	40,9	18,6
--------------------	------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	1,4	3,3	4,7
Echantillonnage	4,1	10,0	42,9
Transect	4,5	11,0	52,4
Global	6,2	15,2	

Part de la variance totale



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	50,1	46,9	49,8	49,3
Transect 2	42,0	40,3	47,8	46,1
Transect 3	48,0	46,7	49,5	49,9
Transect 4	36,9	36,8	35,2	36,3

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	48,5	4,7	49,6	0,7
Transect 2	41,2	2,9	47,0	2,6
Transect 3	47,4	1,9	49,7	0,6
Transect 4	36,9	0,2	35,8	2,2

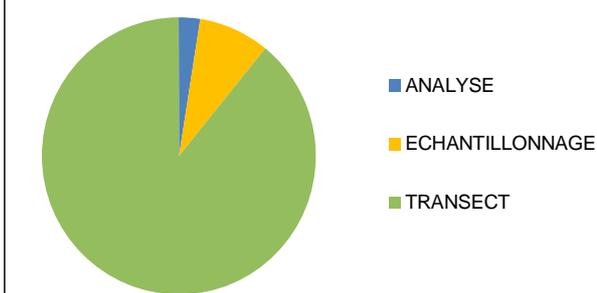
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	49,0	1,5
Transect 2	44,1	9,3
Transect 3	48,5	3,4
Transect 4	36,3	2,1
Moyenne	44,5	13,2

Moyenne population	44,5	12,6
--------------------	------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	1,1	2,4	2,4
Echantillonnage	2,0	4,5	8,4
Transect	6,5	14,6	89,2
Global	6,9	15,5	

Part de la variance totale



COBALT (mg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	6,93	7,12	11,26	11,26
Transect 2	10,07	9,22	10,36	10,05
Transect 3	10,87	10,78	10,16	10,18
Transect 4	8,88	8,99	7,91	8,58

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	7,03	1,9	11,26	0,0
Transect 2	9,65	6,2	10,21	2,1
Transect 3	10,83	0,6	10,17	0,1
Transect 4	8,94	0,9	8,25	5,7

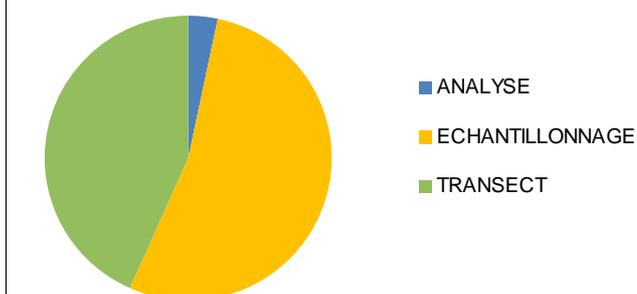
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	9,14	32,8
Transect 2	9,93	4,0
Transect 3	10,50	4,4
Transect 4	8,59	5,7
Moyenne	9,54	8,8

Moyenne population	9,54	14,4
--------------------	------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,21	2,2	3,4
Echantillonnage	0,83	8,7	53,2
Transect	0,75	7,8	43,4
Global	1,13	11,9	

Part de la variance totale



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	11,03	10,78	10,99	11,13
Transect 2	9,63	9,75	10,87	10,44
Transect 3	10,83	10,76	11,16	11,18
Transect 4	8,95	9,49	9,05	9,34

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	10,91	1,6	11,06	0,9
Transect 2	9,69	0,9	10,66	2,9
Transect 3	10,80	0,5	11,17	0,1
Transect 4	9,22	4,1	9,20	2,2

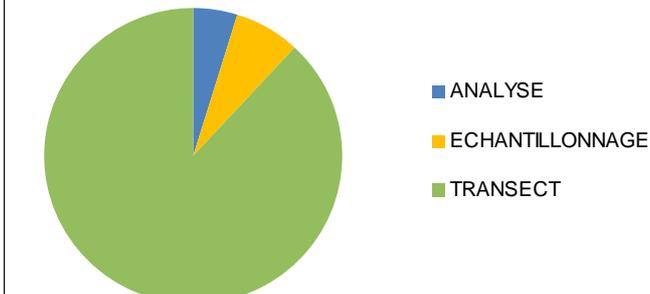
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	10,98	1,0
Transect 2	10,17	6,7
Transect 3	10,98	2,4
Transect 4	9,21	0,2
Moyenne	10,34	8,2

Moyenne population	10,34	7,9
--------------------	-------	-----

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,22	2,1	4,7
Echantillonnage	0,27	2,6	7,3
Transect	0,93	9,0	87,3
Global	0,99	9,6	

Part de la variance totale



NICKEL (mg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	14,3	14,4	27,0	26,6
Transect 2	22,5	20,9	23,8	23,0
Transect 3	25,5	24,0	23,3	23,4
Transect 4	18,8	18,7	16,0	17,3

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	14,4	0,5	26,8	1,1
Transect 2	21,7	5,2	23,4	2,4
Transect 3	24,8	4,3	23,4	0,3
Transect 4	18,8	0,4	16,7	5,5

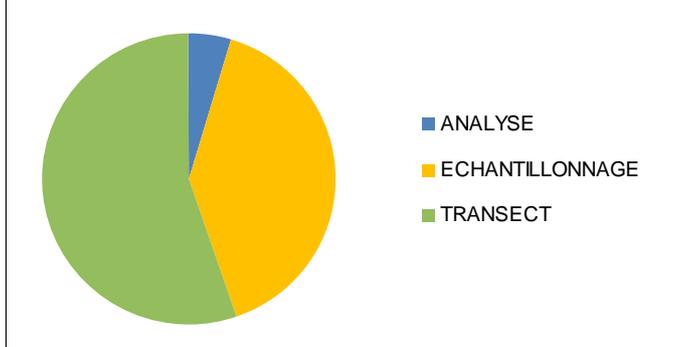
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	20,6	42,8
Transect 2	22,6	5,3
Transect 3	24,1	4,1
Transect 4	17,7	8,4
Moyenne	21,2	12,9

Moyenne population	21,2	19,6
--------------------	------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,8	3,6	4,7
Echantillonnage	2,3	10,6	40,1
Transect	2,6	12,5	55,3
Global	3,6	16,8	

Part de la variance totale



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	26,2	25,0	26,6	25,9
Transect 2	21,7	21,5	25,0	24,2
Transect 3	25,3	24,5	26,2	25,7
Transect 4	18,2	18,9	18,5	19,0

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	25,6	3,3	26,3	1,9
Transect 2	21,6	0,7	24,6	2,3
Transect 3	24,9	2,3	26,0	1,4
Transect 4	18,6	2,7	18,8	1,9

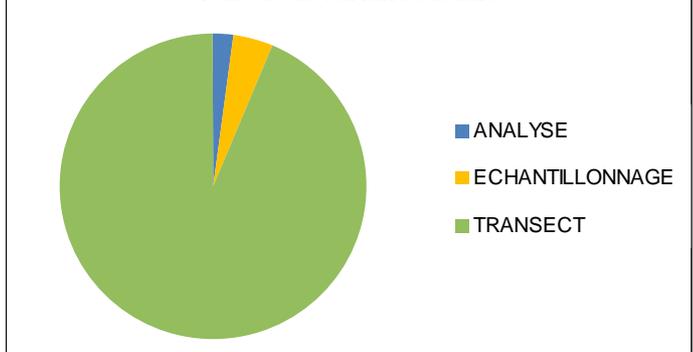
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	25,9	1,8
Transect 2	23,1	9,2
Transect 3	25,4	2,9
Transect 4	18,7	0,8
Moyenne	23,3	14,3

Moyenne population	23,3	13,4
--------------------	------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,5	2,4	2,1
Echantillonnage	0,8	3,4	4,3
Transect	3,7	15,8	93,6
Global	3,8	16,3	

Part de la variance totale



CUIVRE (mg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	59,0	60,1	135,0	133,0
Transect 2	117,0	94,5	116,0	113,0
Transect 3	114,0	109,0	108,0	106,0
Transect 4	82,3	83,0	69,7	72,8

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	59,6	1,3	134,0	1,1
Transect 2	105,8	15,0	114,5	1,9
Transect 3	111,5	3,2	107,0	1,3
Transect 4	82,7	0,6	71,3	3,1

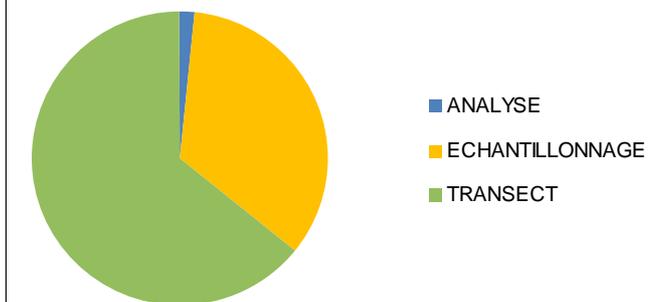
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	96,8	54,4
Transect 2	110,1	5,6
Transect 3	109,3	2,9
Transect 4	77,0	10,5
Moyenne	98,3	15,7

Moyenne population	98,3	24,8
--------------------	------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	2,6	2,6	1,8
Echantillonnage	11,3	11,5	34,0
Transect	15,5	15,8	64,2
Global	19,4	19,7	

Part de la variance totale



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	130,0	124,0	131,0	130,0
Transect 2	96,4	93,1	114,0	107,0
Transect 3	114,0	110,0	118,0	116,0
Transect 4	78,7	80,0	81,1	80,8

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	127,0	3,3	130,5	0,5
Transect 2	94,8	2,5	110,5	4,5
Transect 3	112,0	2,5	117,0	1,2
Transect 4	79,4	1,2	81,0	0,3

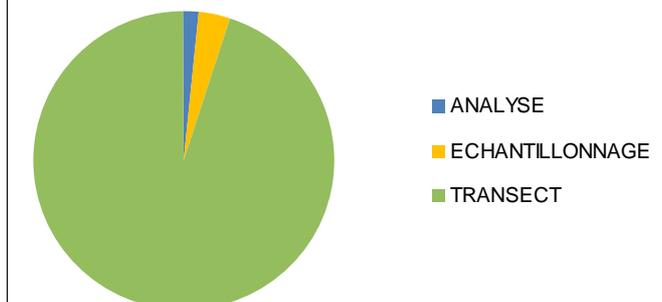
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	128,8	1,9
Transect 2	102,6	10,9
Transect 3	114,5	3,1
Transect 4	80,2	1,4
Moyenne	106,5	19,3

Moyenne population	106,5	17,8
--------------------	-------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	3,0	2,8	1,6
Echantillonnage	4,3	4,1	3,3
Transect	23,1	21,6	95,1
Global	23,6	22,2	

Part de la variance totale



ZINC (mg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	363	369	712	708
Transect 2	587	530	621	608
Transect 3	571	554	551	549
Transect 4	468	476	399	426

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	366	1,2	710	0,4
Transect 2	559	7,2	615	1,5
Transect 3	563	2,1	550	0,3
Transect 4	472	1,2	413	4,6

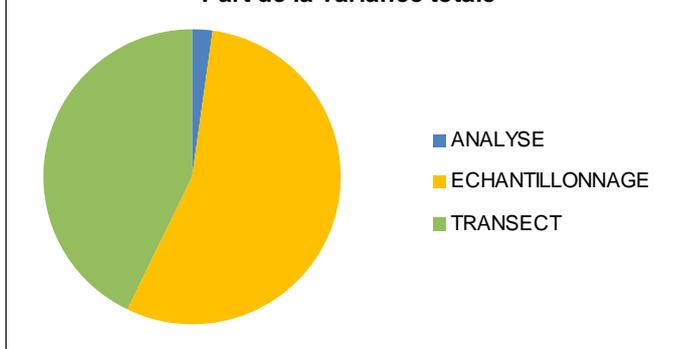
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	538	45,2
Transect 2	587	6,8
Transect 3	556	1,6
Transect 4	442	9,5
Moyenne	531	11,7

Moyenne population	531	20,3
--------------------	-----	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	13	2,4	2,3
Echantillonnage	62	11,7	55,0
Transect	55	10,3	42,7
Global	84	15,8	

Part de la variance totale



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	658	637	655	652
Transect 2	500	491	583	559
Transect 3	573	560	593	582
Transect 4	465	479	466	476

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	648	2,3	654	0,3
Transect 2	496	1,3	571	3,0
Transect 3	567	1,6	588	1,3
Transect 4	472	2,1	471	1,5

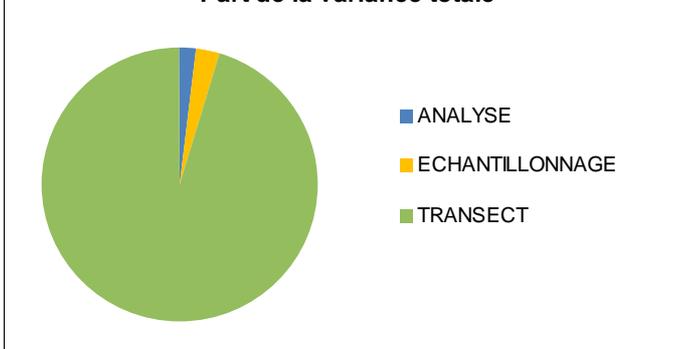
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	651	0,7
Transect 2	533	10,0
Transect 3	577	2,6
Transect 4	472	0,1
Moyenne	558	13,5

Moyenne population	558	12,7
--------------------	-----	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	12	2,1	1,8
Echantillonnage	14	2,6	2,8
Transect	85	15,1	95,4
Global	87	15,5	

Part de la variance totale



ARSENIC (mg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	19,3	19,8	28,6	29,0
Transect 2	25,8	23,2	26,1	25,7
Transect 3	28,6	27,9	25,4	25,3
Transect 4	21,2	22,2	19,4	21,1

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	19,6	1,8	28,8	1,0
Transect 2	24,5	7,5	25,9	1,1
Transect 3	28,3	1,8	25,4	0,3
Transect 4	21,7	3,3	20,3	5,9

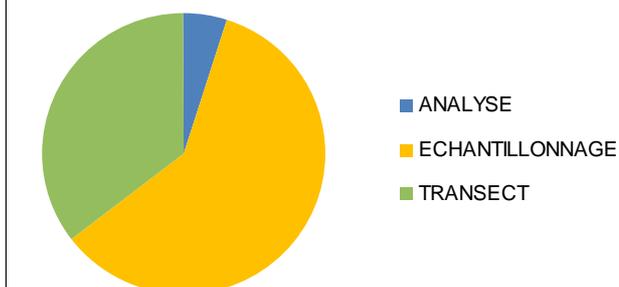
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	24,2	27,1
Transect 2	25,2	3,9
Transect 3	26,8	7,7
Transect 4	21,0	4,9
Moyenne	24,3	10,1

Moyenne population	24,3	14,1
--------------------	------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,8	3,2	5,1
Echantillonnage	2,6	10,8	59,3
Transect	2,0	8,4	35,6
Global	3,4	14,1	

Part de la variance totale



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	27,0	30,7	26,9	27,2
Transect 2	23,9	23,8	25,3	24,7
Transect 3	27,1	26,9	27,3	28,4
Transect 4	21,8	22,3	21,8	22,6

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	28,9	9,1	27,1	0,8
Transect 2	23,9	0,3	25,0	1,7
Transect 3	27,0	0,5	27,9	2,8
Transect 4	22,1	1,6	22,2	2,5

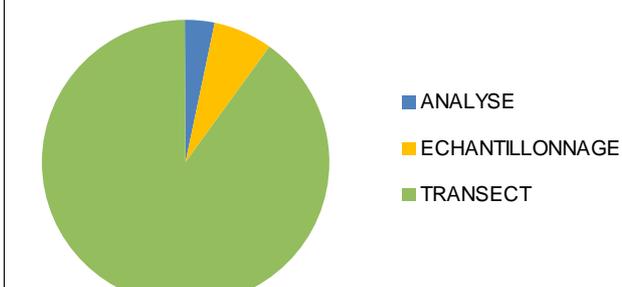
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	28,0	4,6
Transect 2	24,4	3,3
Transect 3	27,4	2,2
Transect 4	22,1	0,5
Moyenne	25,5	10,7

Moyenne population	25,5	10,3
--------------------	------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,6	2,2	3,2
Echantillonnage	0,8	3,3	6,8
Transect	3,0	11,8	90,0
Global	3,2	12,5	

Part de la variance totale



CADMIUM (mg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	1,43	1,47	3,98	3,93
Transect 2	2,92	2,71	3,31	3,28
Transect 3	2,78	2,83	2,76	2,70
Transect 4	1,83	1,84	1,35	1,38

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	1,45	2,0	3,96	0,9
Transect 2	2,82	5,3	3,30	0,6
Transect 3	2,81	1,3	2,73	1,6
Transect 4	1,84	0,4	1,37	1,6

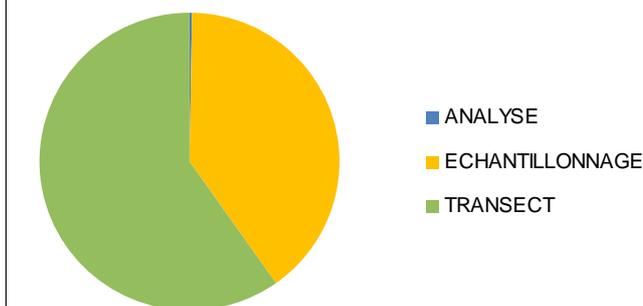
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	2,70	65,5
Transect 2	3,06	11,1
Transect 3	2,77	1,9
Transect 4	1,60	20,8
Moyenne	2,53	25,3

Moyenne population	2,53	34,8
--------------------	------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,04	1,5	0,2
Echantillonnage	0,51	20,3	40,1
Transect	0,63	24,8	59,7
Global	0,81	32,1	

Part de la variance totale



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	3,52	3,26	3,58	3,56
Transect 2	2,31	2,30	2,87	2,85
Transect 3	2,83	2,75	2,97	3,04
Transect 4	1,67	1,69	1,72	1,69

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	3,39	5,4	3,57	0,4
Transect 2	2,31	0,3	2,86	0,5
Transect 3	2,79	2,0	3,01	1,6
Transect 4	1,68	0,8	1,71	1,2

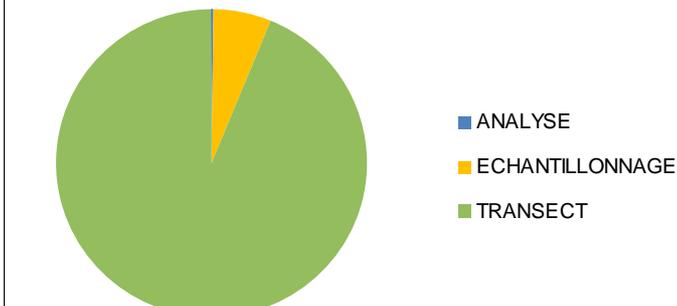
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	3,48	3,7
Transect 2	2,58	15,2
Transect 3	2,90	5,2
Transect 4	1,69	1,0
Moyenne	2,66	28,0

Moyenne population	2,66	25,9
--------------------	------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,04	1,5	0,2
Echantillonnage	0,21	8,0	6,1
Transect	0,83	31,2	93,7
Global	0,86	32,3	

Part de la variance totale



PLOMB (mg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	41,4	43,2	83,6	81,8
Transect 2	68,6	62,2	71,9	70,3
Transect 3	81,1	80,5	72,0	70,5
Transect 4	59,5	59,6	52,1	56,4

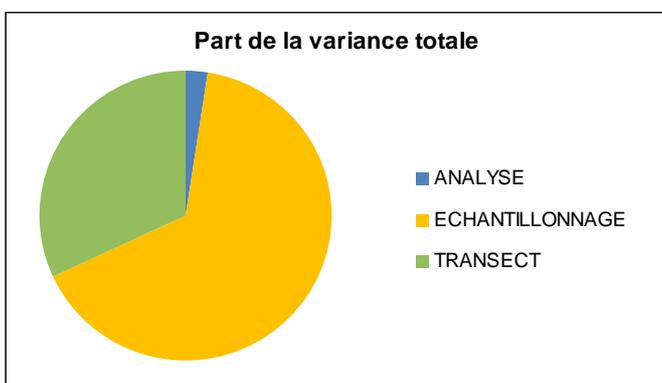
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	42,3	3,0	82,7	1,5
Transect 2	65,4	6,9	71,1	1,6
Transect 3	80,8	0,5	71,3	1,5
Transect 4	59,6	0,1	54,3	5,6

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	62,5	45,7
Transect 2	68,3	5,9
Transect 3	76,0	8,9
Transect 4	56,9	6,6
Moyenne	65,9	12,4

Moyenne population	65,9	20,1
--------------------	------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	1,8	2,8	2,6
Echantillonnage	9,3	14,1	65,5
Transect	6,5	9,8	31,9
Global	11,5	17,4	



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	81,3	78,3	80,9	82,0
Transect 2	66,9	67,3	84,9	75,9
Transect 3	77,5	79,0	81,6	80,5
Transect 4	61,1	63,4	60,2	60,2

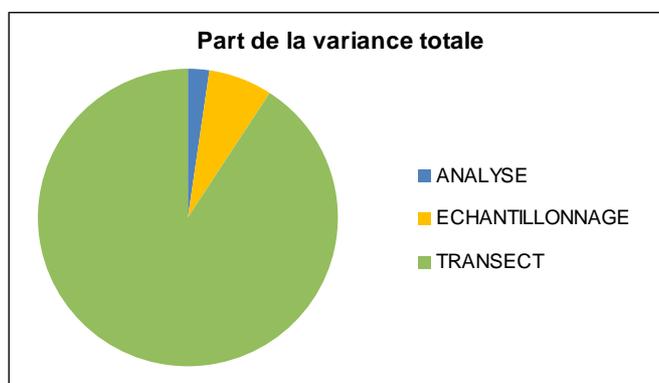
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	79,8	2,7	81,5	1,0
Transect 2	67,1	0,4	80,4	7,9
Transect 3	78,3	1,4	81,1	1,0
Transect 4	62,3	2,6	60,2	0,0

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	80,6	1,4
Transect 2	73,8	12,8
Transect 3	79,7	2,5
Transect 4	61,2	2,4
Moyenne	73,8	12,1

Moyenne population	73,8	12,1
--------------------	------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	1,6	2,1	2,2
Echantillonnage	2,7	3,7	6,8
Transect	9,9	13,4	91,0
Global	10,4	14,1	



MERCURE (mg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	0,062	0,051	0,151	0,131
Transect 2	0,105	0,125	0,140	0,104
Transect 3	0,166	0,151	0,129	0,140
Transect 4	0,089	0,076	0,071	0,094

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	0,057	13,8	0,141	10,0
Transect 2	0,115	12,3	0,122	20,9
Transect 3	0,159	6,7	0,135	5,8
Transect 4	0,083	11,1	0,083	19,7

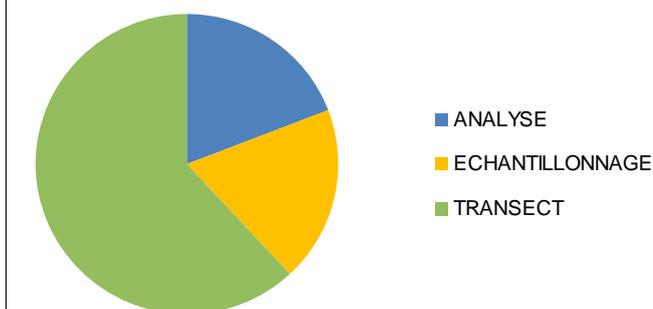
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	0,099	60,5
Transect 2	0,119	4,2
Transect 3	0,147	11,6
Transect 4	0,083	0,0
Moyenne	0,112	24,7

Moyenne population	0,112	31,5
--------------------	-------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,016	14,1	19,3
Echantillonnage	0,015	13,8	18,6
Transect	0,028	25,3	62,1
Global	0,036	32,1	

Part de la variance totale



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	0,150	0,151	0,175	0,154
Transect 2	0,131	0,108	0,140	0,139
Transect 3	0,152	0,124	0,179	0,140
Transect 4	0,073	0,078	0,076	0,103

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	0,151	0,5	0,165	9,0
Transect 2	0,120	13,6	0,140	0,5
Transect 3	0,138	14,3	0,160	17,3
Transect 4	0,076	4,7	0,090	21,3

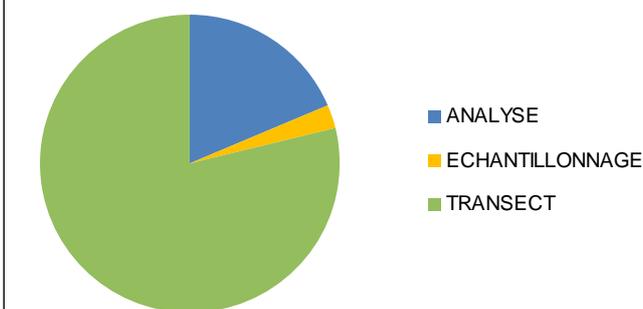
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	0,158	6,3
Transect 2	0,130	10,9
Transect 3	0,149	10,2
Transect 4	0,083	12,0
Moyenne	0,130	25,8

Moyenne population	0,130	25,8
--------------------	-------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,018	13,7	18,6
Echantillonnage	0,007	5,1	2,6
Transect	0,037	28,2	78,9
Global	0,041	31,8	

Part de la variance totale



HAP

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

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	128,63	115,92	204,54	163,28
Transect 2	141,43	142,36	95,22	94,52
Transect 3	160,14	186,68	208,14	242,88
Transect 4	299,69	308,27	321,22	405,47

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	122,28	7,3	183,91	15,9
Transect 2	141,90	0,5	94,87	0,5
Transect 3	173,41	10,8	225,51	10,9
Transect 4	303,98	2,0	363,34	16,4

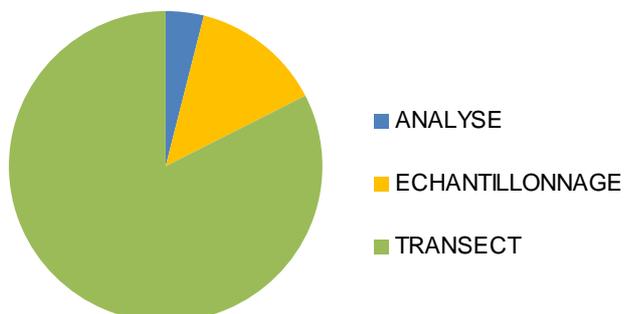
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	153,09	28,5
Transect 2	118,38	28,1
Transect 3	199,46	18,5
Transect 4	333,66	12,6
Moyenne	201,15	46,9

Moyenne population	201,15	45,3
--------------------	--------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	22,00	10,9	3,8
Echantillonnage	41,53	20,6	13,6
Transect	102,27	50,8	82,6
Global	112,5	56,0	

Part de la variance totale



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	185,62	200,46	163,44	164,90
Transect 2	107,14	117,25	118,53	124,86
Transect 3	333,99	389,17	227,27	126,72
Transect 4	209,06	284,43	371,81	386,77

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	193,04	5,4	164,17	0,6
Transect 2	112,20	6,4	121,69	3,7
Transect 3	361,58	10,8	176,99	40,2
Transect 4	246,74	21,6	379,29	2,8

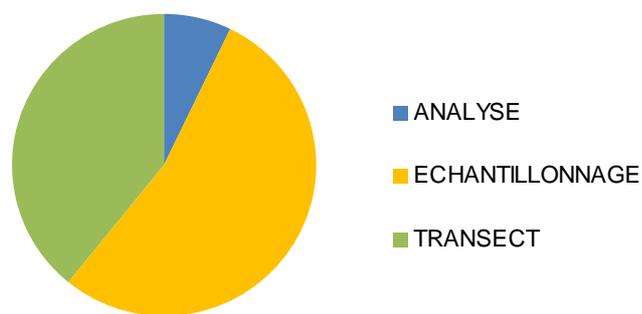
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	178,60	11,4
Transect 2	116,95	5,7
Transect 3	269,29	48,5
Transect 4	313,02	29,9
Moyenne	219,46	40,3

Moyenne population	219,46	46,5
--------------------	--------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	32,4	14,8	7,1
Echantillonnage	89,0	40,5	53,6
Transect	76,2	34,7	39,3
Global	121,5	55,4	

Part de la variance totale



FLUORANTHENE (µg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	248,80	249,73	452,95	429,74
Transect 2	363,42	370,32	274,62	219,20
Transect 3	483,23	525,03	515,71	498,07
Transect 4	648,07	731,95	808,90	824,06

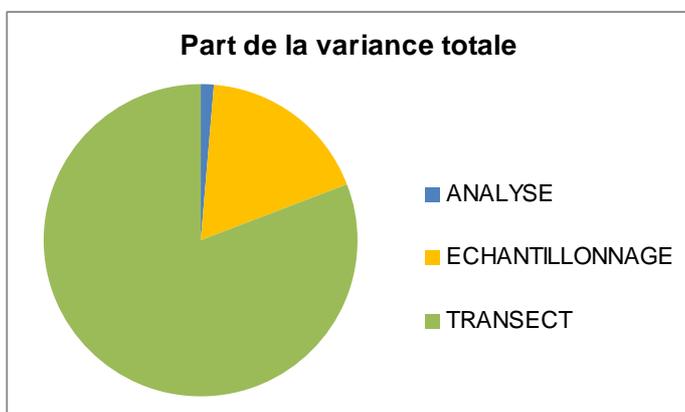
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	249,27	0,3	441,35	3,7
Transect 2	366,87	1,3	246,91	15,9
Transect 3	504,13	5,9	506,89	2,5
Transect 4	690,01	8,6	816,48	1,3

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	345,31	39,3
Transect 2	306,89	27,6
Transect 3	505,51	0,4
Transect 4	753,24	11,9
Moyenne	477,74	42,5

Moyenne population	477,74	40,7
--------------------	--------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	27,34	5,7	1,3
Echantillonnage	102,13	21,4	17,8
Transect	217,80	45,6	80,9
Global	242,10	50,7	



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	598,06	645,60	458,43	483,67
Transect 2	270,41	260,88	308,29	329,33
Transect 3	647,60	1047,14	550,93	267,99
Transect 4	608,66	624,07	923,38	885,68

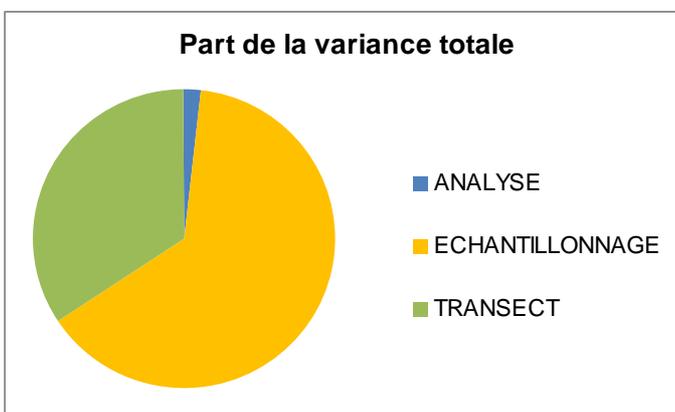
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	621,83	5,4	471,05	3,8
Transect 2	265,65	2,5	318,81	4,7
Transect 3	847,37	33,3	409,46	48,9
Transect 4	616,37	1,8	904,53	2,9

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	546,44	19,5
Transect 2	292,23	12,9
Transect 3	628,42	49,3
Transect 4	760,45	26,8
Moyenne	556,88	35,4

Moyenne population	556,88	43,7
--------------------	--------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	38,43	6,9	2,0
Echantillonnage	217,93	39,1	63,5
Transect	160,74	28,9	34,5
Global	273,51	49,1	



PYRENE (µg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	213,17	178,71	379,31	374,12
Transect 2	129,05	335,47	<100	213,76
Transect 3	381,12	282,56	426,03	297,05
Transect 4	543,77	567,90	659,81	722,44

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	195,94	12,4	376,72	1,0
Transect 2	232,26	62,8	131,88	87,8
Transect 3	331,84	21,0	361,54	25,2
Transect 4	555,83	3,1	691,12	6,4

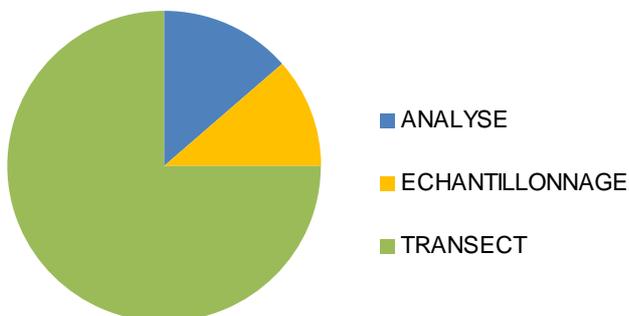
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	286,33	44,6
Transect 2	182,07	39,0
Transect 3	346,69	6,1
Transect 4	623,48	15,3
Moyenne	359,64	52,4

Moyenne population	359,64	49,1
--------------------	--------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	86,03	23,9	13,6
Echantillonnage	79,03	22,0	11,5
Transect	201,76	56,1	74,9
Global	233,14	64,8	

Part de la variance totale



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	448,63	246,90	374,36	373,26
Transect 2	83,20	104,94	226,61	294,08
Transect 3	328,16	622,42	175,34	177,87
Transect 4	495,77	378,03	761,58	790,25

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	347,77	41,0	373,81	0,2
Transect 2	94,07	16,3	260,34	18,3
Transect 3	475,29	43,8	176,60	1,0
Transect 4	436,90	19,1	775,91	2,6

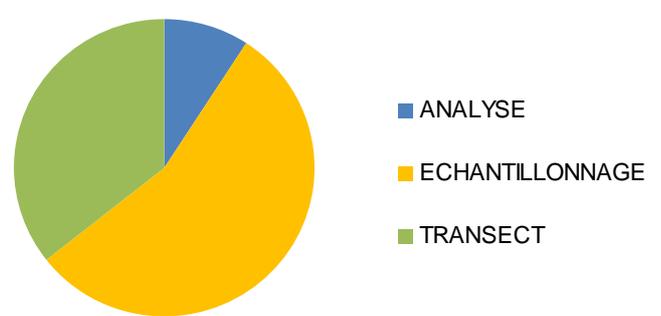
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	360,79	5,1
Transect 2	177,21	66,3
Transect 3	325,95	64,8
Transect 4	606,41	39,5
Moyenne	367,59	48,4

Moyenne population	367,59	58,2
--------------------	--------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	75,53	20,5	9,2
Echantillonnage	185,67	50,5	55,4
Transect	148,45	40,4	35,4
Global	249,44	67,9	

Part de la variance totale



BENZO(a)ANTHRACENE ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	121,51	112,21	237,14	223,22
Transect 2	170,35	173,83	97,40	97,68
Transect 3	232,94	263,12	268,79	251,29
Transect 4	350,65	339,90	378,54	414,76

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	116,86	5,6	230,18	4,3
Transect 2	172,09	1,4	97,54	0,2
Transect 3	248,03	8,6	260,04	4,8
Transect 4	345,27	2,2	396,65	6,5

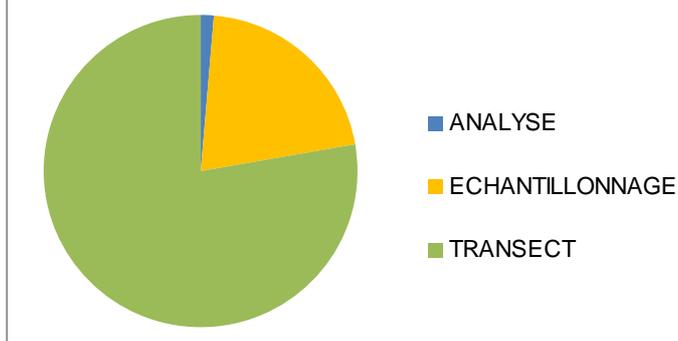
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	173,52	46,2
Transect 2	134,82	39,1
Transect 3	254,03	3,3
Transect 4	370,96	9,8
Moyenne	233,33	44,7

Moyenne population	233,33	43,3
--------------------	--------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	14,29	6,1	1,3
Echantillonnage	57,44	24,6	20,9
Transect	110,82	47,5	77,8
Global	125,63	53,8	

Part de la variance totale



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	265,01	296,13	204,98	234,02
Transect 2	115,93	125,69	146,80	164,61
Transect 3	271,46	347,05	274,60	114,47
Transect 4	306,53	322,74	412,06	427,05

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	280,57	7,8	219,50	9,4
Transect 2	120,81	5,7	155,70	8,1
Transect 3	309,26	17,3	194,53	58,2
Transect 4	314,64	3,6	419,56	2,5

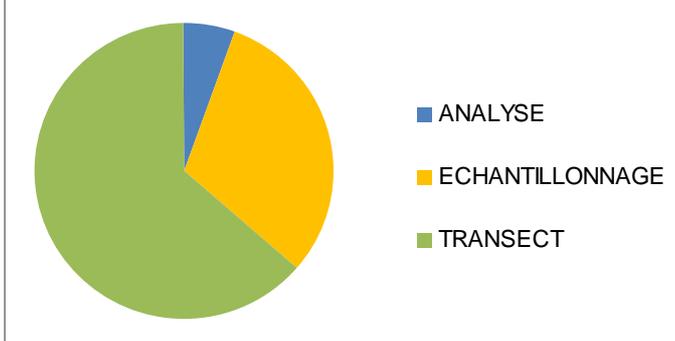
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	250,04	17,3
Transect 2	138,26	17,8
Transect 3	251,89	32,2
Transect 4	367,10	20,2
Moyenne	251,82	37,1

Moyenne population	251,82	39,8
--------------------	--------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	28,01	11,1	5,6
Echantillonnage	65,44	26,0	30,7
Transect	94,21	37,4	63,7
Global	118,08	46,9	

Part de la variance totale



CHRYSENE (µg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	136,84	96,03	308,55	242,85
Transect 2	149,46	150,43	80,02	85,71
Transect 3	221,82	244,82	237,53	252,23
Transect 4	356,20	315,25	403,36	393,15

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	116,44	24,8	275,70	16,8
Transect 2	149,94	0,5	82,86	4,9
Transect 3	233,32	7,0	244,88	4,2
Transect 4	335,73	8,6	398,25	1,8

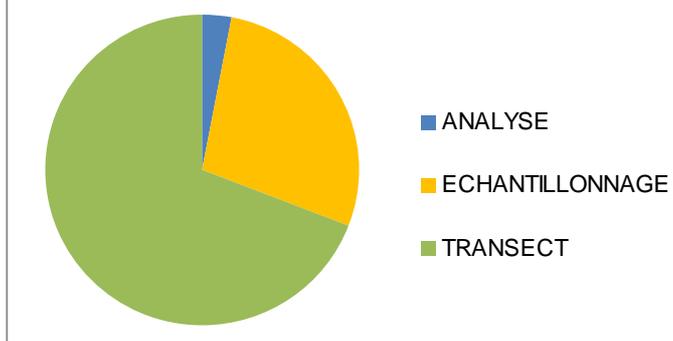
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	196,07	57,4
Transect 2	116,40	40,8
Transect 3	239,10	3,4
Transect 4	366,99	12,0
Moyenne	229,64	45,6

Moyenne population	229,64	46,3
--------------------	--------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	23,04	10,0	3,2
Echantillonnage	68,40	29,8	27,8
Transect	107,78	46,9	69,0
Global	129,71	56,5	

Part de la variance totale



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	237,52	339,09	195,87	194,00
Transect 2	108,12	119,35	134,60	132,86
Transect 3	286,65	427,14	288,54	101,76
Transect 4	289,96	318,96	436,61	522,51

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	288,31	24,9	194,94	0,7
Transect 2	113,73	7,0	133,73	0,9
Transect 3	356,90	27,8	195,15	67,7
Transect 4	304,46	6,7	479,56	12,7

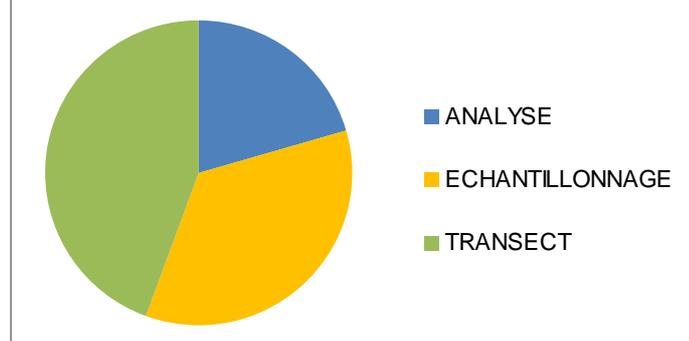
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	241,62	27,3
Transect 2	123,73	11,4
Transect 3	276,02	41,4
Transect 4	392,01	31,6
Moyenne	258,35	42,7

Moyenne population	258,35	49,9
--------------------	--------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	69,5	26,9	20,7
Echantillonnage	90,4	35,0	35,0
Transect	101,8	39,4	44,4
Global	152,87	59,2	

Part de la variance totale



BENZO(b)FLUORANTHENE (µg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	145,50	118,38	250,02	250,61
Transect 2	177,03	190,75	111,44	115,75
Transect 3	268,95	288,05	270,49	267,79
Transect 4	300,69	334,42	392,11	503,99

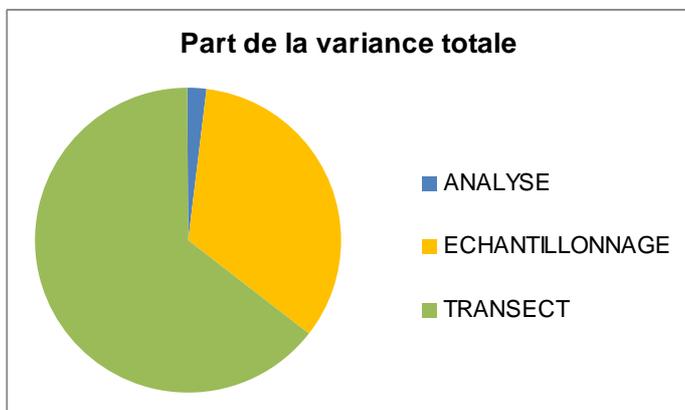
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	131,94	14,5	250,31	0,2
Transect 2	183,89	5,3	113,59	2,7
Transect 3	278,50	4,9	269,14	0,7
Transect 4	317,56	7,5	448,05	17,7

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	191,13	43,8
Transect 2	148,74	33,4
Transect 3	273,82	2,4
Transect 4	382,80	24,1
Moyenne	249,12	41,4

Moyenne population	249,12	42,9
--------------------	--------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	17,56	7,0	1,8
Echantillonnage	75,08	30,1	33,7
Transect	103,79	41,7	64,4
Global	129,30	51,9	



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	276,60	284,85	231,03	242,57
Transect 2	126,47	140,46	158,47	173,87
Transect 3	277,00	371,94	266,90	132,60
Transect 4	319,53	324,10	499,09	499,97

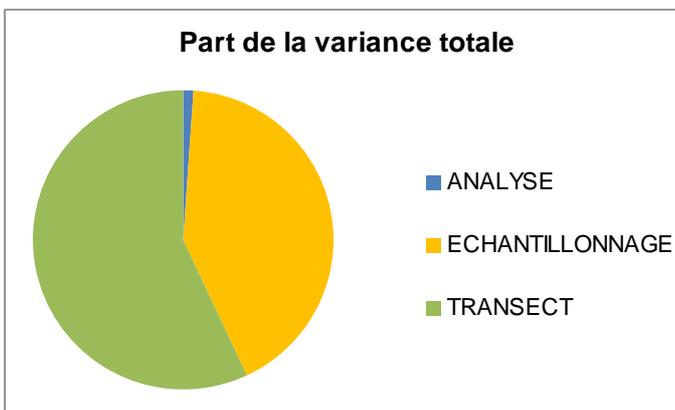
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	280,73	2,1	236,80	3,4
Transect 2	133,46	7,4	166,17	6,6
Transect 3	324,47	20,7	199,75	47,5
Transect 4	321,81	1,0	499,53	0,1

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	258,77	12,0
Transect 2	149,82	15,4
Transect 3	262,11	33,6
Transect 4	410,67	30,6
Moyenne	270,34	39,6

Moyenne population	270,34	42,9
--------------------	--------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	13,77	5,1	1,0
Echantillonnage	89,19	33,0	42,2
Transect	103,50	38,3	56,8
Global	137,32	50,8	



BENZO(k)FLUORANTHENE (µg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	65,37	61,81	81,28	120,99
Transect 2	48,72	96,21	59,61	58,91
Transect 3	135,78	149,92	139,05	138,62
Transect 4	164,83	163,23	191,10	211,71

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	63,59	3,9	101,14	27,8
Transect 2	72,47	46,3	59,26	0,8
Transect 3	142,85	7,0	138,83	0,2
Transect 4	164,03	0,7	201,40	7,2

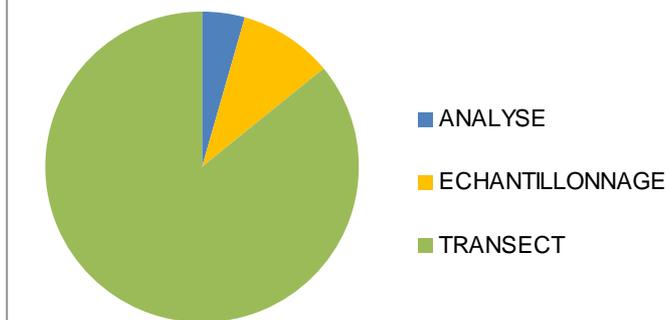
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	82,36	32,2
Transect 2	65,86	14,2
Transect 3	140,84	2,0
Transect 4	182,72	14,5
Moyenne	117,95	45,7

Moyenne population	117,95	43,8
--------------------	--------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	13,62	11,5	4,6
Echantillonnage	19,71	16,7	9,6
Transect	59,02	50,0	85,9
Global	63,70	54,0	

Part de la variance totale



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	134,62	151,39	118,21	123,76
Transect 2	65,74	73,01	43,26	48,30
Transect 3	144,43	179,33	100,82	65,62
Transect 4	164,28	123,30	211,71	214,88

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	143,01	8,3	120,98	3,2
Transect 2	69,38	7,4	45,78	7,8
Transect 3	161,88	15,2	83,22	29,9
Transect 4	143,79	20,2	213,29	1,1

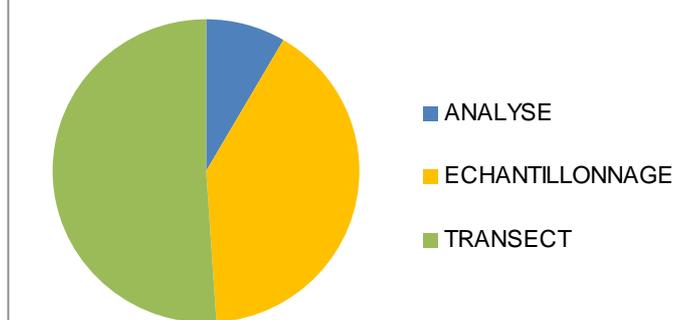
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	132,00	11,8
Transect 2	57,58	29,0
Transect 3	122,55	45,4
Transect 4	178,54	27,5
Moyenne	122,67	40,6

Moyenne population	122,67	44,2
--------------------	--------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	18,95	15,4	8,3
Echantillonnage	41,91	34,2	40,5
Transect	47,12	38,4	51,2
Global	65,85	53,7	

Part de la variance totale



BENZO(a)PYRENE ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	78,39	112,25	217,71	112,33
Transect 2	169,34	175,34	104,90	< 10
Transect 3	251,49	275,89	260,33	255,07
Transect 4	310,35	305,02	368,42	407,65

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	95,32	25,1	165,02	45,2
Transect 2	172,34	2,5	54,95	128,6
Transect 3	263,69	6,5	257,70	1,4
Transect 4	307,68	1,2	388,04	7,1

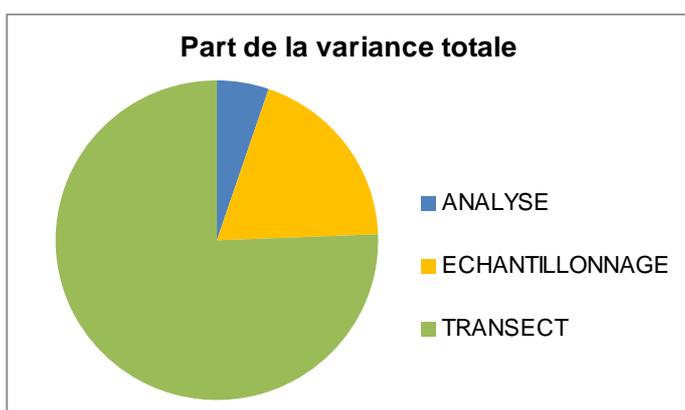
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	130,17	37,9
Transect 2	114,89	70,7
Transect 3	260,70	1,6
Transect 4	347,86	16,3
Moyenne	213,09	52,3

Moyenne population	213,09	52,3
--------------------	--------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	31,24	14,7	5,3
Echantillonnage	59,56	27,9	19,2
Transect	117,93	55,3	75,5
Global	135,20	59,6	

NB : pour la mesure <10, une valeur de 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ a été choisie pour effectuer les calculs



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	247,76	287,27	140,66	145,53
Transect 2	116,10	78,55	150,96	76,35
Transect 3	277,00	261,34	257,30	63,18
Transect 4	238,41	185,13	402,36	333,59

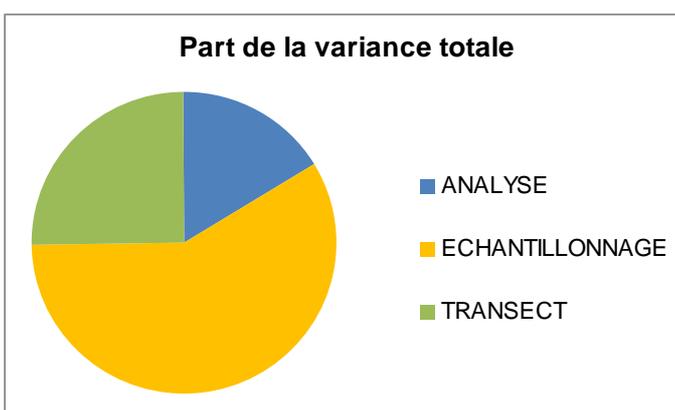
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	267,51	10,4	143,10	2,4
Transect 2	97,32	27,3	113,65	46,4
Transect 3	269,17	4,1	160,24	85,7
Transect 4	211,77	17,8	367,98	13,2

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	205,30	42,9
Transect 2	105,49	10,9
Transect 3	214,71	35,9
Transect 4	289,88	38,1
Moyenne	203,84	37,1

Moyenne population	203,84	48,7
--------------------	--------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	45,37	22,3	16,4
Echantillonnage	85,57	42,0	58,3
Transect	56,45	27,7	25,4
Global	112,10	55,0	



INDENO(1,2,3-c,d)PYRENE (µg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	43,00	43,30	177,84	196,46
Transect 2	90,46	118,25	60,53	53,30
Transect 3	200,70	198,36	185,79	203,06
Transect 4	218,74	253,91	296,57	403,55

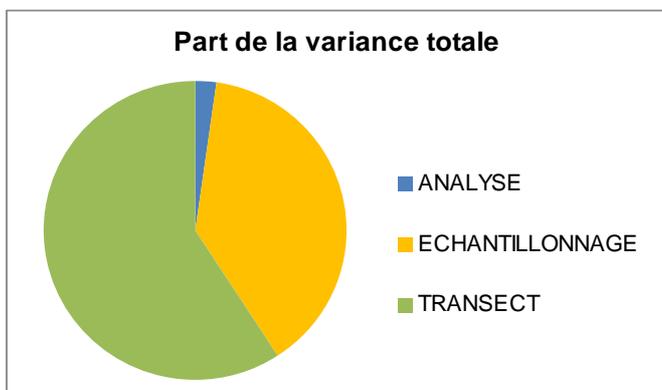
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	43,15	0,5	187,15	7,0
Transect 2	104,36	18,8	56,91	9,0
Transect 3	199,53	0,8	194,42	6,3
Transect 4	236,33	10,5	350,06	21,6

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	115,15	88,4
Transect 2	80,63	41,6
Transect 3	196,98	1,8
Transect 4	293,19	27,4
Moyenne	171,49	55,2

Moyenne population	171,49	58,4
--------------------	--------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	18,48	10,8	2,3
Echantillonnage	74,86	43,7	38,5
Transect	92,88	54,2	59,2
Global	120,72	70,4	



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	180,45	229,23	200,91	152,76
Transect 2	61,52	59,48	120,62	114,77
Transect 3	184,28	307,11	172,68	66,31
Transect 4	270,35	266,80	301,18	372,61

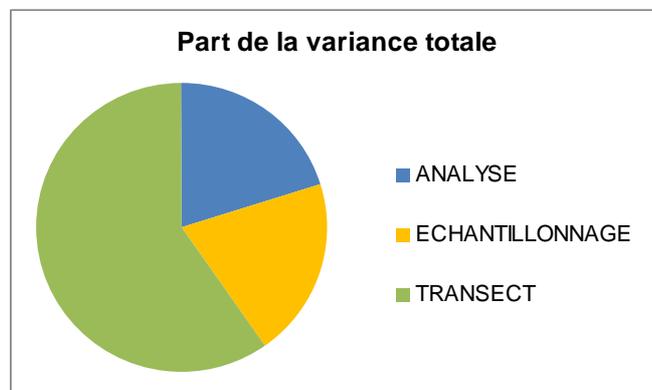
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	204,84	16,8	176,84	19,3
Transect 2	60,50	2,4	117,69	3,5
Transect 3	245,69	35,3	119,50	62,9
Transect 4	268,58	0,9	336,90	15,0

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	190,84	10,4
Transect 2	89,10	45,4
Transect 3	182,59	48,9
Transect 4	302,74	16,0
Moyenne	191,32	45,7

Moyenne population	191,32	49,5
--------------------	--------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	51,6	27,0	20,2
Echantillonnage	51,3	26,8	20,0
Transect	88,6	46,3	59,7
Global	114,59	59,9	



BENZO(g,h,i)PERYLENE (µg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	76,41	63,19	147,93	143,89
Transect 2	78,36	118,47	51,78	53,75
Transect 3	147,68	187,75	173,96	159,61
Transect 4	196,32	173,54	227,62	271,04

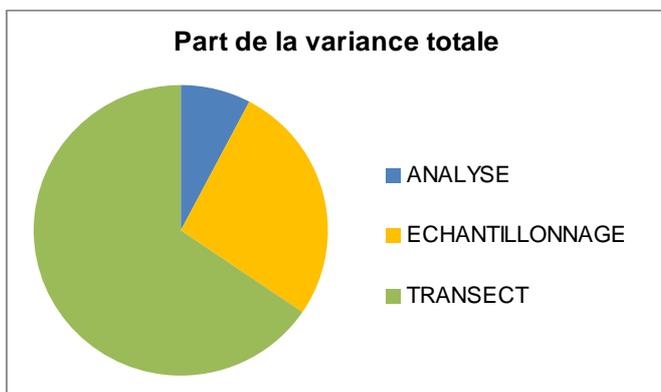
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	69,80	13,4	145,91	2,0
Transect 2	98,42	28,8	52,77	2,6
Transect 3	167,71	16,9	166,78	6,1
Transect 4	184,93	8,7	249,33	12,3

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	107,85	49,9
Transect 2	75,59	42,7
Transect 3	167,25	0,4
Transect 4	217,13	21,0
Moyenne	141,96	44,3

Moyenne population	141,96	45,5
--------------------	--------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	21,98	15,5	7,7
Echantillonnage	41,10	29,0	26,9
Transect	64,12	45,2	65,4
Global	79,27	55,8	



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	158,17	178,18	164,60	162,45
Transect 2	74,09	44,02	58,80	58,83
Transect 3	178,22	200,94	183,24	<10
Transect 4	148,92	198,02	251,80	265,04

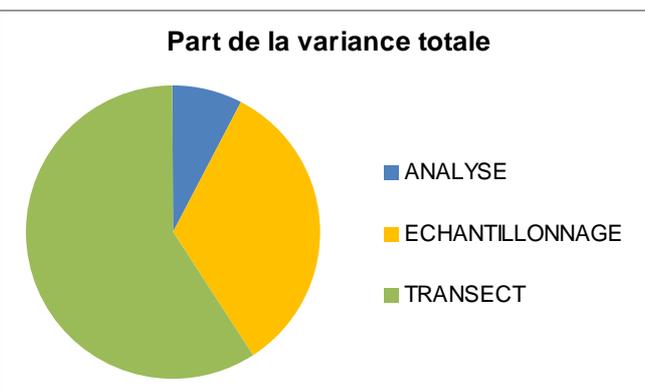
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	168,18	8,4	163,52	0,9
Transect 2	59,05	36,0	58,81	0,0
Transect 3	189,58	8,5	94,12	133,9
Transect 4	173,47	20,0	258,42	3,6

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	165,85	2,0
Transect 2	58,93	0,3
Transect 3	143,10	45,9
Transect 4	215,94	27,8
Moyenne	145,65	45,0

Moyenne population	145,65	52,0
--------------------	--------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	23,55	16,2	7,8
Echantillonnage	48,46	33,3	33,0
Transect	64,84	44,5	59,2
Global	84,30	57,9	



NB : pour la mesure <10, une valeur de 5 µg/kg a été choisie pour effectuer les calculs

DIBENZO(a,h)ANTHRACENE ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	10,36	9,93	20,16	19,84
Transect 2	12,71	15,21	10,73	10,47
Transect 3	25,83	24,73	24,79	20,11
Transect 4	<10	24,36	33,43	35,25

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	10,14	3,0	20,00	1,1
Transect 2	13,96	12,6	10,60	1,7
Transect 3	25,28	3,1	22,45	14,8
Transect 4	14,68	93,3	34,34	3,7

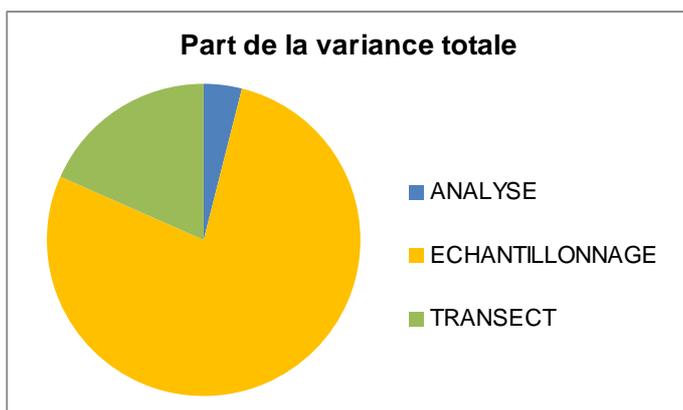
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	15,07	46,3
Transect 2	12,28	19,3
Transect 3	23,87	8,4
Transect 4	25,76	47,1
Moyenne	18,93	32,7

Moyenne population	18,93	46,6
--------------------	-------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	1,79	9,5	3,8
Echantillonnage	8,11	42,8	78,0
Transect	3,92	20,7	18,2
Global	9,18	48,5	

NB : pour la mesure <10, une valeur de 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ a été choisie pour effectuer les calculs



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	24,86	25,15	17,44	22,63
Transect 2	12,48	13,09	15,95	13,02
Transect 3	23,32	31,33	22,59	14,76
Transect 4	27,31	30,46	36,35	32,30

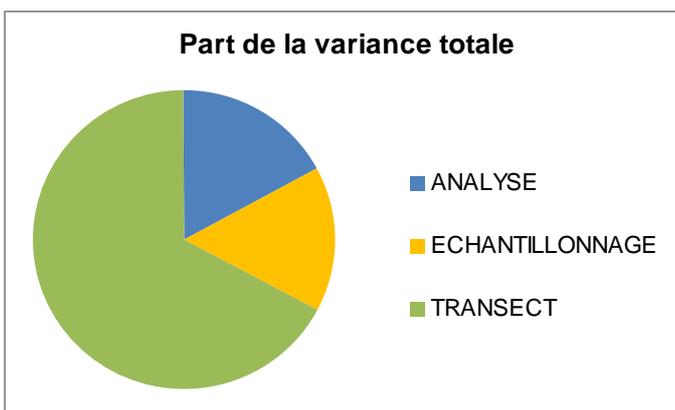
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	25,01	0,8	20,03	18,3
Transect 2	12,78	3,4	14,48	14,3
Transect 3	27,32	20,7	18,68	29,6
Transect 4	28,89	7,7	34,32	8,4

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	22,52	15,6
Transect 2	13,63	8,8
Transect 3	23,00	26,6
Transect 4	31,61	12,2
Moyenne	22,69	32,4

Moyenne population	22,69	33,6
--------------------	-------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	3,88	17,1	17,3
Echantillonnage	3,70	16,3	15,6
Transect	7,65	33,7	67,1
Global	9,34	41,2	



PCB

PCB28 (µg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	Pas de données			
Transect 2				
Transect 3				
Transect 4				

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	/	/	/	/
Transect 3	/	/	/	/
Transect 4	/	/	/	/

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	/	/
Transect 3	/	/
Transect 4	/	/
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
Transect 2	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
Transect 3	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
Transect 4	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	/	/	/	/
Transect 3	/	/	/	/
Transect 4	/	/	/	/

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	/	/
Transect 3	/	/
Transect 4	/	/
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

PCB52 (µg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	Pas de données			
Transect 2				
Transect 3				
Transect 4				

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	/	/	/	/
Transect 3	/	/	/	/
Transect 4	/	/	/	/

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	/	/
Transect 3	/	/
Transect 4	/	/
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	<0,75	<0,75	<0,75	<0,75
Transect 2	<0,75	<0,75	<0,75	<0,75
Transect 3	<0,75	<0,75	<0,75	<0,75
Transect 4	<0,75	<0,75	<0,75	<0,75

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	/	/	/	/
Transect 3	/	/	/	/
Transect 4	/	/	/	/

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	/	/
Transect 3	/	/
Transect 4	/	/
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

PCB101 (µg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	Pas de données			
Transect 2				
Transect 3				
Transect 4				

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	/	/	/	/
Transect 3	/	/	/	/
Transect 4	/	/	/	/

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	/	/
Transect 3	/	/
Transect 4	/	/
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	7,39	10,65	11,93	10,88
Transect 2	<0,5	6,76	6,76	6,78
Transect 3	9,60	14,49	9,82	13,03
Transect 4	10,05	10,03	5,50	3,91

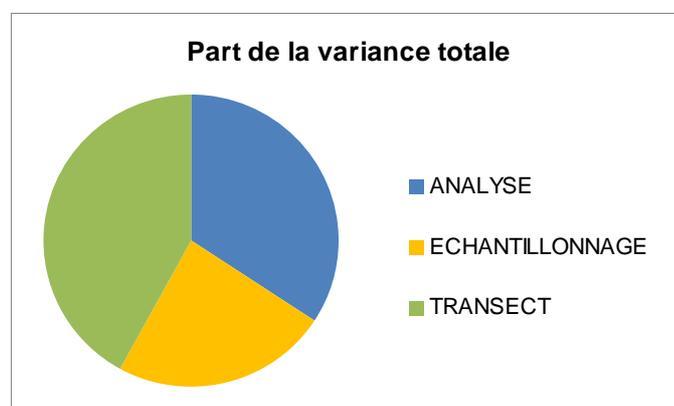
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	9,02	25,6	11,41	6,5
Transect 2	3,51	131,3	6,77	0,2
Transect 3	12,05	28,7	11,43	19,9
Transect 4	10,04	0,1	4,71	23,9

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	10,21	16,5
Transect 2	5,14	44,9
Transect 3	11,74	3,7
Transect 4	7,37	51,2
Moyenne	8,61	34,1

Moyenne population	8,61	41,8
--------------------	------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	2,47	28,7	34,3
Echantillonnage	2,05	23,8	23,7
Transect	2,73	31,7	42,0
Global	4,22	48,9	



PCB118 (µg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	Pas de données			
Transect 2				
Transect 3				
Transect 4				

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	/	/	/	/
Transect 3	/	/	/	/
Transect 4	/	/	/	/

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	/	/
Transect 3	/	/
Transect 4	/	/
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	<5,00	9,11	<5,00	<5,00
Transect 2	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00
Transect 3	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00
Transect 4	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	/	/	/	/
Transect 3	/	/	/	/
Transect 4	/	/	/	/

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	/	/
Transect 3	/	/
Transect 4	/	/
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

PCB138 (µg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	Pas de données			
Transect 2				
Transect 3				
Transect 4				

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	/	/	/	/
Transect 3	/	/	/	/
Transect 4	/	/	/	/

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	/	/
Transect 3	/	/
Transect 4	/	/
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	11,46	12,76	11,29	10,88
Transect 2	4,11	4,75	5,70	6,22
Transect 3	12,00	17,04	10,92	16,53
Transect 4	9,55	13,01	6,89	6,12

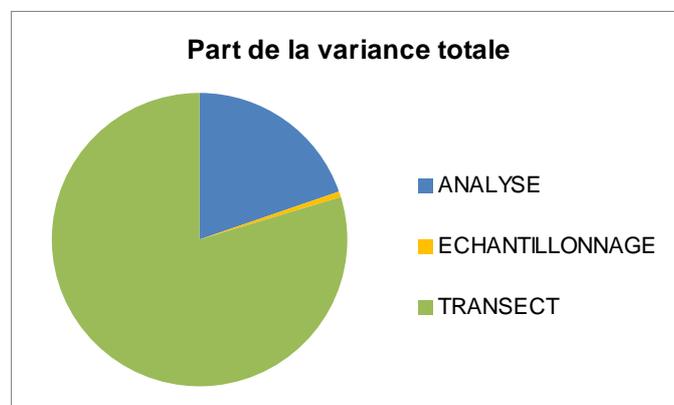
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	12,11	7,6	11,09	2,6
Transect 2	4,43	10,2	5,96	6,2
Transect 3	14,52	24,5	13,73	28,9
Transect 4	11,28	21,7	6,51	8,4

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	11,60	6,2
Transect 2	5,20	20,8
Transect 3	14,12	4,0
Transect 4	8,89	38,0
Moyenne	9,95	38,4

Moyenne population	9,95	40,0
--------------------	------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	2,09	21,0	19,8
Echantillonnage	0,38	3,8	0,6
Transect	4,20	42,2	79,6
Global	4,70	47,3	



PCB153 (µg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	Pas de données			
Transect 2				
Transect 3				
Transect 4				

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	/	/	/	/
Transect 3	/	/	/	/
Transect 4	/	/	/	/

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	/	/
Transect 3	/	/
Transect 4	/	/
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	12,25	16,95	12,51	13,30
Transect 2	2,63	5,95	7,62	6,07
Transect 3	13,73	23,34	11,97	19,79
Transect 4	13,13	14,04	8,08	5,86

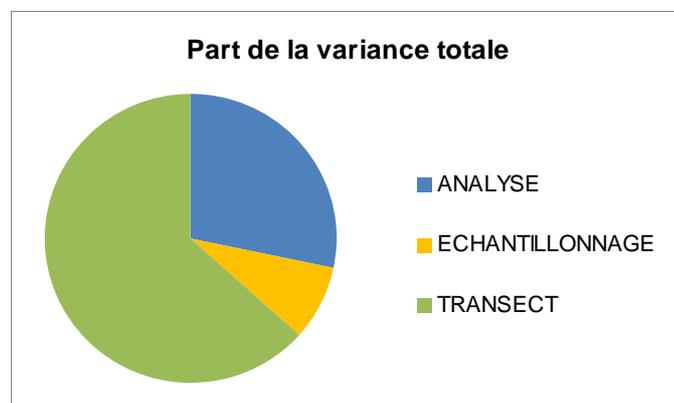
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	14,60	22,8	12,91	4,3
Transect 2	4,29	54,7	6,85	16,0
Transect 3	18,54	36,7	15,88	34,8
Transect 4	13,59	4,7	6,97	22,5

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	13,75	8,7
Transect 2	5,57	32,5
Transect 3	17,21	10,9
Transect 4	10,28	45,5
Moyenne	11,70	42,5

Moyenne population	11,70	47,0
--------------------	-------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	3,48	29,8	28,5
Echantillonnage	1,86	15,9	8,1
Transect	5,20	44,4	63,4
Global	6,53	55,8	



PCB180 (µg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	Pas de données			
Transect 2				
Transect 3				
Transect 4				

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	/	/	/	/
Transect 3	/	/	/	/
Transect 4	/	/	/	/

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	/	/
Transect 3	/	/
Transect 4	/	/
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	8,15	9,77	8,67	7,82
Transect 2	2,80	3,38	4,59	4,96
Transect 3	12,00	17,04	10,92	16,53
Transect 4	8,47	10,90	5,34	4,70

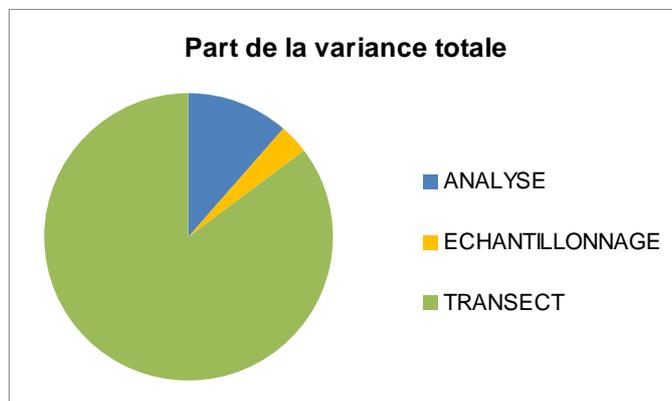
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	8,96	12,8	8,25	7,3
Transect 2	3,09	13,3	4,78	5,5
Transect 3	14,52	24,5	13,73	28,9
Transect 4	9,69	17,7	5,02	9,0

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	8,60	5,9
Transect 2	3,93	30,3
Transect 3	14,12	4,0
Transect 4	7,35	44,9
Moyenne	8,50	49,8

Moyenne population	8,50	50,3
--------------------	------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	1,71	20,1	11,4
Echantillonnage	0,92	10,8	3,3
Transect	4,68	55,0	85,3
Global	5,07	59,6	



OTC

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

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	8,3	8,9	8,8	8,8
Transect 2	22,8	22,7	16,0	15,3
Transect 3	27,5	28,2	27,2	25,5
Transect 4	30,0	31,7	19,6	20,7

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	8,6	4,9	8,8	0,0
Transect 2	22,8	0,3	15,7	3,2
Transect 3	27,9	1,8	26,4	4,6
Transect 4	30,9	3,9	20,2	3,9

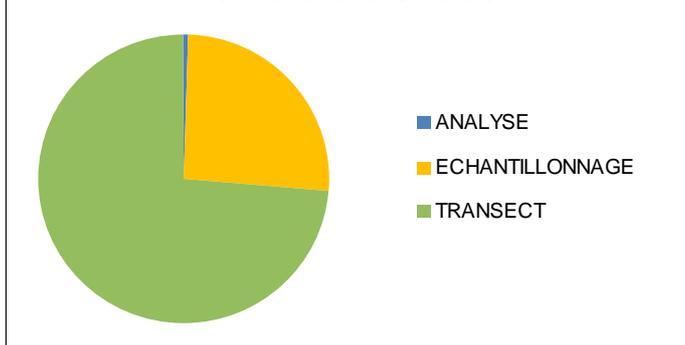
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	8,7	1,6
Transect 2	19,2	26,1
Transect 3	27,1	3,9
Transect 4	25,5	29,7
Moyenne	20,1	41,5

Moyenne population	20,1	40,7
--------------------	------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,8	4,1	0,6
Echantillonnage	5,1	25,6	25,7
Transect	8,7	43,3	73,7
Global	10,2	50,5	

Part de la variance totale



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	26,5	30,0	33,8	32,3
Transect 2	15,9	15,8	20,8	18,4
Transect 3	30,0	32,5	30,3	31,0
Transect 4	32,9	32,5	22,6	22,6

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	28,3	8,8	33,1	3,2
Transect 2	15,9	0,4	19,6	8,7
Transect 3	31,3	5,7	30,7	1,6
Transect 4	32,7	0,9	22,6	0,0

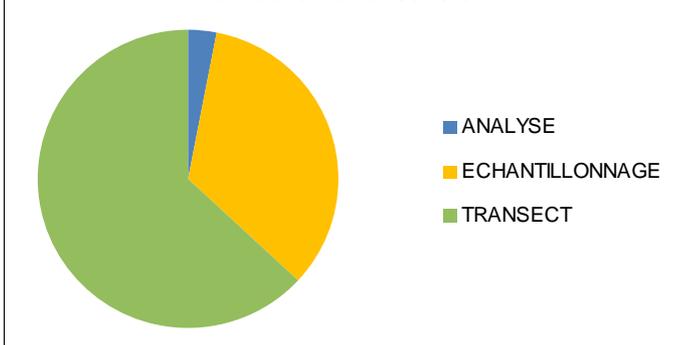
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	30,7	11,1
Transect 2	17,7	15,0
Transect 3	31,0	1,4
Transect 4	27,7	25,8
Moyenne	26,7	23,2

Moyenne population	26,7	23,9
--------------------	------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	1,4	5,1	3,1
Echantillonnage	4,6	17,0	34,0
Transect	6,2	23,2	63,0
Global	7,8	29,2	

Part de la variance totale



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

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	<2,0	2,3	2,6	2,4
Transect 2	6,1	6,2	4,5	4,7
Transect 3	9,6	9,5	9,1	7,6
Transect 4	9,6	9,2	6,5	7,9

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	1,7	55,7	2,5	5,7
Transect 2	6,2	1,1	4,6	3,1
Transect 3	9,6	0,7	8,4	12,7
Transect 4	9,4	3,0	7,2	13,7

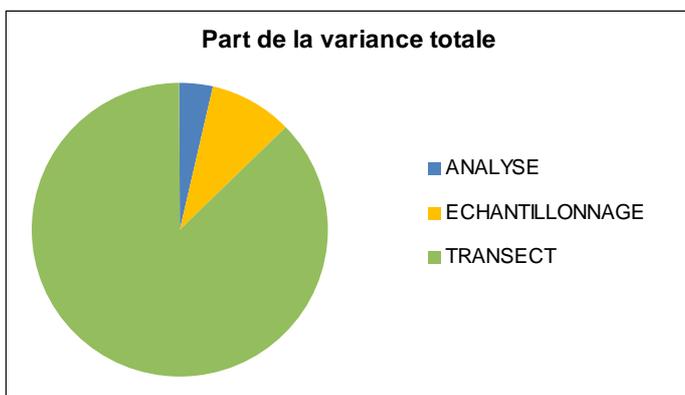
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	2,1	29,0
Transect 2	5,4	20,4
Transect 3	9,0	9,5
Transect 4	8,3	18,7
Moyenne	6,2	50,9

Moyenne population	6,2	47,9
--------------------	-----	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,7	11,4	3,6
Echantillonnage	1,1	18,2	9,2
Transect	3,5	56,0	87,2
Global	3,7	59,9	

NB : pour la mesure <2,0, une valeur de 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ a été choisie pour effectuer les calculs



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	9,3	9,8	14,6	14,7
Transect 2	4,7	4,5	5,2	6,3
Transect 3	12,8	9,7	9,6	9,2
Transect 4	9,5	10,2	6,8	7,6

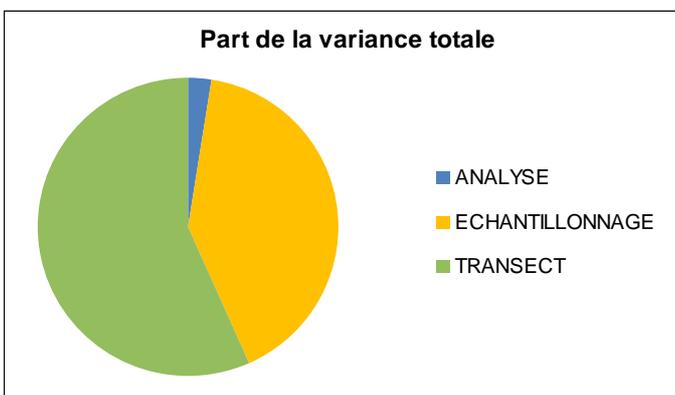
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	9,6	3,7	14,7	0,5
Transect 2	4,6	3,1	5,8	13,5
Transect 3	11,3	19,5	9,4	3,0
Transect 4	9,9	5,0	7,2	7,9

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	12,1	29,8
Transect 2	5,2	15,7
Transect 3	10,3	12,7
Transect 4	8,5	22,0
Moyenne	9,0	32,7

Moyenne population	9,0	34,9
--------------------	-----	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,6	6,6	2,4
Echantillonnage	2,4	26,9	40,8
Transect	2,9	31,7	56,8
Global	3,8	42,1	



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

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	nd	nd	nd	nd
Transect 2	nd	nd	nd	nd
Transect 3	<2,0	<2,0	nd	nd
Transect 4	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	/	/	/	/
Transect 3	/	/	/	/
Transect 4	/	/	/	/

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	/	/
Transect 3	/	/
Transect 4	/	/
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	<2,0	nd	<2,0	<2,0
Transect 2	nd	nd	nd	nd
Transect 3	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
Transect 4	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	/	/	/	/
Transect 3	/	/	/	/
Transect 4	/	/	/	/

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	/	/
Transect 3	/	/
Transect 4	/	/
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

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

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	2,6	2,6	2,8	2,8
Transect 2	7,1	6,9	4,9	4,0
Transect 3	8,5	7,6	7,0	6,8
Transect 4	8,3	8,7	5,3	6,1

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	2,6	0,0	2,8	0,0
Transect 2	7,0	2,0	4,5	14,3
Transect 3	8,1	7,9	6,9	2,0
Transect 4	8,5	3,3	5,7	9,9

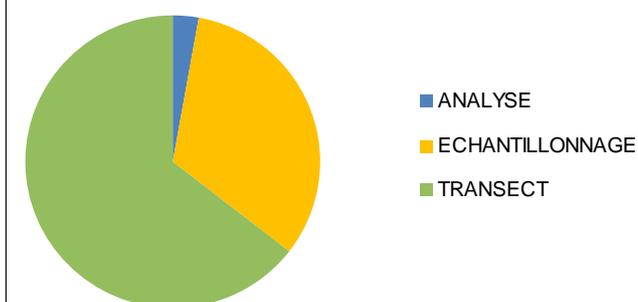
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	2,7	5,2
Transect 2	5,7	31,5
Transect 3	7,5	10,9
Transect 4	7,1	27,9
Moyenne	5,8	37,7

Moyenne population	5,8	38,5
--------------------	-----	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,4	7,8	2,7
Echantillonnage	1,6	27,1	32,7
Transect	2,2	38,0	64,6
Global	2,7	47,3	

Part de la variance totale



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	10,9	9,3	9,9	9,4
Transect 2	4,9	4,8	6,5	5,8
Transect 3	7,9	7,7	7,7	7,7
Transect 4	8,3	8,5	6,4	6,7

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	10,1	11,2	9,7	3,7
Transect 2	4,9	1,5	6,2	8,0
Transect 3	7,8	1,8	7,7	0,0
Transect 4	8,4	1,7	6,6	3,2

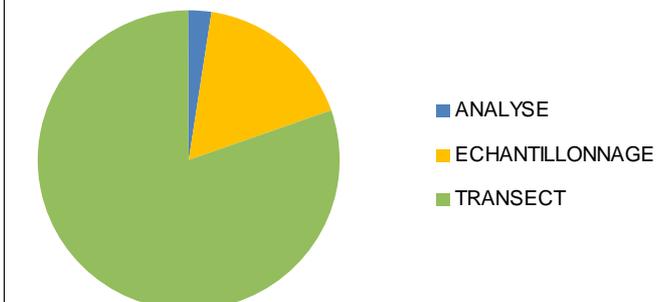
	Moyenne	CV (%)
Transect 1	9,9	3,2
Transect 2	5,5	16,7
Transect 3	7,8	0,9
Transect 4	7,5	17,5
Moyenne	7,7	23,4

Moyenne population	7,7	22,8
--------------------	-----	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,3	4,4	2,5
Echantillonnage	0,9	11,7	17,3
Transect	1,9	25,1	80,2
Global	2,1	28,0	

Part de la variance totale



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

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	nd	nd	nd	nd
Transect 2	nd	nd	nd	nd
Transect 3	2,4	nd	nd	nd
Transect 4	nd	nd	nd	nd

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	/	/	/	/
Transect 3	/	/	/	/
Transect 4	/	/	/	/

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	/	/
Transect 3	/	/
Transect 4	/	/
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	nd	nd	nd	nd
Transect 2	nd	nd	nd	nd
Transect 3	nd	nd	nd	nd
Transect 4	nd	nd	nd	nd

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	/	/	/	/
Transect 3	/	/	/	/
Transect 4	/	/	/	/

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	/	/
Transect 3	/	/
Transect 4	/	/
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

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

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
Transect 2	3,3	3,1	2,0	2,2
Transect 3	3,8	4,1	3,3	3,6
Transect 4	4,6	4,3	2,9	2,4

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	3,2	4,4	2,1	6,7
Transect 3	4,0	5,4	3,5	6,1
Transect 4	4,5	4,8	2,7	13,3

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	2,7	29,4
Transect 3	3,7	9,6
Transect 4	3,6	35,9
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	4,3	4,1	5,2	5,5
Transect 2	2,2	2,4	4,1	3,3
Transect 3	4,0	4,0	3,7	4,0
Transect 4	4,1	4,5	3,9	4,2

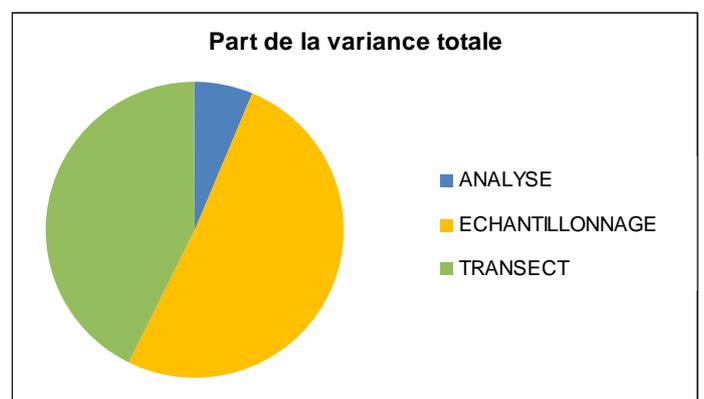
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	4,2	3,4	5,4	4,0
Transect 2	2,3	6,1	3,7	15,3
Transect 3	4,0	0,0	3,9	5,5
Transect 4	4,3	6,6	4,1	5,2

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	4,8	17,0
Transect 2	3,0	33,0
Transect 3	3,9	2,7
Transect 4	4,2	4,2
Moyenne	4,0	18,6

Moyenne population	4,0	21,1
--------------------	-----	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,3	6,4	6,4
Echantillonnage	0,7	18,0	50,8
Transect	0,7	16,5	42,8
Global	1,0	25,2	



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

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	nd	nd	nd	nd
Transect 2	nd	nd	nd	nd
Transect 3	nd	nd	nd	nd
Transect 4	nd	nd	nd	nd

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	/	/	/	/
Transect 3	/	/	/	/
Transect 4	/	/	/	/

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	/	/
Transect 3	/	/
Transect 4	/	/
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	nd	nd	nd	nd
Transect 2	nd	nd	nd	nd
Transect 3	nd	nd	nd	nd
Transect 4	nd	nd	nd	nd

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	/	/	/	/
Transect 3	/	/	/	/
Transect 4	/	/	/	/

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	/	/
Transect 3	/	/
Transect 4	/	/
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

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

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	nd	nd	nd	nd
Transect 2	nd	nd	nd	nd
Transect 3	nd	nd	nd	nd
Transect 4	nd	nd	nd	nd

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	/	/	/	/
Transect 3	/	/	/	/
Transect 4	/	/	/	/

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	/	/
Transect 3	/	/
Transect 4	/	/
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	nd	nd	nd	nd
Transect 2	nd	nd	nd	nd
Transect 3	nd	nd	nd	nd
Transect 4	nd	nd	nd	nd

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	/	/	/	/
Transect 3	/	/	/	/
Transect 4	/	/	/	/

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	/	/
Transect 3	/	/
Transect 4	/	/
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

PBDE

BDE28 (µg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	nd	nd	nd	nd
Transect 2	0,1	0,1	0,1	0,1
Transect 3	0,2	0,2	0,2	0,2
Transect 4	0,2	0,2	0,1	0,2

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	0,1	0,0	0,1	0,0
Transect 3	0,2	0,0	0,2	0,0
Transect 4	0,2	0,0	0,2	47,1

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	0,1	0,0
Transect 3	0,2	0,0
Transect 4	0,2	20,2
Moyenne	/	/

Moyenne population	0,2	32,5
--------------------	-----	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	0,2	0,2	0,2	0,2
Transect 2	0,1	0,1	0,1	0,1
Transect 3	0,2	0,2	0,2	0,2
Transect 4	0,2	0,3	0,2	0,2

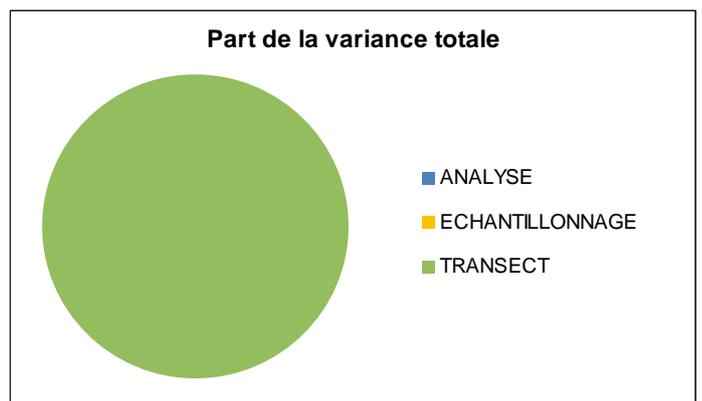
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	0,2	0,0	0,2	0,0
Transect 2	0,1	0,0	0,1	0,0
Transect 3	0,2	0,0	0,2	0,0
Transect 4	0,3	28,3	0,2	0,0

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	0,2	0,0
Transect 2	0,1	0,0
Transect 3	0,2	0,0
Transect 4	0,2	15,7
Moyenne	0,2	30,6

Moyenne population	0,2	30,0
--------------------	-----	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,0	0,0	0,0
Echantillonnage	0,0	0,0	0,0
Transect	0,1	34,7	100,0
Global	0,1	34,7	



BDE47 (µg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	0,2	0,2	0,2	0,2
Transect 2	0,7	0,6	0,4	0,4
Transect 3	0,9	0,8	0,7	0,6
Transect 4	0,9	0,9	0,8	1,0

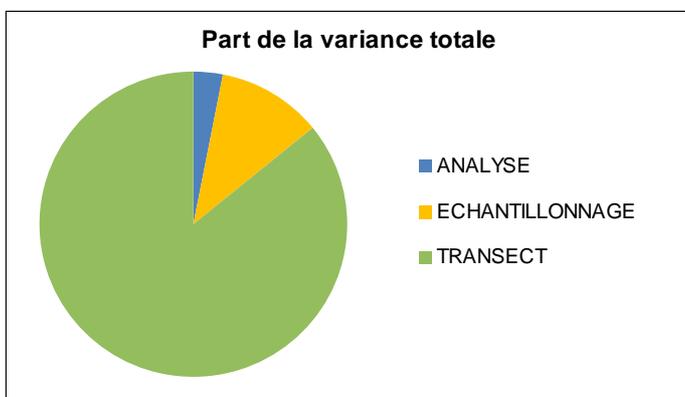
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	0,2	0,0	0,2	0,0
Transect 2	0,7	10,9	0,4	0,0
Transect 3	0,9	8,3	0,7	10,9
Transect 4	0,9	0,0	0,9	15,7

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	0,2	0,0
Transect 2	0,5	33,7
Transect 3	0,8	18,9
Transect 4	0,9	0,0
Moyenne	0,6	51,3

Moyenne population	0,6	48,6
--------------------	-----	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,1	10,3	2,9
Echantillonnage	0,1	20,3	11,3
Transect	0,3	56,1	85,8
Global	0,4	60,5	



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	0,9	0,9	1,2	1,1
Transect 2	0,5	0,4	0,5	0,5
Transect 3	0,8	0,8	0,8	0,8
Transect 4	1,0	0,9	0,7	0,7

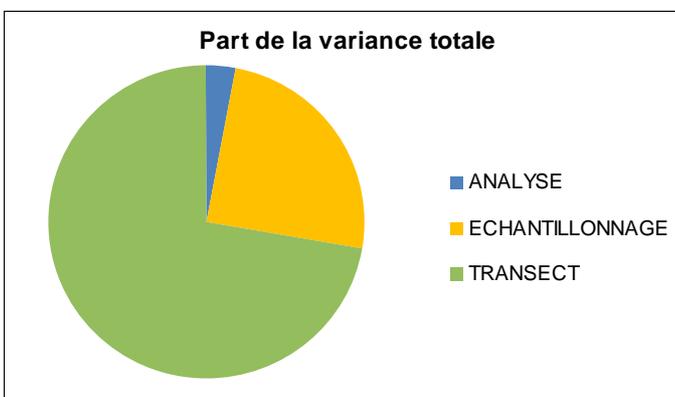
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	0,9	0,0	1,2	6,1
Transect 2	0,5	15,7	0,5	0,0
Transect 3	0,8	0,0	0,8	0,0
Transect 4	1,0	7,4	0,7	0,0

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	1,0	17,2
Transect 2	0,5	7,4
Transect 3	0,8	0,0
Transect 4	0,8	21,4
Moyenne	0,8	29,1

Moyenne population	0,8	28,9
--------------------	-----	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,0	6,3	3,1
Echantillonnage	0,1	17,8	24,7
Transect	0,2	30,4	72,2
Global	0,3	35,8	



BDE100 (µg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Transect 2	0,2	0,2	<0,1	<0,1
Transect 3	0,2	0,2	0,2	0,2
Transect 4	0,2	0,2	0,3	0,3

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	0,2	0,0	/	/
Transect 3	0,2	0,0	0,2	0,0
Transect 4	0,2	0,0	0,3	0,0

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	/	/
Transect 3	0,2	0,0
Transect 4	0,3	28,3
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	0,2	0,2	0,4	0,3
Transect 2	0,1	0,1	0,1	0,1
Transect 3	0,2	0,2	0,1	0,2
Transect 4	0,2	0,3	0,3	0,2

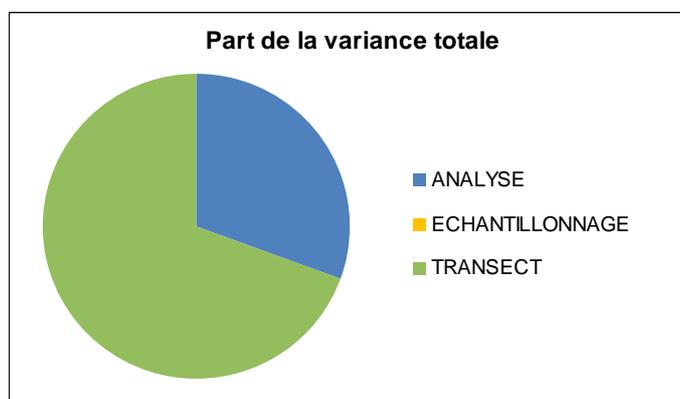
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	0,2	0,0	0,4	20,2
Transect 2	0,1	0,0	0,1	0,0
Transect 3	0,2	0,0	0,2	47,1
Transect 4	0,3	28,3	0,3	28,3

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	0,3	38,6
Transect 2	0,1	0,0
Transect 3	0,2	20,2
Transect 4	0,3	0,0
Moyenne	0,2	39,5

Moyenne population	0,2	44,7
--------------------	-----	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,1	28,3	30,5
Echantillonnage	0,0	0,0	0,0
Transect	0,1	42,7	69,5
Global	0,1	51,3	



BDE99 (µg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	0,3	0,2	0,3	0,2
Transect 2	1,1	1,0	0,5	0,5
Transect 3	1,5	1,8	0,9	1,1
Transect 4	1,1	1,1	1,7	2,1

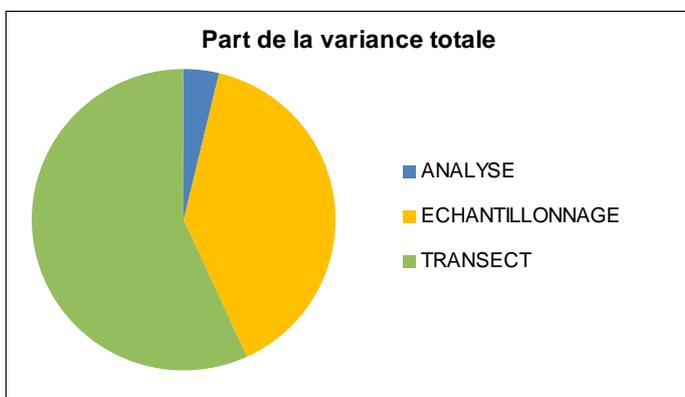
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	0,3	28,3	0,3	28,3
Transect 2	1,1	6,7	0,5	0,0
Transect 3	1,7	12,9	1,0	14,1
Transect 4	1,1	0,0	1,9	14,9

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	0,3	0,0
Transect 2	0,8	50,2
Transect 3	1,3	34,7
Transect 4	1,5	37,7
Moyenne	1,0	58,9

Moyenne population	1,0	62,2
--------------------	-----	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,1	14,7	3,8
Echantillonnage	0,5	47,5	39,3
Transect	0,6	57,2	56,9
Global	0,7	75,8	



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	1,4	1,4	1,7	1,4
Transect 2	0,6	0,6	0,6	0,6
Transect 3	1,0	1,0	1,1	1,0
Transect 4	1,6	1,2	0,9	0,9

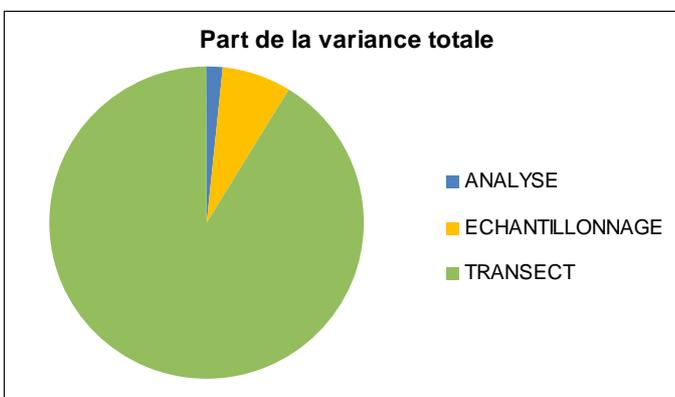
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	1,4	0,0	1,6	13,7
Transect 2	0,6	0,0	0,6	0,0
Transect 3	1,0	0,0	1,1	6,7
Transect 4	1,4	20,2	0,9	0,0

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	1,5	7,2
Transect 2	0,6	0,0
Transect 3	1,0	3,4
Transect 4	1,2	30,7
Moyenne	1,1	34,1

Moyenne population	1,1	34,2
--------------------	-----	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,1	5,1	1,6
Echantillonnage	0,1	10,7	7,4
Transect	0,4	37,8	91,0
Global	0,4	39,6	



BDE154 (µg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	nd	nd	nd	nd
Transect 2	0,1	0,1	nd	nd
Transect 3	0,2	0,2	0,1	0,1
Transect 4	0,1	0,1	0,1	0,2

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	0,1	0,0	/	/
Transect 3	0,2	0,0	0,1	0,0
Transect 4	0,1	0,0	0,2	47,1

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	/	/
Transect 3	0,2	47,1
Transect 4	0,1	28,3
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	0,1	0,1	0,2	0,2
Transect 2	0,1	0,1	0,1	0,1
Transect 3	0,2	0,1	0,2	0,1
Transect 4	0,2	0,2	0,2	0,2

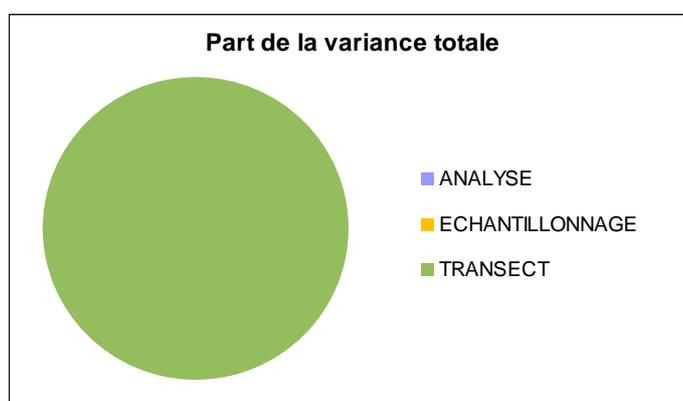
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	0,1	0,0	0,2	0,0
Transect 2	0,1	0,0	0,1	0,0
Transect 3	0,2	47,1	0,2	47,1
Transect 4	0,2	0,0	0,2	0,0

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	0,2	47,1
Transect 2	0,1	0,0
Transect 3	0,2	0,0
Transect 4	0,2	0,0
Moyenne	0,2	27,2

Moyenne population	0,2	34,4
--------------------	-----	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,0	0,0	0,0
Echantillonnage	0,0	0,0	0,0
Transect	0,0	30,8	100,0
Global	0,0	30,8	



BDE153 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	<0,1	<0,1	nd	<0,1
Transect 2	0,2	0,2	0,1	0,1
Transect 3	0,2	0,3	0,2	0,2
Transect 4	0,2	0,2	0,2	0,2

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	0,2	0,0	0,1	0,0
Transect 3	0,3	28,3	0,2	0,0
Transect 4	0,2	0,0	0,2	0,0

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	0,2	47,1
Transect 3	0,2	15,7
Transect 4	0,2	0,0
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	0,2	0,2	0,2	0,2
Transect 2	0,1	0,1	0,1	0,2
Transect 3	0,2	0,2	0,2	0,9
Transect 4	0,3	0,3	0,2	0,2

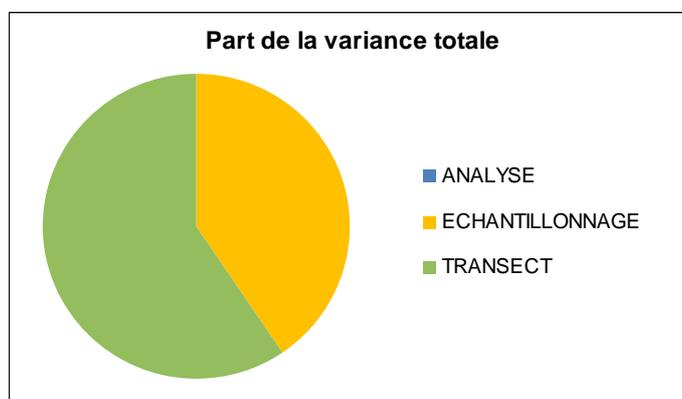
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	0,2	0,0	0,2	0,0
Transect 2	0,1	0,0	0,2	47,1
Transect 3	0,2	0,0	0,6	90,0
Transect 4	0,3	0,0	0,2	0,0

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	0,2	0,0
Transect 2	0,1	28,3
Transect 3	0,4	66,0
Transect 4	0,3	28,3
Moyenne	0,2	44,2

Moyenne population	0,2	78,2
--------------------	-----	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,0	0,0	0,0
Echantillonnage	0,1	35,8	40,6
Transect	0,1	43,3	59,4
Global	0,1	56,2	



BDE183 (µg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Transect 2	0,1	0,3	0,2	0,2
Transect 3	0,4	0,3	0,3	0,3
Transect 4	0,4	0,3	0,3	0,3

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/	/	/
Transect 2	0,2	70,7	0,2	0,0
Transect 3	0,4	20,2	0,3	0,0
Transect 4	0,4	20,2	0,3	0,0

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	/	/
Transect 2	0,2	0,0
Transect 3	0,3	10,9
Transect 4	0,3	10,9
Moyenne	/	/

Moyenne population	/	/
--------------------	---	---

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	/	/	/
Echantillonnage	/	/	/
Transect	/	/	/
Global	/	/	

Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	0,4	0,3	0,3	0,3
Transect 2	0,2	0,3	0,2	0,2
Transect 3	0,3	0,2	0,3	0,3
Transect 4	0,3	0,3	0,3	0,2

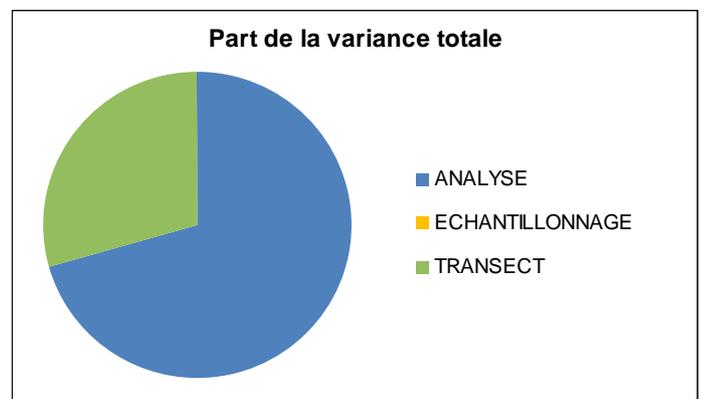
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	0,4	20,2	0,3	0,0
Transect 2	0,3	28,3	0,2	0,0
Transect 3	0,3	28,3	0,3	0,0
Transect 4	0,3	0,0	0,3	28,3

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	0,3	10,9
Transect 2	0,2	15,7
Transect 3	0,3	12,9
Transect 4	0,3	12,9
Moyenne	0,3	14,8

Moyenne population	0,3	21,0
--------------------	-----	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	0,1	20,6	70,6
Echantillonnage	0,0	0,0	0,0
Transect	0,0	13,3	29,4
Global	0,1	24,5	



BDE209 (µg/kg)

Epaisseur prélevée : 5 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	52,7	52,7	81,3	81,3
Transect 2	157,5	151,4	107,1	134,5
Transect 3	212,6	209,9	172,1	178,6
Transect 4	220,7	225,1	130,5	136,9

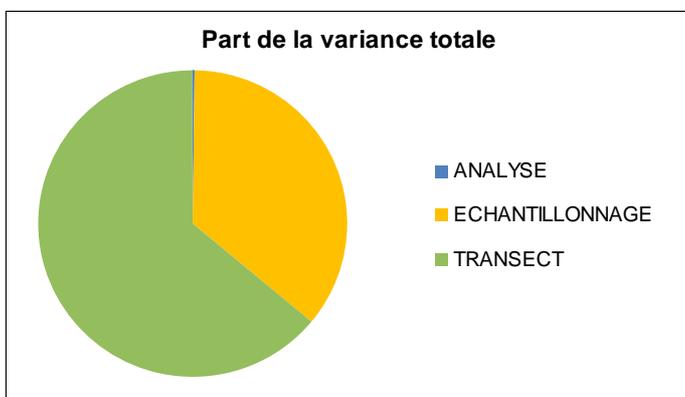
	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	52,7	0,0	81,3	0,0
Transect 2	154,5	2,8	120,8	16,0
Transect 3	211,3	0,9	175,4	2,6
Transect 4	222,9	1,4	133,7	3,4

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	67,0	30,2
Transect 2	137,6	17,3
Transect 3	193,3	13,1
Transect 4	178,3	35,4
Moyenne	144,1	39,2

Moyenne population	144,1	40,1
--------------------	-------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	4,3	3,0	0,4
Echantillonnage	42,3	29,4	35,7
Transect	56,6	39,3	63,9
Global	70,8	49,1	



Epaisseur prélevée : 1 cm

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
Transect 1	201,2	197,0	232,7	234,6
Transect 2	115,2	112,9	136,1	141,7
Transect 3	217,0	213,3	210,3	214,9
Transect 4	300,0	323,6	175,7	175,4

	Echantillonnage 1		Echantillonnage 2	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
Transect 1	199,1	1,5	233,7	0,6
Transect 2	114,1	1,4	138,9	2,9
Transect 3	215,2	1,2	212,6	1,5
Transect 4	311,8	5,4	175,6	0,1

	Moyenne	CV (%)
Transect 1	216,4	11,3
Transect 2	126,5	13,9
Transect 3	213,9	0,8
Transect 4	243,7	39,5
Moyenne	200,1	25,4

Moyenne population	200,1	29,4
--------------------	-------	------

Analyse robuste de la variance :

	Ecart-type	CV (%)	Part dans la variance (%)
Analyse	3,4	1,7	0,3
Echantillonnage	32,3	16,2	27,1
Transect	52,9	26,5	72,6
Global	62,1	31,1	

