

EVALUATION DES RISQUES DE CONTAMINATION LIEE AU PRELEVEMENT ET AU PRE-TRAITEMENT DES SEDIMENTS

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

Lionard E., Schiavone S. et Coquery M.
Juillet 2012

Programme scientifique et technique
Année 2012

Note d'avancement

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2012 (action I-A-01 Amélioration des méthodes de prélèvements pour les paramètres physico-chimiques) dans le cadre du partenariat ONEMA - Irstea, 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) ».

Auteurs :

Eva Lionard
Irstea
eva.lionard@irstea.fr

Séverine Schiavone
Irstea
severine.schiavone@irstea.fr

Marina Coquery
Irstea
marina.coquery@irstea.fr

Vérification du document :

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

Bénédicte Lepot
INERIS
Benedicte.Lepot@ineris.fr

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

Les correspondants

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

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

Référence du document : Lionard E., Schiavone S., Coquery M. (2012). Evaluation des risques de contamination liée au prélèvement et au pré-traitement des sédiments. Irstea, 26p.

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.	Contexte et objectifs	7
2.	Méthodologie de prélèvement et d'analyse	7
3.	Exploitation des résultats	9
3.1	Tests statistiques de comparaison des moyennes	10
3.1.1	Comparaison des populations : sédiment « référence » versus « inox » pour le chrome	10
3.1.2	Synthèse des résultats de comparaison des 2 tests statistiques.....	11
3.2	Exemple de représentation graphique et calcul des écarts relatifs entre les échantillons « référence » et « inox »	11
3.2.1	Représentation graphique des concentrations en chrome	12
3.2.2	Calcul des écarts relatifs	12
4.	Discussion	13

Liste des annexes :

Annexe 1 : Tableaux et diagrammes représentant les différentes concentrations en métal pour chaque échantillon et résultats des tests de Fisher et Student 14

Annexe 2 : Résultats (en mg/kg) des analyses de métaux sur les échantillons présentant les plus grands pourcentages de différence 22

Liste des figures :

Figure 1: Représentation schématique de l'essai. 7

Figure 2: Concentrations moyennes en chrome pour chaque échantillon pour les 2 méthodes de prélèvement testées (référence, inox), profondeur 5cm, 2 transects, 4 prélèvements par transect (les points correspondent aux concentrations des doubles analytiques). 10

Liste des tableaux :

Tableau 1: Comparaison des populations "inox" et "référence" pour le chrome 9

Tableau 2: Comparaison des populations "inox" et "référence" pour tous les métaux 9

Tableau 3: Pourcentage de différence des concentrations moyennes en métal entre échantillons « référence » et « inox » (les RPD > +/-20% sont grisés) 11

Tableau 4: Pourcentage de différence des concentrations moyennes normalisées en métal entre échantillons "référence" et "inox" (les RPD > +/-20% sont grisés) 11

Tableau 5: RPD pour l'échantillon T4-5cm-2 analysé une seconde fois 12

RESUME

La directive cadre sur l'eau stipule que la surveillance des sédiments soit régulièrement effectuée afin de donner une image réelle de l'état des masses d'eau et de suivre sur le long terme les concentrations en substances hydrophobes. Les étapes de prélèvement et de pré-traitement des sédiments doivent être maîtrisées afin d'obtenir des échantillons comparables. Le guide d'échantillonnage et de pré-traitement des sédiments en milieu continental pour les analyses physico-chimiques de la DCE, Schiavone et al. (2011), recommande une procédure et des outils différents selon les paramètres étudiés.

Les essais effectués ont eu pour objectif de déterminer les risques de contamination des sédiments par le matériel de prélèvement et ainsi estimer si la procédure de prélèvement recommandée peut être simplifiée. Ceci a été réalisé en prélevant, avec du matériel plastique (selon les bonnes pratiques) puis avec du matériel tout inox, un échantillon destiné à l'analyse de 9 métaux (chrome, cobalt, nickel, cuivre, zinc, arsenic, cadmium, plomb et mercure). Ces opérations d'échantillonnage ont été effectuées en double, à la suite, par un même opérateur. Les échantillons ont été analysés en double au laboratoire dans des conditions de répétabilité.

À partir des résultats obtenus, deux approches statistiques sont proposées. La première consiste à comparer les concentrations en métaux obtenues avec les deux types de prélèvement comme deux populations indépendantes via les tests de Fisher et Student. Les tests statistiques ne montrent aucune différence entre les deux types de population. La seconde permet de comparer les concentrations moyennes en métal en fonction du type de prélèvement (inox ou plastique) en calculant le pourcentage de différence relatif. Ces comparaisons montrent que, de manière générale, les concentrations obtenues ne diffèrent pas de plus de 20%. Néanmoins, des pourcentages de différence relative (RDP) supérieurs à 20% ont été observés dans le cas d'un échantillon pour certains métaux. Des vérifications ont montré que ces différences ne sont pas dues à la granulométrie ou à l'analyse. Nous n'avons pu identifier aucune explication à cette différence.

En conclusion, dans les conditions de l'essai, le matériel de prélèvement tout inox induit des variations du résultat généralement inférieures à 20% qui seront considérées comme négligeables vis-à-vis des autres formes de dispersion. Il faut cependant nuancer ces conclusions car elles proviennent de peu d'échantillons prélevés sur un seul site, par un même préleveur.

Mots clés (thématique et géographique) :

Sédiment, prélèvement, cours d'eau, contamination, métaux

Remerciements :

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

- Aymeric Dabrin et Aurélie Larrose d'Irstea Lyon.

Glossaire :

AE : Agence de l'eau

COT : Carbone organique total

DCE : Directive cadre sur l'eau

NQE : Norme de qualité environnementale

RM&C : Rhône-Méditerranée et Corse

RPD : Pourcentage de différence relative

1. 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. La directive fille NQE (EC, 2008) met en avant le suivi de tendance de certaines substances prioritaires dans les sédiments, plus spécifiquement les métaux et les substances organiques hydrophobes. Il apparaît donc essentiel que le prélèvement des sédiments soit maîtrisé afin d'obtenir des résultats fiables et comparables aussi bien au niveau géographique que sur le long terme.

Dans un premier temps, l'étude de plusieurs documents traitant de l'échantillonnage des sédiments de cours d'eau et plans d'eau (dont les cahiers des charges des agences de l'eau) a mis en évidence des points communs et des divergences dans les techniques de prélèvement recommandées et utilisées au niveau national (Cf. rapport « Analyse comparative et critique des documents, guides ou normes pour le prélèvement des sédiments en milieu continental » [1]). Ces divergences sont problématiques dans le cadre de l'exploitation et la comparaison des données d'analyses physico-chimiques des sédiments. Dans un deuxième temps, dans le but de statuer sur certaines de ces divergences, nous avons décidé d'observer des campagnes d'échantillonnage réalisées par plusieurs prestataires de l'agence de l'eau. Ces observations, réalisées durant l'été 2010, ont permis d'élaborer une première version du guide portant sur les recommandations sur l'échantillonnage des sédiments en vue de l'analyse des micropolluants [2]. Il subsiste néanmoins certaines questions en suspens sur la méthodologie de prélèvement et de pré-traitement des sédiments.

Nos travaux précédents, Schiavone et al. 2011 [3], ont mis en évidence que, pour une sélection de substances prioritaires, l'incertitude liée à la variabilité spatiale (hétérogénéité des sédiments dans le cours d'eau) et l'incertitude due à la répétition des prélèvements sont prédominantes par rapport à la variabilité analytique. De plus, nous avons démontré que, dans les conditions de l'essai, l'épaisseur de la couche prélevée (1 cm ou 5 cm) n'a pas une grande influence sur les résultats de concentrations en micropolluants pour des sédiments de même qualité. Afin de pouvoir comparer les résultats d'analyses de micropolluants sur les échantillons prélevés, qui peuvent être de nature différente, nous avons proposé et testé une étape de normalisation par la granulométrie pour les métaux ou le COT (carbone organique total) pour les micropolluants organiques.

Selon les recommandations du guide de prélèvement des sédiments [2], la méthodologie prévoit une procédure et des outils différents en vue de l'analyse des métaux d'une part, et des micropolluants organiques d'autre part. Afin d'évaluer la contamination potentielle de l'échantillon par les outils de prélèvement et les flacons récepteurs, des essais complémentaires ont été réalisés en même temps que l'étude détaillée par Schiavone et al. 2011 [3]. L'objectif étant d'évaluer si la procédure recommandée pourrait être simplifiée, en utilisant le matériel tout inox pour le prélèvement et le verre pour le conditionnement, aussi bien pour l'analyse des métaux que des micropolluants organiques. Cette note présente la méthodologie mise en œuvre ainsi que les résultats obtenus.

2. Méthodologie de prélèvement et d'analyse

Les opérations d'échantillonnage ont été effectuées le 23 août 2011, sur la rivière Azergues, qui est le troisième cours d'eau du Rhône. Ce site a été sélectionné avec la collaboration de l'AE RM&C car il présente des sédiments fins et pollués. Le site d'étude et la stratégie générale de prélèvement sont détaillés dans le rapport de Schiavone et al. 2011 [3].

L'objectif de l'étude présentée ici était d'évaluer la possible contamination de l'échantillon lors du prélèvement. En effet, en suivant les recommandations données dans le « Guide d'échantillonnage et de pré-traitement des sédiments en milieu continental pour les analyses physico-chimiques de la DCE » [2] pour l'analyse des micropolluants organiques et des métaux, la procédure de prélèvement s'avère longue puisque chaque prélèvement doit être effectué séparément. En effet, pour l'analyse des métaux il est recommandé d'éviter le matériel en métal et lui préférer celui en plastique. Alors que pour les micropolluants organiques, le plastique est, à priori, incompatible. Les pratiques observées auprès d'opérateurs de terrain semblant privilégier l'acier inoxydable (inox) (i.e. facilité d'usage, solidité, ...), nous avons testé en premier lieu la contamination éventuelle des échantillons de sédiment par ce matériau. Ainsi, seule la possible contamination de l'échantillon en éléments traces (métaux ou métalloïdes) a été évaluée ici. De part sa composition, l'inox est susceptible d'apporter une contamination en fer, en chrome et éventuellement en nickel. Cependant le fer n'est pas un paramètre DCE à mesurer.

Les sédiments utilisés pour cette étude sont issus de deux transects différents. Ces transects sont constitués à minima de 3 points de prélèvement (rive gauche, rive droite et centre du chenal si possible) sur une épaisseur de 5 cm, afin d'obtenir un échantillon représentatif du transect. Il est nécessaire de noter que les données sur les différents transects ne sont présentés ici qu'afin d'obtenir des données supplémentaires par rapport à l'objectif visé (leur localisation exacte n'est pas importante ici).

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 d'éviter de prélever les sédiments au contact de la benne (la benne Eckman s'ouvre aussi par le haut pour permettre le sous-échantillonnage). Les sédiments sont tamisés sur site (< 2 mm), puis transférés dans des flacons qui sont ensuite transportés réfrigérés au laboratoire. L'ensemble du matériel de prélèvement, préalablement nettoyé au laboratoire (i.e., lavage avec détergent suivi d'acide acétique utilisé comme neutralisant, rinçage à l'acétone de pureté conforme à l'analyse d'ultra traces, séchage sous sorbonne), est rincé avec l'eau du site avant utilisation.

Une benne est utilisée pour chaque sous-échantillonnage. L'échantillon dit de « référence » est prélevé selon les recommandations du guide, c'est-à-dire en réalisant le sous-échantillonnage du sédiment dans la benne de prélèvement à l'aide d'une cuillère en plastique, l'homogénéisation du sédiment dans un seau en plastique avec une cuillère en plastique, le tamisage de l'échantillon sur un tamis nylon et le conditionnement dans un flacon en plastique (polyéthylène basse densité, HDPE). Afin d'étudier la possible contamination par du matériel en inox, le sédiment dit « inox » est prélevé en réalisant le sous échantillonnage dans la benne de prélèvement avec une cuillère en inox, l'homogénéisation dans un sceau en inox avec une cuillère en inox, le tamisage de l'échantillon sur un tamis en inox et enfin, le conditionnement dans un flacon en verre ambré. Il est important de noter que le matériel en inox utilisé pour le prélèvement est propre et en bon état (i.e., non oxydé) et préalablement rincé avec l'eau du site.

Les résultats des analyses de métaux réalisées sur cet échantillon « inox » ont été comparés à ceux de l'échantillon dit de « référence ». Pour l'exploitation des résultats, afin de pouvoir effectuer des tests statistiques, la méthode des doubles (Ramsey, 1993) a été appliquée comme illustré en figure 1.

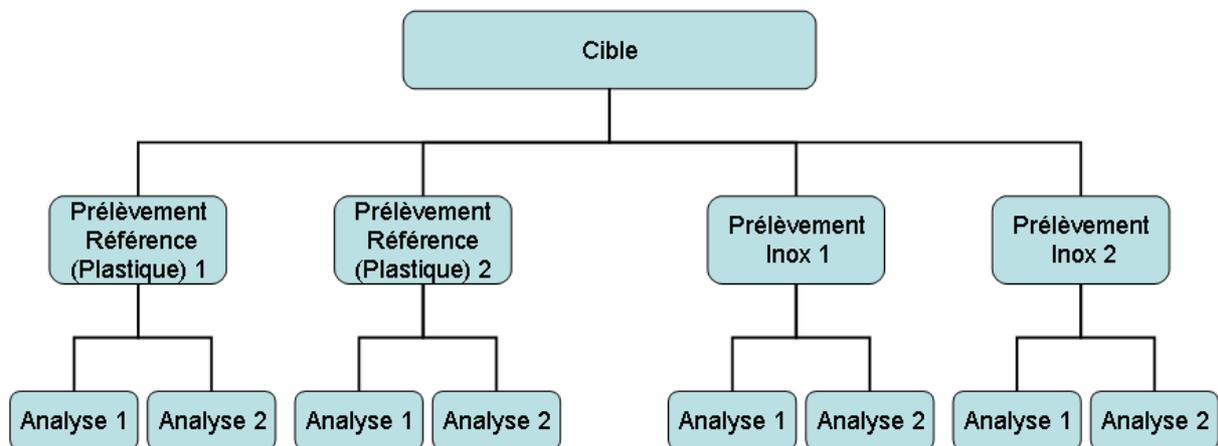


Figure 1: Représentation schématique de l'essai.

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). Pour chaque cible, deux prélèvements « inox » et deux prélèvements « référence » (avec du matériel plastique) ont été réalisés. Chaque prélèvement a été analysé en double au laboratoire. Les analyses ont été effectuées dans des conditions de répétabilité (un laboratoire, un seul opérateur et un seul jour d'analyse) et les échantillons étaient distribués de façon aléatoire au sein de la série analytique.

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 la station étudiée, les métaux choisis dans cette étude sont les suivants : chrome, cobalt, nickel, cuivre, zinc, arsenic, cadmium, plomb et mercure.

3. Exploitation des résultats

Deux approches statistiques complémentaires ont été explorées : la première permet d'étudier l'éventuelle contamination de l'ensemble des prélèvements et la seconde, une comparaison des concentrations moyennes des doubles analytiques pour chacun des prélèvements.

Dans un premier temps, nous avons comparé statistiquement les concentrations en métaux obtenues pour le sédiment « inox » et le sédiment « référence ». Afin de vérifier si ces deux populations peuvent être considérées comme significativement différentes, nous avons effectué un test de comparaison de 2 populations. La première étape est la comparaison des variances des populations par un test de Fisher ; puis, si les variances sont considérées comme équivalentes, un test de Student est appliqué aux moyennes. Les tests statistiques ont été réalisés avec un seuil de probabilité de 95%. Les tests statistiques réalisés et leurs résultats sont détaillés ci-dessous dans le cas du chrome (parag. 2.1). Le tableau 2 présente l'ensemble des résultats obtenus pour tous les métaux analysés.

Dans un second temps, nous avons représenté graphiquement les concentrations moyennes des différents prélèvements pour chaque métal (i.e., les moyennes des doubles analytiques). Ceci permet de visualiser l'écart entre les résultats des échantillons de « référence » et des échantillons « inox ». Le calcul de la différence relative entre la concentration de « référence » et la concentration « inox » paraît le plus explicite pour comparer les résultats de ces deux prélèvements. La différence relative exprimée en pourcentage (RPD) est calculée selon la formule suivante :

$$RPD(\%) = \frac{\text{Concentration Inoxy} - \text{Concentration Référence}}{\text{Concentration Référence}} * 100$$

Les résultats sont synthétisés dans le tableau 3 (parag. 2.2).

3.1 Tests statistiques de comparaison des moyennes

Dans cette partie du rapport, les résultats sont considérés comme deux populations distinctes. Nous comparons donc une population « référence » et une population « inox » pour chaque métal.

3.1.1 Comparaison des populations : sédiment « référence » versus « inox » pour le chrome

Le test de Fisher

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

Ici $F_{\text{observé}} = s^2_{\text{référence}} / s^2_{\text{inox}} = 1.64$.

Cette valeur est comparée à la valeur F théorique donnée par les tables de Fisher. Cette valeur dépend du degré de liberté des populations - ici 7 - et du seuil de probabilité - ici 95%.

Dans notre cas, $F_{\text{théorique}} = 3.79$.

Nous avons $F_{\text{théorique}} > F_{\text{observé}}$, l'hypothèse est vraie. Les variances ne sont pas significativement différentes. Nous pouvons donc effectuer le test de Student.

Le test d'égalité des moyennes (Student)

La valeur t est calculée selon la formule :

$$t = (\text{Moyenne}_{\text{référence}} - \text{Moyenne}_{\text{inox}}) / \sqrt{[s^2 (1/n_{\text{référence}} + 1/n_{\text{inox}})]}$$

avec $n_{\text{référence}}$ et n_{inox} le nombre d'observations pour chaque population

$$s^2 = [(s^2_{\text{référence}} * \text{ddl}_{\text{référence}}) + (s^2_{\text{inox}} * \text{ddl}_{\text{inox}})] / (\text{ddl}_{\text{référence}} + \text{ddl}_{\text{inox}})$$

s^2 étant la variance et ddl le degré de liberté.

Ici $t = -0.20$.

Cette valeur est comparée à une valeur $t_{\text{théorique}}$ obtenue dans la table de Student. Celle-ci dépend des degrés de liberté des populations comparées - ici 7- et du seuil de probabilité choisi, ici 95%.

Dans ce cas, la valeur de $t_{\text{théorique}} = 2,14$.

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

Tableau 1: Comparaison des populations "inox" et "référence" pour le chrome

Test d'égalité des variances (F-Test)

	Référence	Inox
Moyenne (mg/kg)	40,65	41,24
Variance (mg/kg)	42,55	27,16
Observations	8	8
Degré de liberté	7	7
F	1,57	
P(F<=f) unilatéral	0,28	
Valeur critique pour F (unilatéral)	3,79	

Test d'égalité des moyennes (Student)

	Référence	Inox
Moyenne (mg/kg)	40,65	41,2375
Variance (mg/kg)	42,55	27,16
Observations	8	8
t	-0.199	
Degré de liberté	14	
P(T<=t) bilatéral	0,85	
Valeur critique de t (bilatéral)	2,14	

Conclusion : Les concentrations en chrome dans le sédiment prélevé selon les recommandations du guide de prélèvement (utilisation de matériels en plastique) et dans le sédiment prélevé avec les instruments inox ne diffèrent pas de façon significative. Il en est de même pour l'ensemble des métaux étudiés.

3.1.2 Synthèse des résultats de comparaison des 2 tests statistiques

Tableau 2: Comparaison des populations "inox" et "référence" pour tous les métaux

	F (Fisher)	F _{théorique} : Valeur critique pour F (unilatéral)	t (Student)	t _{théorique} : Valeur critique pour t (bilatéral)	Populations identiques
Chrome	1.57	3.79	-0.199	2.14	Oui
Cobalt	2.13		-0.101		Oui
Nickel	1.64		-0.375		Oui
Cuivre	2.09		-0.359		Oui
Zinc	2.32		-0.378		Oui
Arsenic	2.57		-0.097		Oui
Cadmium	1.87		-0.189		Oui
Plomb	2.66		-0.283		Oui
Mercur	1.07		-0.265		Oui

Pour tous les métaux, les populations peuvent être jugées comme équivalentes puisque $F_{théorique} > F$ et $t_{théorique} > t$.

Remarque : Les tests statistiques donnent les mêmes résultats avec les concentrations corrigées par la granulométrie.

3.2 Exemple de représentation graphique et calcul des écarts relatifs entre les échantillons « référence » et « inox »

Dans cette partie où il est question de comparer les échantillons un à un selon le type de prélèvement et le transect, nous avons représenté la concentration moyenne (des doubles analytiques)

en métal correspondant à chaque prélèvement. Le fait de travailler avec les concentrations moyennes par prélèvement permet de s'affranchir de la variabilité analytique.

3.2.1 Représentation graphique des concentrations en chrome

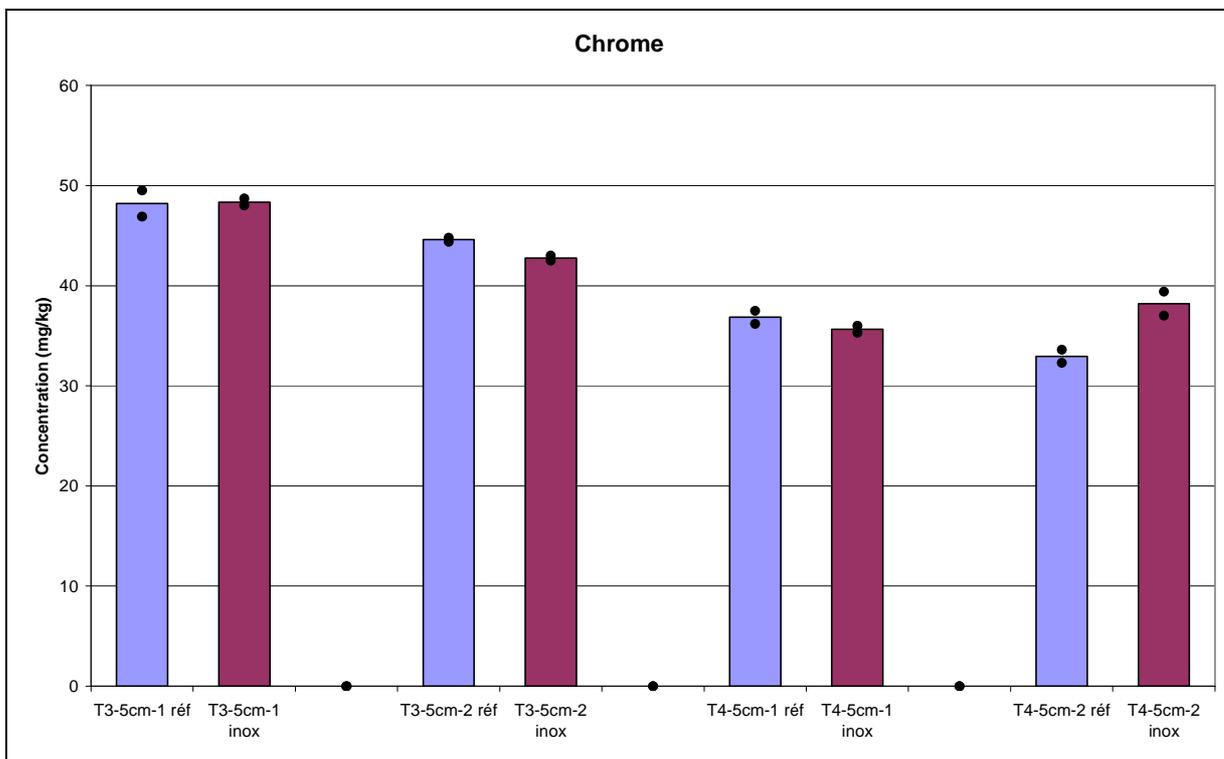


Figure 2: Concentrations moyennes en chrome pour chaque échantillon pour les 2 méthodes de prélèvement testées (référence, inox), profondeur 5cm, 2 transects, 4 prélèvements par transect (les points noirs correspondent aux concentrations des doubles analytiques).

Cette représentation graphique permet d'estimer visuellement les différences de concentration moyenne retrouvées selon le type de prélèvement. De plus, cette représentation permet de voir la variabilité analytique pour chaque échantillon. Nous en déduisons que, pour le chrome, la variabilité analytique est faible. Les seconds prélèvements du transect 4 (échantillons T4-5cm-2 référence et inox) sont ceux présentant le plus de différence.

Les diagrammes illustrant les concentrations entre les 2 méthodes de prélèvement pour tous les métaux analysés sont présentés en annexe 1.

3.2.2 Calcul des écarts relatifs

Le pourcentage de différence relative (RPD) est calculé entre les concentrations moyennes en métaux mesurées dans l'échantillon « référence » et dans l'échantillon « inox ». Les résultats sont reportés dans le tableau 3.

Tableau 3: Pourcentages de différence relatifs (RPD) des concentrations moyennes (doubles analytiques) en métal entre échantillons « référence » et « inox » (les RPD > ±20% sont grisés)

	Chrome	Cobalt	Nickel	Cuivre	Zinc	Arsenic	Cadmium	Plomb	Mercure
T3-5cm-1	0%	-3%	2%	1%	1%	-4%	3%	-7%	-6%
T3-5cm-2	-4%	-3%	-4%	-10%	-10%	-5%	-17%	1%	-16%
T4-5cm-1	-3%	-2%	-1%	-1%	-2%	3%	-10%	1%	-10%
T4-5cm-2	16%	11%	19%	31%	23%	11%	57%	18%	70%

La quasi-totalité des échantillons présente une différence de concentration inférieure ou égale à 20% entre l'échantillon « inox » et l'échantillon « référence ». Cependant, pour plusieurs métaux, on observe des RPD élevés (de 23 à 70 %) dans le cas du sédiment T4-5cm-2.

4. Discussion

Comme vu précédemment, les tests statistiques ne permettent pas de mettre en avant une différence entre les deux populations pour aucun des métaux analysés. Donc statistiquement, les deux méthodes de prélèvement sont identiques. Cependant, lorsque les concentrations moyennes des doubles analytiques sont comparées une à une, une différence entre les 2 méthodes de prélèvement apparaît majoritairement pour l'un des échantillons testés. Cette différence est élevée pour le mercure et le cadmium où la concentration augmente de 70% et 57% (tableau 3). Le mercure est le métal présentant les plus fortes différences entre les échantillons « référence » et les échantillons « inox ».

Nous remarquons que les plus fortes différences sont obtenues pour l'échantillon T4-5cm-2. Nous avons dans un premier temps fait l'hypothèse que cette variation était due à la différence de granulométrie du sédiment. Les résultats des pourcentages de différences des concentrations moyennes normalisées par la granulométrie sont reportés dans le tableau 4.

Tableau 4: Pourcentage de différence des concentrations moyennes normalisées en métal entre échantillons "référence" et "inox" (les RPD > ±20% sont grisés)

	Chrome	Cobalt	Nickel	Cuivre	Zinc	Arsenic	Cadmium	Plomb	Mercure
T3-5cm-1	3%	0%	4%	3%	3%	-2%	5%	-5%	-4%
T3-5cm-2	8%	9%	8%	1%	1%	6%	-7%	14%	-6%
T4-5cm-1	-8%	-6%	-6%	-6%	-6%	-2%	-14%	-4%	-14%
T4-5cm-2	30%	24%	33%	46%	38%	25%	75%	32%	90%

Il apparaît clairement que la différence de qualité du sédiment n'est pas la réponse aux variations de concentration moyenne dans les échantillons prélevés. Nous pouvons penser, une fois la qualité du sédiment écartée, que cette différence est seulement due à l'analyse. Afin de valider ou non cette hypothèse, l'échantillon « référence » et l'échantillon « inox » ont été analysés de nouveau en double, sauf pour le mercure (Cf. annexe 2).

Tableau 5: RPD pour l'échantillon T4-5cm-2 analysé une seconde fois

	Chrome	Cobalt	Nickel	Cuivre	Zinc	Arsenic	Cadmium	Plomb
T4-5cm-2	20%	14%	22%	24%	24%	11%	64%	17%

Les RPD obtenus lors de la seconde analyse sont similaires à ceux de la première ce qui ne satisfait pas l'hypothèse ci-dessus.

Une pollution en chrome ou nickel était envisageable vu la composition de l'inox, or ce n'est pas pour ces métaux que les différences sont les plus élevées. La matière organique peut accentuer la présence de certains métaux (ex : Hg, Cu). Ainsi deux hypothèses ont pu être formulées à partir des résultats obtenus, soit le prélèvement n'était pas totalement homogène au niveau de l'échantillon (de la benne), soit la variation est due à l'analyse. Cependant, si l'analyse était la source de la variation alors la totalité des analyses devraient être impactées. De plus, l'ensemble des contrôles au sein du processus analytique n'ont montré aucune pollution. Les variations ne semblent donc pas liées à un problème de contamination. Nous n'avons cependant identifié aucune explication avec certitude.

En conclusion générale, nous pouvons dire que, dans les conditions de l'essai, le prélèvement de sédiment réalisé avec du matériel tout inox (matériel nettoyé, en bon état, non oxydé et rincé avec l'eau du site avant usage) pour l'analyse des métaux induit une variation du résultat généralement inférieure à 20% que l'on considérera comme négligeable compte tenu des autres formes de dispersion (variabilité spatiale notamment). Mais, vu la variabilité des résultats et le peu d'échantillons comparés, nous ne pouvons pas généraliser cette conclusion. Il s'agit d'un premier jeu de données dont il importe surtout de noter les grandes tendances.

Avertissement

Les résultats présentés ne sont représentatifs que des essais réalisés (type de site, méthodes d'échantillonnage utilisées, conditions environnementales,...). Ils n'ont pas vocation pour l'instant à être généralisés à d'autres contextes. Ils ont l'intérêt d'apporter quelques données sur les risques liés à la contamination par le matériel de prélèvement pour l'échantillonnage des sédiments compte tenu du nombre limité de répétitions, les résultats obtenus sont à interpréter avec prudence.

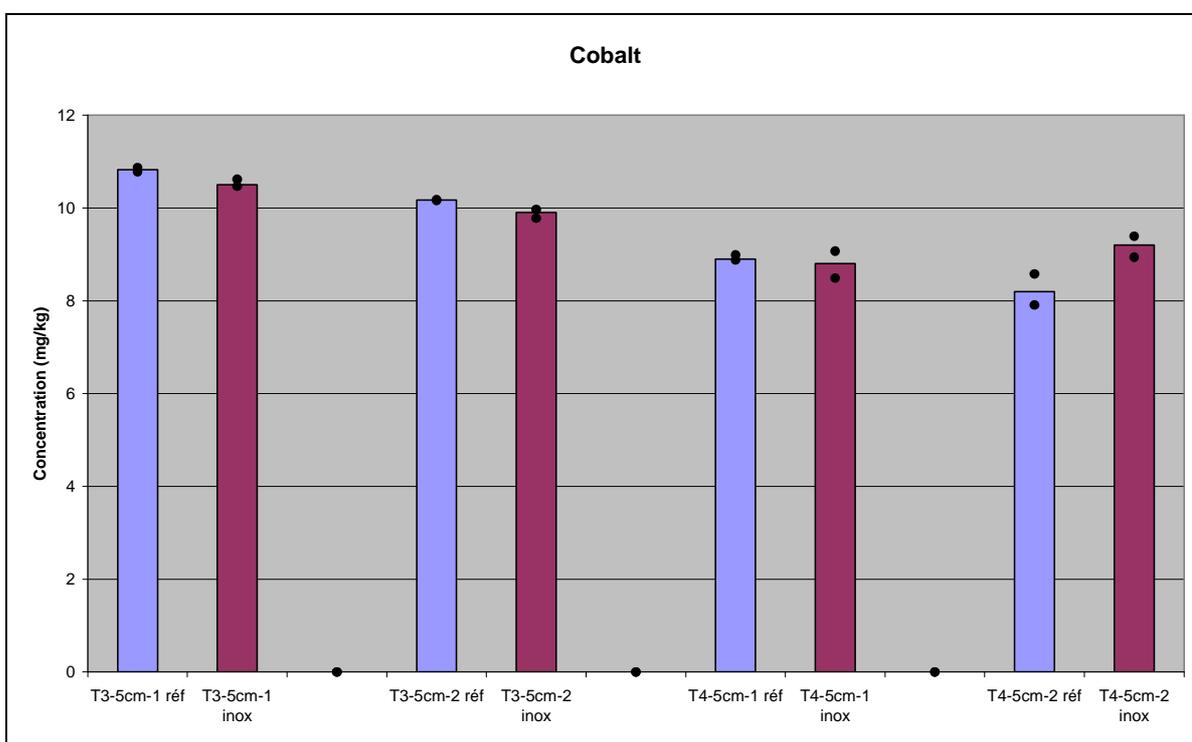
Références

- (1) Schiavone S., Coquery M. (2009). Analyse comparative et critique des documents guides ou normes pour le prélèvement des sédiments en milieu continental. Cemagref-Aquaref, 35 p.
- (2) Schiavone S., Coquery M. (2011). Guide d'échantillonnage et de pré-traitement des sédiments en milieu continental pour les analyses physico-chimiques de le DCE. Cemagref-Aquaref, 24p.
- (3) Schiavone S., Coquery M. et Ghestem J.P. (2011), Incertitudes liées à l'échantillonnage : Exemple d'estimation pour la mesure des micropolluants dans les sédiments. Cemagref en collaboration avec le BRGM - Aquaref, 88 p.

Annexe 1 : Tableaux et diagrammes représentant les différentes concentrations en métal pour chaque échantillon et résultats des tests de Fisher et Student.

Cobalt :

Echantillon	Valeur mesurée pour l'échantillon « de référence » en mg/kg	Valeur mesurée pour l'échantillon « inox » en mg/kg
T3-5cm-1-1	10.87	10.62
T3-5cm-1-2	10.78	10.47
T3-5cm-2-1	10.16	9.97
T3-5cm-2-2	10.18	9.78
T4-5cm-1-1	8.88	9.07
T4-5cm-1-2	8.99	8.49
T4-5cm-2-1	7.91	9.39
T4-5cm-2-2	8.58	8.94



Test d'égalité des variances (F-Test)

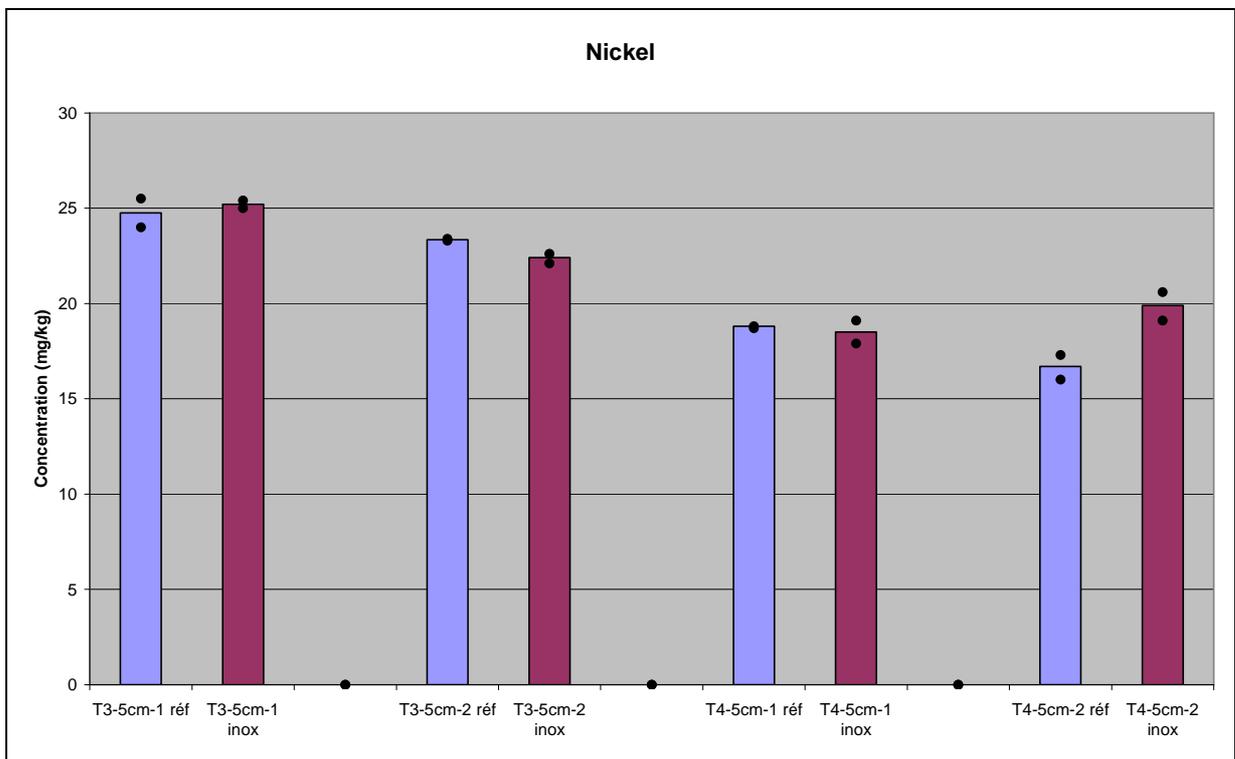
	Référence	Inox
Moyenne (mg/kg)	9.54	9.59
Variance (mg/kg)	1.20	0.56
Observations	8	8
Degré de liberté	7	7
F	2.13	
P(F<=f) unilatéral	0,17	
Valeur critique pour F (unilatéral)	3,79	

Test d'égalité des moyennes (Student)

	Référence	Inox
Moyenne (mg/kg)	9.54	9.59
Variance (mg/kg)	1.20	0.56
Observations	8	8
t	-0.101	
Degré de liberté	14	
P(T<=t) bilatéral	0,92	
Valeur critique de t (bilatéral)	2,14	

Nickel :

Echantillon	Valeur mesurée pour l'échantillon « de référence » en mg/kg	Valeur mesurée pour l'échantillon « inox » en mg/kg
T3-5cm-1-1	25.5	25.4
T3-5cm-1-2	24.0	25.0
T3-5cm-2-1	23.3	22.6
T3-5cm-2-2	23.4	22.1
T4-5cm-1-1	18.8	19.1
T4-5cm-1-2	18.7	17.9
T4-5cm-2-1	16.0	20.6
T4-5cm-2-2	17.3	19.1



Test d'égalité des variances (F-Test)

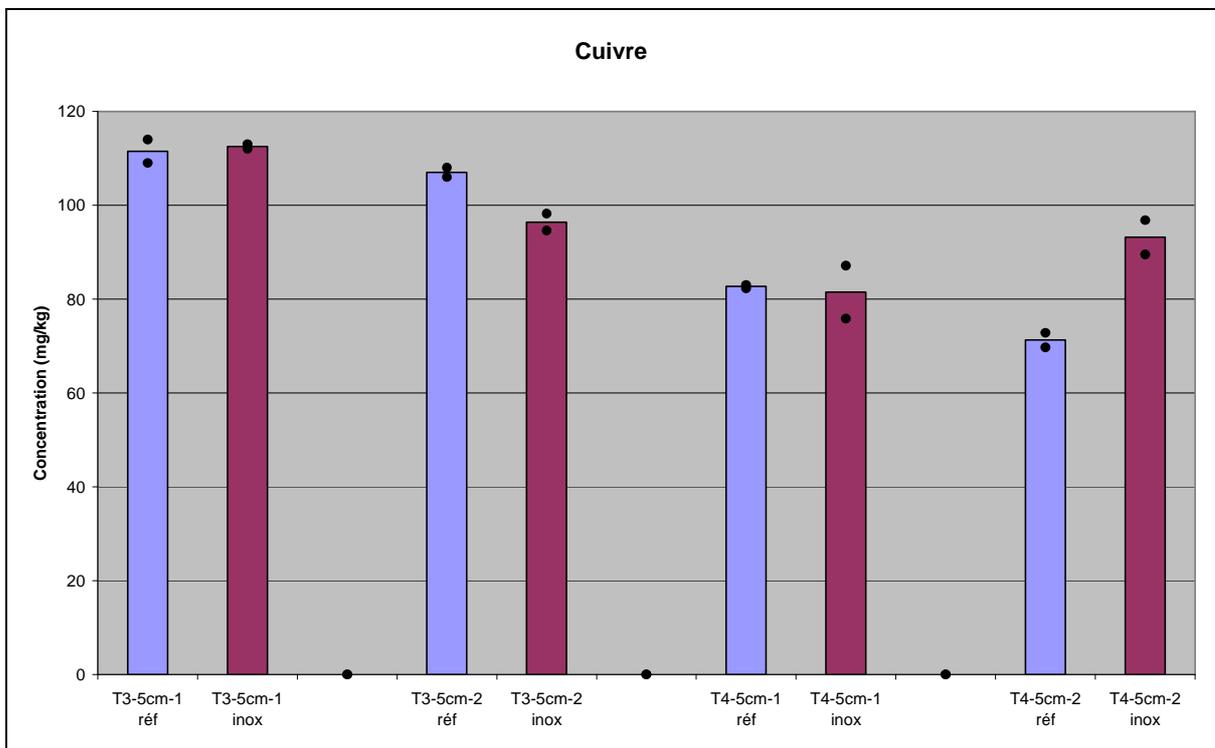
	Référence	Inox
Moyenne (mg/kg)	20.87	21.47
Variance (mg/kg)	12.71	7.76
Observations	8	8
Degré de liberté	7	7
F	1.64	
P(F<=f) unilatéral	0,26	
Valeur critique pour F (unilatéral)	3,79	

Test d'égalité des moyennes (Student)

	Référence	Inox
Moyenne (mg/kg)	20.87	21.47
Variance (mg/kg)	12.71	7.76
Observations	8	8
t	-0.375	
Degré de liberté	14	
P(T<=t) bilatéral	0,71	
Valeur critique de t (bilatéral)	2,14	

Cuivre :

Echantillon	Valeur mesurée pour l'échantillon « de référence » en mg/kg	Valeur mesurée pour l'échantillon « inox » en mg/kg
T3-5cm-1-1	114	113
T3-5cm-1-2	109	112
T3-5cm-2-1	108	98.2
T3-5cm-2-2	106	94.6
T4-5cm-1-1	82.3	87.1
T4-5cm-1-2	83.0	75.8
T4-5cm-2-1	69.7	96.8
T4-5cm-2-2	72.8	89.5



Test d'égalité des variances (F-Test)

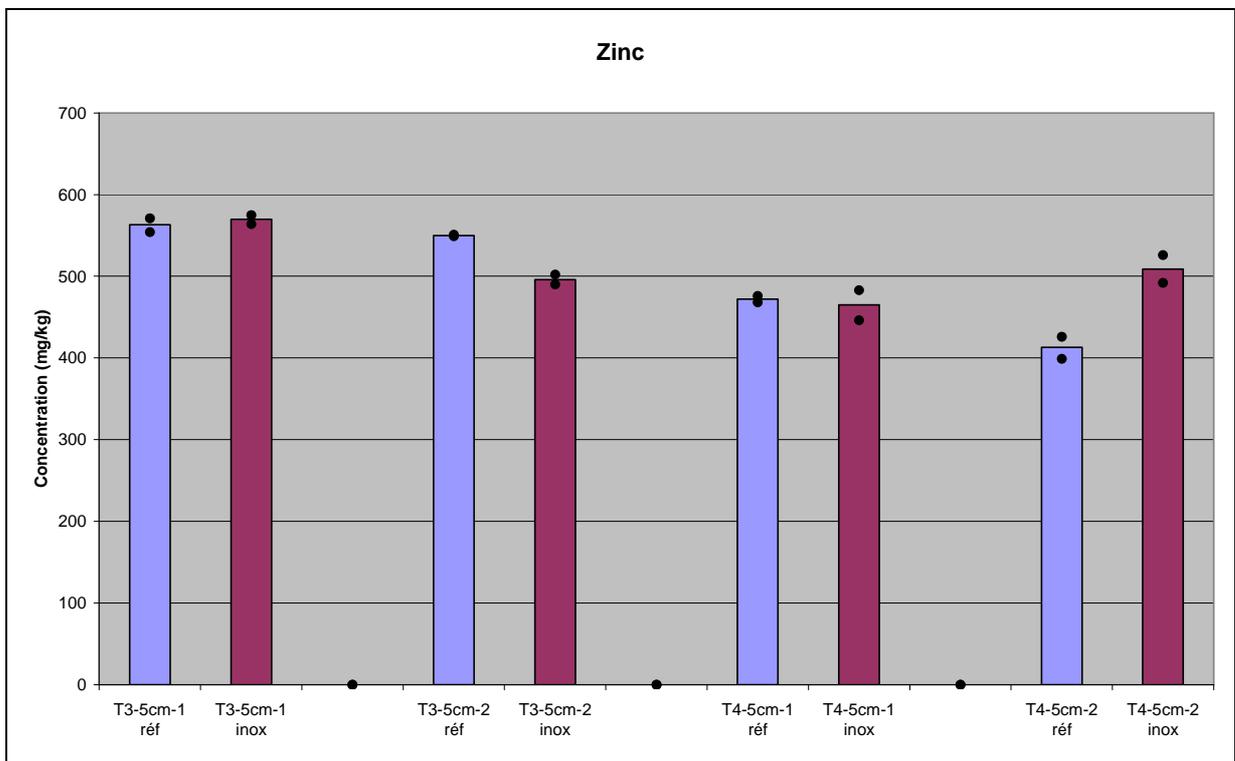
	Référence	Inox
Moyenne (mg/kg)	93.10	95.87
Variance (mg/kg)	322.33	154.54
Observations	8	8
Degré de liberté	7	7
F	2.08	
P(F<=f) unilatéral	0,18	
Valeur critique pour F (unilatéral)	3,79	

Test d'égalité des moyennes (Student)

	Référence	Inox
Moyenne (mg/kg)	93.10	95.87
Variance (mg/kg)	322.33	154.54
Observations	8	8
t	-0.360	
Degré de liberté	14	
P(T<=t) bilatéral	0,72	
Valeur critique de t (bilatéral)	2,14	

Zinc :

Echantillon	Valeur mesurée pour l'échantillon « de référence » en mg/kg	Valeur mesurée pour l'échantillon « inox » en mg/kg
T3-5cm-1-1	571	575
T3-5cm-1-2	554	564
T3-5cm-2-1	551	502
T3-5cm-2-2	549	490
T4-5cm-1-1	468	483
T4-5cm-1-2	476	446
T4-5cm-2-1	399	526
T4-5cm-2-2	426	492



Test d'égalité des variances (F-Test)

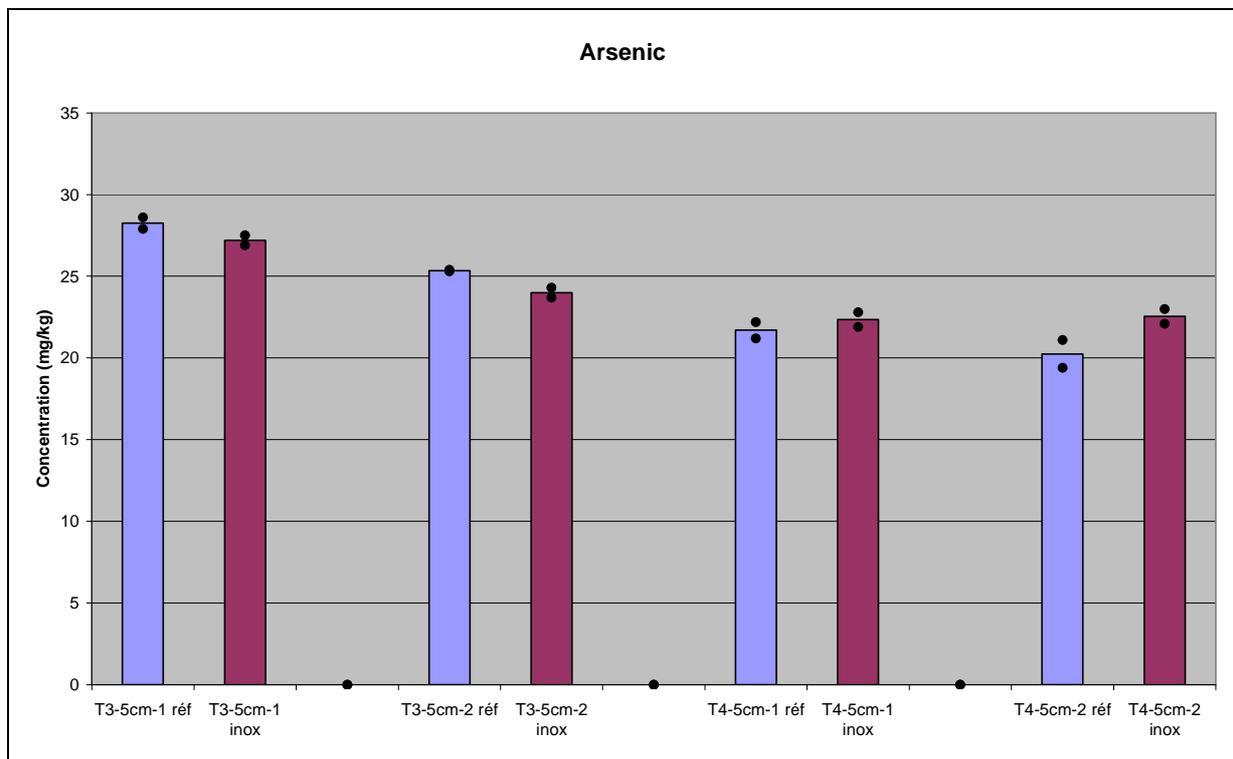
	Référence	Inox
Moyenne (mg/kg)	499.25	509.75
Variance (mg/kg)	4318.78	1858.50
Observations	8	8
Degré de liberté	7	7
F	2.32	
P(F<=f) unilatéral	0,14	
Valeur critique pour F (unilatéral)	3,79	

Test d'égalité des moyennes (Student)

	Référence	Inox
Moyenne (mg/kg)	499.25	509.75
Variance (mg/kg)	4318.78	1858.50
Observations	8	8
t	-0.378	
Degré de liberté	14	
P(T<=t) bilatéral	0,71	
Valeur critique de t (bilatéral)	2,14	

Arsenic :

Echantillon	Valeur mesurée pour l'échantillon « de référence » en mg/kg	Valeur mesurée pour l'échantillon « inox » en mg/kg
T3-5cm-1-1	28.6	26.9
T3-5cm-1-2	27.9	27.5
T3-5cm-2-1	25.4	24.3
T3-5cm-2-2	25.3	23.7
T4-5cm-1-1	21.2	22.8
T4-5cm-1-2	22.2	21.9
T4-5cm-2-1	19.4	23.0
T4-5cm-2-2	21.1	22.1



Test d'égalité des variances (F-Test)

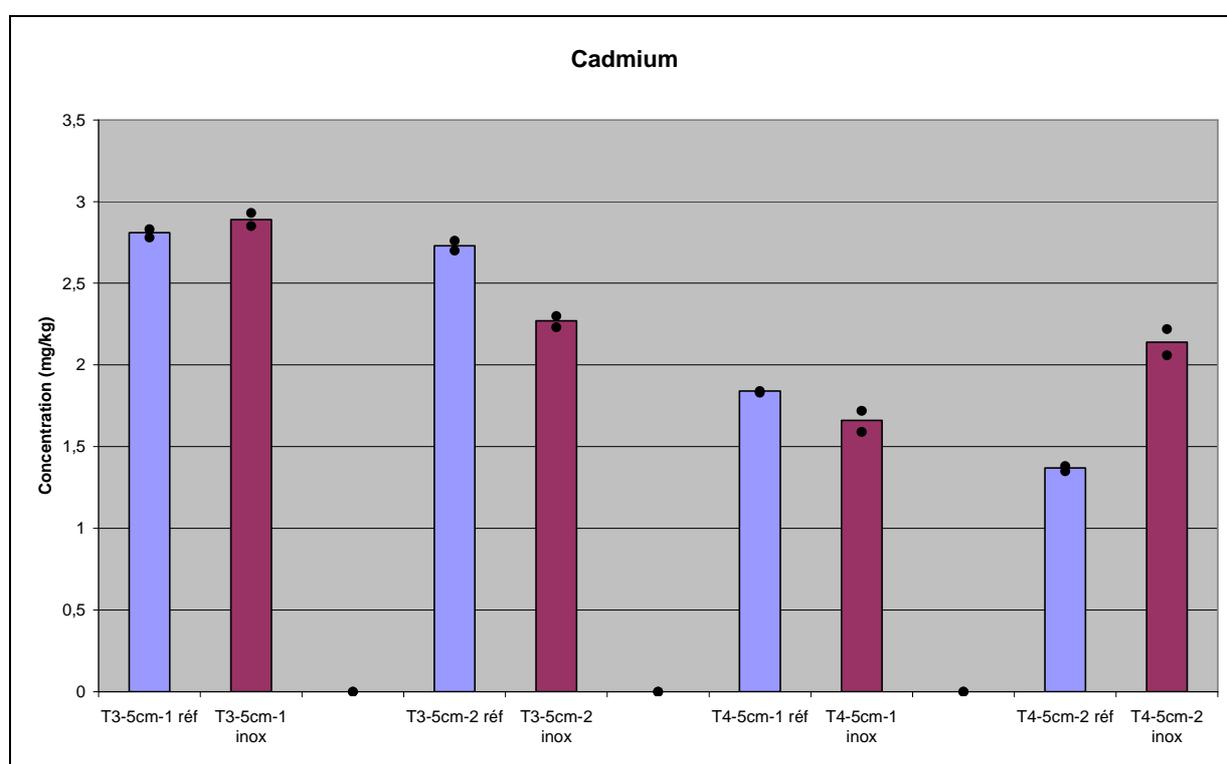
	Référence	Inox
Moyenne (mg/kg)	23.89	24.02
Variance (mg/kg)	11.51	4.47
Observations	8	8
Degré de liberté	7	7
F	2.57	
P(F<=f) unilatéral	0,12	
Valeur critique pour F (unilatéral)	3,79	

Test d'égalité des moyennes (Student)

	Référence	Inox
Moyenne (mg/kg)	23.89	24.02
Variance (mg/kg)	11.51	4.47
Observations	8	8
t	-0.097	
Degré de liberté	14	
P(T<=t) bilatéral	0,92	
Valeur critique de t (bilatéral)	2,14	

Cadmium :

Echantillon	Valeur mesurée pour l'échantillon « de référence » en mg/kg	Valeur mesurée pour l'échantillon « inox » en mg/kg
T3-5cm-1-1	2.78	2.85
T3-5cm-1-2	2.83	2.93
T3-5cm-2-1	2.76	2.30
T3-5cm-2-2	2.70	2.23
T4-5cm-1-1	1.83	1.72
T4-5cm-1-2	1.84	1.59
T4-5cm-2-1	1.35	2.22
T4-5cm-2-2	1.38	2.06



Test d'égalité des variances (F-Test)

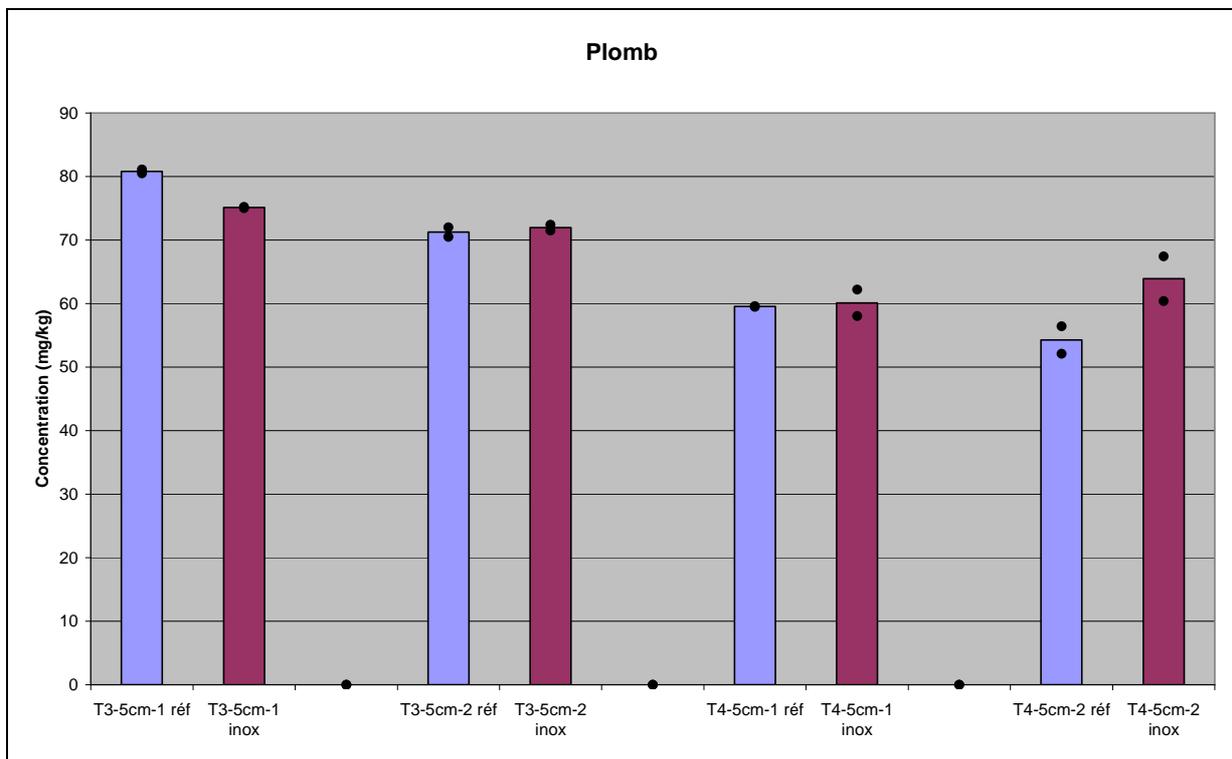
	Référence	Inox
Moyenne (mg/kg)	2.18	2.24
Variance (mg/kg)	0.42	0.22
Observations	8	8
Degré de liberté	7	7
F	1.87	
P(F<=f) unilatéral	0,21	
Valeur critique pour F (unilatéral)	3,79	

Test d'égalité des moyennes (Student)

	Référence	Inox
Moyenne (mg/kg)	2.18	2.24
Variance (mg/kg)	0.42	0.22
Observations	8	8
t	-0.189	
Degré de liberté	14	
P(T<=t) bilatéral	0,85	
Valeur critique de t (bilatéral)	2,14	

Plomb :

Echantillon	Valeur mesurée pour l'échantillon « de référence » en mg/kg	Valeur mesurée pour l'échantillon « inox » en mg/kg
T3-5cm-1-1	81.1	75.2
T3-5cm-1-2	80.5	75.0
T3-5cm-2-1	72.0	72.4
T3-5cm-2-2	70.5	71.5
T4-5cm-1-1	59.5	62.2
T4-5cm-1-2	59.6	58.0
T4-5cm-2-1	52.1	67.4
T4-5cm-2-2	56.4	60.4



Test d'égalité des variances (F-Test)

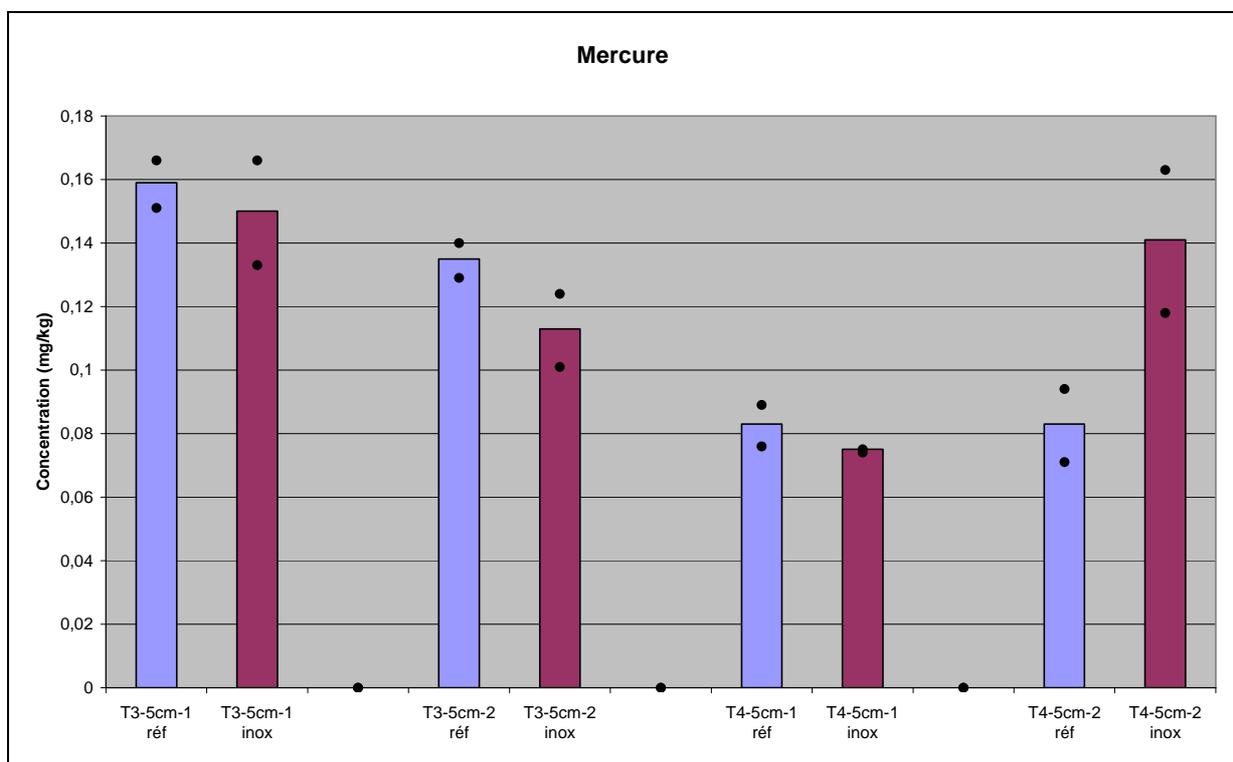
	Référence	Inox
Moyenne (mg/kg)	66.46	67.76
Variance (mg/kg)	123.05	46.25
Observations	8	8
Degré de liberté	7	7
F	2.66	
P(F<=f) unilatéral	0,11	
Valeur critique pour F (unilatéral)	3,79	

Test d'égalité des moyennes (Student)

	Référence	Inox
Moyenne (mg/kg)	66.46	67.76
Variance (mg/kg)	123.05	46.25
Observations	8	8
t	-0.282	
Degré de liberté	14	
P(T<=t) bilatéral	0,78	
Valeur critique de t (bilatéral)	2,14	

Mercure :

Echantillon	Valeur mesurée pour l'échantillon « de référence » en mg/kg	Valeur mesurée pour l'échantillon « inox » en mg/kg
T3-5cm-1-1	0.166	0.133
T3-5cm-1-2	0.151	0.166
T3-5cm-2-1	0.129	0.124
T3-5cm-2-2	0.140	0.101
T4-5cm-1-1	0.089	0.074
T4-5cm-1-2	0.076	0.075
T4-5cm-2-1	0.071	0.163
T4-5cm-2-2	0.094	0.118



Test d'égalité des variances (F-Test)

	Référence	Inox
Moyenne (mg/kg)	0.114	0.119
Variance (mg/kg)	0.0013	0.0012
Observations	8	8
Degré de liberté	7	7
F	1.07	
P(F<=f) unilatéral	0,46	
Valeur critique pour F (unilatéral)	3,79	

Test d'égalité des moyennes (Student)

	Référence	Inox
Moyenne (mg/kg)	0.114	0.119
Variance (mg/kg)	0.0013	0.0012
Observations	8	8
t	-0.265	
Degré de liberté	14	
P(T<=t) bilatéral	0,79	
Valeur critique de t (bilatéral)	2,14	

Annexe 2 : Résultats (en mg/kg) des deux analyses de métaux sur les échantillons présentant les plus grands pourcentages de différence relative (RPD).

Analyse	Echantillon	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg
Série 1	T4-5cm-2-1	32.3	7.91	16.0	69.7	399	19.4	1.35	52.1	0.071
	T4-5cm-2-2	33.6	8.58	17.3	72.8	426	21.1	1.38	56.4	0.094
Série 2	T4-5cm-2-1	32.2	7.95	16.3	62.7	350	19.4	1.33	52.4	
	T4-5cm-2-2	17.9	7.21	12.8	66.1	369	17.8	1.34	54.4	
Série 1	T4-5cm-2-1	39.4	9.39	20.6	96.8	526	23.0	2.22	67.4	0.163
	T4-5cm-2-2	37.0	8.94	19.1	89.5	492	22.1	2.06	60.4	0.118
Série 2	T4-5cm-2-1	21.8	8.38	15.9	80.9	471	20.1	2.16	59.2	
	T4-5cm-2-2	38.2	8.93	19.6	78.7	423	21.3	2.22	65.8	

Référence
Inox

