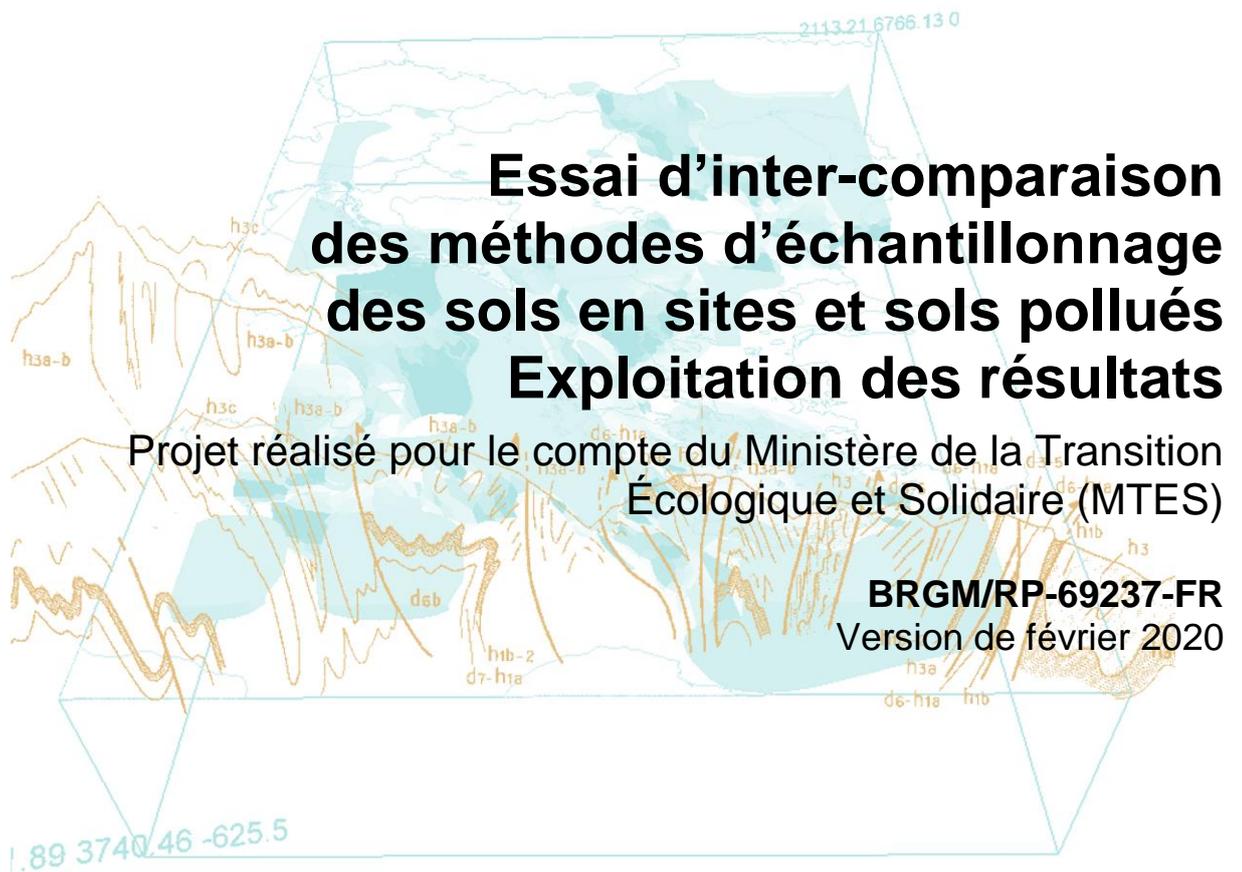


Document public



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Document public

Essai d'inter-comparaison des méthodes d'échantillonnage des sols en sites et sols pollués Exploitation des résultats

Projet réalisé pour le compte du Ministère de la Transition
Écologique et Solidaire (MTES)

BRGM/RP-69237-FR
Version de février 2020

Étude réalisée dans le cadre des opérations
de Service public du BRGM

S. FAVEREAUX
Avec la collaboration de
S. BELBEZE et P. BALON

Vérificateur :

Nom : L. Amalric

Fonction : Responsable unité

Date : 07/01/2020

Signature :



Approbateur :

Nom : H. Léprond

Fonction : Responsable unité 3SP

Date : 28/01/2020

Signature :



Le système de management de la qualité et de l'environnement
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.

Contact : qualite@brgm.fr

Mots-clés : Échantillonnage, Sol, Polluants organiques, Forage, Sols pollués.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Favéreaux S., Belbeze S., Balon P. (2020) - Essai d'inter-comparaison des méthodes d'échantillonnage des sols en sites et sols pollués - Exploitation des résultats. Rapport final. BRGM/RP-69237-FR, 160 p., 45 fig., 16 tabl., 6 ann.

Résumé technique

Contexte et enjeux

Dans le cadre d'un projet d'appui à la politique publique du Ministère de la Transition Écologique et Solidaire, le BRGM a proposé au groupe de travail « Amélioration des conditions d'échantillonnage en sites et sols pollués », la réalisation d'un essai d'inter-comparaison des techniques de forage et des méthodes d'échantillonnage pour les sols.

L'objectif de cette étude est de comparer différentes techniques de forage et méthodes d'échantillonnage des sols entre elles ou autrement dit, d'étudier l'influence de ces opérations d'échantillonnage des sols sur les résultats analytiques obtenus pour différents composés organiques, notamment des composés volatils. Chaque technique de forage ou méthode d'échantillonnage est susceptible d'influencer les résultats analytiques du fait de multiples facteurs (mode de foration, manipulation des échantillons, protocoles mis en œuvre, ...). La compréhension et la prise en compte de ces facteurs susceptibles de minorer ou de majorer les résultats analytiques sont donc précisément l'objet de la présente étude. Si des écarts existent, l'étude réalisée permettra d'identifier et de mettre en avant les techniques de forage ou les méthodes d'échantillonnage qui apportent le plus de fiabilité en terme de concentration et de distribution des polluants.

Ces éléments, lorsqu'ils sont disponibles, doivent être pris en considération dans l'exploitation des résultats. Ils doivent permettre une discussion sur le choix des méthodes d'échantillonnage et leur impact sur les résultats selon les contextes de l'étude et les objectifs visés (présence de pollution, levée de doute sanitaire, bilan massique, ...).

Présentation générale de l'essai du BRGM

Cet essai a été réalisé sur un ancien site industriel au droit de deux zones présentant différents niveaux de concentrations en composés organiques (pollution mixte avec des solvants chlorés et des hydrocarbures) et deux lithologies différentes (marnes et limons sableux) situées en zone non saturée (ZNS).

Les opérations menées en octobre 2018 ont consisté à déployer sur le terrain trois techniques de forage (tarière pleine, carottier sous gaine, carottier à gouges) couplées à quatre méthodes d'échantillonnage (flacon, petit et grand cylindres d'échantillonnage, kit méthanol).

Pour limiter au maximum la variabilité liée à l'hétérogénéité du sol, les sondages ont été implantés dans un espace aussi réduit que possible en alternant les trois techniques de forage d'un sondage à l'autre, afin de les comparer entre elles (les méthodes d'échantillonnage étant quant à elles comparées au droit d'un même sondage).

Par ailleurs, pour s'affranchir des biais liés aux pratiques de prélèvement et aux méthodes d'analyses, cet essai a fait intervenir un unique préleveur expérimenté et un unique laboratoire d'analyses accrédité.

Les sources de variabilité prises en compte dans le cadre de cet essai sont donc les techniques de forage et les méthodes d'échantillonnage, incluant les phases de préparation des échantillons pour analyses qui sont réalisées au laboratoire, celles-ci pouvant être spécifiques à chaque méthode d'échantillonnage utilisée.

Au droit de chaque sondage et pour chaque mètre linéaire extrait, quatre tronçons d'environ 25 cm ont été échantillonnés. Sur chaque tronçon, deux à quatre méthodes d'échantillonnage ont été mises en œuvre selon la technique de forage retenue. Sur la tarière, seules deux méthodes ont été mises en œuvre : le kit méthanol et le flacon brut.

Un protocole d'échantillonnage et de mesure sur site a été élaboré par le BRGM et validé par le groupe de travail « Échantillonnage » pour chaque technique de forage avec des recommandations spécifiques pour chaque méthode d'échantillonnage.

Au total, 320 échantillons de sol ont été prélevés et analysés. Le programme analytique a porté sur la recherche de composés organiques volatils (COHV, BTEX, naphtalène, hydrocarbures C₅-C₁₀) et non volatils (hydrocarbures C₁₀-C₄₀, HAP). Ces composés (notamment les composés volatils) étaient ciblés dans le cadre de l'essai car ils nécessitent plus de précautions tout au long de la chaîne allant de la phase de forage à l'analyse, pour éviter la perte de composés.

Mise en œuvre des protocoles d'échantillonnage

Lors de l'échantillonnage, des précautions ont été prises pour réduire au maximum la durée d'échantillonnage, préserver la composition du sol, et donc limiter les pertes de composés (i.e. réduire l'écart entre la mesure et la concentration réelle sur le milieu).

Le retour d'expérience du préleveur lors de l'application des protocoles sur ce site a permis d'identifier des difficultés de mise en œuvre des méthodes d'échantillonnage sur le terrain. Il a été notamment relevé des difficultés à remplir complètement les cylindres ou à enfoncer la seringue du kit méthanol dans le sol en présence de matériaux grossiers. Les sols argileux et/ou humides ont tendance à rester en place dans la carotte de sol par succion. Il n'est donc pas toujours possible de prélever un échantillon unitaire (en une seule prise) avec ces méthodes.

Le flacon est plus simple d'utilisation mais impose de confectionner l'échantillon de sol en plusieurs prises pour remplir le flacon au maximum, ce qui peut induire une volatilisation des composés volatils (lors de la manipulation des sols).

Retour d'expérience avec le laboratoire

Le retour d'expérience de cet essai souligne également l'importance des échanges avec le laboratoire d'analyses pour réaliser les opérations d'échantillonnage dans les meilleures conditions et avoir une bonne traçabilité des phases de préparation et d'analyse en laboratoire.

Ces échanges ont porté notamment sur :

- la logistique (flaconnage, transport et préparation des échantillons au laboratoire) ;
- les méthodes d'analyses, les limites de quantification, les incertitudes analytiques ;
- les recommandations sur les méthodes de prélèvement (notamment l'utilisation du kit méthanol) ;
- les recommandations sur la température et la durée de stockage (période entre le prélèvement et l'analyse).

Ces discussions avec le laboratoire ont permis également, dans le cadre de l'essai, de corriger des erreurs sur les résultats et de les exploiter correctement, avec néanmoins quelques réserves sur les résultats en hydrocarbures C₅-C₁₀ en zone A (impact des fortes concentrations en PCE lors de l'analyse de la tranche C₈-C₁₀ des hydrocarbures).

Gammes de concentrations relevées sur chaque zone

Les deux zones échantillonnées dans le cadre de cet essai présentent une pollution de même nature (solvants chlorés et hydrocarbures de type fioul dégradé) mais avec des niveaux de concentrations différents (cf. tableau suivant).

Concentrations en mg/kg-MS	Zone A : sol marneux et concentrations élevées (200 échantillons)				Zone B : limon sableux et concentrations plus faibles (80 échantillons)			
	Min.	Max.	Méd.	Moy.	Min.	Max.	Méd.	Moy.
Somme des BTEX (maj. Xylènes)	<0,05	19	2	4	<0,05	1,3	-	-
Somme des HAP	<0,05	22	-	-	<0,05	2,6	-	-
Trichloréthylène (TCE)	1,7	393	61	78	<0,05	49	4	5
Tétrachloroéthylène (PCE)	11	12 900	820	1 250	0,09	92	15	18
Hydrocarbures C₅-C₁₀ (maj aliphatiques C ₈ -C ₁₀)	4,2	2 740	83	127	<1	212	3	8
Hydrocarbures C₁₀-C₄₀ (maj aliphatiques C ₂₁ -C ₄₀)	73	6 740	1 050	1 254	29	1 200	302	405

Moyenne non calculée (concentrations majoritairement inférieures ou proches de la limite de quantification).

Les concentrations en BTEX (zone B) ainsi que les concentrations en HAP (zones A et B) n'ont pas été retenues par la suite pour réaliser une analyse statistique car jugées trop faibles.

Pour certains composés, (notamment en zone A, un effet « pépite » est supposé sur certains échantillons, marqué par une très forte valeur en relatif aux autres échantillons prélevés sur le même horizon de sol, ce qui traduit une certaine hétérogénéité de la pollution. Cette variabilité est très ponctuelle et ne concerne que quelques échantillons, c'est pourquoi les médianes (moins sensibles à ces fortes valeurs) ont été regardées en priorité pour comparer les techniques et méthodes entre elles.

Comparaison des techniques de forage

Sur la base des données issues de deux méthodes (flacon et kit méthanol) communes aux trois techniques de forage :

Les techniques de forage (tarière pleine, carottier sous gaine, carottier à gouges) ont été comparées uniquement sur la zone A constituée de sol marneux présentant des concentrations élevées en solvants chlorés et hydrocarbures.

Dans le cadre de cet essai, la comparaison des trois techniques de forage montre que, d'un point de vue statistique, les résultats sont du même ordre de grandeur (cf. concentrations médianes dans le tableau suivant).

Pour les composés volatils, les écarts de concentration sur les médianes sont compris entre 1,3 et 1,5 pour le carottier à gouges et entre 1,4 et 2,2 pour la tarière (comparé au carottier sous gaine qui présente des valeurs plus élevées).

Pour les composés peu ou pas volatils, les écarts de concentration entre les trois techniques de forage sont au maximum de 1,1 sur les médianes (comparé à la tarière qui présente des valeurs plus élevées).

Concentrations (*) en mg/kg-MS		Carottier à Gouges	Carottier sous gaine	Tarière pleine
Somme des BTEX	Médiane	2,2	3,3	1,5
	Moyenne	2,8	5,2	3,2
Tétrachloroéthylène (PCE)	Médiane	815	1 090	770
	Moyenne	1 041	1 847	943
Trichloréthylène (TCE)	Médiane	71	95	58
	Moyenne	75	124	75
Hydrocarbures C ₅ -C ₁₀	Médiane	<i>81</i>	<i>108</i>	<i>63</i>
	Moyenne	<i>119</i>	<i>107</i>	<i>84</i>
Hydrocarbures C ₁₀ -C ₄₀	Médiane	1 115	1 060	1 200
	Moyenne	1 306	1 265	1 418

(*) : Données issues de deux méthodes (flacon et kit méthanol) communes aux trois techniques.
Valeur en italique et soulignées : résultats en hydrocarbures C₅-C₁₀ surestimés par le laboratoire (impact lié au PCE).

Les résultats de cet essai montrent que le **carottier sous gaine permet une caractérisation plus fine de la source de pollution en composés organiques, notamment les volatils**. Cette technique détecte les plus fortes valeurs (avec comme conséquence des concentrations moyennes plus élevées) et donne accès à la variabilité des données. Elle **permet d'identifier un profil de concentrations** (zones plus ou moins polluées) sur l'horizon échantillonné.

Le **carottier à gouges** présente des résultats intermédiaires (avec des concentrations comprises entre le carottier sous gaine et la tarière) et **peut donner accès à la variabilité des données** sur l'horizon de sol échantillonné.

À l'inverse, au regard de l'ensemble des résultats (dispersion des données, étendue des concentrations), la **tarière montre clairement un effet d'homogénéisation des sols** qui conduit ici à moyenniser les concentrations sur la totalité du profil et à sous-estimer les résultats pour les composés volatils. Par contre, **cette technique donne des concentrations plus représentatives pour les hydrocarbures C₁₀-C₄₀** (peu ou pas volatils) comparé aux autres techniques.

Comparaison des méthodes d'échantillonnage

Sur la base des données issues des deux techniques de forage (carottier sous gaine et carottier à gouges) communes aux méthodes d'échantillonnage étudiées :

- en zones A et B, pour les COHV et les BTEX, **trois méthodes d'échantillonnage** (kit méthanol, petit cylindre et flacon) **donnent des résultats du même ordre de grandeur** (écart d'un facteur 1,1 à 1,4 sur les médianes). Pour l'ensemble de ces composés, on note une **sous-estimation des concentrations avec le grand cylindre** (écart d'un facteur 2,1 à 3 sur les médianes). Les concentrations moyennes en PCE sont plus élevées avec le flacon du fait des fortes valeurs détectées, résultant d'effets pépites de la pollution. Pour le TCE, les concentrations sont significativement plus élevées avec le kit méthanol ;

- en zone A, pour les hydrocarbures C₅-C₁₀, les concentrations médianes sont plus élevées avec le grand cylindre. Le flacon donne des résultats du même ordre de grandeur (écart d'un facteur 1,4 sur les médianes). Les deux autres méthodes (petit cylindre et kit méthanol) présentent des écarts plus importants, d'un facteur 1,9 et 2,6, comparé au grand cylindre. En zone B, les concentrations médianes sont plus élevées avec le petit cylindre et le kit méthanol et on note des écarts d'un facteur 2 avec les deux autres méthodes (flacon et grand cylindre) ;
- en zone A et B, pour les hydrocarbures C₁₀-C₄₀, le grand cylindre et le flacon donnent des résultats du même ordre de grandeur (écart d'un facteur 1,2 à 1,3 sur les médianes), avec une légère sous-estimation des concentrations avec le grand cylindre.

Zone A - Concentrations (*) en mg/kg-MS		Flacon en verre brut	Grand cylindre	Petit cylindre	Kit méthanol
Somme des BTEX	Médiane	2,5	1,9	2,2	2,5
	Moyenne	4,0	4,3	4,0	4,0
Tétrachloroéthylène (PCE)	Médiane	1 048	441	942	871
	Moyenne	1 699	996	1 411	1 188
Trichloréthylène (TCE)	Médiane	66	33	46	95
	Moyenne	85	55	63	114
Hydrocarbures C ₅ -C ₁₀	Médiane	<u>107</u>	<u>155</u>	<u>60</u>	<u>82</u>
	Moyenne	<u>139</u>	<u>173</u>	<u>152</u>	<u>87</u>
Hydrocarbures C ₁₀ -C ₄₀	Médiane	1 065	895	Aucune analyse possible avec ces méthodes	
	Moyenne	1 286	1 141		

(*) : Données issues des deux techniques de forage (carottiers sous gaine et à gouges) communes aux quatre méthodes d'échantillonnage en zone A.

Valeur en italique et soulignée : résultats en hydrocarbures C₅-C₁₀ surestimés par le laboratoire (impact lié aux fortes teneurs en PCE).

Zone B - Concentrations (*) en mg/kg-MS		Flacon en verre brut	Grand cylindre	Petit cylindre	Kit méthanol
Tétrachloroéthylène (PCE)	Médiane	16	9,5	16	20
	Moyenne	19	11,5	18	26
Trichloréthylène (TCE)	Médiane	3,6	2,0	3,6	4,5
	Moyenne	4,1	2,9	6,0	8,3
Hydrocarbures C ₅ -C ₁₀	Médiane	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>4</u>	<u>3</u>
	Moyenne	<u>5</u>	<u>4</u>	<u>17</u>	<u>5</u>
Hydrocarbures C ₁₀ -C ₄₀	Médiane	371	296	Aucune analyse possible avec ces méthodes	
	Moyenne	469	340		

(*) : Données issues du carottier sous gaine (seule technique mise en œuvre en zone B).

Valeur en italique et soulignée : résultats associés à des blancs de terrain impactés par la présence d'hydrocarbures C₅-C₁₀.

Comparaison des données de méthode à méthode au sein de chaque tronçon et pour chaque technique

Pour aller plus loin dans l'exploitation des résultats, une comparaison de méthode à méthode a été réalisée pour comparer le flacon, le petit cylindre et le grand cylindre avec le kit méthanol sur le même tronçon.

Cette étude a permis de constater que les écarts entre les méthodes sont variables selon les zones échantillonnées, les composés recherchés et les concentrations en jeu. On ne peut pas conclure de manière tranchée sur un ratio par méthode et une sous-estimation systématique d'une méthode par rapport au kit méthanol.

Néanmoins, **quand on étudie les ratios médians entre une méthode et le kit méthanol, on peut dégager quelques tendances** et obtenir des ordres de grandeur **sur les écarts entre les méthodes, dans le contexte spécifique de l'essai.**

Le kit méthanol permet globalement une caractérisation plus fine des composés volatils (concentrations majoritairement plus élevées avec cette méthode), notamment pour les COHV et les BTEX dans les deux zones et les hydrocarbures C₅-C₁₀ en zone B.

Le petit cylindre donne des résultats proches du kit méthanol en zone B avec une sous-estimation maximale de 20 % sur les concentrations pour l'ensemble des composés volatils. Les résultats en zone A sont plus variables, notamment pour le TCE et les BTEX, avec une sous-estimation comprise entre 10 et 70 %.

Le flacon donne des résultats proches du kit méthanol en zone A avec une sous-estimation maximale de 20 % sur les concentrations pour tous les composés volatils, excepté le TCE pour lequel on observe une sous-estimation de 10 à 40 %. En zone B, cette sous-estimation est de 30 % pour tous les composés volatils.

Le grand cylindre donne des concentrations en hydrocarbures C₅-C₁₀ plus élevées de 40 à 100 % comparé aux valeurs obtenues avec le kit méthanol (en zone A). Cependant, il faut relativiser les résultats pour les hydrocarbures C₅-C₁₀ qui ont été surestimés par le laboratoire du fait des fortes concentrations en PCE (supérieures à 400 mg/kg-MS). Ces valeurs sont donc à considérer avec prudence. En zones A et B, **le grand cylindre sous-estime les concentrations en PCE, TCE et BTEX de 20 à 70 %.**

Pour les hydrocarbures C₁₀-C₄₀ (peu ou pas volatils), le flacon et le grand cylindre donnent des résultats du même ordre de grandeur. On note néanmoins une sous-estimation de 24 % des concentrations avec le grand cylindre.

Ces constats ont été établis sur la base des données factuelles spécifiques à l'essai.

Analyse de la variance

Lors de l'analyse de la variance, quatre groupes de paramètres ont été modélisés (variabilité liée à la « technique de forage », au « tronçon échantillonné sur la carotte de sol », à la « méthode d'échantillonnage » et au couple « transport, préparation et analyses »).

Les résultats de cette analyse de la variance ont mis en évidence les informations suivantes :

- la répartition de la variance montre des effets qui sont variables selon la typologie des sols, les concentrations et le type de polluants ;
- en zone A (tous composés) : les variances sont liées principalement au choix de la partie échantillonnée sur la carotte (tronçon) et aux étapes de transport, préparation et analyse au laboratoire. Les variances liées aux techniques de forage et méthodes d'échantillonnage sont trop faibles par rapport aux autres sources de variation pour être estimées ;
- en zone B (PCE, TCE) : les variances sont liées à la méthode d'échantillonnage, au choix de la partie échantillonnée sur la carotte et aux étapes de transport, préparation et analyse au laboratoire ;
- en zone B (fractions d'hydrocarbures en C₅-C₁₀ et C₁₀-C₄₀) : les variances sont liées principalement aux étapes de transport, préparation et analyse au laboratoire.

En prenant en compte les **incertitudes analytiques du laboratoire (de 25 à 55 % selon les composés)**, on peut en déduire un **biais lié à l'échantillonnage, au transport et à la préparation de l'échantillon au laboratoire compris entre 75 et 155 %**.

Évaluation des pertes relatives selon la théorie de l'échantillonnage de P. Gy

Globalement, cette analyse confirme les résultats des autres tests statistiques et montrent des pertes moins importantes de composés volatils avec le kit méthanol et le petit cylindre dans les deux zones, et pour la majorité des composés recherchés. Seules les pertes liées au TCE sont plus importantes avec le petit cylindre qu'avec le kit méthanol.

Les pertes de composés volatils liées au flacon varient peu d'une zone à l'autre pour l'ensemble des composés volatils. Elles sont plus élevées en zone B pour certains composés.

Le grand cylindre conduit à des pertes importantes de composés volatils dans les deux zones, pour l'ensemble des composés, exceptés les hydrocarbures C₅-C₁₀ en zone A.

Discussion des résultats

Les constats suivants ont été établis sur la base de données factuelles spécifiques à l'essai. Ils permettent d'éclairer et de mettre en perspective les résultats d'inter-comparaison par rapport à l'état de l'art (normes en vigueur).

Concernant les techniques de forage

Globalement, l'essai montre que les **trois techniques de forage (tarière pleine, carottier sous gaine, carottier à gouges) permettent d'obtenir des informations qui peuvent s'avérer suffisantes dans certains contextes (approche exploratoire pour identifier la présence de polluants en zone non saturée)**. Pour des besoins spécifiques et en fonction de l'objectif de l'étude, **certaines techniques de forage permettront une caractérisation plus fine de la pollution** (pour délimiter les sources de pollutions et les pollutions concentrées) :

- le **carottier sous gaine permet de caractériser et délimiter une pollution en composés organiques (volatils et non volatils)**, mais également de déterminer un profil vertical de concentrations sur la zone investiguée. Cette technique est recommandée dans la norme ISO 18400-102¹ car elle limite l'homogénéisation des différents horizons du sol, la déstructuration et l'exposition des sols à l'air ;

¹ Qualité du sol - Échantillonnage – Partie 102 : Choix et application des techniques d'échantillonnage

- le **carottier à gouges permet également de préserver la structure du sol mais avec un risque de perte des composés volatils lors de l'exposition des sols à l'air**. Cette technique peut donner accès à la variabilité des données sur l'horizon de sol échantillonné contrairement à la tarière ;
- **la tarière peut être utilisée pour une pré-caractérisation (présence de pollution), mais pas pour une caractérisation fine des composés volatils** (délimitation des sources, estimation de volume à traiter, bilan massique). Elle **permet de bien caractériser une source de pollution en hydrocarbures C₁₀-C₄₀** (composés peu ou pas volatils). Par contre, cette technique de forage peut conduire à une **incertitude plus importante sur la profondeur d'échantillonnage** du fait des retombées de terres et du mélange possible des différents faciès traversés.

Concernant les méthodes d'échantillonnage - Recherche des composés volatils

Globalement l'essai montre que trois méthodes (kit méthanol, flacon et petit cylindre) permettent de quantifier une pollution en composés volatils :

- **dans le cadre de l'essai, le kit méthanol permet une caractérisation fine de la pollution en composés volatils dans les deux zones**. Cette méthode est l'une des deux méthodes recommandées par la norme ISO 22155 pour l'analyse des composés volatils. L'immersion du sol dans le méthanol sur le terrain a pour but de limiter les pertes de volatils tout au long de la chaîne allant du prélèvement à l'analyse en laboratoire et sans manipulation supplémentaire de préparation au laboratoire ;
- le petit cylindre (16 mL) est la version « faible volume » des méthodes recommandées dans la norme ISO 22155 pour l'analyse des composés volatils. Cette méthode permet de préserver la composition de l'échantillon de sol dès la phase d'échantillonnage, avec la prise d'un échantillon unitaire intact conservé dans un cylindre en inox bouché aux extrémités (bouchons hermétiques). **Dans le cadre de l'essai, le petit cylindre permet de bien caractériser les composés volatils** sur une zone constituée de **limons sableux avec des concentrations faibles en composés organiques**. Dans des **sols marneux** avec des concentrations plus élevées, **les écarts avec le kit méthanol sont plus variables**, mettant en évidence une sous-estimation des concentrations pour certains composés (notamment le trichloréthylène) ;
- le **flacon présente in fine des écarts assez constants avec le kit méthanol**, conduisant à une sous-estimation des résultats pour certains composés et selon les zones. **Cette méthode peut être utilisée pour la recherche de composés volatils mais avec un risque de perte et de sous-estimation sur les résultats**, selon les polluants, la nature des sols et les concentrations en jeu. Cette méthode n'est pas recommandée dans les normes pour la recherche de composés volatils (échantillon remanié pouvant conduire à la perte de volatils). Néanmoins, **elle peut donner des résultats intéressants dans certains contextes (selon les objectifs visés) en prenant certaines précautions techniques sur le terrain pour limiter les pertes de composés** (par déstructuration du sol et exposition à l'air).

La 4^e méthode testée, **le grand cylindre (100 mL), conduit à des résultats variables** d'une zone à l'autre et peu cohérents pour les hydrocarbures C₅-C₁₀. **Cette méthode sous-estime les concentrations en COHV et BTEX dans les deux zones**. Le cylindre utilisé pour cet essai n'est pas suffisamment étanche et conduit à la perte de composés volatils. Du fait de cette variabilité sur les résultats, ce **grand cylindre n'est pas recommandé pour l'échantillonnage des composés volatils**.

Concernant les méthodes d'échantillonnage et la recherche de composés non volatils

Le flacon et le grand cylindre conviennent bien pour la recherche des hydrocarbures peu ou pas volatils en C₁₀-C₄₀. En routine, le flacon sera plus adapté car il présente moins de contraintes (facilité d'utilisation, adapté aux sols plus grossiers, moins coûteux).

Concernant la variabilité inter-tronçons

L'analyse des concentrations par tronçon a mis en évidence une hétérogénéité de la pollution et une variabilité des concentrations sur une carotte supposée homogène. Lors de l'essai, on a relevé en particulier des concentrations plus élevées dans la partie basse de la carotte de sol pour les composés volatils alors que pour les fractions d'hydrocarbures en C₁₀-C₄₀ c'est l'inverse (concentrations plus importantes en haut de carotte).

Cette variabilité peut être liée à différents facteurs : nature des sols (granulométrie, perméabilité, taux de matière organique), présence de gouttelettes de produits pur dans les sols, propriétés physicochimiques des polluants (volatilité, densité, solubilité, ...). Précisons également que le remaniement des terres sur ce site (lors de travaux précédents) a pu également conduire à répartir différents types de polluants par strate.

Ces résultats confirment que **la position du prélèvement sur la carotte est primordiale et nécessite une bonne expérience du préleveur, avec un relevé précis des observations et la confection de plusieurs échantillons pour mieux déterminer un profil de concentrations**. Cette prise d'échantillons doit également être adaptée à l'objectif recherché.

Tests sur l'influence de la température et la durée de stockage

Lors de cet essai, 60 échantillons de sol supplémentaires ont été prélevés sur la gouge et conditionnés en flacons brut pour tester l'influence de la température et la durée de stockage sur les résultats d'analyses.

Les échantillons ont été stockés dans différentes conditions en respectant ou non les recommandations de la norme ISO 18400-105² sur le stockage et la conservation des échantillons) :

- échantillons conformes à la norme (stockage à 4± 2 °C, pendant 4 jours maximum avant analyses) ;
- échantillons non conformes en durée de stockage par rapport à la norme (20 jours de stockage avant analyses) ;
- échantillons non conformes en température par rapport à la norme (stockage à température ambiante avant analyses).

L'étude met en évidence des pertes significatives en cas de non-respect de la température et de la durée de stockage pour les composés volatils :

- pour le tétrachloroéthylène, une analyse réalisée 20 jours après l'échantillonnage conduit à une baisse des concentrations d'environ 45 % ;
- pour les hydrocarbures C₅-C₁₀, les pertes sur les concentrations sont de l'ordre de 40 % en cas de non-respect de la température.

Pour les hydrocarbures C₁₀-C₄₀, les résultats ne montrent pas de variation significative.

² Qualité du sol - Échantillonnage – Partie 105 : Emballage, transport, stockage et conservation des échantillons

Il est donc recommandé de respecter les délais et la température de stockage pour limiter l'impact sur les résultats, en particulier pour les composés volatils. Il convient *a minima* d'expédier les échantillons le plus rapidement possible, surtout si la conservation au frais ne peut pas être assurée.

Mesure des composés volatils sur site

Dans le cadre de cet essai, les mesures de composés volatils ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type PID selon trois protocoles imposés (mesure sur la gouge, mesure sous gaine, mesure en sac). L'objectif était de comparer les méthodes de mesures et de formuler des recommandations sur l'utilisation du PID.

Les résultats des mesures ont permis de faire les constats suivants :

- les valeurs mesurées au PID sont plus élevées lors de la mesure en sac après malaxage (1 000 à 7 000 ppm) et sur les sols contenus dans la gouge (1 000 à 4 000 ppm). Les mesures effectuées sous gaine donnent des valeurs plus faibles et moins variables (1 000 et 3 000 ppm). On note des écarts relativement faibles, d'un facteur 1,5 en moyenne, entre les protocoles. Par contre, les pics sont principalement identifiés avec la mesure en sac ;
- les mesures de composés volatils sur site (à l'aide d'un PID) restent un bon indicateur de prélèvement pour localiser les zones plus ou moins polluées sur la carotte (mesures sur la gouge et sous gaine) et sélectionner les échantillons pour l'analyse (mesures en sac) ;
- par contre, elles ne permettent pas d'anticiper une concentration dans les sols. Le PID mesure un phénomène (dégazage de la matrice sol) qui n'a pas le même effet selon la nature du sol, sa perméabilité, la fraction de carbone organique et les polluants présents.

Selon les objectifs recherchés, il est donc recommandé d'orienter le choix des prélèvements avec les observations de terrain et les mesures PID, de multiplier les échantillons, et demander des analyses sur des échantillons de sol présentant des réponses faibles, moyennes et fortes.

L'important est de sélectionner le ou les protocoles adaptés à l'objectif, d'utiliser les mêmes protocoles sur chaque zone investiguée et de le tracer pour assurer une répétabilité d'une campagne à l'autre.

Notons qu'un nombre croissant d'outils de terrain existent et sont utilisés pour pouvoir disposer d'une première appréciation de la situation (appareil à fluorescence X pour les éléments traces, détecteur de composés volatils, tests colorimétriques, ...). Ces appareils de mesures in situ ou kit de terrain donnent généralement des valeurs indicatives qui restent à corrélérer et compléter par des analyses en laboratoires.

Suivi de l'exposition du préleveur

Une évaluation de l'exposition du préleveur au méthanol (lors de l'ouverture des flacons pré-remplis) et aux composés volatils présents dans les sols (lors de l'échantillonnage) a été faite sous accréditation COFRAC, selon les règles de l'art par un organisme accrédité. Il est rappelé que le méthanol est une substance toxique (par inhalation, contact cutané et ingestion) et inflammable.

Les résultats de cette évaluation ont montré un niveau d'exposition conforme aux valeurs limites d'exposition (selon la réglementation du code du travail) pour le préleveur lors de cette journée d'échantillonnage (sol pollué aux hydrocarbures et solvants chlorés, mais zone de travail en extérieur donc ventilée).

Néanmoins, pour prévenir l'exposition des travailleurs sur des sites et sols pollués, le préleveur doit tout d'abord éviter de s'exposer à des produits dangereux. Conformément à la norme NF X31-620-1, il doit disposer notamment d'appareils de mesures des gaz (contrôle de la qualité de l'air dans sa zone de travail), de mesures de protection pour éviter le contact avec le sol et le méthanol, et d'un masque à cartouches lors des phases de prélèvement ou *a minima* lorsque des indices organoleptiques sont observés ou des mesures significatives détectées au PID. Les mesures de protection doivent être décrites dans une analyse des risques préalablement rédigée avant intervention sur site. Le préleveur doit également être suivi par la médecine du travail (pour une exposition à ces produits/substances).

Notons également que certaines méthodes mises en œuvre dans le cadre de cet essai (cylindres et flacon) permettent d'éviter l'exposition des travailleurs au méthanol et le transport de matières dangereuses.

Élaboration d'un tutoriel sur les méthodes d'échantillonnage

Les techniques de forage et méthodes d'échantillonnage, mises en œuvre dans le cadre de cet essai, ont été filmées dans le but de produire un tutoriel.

Ce tutoriel s'adresse aux opérateurs en charge de l'échantillonnage des sols lors des diagnostics de sites et sols (potentiellement) pollués. Il présente trois méthodes d'échantillonnage des sols (petit cylindre, le kit méthanol et le flacon brut) pour la recherche de composés organiques (notamment les volatils), et les principales causes de perte des composés.

Ce tutoriel a pour objectif d'améliorer les pratiques d'échantillonnage de sols et limiter les impacts liés à l'échantillonnage, en apportant les informations essentielles pour la mise en œuvre de bonnes pratiques.

Il ne porte pas sur la stratégie d'échantillonnage qui doit être définie préalablement selon le contexte et les objectifs visés. Il ne préjuge pas non plus des adéquations des différentes méthodes avec les objectifs d'investigations.

En complément de ce tutoriel, le guide des bonnes pratiques d'échantillonnage (à paraître fin 2020-début 2021) donnera des recommandations générales sur les techniques de forage et les méthodes d'échantillonnage en prenant en compte les objectifs de l'étude et les contextes de terrain rencontrés (polluants recherchés, lithologies observées, gammes de concentrations présentes, ...). Ce guide a vocation à s'enrichir de l'état de l'art ainsi que des résultats des essais d'inter-comparaison disponibles.

→ Ce tutoriel est diffusé dans la rubrique consacrée aux sites et sols pollués du site internet Infoterre du BRGM (<http://ssp-infoterre.brgm.fr/actualites/animation-prelevements-sols-composes-organiques>).

Sommaire

1. Introduction	21
1.1. OBJECTIFS DU GROUPE DE TRAVAIL « ÉCHANTILLONNAGE »	21
1.2. ÉTAT DE L'ART SUR LES OPÉRATIONS D'ÉCHANTILLONNAGE	21
1.3. PRATIQUES ACTUELLES D'ÉCHANTILLONNAGE	22
1.4. ESSAI D'INTER-COMPARAISON RÉALISÉ PAR LE BRGM	23
2. Objectifs de l'essai	25
2.1. OBJECTIFS	25
2.2. PRINCIPES	25
2.3. ÉQUIPE DE PROJET	26
2.4. DÉROULEMENT DE L'ESSAI	27
2.5. DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE	27
3. Présentation du site et de l'essai	29
3.1. SITE RETENU POUR L'ESSAI	29
3.1.1. Description du site	29
3.1.2. Présentation des zones échantillonnées	29
3.2. PROGRAMME DÉFINI POUR L'ESSAI	31
3.3. PRÉSENTATION DES TECHNIQUES DE FORAGE	32
3.4. PRÉSENTATION DES MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE	32
4. Description des opérations réalisées	35
4.1. PRÉPARATION DE L'INTERVENTION	35
4.2. RÉALISATION DE L'ESSAI D'INTER-COMPARAISON	36
4.2.1. Réalisation des sondages	36
4.2.2. Préparation de la zone à échantillonner	39
4.2.3. Mise en œuvre des méthodes d'échantillonnage	41
4.3. ÉTIQUETAGE ET CONDITIONNEMENT DES ÉCHANTILLONS	42
5. Programme analytique	43

6. Résultats de l'essai d'inter-comparaison	45
6.1. DESCRIPTION DES OPÉRATIONS ET PRÉSENTATION DES RÉSULTATS.....	45
6.2. CONDITIONS MÉTÉOROLOGIQUES.....	45
6.3. OBSERVATIONS DE TERRAIN	46
6.4. CHRONOMÉTRAGE DES DURÉES DE FORAGE ET D'ÉCHANTILLONNAGE	46
6.5. MESURES DES COMPOSÉS VOLATILS SUR SITE	50
6.6. ÉVALUATION DE L'EXPOSITION DU PRÉLEVEUR	55
6.6.1. Description et objectif de l'intervention	55
6.6.2. Dispositif de mesures	55
6.6.3. Résultats des mesures sur site réalisées par la société COELYS	56
6.6.4. Résultats des mesures sur site réalisées par l'INRS	56
6.6.5. Résultats des prélèvements effectués par la société COELYS.....	57
6.7. FILM SUR LES MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE	59
6.8. INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES EN LIEN AVEC LE LABORATOIRE D'ANALYSE.....	60
6.8.1. Retour d'expérience du laboratoire dans le cadre de l'essai.....	60
6.8.2. Incertitudes du laboratoire sur l'analyse	61
6.8.3. Problèmes rencontrés par le laboratoire lors des analyses.....	62
6.9. EXPLOITATION DES RÉSULTATS	65
6.9.1. Choix des valeurs à étudier	65
6.9.2. Discussion des incertitudes analytiques du laboratoire.....	66
6.9.3. Nature et texture des sols sur les deux zones de l'essai.....	66
6.9.4. Composition de la pollution et proportion de substances détectées.....	68
6.9.5. Méthodologie retenue.....	71
6.9.6. Étude statistique des concentrations et de la dispersion des données	71
6.9.7. Comparaison de méthode à méthode.....	94
6.9.8. Modélisation des variances	102
6.9.9. Évaluation des pertes par évaporation	109
6.10. SYNTHÈSE ET DISCUSSION DES RÉSULTATS.....	115
6.10.1. Synthèse de la comparaison des techniques de forage.....	115
6.10.2. Synthèse de la comparaison des méthodes d'échantillonnage.....	115
6.10.3. Discussion des résultats.....	117
6.11. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA DURÉE DE STOCKAGE SUR LES RÉSULTATS.....	118
6.11.1. Présentation du test	118
6.11.2. Suivi de la température dans les glacières	119
6.11.3. Exploitation des résultats.....	121

7. Conclusions, recommandations et perspectives.....	127
7.1. CONCLUSIONS SUR LES RÉSULTATS DE L'ESSAI	127
7.1.1. Comparaison des techniques de forage	127
7.1.2. Comparaison des méthodes d'échantillonnage.....	128
7.2. RECOMMANDATIONS GÉNÉRALES	129
7.3. PERSPECTIVES COMPLÉMENTAIRES.....	130
8. Lexique.....	131
9. Bibliographie	133

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Déroulement de l'essai d'inter-comparaison.....	27
Tableau 2 : Concentrations mesurées au droit de I8-L1 entre 1,5 et 2,5 m de profondeur.....	30
Tableau 3 : Concentrations mesurées au droit de I8-L5 entre 0 et 0,8 m de profondeur.....	30
Tableau 4 : Programme d'investigations et d'échantillonnage réalisé pour l'essai.	31
Tableau 5 : Relevé météorologique de la station du Bourget (93) pendant l'essai d'inter-comparaison.....	45
Tableau 6 : Supports utilisés lors de prélèvements (extrait du rapport COELYS).....	56
Tableau 7 : Résultats des prélèvements effectués pour le suivi des expositions (extrait du rapport COELYS).....	57
Tableau 8 : Incertitudes du laboratoire sur les analyses (source EUROFINs).	62
Tableau 9 : Nombre de valeurs exploitées en zones A et B.....	71
Tableau 10 : Analyse de la variabilité par paramètre - COHV (PCE et TCE) - Zones A et B.....	104
Tableau 11 : Analyse de la variabilité par paramètre - BTEX - Zone A.....	105
Tableau 12 : Répartition des variabilité par groupe - Hydrocarbures C ₅ -C ₁₀ - Zones A et B.....	106
Tableau 13 : Répartition des variabilité par groupe - Hydrocarbures C ₁₀ -C ₄₀ - Zones A et B.....	107
Tableau 14 : Calcul de la constante d'hétérogénéité IH pour les hydrocarbures en C ₁₀ -C ₄₀	110
Tableau 15 : Calcul de la constante d'hétérogénéité IH pour le PCE.....	111
Tableau 16 : Synthèse des relevés de température à réception des échantillons de sols.....	120

Liste des Figures

Figure 1 : Illustrations des trois techniques de forage.	32
Figure 2 : Illustration des méthodes d'échantillonnage.	33
Figure 3 : Emprise des deux zones investiguées pour l'essai.	37
Figure 4 : Répartition des sondages en zones A et B.	38
Figure 5 : Répartition des sondages en zone A et horizon de sol échantillonné (en jaune) - Logiciel Brgm Geomodeler.	39
Figure 6 : Préparation de la zone à échantillonner avec le carottier sous gaine.	40
Figure 7 : Préparation de la zone à échantillonner avec la tarière pleine (à gauche) et le carottier à gouges (à droite).	41
Figure 8 : Description des opérations chronométrées par le BRGM.	46
Figure 9 : Durée de forage des sols pour chaque technique testée (zone A).	47
Figure 10 : Durée liée à la manipulation des sols avant échantillonnage.	47
Figure 11 : Durée d'échantillonnage des sols par méthode selon les techniques de forage employées (zone A).	48
Figure 12 : Durée d'échantillonnage des sols par méthode (zone B).	49
Figure 13 : Illustration des trois protocoles de mesures au PID testés pendant l'essai.	50
Figure 14 : Distribution des valeurs mesurées avec le PID par protocole.	51
Figure 15 : Distribution des valeurs sous gaine mesurées avec le PID en zone B.	51
Figure 16 : Comparaison des valeurs mesurées avec le PID par protocole et par tronçon.	52
Figure 17 : étude de la corrélation entre les mesures PID et les concentrations en PCE (kit Méthanol).	53
Figure 18 : Dispositifs de mesure de l'exposition du préleveur au cours de l'essai.	55
Figure 19 : Suivi des mesures de l'exposition individuelle du préleveur par l'INRS.	57
Figure 20 : Photographie du tournage du film sur site (19/10/2019).	59
Figure 21 : Résultats des analyses de COT et de granulométrie sur les échantillons de sols prélevés lors du diagnostic préalable au droit des deux zones retenues pour l'essai (L1 et L5). Figure extraite du rapport RAMBOLL (diagnostic préalable).	67
Figure 22 : Composition de la pollution et proportion de substances détectées dans les sols en zones A et B.	69
Figure 23 : Représentation 3D de la distribution du tétrachloroéthylène dans l'horizon échantillonné en zone A, toutes techniques de forage et méthodes d'échantillonnage confondues (logiciel Geomodeler du Brgm).	70
Figure 24 : Résultats du PCE en Zone A - Comparaison des techniques de forage - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.	74
Figure 25 : Résultats du TCE en Zone A - Comparaison des techniques de forage - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.	76
Figure 26 : Résultats du BTEX en Zone A - Comparaison des techniques de forage - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.	78
Figure 27 : Résultats des hydrocarbures C5-C10 en Zone A - Comparaison des techniques de forage - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.	80
Figure 28 : Résultats des hydrocarbures C10-C40 en Zone A - Comparaison des techniques de forage - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.	82

Figure 29 : Résultats du PCE en Zones A et B - Comparaison des méthodes d'échantillonnage - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.	85
Figure 30 : Résultats du TCE en Zones A et B - étude des méthodes d'échantillonnage - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.	87
Figure 31 : Résultats du BTEX en Zone A - Étude des méthodes d'échantillonnage - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey	89
Figure 32 : Résultats des hydrocarbures C5-C10 en Zones A et B - étude des méthodes d'échantillonnage - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.	91
Figure 33 : Résultats des hydrocarbures C10-C40 en Zones A et B - étude des méthodes d'échantillonnage - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.	93
Figure 34 : Diagrammes de Héwitt - Comparaison des résultats de méthode à méthode - PCE zones A et B.	95
Figure 35 : Diagrammes de Héwitt - Comparaison des résultats de méthode à méthode - TCE zones A et B.	96
Figure 36 : Diagrammes de Héwitt - Comparaison des résultats de méthode à méthode - BTEX Zone A.	97
Figure 37 : Diagrammes de Héwitt - Comparaison des résultats de méthode à méthode - Hydrocarbures en C5-C10 en zones A et B.	98
Figure 38 : Diagrammes de Héwitt - Comparaison des résultats de méthode à méthode (toutes techniques confondues) - Hydrocarbures en C10-C40 en zones A et B.	99
Figure 39 : Estimation des erreurs liées à l'échantillonnage.	109
Figure 40 : Évaluation des pertes relatives par méthode pour le PCE et le TCE en zones A et B (adaptation de la Théorie de P. GY).	112
Figure 41 : Évaluation des pertes relatives par méthode pour les BTEX en zone A et hydrocarbures C5-C10 en zones A et B (adaptation de la Théorie de P. GY).	113
Figure 42 : Illustration de la phase d'échantillonnage des flacons « non conformes » pour le test sur l'influence de la température et la durée de stockage.	119
Figure 43 : Résultats du PCE - Comparaison des résultats obtenus avec les différentes méthodes de conservation - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.	122
Figure 44 : Résultats des hydrocarbures C5-C10 - Comparaison des résultats obtenus avec les différentes méthodes de conservation - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.	123
Figure 45 : Résultats des hydrocarbures C10-C40 - Comparaison des résultats obtenus avec les différentes méthodes de conservation - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.	124

Liste des Annexes

Annexe 1 : Résultat des mesures PID pour chaque protocole	135
Annexe 2 : Log des mesures PID et des concentrations mesurées en PCE	139
Annexe 3 : Données analytiques exploitées pour les techniques de forage.....	143
Annexe 4 : Données analytiques exploitées pour les méthodes d'échantillonnage en zone A	149
Annexe 5 : Données analytiques exploitées pour les méthodes d'échantillonnage en zone B	153
Annexe 6 : Resultats du calcul des ratios de concentrations.....	157

1. Introduction

1.1. OBJECTIFS DU GROUPE DE TRAVAIL « ÉCHANTILLONNAGE »

Cet essai a été organisé en 2018 par le BRGM et financé dans le cadre d'un projet d'appui à la politique publique du Ministère de la Transition Écologique et Solidaire : « GT échantillonnage – Améliorations des conditions d'échantillonnage en sites et sols pollués ». Les analyses en laboratoire ont été prises en charge par EDF (membre du GT).

Ce Groupe de Travail (GT) réunit des représentants des organisations professionnelles des bureaux d'études et entreprises de dépollution (UPDS et UCIE), un bureau d'étude indépendant (ENVISOL), des donneurs d'ordre (EDF, TOTAL et Grand Paris Aménagement), le Ministère (DGPR/B3S), et des établissements publics (ADEME, INERIS, BRGM), afin d'échanger sur les opérations d'échantillonnage, partager les retours d'expériences et améliorer les pratiques existantes.

Les sujets traités dans le cadre de ce GT, depuis l'automne 2016, concernent les différentes phases d'échantillonnage des sols permettant le prélèvement ponctuel d'un échantillon de sol jusqu'à sa prise en charge par le laboratoire d'analyses.

Ce GT s'intéresse plus particulièrement à la caractérisation et la quantification d'une source de pollution (en phase diagnostic) pour la recherche de composés organiques dans les sols et notamment les composés volatils. Les autres contextes rencontrés dans le domaine des Sites et Sols Pollués (élaboration d'un fond géochimique, caractérisation des terres excavées, ...) font l'objet d'autres groupes de travail spécifiques.

Ce GT n'aborde pas la conception du programme d'investigations (implantation des sondages, profondeur d'échantillonnage, nombre et type d'échantillons, ...) à définir avant toute intervention sur site et dépendant du contexte de l'étude et des objectifs visés.

1.2. ÉTAT DE L'ART SUR LES OPÉRATIONS D'ÉCHANTILLONNAGE

La qualité des opérations d'échantillonnage sur les sols et leur influence sur des résultats sont des notions présentes dans la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués d'avril 2017 [1], mais également dans la plupart des prestations définies dans la norme NF X 31-620 (prestations globales et élémentaires des parties 2 de la norme, notamment la prestation élémentaire A200) [2].

Il est ainsi exigé qu'un prestataire en sites et sols pollués, lors de prélèvements, mesures, observations et/ou analyses sur un milieu, mette à disposition du personnel compétent et disposant des formations adaptées, des matériels et équipements conformes aux procédures. De la même manière, lors de la phase d'interprétation des résultats (prestation A270³), une présentation des limites et incertitudes découlant des investigations réalisées et une discussion de leurs influences sur les résultats sont demandées.

Au niveau international, les phases d'échantillonnage sont abordées dans au moins deux normes : NF ISO 18400-102 relative au choix et à l'application des techniques d'échantillonnage [3] et NF ISO 18400-105 qui traite du conditionnement, du transport, du stockage et de la préservation des échantillons [4].

³ Prestation « interprétation des résultats des investigations » codifiée A270 dans la norme NF X31620 (décembre 2018)

Enfin, il peut être mentionné l'existence de normes spécifiques sur certaines pratiques de l'échantillonnage, comme la norme NF EN ISO 22155 [5] qui vise à définir des exigences pour les méthodes d'échantillonnage des sols en vue de la recherche de composés volatils, et donc à limiter les pertes (par exemple par volatilisation) lors de cette phase.

1.3. PRATIQUES ACTUELLES D'ÉCHANTILLONNAGE

En 2017, dans le cadre du GT échantillonnage, un point sur les pratiques actuelles d'échantillonnage a été fait au travers d'une enquête menée auprès des acteurs de la profession.

Ces retours ont permis de faire plusieurs constats :

- des techniques de forage et méthodes échantillonnage très variables (critères de choix, type d'échantillon, préparation, conditionnement) ;
- des difficultés sur le terrain pour être conforme aux normes en vigueur (respect des exigences liées à la température de stockage et de transport des échantillons) ;
- des difficultés liées à l'utilisation des méthodes d'échantillonnage pour l'analyse des composés volatils (application de la norme ISO 22155) ;
- des échanges insuffisants entre préleveurs et laboratoires (niveau de pollution des échantillons, choix de la fraction à analyser, discussion des résultats).

L'utilisation du flacon reste une méthode très utilisée en France par sa facilité de mise en œuvre.

Le kit méthanol est utilisé ponctuellement dans le cadre de problématiques importantes de composés volatils dans les sols, ou à la demande du maître d'ouvrage/donneur d'ordre.

À l'étranger, d'autres méthodes d'échantillonnage sont également utilisées. On peut citer par exemple :

- en-core sampler : échantillonnage des sols avec une capsule hermétique, bouchée et envoyée au laboratoire ;
- terra core : échantillonnage des sols avec une seringue coupée. Le sol est ensuite transvasé dans le head space avec méthanol ;
- soil corer 226 mL : échantillonnage des sols avec un cylindre en inox retiré et bouché avec un matériau étanche, utilisé pour échantillonner directement les sols à l'aide d'une tarière manuelle ;
- cylindre 16 ml : cylindre inox permettant de sous-échantillonner les sols sur l'outil de forage.

À l'issue de cette enquête, il a été noté une forte attente des personnes interrogées sur l'évaluation quantitative des impacts liés aux différentes opérations d'échantillonnage.

Cette évaluation permettrait d'éclairer sur la fiabilité des méthodes et de mettre en perspective les résultats.

À noter qu'une étude spécifique avait déjà été menée par BURGEAP pour le compte de l'ADEME en 2013-2015 pour la comparaison de protocole de prélèvement des sols pour l'analyse des COV [11], conduisant à élaborer des recommandations de bonnes pratiques sur la base d'une revue de la littérature, de la mise en œuvre de méthodes d'échantillonnage sur un site de démonstration et du retour d'expérience de bureaux d'études et de laboratoires d'analyse participants.

1.4. ESSAI D'INTER-COMPARAISON RÉALISÉ PAR LE BRGM

Face à ces différents constats et à ces attentes, un essai d'inter-comparaison des techniques et méthodes de prélèvement a donc été proposé par le BRGM, dans le cadre du groupe de travail, pour améliorer les pratiques d'échantillonnage et apporter des éléments de comparaison entre les méthodes et pouvoir s'adapter à chaque situation. C'est l'objet de l'essai présenté dans ce document.

Les techniques de forages retenues dans le cadre de cet essai (carottier sous gaine, carottier à gouges et tarière pleine) sont celles couramment utilisées en France.

Les méthodes d'échantillonnages testées sont issues de pratiques françaises (flacon, kit méthanol) et étrangères (cylindres inox).

Les travaux ont été confiés à la société RAMBOLL après une consultation restreinte conduite par le BRGM. Les résultats bruts obtenus dans le cadre de cet essai sont présentés dans un rapport factuel, rédigé par la société RAMBOLL, référencé FRBRGLC001-R2.3 et daté du 4 septembre 2019.

Le présent document décrit dans un premier temps le site sur lequel a été réalisé l'essai d'inter-comparaison et les opérations réalisées sur le terrain. Dans un deuxième temps, les résultats qualitatifs puis quantitatifs de l'essai sont exploités afin d'étudier l'influence des techniques de forage et des méthodes d'échantillonnage sur les résultats, puis de formuler des recommandations relatives à l'échantillonnage des sols.

Les résultats de cet essai et les protocoles mis en œuvre seront valorisés dans un guide de bonnes pratiques sur l'échantillonnage des sols (document à paraître au cours de l'année 2020), avec une référence aux normes existantes, l'élaboration de fiches techniques sur les protocoles d'échantillonnage. Ce guide est complémentaire à un tutoriel permettant de sensibiliser les préleveurs aux méthodes d'échantillonnage (film d'animation disponible sur le site ssp-infoterre).

2. Objectifs de l'essai

2.1. OBJECTIFS

La réalisation de cet essai a été coordonnée par le BRGM en collaboration avec les participants du GT échantillonnage.

Les principaux objectifs de cet essai sont les suivants :

- définir un protocole d'échantillonnage adapté à chaque technique/chaque méthode ;
- mettre en œuvre des techniques de forage couplées à différentes méthodes d'échantillonnage ;
- préciser les limites des techniques / les difficultés rencontrées sur le terrain (avantages/inconvénients) ;
- estimer de façon quantitative la variabilité des données entre les techniques de forage et les méthodes d'échantillonnage et l'impact des opérations d'échantillonnage sur les résultats de concentrations en polluants organiques.

Le site retenu pour cet essai est une ancienne friche industrielle localisée en Île-de-France. Ce site a été choisi car ses caractéristiques (conditions d'accès, nature des sols, type de pollution) permettaient de répondre aux objectifs de l'essai.

Les travaux réalisés dans le cadre de cet essai ont consisté à 1) réaliser des sondages avec trois techniques de forage, 2) prélever les sols en appliquant quatre méthodes d'échantillonnage, 3) suivre l'exposition du préleveur pendant la phase d'échantillonnage, 4) mesurer sur site la présence de composés volatils dans les sols à l'aide d'un appareil de type PID, et 5) conditionner et expédier les échantillons jusqu'au laboratoire.

Les résultats (observations de terrain, mesures sur site, étude statistique des résultats d'analyses) ont été exploités, discutés et mis en perspective. En parallèle, des échanges réguliers ont eu lieu avec le laboratoire d'analyses avant, pendant et après l'essai.

2.2. PRINCIPES

Pour répondre aux objectifs visés, trois techniques de forage (carottier sous gaine, carottier à gouges, tarière pleine) et quatre méthodes d'échantillonnage (deux types de cylindres, flacon, kit méthanol) ont été mises en œuvre pour prélever les sols en zone non saturée.

Afin de limiter la diversité des pratiques sur le terrain, cet essai a fait intervenir un unique préleveur (de la société Ramboll France) avec des procédures d'échantillonnage et de mesures sur site imposées par le GT.

Afin de faciliter le traitement des résultats et de répondre spécifiquement aux objectifs définis, il a été décidé de faire appel à un seul et même laboratoire d'analyses pour cet essai. Le laboratoire EUROFINs à Saverne (67) était donc en charge de l'ensemble des analyses et de la livraison du flaconnage (flacon, kit méthanol). Les cylindres d'échantillonnage ont été fournis par le BRGM.

Les sources de variabilité prises en compte dans le cadre de cet essai sont donc les techniques de forage, les méthodes d'échantillonnage, incluant les phases de préparation des échantillons de sol pour analyses en laboratoire, celles-ci pouvant être spécifiques à chaque méthode d'échantillonnage utilisée.

2.3. ÉQUIPE DE PROJET

Lors de cet essai, différents intervenants étaient présents, avec des tâches préalablement définies lors d'une réunion et d'une visite préalable sur site.

La société Ramboll France était en charge de la réalisation de l'ensemble des prestations définies dans le cadre de cet essai. Ce bureau d'études est certifié pour le domaine A « études, assistance, et contrôles, selon les exigences de la norme NF X 31-620 relative aux prestations de services dans le domaine des sites et sols pollués [2]. Dans le cadre de cet essai, il a été exigé par le BRGM un préleveur suffisamment expérimenté (au moins 5 ans d'expérience dans la pratique d'échantillonnage des sols en sites et sols pollués).

Les tâches effectuées par deux opérateurs de Ramboll France ont été les suivantes :

- installation de la zone de travail et implantation des sondages ;
- supervision de la société de forage ;
- échantillonnage des sols selon la méthodologie définie dans les protocoles et les recommandations du laboratoire (tâche réalisée par un seul opérateur) ;
- réalisation des mesures PID, relevé des observations de terrain sur les fiches de prélèvement et nettoyage des outils de prélèvement.

Deux personnes de la société de forages Agri-Environnement étaient en charge des opérations suivantes :

- réalisation des sondages ;
- préparation des carottes à échantillonner ;
- découpage, rebouchage des tronçons ;
- nettoyage des outils de forage ;
- rebouchage des sondages.

Le laboratoire EUROFINs avait pour mission la livraison du flaconnage sur site, le suivi de la température dans les glacières (trackers de température placés dans certaines glacières et contrôle de la température à réception) et les analyses physico-chimiques de l'ensemble des échantillons.

Deux personnes du BRGM étaient également présentes en permanence sur site pour :

- suivre les différentes opérations de forages et d'échantillonnage (contrôle de la bonne application des protocoles, chronométrage, prise de photos, ...) ;
- enregistrer les échantillons et les expédier vers le laboratoire, transmettre la commande analytique au laboratoire.

Une équipe de tournage (deux personnes de la société Image Clé) était également présente sur site pour filmer les opérations d'échantillonnage en vue de la réalisation d'un tutoriel.

Deux autres sociétés sont intervenues ponctuellement sur le site pour évaluer l'exposition des travailleurs au méthanol (kit d'échantillonnage) et aux composés présents dans les sols.

2.4. DÉROULEMENT DE L'ESSAI

L'essai a été réalisé en plusieurs phases décrites dans le tableau suivant.

Phase 1 - Travail préparatoire	
27/04/2018 et 17/07/2019	Réunion de préparation avec le laboratoire, visite des locaux de Saverne (67)
04/09/2018	Réunion de lancement, préparation des investigations, DICT, visite, pré-implantation des sondages, validation des protocoles d'échantillonnage
Phase 2 - Phase terrain - Diagnostic préalable	
17/09/2018	Présentation du programme au GT
18/09/2018	Réalisation des sondages sur les zones ciblées, mise en application des méthodes d'échantillonnage, mesures sur site, prélèvements de sol, conditionnement, envoi des échantillons au laboratoire et analyses
10/10/2018	Présentation des résultats au GT, mise à jour du programme de l'essai et du planning
Phase 3 - Phase terrain Essai	
15 au 18/10/2018	Investigations, prélèvement de sol, mesures sur site, conditionnement, envoi des échantillons au laboratoire et analyses
19/10/2018	Tournage du film sur site
Phase 4 - Interprétation et présentation des résultats	
12/2018 au 06/2019	Réunions de travail entre le BRGM et RAMBOLL puis restitution des résultats devant le GT échantillonnage (19/12/2018, 18/02, 05/04 et 06/06/2019)

Tableau 1 : Déroulement de l'essai d'inter-comparaison.

La journée de diagnostic préalable (en septembre 2018) avait pour but de préparer l'essai, localiser et caractériser les zones à échantillonner, valider le programme d'échantillonnage et d'analyses. L'essai d'inter-comparaison a été réalisé sur une semaine (octobre 2018) pour mettre en œuvre les techniques de forage et les méthodes d'échantillonnage et collecter les échantillons de sol selon les protocoles imposés.

2.5. DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE

À l'exception de certains tests spécifiques (influence de la durée et de la température des échantillons), l'essai a été réalisé conformément aux normes et aux règles de l'art s'appliquant à la profession des sites et sols pollués à la date de réalisation des prestations.

La méthodologie retenue dans le cadre de cet essai tient compte des exigences de la norme NF X31 620 [2] (Prestation A200 « Prélèvements, mesures, observations et/ou analyses sur les sols ») et de la série de normes ISO 18400 - Qualité du sol - Échantillonnage [3].

La norme ISO 22155 [5] a été également prise en compte pour les méthodes d'échantillonnage des sols en vue de la recherche de composés volatils. Pour les analyses chimiques en laboratoire, ce sont les recommandations du « groupe de travail sur les Laboratoires »⁴.

⁴ <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-64749-FR.pdf>

3. Présentation du site et de l'essai

3.1. SITE RETENU POUR L'ESSAI

3.1.1. Description du site

L'essai a été réalisé sur une ancienne friche industrielle, localisée en Île-de-France. Le site est clôturé, gardienné et dispose d'un Algéco (local de stockage, vestiaires) et d'un congélateur.

De nombreux diagnostics ont été réalisés sur ce site. Les principaux polluants en lien avec l'historique du site sont :

- HCT (C₅-C₁₀), HCT (C₁₀-C₄₀), BTEX : carburants, huiles ;
- COHV : atelier de peinture et nettoyage aux solvants chlorés.

La lithologie au droit du site est constituée de remblais hétérogènes argilo-sablo-graveleux avec présence de débris de démolition jusqu'à 3 m de profondeur maximum. Des niveaux marneux, limoneux et parfois sableux sont présents sous les remblais.

Des anomalies en hydrocarbures C₅-C₁₀, C₁₀-C₄₀ et CAV (y compris BTEX) ont été identifiées sur ce site, avec un impact très localisé en COHV (majoritairement du tétrachloréthylène ou PCE). D'après les diagnostics réalisés sur ce site, un niveau limoneux avec des concentrations relativement faibles est rencontré entre 0 et 1 m de profondeur. Les niveaux plus impactés dans des marnes ont été identifiés au-delà de 1 m de profondeur.

La première nappe d'eau souterraine est rencontrée au droit du site entre 3 et 5 m de profondeur.

3.1.2. Présentation des zones échantillonnées

La zone retenue pour l'essai correspond à une maille de 10 m x 10 m (référéncée maille I8 ; cf. Figure 3).

Avant la réalisation de l'essai, un diagnostic préalable a été réalisé au droit de cette maille afin d'avoir une meilleure connaissance de la nature des sols et des concentrations en polluants organiques, et de proposer d'éventuels ajustements du programme initialement prévu pour l'essai. Ce diagnostic avait ainsi pour vocation d'éprouver les protocoles établis en prévision de l'essai et de familiariser l'opérateur avec ces protocoles. Cette étape préalable s'est également avérée très utile pour optimiser l'organisation des différentes phases de l'essai, notamment celle relative à l'échantillonnage des sols selon les différentes méthodes prévues.

Les travaux et résultats du diagnostic préalable ont fait l'objet d'un premier rapport RAMBOLL. Une synthèse de l'exploitation de ces résultats est présentée dans le rapport RAMBOLL spécifique à l'essai [7].

Suite au diagnostic préalable, deux zones distinctes (zones A et B) ont été définies conjointement par le BRGM et RAMBOLL pour la réalisation de l'essai, à savoir :

- la zone A entre 1,5 et 2,5 m de profondeur (matrice : marnes), implantée à proximité du forage I8-L1, dont les concentrations mesurées dans les échantillons prélevés en flacon avaient montré des concentrations élevées telles que données dans le tableau suivant :

Composés/Paramètres	Profondeur	Concentrations
COHV	1,5 - 2 m	692 mg/kg
	2 - 2,5 m	865 mg/kg
BTEX	1,5 - 2 m	1,9 mg/kg
	2 - 2,5 m	2 mg/kg
HC C ₅ -C ₁₀	1,5 - 2 m	394 mg/kg
	2 - 2,5 m	121 mg/kg
HC C ₁₀ -C ₄₀	1,5 - 2 m	1 250 mg/kg
	2 - 2,5 m	1 760 mg/kg
PID	1,5 - 2 m	325 à 13 652 ppm

Tableau 2 : Concentrations mesurées au droit de I8-L1 entre 1,5 et 2,5 m de profondeur.

- la zone B entre 0,25 et 0,75 m (matrice : limons sableux), implantée à proximité du forage I8-L5, dont les concentrations mesurées dans les échantillons collectés étaient moins élevées qu'au droit de la zone A, à savoir :

Composés/Paramètres	Profondeur	Concentrations
COHV	0 - 0,5 m	8,5 mg/kg
	0,5 - 0,8 m	7,5 mg/kg
BTEX	0 - 0,5 m	< 0,05 mg/kg
	0,5 - 0,8 m	< 0,05 mg/kg
HC C ₅ -C ₁₀	0 - 0,5 m	<1,0 mg/kg
	0,5 - 0,8 m	12 mg/kg
HC C ₁₀ -C ₄₀	0 - 0,5 m	132 mg/kg
	0,5 - 0,8 m	407 mg/kg
PID	0,25 - 0,75 m	7,1 et 26 ppm

Tableau 3 : Concentrations mesurées au droit de I8-L5 entre 0 et 0,8 m de profondeur.

Les composés traceurs sur ce site sont les COHV (PCE, TCE) et les hydrocarbures volatils et non volatils (hydrocarbures aliphatiques). Les BTEX qui présentaient également un intérêt dans le cadre de cet essai sont également présents mais en concentrations relativement faibles et sur une seule zone (zone A).

3.2. PROGRAMME DÉFINI POUR L'ESSAI

Le tableau suivant fait une synthèse du programme d'investigations et d'échantillonnage.

Technique de forage	Programme d'échantillonnage / analyses
Sondage carottier sous gaine (liner)	2 zones polluées (zones A et B : fort et faible niveaux de concentration) 2 lithologies (marnes, limon sableux) 4 méthodes d'échantillonnage testées (flacon, kit méthanol, 2 cylindres) 80 échantillons en zone A 80 échantillons en zone B Échantillons stockés et transportés en respectant les normes Analyses des composés volatils (BTEX, Naphtalène, COHV, Hydrocarbures C ₅ -C ₁₀) Analyses des composés organiques (BTEX, Naphtalène, HAP, COHV, Hydrocarbures C ₅ -C ₄₀) Nombre d'échantillons de sol prélevés : 160 échantillons
Sondage carottier à gouges (gouge)	1 zone polluée (zone A : fort niveau de concentration) 1 lithologie (zone A : marnes) 4 méthodes d'échantillonnage testées (flacon, kit méthanol, 2 cylindres) Échantillons stockés et transportés en respectant les normes Analyses des composés volatils (BTEX, Naphtalène COHV, Hydrocarbures C ₅ -C ₁₀) Analyses des composés organiques (BTEX, Naphtalène, HAP, COHV, Hydrocarbures C ₅ -C ₄₀) 80 échantillons de sol en zone A + Sélection de 20 échantillons de sol (prélevés en triple) pour effectuer les tests sur la température et la durée de stockage Soit un total de 120 échantillons de sol prélevés
Sondage tarière pleine	1 zone polluée (zone A : fort niveau de concentration) 1 lithologie (zone A : marnes) 2 méthodes d'échantillonnage testées (flacon, kit méthanol) Échantillons stockés et transportés en respectant les normes Analyses des composés volatils (BTEX, Naphtalène, COHV, Hydrocarbures C ₅ -C ₁₀) Analyses des composés organiques (BTEX, Naphtalène, HAP, COHV, Hydrocarbures C ₅ -C ₄₀) Nombre d'échantillons de sol prélevés : 40 échantillons

Tableau 4 : Programme d'investigations et d'échantillonnage réalisé pour l'essai.

Ce programme a été validé par le GT à l'issue du diagnostic préalable en fonction des lithologies rencontrées et des gammes de concentrations mesurées.

Note : initialement, il était prévu d'échantillonner les sols dans un horizon présentant deux gammes de concentrations dans le même type de sol. Cette configuration n'a finalement pas été rencontrée sur ce site.

Au final, 328 échantillons de sol (dont 8 blancs de terrain) ont été prélevés lors de cet essai.

3.3. PRÉSENTATION DES TECHNIQUES DE FORAGE

Pour l'essai réalisé en octobre 2018, trois techniques de forage ont été mises en œuvre (cf. Figure 1) :

- en zone A : carottier sous gaine (liner), carottier à gouges (gouge) et tarière pleine (tarière) ;
- en zone B : carottier sous gaine (liner).

Ces trois techniques de forage retenues sont celles couramment utilisées dans la profession. Pour certains types de sol, la tarière peut s'avérer être la seule utilisable pour traverser les sols. Elle a donc été comparée aux autres techniques afin d'évaluer son impact sur les résultats.

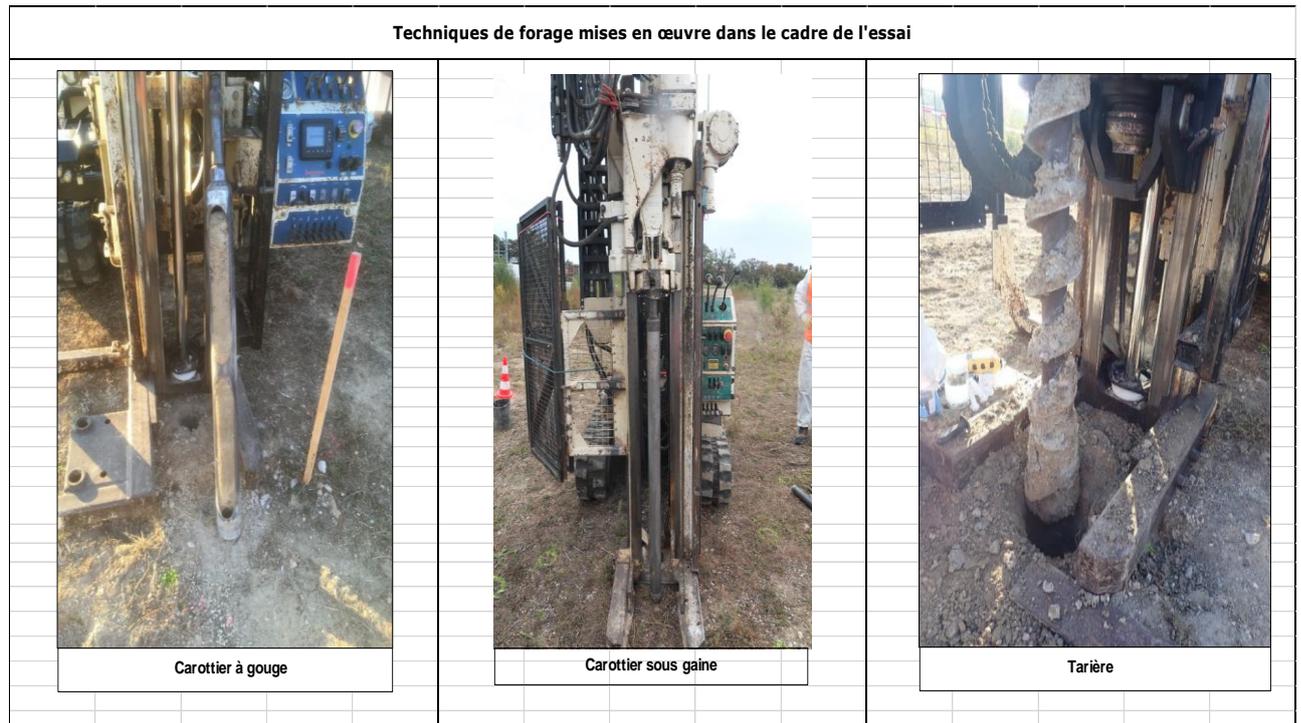


Figure 1 : Illustrations des trois techniques de forage.

3.4. PRÉSENTATION DES MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE

Lors de l'essai, deux à quatre méthodes d'échantillonnage ont été mises en œuvre (cf. Figure 2) :

- un « petit » cylindre (16 ml) en inox bouchés aux extrémités (référéncé CP) ;
- un « grand » cylindre (100 ml) en inox bouchés aux extrémités (référéncé CG) ;
- un flacon brut en verre blanc de 375 mL (référéncé F) ;
- un flacon en verre de 120 mL prérempli de méthanol (référéncé M).

Le flacon prérempli de méthanol est appelé kit méthanol dans le rapport.

Les deux cylindres d'échantillonnage n'ont pas été testés sur la tarière du fait de l'incompatibilité à remplir un cylindre en une seule prise sur une structure hélicoïdale.

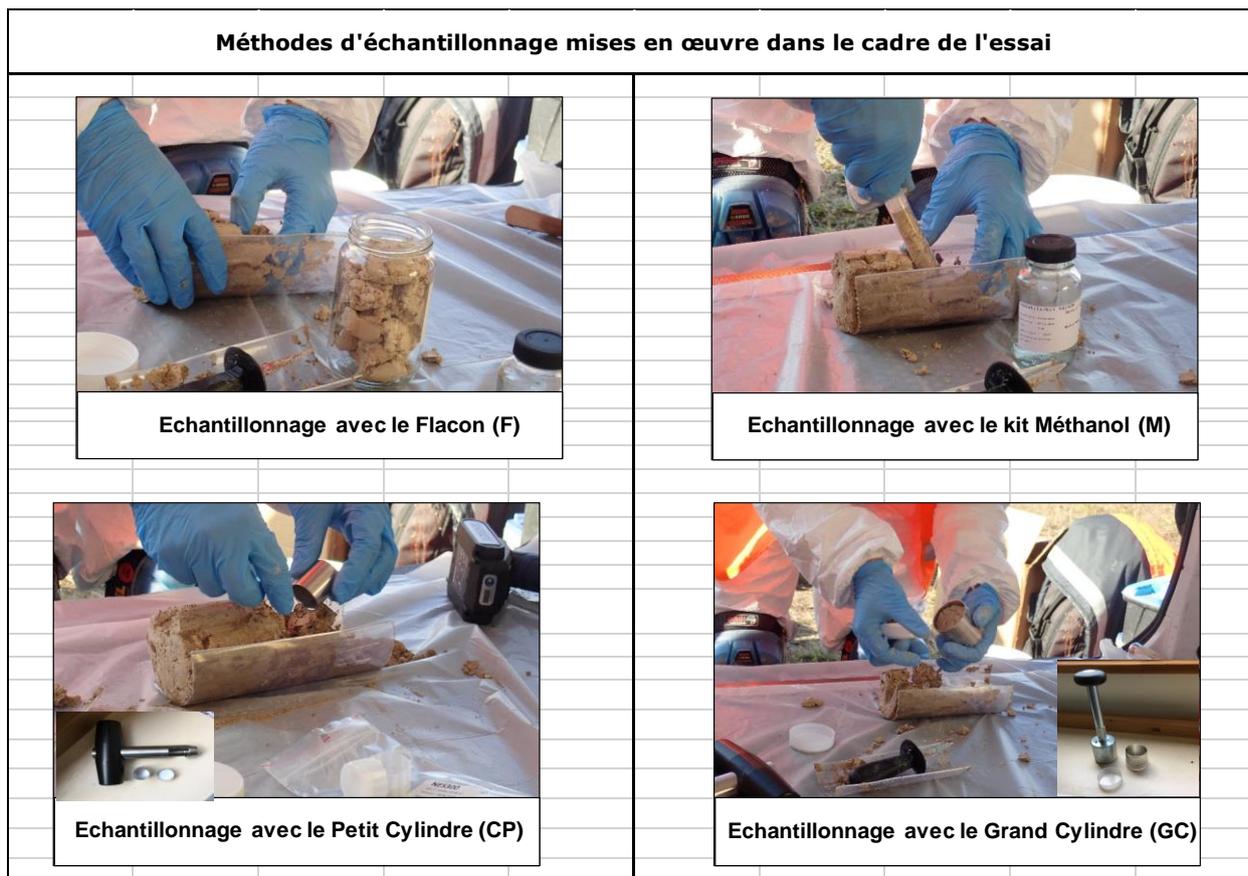


Figure 2 : Illustration des méthodes d'échantillonnage.

Cas particulier des cylindres d'échantillonnage :

- **cylindre d'échantillonnage en inox 16 mL** (longueur 32 mm / diamètre 25 mm) : cylindre conçu et vendu dans le commerce pour la recherche de composés volatils. Il permet de sous-échantillonner les sols directement sur l'outil de forage et de confectionner un échantillon de sol non remanié (20-25 gr de sol). Les bouchons sont en PET/PE avec une rondelle en aluminium dans la zone interne du bouchon en contact avec l'échantillon ;
- **cylindre d'échantillonnage en inox 100 mL** (longueur 51 mm / diamètre 53 mm) : cylindre conçu normalement pour évaluer la masse volumique, la densité apparente, la porosité, etc. Il permet de prélever un échantillon de sol non remanié (160 gr de sol environ) mais n'est pas spécifiquement adapté pour la recherche de composés volatils (bouchons en PE).

Le cylindre d'échantillonnage 100 mL a donc dû être adapté pour mieux répondre aux objectifs de l'essai et à la recherche de composés volatils : une rondelle en téflon a été posée dans la zone interne du bouchon pour éviter tout contact du sol avec le PE. Par contre, aucune solution n'a été trouvée lors de l'essai pour rendre le cylindre complètement hermétique.

Le cylindre de 100 mL a été retenu pour cet essai car il permet de prélever un échantillon intact avec un volume de sol qui présente plusieurs intérêts :

- collecter un échantillon plus représentatif du matériau étudié comparé au petit cylindre et à la seringue du kit méthanol ;
- réaliser l'ensemble des analyses de composés organiques (volatils et non volatils) sur un même échantillon.

Informations complémentaires sur les cylindres d'échantillonnage :

Selon la norme ISO/WD 18400-105 [4], si des COV sont présents, il convient d'effectuer l'échantillonnage et la manipulation conformément à la norme ISO 22155.

Selon la norme ISO 22155 [5], il est fortement recommandé d'utiliser une des méthodes d'échantillonnage suivantes :

- carottage 20 ml sol - Flacons préremplis de méthanol ;
- tube de carottage acier Inox 200 ml (rempli et bouché).

Le tube de carottage 200 mL, recommandé dans la norme, est proposé comme outils de sondage manuel et permet d'échantillonner les sols en surface ou en profondeur. Le volume demandé (200 ml) et ses caractéristiques (cylindre de 22 cm de longueur) ne permet pas d'effectuer un sous-échantillonnage des sols directement sur l'outil de sondage (contrairement au petit cylindre 16 ml).

À l'étranger (Pays-Bas), le petit cylindre (16 ml) est privilégié car il est plus petit et refroidit plus vite. Il est moins lourd, moins coûteux et génère moins de déchets.

Ci-dessous des ordres de grandeur de coûts d'acquisition des différents types de cylindre :

- **cylindre Inox 16 mL** (diamètre 25 mm) = de 600 à 800 € HT pour un set complet (échantillonneur de sols pour analyses des COV avec 10 anneaux inox réutilisables et 20 bouchons équipés de capsules anti-diffusion (usage unique) ;
- **cylindres d'échantillonnage 100 mL** (3 diamètres : 53/60/84 mm, soit un volume disponible de 100 à 250 mL) : de 600 à 700 € HT pour un set complet (porte-cylindre monobloc Ø53 mm avec tête de frappe et 24 cylindres échantillonneurs 100 cc, Ø53 mm, bouchons standards).

Le kit méthanol fournit par le laboratoire présente un coût compris entre 5 et 10 euros.

Le flacon brut en verre est fourni par le laboratoire et inclut dans les coûts analytiques.

4. Description des opérations réalisées

4.1. PRÉPARATION DE L'INTERVENTION

Une réunion de lancement et une visite de site (04/09/2018) ont été réalisées avant le démarrage du chantier avec le préleveur et les foreurs, dans le but de présenter aux différents intervenants le contexte, les enjeux et les méthodes d'échantillonnage retenues pour cet essai.

La visite de site a permis également de faire le point sur les contraintes logistiques d'accès au site et à la zone d'investigations.

Le BRGM a également échangé avec le laboratoire sur les points suivants :

- flaconnage, glacières, tracker de température ;
- enregistrement des échantillons ;
- expédition des échantillons ;
- méthode de préparation des échantillons ;
- méthodes d'analyses ;
- transmission des résultats.

Pour la collecte des échantillons, le mode de transport classique (sans camion frigorifique) a été privilégié pour se placer dans les conditions habituelles des chantiers en SSP.

La collecte des échantillons de sols a eu lieu chaque jour entre 16h et 18h. Les opérations de prélèvement ont été systématiquement stoppées avant 16h pour avoir le temps de préparer les glacières et d'expédier les échantillons le jour de leur prélèvement.

Le deuxième jour, une des glacières (oubliée par le transporteur) a été acheminée par le BRGM directement jusqu'au dépôt du transporteur à Tremblay-en-France (93).

Précautions à prendre pour le transport des kits méthanol :

Le transport de méthanol est concerné par la réglementation sur le transport de matières dangereuses et l'ADR⁵. Le méthanol fait partie de la classe 3 dans la classification ADR (liquide inflammable et toxique). Dans la réglementation, il y a plusieurs niveaux d'application en fonction des quantités et des produits transportés, avec des régimes d'exemption.

Les exemptions du méthanol peuvent être liées, 1) aux quantités transportées par unité de transport (volume total inférieur à 333 L, cf. § 1.1.3.6 de l'ADR), et 2) aux quantités exceptées (emballages intérieurs et extérieurs de capacités inférieures à 30 mL et 500 mL respectivement, cf. § 3.5 de l'ADR).

Dans le cadre de l'essai réalisé en octobre 2018, compte tenu de la quantité de méthanol contenue dans chaque flacon du kit méthanol (20 mL) et des quantités transportées chaque jour (20 échantillons x 20 mL = 400 mL), le régime d'exemption dit des « quantités exceptées » peut s'appliquer (conditionnement en 30 mL max. avec limitation à 500 mL au total dans un même emballage).

⁵Accord européen relatif au transport international de marchandises dangereuses par route : <https://www.unece.org/fr/trans/danger/publi/adr/adr2017/17contentsf.html>

4.2. RÉALISATION DE L'ESSAI D'INTER-COMPARAISON

Le programme d'investigations et d'échantillonnage a été élaboré en l'état des connaissances actuelles du site et sur la base des résultats du diagnostic préalable.

Un protocole a été élaboré par le BRGM et validé par le GT « Échantillonnage » pour chaque technique de sondage (carottier sous gaine, carottier à gouges, tarière pleine) avec des recommandations spécifiques pour chaque méthode d'échantillonnage (cylindres d'échantillonnage petit et grand volume, flacon classique, kit méthanol). Ces protocoles sont présentés en Annexe 1 du rapport RAMBOLL [7].

Le préleveur a suivi ce protocole pendant toute la durée de l'essai et noté les éventuelles difficultés rencontrées (notamment concernant l'applicabilité des protocoles sur le terrain). Un retour d'expérience sur les techniques de forage et les méthodes d'échantillonnage est présenté au § 5.2 dans le rapport RAMBOLL [7].

Le BRGM était présent en permanence sur le terrain (diagnostic préalable et essai d'inter-comparaison) pour aider le préleveur dans certaines tâches (accès à la zone, mise à disposition de matériel, prise de photos, recueil d'observations, ...).

Le BRGM était en charge de l'enregistrement des échantillons et des commandes analytiques, après chaque expédition des lots d'échantillons conditionnés par les opérateurs de la société RAMBOLL.

4.2.1. Réalisation des sondages

Les sondages ont été réalisés avec une machine Geoprobe® 6620 DT.

La localisation des sondages (cf. Figure 3) et la profondeur d'échantillonnage ont été définies selon les changements de faciès et les profils de concentrations identifiés lors du diagnostic préalable.

Compte tenu des quantités de sol à prélever et du matériel d'échantillonnage envisagé (notamment le grand cylindre), le nombre de mètres linéaires et le diamètre intérieur de forage ont été définis préalablement :

- 75 mm pour le carottier sous gaine ;
- 100 mm pour le carottier à gouges ;
- 140 mm pour la tarière pleine.

Pour limiter l'hétérogénéité du milieu, les sondages (distants d'au maximum 30 cm) ont été implantés dans un espace aussi réduit que possible ($< 2 \text{ m}^2$) (cf. Figure 4), en alternant les techniques de forage, afin de les comparer entre elles (les quatre méthodes étant comparées au sein d'un même sondage).

- en zone A : réalisation de 15 sondages (5 sondages par technique) dans les marnes entre 1,5 et 2,5 m de profondeur ;
- en zone B : réalisation de 10 sondages (carottier sous gaine uniquement) dans les remblais entre 0,25 et 0,75 m de profondeur.

Dans chaque horizon ciblé (1 m d'épaisseur environ), quatre tronçons ont été échantillonnés (un tronçon correspondant à un horizon de sol d'une épaisseur d'environ 25 cm). Sur chaque tronçon, deux à quatre méthodes d'échantillonnage ont été testées selon la technique de forage employée.

La figure 5 permet de visualiser en 3D la répartition des sondages en zone A et l'horizon de sol échantillonné.

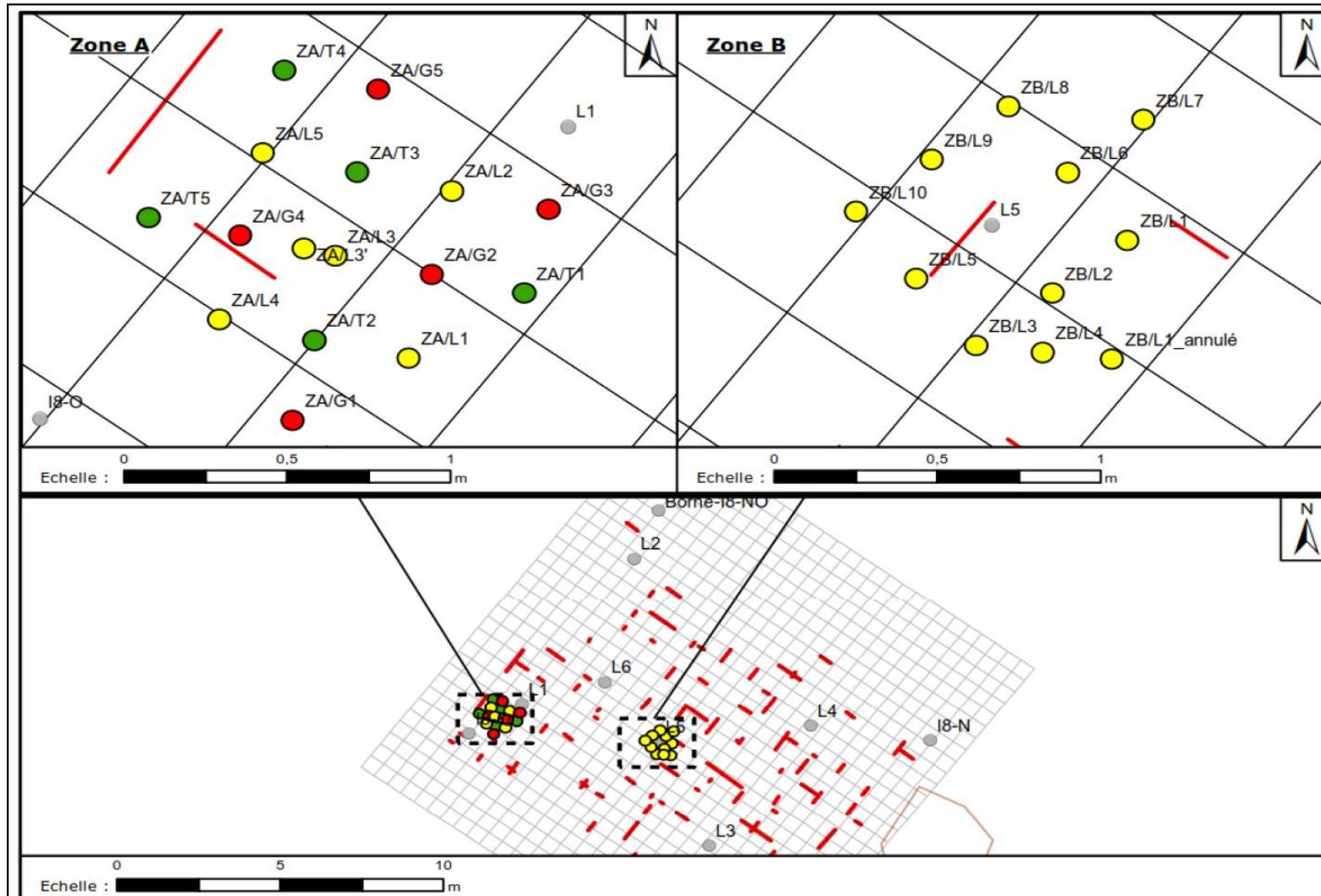
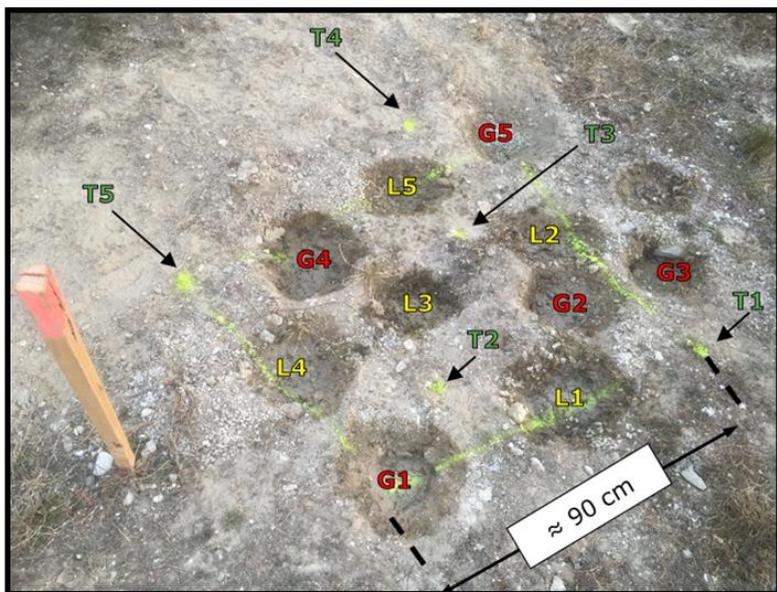
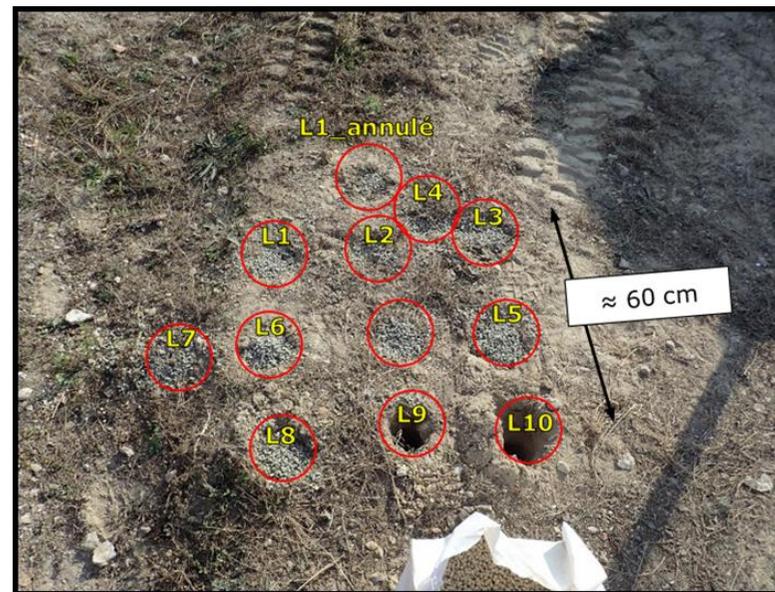


Figure 3 : Emprise des deux zones investiguées pour l'essai.



Zone A :

- 3 techniques de forage
- Prélèvements : entre 1,5 et 2,5 m
- Lithologie : marnes
- Fortes concentrations en COHV et hydrocarbures C₅-C₁₀ et C₁₀-C₄₀



Zone B :

- 1 technique de forage
- Prélèvements : entre 0,25 et 0,75 m
- Lithologie : limons sableux
- Concentrations moins élevées en COHV et hydrocarbures C₅-C₁₀ et C₁₀-C₄₀

Figure 4 : Répartition des sondages en zones A et B.

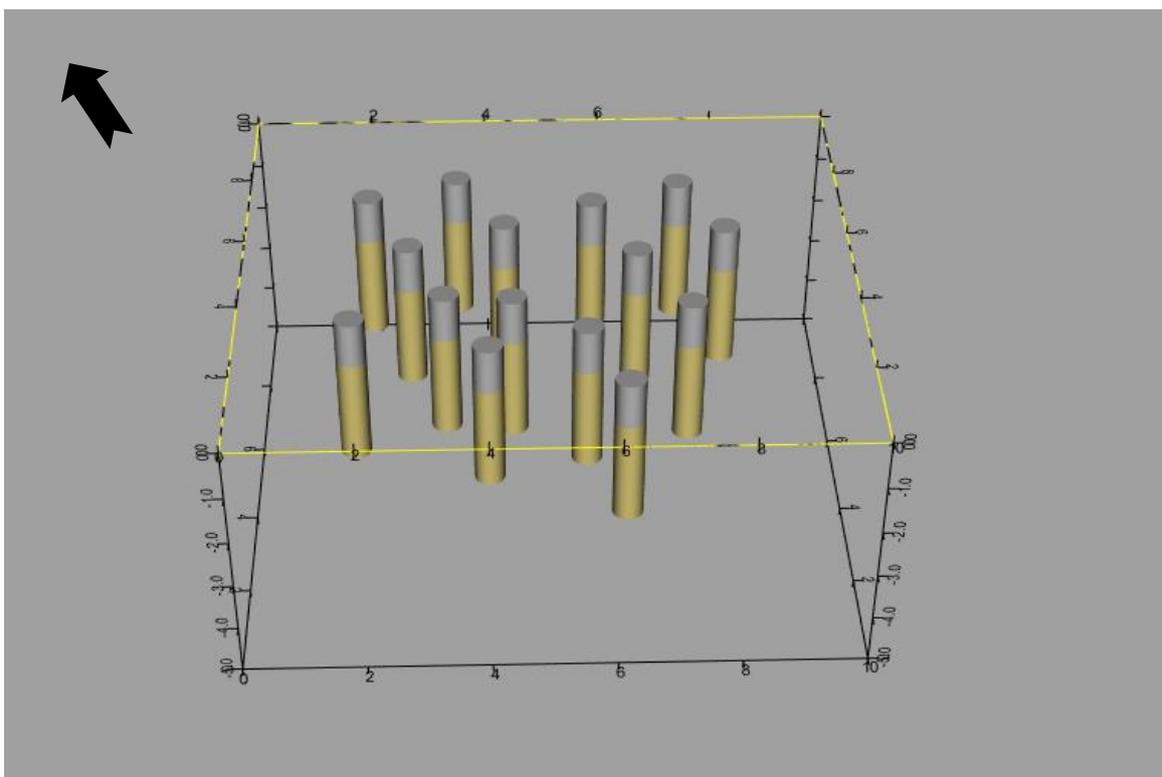


Figure 5 : Répartition des sondages en zone A et horizon de sol échantillonné (en jaune) - Logiciel Brgm Geomodeler.

4.2.2. Préparation de la zone à échantillonner

Toutes les consignes et précautions indiquées dans les protocoles de prélèvements ont été suivies par le préleveur.

Au niveau du protocole d'échantillonnage et des niveaux à échantillonner, des adaptations ont été proposées pour limiter l'exposition des sols à l'air (et donc la perte de composés volatils).

« Carottier sous gaine » :

- zone A : carottage de 0 à 1 m sans prélèvement puis entre 1 et 2 m de profondeur pour la constitution des tronçons 1 et 2 (entre 1,5 et 2 m), suivi, après prélèvement, par une nouvelle passe entre 2 et 3 m pour la découpe des tronçons 3 et 4 (entre 2 et 2,5 m) ;
- zone B : par passe d'un mètre entre 0 et 1 m de profondeur pour la constitution des tronçons 1 et 2 pris entre 0,25 et 0,75 m.

« Carottier à gouges » :

- zone A : carottage de 0 à 1 m sans prélèvement puis entre 1 et 2 m de profondeur pour la prise des tronçons 1 et 2 (entre 1,5 et 2 m), suivi après prélèvement par une nouvelle passe d'un mètre pour la prise des tronçons 3 et 4 (entre 2 et 2,5 m).

« Tarière » :

- zone A : forage de 0 à 1 m sans prélèvement, remontée des tarières et alésage du trou de forage puis forage entre 1 et 2 m pour la réalisation des échantillons des tronçons 1 et 2 (entre 1,5 et 2 m). Une fois les échantillons réalisés et les outils nettoyés, reprise du forage entre 2 et 2,5 m pour la constitution des échantillons des tronçons 3 et 4.

On notera que la remontée des tarières nécessaires aux prélèvements a été réalisée sans rotation (ou « à l'arrachée ») afin d'éviter tout délitement des terres.

Les photographies suivantes (cf. Figure 6 et Figure 7) illustrent les modes de préparation des tronçons à échantillonner pour chaque technique de forage.

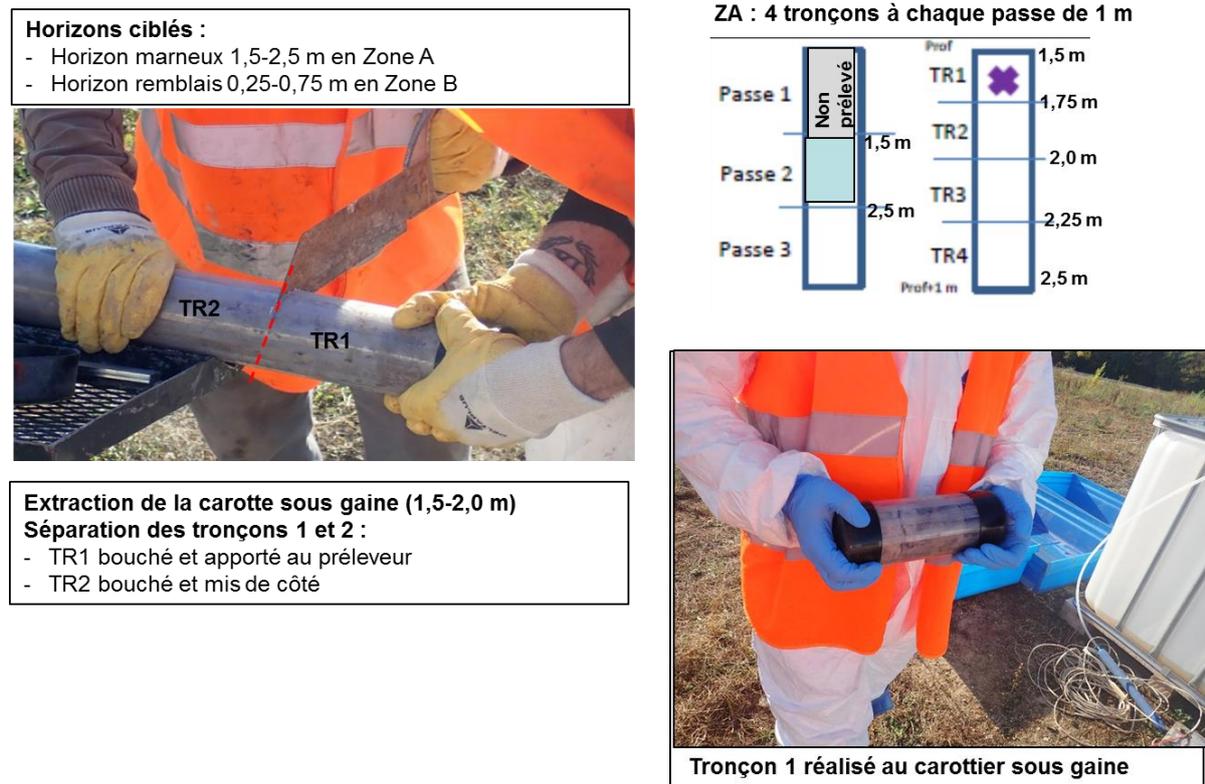


Figure 6 : Préparation de la zone à échantillonner avec le carottier sous gaine.

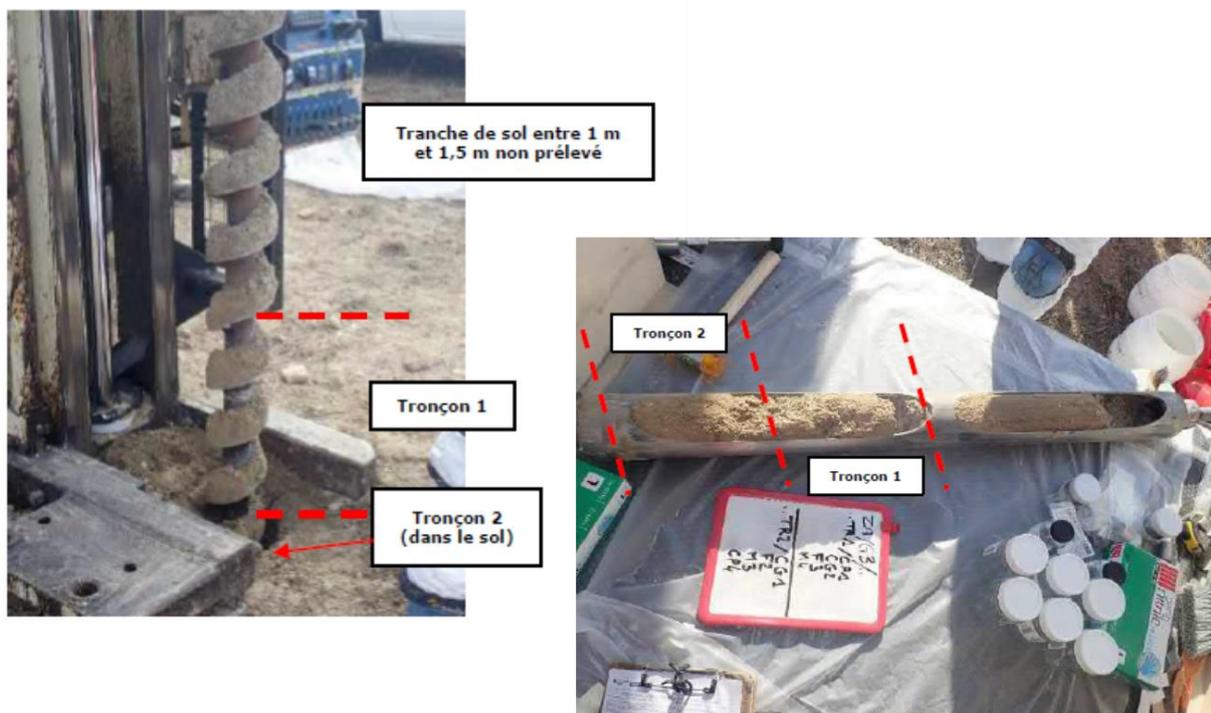


Figure 7 : Préparation de la zone à échantillonner avec la tarière pleine (à gauche) et le carottier à gouges (à droite).

Cas particulier de la tarière

Sur la tarière, la phase de tri à réaliser avant le prélèvement requiert une bonne expérience du préleveur. Pour effectuer correctement ce tri, il est nécessaire de gratter les terres à la surface de la tarière afin d'écarter au maximum les sols qui ne correspondraient pas au niveau à échantillonner.

D'une manière générale, la tarière est bien adaptée à des terrains cohésifs de types limons ou marnes, mais en présence de remblais ou de terrain moins cohésifs (type sables), les terres peuvent retomber dans le trou de sondage et se mélanger.

Note : pour la gouge il peut être également nécessaire de gratter les sols à la surface de la carotte. Pour le carottier sous gaine, des retombées de terres sont possibles, mais cela concerne les extrémités de la carotte qui n'ont pas été prélevées.

4.2.3. Mise en œuvre des méthodes d'échantillonnage

Les échantillons de sol ont été prélevés sur chaque tronçon avec deux ou quatre méthodes d'échantillonnage :

- avec un petit cylindre (16 mL) en inox, bouché aux extrémités une fois rempli de sol ;
- avec un grand cylindre (100 mL) en inox, bouché aux extrémités une fois rempli de sol ;
- avec une spatule en inox puis transférés dans un flacon en verre de 375 mL ;
- avec une seringue coupée (12 mL) puis transférés dans un flacon en verre de 120 mL pré-rempli de méthanol (20 mL).

Les méthodes d'échantillonnage des sols ont été mises en œuvre dans un ordre différent à chaque tronçon. Cet ordre a été imposé par le BRGM au préleveur, afin de ne pas privilégier une méthode d'échantillonnage plutôt qu'une autre. La méthode employée pour chaque échantillon a été numérotée afin de connaître sa position dans chaque tronçon de sol (ex : CP1 signifie que le petit cylindre a été utilisé en 1^{er} pour prélever les sols sur le tronçon).

Pour comparer les méthodes entre elles et réaliser un traitement statistique des données, 20 échantillons de sol ont été prélevés dans les mêmes conditions (1 méthode, 1 lithologie, 1 niveau de concentration).

Les protocoles d'échantillonnage ont été établis par le BRGM et validés par le GT pour préserver au maximum l'intégrité de l'échantillon, limiter la perte de volatils, ralentir le processus de dégradation biologique et donc réduire les incertitudes sur les résultats.

Ces protocoles décrivent les précautions à prendre pendant l'échantillonnage, dont certaines sont présentées ci-dessous :

- réduire au maximum la durée d'échantillonnage ;
- ne pas remanier les sols ;
- prélever le sol en une prise ;
- remplir au maximum les flacons et les cylindres ;
- maintenir les échantillons au froid ;
- expédier rapidement les échantillons au laboratoire.

Pour les flacons et les cylindres 100 mL, les matériaux étrangers (plastique, verre, débris végétaux, ...), ainsi que les fractions grossières supérieures à 2 cm (cailloux, blocs, galets, ...) ont été écartés sur site par le préleveur. La proportion d'éléments grossiers écartés a été estimée visuellement et saisie sur la fiche de prélèvement.

4.3. ÉTIQUETAGE ET CONDITIONNEMENT DES ÉCHANTILLONS

Pour l'étiquetage des contenants, le laboratoire a fourni un système de code-barres pour les flacons et les cylindres placés dans des sacs ZIP.

Les échantillons ont été placés au froid et à l'abri de la lumière dans des glacières spécifiques à chaque type de conditionnement (flacons et cylindres séparés).

Remarque : pour maintenir une température conforme (4 ± 2 °C) dans l'enceinte de la glacière, le BRGM a placé régulièrement des pains de glaces congelés dans les glacières, afin que celles-ci soient déjà refroidies avant le remplissage et l'expédition des échantillons.

Le service logistique du laboratoire a livré sur le chantier le nombre de pains de glace nécessaire pour le maintien de la température pendant l'envoi en fonction du contenant transmis.

Les échantillons de sol ont été expédiés à la fin de chaque journée de prélèvement. Le BRGM s'est chargé chaque jour de l'enregistrement des échantillons et des commandes analytiques via la plateforme du laboratoire.

Pour information, l'ADR peut prévoir certaines prescriptions d'étiquetage lors du transport des flacons remplis de méthanol (cf. § 3.5 de l'ADR). Certaines exemptions sont également possibles pour des emballages de capacité inférieure à 1L (cf. § 3.4 de l'ADR). Cette disposition concerne le préleveur, s'il transporte lui-même ses échantillons, ou bien le laboratoire.

5. Programme analytique

Les analyses ont été réalisées par le laboratoire EUROFINIS à Saverne (67) accrédité par le COFRAC. Les recommandations du laboratoire concernant le flaconnage, les méthodes de prélèvement avec le kit méthanol, la réalisation de blancs de prélèvement ..., ont été suivies pendant l'essai.

Le BRGM était chargé de l'enregistrement des échantillons et des commandes analytiques sur le site internet du laboratoire la veille de la réception des échantillons afin de ne pas retarder la mise en analyse. Il est rappelé à ce sujet que les échantillons qui arrivent au laboratoire sans commande analytique sont mis en réserve (stockés en chambre froide au laboratoire) en attente de régularisation de la commande.

Pour les analyses chimiques en laboratoire, ce sont les recommandations du « GT laboratoires » [5] qui ont été suivies :

- composés Volatils (COHV, BTEX, naphtalène) : NF EN ISO 22155 ;
- indice hydrocarbures C5-C10 : NF EN ISO 16558-1 ;
- indice Hydrocarbures (C10-C40) : NF EN ISO 16703 ;
- total Aromatiques / Aliphatiques : XP CEN ISO/TS 16558-2 - NF EN ISO 16558-1 ;
- HAP (15 molécules) : NF ISO 18287.

Remarques :

- seuls les composés volatils (COHV, BTEX, Hydrocarbures C₅-C₁₀, Naphtalène) peuvent être analysés avec le kit méthanol et le petit cylindre 16 mL ;
- le naphtalène, composé volatil, est analysé avec les BTEX (et non les HAP) selon les recommandations du GT « laboratoires ».

Au total, sur les 320 échantillons de sol prélevés, 140 échantillons ont été soumis à la recherche des composés volatils et 180 échantillons à l'ensemble des composés organiques (programme analytique complet).

Conformément aux recommandations des normes et du laboratoire, des blancs de terrains ont été réalisés lors des prélèvements avec le kit méthanol (un blanc par demi-journée de prélèvement, soit huit blancs au total).

En complément de ce programme, et pour avoir meilleure description du type de sol échantillonné, une mesure du carbone organique total (COT) et des analyses granulométriques (5 classes) ont été réalisées sur quatre échantillons prélevés sur les différentes lithologies rencontrées, lors du diagnostic préalable. Les sols prélevés ont été conditionnés dans les flacons de 2 kg fournis par le laboratoire.

6. Résultats de l'essai d'inter-comparaison

6.1. DESCRIPTION DES OPÉRATIONS ET PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

Un rapport factuel a été rédigé par la société RAMBOLL [7]. Il comporte notamment :

- la description détaillée des opérations réalisées sur le terrain ;
- les protocoles d'échantillonnage et de mesures sur site ;
- le programme analytique réalisé sur chaque échantillon de sols prélevé ;
- l'ensemble des données de terrain (fiches de prélèvement, observations et mesures de terrain, difficultés rencontrées, photographies, ...) ;
- la présentation des résultats d'analyses sous forme de tableaux ;
- les bordereaux d'analyses du laboratoire.

Le présent rapport rend compte du retour d'expérience du préleveur sur cet essai, notamment sur l'application des protocoles d'échantillonnage (avantages / inconvénients) et les difficultés rencontrées.

6.2. CONDITIONS MÉTÉOROLOGIQUES

Pendant toute la durée de l'essai, il a été relevé de bonnes conditions météorologiques (cf. Tableau 5). Ces conditions et ces températures, inhabituelles pour un mois d'octobre, ont été difficiles pour le préleveur (nécessité de faire des pauses très régulièrement) et pour conserver les échantillons au froid dans les glacières.

Date	Température [°C]			Vent [km/h]	Précipitations totales [mm]	Pression [hPa]	
	Min	Max.	Moy.	Vitesse moyenne		Min	Max.
15/10/2018	16,5	27	20,3	7,7	0	1006,9	1015,2
16/10/2018	13,5	25,5	18,4	2,9	0	1015,6	1019,1
17/10/2018	11	20,8	15,7	nr	0	1017,7	1020,5
18/10/2018	11,5	19,9	13	7,7	0	1020,7	1022,8
19/10/2018	9,4	17,9	12,8	5,4	0	1022,4	1027,1

Tableau 5 : Relevé météorologique de la station du Bourget (93) pendant l'essai d'inter-comparaison.

6.3. OBSERVATIONS DE TERRAIN

Tous les modes opératoires de prélèvement et d'échantillonnage, les observations et mesures sur le terrain, les conditions de conservation et de transport ont été consignées par le préleveur dans les fiches de prélèvement (cf. Annexe 4 du rapport RAMBOLL).

Les observations du préleveur et son retour d'expérience dans le cadre de cet essai avaient pour objectif de :

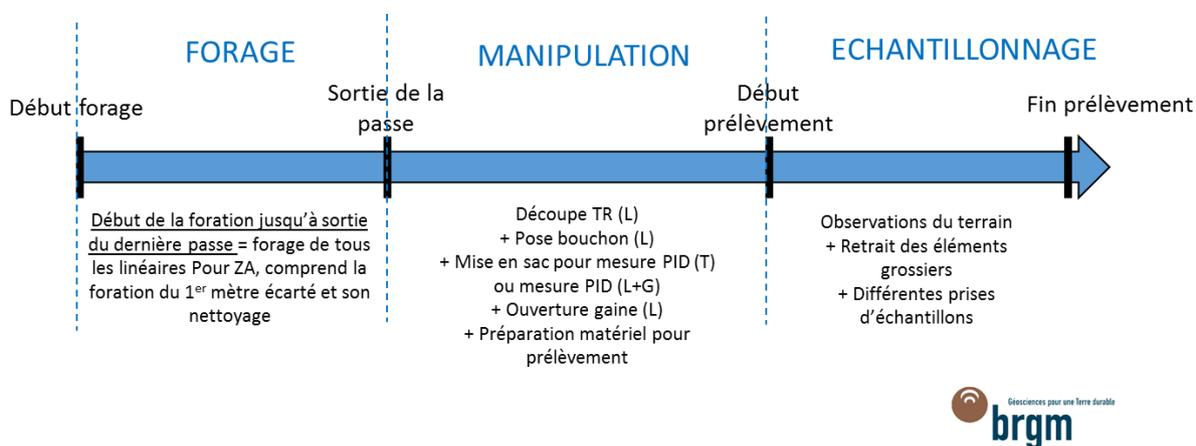
- vérifier si les protocoles imposés étaient bien applicables sur le terrain ;
- identifier les éventuels manques ou imprécisions dans ces protocoles ;
- proposer des solutions d'amélioration des pratiques d'échantillonnage.

La mise en application des protocoles d'échantillonnage et les données quantitatives de l'essai avaient pour vocation de mettre en relief les bonnes pratiques de prélèvements et de renforcer les consignes aux préleveurs et/ou les documents normatifs.

6.4. CHRONOMÉTRAGE DES DURÉES DE FORAGE ET D'ÉCHANTILLONNAGE

Lors de l'échantillonnage des sols, le temps est un des facteurs pouvant conduire à une perte de composés (volatilisation, dégradation, modification de la composition du sol) avec un impact sur le résultat. Le temps passé sur site (forage, manipulation, échantillonnage) peut également avoir un impact non négligeable sur le coût global du projet.

Les opérations chronométrées par le BRGM sont décrites sur le schéma de la Figure 8.



Légende : ZA = zone A – TR = tronçon – L = liner – G = gouge – T = tarière

Figure 8 : Description des opérations chronométrées par le BRGM.

Les durées moyennes des différentes opérations d'échantillonnage sont présentées dans les graphiques suivants.

Note : dans ces graphiques, le BRGM a exclu certaines durées qui n'étaient pas représentatives des conditions normales de forage (cas d'un sondage qui a été décalé et qui a donc pris plus de temps).

Comparaison des durées moyennes de forage (mn) Zone A (marnes)

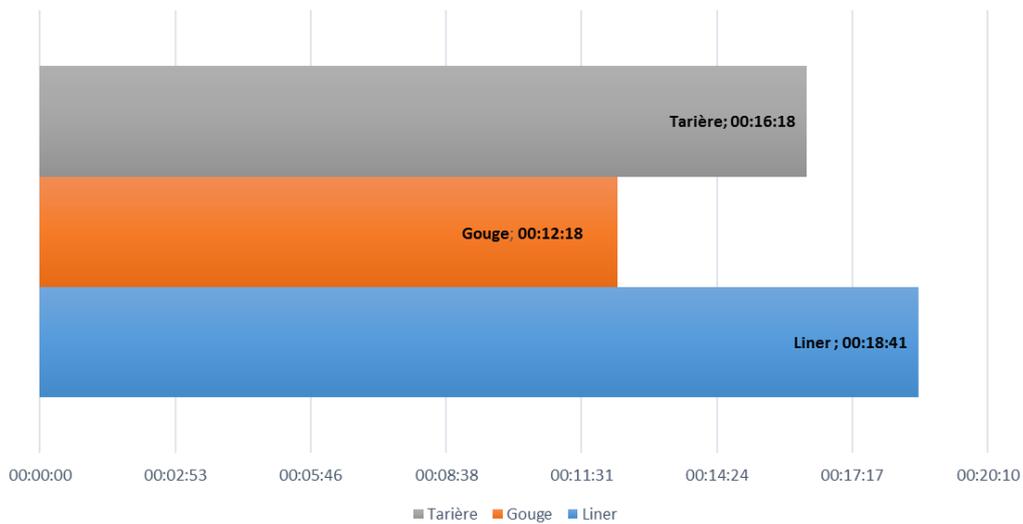


Figure 9 : Durée de forage des sols pour chaque technique testée (zone A).

La Figure 9 présente la durée de forage par technique (depuis le début du forage (fonçage du sol) jusqu'à la sortie de la dernière passe. En moyenne, c'est le carottier à gouges qui permet de forer les sols plus rapidement (12 min), puis la tarière (16 min), et enfin le carottier sous gaine (durée supérieure à 18 min pour sortir la gaine du double tubage).

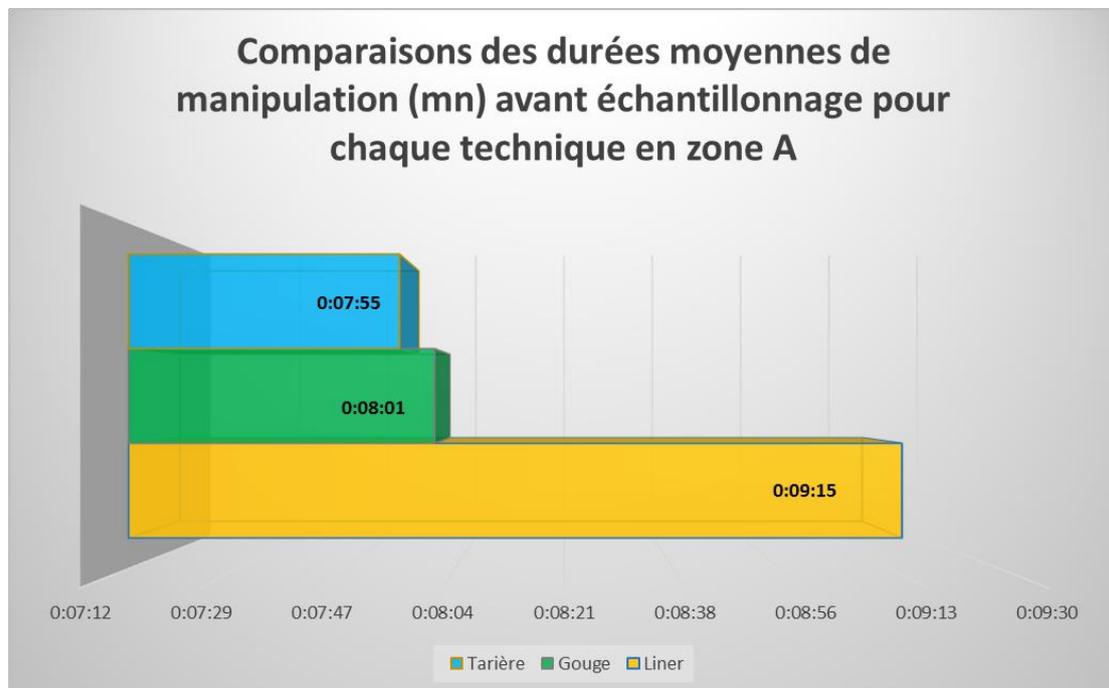
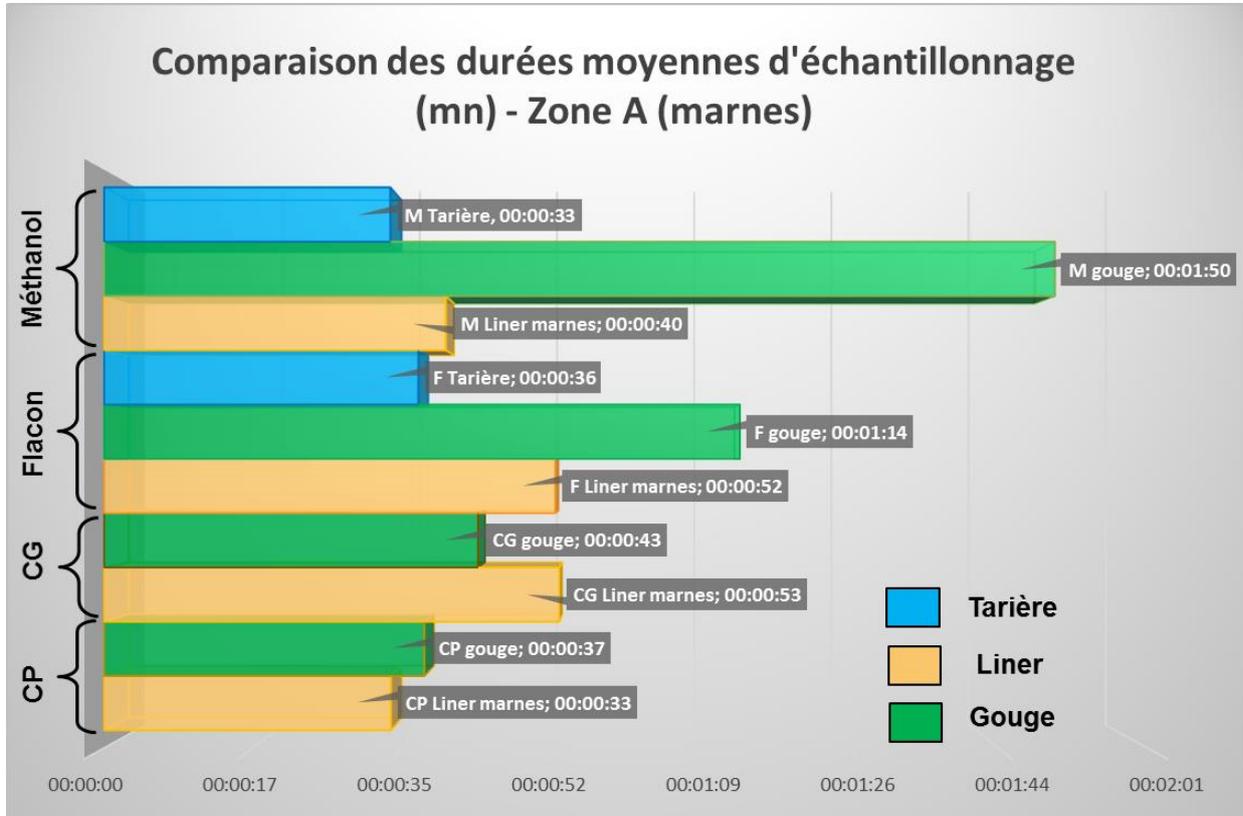


Figure 10 : Durée liée à la manipulation des sols avant échantillonnage.

La Figure 10 permet de comparer les durées moyennes de manipulation des sols de la sortie du mètre linéaire jusqu'à la fin de la mesure PID (tarière et gouge) / ou l'ouverture de la gaine. Il en ressort que ce sont les étapes de manipulations sur le carottier sous gaine qui prennent plus de temps (9 min contre 8 min pour les deux autres techniques de forage). À noter que la rapidité d'exécution constatée sur le carottier sous gaine est certainement liée à l'expérience de l'équipe en place (foreurs et préleveurs) et à la préparation de l'intervention.

En effet, le carottier sous gaine nécessite de couper la carotte en tronçons, de poser les bouchons aux extrémités de la carotte, et de percer la gaine avant la réalisation des mesures PID. Par contre, pendant ces opérations, les sols ne sont pas exposés à l'air (recouverts d'une gaine), contrairement à la gouge et à la tarière.



Légende : CP (petit cylindre) ; CG (grand cylindre) ; F (flacon) ; M (kit méthanol).

Figure 11 : Durée d'échantillonnage des sols par méthode selon les techniques de forage employées (zone A).

La comparaison des durées d'échantillonnage en zone A (cf. Figure 11) permet de faire les constats suivants :

- l'échantillonnage des sols (dans les marnes) a duré en moyenne entre 30 s et 1 min, à l'exception du kit méthanol et du flacon qui ont nécessité plus de temps sur la gouge (respectivement 1 min 50 s et 1 min 14 s) :
 - pour le flacon, ce délai supplémentaire peut s'expliquer par la quantité de sols nécessaire au remplissage du flacon et la présence de parties métalliques pleines sur la gouge rendant difficile l'accès au sol,
 - pour la seringue du kit méthanol, il a été quelquefois nécessaire de réaliser le prélèvement en plusieurs prises (marne plus ou moins indurée ; phénomène de succion laissant en place les sols argileux dans la carotte),
 - pour le petit cylindre, on note que le temps d'échantillonnage est particulièrement court (environ 30 s) lors de l'échantillonnage sur le carottier sous gaine ;
- sur la tarière, le remplissage du flacon est aussi rapide que le kit méthanol (prélèvement de sol avec la seringue coupée).

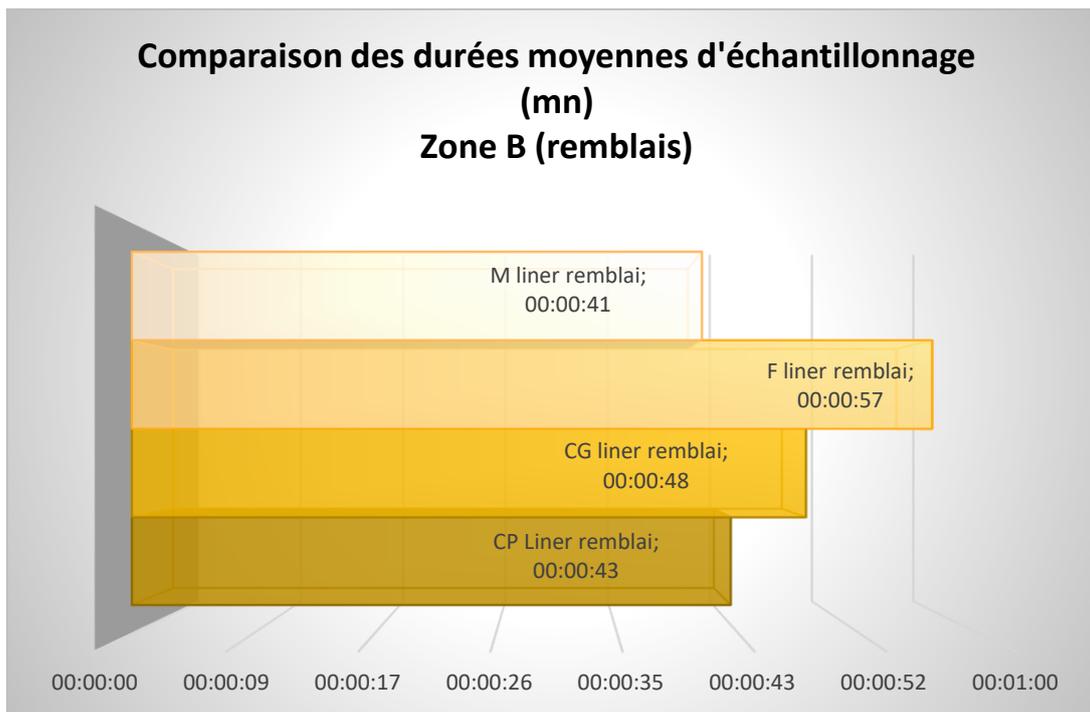


Figure 12 : Durée d'échantillonnage des sols par méthode (zone B).

La comparaison des durées d'échantillonnage en zone B (cf. Figure 12) permet de faire les constats suivants :

- l'échantillonnage des sols (dans les remblais) a duré en moyenne entre 40 s et 1 min ;
- la durée d'échantillonnage des sols dans les remblais en utilisant le méthanol ou le petit cylindre est tout à fait comparable (environ 40 secondes) ;
- le flacon et le grand cylindre prennent plus de temps (quantité de sols à prélever plus importante).

Globalement, les durées d'échantillonnage pendant l'essai sont relativement courtes et ont permis de limiter au maximum le temps d'exposition à l'air des sols et donc les pertes par volatilisation. Cette pratique est à recommander et n'est possible qu'avec un protocole d'échantillonnage adapté, défini avant l'intervention et bien connu et maîtrisé par le préleveur.

6.5. MESURES DES COMPOSÉS VOLATILS SUR SITE

Dans le cadre de cet essai, les **mesures au PID ont été réalisées selon trois protocoles imposés** (mesure sur la gouge, mesure sous gaine, mesure en sac). Les protocoles sont décrits dans le rapport RAMBOLL [7]. L'objectif de ces mesures était de comparer les méthodes de mesures, qui sont variables à l'heure actuelle d'un préleveur à l'autre, et de formuler des recommandations sur l'utilisation du PID. Les protocoles mis en œuvre sont illustrés ci-dessous.

Mesure sous gaine : une mesure au centre et au cœur de chaque tronçon à l'aide d'une perceuse, avant découpe de la gaine et avant échantillonnage.



Mesure sur la gouge : une mesure au centre de chaque tronçon avant échantillonnage (trou d'environ 1 cm formé dans le sol).

Mesure en sac sur les sols de la tarière : une mesure après échantillonnage sur des sols mises en sac « zip-lock » et malaxés (proportion dans le sac : 1/3 de sol et 2/3 d'air).



Figure 13 : Illustration des trois protocoles de mesures au PID testés pendant l'essai.

Les résultats des mesures PID sont consultables en . Les figures suivantes présentent l'exploitation des résultats des mesures PID.

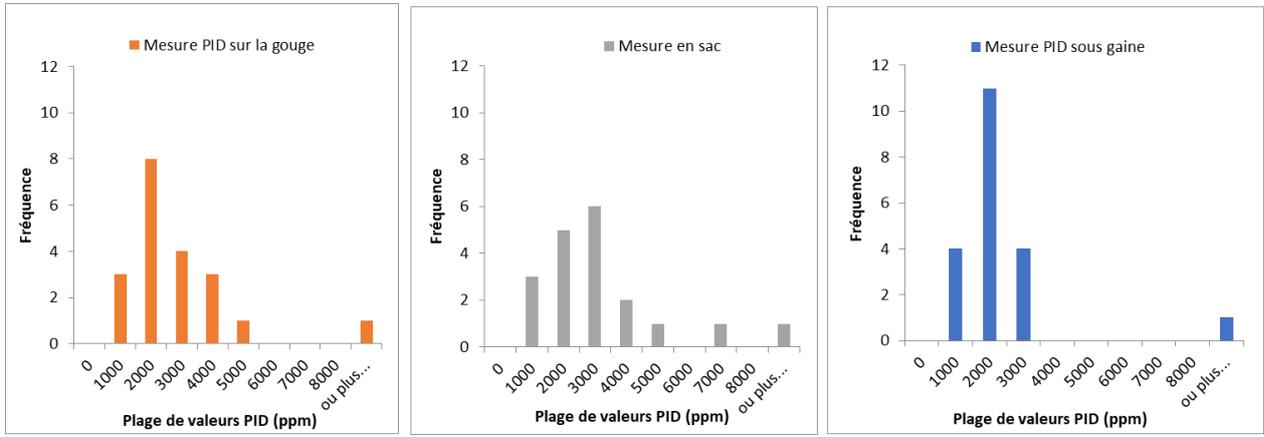


Figure 14 : Distribution des valeurs mesurées avec le PID par protocole.

En zone A, la distribution des valeurs PID par protocole met en évidence :

- une gamme de valeurs PID plus élevée pour la mesure en sac (1 000 à 7 000 ppm) puis sur la gouge (majoritairement de 1 000 à 4 000 ppm) ;
- des valeurs PID plus faibles et moins variables (majoritairement entre 1 000 et 3 000 ppm) pour la mesure sous gaine.

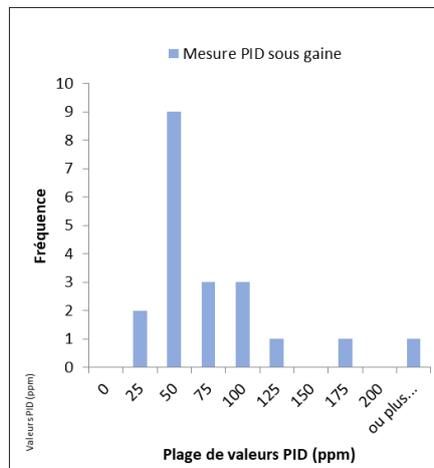


Figure 15 : Distribution des valeurs sous gaine mesurées avec le PID en zone B.

Constats en zone B :

- les valeurs sont comprises majoritairement entre 25 et 175 ppm pour la mesure sous gaine (valeur maximale à 300 ppm). Il n'y a pas d'éléments de comparaison avec d'autres protocoles dans cette zone ;
- au cours de l'essai, les mesures PID ont permis de s'assurer qu'on était bien au droit de deux zones identifiées lors du diagnostic préalable.

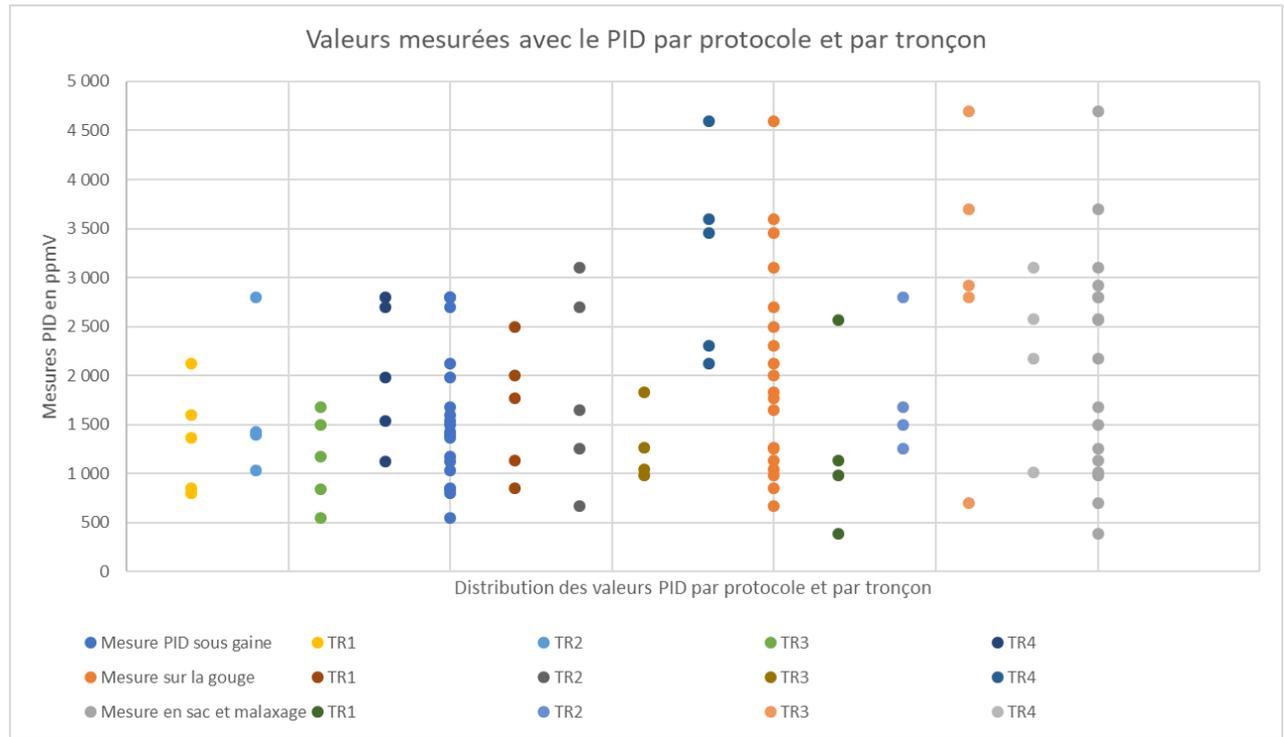


Figure 16 : Comparaison des valeurs mesurées avec le PID par protocole et par tronçon.

En zone A, la comparaison des protocoles montre :

- des valeurs PID assez proches et plus élevées pour les mesures en sac et sur la gouge ;
- des valeurs PID plus faibles et moins variables pour la mesure sous gaine.

Le fait de malaxer le sol dans un sac va favoriser la volatilisation des composés organiques et conduit à des valeurs PID plus importantes par rapport à la mesure ponctuelle sur une carotte de sol ou une gouge.

Mise en évidence d'un effet « tronçon »

On note également des valeurs plus faibles sur les tronçons prélevés sur la partie haute de la carotte (TR1 et TR2) et des valeurs plus fortes à la base (TR3 et TR4). Cet effet « tronçon » est surtout visible sur les mesures en sac et sur la gouge.

Le terme « **effet tronçon** » met en évidence **l'hétérogénéité du sol et la distribution des polluants** (selon leur mobilité, leur comportement) dans la carotte selon la position du point de mesure.

Cette hétérogénéité constatée sur un horizon marneux supposé homogène en terme de concentration et de lithologie conduit à recommander 1) de multiplier le nombre d'échantillons à prélever sur la carotte de sol selon les observations de terrain et 2) d'analyser les échantillons sur des échantillons ayant donné différentes réponses PID (fortes et faibles valeurs).

Corrélation entre les mesures PID et les concentrations en PCE (kit Méthanol)

La Figure 17 vise à identifier une éventuelle corrélation entre les mesures PID et les concentrations en PCE (méthode : kit Méthanol). Le PCE a été retenu car il correspond au traceur des COV sur les deux zones.

Pour compléter cette figure, un profil des mesures PID et des concentrations mesurées sur chaque mètre linéaire, est présenté en . Ces logs n'ont pas pour but de comparer directement des valeurs PID en ppmV avec des concentrations en mg/kg-MS. Ils ont été réalisés pour vérifier si les mesures sur site peuvent orienter judicieusement le choix des échantillons et identifier des zones plus ou moins polluées.

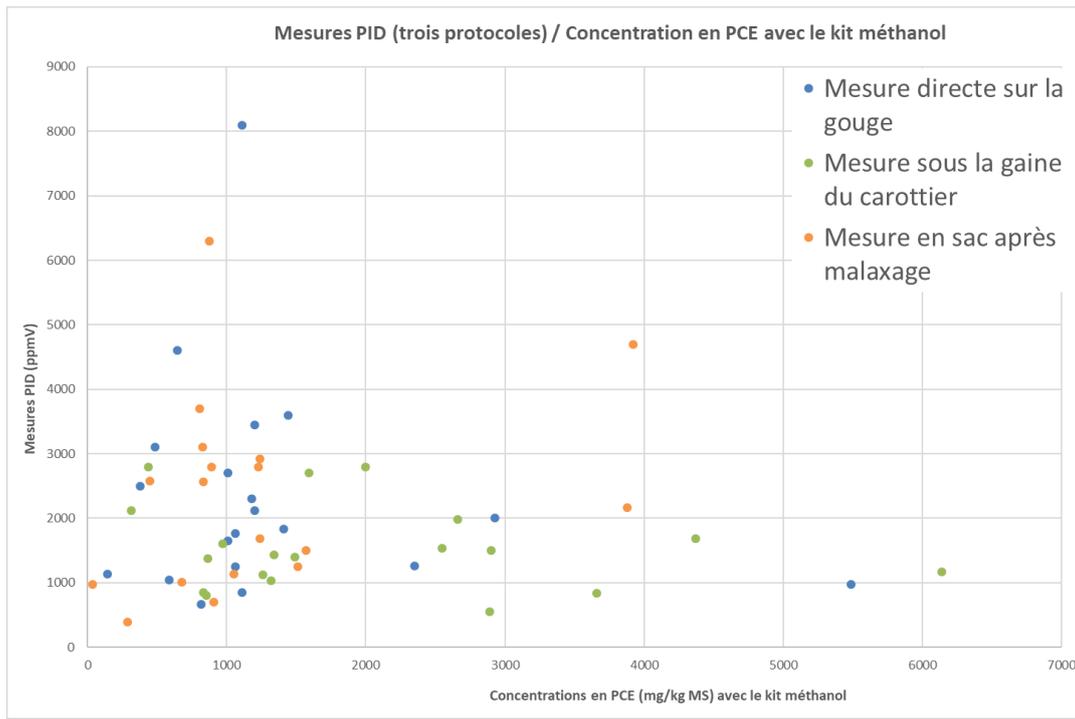


Figure 17 : Étude de la corrélation entre les mesures PID et les concentrations en PCE (kit Méthanol).

Les résultats mettent en évidence l'absence de corrélation entre les valeurs PID et les concentrations en PCE quel que soit le protocole mis en œuvre dans le cadre de cet essai.

Le PID est essentiel lors de l'échantillonnage mais ne permet pas d'anticiper une concentration dans les sols. Le PID mesure un phénomène (dégazage de la matrice sol) qui n'est pas le même selon la nature du sol, sa perméabilité, la fraction de carbone organique et les polluants présents. On n'obtient donc pas forcément des résultats comparables et cohérents entre le laboratoire et l'appareil de mesure (PID). Les logs de mesures en fonction de la profondeur viennent confirmer cette interprétation.

Synthèse des résultats sur les mesures PID - Discussions

L'appareil de détection de gaz (PID) ne mesure que la partie volatilisée (et non la partie piégée sur les sols). Les valeurs mesurées au PID peuvent être utilisées pour localiser les zones plus ou moins polluées mais ne permettent pas de déterminer précisément des concentrations dans l'air du sol du fait de la non-sélectivité du PID et de sa sensibilité variable selon les composés analysés, à moins d'un réglage spécifique sur un composé. Le PID est également le principal appareil de protection des opérateurs sur le terrain. Il donne des mesures semi-quantitatives dont la précision ne peut être comparables à des analyses en laboratoire.

Les valeurs mesurées au PID sont plus élevées lors de la mesure en sac après malaxage (3 000 ppm en moyenne) et sur les sols de la gouge (2 300 ppm en moyenne). Les mesures effectuées sous gaine donnent des valeurs plus faibles et moins variables (2 000 ppm en moyenne). On note des écarts relativement faibles, d'un facteur 1,5 en moyenne, entre les protocoles. Par contre, les pics de mesure sont identifiés avec la mesure en sac.

Selon les objectifs recherchés, il est donc recommandé **d'orienter le choix des prélèvements avec les observations de terrain et les mesures PID, de multiplier la constitution d'échantillons de sol, et de demander des analyses sur des échantillons présentant des réponses différentes au PID (faibles et fortes).**

Au final, le protocole de mesures à retenir va dépendre des objectifs de l'étude :

- la mesure sous gaine ou sur la gouge va permettre une mesure ponctuelle des composés volatils à différents endroits de la carotte pour mettre en évidence une variabilité des polluants sur la carotte et orienter rapidement le choix des échantillons à prélever ;
- la mesure en sac, réalisée après échantillonnage, sur sol malaxé, donnera une valeur plus élevée des composés volatils et représentative d'un plus grand volume de sol sur l'horizon échantillonné. Elle pourra orienter le choix des échantillons à analyser en laboratoire.

L'important est de sélectionner le ou les protocoles adaptés à l'objectif et d'utiliser les mêmes protocoles sur chaque zone investiguée et d'être transparent dans ses livrables sur la méthode appliquée.

Remarques :

- dans le cadre de l'essai réalisé, il aurait été intéressant de tester la mesure PID en sac à partir des sols prélevés au carottier sous gaine (technique plus conservative qui limite l'homogénéisation, la déstructuration et l'exposition à l'air). Cela n'a pas été possible compte tenu de la faible quantité de sol résiduel après échantillonnage ;
- la mesure PID sur les sols en sac nécessite une quantité de sol suffisante pour les prélèvements d'une part, et la mesure des composés volatils d'autre part. Elle dépend donc du diamètre du forage et de la méthode d'échantillonnage employée ;
- les mesures au PID sur site donnent ce qui est volatil à température ambiante et à l'équilibre entre le sol et l'air du sac. Si on chauffe le sol (comme c'est le cas au laboratoire), on déplace cet équilibre, on volatilise des molécules plus lourdes et on se rapproche des analyses du laboratoire ;
- l'ajout d'analyses en laboratoire induit un surcoût assez faible par rapport au coût global des investigations sur site.

6.6. ÉVALUATION DE L'EXPOSITION DU PRÉLEVEUR

6.6.1. Description et objectif de l'intervention

La société COELYS est intervenue sur le site le 17/10/2018 pour évaluer l'exposition du préleveur au méthanol (lors de l'ouverture des flacons) et aux composés volatils présents dans les sols (lors de l'échantillonnage). Cette mesure de l'exposition professionnelle a été faite sous accréditation COFRAC. L'intervention de la société COELYS a donné lieu à un rapport « Évaluation de l'exposition aux composés chimiques dans l'air des lieux de travail » [8].

En parallèle, l'INRS est également intervenu sur site pour observer les pratiques de prélèvement, et identifier les tâches susceptibles d'exposer le préleveur sur un chantier de diagnostic des sols pollués.

L'objectif pour l'INRS est d'améliorer les connaissances sur l'évaluation de l'exposition chimique (étude en cours sur l'évaluation de la multi-exposition chimique des travailleurs en contexte de sites et sols pollués).

Les interventions des deux sociétés ont été organisées et préparées par le BRGM en amont des travaux.

6.6.2. Dispositif de mesures

Les prélèvements ont été effectués par pompage sur deux types de support pour l'analyse des substances susceptibles d'exposer le travailleur sur ce chantier : le méthanol⁶ et un screening des COV. La mesure a été réalisée sur du court terme (15 min) et sur la journée de travail (pondérée ensuite sur 8 heures).

Le dispositif de suivi a été fixé sur le préleveur à hauteur des voies respiratoires (distance maximale de 30 cm). Le préleveur était équipé d'une pompe, de flexibles et d'un support pour les prélèvements et d'un appareil de type PID pour la mesure en continu des COV sur site (cf. Figure 18).



Dispositifs de mesures :

- appareils fixés à hauteur des voies respiratoires (max 30 cm) : pompe, flexibles et support, appareil PID 10,6 eV (mesure en continu des COV) ;
- prélèvement par pompage et analyses sur gel de silice (méthanol) et charbon actif (screening COV).

Figure 18 : Dispositifs de mesure de l'exposition du préleveur au cours de l'essai.

⁶ Substance classée toxique et inflammable (classe 3) selon la Commission Européenne.

Ce suivi de l'exposition a été réalisé au cours de la 3^e journée de chantier et lors des prélèvements de sols sur la tarière et avec le kit méthanol. Ce jour a été choisi car il correspond à une exposition particulièrement importante pour le préleveur :

- travail sur une zone à forts niveaux de concentrations (500-1 000 ppm mesurés au PID) ;
- tri des terres directement sur la tarière ;
- utilisation des kits méthanol en alternance avec le flacon (20 échantillons de sol prélevés sur la période d'exposition).

Comme indiqué dans le Tableau 6, deux types de support ont été retenus pour l'analyse des substances susceptibles d'exposer le travailleur sur ce chantier : un tube de gel de silice pour le méthanol et un tube de charbon actif pour le screening des COV.

Paramètre à analyser	Support adapté	Norme de prélèvement	Norme analytique
Méthanol	Tube Gel de Silice Standard 520/260	NF X43-267 M-26	NF X43-267 M-26
Screening COV	Tube Charbon Actif 400/200	NF X43-267	NF X43-267

Tableau 6 : Supports utilisés lors de prélèvements (extrait du rapport COELYS).

6.6.3. Résultats des mesures sur site réalisées par la société COELYS

Le PID porté par le préleveur, et dont les résultats ont été exploités par la société COELYS, a permis d'identifier un pic à 3,2 ppm (à 10h49). Au même moment, les mesures relevées sur les sols prélevés ont indiqué 1 000 ppm (pour information, la concentration mesurée en laboratoire est de 700 mg/kg-MS en PCE).

Le préleveur avait à disposition un masque à cartouches mais celui-ci n'a pas été utilisé compte tenu des mesures PID relevées dans l'air ambiant de la zone de travail (valeurs inférieures à 10 ppm).

Remarques :

- le PID équipé d'une lampe 10,6 eV ne détecte pas le méthanol mais donne des informations sur l'exposition du préleveur aux COV dans sa zone de travail ;
- le méthanol devant être prélevé sur une durée maximale de 2 h, trois tubes ont été prélevés au cours de la journée puis la mesure a été pondérée sur 8 h ;
- les COV ont été prélevés sur la journée d'exposition puis pondérée sur 8 h.

6.6.4. Résultats des mesures sur site réalisées par l'INRS

Les composés volatils ont été mesurés sur site avec un appareil CUB équipé d'une lampe 11,7 eV (pour intégrer la mesure du méthanol) et porté par le préleveur. Cet appareil permet de collecter des mesures semi-quantitatives en temps réel des composés volatils (y compris le méthanol) et d'identifier un profil d'exposition pour identifier les taches exposantes.

Les résultats présentés dans la Figure 19 indiquent des niveaux d'exposition exprimés en ppm équivalents isobutylènes très faibles (< 5 ppm). De manière globale, ces résultats apparaissent plus faibles sur les mesures réalisées l'après-midi (< 2 ppm). Ces niveaux d'exposition mesurés sur site permettent la détection de l'ensemble des substances dont le méthanol ionisé par la lampe 11,7eV à savoir par exemple : tétrachlorométhane, chloroforme, dichlorométhane, dichloropropane 1,2-, PCE, 1,1,1-TCA, TCE, ... (liste non exhaustive).

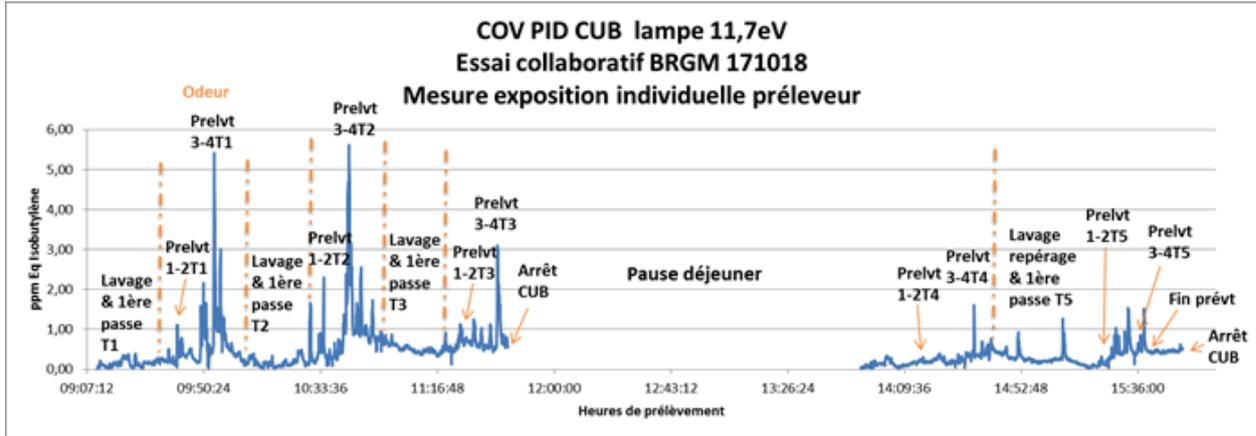


Figure 19 : Suivi des mesures de l'exposition individuelle du préleveur par l'INRS.

Ce graphe met en évidence des pics de composés volatils systématiquement lors de l'échantillonnage des tronçons 3 et 4 (matinée du 3^e jour). Par exemple, le pic de 5,6 ppm à 10h44 (Tarière T2 – tronçons TR3 et TR4) correspond à une mesure PID sur les sols de 3 100-3 700 ppm et des concentrations en PCE de l'ordre de 800 mg/kg-MS.

Les conditions météorologiques relevées par l'INRS pendant cette journée de prélèvement étaient les suivantes : peu de vent (0-18 km/h), une température comprise entre 18,0 et 22,5 °C le matin et 20,0 et 26,1 °C l'après-midi, une humidité relative (HR) comprise entre 52,0 et 68,0 % le matin et 44,0 et 56,5 % l'après-midi et l'absence de pluie.

6.6.5. Résultats des prélèvements effectués par la société COELYS

Les résultats des prélèvements effectués par la société COELYS sont présentés dans le Tableau 7.

Groupe d'Exposition Homogène	Substance recherchée	Concentration avec pondération sur 8h (mg/m ³)	VLEP 8h (mg/m ³)	Indice d'exposition en pourcentage par rapport à la VLEP 8h sans prise en compte des EPI
Ingénieur - Échantillonneur	© Méthanol	< 1,87 ± 0,41	260	< 0,7
	Isopropanol	< 0,0823 ± 0,0249	/	
	Acétone	< 0,0617 ± 0,0167	1 210	< 0,1
	n-Pentane	< 0,0515 ± 0,0125	3 000	< 0,1
	☑ Tétrachloroéthylène	0,222 ± 0,050	138	0,2
	☑ Trichloroéthylène	< 0,0515 ± 0,0115	405	< 0,1

Tableau 1 : Synthèse des résultats et du respect des VLEP 8h

Groupe d'Exposition Homogène	Substance recherchée	Concentration avec pondération sur 8h (mg/m ³)	VLEP CT (mg/m ³)	Indice d'exposition en pourcentage par rapport à la VLEP CT sans prise en compte des EPI
Ingénieur - Échantillonneur	© Méthanol	< 19,8 ± 4,3	1 300	< 1,5

Tableau 2 : Synthèse des résultats et du respect des VLEP CT

Tableau 7 : Résultats des prélèvements effectués pour le suivi des expositions (extrait du rapport COELYS).

Les résultats sont comparés aux valeurs limites d'exposition (VLEP CT (court terme) sur 15 min et/ou VLEP sur 8 h) disponibles pour l'ensemble des substances dosées par le laboratoire. Ces valeurs limites sont des objectifs de prévention et d'aide à l'évaluation des risques.

Pour le méthanol, Les VLEP retenues sont les suivantes :

- VLEP CT : 1 300 mg/m³ (valeur française non réglementaire). Cette valeur est très élevée et n'a pas été modifiée depuis 2007 contrairement à la VLEP 8 h) ;
- VLEP 8 h : 260 mg/m³ (valeur française réglementaire).

Note : la VLEP CT canadienne est égale à 328 mg/m³ (plus sécuritaire).

L'exploitation des résultats du méthanol permet de faire les constats suivants :

- la limite de quantification n'est pas atteinte que ce soit en court terme ($LQ < 10\%$ VLEP CT) et sur la journée ($LQ < 1\%$ VLEP 8 h) ;
- le préleveur n'est pas exposé au méthanol sur sa zone de travail (la durée d'exposition et les quantités de méthanol manipulées sont faibles).

Les résultats du screening de COV ont permis d'identifier cinq composés quantifiables :

- 4 composés avec des concentrations $< LQ$;
- 1 composé quantifié (PCE) avec une concentration $> LQ$.

Le PCE dispose d'une VLEP 8 h réglementaire : 138 mg/m³.

Le PCE est quantifié mais sa concentration est faible : 0,2 mg/m³ pondérée sur 8 h ($< 10\%$ de la VLEP). Pour l'indice d'exposition d'un travailleur, un objectif à 10 % de la valeur limite est retenu pour tenir compte d'un facteur de protection de 90 %.

Conclusion

Les résultats ont montré un niveau d'exposition conforme aux valeurs limites d'exposition professionnelles (selon la réglementation du code du travail) pour le préleveur lors de cette journée d'échantillonnage.

Ces résultats sont spécifiques aux conditions de travail dans le cadre de cet essai (zone naturellement ventilée, en extérieur).

En terme de sécurité, il est rappelé que, pour prévenir l'exposition des travailleurs sur des sites et sols pollués, le préleveur doit tout d'abord éviter de s'exposer à des produits dangereux. Conformément aux exigences de la norme NF X31 620-1, il doit disposer notamment d'appareils de mesures des gaz (contrôle de la qualité de l'air dans sa zone de travail), de mesures de protection pour éviter le contact avec le sol et le méthanol, et d'un masque à cartouches lors des phases de prélèvement ou *a minima* lorsque des indices organoleptiques sont observés ou des mesures significatives détectées au PID. Les mesures de protection doivent être décrites dans une analyse des risques préalablement rédigée avant intervention sur site. Le préleveur doit également être suivi par la médecine du travail (pour une exposition à ces produits/substances).

Pour compléter ces résultats, il serait intéressant de réaliser plusieurs mesures des COV (PCE) sur du court terme (15 min) pour évaluer l'exposition du travailleur au moment des pics de détection des composés volatils. Ce test serait à faire dans différentes conditions : en extérieur, ou dans un bâtiment ou un local non ventilé.

6.7. FILM SUR LES MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE

Le dernier jour de l'essai, la société Image Clé est intervenue sur site pour filmer les opérations d'échantillonnage.

L'objectif était de créer un tutoriel avec des animations explicatives pour exposer les grands principes d'échantillonnage et décrire les bonnes pratiques à chaque étape.



Figure 20 : Photographie du tournage du film sur site (19/10/2019).

Ce tutoriel s'adresse aux opérateurs en charge de l'échantillonnage des sols lors des diagnostics de sites et sols (potentiellement) pollués.

Il présente trois méthodes d'échantillonnage des sols (petit cylindre, le kit méthanol et le flacon brut) pour la recherche de composés organiques (notamment les volatils), et les principales causes de perte des composés.

Ce tutoriel a pour objectif d'améliorer les pratiques d'échantillonnage de sols et limiter les impacts liés à l'échantillonnage, en apportant les informations essentielles pour la mise en œuvre de bonnes pratiques.

Il ne porte pas sur la stratégie d'échantillonnage qui doit être définie préalablement selon le contexte et les objectifs visés. Il ne préjuge pas non plus des adéquations des différentes méthodes avec les objectifs d'investigations.

→ **Ce tutoriel est diffusé dans la rubrique consacrée au sites et sols pollués du site internet Infoterre du BRGM (<http://ssp-infoterre.brgm.fr/actualites/animation-prelevements-sols-composes-organiques>).**

6.8. INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES EN LIEN AVEC LE LABORATOIRE D'ANALYSE

6.8.1. Retour d'expérience du laboratoire dans le cadre de l'essai

Le laboratoire d'analyses (EUROFINS) a été contacté par le BRGM pour avoir des précisions sur les méthodes de préparation des échantillons et son retour d'expérience dans le cadre de cet essai.

Préparation préalable des sols pour l'analyse des composés volatils :

- petit Cylindre : le sol est poussé et entièrement versé dans le flacon méthanol ;
- grand Cylindre et Flaçon : plusieurs carottes de sol sont prélevées à différents endroits avec une spatule carotteuse et jusqu'au fond du flacon (ou toute la hauteur du cylindre) ; 5-8 prises de sol sont nécessaires dans le grand cylindre ; 2-3 prises dans le flacon car il est plus profond ;
- masse prélevée par le laboratoire identique pour tous les supports : 20 à 30 g au total ;
- sol versé dans le flacon méthanol (pour les trois méthodes) ;
- agitation du flacon, décantation, extraction méthanolique puis analyse.

La seule difficulté identifiée par le laboratoire concerne le grand cylindre inox avec l'absence de visibilité sur les sols lors de la préparation et de la prise d'essai. Néanmoins, ce point n'a pas posé problème dans le cadre de cet essai compte tenu de la nature des sols (lithologie homogène : marne).

Remarque : lors de l'étape de préparation des sols au laboratoire, des pertes par volatilisation peuvent se produire très rapidement à l'ouverture du flacon. Le laboratoire précise à ce sujet que la durée d'ouverture des flacons pour le prélèvement est de quelques secondes.

Notons que la méthode d'échantillonnage par kit méthanol ne nécessite pas de préparation de l'échantillon au laboratoire, et de ce fait, n'est pas soumise aux biais de l'étape de préparation des échantillons au laboratoire.

Préparation des sols pour les composés semi-volatils et non volatils jusqu'à l'analyse :

- séchage < 40 °C de la totalité de l'échantillon ;
- broyage des sols au mortier ;
- prise d'une aliquote pour mise en flacon verre (20-30 g) ;
- ajout hexane/acétone et extraction par agitation ping-pong ;
- récupération de la phase organique et élimination de l'acétone par nettoyage à l'eau dans un flacon de 40 ml ;
- récupération du surnageant mis en vial avec du Florisil® et/ou du sulfate de sodium selon la méthode, agitation et analyse.

Analyses réalisées sur différents appareils :

- hydrocarbures totaux (8 tranches) : GC/FID (Extraction Hexane / Acétone) ;
- TPH Split Aromatiques/Aliphatiques : GC/FID et HS-GC- MS ;
- HAP : GC/MS/MS (Extraction Hexane / Acétone) ;
- hydrocarbures volatils C₅-C₁₀ : HS - GC/MS (Extraction méthanolique) ;
- COHV, N, BTEX : HS - GC/MS (Extraction méthanolique).

Contrôles des solutions croisées encadrant la série :

- en moyenne, 20 échantillons de contrôle pour 100 échantillons analysés.

Remarque

L'analyse des hydrocarbures totaux C₁₀-C₄₀ se fait traditionnellement avec une purification sur colonne de Florisil®, qui permet d'éliminer notamment certains HAP, selon la norme NF EN ISO 16703. Cette étape n'est pas réalisée lors de l'analyse des coupes aromatiques et aliphatiques C₁₀-C₄₀ (selon la norme XP CEN ISO/TS 16558-2 [10]).

En l'absence de HAP dans les sols, on peut donc s'attendre à avoir une concentration en indice hydrocarbures proche de celle obtenue pour la somme des coupes aromatiques et aliphatiques C₁₀-C₄₀, ce qui n'est pas toujours le cas.

Selon le laboratoire, cette différence de concentration peut s'expliquer du fait des étapes d'analyses supplémentaires pour séparer les aromatiques et les aliphatiques pour la mesure des TPH C₁₀-C₄₀.

6.8.2. Incertitudes du laboratoire sur l'analyse

Les incertitudes sont validées sur les échantillons préparés de la façon suivante :

- dopage de l'extrait méthanolique qui contient le solide pour les COHV et les BTEX ;
- pour les autres composés, dopage d'un batch (solide séché et tamisé) dans lequel on prélève plusieurs aliquotes pour l'extraction et l'analyse.

Le modèle SQUARE est appliqué par le laboratoire et comporte trois niveaux de la validation.

Le laboratoire a transmis au BRGM deux types d'incertitudes avec les résultats d'analyses :

- l'incertitude sur la LQ (en %) : cf. Tableau 8 ;
- l'incertitude sur chaque résultat (en valeur absolue) sur les fichiers Excel de résultats.

Paramètres	Unités	Incertitude à la LQ	Méthode d'analyse
Hydrocarbures C ₁₀ -C ₄₀	mg/kg M.S.	49 %	NF EN ISO 16703
Total Aliphatiques	mg/kg M.S.	25 à 30 %	XP CEN ISO/TS 16558-2 NF EN ISO 16558-1
Total Aromatiques	mg/kg M.S.		
Total Aliphatiques + Aromatiques C ₅ -C ₃₅	mg/kg M.S.		
Hydrocarbures C ₅ - C ₁₀	mg/kg M.S.	25 à 35 %	NF EN ISO 16558-1
Trichloroéthylène	mg/kg M.S.	45 %	NF EN ISO 22155
Tetrachloroéthylène	mg/kg M.S.	55 %	
Benzène	mg/kg M.S.	40 %	
Toluène	mg/kg M.S.	47 %	
Ethylbenzène	mg/kg M.S.	47 %	
o-Xylène	mg/kg M.S.	45 %	
m+p-Xylène	mg/kg M.S.	47 %	
Naphtalène	mg/kg M.S.	30-45 %	

Tableau 8 : Incertitudes du laboratoire sur les analyses (source EUROFINs).

Remarques

L'incertitude de mesure est évaluée par le laboratoire à compter du dopage de l'extrait dans le méthanol : elle est donnée uniquement pour la phase d'extraction et d'analyse et ne prend pas en compte l'étape de préparation des échantillons (cas du flacon et du cylindre par exemple). On a donc la même incertitude quel que soit le contenant (par ex : 55 % d'incertitude sur le résultat en PCE que le sol soit prélevé avec un cylindre, un flacon brut ou un kit méthanol).

L'incertitude n'est donnée que pour les molécules accréditées. Il n'y a pas d'incertitude pour la somme des BTEX ou des COHV, mais uniquement pour les composés mesurés individuellement.

Pour les hydrocarbures C₅-C₁₀, le laboratoire a communiqué un ordre de grandeur des incertitudes analytiques.

Pour les composés volatils, l'incertitude semble élevée mais elle est « admise » par la profession des laboratoires. Elle comprend différentes opérations : répétabilité opérateur, prise d'essai, balance, ..., et l'analyse. Dans les résultats de l'essai, pour les volatils, l'incertitude sur le résultat est proche de celle estimée pour la LQ.

6.8.3. Problèmes rencontrés par le laboratoire lors des analyses

Indice C₅-C₁₀ et fraction aromatique C₆-C₉ : une partie des échantillons n'a pas été analysée directement sur des HS/GCMS étalonnés pour l'analyse des hydrocarbures volatils selon la NF EN ISO 16558-1. Le laboratoire a dû les réinjecter pour rendre les différentes tranches des hydrocarbures volatils et lors de l'exploitation des résultats, un mauvais blanc a été soustrait. Celui-ci ne correspondait pas aux extractions initiales.

a) Correction des résultats pour les échantillons impactés

Indice hydrocarbures C₅-C₁₀ et tranche C₈-C₁₀ : le choix de l'appareillage et la présence de fortes concentrations en PCE (> 400 mg/kg) a entraîné des phénomènes de saturation au niveau des spectromètres de masse à trappe ionique qui ont impacté la fraction C₈-C₁₀ et l'ont surestimée.

Le temps de rétention du PCE est compris dans le plage d'intégration de la tranche C₈-C₁₀. Les ions interférents du PCE vont alors contribuer à l'aire de la tranche C₈-C₁₀ puisque certains de ces ions sont spécifiquement recherchés pour la tranche. Il est probable que le phénomène de saturation de trappe varie de façon exponentiel une fois que le seuil de concentration impliquant cette saturation est dépassée.

Il s'agit ici d'un problème analytique connu pour le PCE et qui est maîtrisé en diluant les échantillons. Par contre, le lien n'a pas été fait lors de l'exploitation des résultats entre cette saturation et l'impact sur la tranche C₈-C₁₀.

b) Pas de correction possible sur les résultats

Pour les fractions d'hydrocarbures en C₅-C₁₀, la question s'est posée de garder ou non les résultats dans l'étude statistique. Selon le laboratoire, la surestimation des d'hydrocarbures C₅-C₁₀ a été affectée de la même manière sur la majorité des échantillons de la zone A quel que-soit la date d'analyse ou le type de support. Il a donc été décidé de conserver ces résultats pour comparer les techniques et les méthodes entre elles (avec un point d'attention sur ces résultats compte tenu du problème identifié).

c) Échanges avec le laboratoire d'analyses sur le kit méthanol

- **Contrôle des kits méthanol sur site**

Sur le terrain, il a été constaté un volume plus faible de méthanol dans certains flacons. Ces flacons ont été immédiatement écartés pour ne pas être utilisés lors des prélèvements de sols.

Une perte de de méthanol va avoir différentes influences sur le résultat :

- possible effet sur la qualité de l'extraction (phénomène mis en évidence par les concentrations des étalons internes) ;
- sous-évaluation du ratio « prise d'essai pour analyse/volume initial de méthanol » qui implique une surestimation des résultats.

Si un échantillon a une masse plus faible, le laboratoire ne peut pas savoir si cela est dû à une masse de sol plus faible ou à la perte de méthanol. Il peut donc y avoir une surestimation ou une sous-estimation des résultats selon les cas. Il est donc important de bien vérifier le volume de méthanol à réception des kits sur le terrain et d'écartier les flacons qui présentent un volume faible en méthanol. **Pour pallier à ce problème, il convient de demander au laboratoire d'ajouter un trait de jauge sur les flacons des kits méthanol.**

- **Rôle du traceur injecté dans le méthanol (chlorobenzène deutéré D5 ou CHLB-D5)**

L'ajout d'un traceur dans les flacons pré-remplis de méthanol a été réalisé par le laboratoire avant expédition sur le terrain. Cette étape de préparation des kit méthanol n'est pas faite par tous les laboratoires. L'ajout d'un traceur n'est pas demandé dans la norme ISO 22155 mais il donne une information intéressante.

Le but de ce traceur est de mettre en évidence un éventuel problème de qualité survenu pendant la chaîne de manipulation terrain/labo et transport (éventuels biais liés à des « erreurs » de manipulation ou à des effets non maîtrisés, ...).

Aucun facteur correctif lié au taux de récupération du traceur ne doit être appliqué sur les résultats. Cette pratique permet juste un contrôle qualité.

Le taux de récupération du traceur doit être compris entre 70 et 130 % (selon le critère du laboratoire) pour être considéré comme acceptable (aux incertitudes près). En dehors de cette plage de valeurs, les analyses ne doivent pas être exploitées (cas pour deux échantillons concernés dans le cadre de l'essai sur 320 échantillons prélevés).

- **Rôle des étalons internes (Dibromofluorométhane, Toluène-d8, p-Bromofluorobenzène)**

L'emploi des étalons internes est normé (ISO 22155) et permet de quantifier les composés lors de l'analyse.

Les étalons internes sont introduits dans le flacon avec l'échantillon de sol et avec le méthanol et suivent toute l'étape d'extraction. Le flacon avec « étalon interne/traceur/sol/méthanol » est ensuite agité, ce qui va permettre d'extraire les COV. Les étalons internes permettent d'intégrer automatiquement l'effet d'une éventuelle diminution de l'efficacité d'extraction des polluants des sols par le méthanol, un effet de matrice sur l'analyse et les éventuels biais dus à l'injection, l'état de l'équipement, ...

Cela concerne donc toutes les méthodes d'échantillonnage de cette étude. Quelle que soit la méthode d'échantillonnage (kit méthanol, flacon, cylindres), les composés sont quantifiés avec l'étalonnage lors de l'analyse.

- **Questionnement sur le taux de récupération du traceur (flacons pré-remplis de méthanol)**

Les résultats d'analyses ont montré des taux de récupération du traceur (dichlorobenzène deutéré) différents selon les zones : 94 % en moyenne sur la zone B et 73 % en moyenne sur la zone A.

On note également des taux de récupération proches de 100 % dans les blancs de terrain et de transport (90 % en zone A et 95 % en zone B).

Suite à ce constat, le laboratoire a été interrogé :

- comment peut-on expliquer les différences constatées entre la zone A et la zone B ?
- d'où viendrait la perte du traceur de 30 % en zone A ? Elle ne semble pas être liée au transport dans la mesure où les blancs sont proches de 100 %, ni au protocole d'échantillonnage du fait des taux élevés de récupération du traceur en zone B ?

Les contrôles effectués par le laboratoire ont mis en évidence un lot de kit méthanol contenant initialement une quantité plus faible en CHLB-D5 qui pourrait être à l'origine de cette différence.

Néanmoins, la traçabilité sur les lots de kits méthanol n'est pas suffisante pour répondre pleinement à cette question.

6.9. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

L'objectif de l'essai est de comparer différentes techniques de forage et méthodes d'échantillonnage des sols entre elles ou autrement dit, d'étudier l'influence de différentes techniques de forage et de méthodes d'échantillonnage des sols sur les résultats analytiques obtenus pour différents composés, notamment des composés volatils.

L'interprétation des résultats analytiques présente successivement :

- la comparaison des différentes techniques de forage entre elles ;
- la comparaison des différentes méthodes d'échantillonnage des sols entre elles ;
- l'étude de l'influence de la température de conservation des échantillons, et ,
- l'étude de l'influence de la durée avant analyse.

L'intégralité des résultats analytiques (tableaux de synthèse des résultats et bordereaux d'analyses) est disponible dans le rapport RAMBOLL [7].

Avertissement

Les analyses statistiques ne sont représentatives que de cet essai (nature et composition des sols, type de polluants, gammes de concentrations, ...). Les résultats de ces analyses n'ont pas vocation à être généralisés directement et sans recul à d'autres contextes. Ces analyses ont l'intérêt d'estimer des données permettant de caractériser l'impact des opérations d'échantillonnage de sols sur les résultats dans le cadre de cet essai.

6.9.1. Choix des valeurs à étudier

Pour réaliser cette étude, l'interprétation des données a porté sur les composés qui présentaient des concentrations significatives et validées par le laboratoire d'analyses :

- les BTEX (pour la zone A uniquement) ;
- le tétrachloroéthylène (ou PCE) ;
- le trichloroéthylène (ou TCE) ;
- les hydrocarbures C₅-C₁₀, et ;
- les hydrocarbures C₁₀-C₄₀.

Dans le cadre de cette étude, les familles de composés ont été privilégiées par rapport aux composés pris individuellement à l'exception du PCE et du TCE qui ont été étudiés individuellement compte-tenu de leur forte proportion dans les COHV détectés.

Les concentrations en BTEX (zone B) ainsi que les concentrations en HAP (zones A et B) n'ont pas été retenues car jugées trop faibles pour réaliser une analyse statistique robuste :

- BTEX : concentrations comprises entre 0 et 1,3 mg/kg (zone B), et,
- HAP : concentrations comprises entre 0 et 22 mg/kg (zone A) et 0 et 2,6 mg/kg (zone B).

6.9.2. Discussion des incertitudes analytiques du laboratoire

Indépendamment des techniques de forage et des méthodes d'échantillonnage, il peut être noté que d'autres biais peuvent générer des incertitudes sur les concentrations obtenues, à savoir par exemple et de manière non exhaustive :

- le conditionnement des échantillons dans des glacières individuelles ;
- les conditions de transport des échantillons jusqu'au laboratoire (durée, température, précautions du transporteur, ...)
- la manipulation éventuelle des échantillons par le laboratoire (préparation de sous-échantillons, etc.), et,
- les méthodes d'analyses du laboratoire.

On notera que l'incertitude analytique est évaluée à compter du dopage de l'extrait dans le méthanol : elle est donnée uniquement pour la phase d'extraction et d'analyse et ne prend pas en compte l'étape de préparation des échantillons.

Ainsi, au regard des éléments donnés ci-dessus, il apparaît que la prise en compte des incertitudes données par le laboratoire ne fournira pas d'informations pertinentes pour l'interprétation des techniques de forage et des méthodes d'échantillonnage. Ces incertitudes ne seront donc pas prises en compte dans le présent document.

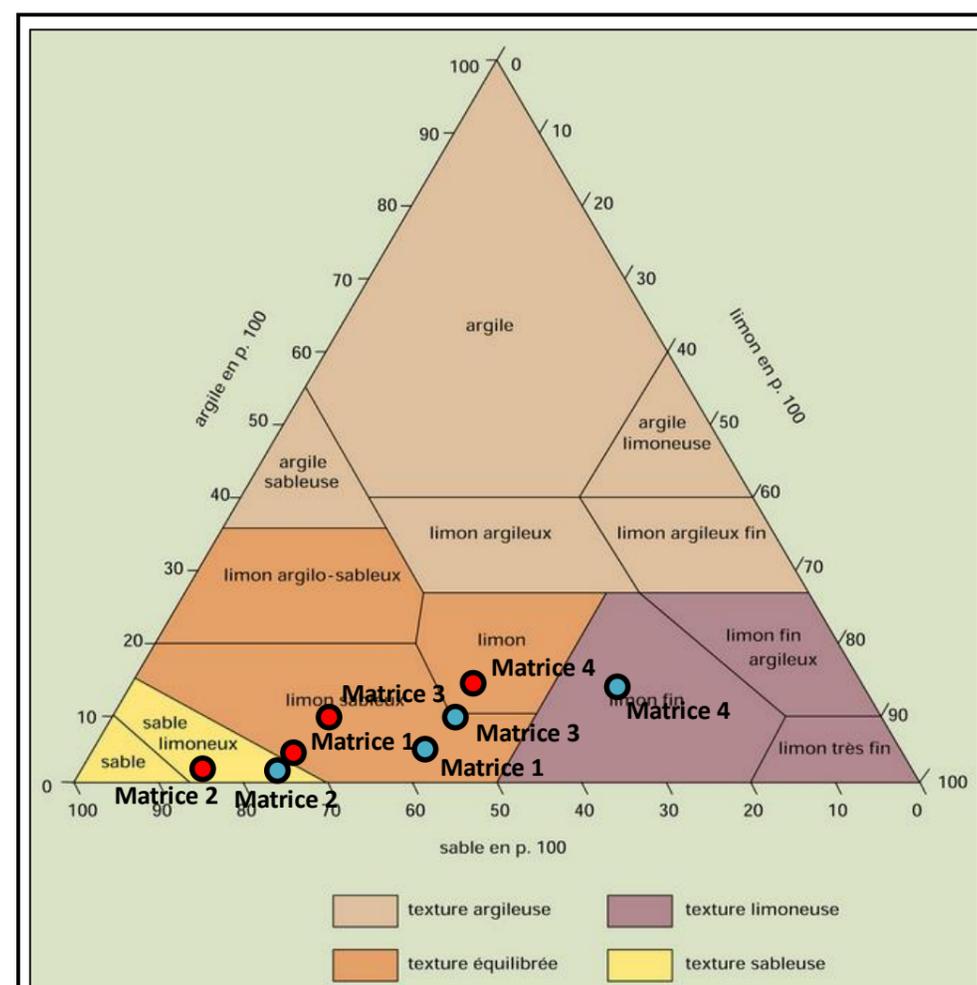
L'ensemble des biais énoncés ci-avant sera ainsi supposé homogène pour toutes les techniques de forage et méthodes de prélèvement afin de pouvoir les comparer statistiquement.

6.9.3. Nature et texture des sols sur les deux zones de l'essai

La Figure 21 présente les résultats des analyses de carbone organique total et de granulométrie sur les échantillons de sols prélevés lors du diagnostic préalable au droit des deux zones retenues pour l'essai (L1 et L5).

Cette figure est un extrait du rapport RAMBOLL [7].

					Matrice n° :	1	2	3	4
					Matrice prélevée :	Remblais	Sables	Marnes sableuses	Marnes
					Forages utilisés :	L1, L2 et L5	Proche L5	L2 et proche L5	L1, L2 et L5
					Méthode d'échantillonnage :	Seau de prélèv.			
Paramètres	Appellation (A. CAILLEUX)	Appellation (C.K. WENTWORTH)	Unités	Incertitude à la LQ					
Refus pondéral à 2 mm	-	-	% P.B.	-	4,9	6,0	11	11	
Carbone Organique Total par Combustion	-	-	mg/kg M.S.	40%	10 600	<1 000	<1 000	5 040	
Résultats des test de granulométrie : pourcentages relatifs									
Diamètre compris entre 0.02 µm et 2 µm	Argiles	Argiles	%	-	5,3	2,8	9,7	14,1	
Diamètre compris entre 2 µm et 20 µm	Limon	Limon*	%	-	23	14	24	39	
Diamètre compris entre 20 µm et 50 µm	Sablons	-	%	-	13	6	12	15	
Diamètre compris entre 50 µm et 200 µm	Sablons	-	%	-	16	12	32	18	
Diamètre compris entre 20 µm et 63 µm	-	Limon*	%	-	16	8	16	18	
Diamètre compris entre 63 µm et 200 µm	-	Sables	%	-	13	10	28	14	
Diamètre compris entre 200 µm et 2 000 µm	Sables	Sables	%	-	44	66	23	15	



Classification des textures pédologiques d'après Ph. Duchaufour

Interprétation de la granulométrie d'après l'échelle granulométrique de A. CAILLEUX				
Argiles	5,3%	2,8%	9,7%	14%
Limon	23%	14%	24%	39%
Sables + Sablon	72%	84%	67%	47%

Interprétation de la granulométrie d'après l'échelle granulométrique de C.K. WENTWORTH				
Argiles	5,3%	2,8%	9,7%	14,1%
Limon*	38%	21%	40%	57%
Sables	56%	76%	51%	29%

* : La tranche comprise entre 2 et 3,9 µm à été considérée comme un limon

Légende :

LQ : Limite de quantification

CG : Cylindre de prélèvement de 100 mL

● : Classification des matrices 1 à 4 selon l'échelle de A. Cailleux

● : Classification des matrices 1 à 4 selon l'échelle de C.K. Wentworth

Echelle granulométrique de A. CAILLEUX (diamètres donnés en mm)		
min	Appellation	max
200	Blocs	-
20	Galets, Cailloux	200
2	Gravillons	20
0,2	Sables	2
0,02	Sablons	0,2
0,002	Limon	0,02
-	Argiles	0,002

Echelle granulométrique de C.K. WENTWORTH (diamètres donnés en mm)		
min	Appellation	max
256	Blocs	-
64	Gros cailloux	256
4	Graviers	64
2	Granulés	4
0,0625	Sables	2
0,0039	Silts	0,0625
-	Argiles	0,0039

Figure 21 : Résultats des analyses de COT et de granulométrie sur les échantillons de sols prélevés lors du diagnostic préalable au droit des deux zones retenues pour l'essai (L1 et L5).

Figure extraite du rapport RAMBOLL (diagnostic préalable).

Ces résultats apportent des précisions sur la nature des sols présents au droit des deux zones de l'essai. Ainsi, selon le diagramme de classification des textures pédologiques (Ph. Duchaufour) :

- la zone A correspond à des limons (matrice 4) assimilés à des marnes par la suite ;
- la zone B correspond à des limons sableux (matrice 1).

Lors de l'analyse granulométrique, le laboratoire a fourni une valeur pour le refus pondéral à 2 mm : la valeur obtenue est plus importante pour les marnes que pour les remblais, ce qui est assez surprenant pour les marnes. Il a été demandé au laboratoire comment ce refus pondéral a été obtenu (après émottage) ? Quelle est la nature des matériaux écartés après tamisage ?

→ À ce jour : aucune réponse du laboratoire n'a été reçue.

Les valeurs de COT sur les marnes (0,5 %) et les limons sableux (1 %) posent également question : ces valeurs semblent davantage provenir de l'impact en COHV et en hydrocarbures que du milieu lui-même. Il aurait fallu réaliser les mesures hors zone impactée pour avoir une valeur représentative du milieu naturel, mais les résultats obtenus apportent néanmoins des informations intéressantes sur le phénomène de co-adsorption.

6.9.4. Composition de la pollution et proportion de substances détectées

La Figure 22 apporte des précisions sur la composition chimique de la pollution et la proportion de substances détectées de manière significative dans les sols sur les deux zones de l'essai.

En zone A, la pollution est caractérisée par la présence de COHV, BTEX, et de fractions d'hydrocarbures en C₅-C₄₀. Les COHV sont principalement composés de PCE (94 %) et dans une moindre mesure de TCE.

Les fractions d'hydrocarbures volatils en C₅-C₁₀ correspondent principalement à des fractions aliphatiques (78 %) et aromatiques (26 %) pour la fraction C₈-C₁₀. Les hydrocarbures sont principalement des fractions aliphatiques non volatils en C₂₁-C₄₀.

En zone B, la pollution est de même nature (solvants chlorés et hydrocarbures) mais avec une répartition différente des COHV (proportion plus importante de produits de dégradation des COHV) : 54 % de tétrachloroéthylène (PCE) ; 26 % de DCE (cis-dichloroéthylène) et 14 % de TCE (trichloroéthylène).

La pollution semble correspondre davantage à du fioul dégradé et des solvants chlorés plus ou moins dégradés.

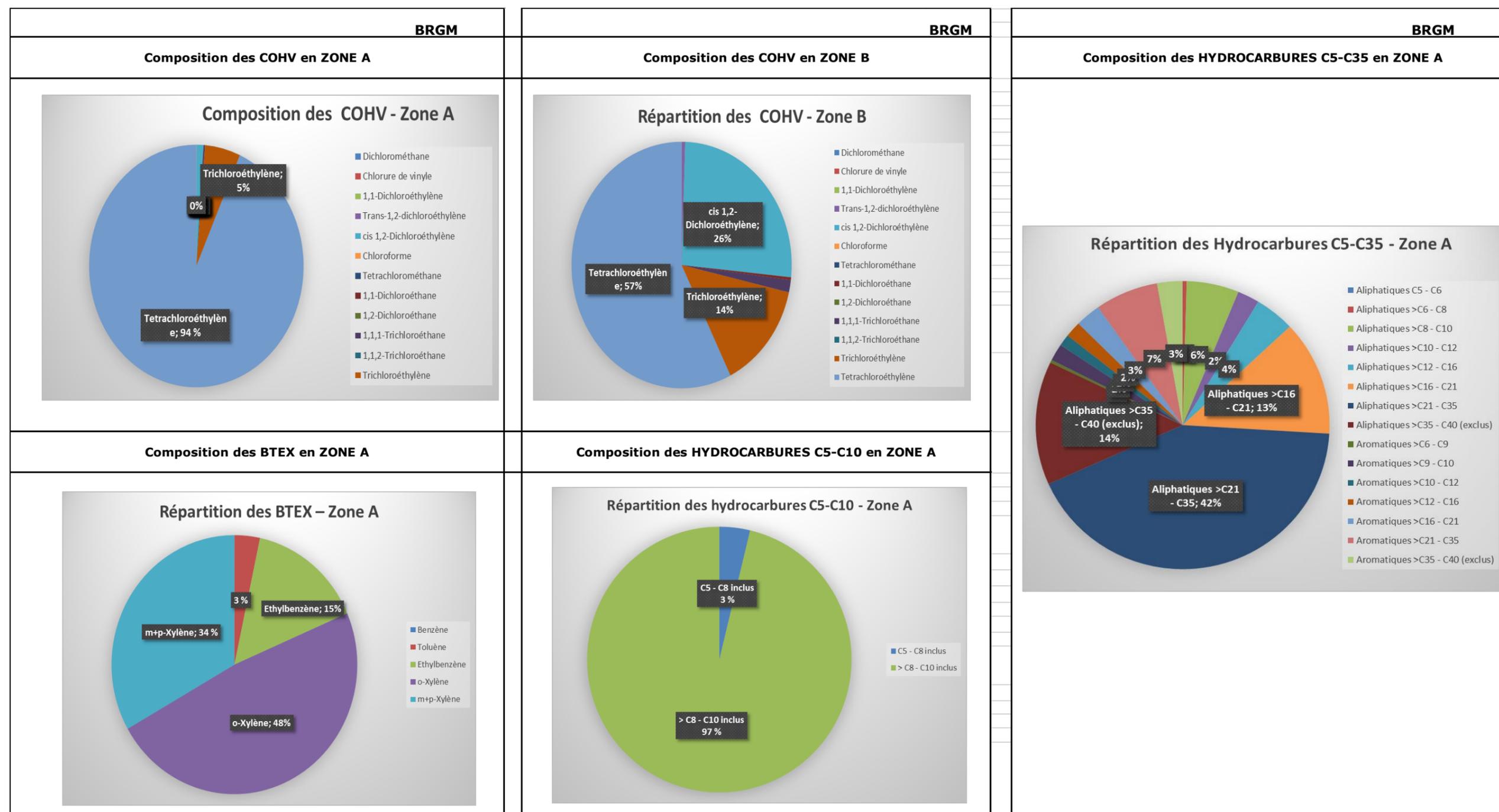
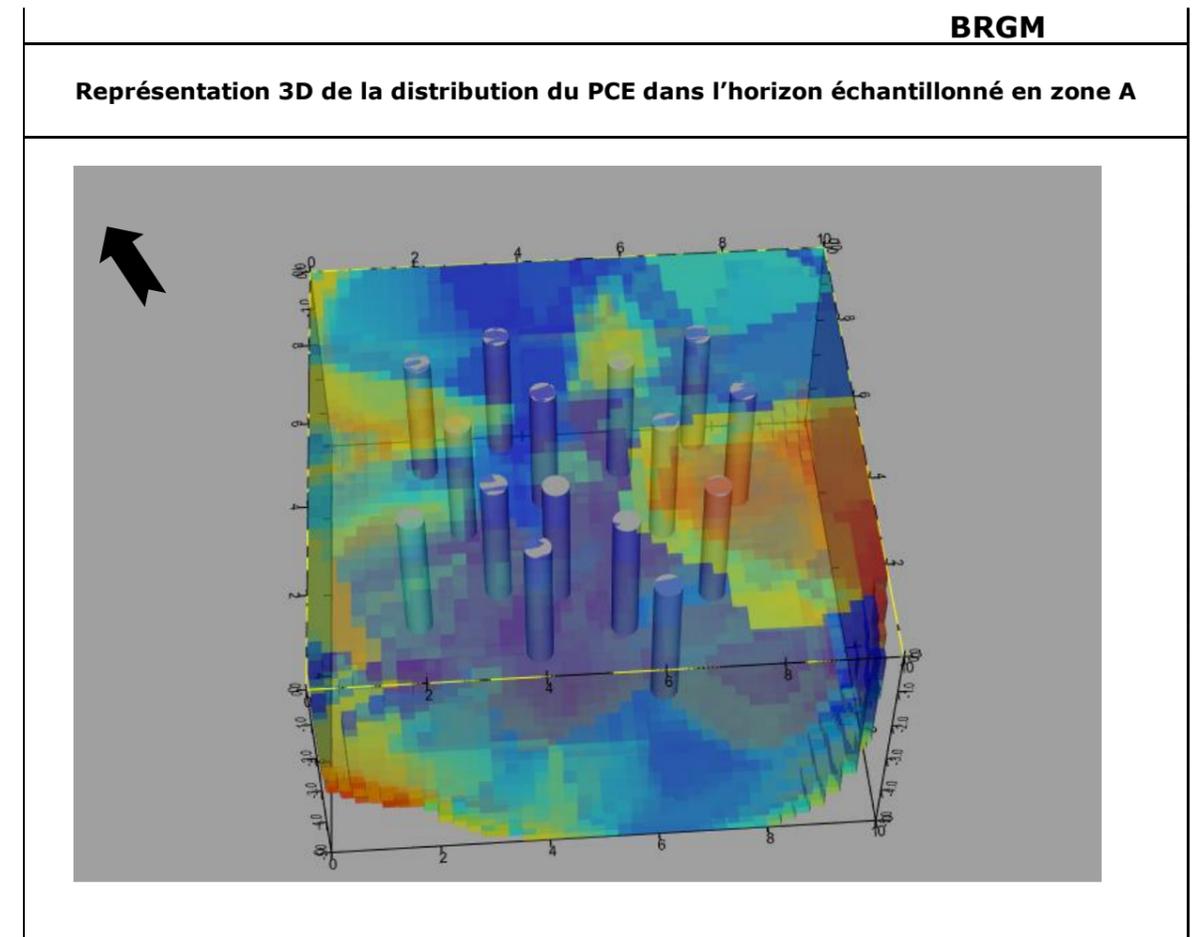


Figure 22 : Composition de la pollution et proportion de substances détectées dans les sols en zones A et B.

La Figure 23 montre également une représentation 3D de la distribution du tétrachloroéthylène dans l'horizon échantillonné en zone A.



Légende : le grade de couleurs correspond aux concentrations en PCE les moins élevées (en bleu) vers les concentrations les plus élevées (en orange).

Figure 23 : Représentation 3D de la distribution du tétrachloroéthylène dans l'horizon échantillonné en zone A, toutes techniques de forage et méthodes d'échantillonnage confondues (logiciel Geomodeler du Brgm).

Sur cette figure, on peut observer une hétérogénéité du milieu et de la distribution spatiale de la pollution dans le même type de sol (marnes) et sur une surface d'investigation très réduite (surface inférieure à 2 m² pour l'ensemble des sondages réalisés et sur une tranche de sol de 1 m environ).

La zone la plus concentrée en tétrachloroéthylène est localisée sur les sondages implantés au sud-est de la maille investiguée.

6.9.5. Méthodologie retenue

Les résultats d'analyses de sols ont été exploités :

- par zone ;
- par composé ;
- par technique de forage ;
- par tronçon ;
- par méthode d'échantillonnage, et,
- par « méthode de conservation » (« conformes » ou « non conformes » – cf. § 6.11).

Jeu de données

Pour cette étude, aucune valeur extrême n'a été retirée du jeu de données. Les outliers (valeurs atypiques ou valeurs s'écartant fortement de la moyenne ou de la médiane) sont des données intéressantes dans le cadre de l'essai pour identifier notamment quelles sont les techniques ou les méthodes qui sont en mesure de les détecter.

Au total, 328 échantillons de sols (dont 8 blancs) ont été analysés. Le nombre de valeurs exploitées est de 900 en zone A et de 280 en zone B (cf. Tableau 11).

Echantillons de la Zone A

Composé	Nombre de valeurs exploitées
BTEX	200
TCE	200
PCE	200
HCT C5-C10	200
HCT C10-C40	100
TOTAL	900

Echantillons de la Zone B

Composé	Nombre de valeurs exploitées
TCE	80
PCE	80
HCT C5-C10	80
HCT C10-C40	40
TOTAL	280

Tableau 9 : Nombre de valeurs exploitées en zones A et B.

Tests statistiques réalisés :

- dispersogrammes (variabilité des données) ;
- indicateurs statistiques des concentrations (boîtes de Tukey ou boîtes à moustaches) ;
- diagramme de Hewitt et estimation des ratios de concentrations de méthode à méthode ;
- modélisation des variances : analyse robuste de la variance ;
- théorie de l'échantillonnage de P. GY : évaluation des pertes par volatilisation.

6.9.6. Étude statistique des concentrations et de la dispersion des données

Dans cette étude, des dispersogrammes ont été réalisés pour observer la dispersion des données et comparer pour chaque zone et chaque composé :

- les techniques de forage entre elles ;
- les tronçons prélevés sur chaque couche de sol ;
- les méthodes d'échantillonnage entre elles.

Ces dispersogrammes intègrent l'ensemble des données (toutes techniques et méthodes confondues) et sans retrait des outliers.

Sur ces dispersogrammes, la médiane est représentée par des ronds noirs et l'écart moyen médian par des traits noirs. La médiane a été privilégiée par rapport à la moyenne pour s'affranchir des valeurs extrêmes et comparer les techniques et méthodes entre elles. Un code couleur a également été attribué à chaque technique et chaque méthode de façon à bien les identifier.

L'analyse des résultats tous tronçons confondus sur une carotte de 1 m d'une lithologie homogène est une donnée intéressante car elle reflète ce qui est fait en pratique sur le terrain. Une analyse plus fine (par tronçon de 25 cm) n'a pas de sens dans le cadre de travaux de dépollution par exemple.

Pour la comparaison des concentrations, des indicateurs statistiques classiques de type moyenne arithmétique et médiane ont été utilisés pour évaluer les niveaux de concentrations mesurés tandis que la dispersion des données a été estimée sur la base des 1^{er} et 3^e quartiles et des espaces interquartiles (représentations graphiques : boîtes de Tukey ou boîte à moustaches).

Cette analyse a porté sur les paramètres qui présentaient des concentrations suffisamment élevées pour l'exploitation statistique : BTEX (zone A), TCE et PCE (zones A et B), hydrocarbures C₅-C₁₀ et C₁₀-C₄₀ (zones A et B).

Toutes les valeurs extrêmes ont été conservées (20 valeurs exploitées pour chaque méthode et chaque paramètre).

Note sur la légende des figures

Dans la suite de cette étude, on utilisera indifféremment les termes suivants :

Techniques de forages :

- Liner (L) : carottier sous gaine ;
- Gouge (G) : carottier à gouges ;
- Tarière (T) : tarière pleine.

Tronçons : du haut vers le bas de la carotte de sol ou du mètre linéaire foré :

- Tronçon 1 (TR1) : 1^{er} tronçon prélevé ;
- Tronçon 2 (TR2) : 2^e tronçon prélevé ;
- Tronçon 3 (TR3) : 3^e tronçon prélevé ;
- Tronçon 4 (TR4) : 4^e tronçon prélevé.

Méthodes d'échantillonnage :

- kit Méthanol (M) : échantillon réalisé avec le kit méthanol ;
- Flacon (F) : échantillon réalisé avec le flacon brut en verre ;
- Petit Cylindre (CP) : échantillon réalisé avec le cylindre d'échantillonnage en inox 16 mL ;
- Grand Cylindre (CG) : échantillon réalisé avec le cylindre d'échantillonnage en inox 100 mL

.

a) Comparaison des techniques de forage

Les trois techniques de forages ont été comparées uniquement en zone A. Toutes les données analytiques des techniques de forage sont présentées dans les tableaux de l'Annexe 3.

Cette comparaison a été faite à partir des données issues de tous les tronçons et les méthodes d'échantillonnage communes aux techniques de forage (données des cylindres exclus de l'étude statistique car non utilisées sur la tarière).

- **Étude du Tétrachloroéthylène (ou PCE)**

Sur la base du tableau et des graphiques proposés (cf. Figure 24), on peut noter, dans le cadre de l'essai réalisé, que :

- le carottier sous gaine détecte les plus fortes concentrations en PCE dans le sol et présente la concentration moyenne la plus élevée (1 847 mg/kg-MS) ; La valeur médiane du PCE avec cette technique est égale à 1 090 mg/kg-MS ;
- le carottier à gouges et la tarière présentent des écarts respectifs de 25 et 30 % sur les médianes comparé au carottier sous gaine ;
- le carottier sous gaine présente une variabilité importante des concentrations dans l'espace interquartile (1 406 mg/kg-MS) ;
- les valeurs sont moins dispersées avec la gouge (majorité des valeurs regroupées autour de la médiane) et surtout avec la tarière.

Sur la base des dispersogrammes réalisés par tronçon, toutes techniques et méthodes confondues, on peut noter que des différences nettes apparaissent entre les tronçons :

- les tronçons 1 et 2 montrent des concentrations inférieures aux tronçons 3 et 4, indiquant l'existence d'un gradient vertical des concentrations entre le haut et le bas de la carotte.

Ainsi, dans le cadre de cet essai, dans une zone constituée de **sol marneux présentant des concentrations médianes de l'ordre de 1 000 mg/kg-MS en PCE**, la comparaison des techniques de forage montre que, d'un point de vue statistique, les résultats sont du même ordre de grandeur (**écart d'un facteur 1,3 à 1,4**). Par contre, en moyenne, le carottier sous gaine présente des concentrations en PCE plus élevées.

Le carottier sous gaine permet également d'observer la distribution des polluants en mettant en évidence les plus fortes valeurs et un profil de concentration sur l'horizon prélevé (sur 1 mètre linéaire).

Pour la gouge et la tarière, les données sont moins dispersées. Il y a clairement un effet d'homogénéisation et une sous-estimation des résultats avec la tarière.

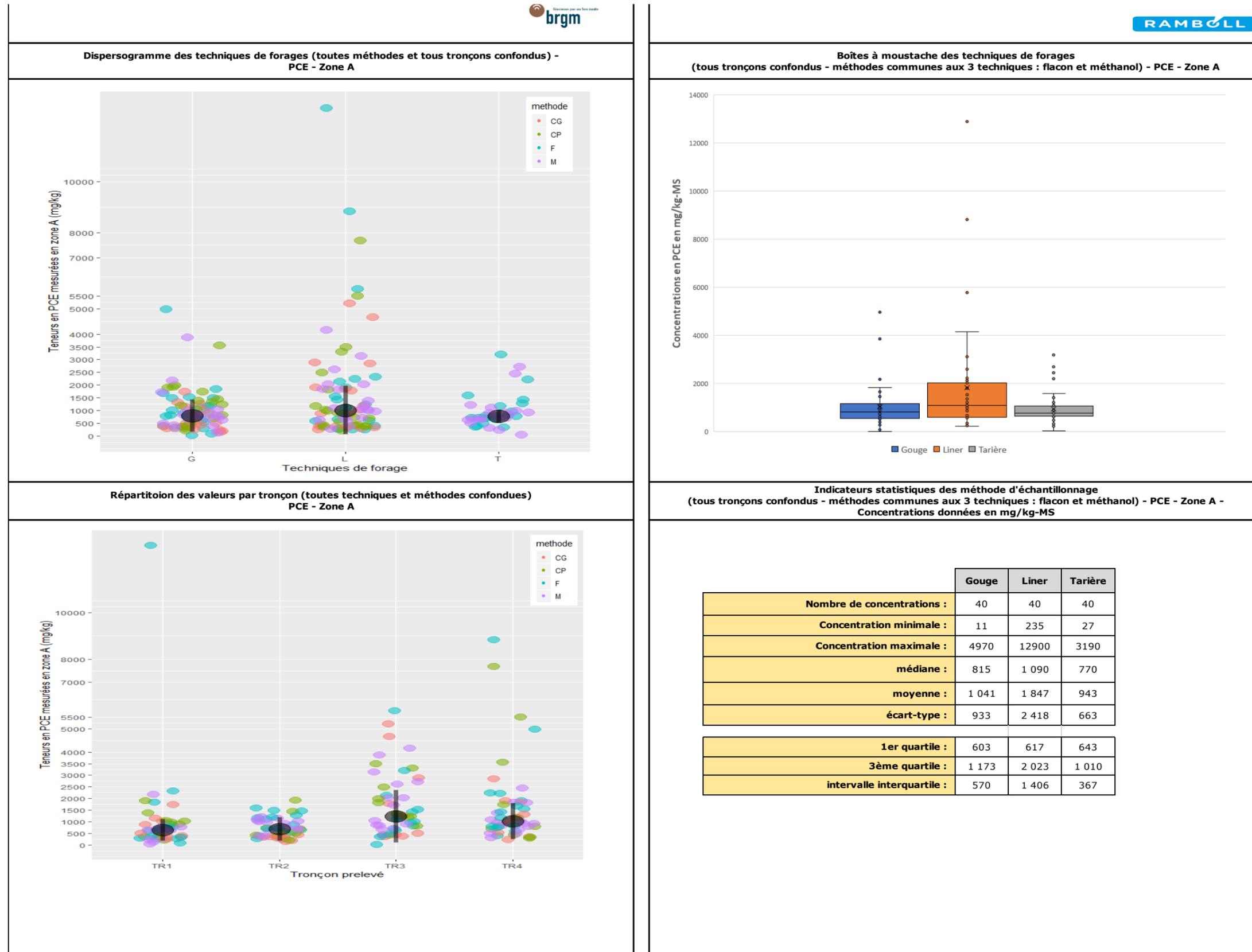


Figure 24 : Résultats du PCE en Zone A - Comparaison des techniques de forage - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.

- **Étude du Trichloroéthylène (ou TCE)**

Sur la base des tableaux et graphiques proposés (cf. Figure 25), on remarque que :

- le carottier sous gaine a la moyenne la plus élevée (124 mg/kg-MS) et un espace interquartile plus grand (958 mg/kg-MS) ; La valeur médiane du TCE avec cette technique est égale à 95 mg/kg-MS ;
- le carottier à gouges et la tarière présentent des écarts de concentrations respectifs de 25 et 40 % sur les médianes en comparaison du carottier sous gaine ;
- pour les trois techniques, les données semblent assez dispersées avec la détection de valeurs fortes (en particulier pour le carottier sous gaine). Comme pour le PCE, on retrouve un effet d'homogénéisation avec la tarière (espace interquartile le plus petit).

Sur la base des dispersogrammes réalisés par tronçon, toutes techniques et méthodes confondues, on peut noter que des différences nettes apparaissent entre les tronçons :

- les tronçons 1 et 2 montrent des concentrations inférieures aux tronçons 3 et 4, indiquant l'existence d'un gradient vertical des concentrations entre le haut et le bas de la carotte ;
- on note une forte variabilité des données inter-tronçons (valeurs plus fortes et plus dispersées dans la partie basse de la carotte de sol).

Ainsi, dans une zone constituée de sol marneux présentant des **concentrations médianes de l'ordre de 90 mg/kg-MS en TCE**, la comparaison des techniques de forage montre que, d'un point de vue statistique, les résultats du carottier sous gaine et du carottier à gouges sont du même ordre de grandeur (**écart d'un facteur 1,3**).

Le carottier sous gaine permet d'observer la distribution des polluants en mettant en évidence les plus fortes valeurs et un profil de concentration sur l'horizon prélevé (sur un mètre linéaire).

Au regard de l'ensemble des résultats (dispersion des données, étendue des concentrations), on remarque que le la **tarière sous-estime les concentrations en TCE (écart d'un facteur 1,6). Il y a clairement un effet d'homogénéisation avec la tarière.**

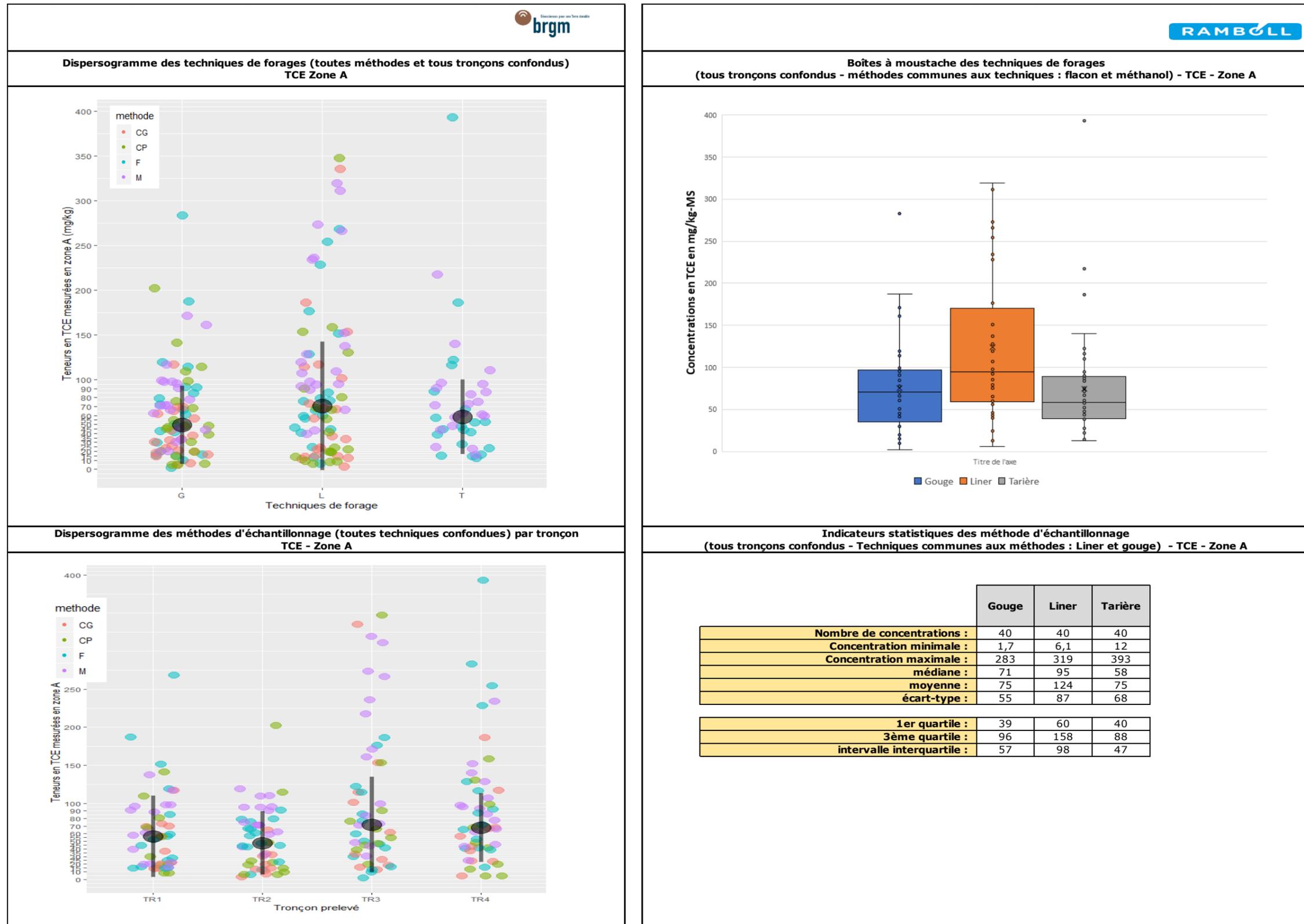


Figure 25 : Résultats du TCE en Zone A - Comparaison des techniques de forage - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.

- **Étude des BTEX**

Sur la base des tableaux et graphiques proposés (cf. Figure 26), on remarque que :

- les concentrations en BTEX mesurées en zone A sont globalement faibles et comprises entre la limite de quantification du laboratoire (LQ) et 15 mg/kg-MS, ce qui rend difficile l'analyse statistique et la comparaison des techniques de forage ;
- néanmoins, le carottier sous gaine présente la médiane et la moyenne les plus élevées (respectivement 3,3 et 5,2 mg/kg-MS) et un espace interquartile plus grand (8,4 mg/kg-MS) témoignant d'une plus grande dispersion des données ;
- le carottier à gouges et la tarière présentent des écarts de concentrations respectifs de 33 et 55 % sur les médianes comparé au carottier sous gaine ;
- les valeurs sont moins dispersées avec la gouge (valeurs globalement regroupées autour de la médiane) et surtout avec la tarière (majorité de valeurs regroupées sous la valeur médiane).

Sur la base des dispersogrammes réalisés par tronçon, toutes techniques et méthodes confondues, on peut noter que des différences nettes apparaissent entre les tronçons :

- les tronçons 1 et 2 montrent des concentrations inférieures aux tronçons 3 et 4, indiquant l'existence d'un gradient vertical des concentrations entre le haut et le bas de la carotte ;
- on note une forte variabilité des données inter-tronçons (valeurs plus fortes et plus dispersées dans la partie basse de la carotte de sol).

Ainsi, dans une zone constituée de sol marneux présentant des **concentrations faibles en BTEX (de l'ordre de 3 mg/kg-MS)**, la comparaison des trois techniques de forage montre des **écarts d'un facteur 1,5 à 2,2 sur les médianes**.

En moyenne, le carottier sous gaine présente des concentrations en BTEX plus élevées et permet également d'observer la distribution des polluants en mettant en évidence les plus fortes valeurs et un profil de concentration sur l'horizon prélevé (sur un mètre linéaire).

Au regard de l'ensemble des résultats (dispersion des données, étendue des concentrations), il y a clairement un effet d'homogénéisation avec la tarière comme cela a été observé pour le PCE et le TCE.

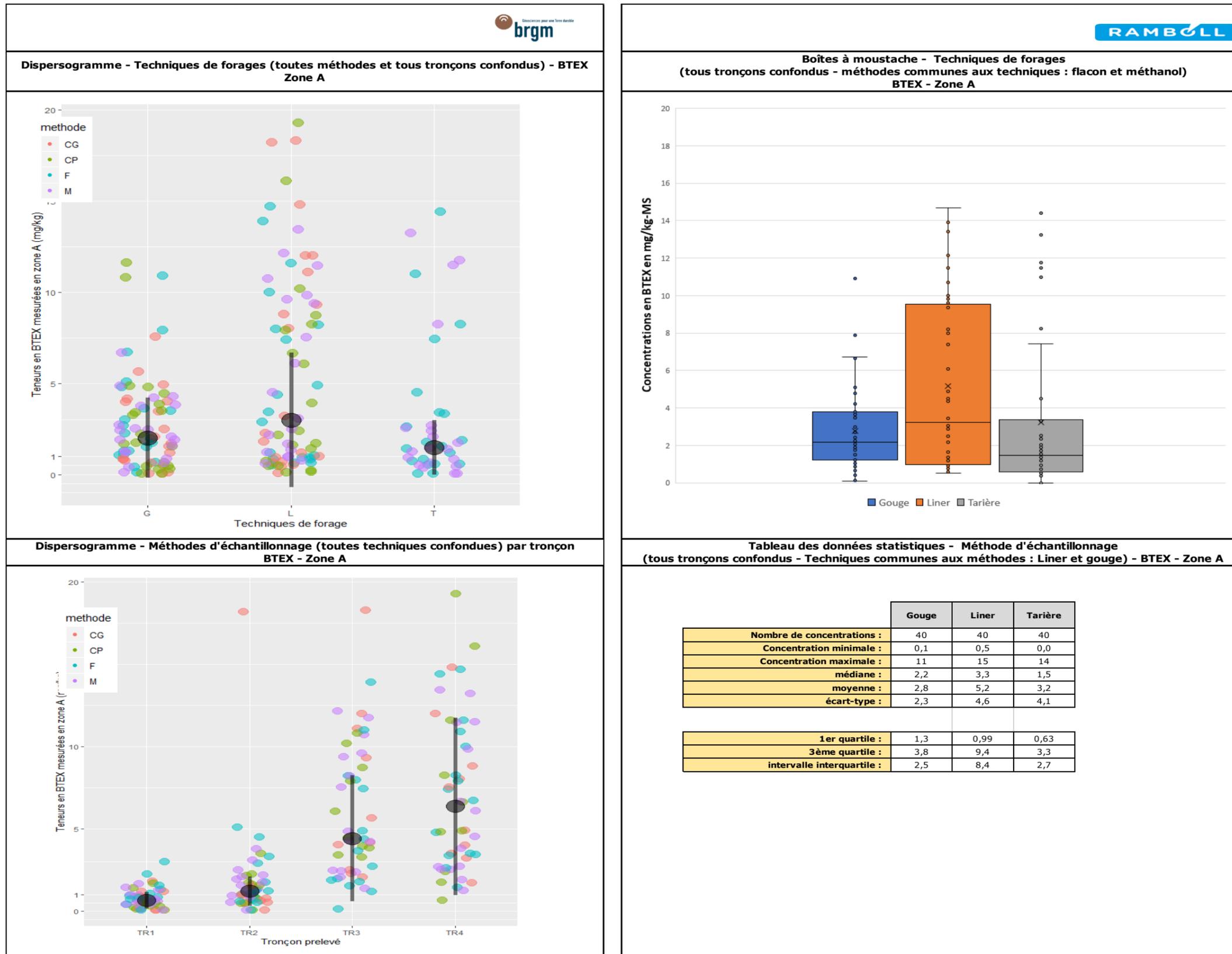


Figure 26 : Résultats du BTEX en Zone A - Comparaison des techniques de forage - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.

- **Étude des fractions d'hydrocarbures en C₅-C₁₀**

Limite à l'exploitation des données (pour la zone A) : du fait des fortes concentrations en PCE (supérieures à 400 mg/kg-MS), les concentrations en hydrocarbures C₅-C₁₀ ont été surestimées par le laboratoire.

Sur la base des tableaux et graphiques proposés (cf. Figure 27), on remarque que :

- le carottier sous gaine et le carottier à gouges présentent les moyennes les plus élevées (respectivement 107 et 119 mg/kg-MS) et des espaces interquartiles de 108 et 82 mg/kg-MS ;
- les médianes de ces deux techniques de forage sont du même ordre de grandeur (écart de 25 % sur les médianes) ;
- la tarière présente un écart plus important avec le carottier sous gaine (42 % sur les médianes) ;
- pour les trois techniques, les données sont peu dispersées hormis quelques valeurs extrêmes détectées notamment avec le carottier à gouges ;
- la tarière montre un effet d'homogénéisation conduisant à sous-estimer les concentrations.

Sur la base des dispersogrammes réalisés par tronçon, toutes techniques et méthodes confondues, on peut noter une légère différence entre les tronçons :

- les tronçons 1 et 2 montrent des concentrations légèrement inférieures aux tronçons 3 et 4, indiquant l'existence d'un gradient vertical des concentrations entre le haut et le bas de la carotte ;
- on note une faible dispersion des données à chaque tronçon.

Ainsi, dans une zone constituée de **sol marneux présentant des concentrations médianes de l'ordre de 100 mg/kg-MS en hydrocarbures C₅-C₁₀**, la comparaison des techniques de forage montre que, d'un point de vue statistique, le **carottier sous gaine et le carottier à gouges présentent des résultats du même ordre de grandeur** (écart d'un facteur 1,3 sur les médianes).

Le carottier sous gaine et le carottier à gouges mettent en évidence les plus fortes valeurs et un profil de concentrations sur le mètre linéaire échantillonné, mais de manière moins marquée que pour les COHV (PCE et TCE) et les BTEX.

La tarière sous-estime les concentrations en hydrocarbures C₅-C₁₀ (écart d'un facteur 1,7). Au regard de l'ensemble des résultats (dispersion des données, étendue des concentrations), on peut constater aussi qu'il y a une homogénéisation des sols avec la tarière.

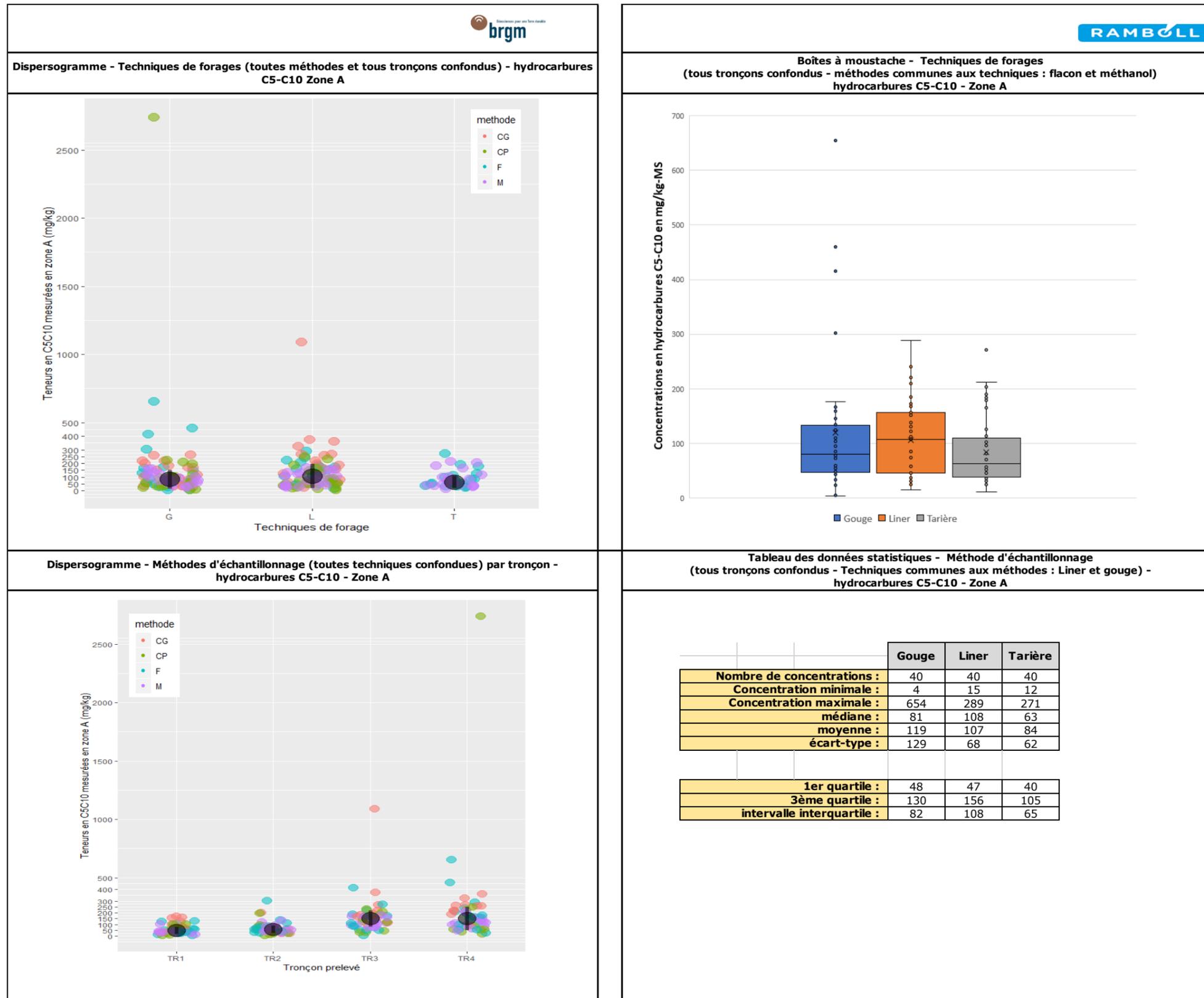


Figure 27 : Résultats des hydrocarbures C₅-C₁₀ en Zone A - Comparaison des techniques de forage - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.

- **Étude des fractions d'hydrocarbures en C₁₀-C₄₀**

Sur la base des tableaux et graphiques proposés (cf. Figure 28), on remarque que :

- la tarière a la moyenne la plus élevée (1 418 mg/kg-MS) et un espace interquartile assez grand (753 mg/kg-MS) ;
- les médianes des trois techniques (carottiers sous gaine et à gouges, tarière) sont globalement du même ordre de grandeur (**écarts de 7 à 12 % sur les médianes**) ;
- les données sont plus dispersées avec les carottiers sous gaine et à gouges.

Sur la base des dispersogrammes réalisés par tronçon, toutes techniques et méthodes confondues, on peut noter que des différences nettes apparaissent entre les tronçons :

- à l'inverse des composés volatils, les tronçons 1 et 2 montrent des concentrations **supérieures** aux tronçons 3 et 4, indiquant l'existence d'un gradient vertical des concentrations entre le haut et le bas de la carotte ;
- il y a une forte variabilité des données inter-tronçons (valeurs plus fortes et plus dispersées dans la partie haute de la carotte de sol).

Ainsi, dans une zone constituée de sol présentant des **concentrations médianes de l'ordre de 1 100 mg/kg-MS en hydrocarbures C₁₀-C₄₀**, la comparaison des trois techniques de forage montre que, d'un point de vue statistique, les **résultats sont du même ordre de grandeur** (écarts d'un facteur 1,1 sur les médianes).

En moyenne, la tarière présente des concentrations en HCT C₁₀-C₄₀ plus élevées.

Néanmoins, les carottiers sous gaine et à gouges permettent d'observer la distribution des polluants et un profil de concentrations sur l'horizon prélevé (sur le mètre linéaire échantillonné).

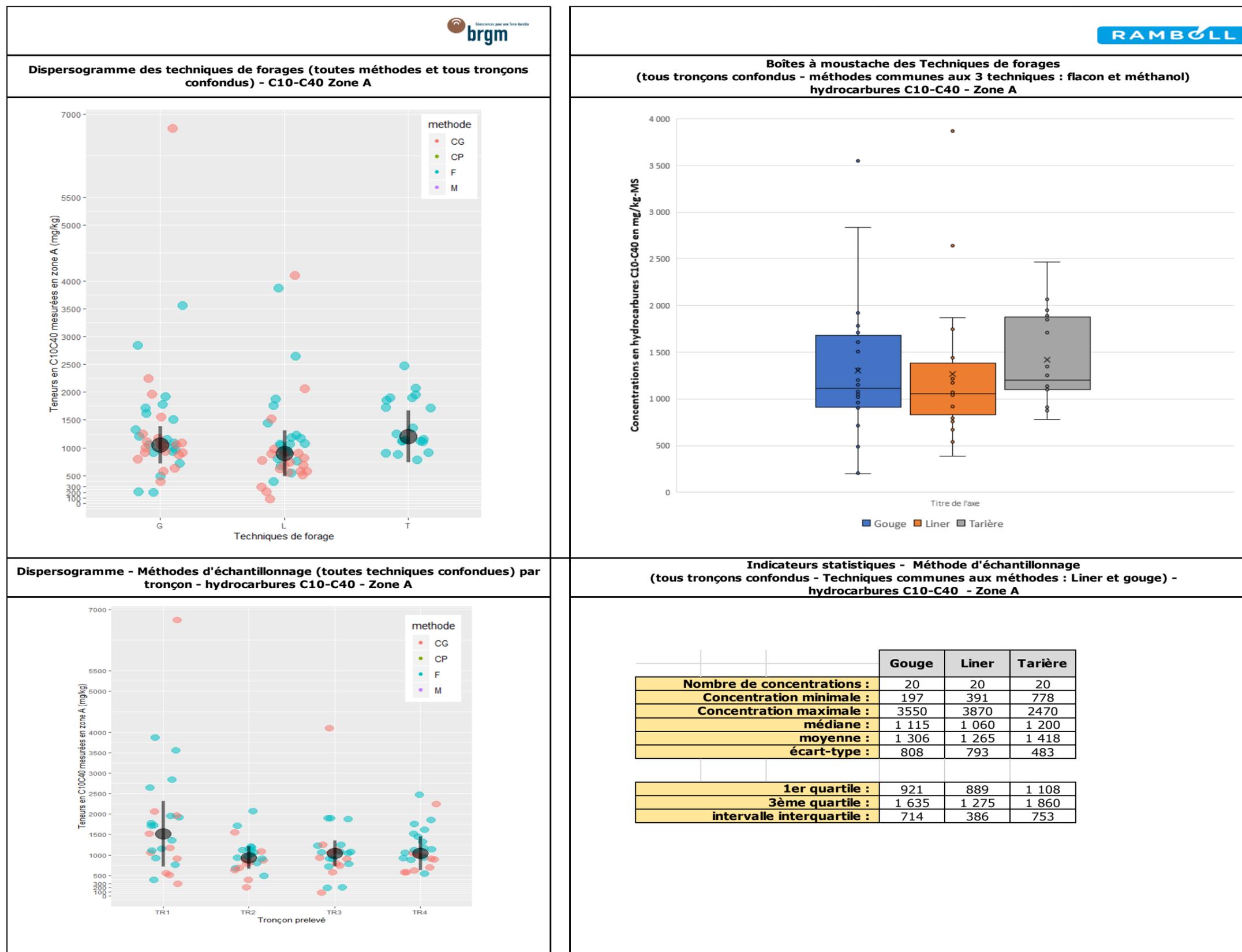


Figure 28 : Résultats des hydrocarbures C₁₀-C₄₀ en Zone A - Comparaison des techniques de forage - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.

b) Comparaison des méthodes d'échantillonnage

Les quatre méthodes d'échantillonnage ont été comparées en zones A et B. Toutes les données analytiques des méthodes d'échantillonnage, tous tronçons confondus et techniques communes aux quatre méthodes (carottier sous gaine et carottier à gouges), sont présentées dans les tableaux de l'Annexe 4.

Un effet « pépite » est supposé sur certains échantillons, marqué par une très forte valeur en relatif aux autres échantillons prélevés sur le même horizon de sol. Cela retrace une certaine hétérogénéité de la pollution. Cette variabilité est très ponctuelle et ne concerne que quelques échantillons. Ainsi, il est recommandé de regarder en priorité les médianes, moins sensibles à ces fortes valeurs.

• Étude du Tétrachloroéthylène (ou PCE) en zone A

Sur la base des tableaux et graphiques proposés (cf. Figure 29), on remarque que :

- le flacon détecte les plus fortes concentrations en PCE dans le sol et présente la moyenne de concentrations la plus élevée (1 699 mg/kg-MS). Le petit cylindre a une moyenne proche de celle du flacon (1 411 mg/kg-MS). Le flacon détecte aussi la valeur la plus faible en PCE (11 mg/kg-MS) mais cette valeur correspond à un point très isolé sur l'ensemble des données obtenus avec le flacon ;
- le petit cylindre et le kit méthanol présentent des écarts respectifs de 10 et 17 % sur les médianes en comparaison à celle du flacon ;
- le grand cylindre a une médiane et une moyenne plus basses (**écart de 58 %** avec le flacon sur les médianes) ;
- le petit cylindre présente une variabilité plus importante des données dans l'espace interquartile. Le flacon et le kit méthanol présentent le même écart interquartile mais un écart-type global deux fois plus important pour le flacon ;
- les données sont moins dispersées avec le kit méthanol (majorité des valeurs regroupées autour de la médiane).

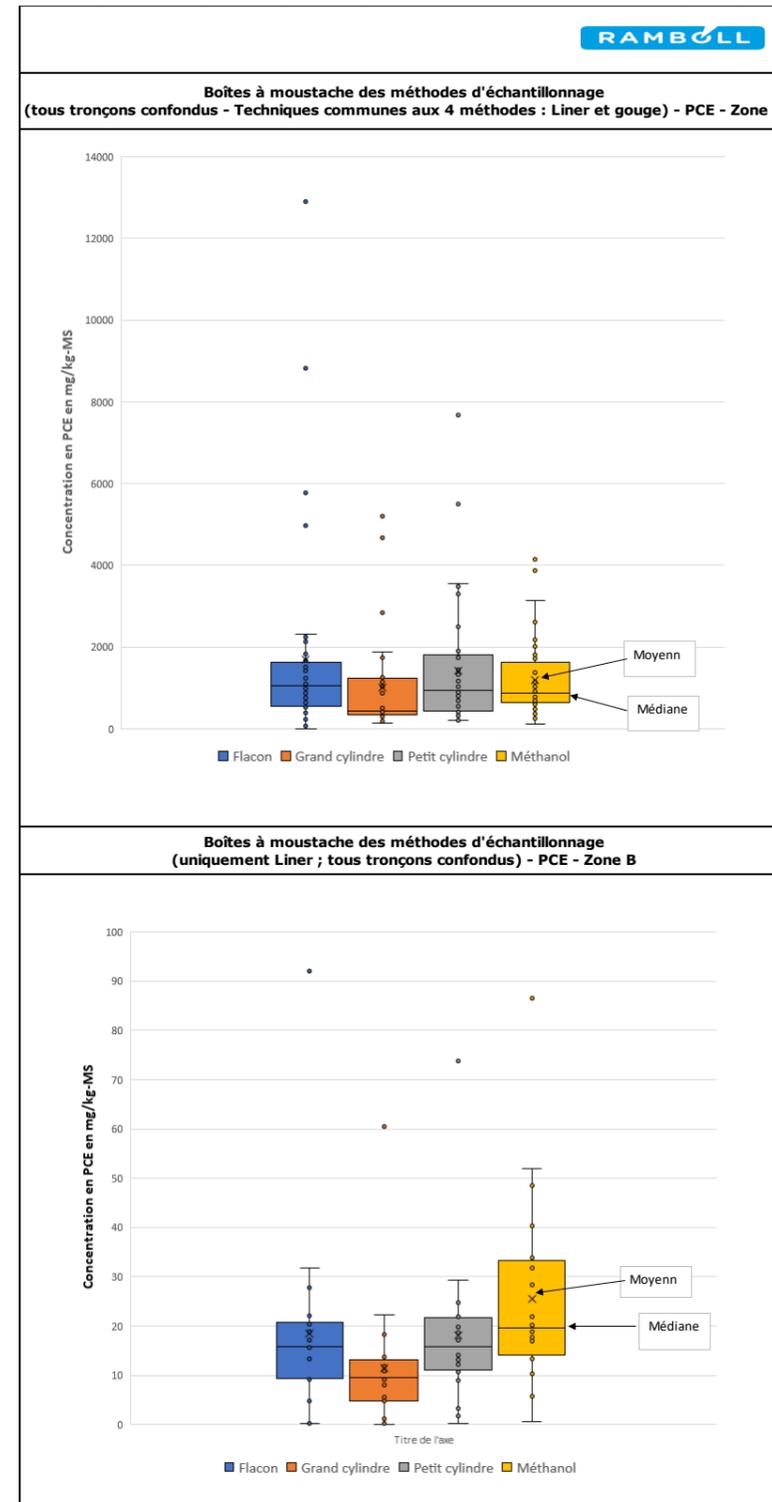
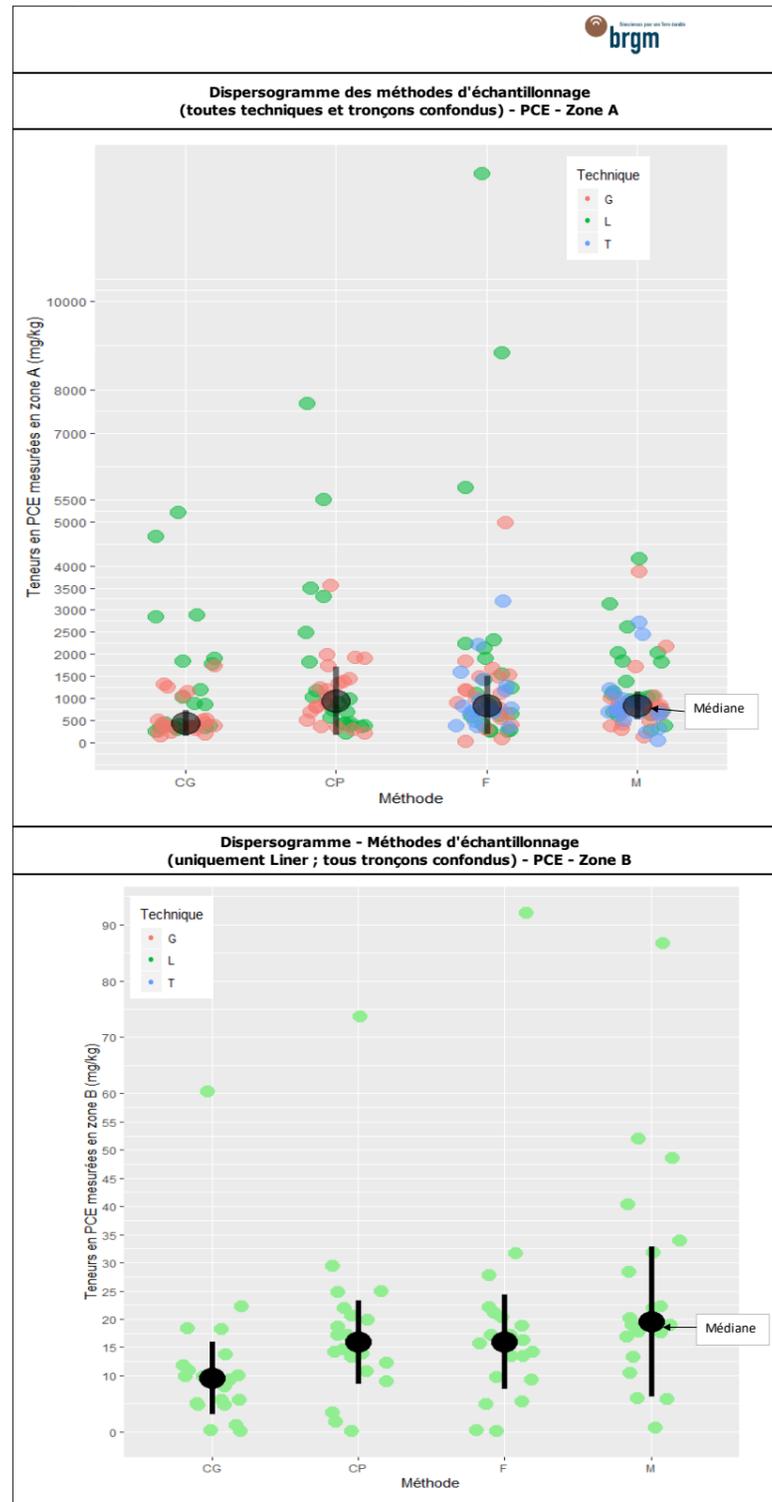
Ainsi, dans le cadre de l'essai réalisé, dans une zone constituée de sol marneux présentant de **concentrations médianes en PCE de l'ordre de 1 000 mg/kg-MS**, la comparaison des méthodes d'échantillonnage montre que, d'un point de vue statistique, les **résultats obtenus avec le flacon, le petit cylindre et le kit méthanol sont du même ordre de grandeur** (écart d'un facteur 1,1 à 1,2). Par contre, en moyenne, le flacon et le petit cylindre présentent des concentrations en PCE plus élevées et un écart-type plus important. À l'inverse, le **grand cylindre sous-estime** les concentrations en PCE d'un **facteur 2,4**.

- **Étude du Tétrachloroéthylène (ou PCE) en zone B**

Sur la base des tableaux et graphiques proposés (cf. Figure 29), on remarque que :

- le kit méthanol présente une médiane et une moyenne plus élevées (20 et 26 mg/kg-MS) ;
- le petit cylindre et le flacon présentent des écarts de 20 % sur les médianes comparé à celle du kit méthanol ;
- le grand cylindre présente la médiane et la moyenne les plus basses (écart de 52 % avec le kit méthanol sur les médianes) ;
- les quatre méthodes montrent globalement la même variabilité des données dans l'espace interquartile.

Ainsi, dans le cadre de l'essai réalisé, dans une zone constituée de limons sableux présentant de concentrations médianes en PCE **de l'ordre 20 mg/kg-MS**, la comparaison des méthodes d'échantillonnage montre que, d'un point de vue statistique, les résultats obtenus avec le **flacon, le petit cylindre et le kit méthanol sont du même ordre de grandeur** (écart d'un facteur 1,3). A l'inverse, le **grand cylindre sous-estime les concentrations en PCE d'un facteur 2,1**.



RAMBOLL

**Indicateurs statistiques des méthodes d'échantillonnage
(tous tronçons confondus - Techniques communes aux 4 méthodes : Liner et gouge) - PCE - Zone A**

	Flacon	Grand cylindre	Petit cylindre	Méthanol
Nombre de concentrations :	40	40	40	40
Concentration minimale :	11	146	201	110
Concentration maximale :	12900	5210	7670	4150
médiane :	1 048	441	942	871
moyenne :	1 699	996	1 411	1 188
écart-type :	2 460	1 148	1 506	931
1er quartile :	569	341	437	644
3ème quartile :	1 573	1 205	1 760	1 458
intervalle interquartile :	1 004	864	1 323	814

**Indicateurs statistiques des méthodes d'échantillonnage
(uniquement Liner ; tous tronçons confondus) - PCE - Zone B**

	Flacon	Grand cylindre	Petit cylindre	Méthanol
Nombre de concentrations :	20	20	20	20
Concentration minimale :	0,18	0,09	0,19	0,67
Concentration maximale :	92	60	74	87
médiane :	16	9,51	16	20
moyenne :	19	11,49	18	26
écart-type :	19,2	13,0	15,2	20
1er quartile :	9,6	4,9	12	16
3ème quartile :	20	12	21	32
intervalle interquartile :	11	7,3	9,1	16

Figure 29 : Résultats du PCE en Zones A et B - Comparaison des méthodes d'échantillonnage - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.

- **Étude du Trichloroéthylène (ou TCE) en zone A**

Sur la base des tableaux et graphiques proposés (cf. Figure 30), on remarque que :

- le kit méthanol présente une médiane et une moyenne plus élevées (95 et 114 mg/kg-MS) ;
- le flacon présente une médiane (66 mg/kg-MS) qui est environ 30 % inférieure à celle du kit méthanol ;
- les deux cylindres ont la médiane et la moyenne les plus faibles avec un écart de 52 % pour le petit cylindre et de 65 % pour le grand cylindre comparé au kit méthanol ;
- les quatre méthodes présentent la même variabilité des données dans l'espace interquartile.

Ainsi, dans une zone constituée de sol marneux présentant des **concentrations médianes en TCE de l'ordre 90 mg/kg-MS**, la comparaison des méthodes d'échantillonnage montre que, d'un point de vue statistique, **le kit méthanol donne les concentrations les plus élevées en TCE**. Les résultats obtenus avec le **flacon** sont un peu faibles que le kit méthanol avec un **écart d'un facteur 1,4**. **Les cylindres sous-estiment les concentrations en TCE d'un facteur 2 à 3**.

- **Étude du Trichloroéthylène (ou TCE) en zone B**

Sur la base des tableaux et graphiques proposés (cf. Figure 30), on remarque que :

- le kit méthanol présente une médiane et une moyenne plus élevées (4,5 et 8,3 mg/kg-MS) ;
- le flacon et le petit cylindre ont des médianes 20 % inférieures à celle du kit méthanol ;
- le grand cylindre a la médiane et la moyenne les plus faibles avec un écart de 56 % comparé au kit méthanol ;
- les quatre méthodes montrent la même dispersion des données dans l'espace interquartile.

Ainsi, dans une zone constituée de limons sableux présentant des concentrations en TCE **de l'ordre de 4 mg/kg-MS**, la comparaison des méthodes d'échantillonnage montre que, d'un point de vue statistique, **le kit méthanol donne les concentrations les plus élevées en TCE**. Les résultats obtenus avec le **flacon et le petit cylindre des écarts d'un facteur 1,3**. Par contre, le **grand cylindre sous-estime les concentrations en TCE d'un facteur 2,3**.

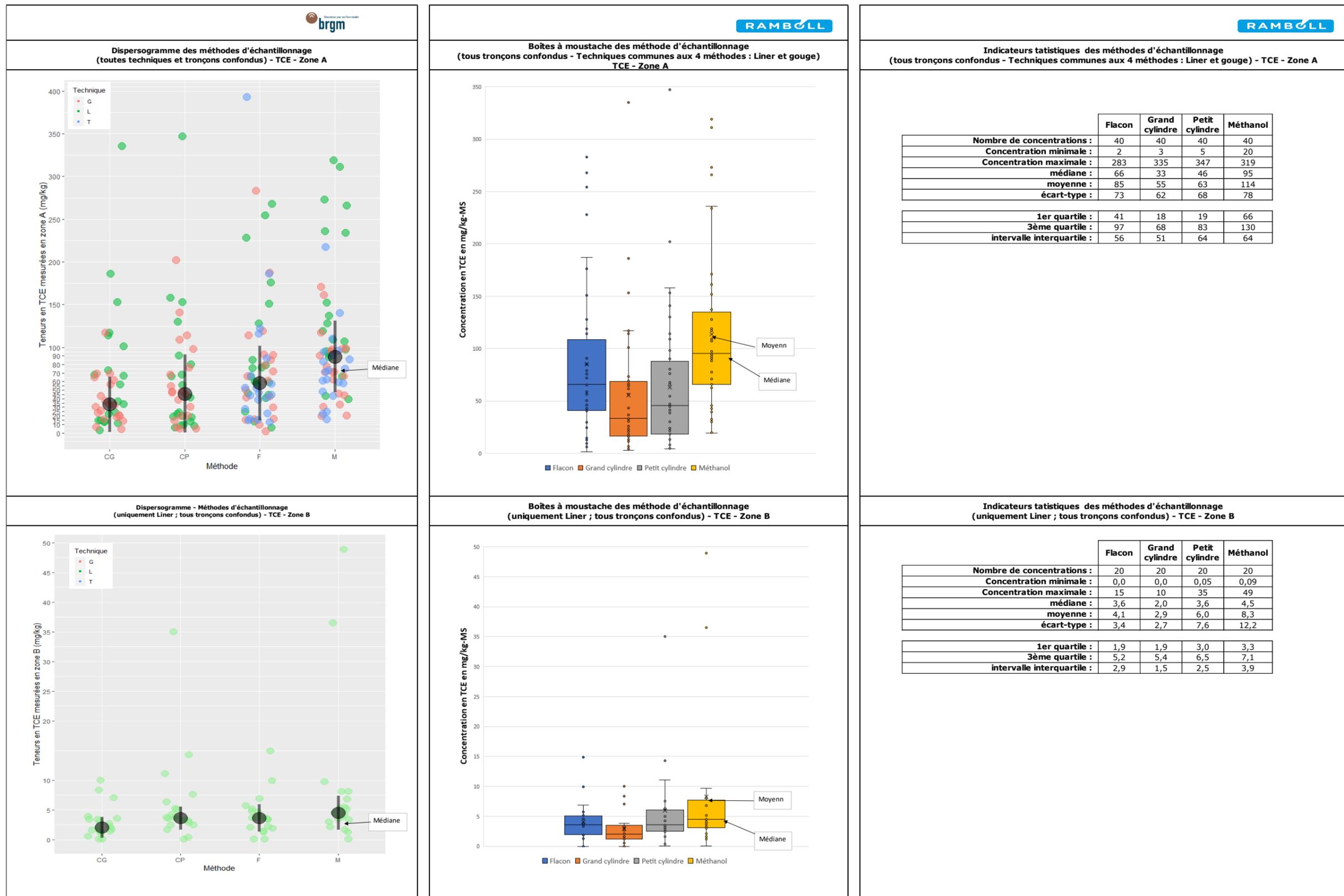


Figure 30 : Résultats du TCE en Zones A et B - Étude des méthodes d'échantillonnage - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.

- **Étude BTEX en zone A**

Sur la base des tableaux et graphiques proposés (cf. Figure 31), on remarque que :

- les moyennes et médianes des quatre méthodes sont relativement faibles et du même ordre de grandeur (proche de 2,3 mg/kg-MS pour la médiane et 4 mg/kg-MS pour la moyenne). La médiane du grand cylindre est légèrement plus faible (1,9 mg/kg-MS) ;
- le flacon et le kit méthanol ne présentent pas d'écart sur les médianes ;
- pour le petit cylindre et le grand cylindre, on note des variations respectives de 12 et 24 % sur les médianes en comparaison du flacon et du kit méthanol ;
- les quatre méthodes présentent la même variabilité des données dans l'espace interquartile.

Ainsi, dans une zone constituée de sol marneux présentant des concentrations médianes en BTEX **de l'ordre 3 mg/kg-MS**, la comparaison des méthodes d'échantillonnage montre que, d'un point de vue statistique, les **résultats obtenus sont globalement du même ordre de grandeur pour les quatre méthodes avec un écart maximal d'un facteur 1,3**.

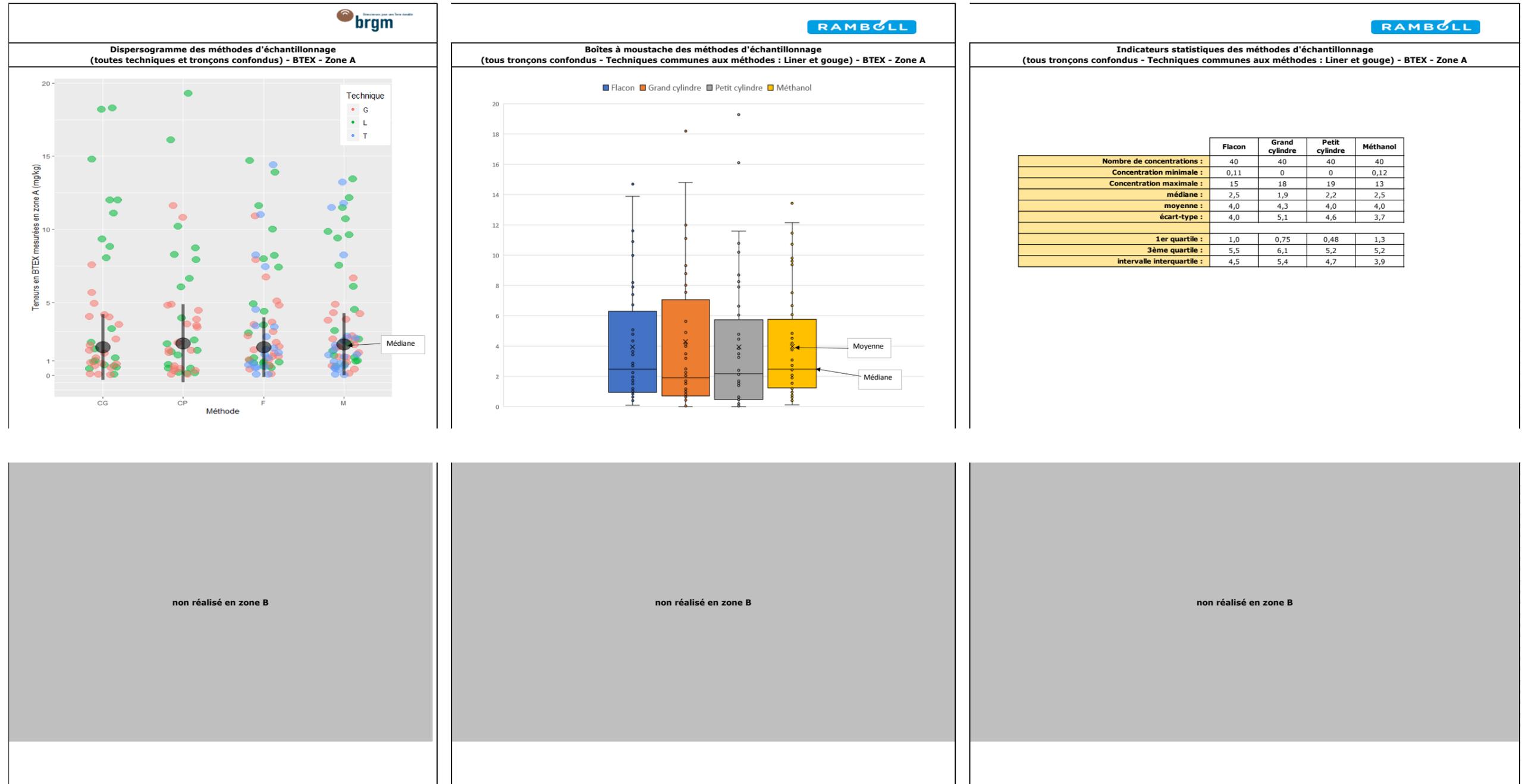


Figure 31 : Résultats du BTEX en Zone A - Étude des méthodes d'échantillonnage - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey .

- **Étude des fractions d'hydrocarbures en C₅-C₁₀ en zone A**

Limite à l'exploitation de ces données (pour la zone A) : du fait des fortes concentrations en PCE (supérieures à 400 mg/kg-MS), les concentrations en hydrocarbures C₅-C₁₀ ont été surestimées par le laboratoire.

Sur la base des tableaux et graphiques proposés (cf. Figure 32), on remarque que :

- le grand cylindre détecte les plus fortes concentrations en hydrocarbures C₅-C₁₀ et présente la médiane et la moyenne les plus élevées (155 et 173 mg/kg-MS) ;
- le flacon a une médiane et une moyenne relativement proches de celles du grand cylindre avec un écart d'environ 30 % sur les médianes ;
- le kit méthanol et le petit cylindre ont les médianes les plus faibles avec un écart respectif de 47 et 61 % comparé au grand cylindre ;
- le grand cylindre présente une plus grande variabilité des valeurs mesurées dans l'espace interquartile ; Les autres méthodes montrent globalement une faible dispersion des données ;
- deux valeurs ponctuelles résultant d'un effet pépite ont été mesurées (2 740 et 1 090 mg/kg-MS).

Ainsi, dans une **zone constituée de sol marneux présentant des concentrations médianes de l'ordre de 150 mg/kg-MS en hydrocarbures C₅-C₁₀**, la comparaison des méthodes d'échantillonnage montre que, d'un point de vue statistique, le **grand cylindre donne les concentrations les plus élevées en hydrocarbures C₅-C₁₀**. Les résultats obtenus avec le **flacon** sont assez proches du grand cylindre (**écart d'un facteur 1,4**). Par contre, le **kit méthanol et le petit cylindre** sous-estiment les concentrations en hydrocarbures C₅-C₁₀ (**écart d'un facteur 1,9 et 2,6**).

- **Étude des fractions d'hydrocarbures en C₅-C₁₀ en zone B**

Limite à l'exploitation de ces données en zone B : les résultats sur les blancs de terrain (cf. chapitre 6.3 du rapport RAMBOLL [7]) ont révélé la présence d'hydrocarbures C₅-C₁₀ (plus de 50 % de la valeur la plus basse mesurée).

Sur la base des tableaux et graphiques proposés (cf. Figure 32), il peut être remarqué que :

- le petit cylindre a la médiane et la moyenne les plus élevées (4 et 17 mg/kg-MS) ;
- le kit méthanol a une médiane proche (écart de 25 % comparé au petit cylindre). Pour le flacon et le grand cylindre les écarts sont de 50 % ;
- les quatre méthodes montrent globalement une faible dispersion des données.

Ainsi, dans une zone constituée de limons sableux présentant des concentrations médianes en hydrocarbures C₅-C₁₀ **de l'ordre de 4 mg/kg-MS**, la comparaison des méthodes d'échantillonnage montre que, d'un point de vue statistique, le **petit cylindre donne les concentrations les plus élevées** en hydrocarbures C₅-C₁₀. Les résultats obtenus avec le **kit méthanol sont du même ordre de grandeur (facteur 1,3)**. Par contre, le **flacon et le grand cylindre sous-estiment les concentrations en hydrocarbures C₅-C₁₀ d'un facteur 2 sur les médianes**.



Figure 32 : Résultats des hydrocarbures C₅-C₁₀ en Zones A et B - Étude des méthodes d'échantillonnage - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.

- **Étude des fractions d'hydrocarbures en C₁₀-C₄₀ en zone A**

Sur la base des tableaux et graphiques proposés (cf. Figure 33), on remarque que :

- le flacon et le grand cylindre (seules méthodes permettant l'analyse des fractions d'hydrocarbures C₁₀-C₄₀) présentent la même variabilité des données dans l'espace interquartile. Ces deux méthodes permettent la détection des fortes concentrations en hydrocarbures en C₁₀-C₄₀ ;
- le flacon a une moyenne et une médiane plus élevées (1 065 et 1 286 mg/kg-MS). Le grand cylindre a une moyenne 12 % inférieure à celle du flacon (1 141 mg/kg-MS) et une médiane 16 % plus faible (895 mg/kg-MS).

Pour rappel, le kit méthanol et le petit cylindre ne permettent l'analyse de ces composés.

Ainsi, dans une zone constituée de sol marneux présentant des **concentrations médianes en hydrocarbures C₁₀-C₄₀ de l'ordre 1 000 mg/kg-MS**, les résultats montrent que le flacon et le grand cylindre donnent des **résultats du même ordre de grandeur (écart d'un facteur 1,2)**.

- **Étude des fractions d'hydrocarbures en C₁₀-C₄₀ en zone B**

Sur la base des tableaux et graphiques proposés (cf. Figure 33), il peut être remarqué que :

- les deux méthodes permettent de détecter la présence d'hydrocarbures C₁₀-C₄₀ ;
- le flacon a une médiane et une moyenne plus élevées (371 et 469 mg/kg-MS) et un espace interquartile plus grand (témoignant d'une plus grande variabilité des données, résultant de l'hétérogénéité du sol) ;
- le grand cylindre a une moyenne proche de celle du flacon (340 mg/kg-MS), mais une médiane plus faible (296 mg/kg-MS) représentant un écart de 20 %.

Pour rappel, le kit méthanol et le petit cylindre ne permettent l'analyse de ces composés.

Ainsi, dans une zone constituée de sol marneux présentant des **concentrations médianes en hydrocarbures C₁₀-C₄₀ de l'ordre 370 mg/kg-MS**, les résultats montrent que le flacon et le grand cylindre donnent des **résultats du même ordre de grandeur (écart d'un facteur 1,3)**.

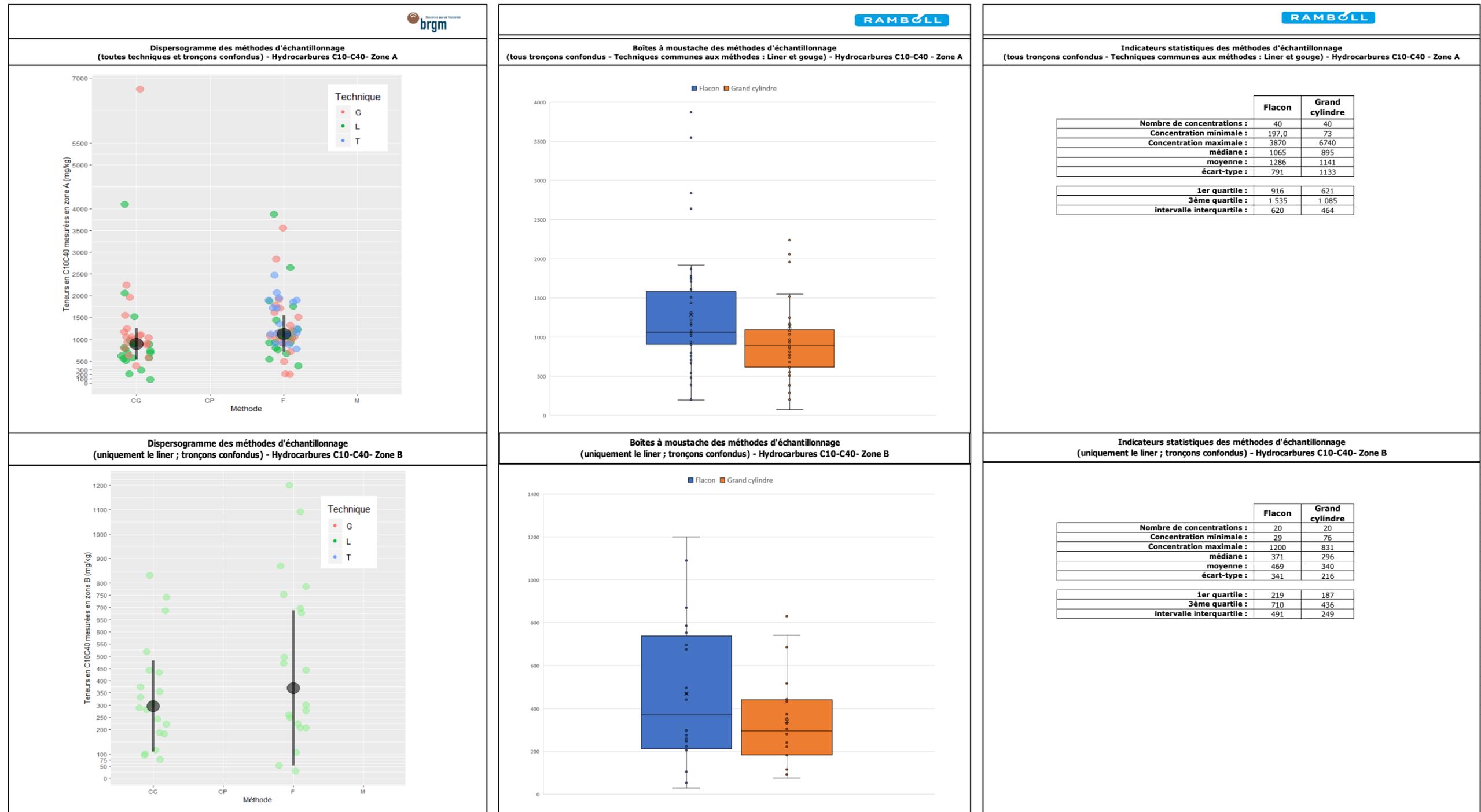


Figure 33 : Résultats des hydrocarbures C₁₀-C₄₀ en Zones A et B - Étude des méthodes d'échantillonnage - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.

6.9.7. Comparaison de méthode à méthode

Pour aller plus loin dans l'exploitation des résultats, une comparaison de méthode à méthode a été réalisée à partir des diagrammes de Hewitt (Expériences de Hewitt [11] et [12] - Étude de comparaison des méthodes d'échantillonnage de l'ADEME et de BURGEAP [17]).

Ce diagramme permet de comparer une méthode (flacon, petit cylindre, grand cylindre) avec celle du kit méthanol (méthode prise comme référence) sur le même tronçon. Il permet (statistiquement) de s'affranchir au maximum des effets d'hétérogénéité et de la répartition du polluant dans le sol.

Les caractéristiques de ce graphique sont les suivantes :

Ce graphe présente en échelle log/log les valeurs mesurées avec le flacon (F), le grand cylindre (CG) et le petit cylindre (CP) en ordonnées y, en fonction des valeurs mesurées avec le kit méthanol (M) en abscisses x.

Sur ces graphiques, les valeurs inférieures à la LQ n'apparaissent pas car elles ont été considérées égales à 0.

Sur la droite $y = x$ (trait plein noir sur la figure), toutes les valeurs des méthodes sont comparables à celles du kit méthanol.

De manière arbitraire il a été également tracé des lignes en pointillé pour représenter des concentrations 2 fois, 5 fois, voire 10 fois plus ou moins élevées que le kit méthanol. Ainsi, plus on s'écarte de la droite et plus les écarts sont importants avec le kit méthanol.

Pour compléter ces diagrammes, un tableau statistique des ratios de concentrations entre deux méthodes est proposé pour avoir un ordre de grandeur de l'amplitude des écarts entre le kit méthanol et les autres méthodes. **Il ne s'agit en aucun cas de facteurs de correction des concentrations.**

L'objectif de cette étude est de vérifier si les méthodes (flacon, cylindres) ont tendance à sous-estimer les concentrations en composés volatils par rapport à la méthode du kit méthanol prise comme référence selon la gamme de concentrations, le type de sol et le composé recherché.

Ces diagrammes et l'estimation des ratios (médiane / percentiles) sont présentés sur les Figures 34 à 38. Les résultats des calculs de ratios sont également présentés en Annexe 6.

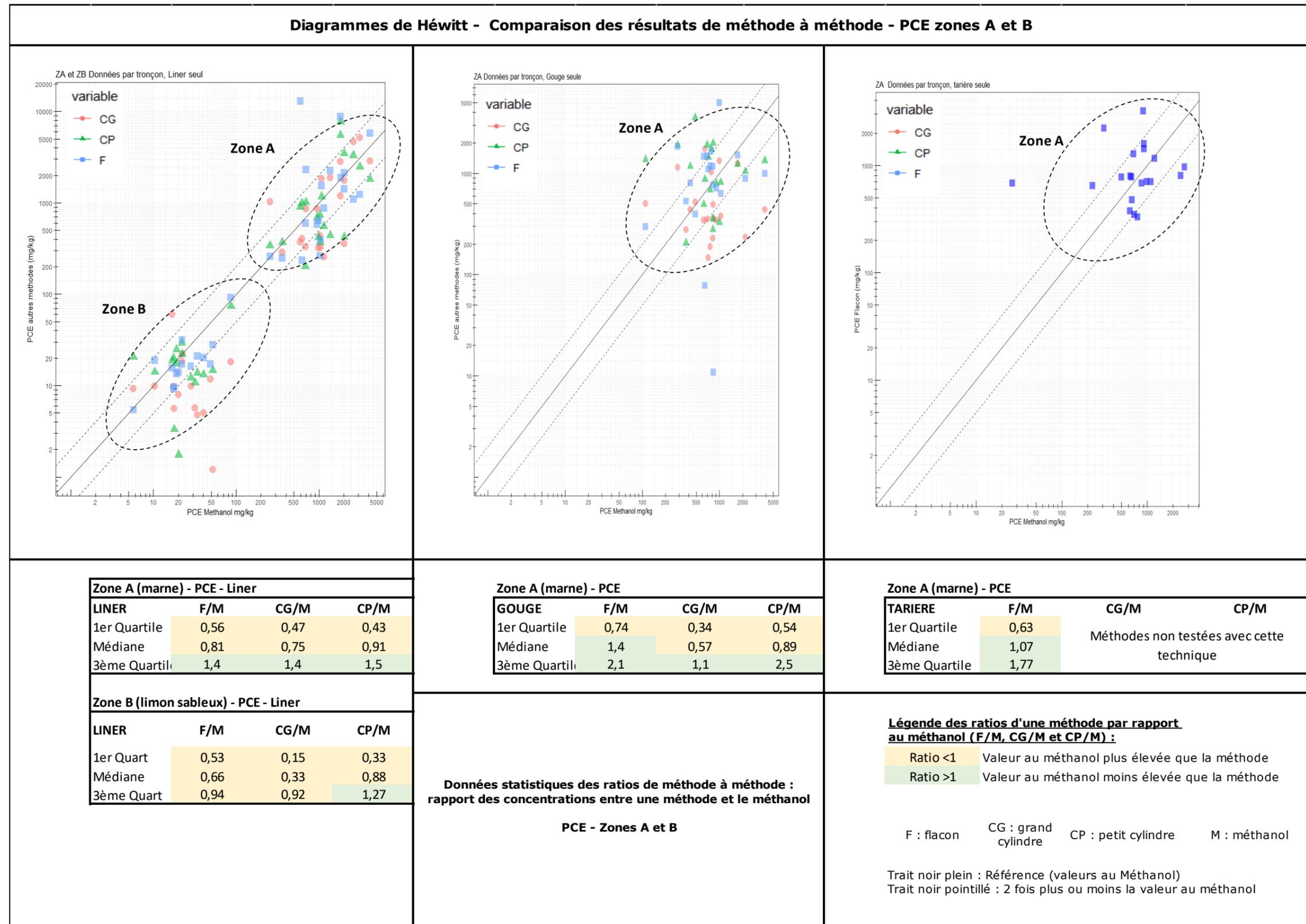


Figure 34 : Diagrammes de Héwitt - Comparaison des résultats de méthode à méthode - PCE zones A et B.

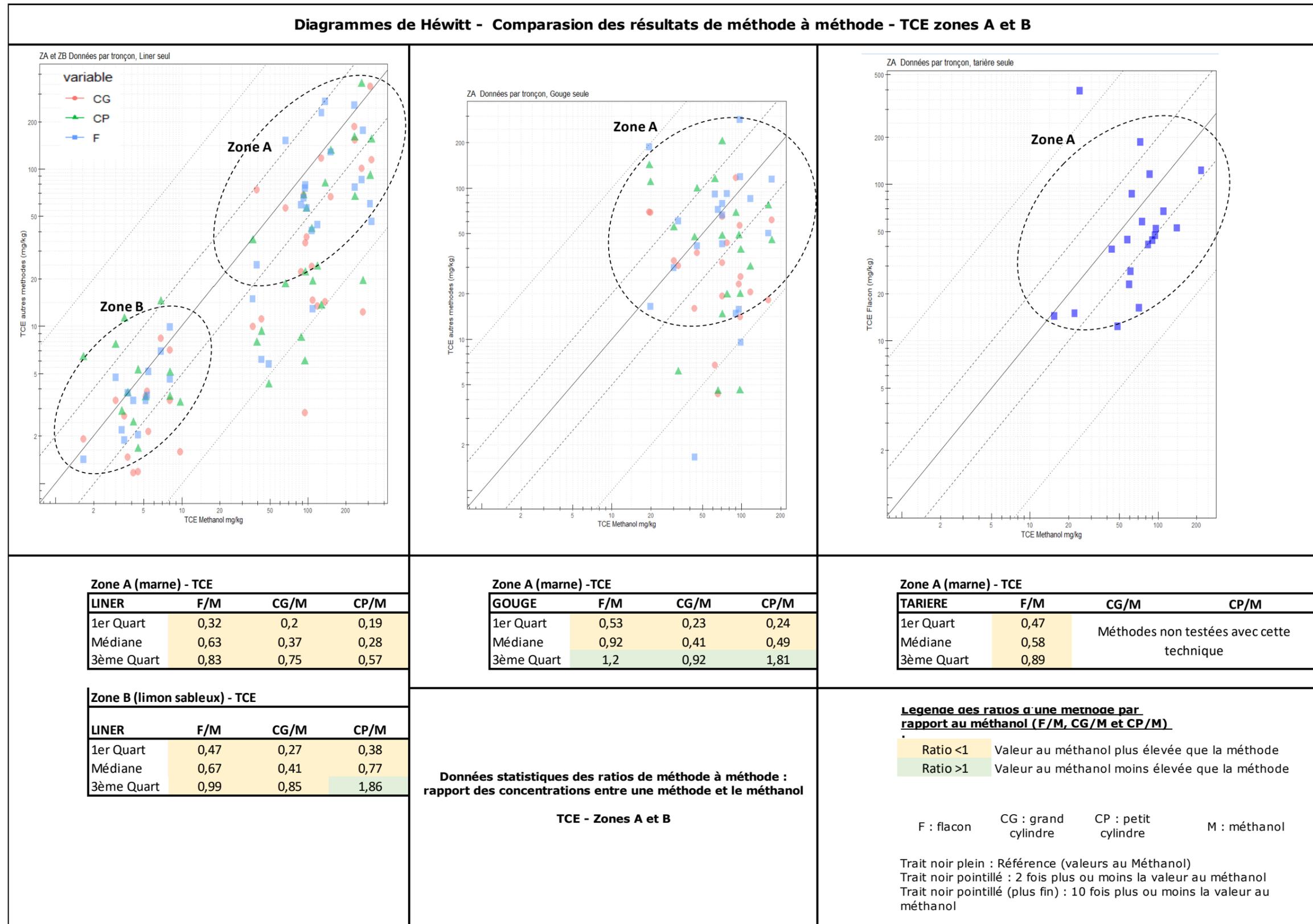


Figure 35 : Diagrammes de Héwitt - Comparasion des résultats de méthode à méthode - TCE zones A et B.

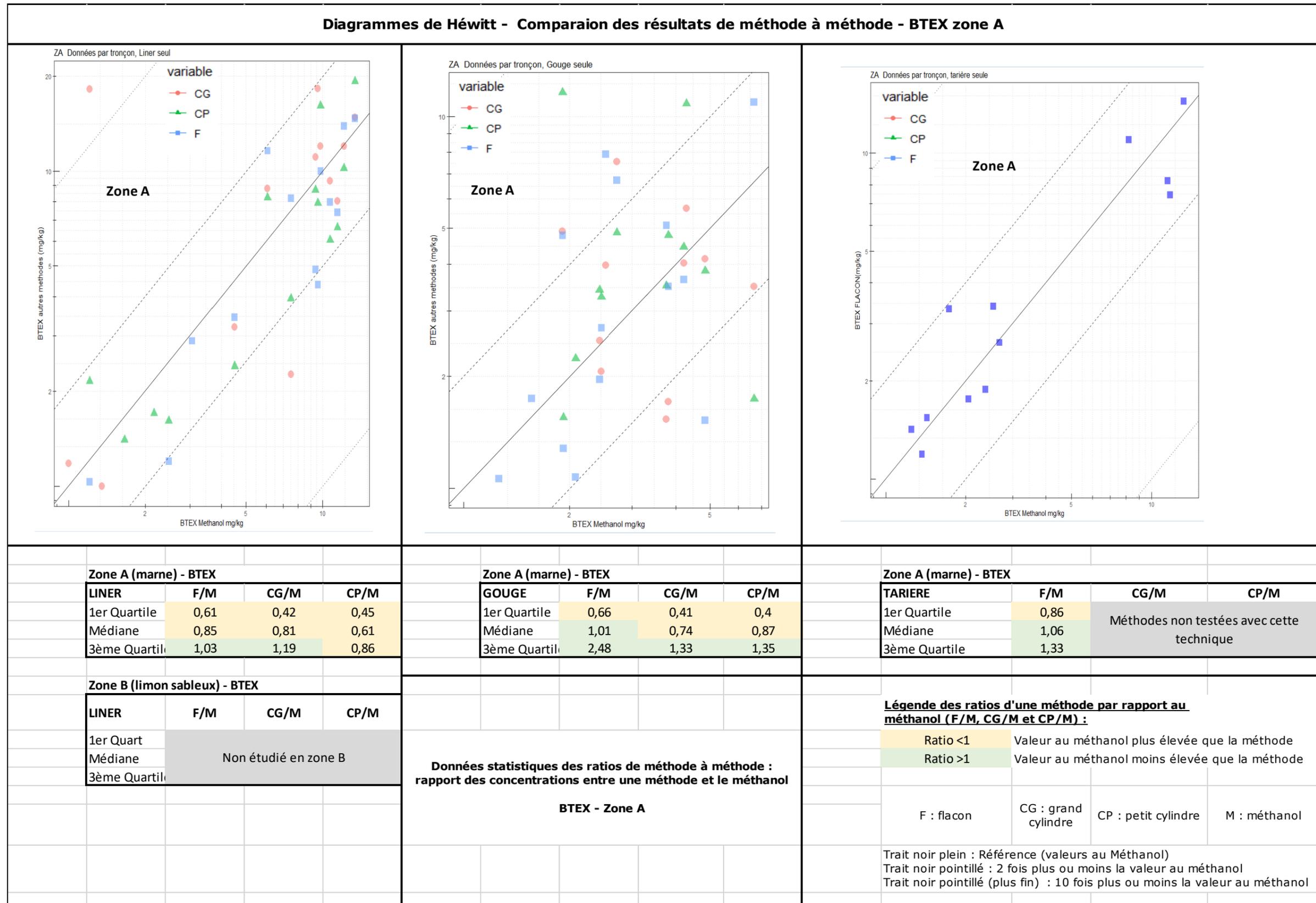


Figure 36 : Diagrammes de Héwitt - Comparaison des résultats de méthode à méthode - BTEX Zone A.

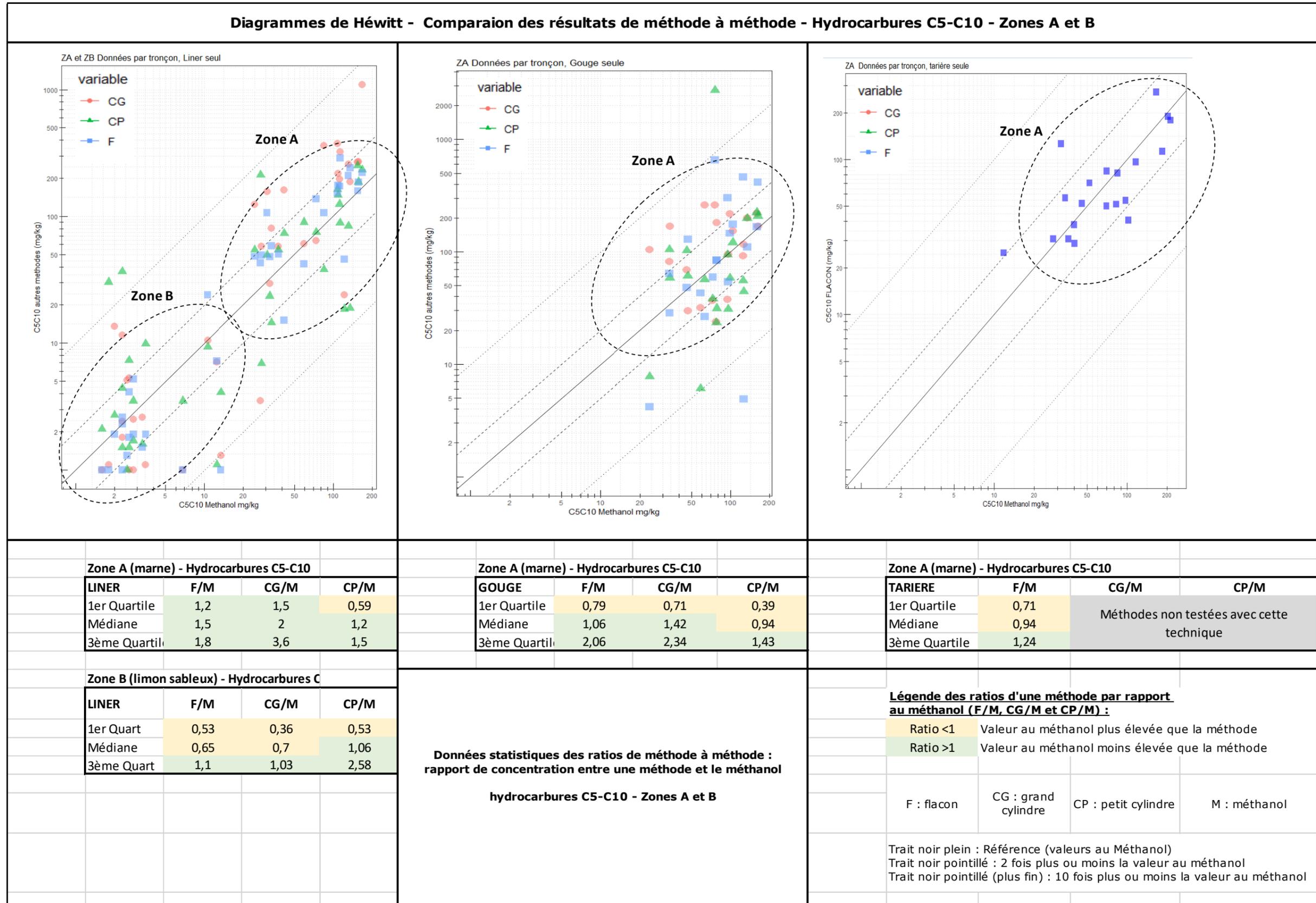


Figure 37 : Diagrammes de Héwitt - Comparaison des résultats de méthode à méthode - Hydrocarbures en C5-C10 en zones A et B.

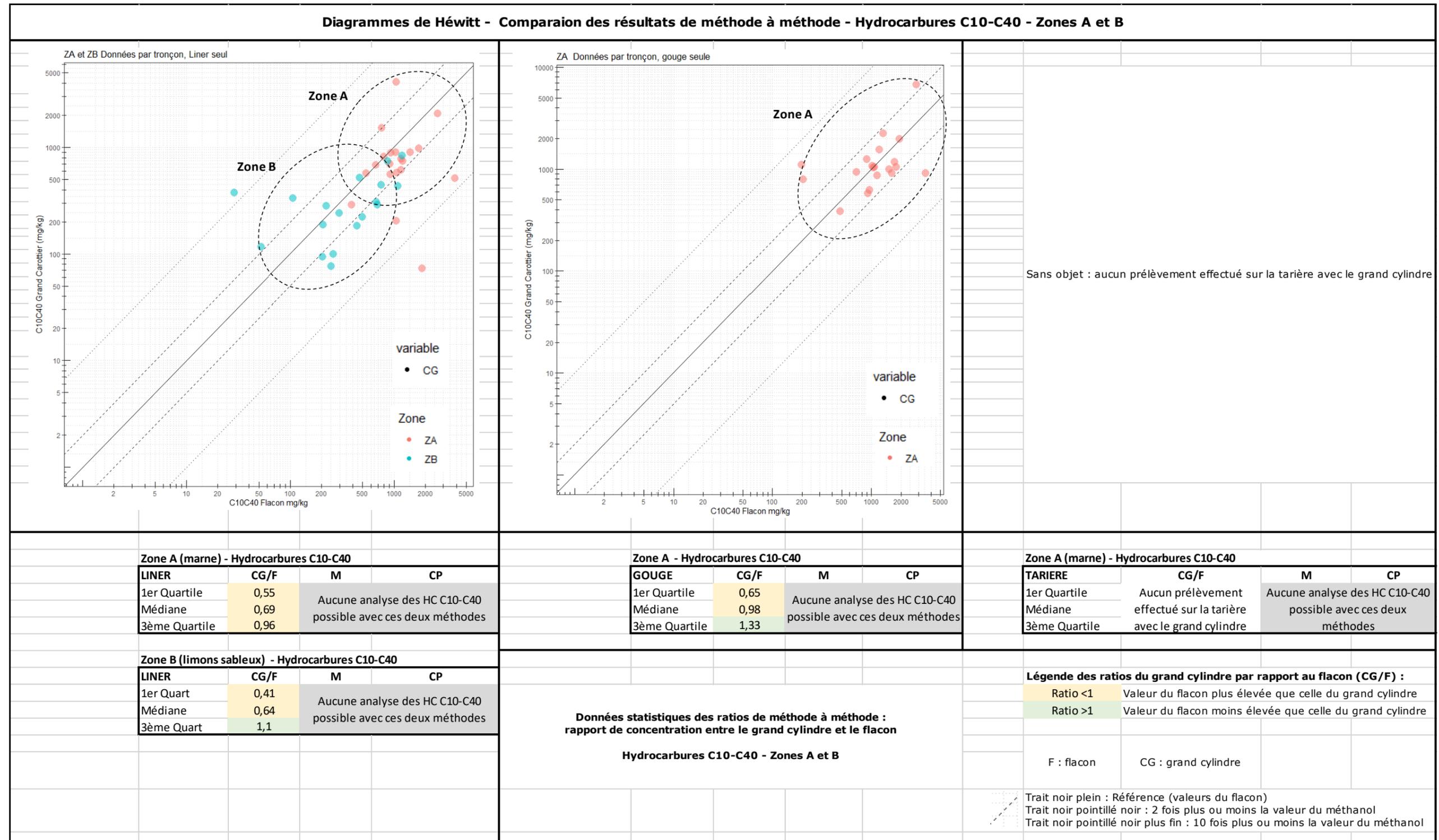


Figure 38 : Diagrammes de Héwitt - Comparaison des résultats de méthode à méthode (toutes techniques confondues) - Hydrocarbures en C₁₀-C₄₀ en zones A et B.

a) Synthèse de la comparaison de méthode à méthode

Cette étude permet de constater que les valeurs mesurées avec le flacon, le petit cylindre et le grand cylindre sont dispersées et plus ou moins éloignées des valeurs du kit méthanol.

Les écarts entre les quatre méthodes sont variables et semblent dépendre des zones (couches lithologiques), des composés et/ou des concentrations en jeu. Il apparaît donc difficile de conclure de manière tranchée sur un ratio par méthode et une sous-estimation systématique d'une méthode par rapport au kit méthanol.

Néanmoins, quand on étudie les ratios médians entre une méthode et le kit méthanol, on peut dégager quelques tendances et avoir des ordres de grandeur sur les écarts entre les méthodes (*i.e* : un ratio <1 signifie que la valeur avec le kit méthanol est plus élevée que les autres méthodes. À l'inverse avec un ratio >1 ce sont les autres méthodes qui présentent des concentrations plus élevées).

b) Conclusion de cette étude par composé ou famille de composés

Pour le PCE :

- en zone A, on note des écarts assez faibles entre les méthodes (kit méthanol, flacon et petit cylindre) quelle que soit la technique de forage [ratios médians : 0,8-1,4] ;
- en zone B, les écarts entre les méthodes sont plus grands (flacon et petit cylindre) et le kit méthanol quelle que soit la technique de forage [ratios médians : 0,7-0,9] ;
- on note également qu'il n'y a pas d'écart en zone A entre le flacon et le kit méthanol lorsque ces méthodes sont mises en œuvre pour prélever les sols sur la tarière [ratio égal à 1] ;
- le grand cylindre sous-estime les concentrations en PCE [ratios médians 0,3-0,7] dans les deux zones.

Pour le TCE :

- les résultats en TCE sont **inférieurs au kit méthanol pour le flacon, le petit cylindre et le grand cylindre** dans les deux zones et quelle que soit la technique de forage [ratios médians : 0,3- 0,9 en zone A et 0,4-0,8 en zone B]. Globalement, ces écarts sont plus importants que le PCE et du même ordre de grandeur sur les deux zones ;
- contrairement au PCE, le flacon présente un écart de concentration en TCE important avec le kit méthanol lorsque ces deux méthodes sont mises en œuvre pour prélever les sols sur la tarière [ratio égal à 0,6].

Pour les BTEX :

- pour le **grand cylindre** et le **petit cylindre**, on note des **résultats en BTEX inférieurs au kit méthanol en zone A** (seule zone pour laquelle les BTEX ont été exploités), quelle que soit la technique de forage [ratios médians compris entre 0,6-0,9] ;
- les **écarts entre le flacon et le kit méthanol sont plus faibles** [ratios médians compris entre 0,85 et 1,1].

Pour les hydrocarbures en C₅-C₁₀ :

Avec les limites de cette interprétation pour ces composés en zone A (impact du PCE sur les hydrocarbures C₅-C₁₀ lors de l'analyse).

- le **grand cylindre et le flacon** présentent des concentrations plus élevées **que le méthanol en zone A** [ratios médians : 1,1-2], ce qui n'est pas le cas en zone B [ratios médians : 0,6-0,7] ;
- les écarts entre le **kit méthanol et le petit cylindre** sont faibles en zones A et B [ratios médians : 0,9-1,2].

Pour les hydrocarbures en C₁₀-C₄₀

Les écarts entre le **flacon et le grand cylindre** sont faibles dans les deux zones. On note néanmoins une **légère sous-estimation** des concentrations **avec le grand cylindre** lorsque les sols sont prélevés sur le carottier sous gaine [ratio médian entre grand cylindre et flacon estimé à 0,7].

c) Conclusion de cette étude par méthode d'échantillonnage

Le kit méthanol permet globalement une caractérisation plus fine des composés volatils (concentrations majoritairement plus élevées avec cette méthode), notamment **pour les COHV et les BTEX dans les deux zones et les hydrocarbures C₅-C₁₀ en zone B.**

Le petit cylindre donne des résultats proches du méthanol en zone B avec une sous-estimation maximale de 20 % [ratios médians : 0,8-1,1] **pour l'ensemble des composés volatils. Les résultats en zone A sont plus variables, notamment pour le TCE et les BTEX, avec une sous-estimation comprise entre 10 et 70 %** [ratios médians : 0,3-0,9].

Le flacon donne des résultats proches du méthanol en zone A avec une sous-estimation maximale de 20 % [ratios médians : 0,8-1,5] pour tous les composés volatils, excepté le TCE pour lequel on observe une sous-estimation de 10 à 40 % [ratios médians : 0,6-0,9]. **En zone B, cette sous-estimation est de 30 % pour tous les volatils** (excepté les BTEX non présents) [ratio médian : 0,7].

Le grand cylindre surestime de 40 à 100 % les valeurs obtenues au méthanol en zone A pour les hydrocarbures C₅-C₁₀ [ratios médians : 1,4-2]. Cependant il faut relativiser les résultats pour les hydrocarbures C₅-C₁₀ qui ont été surestimés par le laboratoire du fait des fortes concentrations en PCE (supérieures à 400 mg/kg-MS). Ces valeurs sont donc à considérer avec prudence (cf. § 6.8.3). Par contre, **le grand cylindre sous-estime les concentrations en PCE, TCE et BTEX de 20 à 70 % en zones A et B** [ratios médians : 0,3-0,8].

Pour les hydrocarbures C₁₀-C₄₀ (non volatils), le flacon et le grand cylindre conviennent bien. On note néanmoins une **sous-estimation de 24 % des concentrations avec le grand cylindre** [ratio médian : 0,76].

Ces résultats sont globalement cohérents avec ceux présentés dans les chapitres précédents.

6.9.8. Modélisation des variances

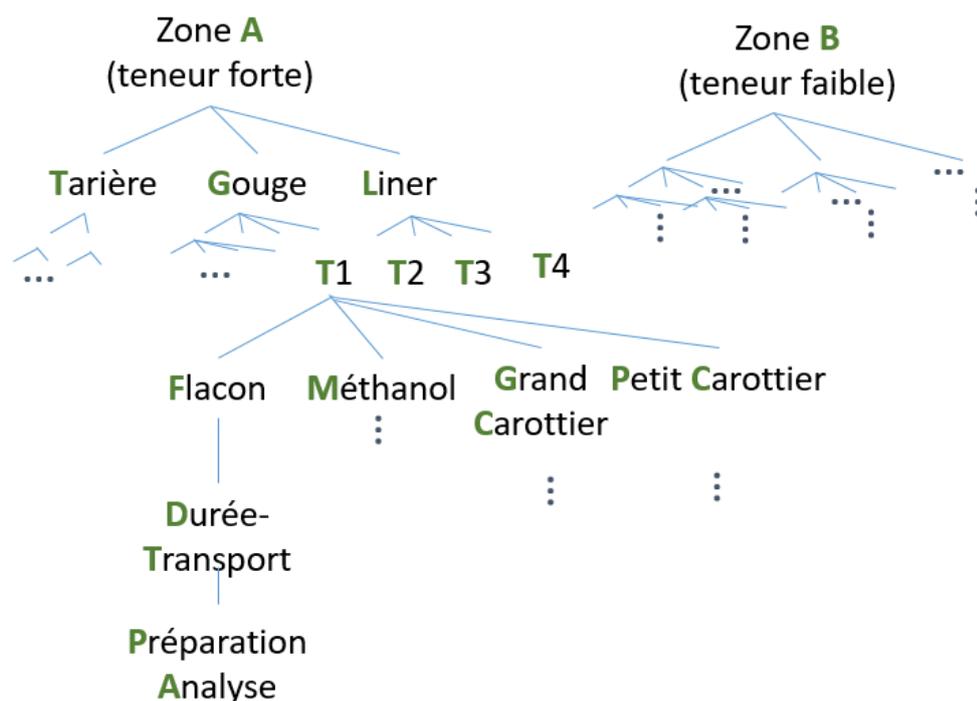
En complément des diagrammes de Hewitt, l'étude de la variance peut donner une mesure globale de la variation d'un paramètre (ou d'un groupe de paramètres testés). Dans le cadre de cet essai, l'objectif de cette analyse dite de variance en nids (« Nested variance ») était de mettre en évidence :

- les différences entre les zones ;
- les différences entre les techniques de forage ;
- les différences entre les tronçons sur la zone prélevée ;
- la variabilité liée à la méthode d'échantillonnage.

La variabilité des phases de stockage, de transport et de préparation de l'échantillon ne peut pas être évaluée individuellement. Elle est donnée pour l'ensemble de ces paramètres.

L'incertitude analytique est celle communiquée par le laboratoire.

Les paramètres étudiés pour l'analyse de la variance en nids sont représentés schématiquement ci-dessous.



Les calculs sont réalisés conformément au guide EURACHEM/CITACH [13] et reposent également sur d'autres ouvrages ([14] et [15]). A chaque niveau du protocole, une variance est attribuée à quatre groupes de paramètres :

- variabilité liée à la « technique de forage » ;
- variabilité liée au « tronçon échantillonné sur la carotte de sol » ;
- variabilité liée à la « méthode d'échantillonnage » ;
- variabilité liée au couple « transport, préparation et analyses ».

Les variances sont modélisées selon les formules présentées ci-après.

Modélisation des variances en Zone A

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_{ij} + \gamma_{ijk} + \varepsilon_{ijk} \text{ avec :}$$

μ : Moyenne du sol échantillonné

α_i : Effet de la technique de forage n°i

β_{ij} : Effet pour le tronçon j pour la technique de forage n°i

γ_{ijk} : Effet pour la méthode k pour le tronçon j pour la technique de forage n°i

ε_{ijk} : erreur aléatoire

On aura alors pour les variances :

$$\sigma_{mesure}^2 = \sigma_{methode\ par\ tronçon\ par\ technique}^2 + \sigma_{Tronçon\ par\ technique}^2 + \sigma_{technique}^2 + \sigma_{transp,\ prep,\ analyse}^2$$

L'incertitude standard : $u = ET_{mesure} = \sqrt{\sigma_{mesure}^2}$

L'incertitude étendue : $U = 2 u$

L'incertitude étendue relative en % : $2 u/\bar{m}$ avec \bar{m} moyenne

$$U = 2 \sqrt{\sigma_{mesure}^2}$$

Modélisation des variances en Zone B

$$Y_{ijk} = \mu + \beta_i + \gamma_{ij} + \varepsilon_{ij} \text{ avec}$$

μ : Moyenne du sol échantillonné

β_i : Effet pour le tronçon i

γ_{ijk} : Effet pour la méthode j pour le tronçon i

ε_{ijk} : erreur aléatoire

On aura alors pour les variances :

$$\sigma_{mesure}^2 = \sigma_{methode\ par\ tronçon}^2 + \sigma_{Tronçon}^2 + \sigma_{transp.\ prep\ et\ analyse}^2$$

L'incertitude standard : $u = ET_{mesure} = \sqrt{\sigma_{mesure}^2}$

L'incertitude étendue : $U = 2 u$

L'incertitude étendue relative en % : $2 u/\bar{m}$ avec \bar{m} moyenne

L'analyse des variances est présentée dans le tableaux suivants pour chaque famille de composés (COHV, BTEX, hydrocarbures en C₅-C₁₀ et C₁₀-C₄₀).

Zone	Moyenne du sol échantillonné μ (mg/kg-MS)	Incertitude étendue relative U=2 $\sqrt{(\sigma^2 \text{ mesure}^*)}$	Effectifs (nombre de données utilisées)	Variance d'un paramètre ou d'un groupe de paramètres	Résultats de la variance du paramètre	Variance du paramètre / variance totale (%)
A	PCE : 899 TCE : 66	PCE : ± 146 % TCE : ± 161 %	Techniques : 3	σ^2 (méthode par tronçon par technique)	-	-
			Tronçons par technique : 12	σ^2 (Tronçon par technique)	PCE : 81950 TCE : 365,7	PCE : 19 TCE : 13
			Méthodes par Tronçon et par Technique : 40	σ^2 (technique)	-	-
			Mesures : 200	σ^2 (transp, prep, analyse**)	PCE : 351 184 TCE : 2468	PCE : 81 TCE : 87
B	PCE : 16 TCE : 4	PCE : ± 137 % TCE : ± 144 %	Tronçons : 2	σ^2 (méthode par tronçon)	PCE : 28,4 TCE : -	PCE : 23 TCE : -
			Méthodes par tronçon : 8	σ^2 (Tronçon par technique)	PCE : - TCE : 0,25	PCE : - TCE : 3
			Mesures : 80	σ^2 (transp, prep, analyse**)	PCE : 92,6 TCE : 8,14	PCE : 76 TCE : 97

Notes :

« - » signifie qu'aucun effet n'est mis en évidence par le protocole (soit il n'existe pas soit il est masqué).

$$* \sigma_{\text{mesure}}^2 = \sigma_{\text{méthode par tronçon par technique}}^2 + \sigma_{\text{Tronçon par technique}}^2 + \sigma_{\text{technique}}^2 +$$

$$\sigma_{\text{transp, prep, analyse}}^2$$

**Pour rappel : Incertitude analytique du laboratoire = 45-55 % selon les composés (COHV).

Tableau 10 : Analyse de la variabilité par paramètre - COHV (PCE et TCE) - Zones A et B.

Constats pour les COHV en zone A :

- l'incertitude de mesure relative étendue est comprise entre ± 146 % (PCE) et ± 161 % (TCE) ;
- la technique de forage et la méthode d'échantillonnage ont peu d'effet dans cette zone ou sont masquées par d'autres paramètres ;
- la variabilité entre les tronçons (position de l'échantillon sur la carotte de sol) représente une part significative de la variance totale (10-20 %) ;
- pour les deux composés, le transport, la préparation et l'analyse représentent la part la plus importante de la variance totale (80-90 %).

Constats pour les COHV en zone B :

- l'incertitude de mesure relative étendue est comprise entre ± 137 % (PCE) et ± 144 % (TCE) ;
- pour le PCE, la méthode d'échantillonnage représente une part significative de la variabilité avec 23 % de la variance totale ;
- pour le TCE, la variance entre deux tronçons est de 3 % ;
- pour les deux composés, le transport, la préparation et l'analyse représentent la part la plus importante de la variance totale (80-100 %).

À titre indicatif, si on compare l'incertitude analytique de 50 % avec l'incertitude étendue relative de la mesure de 150 % en moyenne sur les deux zones (140-160 %), on peut en déduire un biais lié à l'échantillonnage, au transport et à la préparation de l'échantillon au laboratoire de l'ordre de 100 %.

Zone	Moyenne du sol échantillonné μ (mg/kg-MS)	Incertitude étendue relative U=2 $\sqrt{(\sigma^2 \text{ mesure}^*)}$	Effectifs (nombre de données utilisées)	Variance d'un paramètre ou d'un groupe de paramètres	Résultats de la variance du paramètre	Variance du paramètre / variance totale (%)
A	2.85	$\pm 212 \%$	Techniques : 3	σ^2 (méthode par tronçon par technique)	-	-
			Tronçons par technique : 12	σ^2 (Tronçon par technique)	5.876	64
			Méthodes par Tronçon et par Technique : 40	σ^2 (technique)	-	-
			Mesures : 200	σ^2 (transp, prep, analyse**)	3.298	36

« - » signifie qu'aucun effet n'est mis en évidence par le protocole (soit il n'existe pas soit il est masqué).

$$* \sigma_{\text{mesure}}^2 = \sigma_{\text{methode par tronçon par technique}}^2 + \sigma_{\text{Tronçon par technique}}^2 + \sigma_{\text{technique}}^2 +$$

$$\sigma_{\text{transp, prep, analyse}}^2$$

**Pour rappel : Incertitude analytique du laboratoire = 40-47 % selon les composés (BTEX).

Tableau 11 : Analyse de la variabilité par paramètre - BTEX - Zone A.

Constats pour les BTEX en zone A :

- l'incertitude de mesure relative étendue est estimée $\pm 212 \%$ pour ces composés ;
- la méthode d'échantillonnage et la technique de forage n'ont pas d'effet ou sont masquées par d'autres paramètres ;
- le tronçon (emplacement de l'échantillon sur la carotte) représente la part la plus importante de la variance totale (64 %) ;
- le transport, la préparation et l'analyse représentent une part significative avec 36 % de la variance totale.

À titre indicatif, si on compare l'incertitude analytique de 45 % avec l'incertitude étendue relative de la mesure de 200 %, on peut en déduire un biais lié à l'échantillonnage, au transport et à la préparation de l'échantillon au laboratoire de l'ordre de 155 %.

Zone	Moyenne du sol échantillonné μ (mg/kg-MS)	Incertitude étendue relative $U=2\sqrt{\sigma^2}$ mesure*)	Effectifs (nombre de données utilisées)	Variance d'un paramètre ou d'un groupe de paramètres	Résultats de la variance du paramètre	Variance du paramètre / variance totale (%)
A	98,56	$\pm 161 \%$	Techniques : 3	σ^2 (méthode par tronçon par technique)	-	-
			Tronçons par technique : 12	σ^2 (Tronçon par technique)	2 633	41
			Méthodes par Tronçon et par Technique : 40	σ^2 (technique)	-	-
			Mesures : 200	σ^2 (transp, prep, analyse**)	3 719	58
B	3,6	$\pm 178 \%$	Tronçons : 2	σ^2 (méthode par tronçon)	-	-
			Méthodes par tronçon : 8	σ^2 (Tronçon par technique)	-	-
			Mesures : 80	σ^2 (transp, prep, analyse**)	10	100

« - » signifie qu'aucun effet n'est mis en évidence par le protocole (soit il n'existe pas soit il est masqué).

$$\sigma_{mesure}^2 = \sigma_{methode\ par\ tronçon\ par\ technique}^2 + \sigma_{Tronçon\ par\ technique}^2 + \sigma_{technique}^2 +$$

$$\sigma_{transp,\ prep,\ analyse}^2$$

**Pour rappel : Incertitude analytique du laboratoire = 25-35 % pour les hydrocarbures C₅-C₁₀.

Tableau 12 : Répartition des variabilité par groupe - Hydrocarbures C₅-C₁₀ - Zones A et B.

Constats en zone A pour les hydrocarbures C₅-C₁₀ :

- l'incertitude de mesure relative étendue est estimée à $\pm 161 \%$ pour ces composés ;
- la méthode d'échantillonnage et la technique de forage n'ont pas d'effet ou sont masquées par d'autre paramètres ;
- le tronçon (emplacement de l'échantillon sur la carotte) représente une part plus importante de la variance totale (41 %) ;
- le transport, la préparation et l'analyse représentent 58 % de la variance totale.

Constats en zone B pour les hydrocarbures C₅-C₁₀ :

- l'incertitude de mesure relative étendue est estimée à $\pm 178 \%$ pour ces composés ;
- la variance est liée uniquement au transport, à la préparation et à l'analyse.

À titre indicatif, si on compare l'incertitude analytique de 30 % avec l'incertitude étendue relative de la mesure de 170 % en moyenne sur les deux zones (160-180 %), on peut en déduire un biais lié à l'échantillonnage, au transport et à la préparation de l'échantillon au laboratoire de l'ordre de 140 %.

Zone	Moyenne du sol échantillonné μ (mg/kg-MS)	Incertitude étendue relative $U=2 \sqrt{(\sigma^2 \text{ mesure}^*)}$	Effectifs (nombre de données utilisées)	Variance d'un paramètre ou d'un groupe de paramètres	Résultats de la variance du paramètre	Variance du paramètre / variance totale (%)
A	1 142,67	± 99 %	Techniques : 3	σ^2 (méthode par tronçon par technique)	-	-
			Tronçons par technique : 12	σ^2 (Tronçon par technique)	58 536	18
			Méthodes par tronçon et par technique : 40	σ^2 (technique)	-	-
			Mesures : 200	σ^2 (transp, prep, analyse**)	266 336	82
B	381	± 150 %	Tronçons : 2	σ^2 (méthode par tronçon)	-	-
			Méthodes par tronçon : 8	σ^2 (Tronçon par technique)	-	-
			Mesures : 80	σ^2 (transp, prep, analyse**)	81 507	100

« - » signifie qu'aucun effet n'est mis en évidence par le protocole (soit il n'existe pas soit il est masqué).

$$* \sigma_{\text{mesure}}^2 = \sigma_{\text{methode par tronçon par technique}}^2 + \sigma_{\text{Tronçon par technique}}^2 + \sigma_{\text{technique}}^2 +$$

$$\sigma_{\text{transp, prep, analyse}}^2$$

**Pour rappel : Incertitude analytique du laboratoire = 49 % selon les composés (C10-C40).

Tableau 13 : Répartition des variabilité par groupe - Hydrocarbures C₁₀-C₄₀ - Zones A et B.

Constats pour les hydrocarbures en C₁₀-C₄₀ en zone A :

- l'incertitude de mesure relative étendue est estimée à ± 99 % pour ces composés ;
- la technique de forage et la méthode d'échantillonnage n'ont pas d'effet en zone A ;
- le tronçon (emplacement de l'échantillon) représente 18 % de la variance totale ;
- le transport, la préparation et l'analyse représentent près de 80 % de la variance totale.

Constats pour les hydrocarbures en C₁₀-C₄₀ en zone B :

- l'incertitude de mesure relative étendue est estimée à ± 150 % pour ces composés ;
- la variance est liée uniquement au transport, à la préparation et à l'analyse.

À titre indicatif, si on compare l'incertitude analytique de 50 % avec l'incertitude étendue relative de la mesure de 125 % en moyenne sur les deux zones (100-150 %), on peut en déduire un biais lié à l'échantillonnage, au transport et à la préparation de l'échantillon au laboratoire de l'ordre de 75 %.

- **Synthèse sur l'analyse de la variance**

Lors de l'analyse de la variance, quatre groupes de paramètres ont été modélisés (variabilité liée à la « technique de forage », au « tronçon échantillonné sur la carotte de sol », à la « méthode d'échantillonnage » et au couple « transport, préparation et analyses »).

Les résultats apportent les informations suivantes :

- la répartition de la variance montre des effets qui sont variables selon la typologie des sols, les concentrations et le type de polluants ;
- en zone A (tous composés) : les variances sont liées principalement au choix de la partie échantillonnée sur la carotte (tronçon) et aux étapes de transport, préparation et analyse au laboratoire. Les variances liées aux techniques de forage et méthodes d'échantillonnage sont trop faibles par rapport aux autres sources de variation pour être estimées ;
- en zone B (PCE, TCE) : les variances sont liées à la méthode d'échantillonnage, au choix de la partie échantillonnée sur la carotte et aux étapes de transport, préparation et analyse au laboratoire ;
- en zone B (fractions d'hydrocarbures en C₅-C₁₀ et C₁₀-C₄₀) : les variances sont liées principalement aux étapes de transport, préparation et analyse au laboratoire.

En prenant en compte les incertitudes analytiques du laboratoire (de 25 à 55 % selon les composés), on peut en déduire un biais lié à l'échantillonnage, au transport et à la préparation de l'échantillon au laboratoire compris entre 75 et 155 %.

Précisons que l'analyse de la variance repose sur une théorie linéaire et n'est pas un procédé adapté aux données fortement hétérogènes (cela suppose des normales et invariance des concentrations, ce qui n'est pas le cas ici). Elle ne permet pas de classer les méthodes entre elles dans le cadre de cet essai.

Pour cela, il convient de privilégier une analyse de la variance par la théorie de l'échantillonnage. Ce développement, adapté de la théorie de P. Gy, est présenté dans le chapitre suivant.

6.9.9. Évaluation des pertes par évaporation

L'évaluation des pertes de composés a été réalisée selon la Théorie de l'échantillonnage de P. Gy [16].

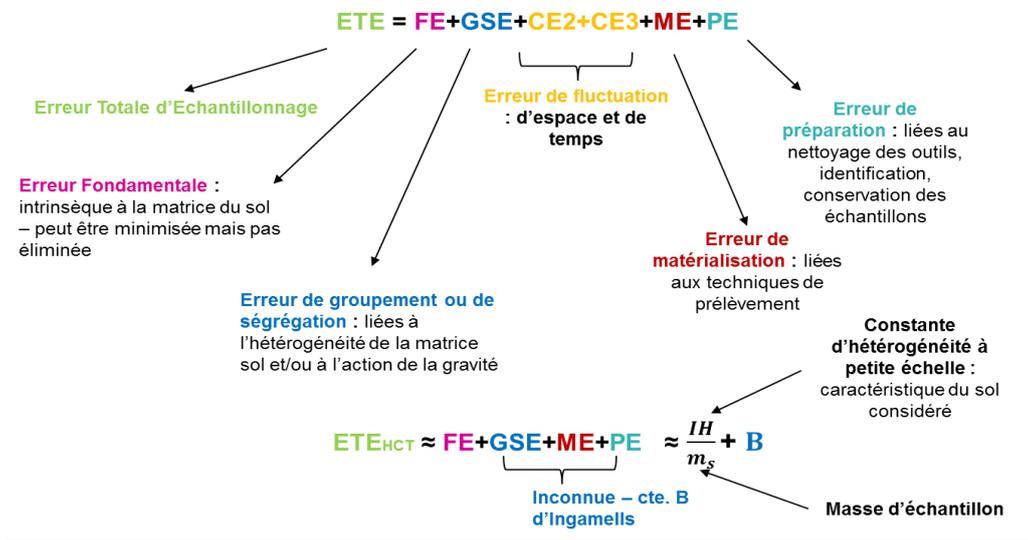


Figure 39 : Estimation des erreurs liées à l'échantillonnage.

L'erreur totale d'échantillonnage (ETE) pour les hydrocarbures peu ou pas volatils en C₁₀-C₄₀ est fonction de la constante d'hétérogénéité (IH) à petite échelle (caractéristique du couple polluant-sol considéré), de la masse de sol échantillonnée (m_s) et de pertes notées B. Pour les hydrocarbures qui ne sont pas volatils, B regroupe toutes les erreurs dites de ségrégation, matérialisation et préparation.

Pour un flacon de 375 mL et un grand cylindre de 100 mL, les variances relatives S²_{HCT} sont respectivement de 0,28 et 0,99 pour des masses de sol prélevées de 600 et 160 gr. On constate ainsi l'effet de la masse d'échantillon sur la variance relative.

En appliquant la théorie de l'échantillonnage de P. Gy sur les hydrocarbures, on obtient :

$$S_{HCT}^2 \cong \frac{IH}{m_s} + S_B^2$$

$$S_{HCT}^2 - S_B^2 \cong \frac{IH}{m_s}$$

$$IH \leq m_s S_{HCT}^2$$

La constante d'hétérogénéité a été calculée pour les hydrocarbures C₁₀-C₄₀ mesurés avec les flacons et les grands cylindres. Elle est de l'ordre de 160 g de sol prélevé.

La masse minimale d'échantillon pour une incertitude ETE maîtrisée à ± 32 % serait pour ce calcul voisine de 152 g.

Pour la recherche des hydrocarbures peu à pas volatils et conformément à la théorie de l'échantillonnage, **le flacon est plus adapté que le grand cylindre en raison de la masse critique estimée** par la théorie : 600 gr de sol prélevés avec le flacon pour une masse minimale d'environ 150 g.

Sur la base de ces résultats, applicable dans le cadre de cet essai et pour les sols prélevés, le petit cylindre (16 mL – 20-25 g de sol) ne peut convenir pour l'analyse des fractions d'hydrocarbures en C₁₀-C₄₀.

Les résultats de ces calculs sont présentés dans le tableau suivant :

	Abréviation	Flacon	Grand cylindre
Moyenne	C _{HCT} [mg/kg]	1 330	1 141
Nb. Échantillons	Nb _{HCT}	60	40
Variance		492 343	1 284 432
Variance relative	S ² _{HCT}	0,28	0,99
Écart type		701	1 133
Écart Type relatif	ET _{HCT}	0,53	0,99
Masse de l'échantillon	m _s [g]	600	160
Constante d'hétérogénéité Borne haute	IH [g]	168	158
Masse minimale d'échantillon pour un ETE ± 32 %	m _{min} [g]	152	153

$$S_{HCT}^2 - S_B^2 \cong \frac{IH}{m_s}$$

$$IH \leq m_s S_{HCT}^2$$

$$S_{HCT}^2 - (0.16)^2 \cong \frac{IH}{m_{min}}$$

Tableau 14 : Calcul de la constante d'hétérogénéité IH pour les hydrocarbures en C10-C40.

a) Adaptation de la théorie de l'échantillonnage de P. Gy sur les volatils

Pour les volatils, l'erreur de fluctuation (dans l'espace et le temps) ne peut être négligée (la variance relative devient fonction du temps). La constante d'hétérogénéité (IH) reste elle invariante et fonction du sol. La variance de pertes relatives B va dépendre elle de la concentration C et de la méthode utilisée (pertes par évaporation en particulier).

$$S_{PCE}^2 \cong \frac{IH}{m_s} + S_B^2(C)$$

Le calcul développé par le BRGM comprend deux étapes : en premier lieu la constante IH est déterminée en utilisant la mesure au kit méthanol prise comme méthode de référence (pour laquelle B est présumée négligeable) puis les différents points de la courbe S_B²(C) sont tracés. Le tableau suivant présente le calcul de la constante d'hétérogénéité des sols du site pour le PCE au moyen des données du kit méthanol (méthode de référence).

PCE	Abréviation	Kit Méthanol TR1-TR2	Kit Méthanol TR3-TR4
Moyenne (C)	C_{PCE} [mg/kg]	732	1644
Nb. Échantillons	Nb_{PCE}	20	20
Variance		191 508	1 149 691
Variance relative	S^2_{PCE}	0,36	0,43
Pertes relatives	S^2_B OU B (C)	0	0
Écart type		438	1 072
Écart Type relatif	ET_{PCE}	0.6	0.65
Masse de l'échantillon	m_s [g]	20	20
Constante d'hétérogénéité Borne haute	IH [g]	7	9
Masse minimale d'échantillon pour un ETE $\pm 32\%$	m_{min} [g]	22	21

$$S^2_{PCE \text{ Methanol}} \cong \frac{IH}{m_s}$$

Tableau 15 : Calcul de la constante d'hétérogénéité IH pour le PCE.

La constante d'hétérogénéité est ainsi calculée pour le PCE pour les sols du site étudié à partir des mesures obtenues avec le kit méthanol. Elle est de l'ordre de 8 g de sol prélevé.

b) Application de la théorie de l'échantillonnage sur les résultats de l'essai

Pour les autres méthodes, la **variance relative de perte** S^2_B va varier avec la concentration :

$$S^2_B(C) \cong S^2_{PCE} - \frac{IH}{m_s}$$

Pour un polluant donné et connaissant IH par calcul avec le kit méthanol, les différentes variances relatives de perte B peuvent être évaluées par méthode et permettre ainsi de les comparer entre elles de manière scientifique.

Cette étude comparative des méthodes d'échantillonnage selon la théorie de P. Gy a été réalisée pour les sols prélevés au carottier à gouges et au carottier sous gaine (la tarière a été écartée car seules deux méthodes d'échantillonnage ont été testées pour cette technique de forage) et pour chaque composé ou familles de composés retenus dans le cadre de l'étude statistique.

Les Figures 40 et 41 donnent une représentation graphique de la **variance relative de perte** notée indifféremment S^2_B ou $B(C)$. Toutes les concentrations reportées sur les graphes suivants ont été classées croissantes et ordonnées par tronçon.

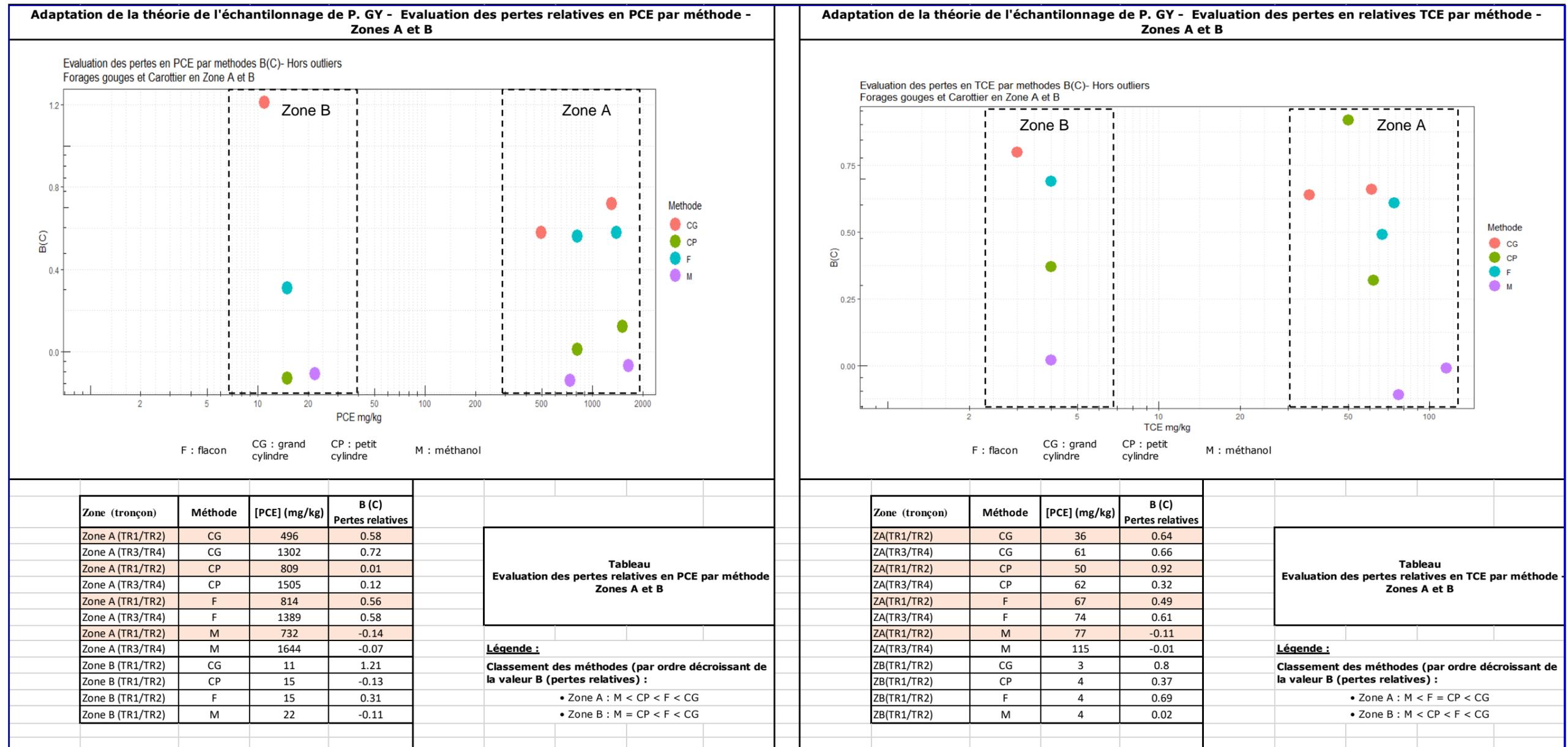


Figure 40 : Évaluation des pertes relatives par méthode pour le PCE et le TCE en zones A et B (adaptation de la Théorie de P. GY).

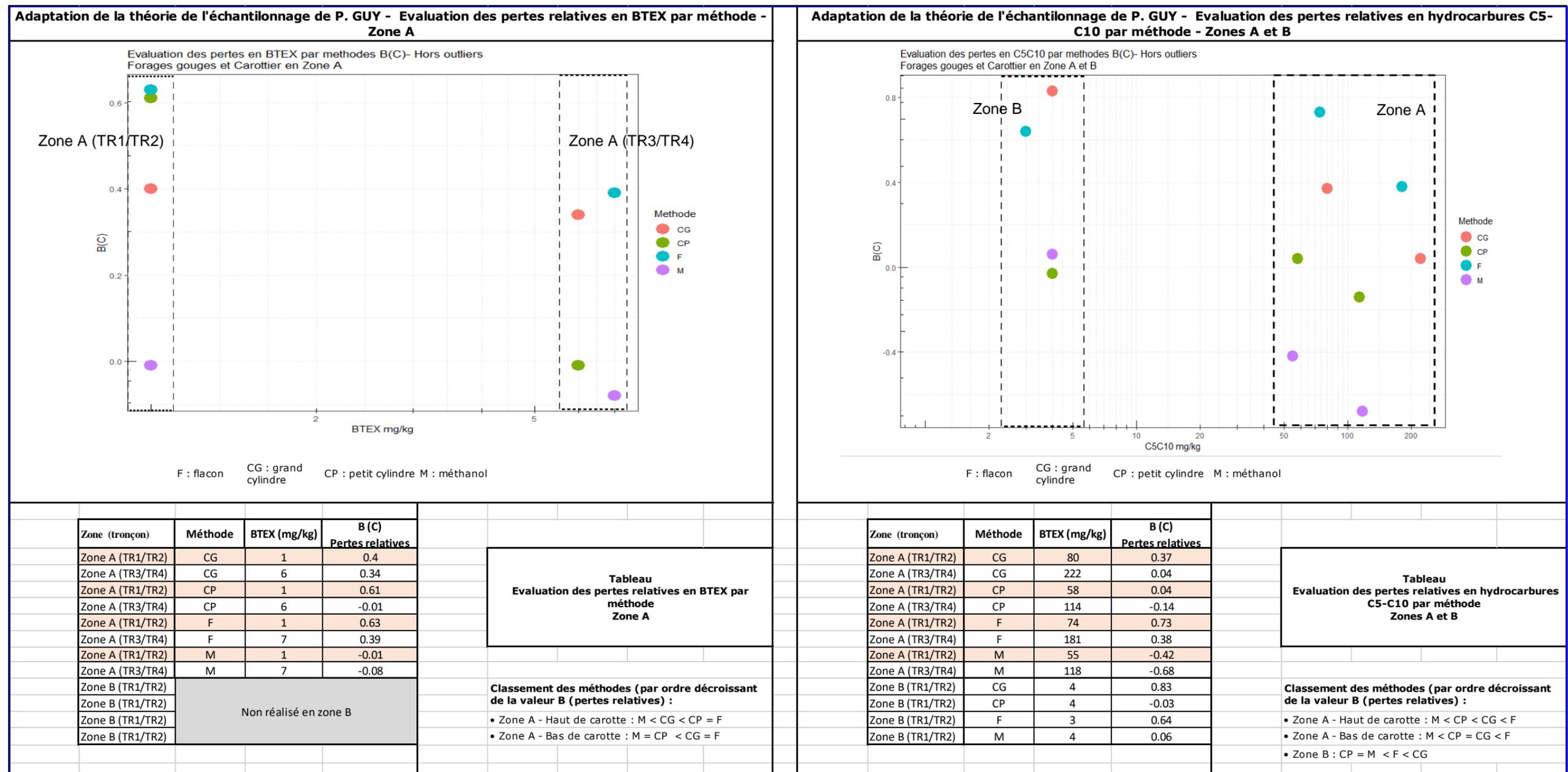


Figure 41 : Évaluation des pertes relatives par méthode pour les BTEX en zone A et hydrocarbures C₅-C₁₀ en zones A et B (adaptation de la Théorie de P. GY).

c) Synthèse sur l'évaluation des pertes relatives de composés volatils

Pour le PCE :

- les pertes relatives sont proches de 0 avec le kit méthanol et le petit cylindre, en zones A et B ;
- les pertes relatives liées au flacon sont de l'ordre de 0,57 dans les deux zones ;
- ces pertes augmentent avec le grand cylindre [0,58 en zone A à 1,21 en zone B].

Pour le TCE :

- les pertes relatives sont proches de 0 pour le kit méthanol ;
- les pertes liées au petit cylindre sont comprises entre 0,92 (zone A) et 0,32 (zone B) ;
- les pertes liées au flacon varient de 0,49 (zone A) à 0,69 (zone B) ;
- ces pertes augmentent encore avec le grand cylindre [0,64 en zone A à 0,8 en zone B].

Pour les BTEX :

- les pertes relatives sont proches de 0 pour le kit méthanol ;
- les pertes liées au petit cylindre sont variables. Elles sont proches de 0 sur la partie basse de la carotte de sol (tronçons 3 et 4) et augmentent jusqu'à 0,61 sur la partie haute de la carotte de sol (tronçons 1 et 2) ;
- les pertes liées au flacon varient de 0,39 à 0,63 entre la partie basse (plus concentrée) et la partie haute de la carotte de sol (moins concentrée) ;
- ces pertes sont constantes sur la carotte de sol avec le grand cylindre [0,4 à 0,34].

Pour les hydrocarbures C₅-C₁₀ :

Avec les limites de cette interprétation en zone A (impact du PCE sur ces composés lors de l'analyse).

- les pertes relatives sont proches de 0 pour le kit méthanol et le petit cylindre dans les deux zones ;
- ces pertes sont également proches de 0 pour le grand cylindre en zone A, sur la partie basse de la carotte de sol (tronçons 3 et 4 les plus concentrés en polluants). Elles augmentent (0,37) sur la partie haute de la carotte en zone A et en particulier en zone B (0,83) ;
- les pertes liées au flacon varient de 0,38 (zone A) à 0,73 (zone B).

d) Conclusion sur cette étude

Globalement, cette analyse confirme les résultats des autres tests statistiques de cette étude et montrent des pertes moins importantes de composés volatils avec le kit méthanol dans les deux zones, et pour l'ensemble des composés. Les pertes liées au petit cylindre sont également similaires à celles du kit méthanol, à l'exception du TCE en zone A.

Les pertes de composés volatils liées au flacon varient peu d'une zone à l'autre pour l'ensemble des composés volatils. Elles sont plus élevées en zone B pour certains composés.

Le grand cylindre conduit à des pertes importantes de composés volatils dans les deux zones, pour l'ensemble des composés, excepté les hydrocarbures C₅-C₁₀ en zone A.

6.10. SYNTHÈSE ET DISCUSSION DES RÉSULTATS

L'essai réalisé a permis de dégager des tendances et d'apporter des éléments de comparaison des techniques de forage et méthodes d'échantillonnage.

6.10.1. Synthèse de la comparaison des techniques de forage

Sur la base des données issues de tous les tronçons et des 2 méthodes d'échantillonnage (flacon et kit méthanol) communes aux 3 techniques de forage :

Dans le cadre de cet essai, dans une zone constituée de sol marneux présentant de fortes concentrations en composés organiques, la comparaison des trois techniques de forage montre que, d'un point de vue statistique, les résultats sont du même ordre de grandeur.

Pour les volatils, les écarts de concentration sur les médianes sont compris entre 1,3 et 1,5 avec le carottier à gouges et entre 1,4 et 2,2 avec la tarière (comparé au carottier sous gaine qui donne les concentrations les plus élevées). Pour les non volatils, les écarts de concentration sur les médianes entre les trois techniques de forage sont au maximum de 1,1 sur les médianes (comparé à la tarière qui donne les concentrations les plus élevées).

Par contre, le carottier sous gaine permet d'observer la distribution des polluants volatils et non volatils en mettant en évidence un profil de concentrations (zones plus ou moins polluées) sur l'horizon échantillonné.

Le carottier à gouges présente des résultats intermédiaires (avec des concentrations comprises entre le carottier sous gaine et la tarière) et peut donner accès à la variabilité des données sur l'horizon de sol échantillonné.

La tarière montre clairement un effet d'homogénéisation des sols qui conduit ici à moyenniser les concentrations sur la totalité du profil et à sous-estimer les résultats pour les volatils. Par contre, cette technique permet de bien caractériser une source de pollution en hydrocarbures C₁₀-C₄₀ (composés peu ou pas volatils).

6.10.2. Synthèse de la comparaison des méthodes d'échantillonnage

Sur la base des données issues des deux techniques de forage (carottier sous gaine et carottier à gouges) communes aux quatre méthodes d'échantillonnage

En zones A et B, pour les COHV et les BTEX, les méthodes d'échantillonnage (kit méthanol, petit cylindre et flacon) donnent des résultats du même ordre de grandeur (écart d'un facteur 1,1 à 1,4 sur les médianes entre les trois méthodes). Pour l'ensemble de ces composés, on note une sous-estimation des concentrations avec le grand cylindre (écart d'un facteur 2,1 à 3 sur les médianes). Les concentrations moyennes en PCE sont plus élevées avec le flacon du fait des fortes valeurs détectées, résultant d'effets pépites de la pollution. Pour le TCE, les concentrations sont significativement plus élevées avec le kit méthanol.

En zone A, pour les hydrocarbures C₅-C₁₀, les concentrations médianes sont plus élevées avec le grand cylindre. Le flacon donne des résultats du même ordre de grandeur (écart d'un facteur 1,4 sur les médianes). Les deux autres méthodes (petit cylindre et kit méthanol) présentent des écarts plus importants, d'un facteur 1,9 et 2,6, comparé au grand cylindre. En zone B, les résultats sont différents : les concentrations médianes sont plus élevées avec le petit cylindre et le kit méthanol et on note des écarts d'un facteur 2 avec les deux autres méthodes (flacon et grand cylindre).

En zones A et B, pour les hydrocarbures C₁₀-C₄₀, le grand cylindre et le flacon donnent des résultats du même ordre de grandeur (écart d'un facteur 1,2 à 1,3 sur les médianes), avec une légère sous-estimation des concentrations avec le grand cylindre.

Comparaison des données de méthode à méthode au sein de chaque tronçon et pour chaque technique de forage

Cette étude permet de constater que les écarts entre les méthodes sont variables selon les zones échantillonnées, les composés recherchés et les concentrations en jeu. Il apparaît donc difficile de conclure de manière tranchée sur un ratio par méthode et une sous-estimation systématique d'une méthode par rapport au kit méthanol.

Néanmoins, quand on étudie les ratios médians entre une méthode et le kit méthanol, on peut dégager quelques tendances et avoir des ordres de grandeur sur les écarts entre les méthodes.

Le kit méthanol permet globalement une caractérisation plus fine des composés volatils (concentrations majoritairement plus élevées avec cette méthode), notamment pour les COHV et les BTEX dans les deux zones et les hydrocarbures C₅-C₁₀ en zone B.

Le petit cylindre donne des résultats proches du kit méthanol en zone B avec une sous-estimation maximale de 20 % pour l'ensemble des composés volatils. Les résultats en zone A sont plus variables, notamment pour le TCE et les BTEX, avec une sous-estimation comprise entre 10 et 70 %.

Le flacon donne des résultats proches du kit méthanol en zone A avec une sous-estimation maximale de 20 % pour tous les composés volatils, excepté le TCE pour lequel on observe une sous-estimation de 10 à 40 %. En zone B, cette sous-estimation est de 30 % pour tous les volatils.

Le grand cylindre surestime de 40 à 100 % les valeurs obtenues au kit méthanol en zone A pour les hydrocarbures C₅-C₁₀. Cependant il faut relativiser les résultats pour les hydrocarbures C₅-C₁₀ qui ont été surestimés par le laboratoire du fait des fortes concentrations en PCE (supérieures à 400 mg/kg-MS). Ces valeurs sont donc à considérer avec prudence. Par contre, le grand cylindre sous-estime les concentrations en PCE, TCE et BTEX de 20 à 70 % en zones A et B.

Pour les hydrocarbures C₁₀-C₄₀ (non volatils), le flacon et le grand cylindre conviennent bien. On note néanmoins une sous-estimation de 24 % des concentrations avec le grand cylindre.

6.10.3. Discussion des résultats

Les constats suivants ont été établis sur la base de données factuelles spécifiques à l'essai. Ils permettent d'éclairer et de mettre en perspective les résultats d'inter-comparaison par rapport à l'état de l'art (normes en vigueur).

a) Concernant les techniques de forage

Globalement, l'essai montre que les trois techniques de forage (tarière pleine, carottier sous gaine, carottier à gouges) permettent d'obtenir des informations qui peuvent s'avérer suffisantes dans certains contextes (approche exploratoire : présence de polluants en zone non saturée). Pour des besoins spécifiques et en fonction de l'objectif de l'étude, certaines techniques de forage permettront une caractérisation plus fine de la pollution.

=> Le carottier sous gaine permet de caractériser et délimiter une pollution en composés organiques (volatils et non volatils), mais également de déterminer un profil vertical de concentrations sur la zone investiguée. Cette technique est recommandée dans la norme ISO 18400-102 [3] car elle limite l'homogénéisation des différents horizons du sol, la déstructuration et l'exposition des sols à l'air.

=> Le carottier à gouges permet également de préserver la structure du sol mais avec un risque de perte des composés volatils lors de l'exposition des sols à l'air. Cette technique peut donner accès à la variabilité des données sur l'horizon de sol échantillonné.

=> La tarière peut conduire à une incertitude importante sur la profondeur d'échantillonnage du fait des retombées de terres et du mélange possible des différents faciès traversés, avec un risque de perte des composés volatils lors du remaniement des sols et de l'exposition des sols. Elle permet de bien caractériser une source de pollution en hydrocarbures C₁₀-C₄₀ (composés non volatils). Elle peut être utilisée pour une pré-caractérisation (présence de pollution), mais devrait être évitée pour une caractérisation fine (délimitation des sources, estimation de volume à traiter, bilan massique).

b) Concernant les méthodes d'échantillonnage - Recherche des composés volatils

Globalement l'essai montre que trois méthodes (kit méthanol, flacon et petit cylindre) permettent de quantifier une pollution en composés volatils.

=> Le kit méthanol permet une caractérisation fine de la pollution en composés volatils dans les deux zones. Cette méthode est l'une des 2 méthodes recommandée par la norme ISO 22155 pour l'analyse des composés volatils. L'immersion du sol dans le méthanol sur le terrain a pour but de limiter les pertes de volatils tout au long de la chaîne allant du prélèvement à l'analyse en laboratoire et sans manipulation supplémentaires de préparation au laboratoire.

=> Dans le cadre de l'essai, le petit cylindre permet de bien caractériser les composés volatils sur une zone caractérisée par des limons sableux et des concentrations relativement faibles. Dans un autre contexte de terrain (sol marneux et concentrations plus élevées), les écarts avec le kit méthanol sont plus variables, mettant en évidence une sous-estimation des concentrations pour certains composés. Le petit cylindre est la version faible volume des méthodes recommandées dans la norme ISO 22155 pour l'analyse des composés volatils. Cette méthode permet de préserver la composition de l'échantillon de sol dès la phase d'échantillonnage, avec la prise d'un échantillon unitaire intact conservé dans un cylindre en inox bouché aux extrémités (bouchons hermétiques).

=> Le flacon présente *in fine* des écarts assez constants et compris entre 10 et 40 % selon les composés. Cette méthode peut donc être utilisée pour la recherche de composés volatils mais avec un risque de perte et de sous-estimation sur les résultats, selon les polluants, la nature des sols et les concentrations en jeu. Cette méthode n'est pas recommandée dans les normes pour la recherche de composés volatils (échantillon remanié pouvant conduire à la perte de volatils). Néanmoins, elle peut donner des résultats intéressants dans certains contextes (selon les objectifs visés) en prenant certaines précautions techniques sur le terrain pour limiter les pertes de composés (déstructuration du sol et exposition à l'air).

=> Le grand cylindre conduit à des résultats variables d'une zone à l'autre et peu cohérents pour les hydrocarbures C₅-C₁₀. Cette méthode sous-estime les concentrations en COHV et BTEX dans les deux zones. Le cylindre utilisé pour cet essai n'est pas suffisamment étanche et conduit à la perte de composés volatils. Du fait de cette variabilité sur les résultats, ce grand cylindre n'est pas recommandé pour l'échantillonnage des composés volatils.

c) Concernant les méthodes d'échantillonnage et la recherche de composés non volatils

Le flacon et le grand cylindre conviennent bien pour la recherche des hydrocarbures en C₁₀-C₄₀. En routine, le flacon sera plus adapté car il présente moins de contraintes (facile d'utilisation, adapté aux sols plus grossiers, moins coûteux).

d) Concernant la variabilité inter-tronçons

L'analyse des concentrations par tronçon a mis en évidence une hétérogénéité de la pollution et une variabilité des concentrations sur une carotte supposée homogène. Lors de l'essai, on a relevé en particulier des concentrations plus élevées dans la partie basse de la carotte de sol pour les composés volatils alors que pour les fractions d'hydrocarbures en C₁₀-C₄₀ c'est l'inverse (concentrations plus importantes en haut de carotte).

Ces résultats confirment que la position du prélèvement sur la carotte est primordiale et nécessite une bonne expérience du préleveur, avec un relevé précis des observations et la confection de plusieurs échantillons pour mieux déterminer un profil de concentrations. Cette prise d'échantillons doit également être adaptée à l'objectif recherché.

6.11. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA DURÉE DE STOCKAGE SUR LES RÉSULTATS

6.11.1. Présentation du test

Certains échantillons de sol ont été triplés et conservés différemment pour tester l'influence de la température et la durée de stockage sur les résultats d'analyses.

Ce test a été effectué en zone A, avec la technique de forage à la gouge et le prélèvement en flacon de 375 mL. La gouge a été retenue car elle permet de récupérer un échantillon peu remanié et d'avoir une quantité de sol suffisante pour tripler les échantillons sur chaque tronçon (trois échantillons stockés différemment).

Au total, 60 échantillons (20 par test) ont été prélevés et expédiés vers le laboratoire EUROFINs le jour du prélèvement. Le programme analytique réalisé sur l'ensemble des échantillons a porté sur les mêmes composés que pour l'essai (cf. § 5).

Les échantillons « classiques » (ou conformes) ont été placés dans une glacière réfrigérée (avec pains de glace) et envoyés dans les 24h au laboratoire pour analyse immédiate. Les échantillons prélevés pour le test « température non conforme » ou « TNC », les échantillons ont été placés dans une glacière non réfrigérée (sans pain de glace, à température ambiante) et envoyés dans les 24h au laboratoire pour analyse immédiate. Enfin, pour le test « durée non conforme » ou « DNC », les échantillons ont été placés dans une glacière réfrigérée (avec pains de glace), envoyés dans les 24h au laboratoire et stockés en chambre froide pendant une durée de 20 jours avant analyses.

La photographie ci-dessous montre la réalisation de deux flacons « non conformes (prélèvement effectué systématiquement en dernier, après l'utilisation des méthodes classiques).



Figure 42 : Illustration de la phase d'échantillonnage des flacons « non conformes » pour le test sur l'influence de la température et la durée de stockage.

6.11.2. Suivi de la température dans les glacières

a) Suivi de la température par les trackers fournis par le laboratoire

Les trackers sont des piles thermoboutons installées dans les glacières pour enregistrer la température dans l'enceinte de la glacière pendant le stockage et le transport des échantillons.

Les piles sont réglées pour enregistrer la température à une fréquence définie par le service logistique (normalement toutes les 12 min).

Un tracker a été placé dans l'enceinte d'une des glacières expédiées à la fin de chaque journée de prélèvements.

Un contrôle de la température à réception a été également réalisé par le laboratoire à l'ouverture des glacières, avec un thermomètre IR laser positionné à une distance prédéfinie des flacons.

Note : les études de stabilité effectuées par le laboratoire indiquent que les échantillons peuvent être conservés entre 4 et 8 jours à 8 °C max, avant analyses.

b) Période d'échantillonnage, de stockage et de transport

Le jour du test, mardi 16 octobre 2018, les températures relevées par le tracker dans les glacières étaient les suivantes :

- T° moyenne de 23,2 °C le 16/10 (journée de prélèvements : 9-18h) ;
- T° moyenne de 15,9 °C le 16/10 (période de stockage : 18-23h) ;
- T° moyenne 11,8 °C le 17/10 (période de transport : 0-7h).

Ces fortes températures s'expliquent par les fortes chaleurs et l'absence de vent relevées le jour du test.

c) Transport des échantillons

Depuis le site d'essai localisé dans le département de Seine-Saint-Denis (93), le transport des échantillons s'est fait par la route, avec une réception au laboratoire d'analyse EUROFINs à Savernes (67) à 7 h du matin, le lendemain de l'expédition. Pour information, la distance parcourue entre le site et le laboratoire est de 460 km.

d) Résultats du suivi de la température dans les glacières

Caractéristiques des échantillons réceptionnés et contrôlés	Date de réception au laboratoire	T° du labo à réception à 7h (dans l'enceinte)	T° du tracker à 7h (dans l'enceinte)
ZA - Liner (J1) - Flacons	16/10/2018	11,5	6,8
ZA - Gouge (J2) Flacons conformes	17/10/2018	14,5	7,7
ZA - Tarière (J3) – kit Méthanol	18/10/2018	5	6
ZB - Liner (J4) – kit Méthanol	19/10/2018	6	6,8

Tableau 16 : Synthèse des relevés de température à réception des échantillons de sols.

Les températures contrôlées par le laboratoire à réception des glacières (17/10 à 7h) sont les suivantes :

- flacons stockés à température et durée conformes TDC (14,5 °C) ;
- flacons stockés à température non conforme TNC (19,5 °C) ;
- flacons stockés sur une durée non conforme DNC (19,5 °C).

Le tracker de température placé uniquement dans la glacière contenant les échantillons conformes indique une température de 7,7 °C le 17/10 à 7 h.

On note des écarts de température entre le contrôle manuel effectué par le laboratoire et l'enregistrement du tracker. Il subsiste également un doute sur la valeur de la T° à réception du laboratoire et donc sur l'écart de température entre les échantillons conformes et non conformes. Le laboratoire n'exclut pas une erreur humaine lors de la mesure.

6.11.3. Exploitation des résultats

Dans cette étude, des boîtes à moustache (avec indicateurs statistiques) et des dispersogrammes ont été réalisés par le BRGM pour observer la dispersion des données entre les sondages puis par tronçon, et comparer les concentrations obtenues avec les différentes méthodes de conservation.

Les résultats ont été exploités uniquement pour le tétrachloroéthylène et les hydrocarbures en C₅-C₁₀ et C₁₀-C₄₀ et sont présentés sur les figures suivantes.

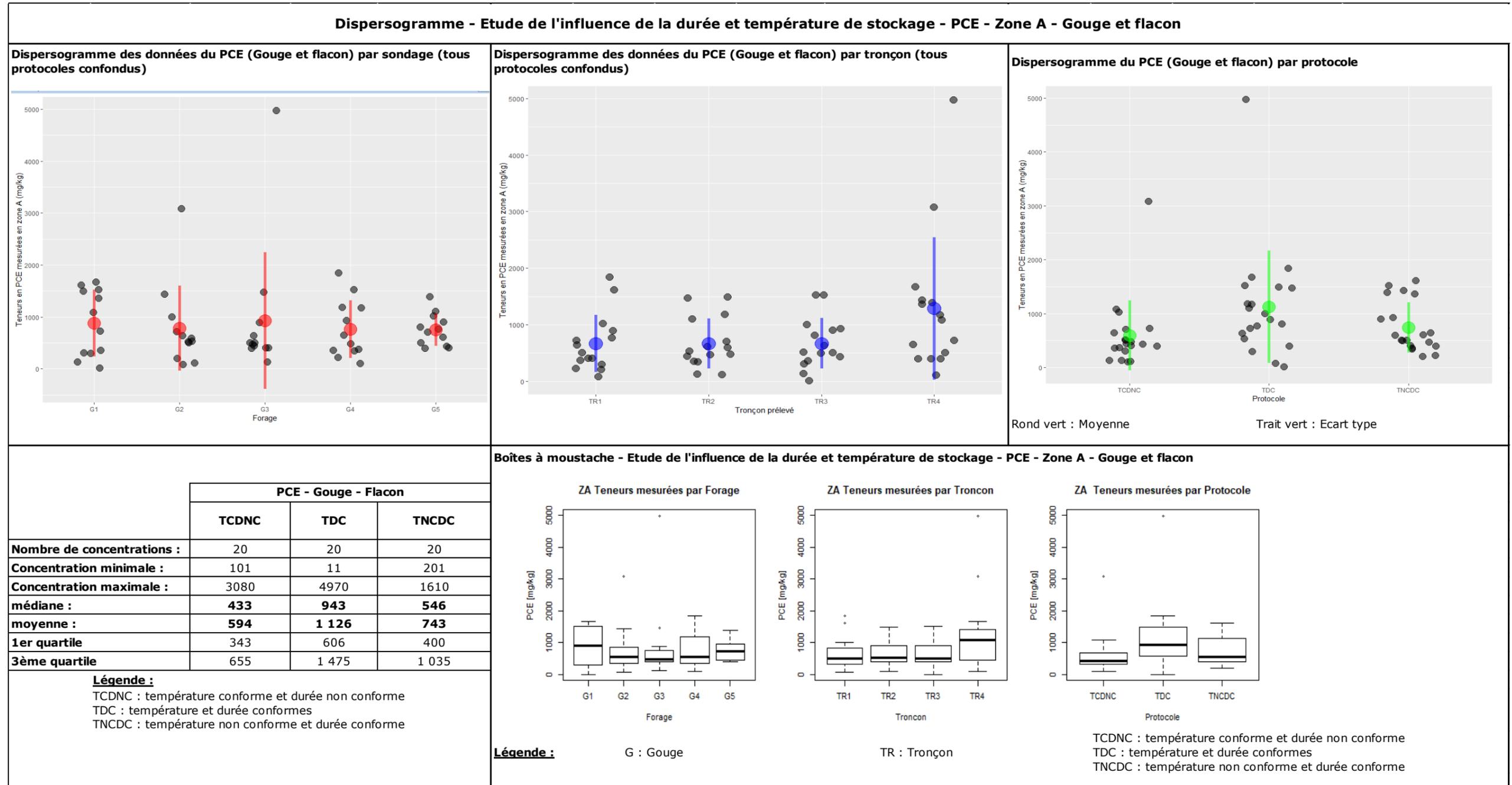


Figure 43 : Résultats du PCE - Comparaison des résultats obtenus avec les différentes méthodes de conservation - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.

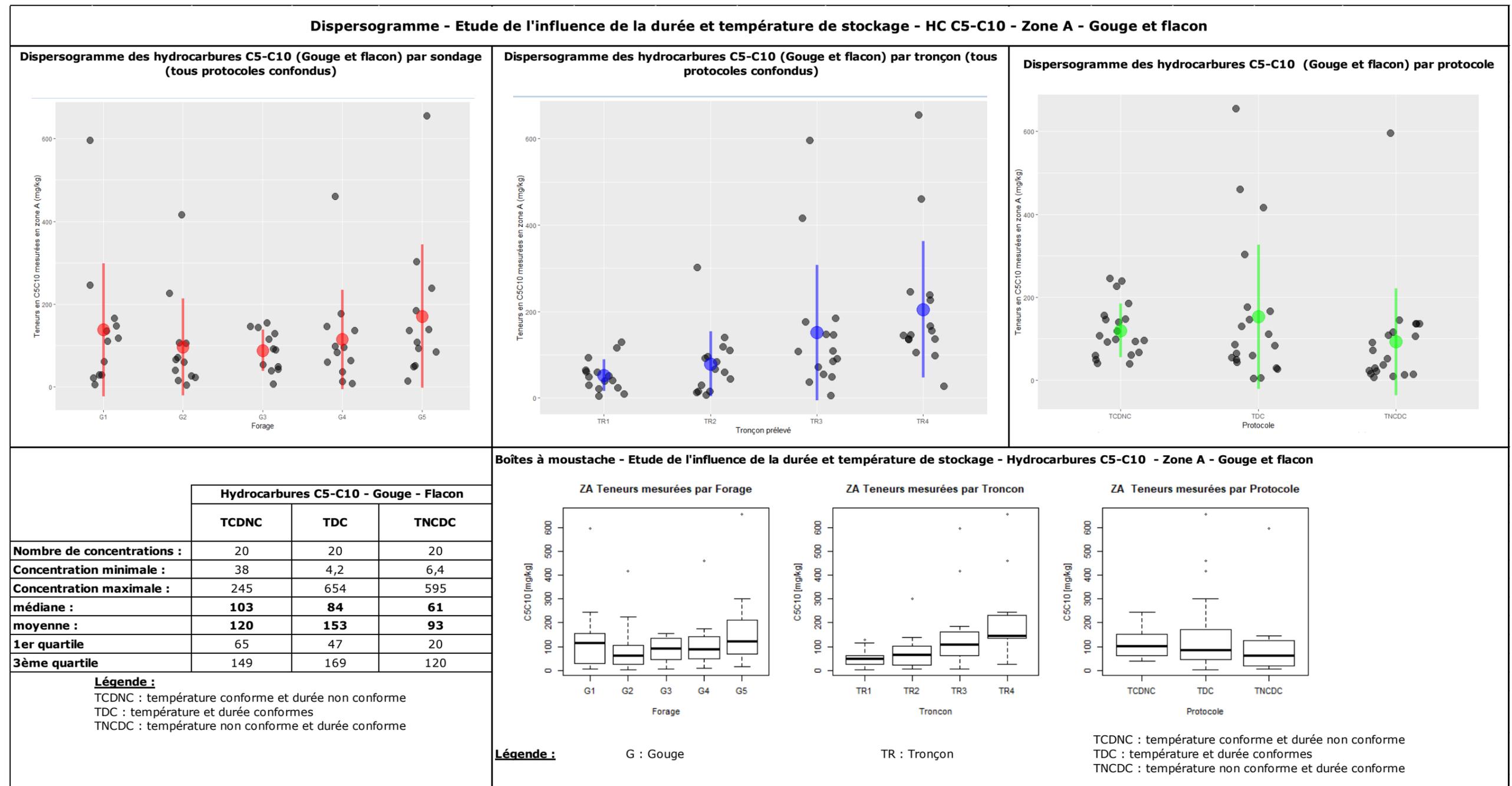


Figure 44 : Résultats des hydrocarbures C₅-C₁₀ - Comparaison des résultats obtenus avec les différentes méthodes de conservation - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.

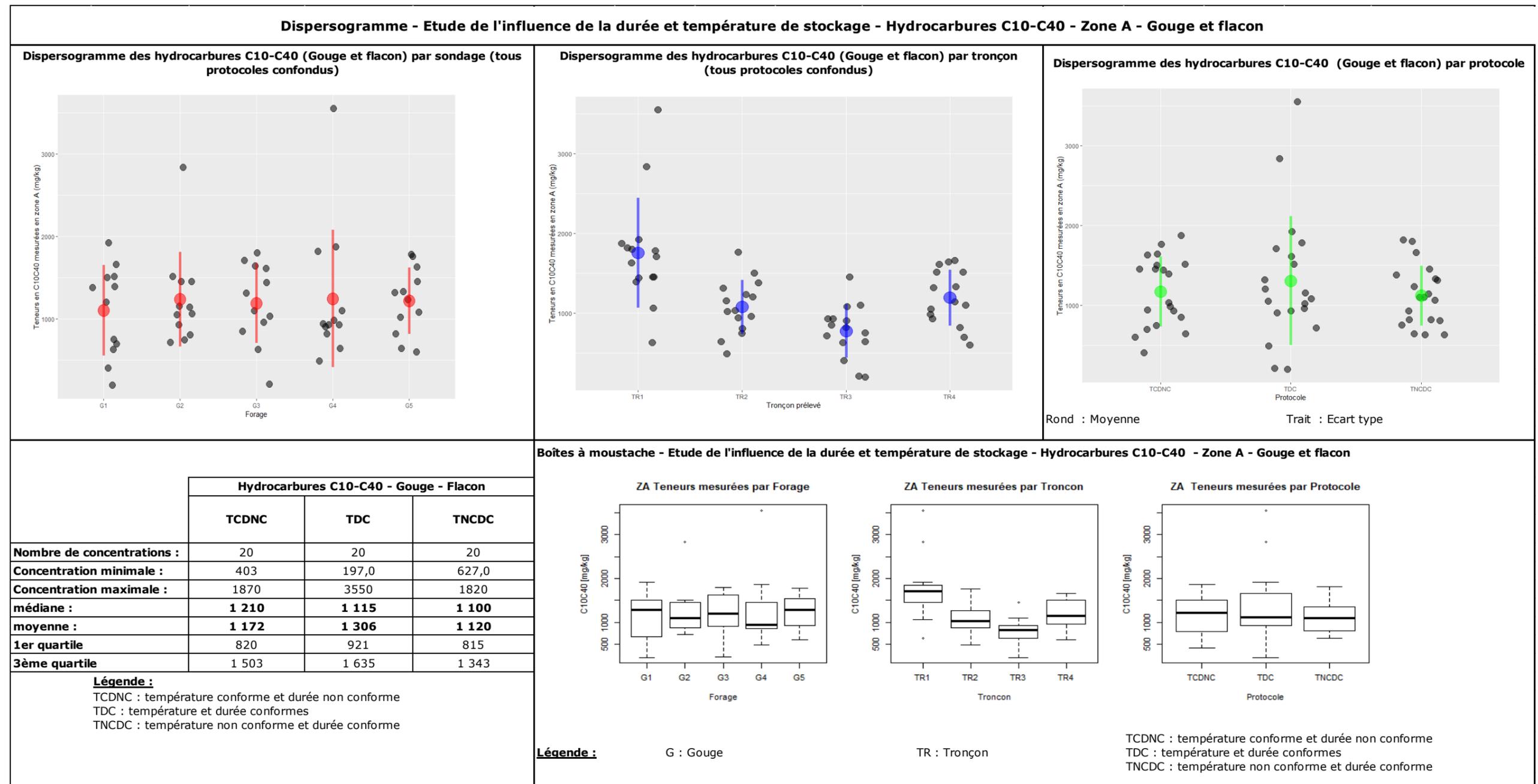


Figure 45 : Résultats des hydrocarbures C₁₀-C₄₀ - Comparaison des résultats obtenus avec les différentes méthodes de conservation - Dispersogrammes et boîtes de Tuckey.

e) Résultats de l'influence de la température et de la durée de stockage

Étude du tétrachloroéthylène (PCE) :

- on constate un effet lié au tronçon (hétérogénéité de distribution du PCE sur la zone A) ;
- on note des pertes significatives en cas de non-respect de la durée et la température ;
- le facteur prédominant semble être la durée plus que la température.

Pour le tétrachloroéthylène, une analyse réalisée 20 jours après l'échantillonnage conduit à une baisse des concentrations d'environ 45 %, mais montre des concentrations encore significatives :

- résultat (concentration moyenne) avec une analyse à + 48 h : 1 100 mg/kg-MS ;
- résultat (concentration moyenne) avec une analyse à + 20 j : 600 mg/kg-MS.

Étude des fractions d'hydrocarbures en C₅-C₁₀ :

- on constate comme pour le PCE une variabilité importante liée choix du prélèvement sur la zone ou sur le tronçon ;
- les résultats montrent des pertes sur les concentrations de l'ordre de 30 à 40 % en cas de non-respect de la durée et la température ;
- le facteur prédominant semble être la température plus que la durée.

Étude des fractions d'hydrocarbures en C₁₀-C₄₀ :

- hormis l'effet « tronçon », les protocoles mis en œuvre (différentes conditions de stockage) ont peu d'effet, ce qui peut s'expliquer par le caractère peu à pas volatils des hydrocarbures en C₁₀-C₄₀.

f) Conclusion sur cette étude

L'étude met en évidence des pertes significatives en cas de non-respect de la température et de la durée de stockage pour les volatils.

Pour le tétrachloroéthylène, les pertes sont significatives en cas de non-respect de la température et de la durée de stockage. Le facteur prédominant semble être la durée.

Pour les hydrocarbures C₅-C₁₀, les pertes semblent être plus importantes en cas de non-respect de la température.

Pour les hydrocarbures C₁₀-C₄₀, les résultats ne montrent pas de variation significative des concentrations.

Il est donc recommandé de respecter les délais et la température de stockage pour minimiser les pertes par volatilisation, ou dégradation des composés recherchés.

Il convient également d'expédier les échantillons le plus rapidement possible en prenant le maximum de précautions pour assurer la conservation des échantillons au frais.

7. Conclusions, recommandations et perspectives

7.1. CONCLUSIONS SUR LES RÉSULTATS DE L'ESSAI

Dans le cadre d'un projet d'appui à la politique publique du Ministère de la Transition Écologique et Solidaire (MTES), le BRGM a proposé au « GT Échantillonnage - Amélioration des conditions d'échantillonnage en sites et sols pollués », un essai d'inter-comparaison des méthodes d'échantillonnage.

Cet essai a été réalisé sur un ancien site industriel au droit de deux zones à faible et fort niveaux de concentrations en polluants (pollution mixte en solvants chlorés et hydrocarbures) et dans deux lithologies différentes (limons sableux et marnes). Les deux zones d'impact sont localisées dans la zone non saturée (ZNS).

Les opérations ont consisté à déployer sur le terrain, dans différents contextes de sol, des techniques de forage (tarière pleine, carottier sous gaine, carottier à gouges) couplées à plusieurs méthodes d'échantillonnages (flacons, cylindres d'échantillonnage et kit méthanol).

Cet essai a été réalisé dans le but d'évaluer l'impact de ces opérations d'échantillonnage sur les résultats d'analyses en composés organiques, y compris les volatils.

7.1.1. Comparaison des techniques de forage

Globalement, **l'essai réalisé montre que les trois techniques de forage (tarière pleine, carottier sous gaine, carottier à gouges) permettent d'obtenir des informations qui peuvent s'avérer suffisantes dans certains contextes** (approche exploratoire pour identifier la présence de polluants en zone non saturée). **Pour des besoins spécifiques et en fonction de l'objectif de l'étude, certaines techniques de forage permettront une caractérisation plus fine de la pollution** (pour délimiter les sources de pollutions et les pollutions concentrées).

Le carottier sous gaine permet de caractériser et délimiter une pollution en composés organiques (volatils et non volatils), mais également de déterminer un profil vertical de concentrations sur la zone investiguée. Cette technique est recommandée dans la norme ISO 18400-102 car elle limite l'homogénéisation des différents horizons du sol, la déstructuration et l'exposition des sols à l'air.

Le carottier à gouges permet également de préserver la structure du sol mais avec un risque de perte des composés volatils lors de l'exposition des sols à l'air. Cette technique de forage présente des résultats intermédiaires (avec des concentrations comprises entre le carottier sous gaine et la tarière) et **peut donner accès à la variabilité des données sur l'horizon de sol échantillonné.**

La tarière, montre clairement un effet d'homogénéisation des sols qui conduit ici à moyenniser les concentrations sur la totalité du profil et à sous-estimer les résultats pour les composés volatils. Elle permet de bien caractériser une source de pollution en hydrocarbures C₁₀-C₄₀ (composés peu à pas volatils). Par contre, cette technique de forage peut conduire à une incertitude plus importante sur la profondeur d'échantillonnage du fait des retombées de terres et du mélange possible des différents faciès traversés. Elle peut être utilisée pour une pré-caractérisation (présence de pollution), mais pas pour une caractérisation fine (délimitation des sources, estimation d'un volume à traiter, bilan massique).

7.1.2. Comparaison des méthodes d'échantillonnage

a) Pour la recherche de composés volatils

Globalement l'essai montre que trois méthodes (kit méthanol, flacon et petit cylindre) permettent de quantifier une pollution en composés volatils.

=> Dans le cadre de l'essai, le kit méthanol permet une caractérisation plus fine de la pollution en composés volatils dans les deux zones. Cette méthode est l'une des deux méthodes recommandée par la norme ISO 22155 pour l'analyse des volatils. L'immersion du sol dans le méthanol sur le terrain a pour but de limiter les pertes de volatils tout au long de la chaîne allant du prélèvement à l'analyse en laboratoire et sans manipulation supplémentaires de préparation au laboratoire.

=> Le petit cylindre (16 mL) correspond à la version « faible volume » des méthodes recommandées dans la norme ISO 22155 pour l'analyse des composés volatils. Cette méthode **permet de préserver la composition de l'échantillon de sol dès la phase d'échantillonnage**, avec la prise d'un échantillon unitaire intact conservé dans un cylindre en inox bouché aux extrémités (bouchons hermétiques). **Dans le cadre de l'essai, le petit cylindre permet de bien caractériser les composés volatils sur une zone constituée de limons sableux avec des concentrations faibles en composés organiques.** Dans des sols marneux avec des concentrations plus élevées, les écarts avec le kit méthanol sont plus variables, mettant en évidence une sous-estimation des concentrations pour certains composés.

=> Le flacon présente in fine des écarts assez constants avec le kit méthanol, conduisant à une sous-estimation des résultats pour certains composés et selon les zones. **Cette méthode peut être utilisée pour la recherche de composés volatils mais avec un risque de perte et de sous-estimation sur les résultats, selon les polluants, la nature des sols et les concentrations en jeu. Cette méthode n'est pas recommandée dans les normes pour la recherche de volatils (échantillon remanié pouvant conduire à la perte de volatils).** Néanmoins, elle **peut donner des résultats intéressants dans certains contextes et selon les objectifs visés en prenant certaines précautions techniques sur le terrain pour limiter les pertes de composés** (déstructuration du sol et exposition à l'air).

La 4^e méthode testée, **le grand cylindre (100 mL), conduit à des résultats variables** d'une zone à l'autre et peu cohérents pour les hydrocarbures C₅-C₁₀. **Cette méthode sous-estime les concentrations en COHV et BTEX dans les deux zones.** Le cylindre utilisé pour cet essai n'est pas suffisamment étanche et conduit à la perte de composés volatils. Du fait de cette variabilité sur les résultats, ce grand cylindre n'est pas recommandé pour l'échantillonnage des composés volatils.

b) Pour la recherche de composés non volatils

Le flacon et le grand cylindre conviennent bien pour la recherche des hydrocarbures en C₁₀-C₄₀. En routine, le flacon sera plus adapté car il présente moins de contraintes (facilité d'utilisation, adapté aux sols plus grossiers, moins coûteux).

7.2. RECOMMANDATIONS GÉNÉRALES

À l'issue de cet essai, il n'est pas proposé de méthode d'échantillonnage standard, applicable dans tous les contextes et pour tout type de diagnostic, mais quelques recommandations générales peuvent toutefois être formulées.

La méthode d'échantillonnage retenue doit être adaptée à chaque situation et être associée au contexte étudié. Dans la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués d'avril 2017, les programmes d'investigations distinguent les diagnostics destinés à :

- identifier la présence de polluants ;
- délimiter les sources de pollutions et les pollutions concentrées ;
- quantifier les pollutions et caractériser leur mobilité ;
- réaliser des évaluations quantitatives des risques sanitaires ;
- déterminer la faisabilité des scénarios de réhabilitation envisagés ;
- dimensionner les installations de traitement ;
- gérer les terres excavées ;
- contrôler durant les travaux et vérifier l'atteinte des objectifs de réhabilitation ;
- assurer le suivi d'un site avant et après la mise en place de mesures de gestion.

Lors de l'élaboration de la stratégie d'échantillonnage, la représentativité des échantillons de sols doit être optimisée par rapport à une situation étudiée, afin d'acquérir des données dont le niveau est suffisant pour répondre à l'objectif visé.

Le protocole mis en œuvre pour l'échantillonnage des sols doit être également rigoureux et adapté aux composés recherchés pour limiter les pertes de composés volatils entre les prélèvements et l'analyse.

L'hétérogénéité du sol et de la distribution des polluants conduisent également à recommander plusieurs prélèvements au sein d'un même horizon, en complément des mesures sur site et des observations de terrain.

En matière de sécurité sur des sites et sols pollués, pour prévenir l'exposition des travailleurs, le préleveur doit tout d'abord éviter de s'exposer à des produits dangereux. Conformément à la norme NF X31 620-1, il doit disposer d'équipements de protection et porter un masque à cartouches lors des phases de prélèvement lorsque des indices organoleptiques sont observés ou des mesures significatives détectées au PID. Le préleveur doit également être suivi par la médecine du travail (pour une exposition à ces produits/substances). Ainsi, il est rappelé que le méthanol, utilisé pour l'échantillonnage des composés volatils est une substance toxique (par inhalation, contact cutané et ingestion de sol) et inflammable.

Précisons également que trois méthodes testées dans le cadre de l'essai (flacon, petit et grand cylindres) permettent d'éviter une potentielle exposition des travailleurs au méthanol et le transport de matières dangereuses.

La qualité de l'échantillonnage est en grande partie liée au préleveur qui doit être sensibilisé et formé aux méthodes d'échantillonnage, la connaissance des guides méthodologiques et normes traitant de ce sujet. Dans la phase d'échantillonnage, le préleveur a un rôle très important pour toute décision relative à la stratégie d'échantillonnage, les observations de terrain (notamment le relevé des couches lithologiques traversées), la fiabilité des mesures sur site, et la mise en œuvre d'un protocole adapté aux objectifs visés.

Une étroite collaboration entre les préleveurs et les laboratoires est également indispensable pour avoir une bonne traçabilité des méthodes de préparation et d'analyse des échantillons. Un examen rigoureux des résultats analytiques doit être réalisé et le laboratoire doit informer le client des artefacts analytiques (cf. problèmes identifiés lors de l'essai). Tout doute sur les résultats d'analyses doit enclencher auprès des différents acteurs impliqués (bureau d'étude et laboratoire) une démarche de contrôle qualité destinée à identifier et expliquer un éventuel artefact et, le cas échéant, à en tenir compte.

La caractérisation des sols doit être menée de manière globale avec les données sur les autres milieux. Les gaz du sol sont notamment à privilégier en présence de composés volatils.

L'ensemble des sources de variabilité liées à l'échantillonnage (limites, représentativité, techniques), la préparation et l'analyse (incertitudes) est à prendre en compte dans l'interprétation des résultats. Ainsi, il est recommandé de raisonner en gammes de concentrations et ne pas baser sa stratégie de gestion sur une seule valeur.

7.3. PERSPECTIVES COMPLÉMENTAIRES

Des recommandations générales sur les techniques de forage et les méthodes d'échantillonnage seront formulées dans un guide de bonnes pratiques (à paraître en 2020), en prenant en compte les objectifs de l'étude et différents contextes de terrain (polluants recherchés, lithologies, gammes de concentrations, zone saturée / zone non saturée...). L'état de l'art ainsi que les résultats des essais d'inter-comparaison disponibles viendront enrichir ce guide.

Certains points seront également discutés avec les laboratoires (en lien avec le GT « laboratoire ») :

- méthode « kit méthanol » (préparation des kits, ajout de traceurs, étalons internes, contrôle qualité, interférences possibles avec d'autres composés en cas de pollution mixte, informations reportées sur les bordereaux d'analyses, ...) ;
- incertitudes sur les résultats (mode de calcul et représentation des incertitudes).

Dans le cadre du projet de norme ISO « mesures et échantillonnage des composés volatils », des experts étrangers seront également interrogés sur leurs propres pratiques d'échantillonnage des sols (prélèvement en flacon, cylindres inox, capsules téflon jetables, kit méthanol, autres solvants de conservation, ...).

8. Lexique

ACRONYMES	TERMINOLOGIE
ADEME	L'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
BRGM	Bureau de Recherches Géologiques et Minières
BTEX	Benzène, Toluène, Éthylbenzène, Xylènes
CAV	Composés Aromatiques Volatils
COHV	Composés Organo-Halogénés Volatils
COV	Composés Organiques Volatils
COT	Carbone organique total
CG	Cylindre Grand (version « grand volume » du cylindre d'échantillonnage)
CP	Cylindre Petit (version « petit volume » du cylindre d'échantillonnage)
DGPR	Direction Générale de la Prévention des Risques
DNC	Durée non conforme
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HCT	Hydrocarbures Totaux
INERIS	Institut National de l'EnviRonnement industriel et des riSques
INRS	Institut Nationale de Recherche et de Sécurité
MTEs	Ministère de la Transition Écologique et Solidaire
N	Naphtalène
PCB	Polychlorobiphényles
PCE	Tétrachloroéthène
PID	Photoionisation Detector (ou détecteur par photoionisation)
SSP	Sites et Sols Pollués
TCE	Trichloroéthylène
TNC	Température non conforme
TPH	Total Petroleum Hydrocarbon ou TPH Working group
UCIE	Union des Consultants et Ingénieurs en Environnement
UPDS	Union des Professionnels de la Dépollution des Sites
ZNS	Zone non saturée
ZS	Zone saturée

9. Bibliographie

- [1] Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués – Avril 2017 – Direction Générale de la Prévention des Risques – Bureau du Sol et du Sous-Sol
- [2] Norme NF X31 620 – partie 2 (domaine des prestations d'études, d'assistance et de contrôle)
- [3] Norme NF ISO/WD 18400-102 Qualité du sol - Échantillonnage (2017) : choix et application des techniques d'échantillonnage
- [4] Norme NF ISO/WD 18400-105 Qualité du sol - Échantillonnage (2017) : conditionnement, transport, stockage et préservation des échantillons
- [5] Norme NF EN ISO 22155 : « Qualité du sol - Dosage des hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils et de certains éthers par chromatographie en phase gazeuse - Méthode par espace de tête statique » (2016)
- [6] Rapport BRGM RP 64749-FR : « Analyse des sols dans le domaine des sites et sols pollués – Synthèse des réunions du groupe de travail sur les Laboratoires »
- [7] Rapport RAMBOLL « Essai collaboratif d'échantillonnage – Projet RAMBOLKL/BRGM/MTES » référencé FRBRGLC001-R2.3 et daté du 04/09/2019
- [8] Rapport COELYS « Évaluation de l'exposition aux composés chimiques dans l'air des lieux de travail » référencé R-18-10-020-Rév. 1 et daté de novembre 2018
- [9] AFNOR, "NF EN ISO 16703 - Qualité du sol - Dosage des hydrocarbures de C10 à C40 par chromatographie en phase gazeuse - Aout 2011 - AFNOR" (2011)
- [10] AFNOR, "XP CEN ISO/TS 16558-2 - Qualité du sol - Hydrocarbures de pétrole à risque - Partie 2 : détermination des fractions aliphatiques et aromatiques des hydrocarbures de pétrole semi-volatils par chromatographie en phase gazeuse avec détection à ionisation de flamme (GC-FID) - 9 mars 2016 - AFNOR" (2016)
- [11] **Alan D. Hewitt** (1994) - Losses of trichloroethylene from soil during sample collection, storage and laboratory handling
- [12] **Alan D. Hewitt and Nicole J.E. Lukash** (1996) - Obtaining and transferring soils for in-vial analysis of volatile organic compounds
- [13] **EURACHEM/CITACH** (2007) - Measurement uncertainty arising from sampling. A guide to methods and approaches. EUROLAB, Nordtest and RSC Analytical committee, 2
- [14] **Manuel Koller** (2016). Robust Estimation of Linear Mixed-effects Models. Journal of Statistical Software, 75(6), 1-24
- [15] **Michael H. Ramsey, Ariadni Argyraki** (1997), Estimation of measurement uncertainty from field sampling, Elsevier, The Science of the Total Environment, 198 p243-257
- [16] Théorie de l'échantillonnage de **P. Gy** (2019) - Theory of sampling practice third edition (Francis F Pitard – CRC Press)
- [17] **Kaskassian S., Gleize T., Côme J.-M.** - (2015) -Comparaison de protocoles de prélèvement des sols pour l'analyse des COV - Étude de comparaison de protocoles de prélèvement, d'échantillonnage et de préparation des échantillons pour l'analyse des COV dans les sols, recommandations pour une homogénéisation des (bonnes) pratiques, Résumé public, 31 p.

Annexe 1

Résultat des mesures PID pour chaque protocole

Zone :			Zone A															
Technique de forage :			Mesures PID sous gaine (ppm)*					Mesures PID sur la gouge (ppm)					Mesure PID en sac après malaxage des sols issus de la tarière (ppm)					
Forage n° :			L1	L2	L3	L3'	L4	L5	G1	G2	G3	G4	G5	T1	T2	T3	T4	T5
Tronçon n°	Prof. min. (m)	Prof. max. (m)	Mesures PID (ppm)*															
TR1	1,5	1,75	850	1 600	2 120	<i>n.m.</i>	1 370	800	1 130	1 770	2 000	2 500	850	390	6 300	980	2 570	1 130
TR2	1,75	2	1 430	14 500	2 800	<i>n.m.</i>	1 030	1 400	1 650	3 100	670	1 250	2 700	1 500	2 800	<i>n.m.</i>	1 250	1 680
TR3	2	2,25	1 175	1 680	<i>n.m.</i>	1 500	550	840	8 100	980	1 830	1 260	1 040	2 800	3 700	700	2 920	4 700
TR4	2,25	2,5	1 120	2 800	<i>n.m.</i>	1 540	2 700	1 980	2 300	3 450	3 600	2 120	4 600	>15 000	3 100	1 010	2 170	2 580

Zone :			Zone B									
Technique de forage :			Mesures PID sous gaine (ppm)*									
Forage n° :			L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Tronçon n°	Prof. min. (m)	Prof. max. (m)	Mesures PID (ppm)*									
TR1	0,25	0,5	68	55	80	29	50	31	34	14	12	51
TR2	0,5	0,75	108	43	300	170	90	44	50	33	80	35

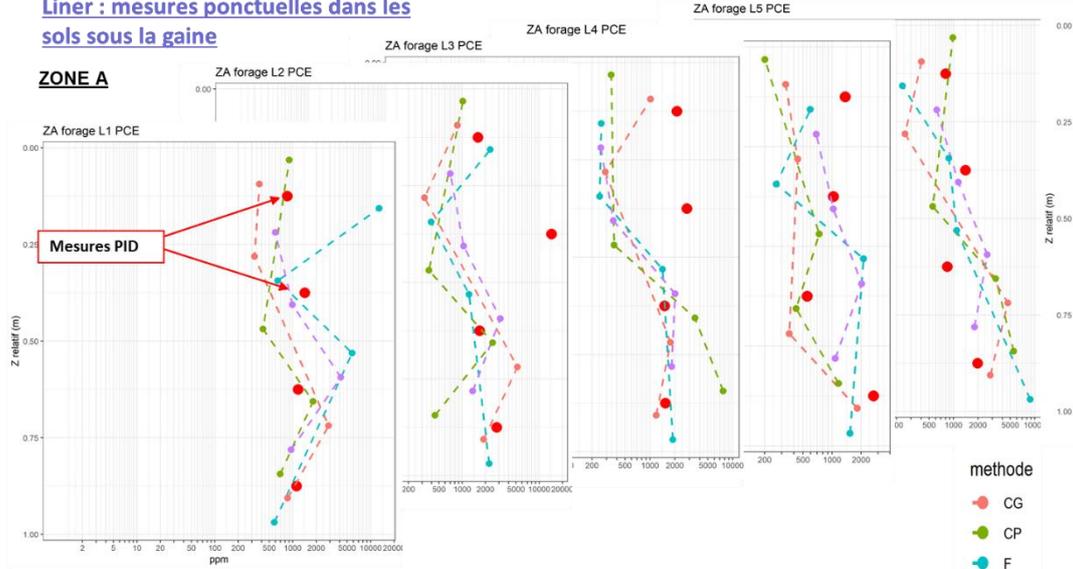
Note et Légende :*n.m.* : Non mesurée

* : Les mesures PID ont été réalisés au milieu de chaque tronçon

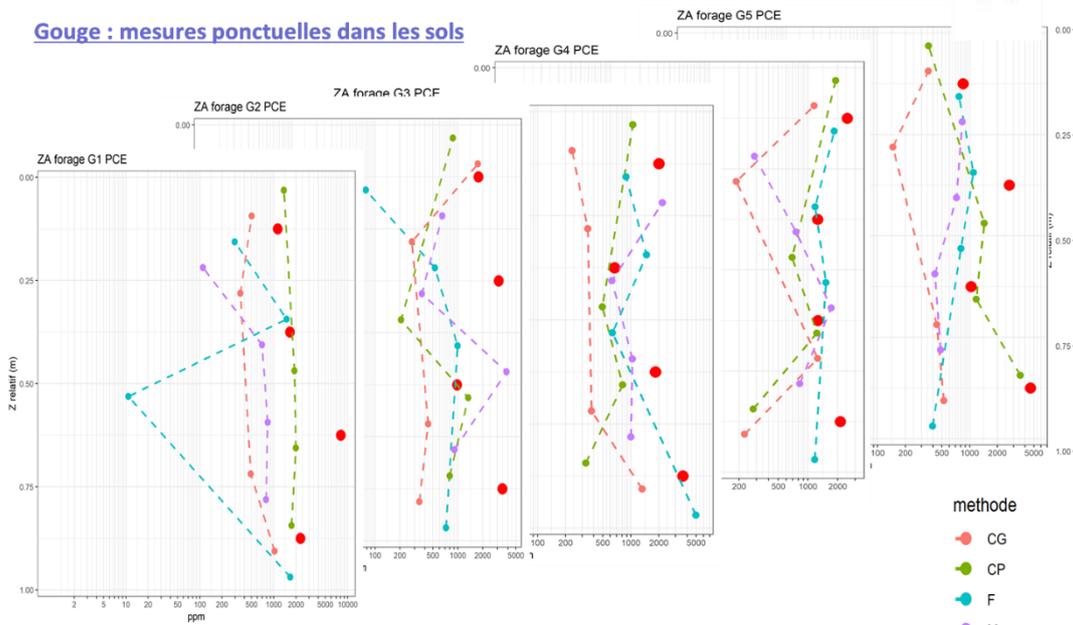
Annexe 2

Log des mesures PID et des concentrations mesurées en PCE

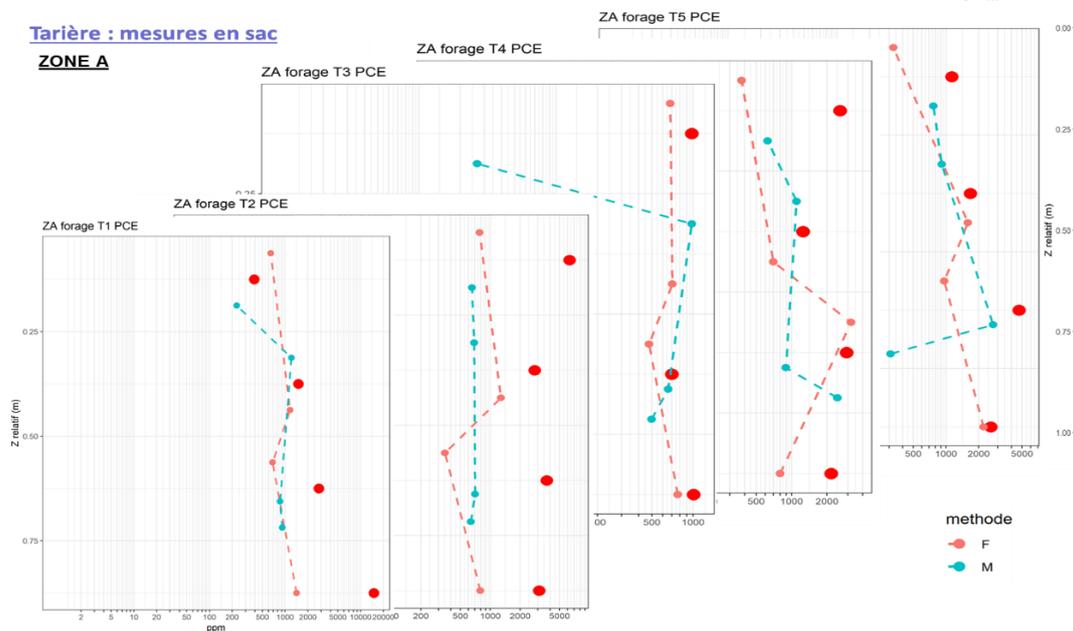
Liner : mesures ponctuelles dans les sols sous la gaine



Gouge : mesures ponctuelles dans les sols

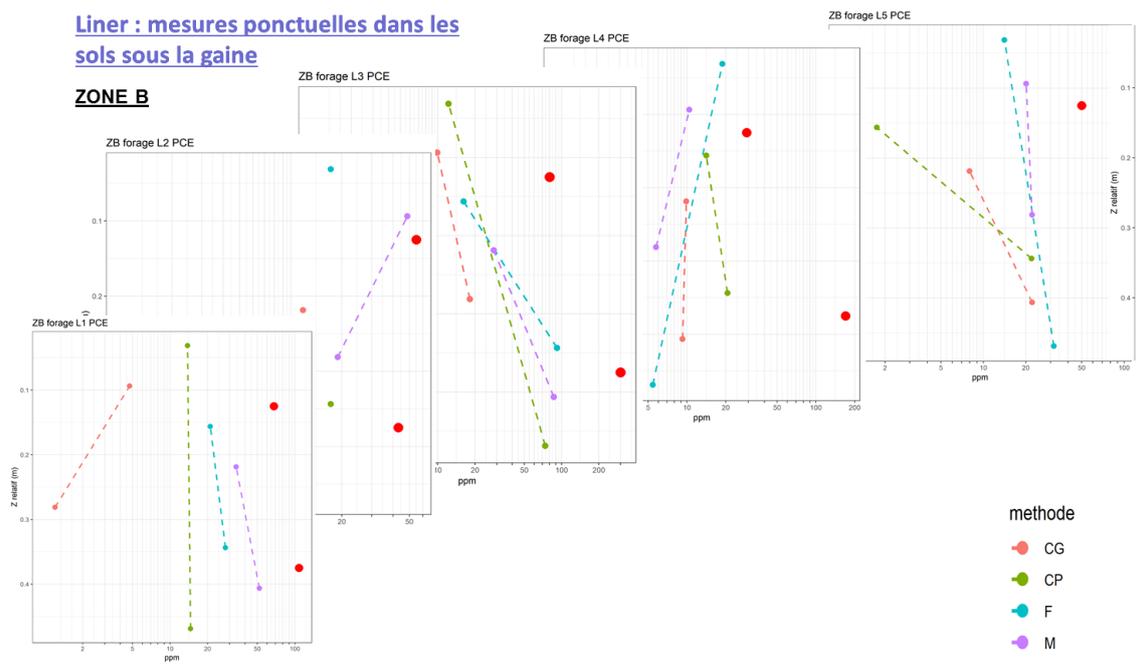


Tarière : mesures en sac

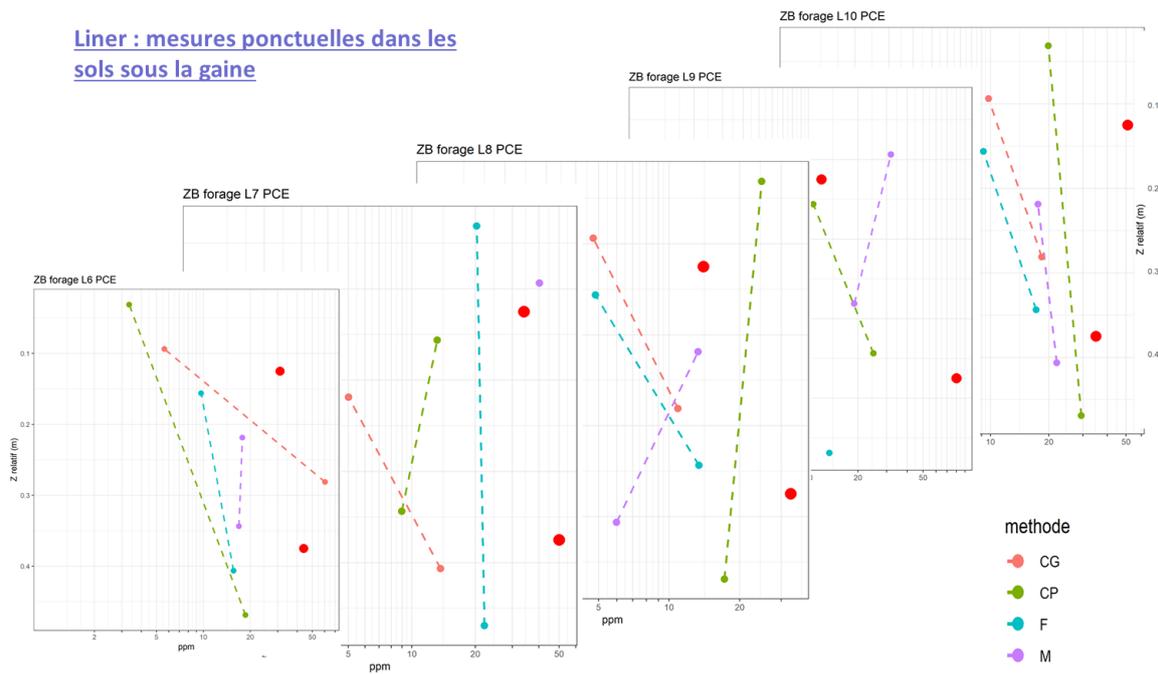


Liner : mesures ponctuelles dans les sols sous la gaine

ZONE B



Liner : mesures ponctuelles dans les sols sous la gaine



Annexe 3

Données analytiques exploitées pour les techniques de forage

Zone :	A												
Composé :	Tétrachloroéthylène												
Unité :	mg/kg												

I. Données analytiques

Point	Méthode échant.	TR1			TR2			TR3			TR4		
		Gouge	Liner	Tarière	Gouge	Liner	Tarière	Gouge	Liner	Tarière	Gouge	Liner	Tarière
1	Flacon	297	12 900	646	1 490	641	1 160	11	5 780	682	1 670	582	1 420
	Méthanol	110	597	229	695	994	1 210	828	4 150	857	789	951	916
2	Flacon	78	2 310	778	529	394	1 280	996	1 230	348	718	2 240	793
	Méthanol	649	698	655	368	1 040	687	3 870	3 130	703	912	1 370	635
3	Flacon	890	259	682	1 470	248	705	632	1 420	477	4 970	1 890	773
	Méthanol	2 170	256	27	627	362	980	1 040	2 020	659	1 000	1 830	499
4	Flacon	1 840	595	377	1 180	264	702	1 520	2 120	3 190	1 170	1 540	800
	Méthanol	287	686	627	757	1 030	1 100	1 720	2 030	896	823	1 080	2 450
5	Flacon	765	235	329	1 100	876	1 590	806	1 100	967	395	8 820	2 210
	Méthanol	829	623	766	718	1 150	913	419	2 610	2 710	484	1 820	311
min :		78	235	27	368	248	687	11	1 100	348	395	582	311
1er quartile :		290	343	341	644	370	757	676	1 570	665	736	1 153	670
médiane :		707	610	637	738	759	1 040	912	2 075	780	868	1 680	797
moyenne :		791	1 916	512	893	700	1 033	1 184	2 559	1 149	1 293	2 212	1 081
3ème quartile :		875	695	675	1 160	1 021	1 198	1 400	3 000	949	1 128	1 875	1 294
max :		2 170	12 900	778	1 490	1 150	1 590	3 870	5 780	3 190	4 970	8 820	2 450
écart type :		707	3 906	255	392	357	294	1 065	1 460	974	1 341	2 375	721

Zone :	A												
Composé :	Trichloroéthylène												
Unité :	mg/kg												

I. Données analytiques

Point	Méthode échant.	TR1			TR2			TR3			TR4		
		Gouge	Liner	Tarière									
1	Flacon	16	268	14	66	79	44	1,7	46	41	92	41	116
	Méthanol	20	137	16	71	95	90	44	319	84	77	107	86
2	Flacon	15	151	52	61	44	47	50	77	16	16	228	87
	Méthanol	91	66	96	33	119	95	161	236	71	95	128	62
3	Flacon	119	25	15	43	6,1	23	9,5	86	12	283	128	38
	Méthanol	98	39	22	71	43	59	99	266	48	97	152	43
4	Flacon	187	59	28	79	13	67	114	176	186	72	65	53
	Méthanol	20	88	61	71	109	110	171	273	73	66	92	140
5	Flacon	85	56	44	91	76	57	30	60	122	41	254	393
	Méthanol	117	98	58	62	95	75	30	311	217	45	234	25
min :		15	25	14	33	6,1	23	1,7	46	12	16	41	25
1er quartile :		20	57	17	61	43	50	30	79	43	51	96	46
médiane :		88	77	36	69	77	63	47	206	72	75	128	74
moyenne :		77	99	41	65	68	67	71	185	87	89	143	104
3ème quartile :		112	127	56	71	95	86	110	271	112	95	209	109
max :		187	268	96	91	119	110	171	319	217	283	254	393
écart type :		58	72	27	17	39	26	61	109	69	73	74	108

Essai d'inter-comparaison des méthodes d'échantillonnage - Exploitation des résultats

Zone :	A												
Composé :	Somme des BTEX												
Unité :	mg/kg												

I. Données analytiques

Point	Méthode échant.	TR1			TR2			TR3			TR4		
		Gouge	Liner	Tarière									
1	Flacon	0,41	0,64	0	5,1	1,2	0,06	0,11	14	1,2	11	3,4	3,4
	Méthanol	0,65	0,75	0	3,8	2,5	0	4,3	12	1,4	6,7	4,5	2,5
2	Flacon	1,3	0,63	0,82	1,7	0,91	0,53	1,5	4,9	1,9	6,7	12	2,6
	Méthanol	0,41	0,60	0,44	1,6	1,4	0,51	4,8	9,4	2,4	2,7	6,1	2,7
3	Flacon	3,0	0,93	0,56	0,66	1,0	0,58	2,7	8,0	1,8	7,9	10	1,4
	Méthanol	0,12	1,0	0,65	1,2	1,2	0,82	2,5	11	2,1	2,5	9,8	1,3
4	Flacon	2,3	0,84	0,72	1,1	0,84	4,5	3,6	8,2	11	3,5	7,4	8,2
	Méthanol	0,87	0,97	0,38	2,1	2,2	0,94	4,2	7,5	8,2	3,8	11	11
5	Flacon	1,1	0,51	1,5	1,3	2,9	3,3	2,0	4,4	7,4	4,8	15	14
	Méthanol	1,3	1,7	1,4	1,9	3,1	1,7	2,4	9,6	12	1,9	13	13
min :		0,12	0,51	0	0,66	0,84	0	0,11	4,4	1,2	1,9	3,4	1,3
1er quartile :		0,47	0,63	0,40	1,2	1,1	0,52	2,1	7,6	1,8	2,9	6,4	2,6
médiane :		0,97	0,80	0,61	1,7	1,3	0,70	2,6	8,8	2,2	4,3	10	3,0
moyenne :		1,1	0,85	0,65	2,0	1,7	1,3	2,8	8,9	4,9	5,1	9,2	6,1
3ème quartile :		1,3	0,96	0,80	2,0	2,4	1,5	4,1	10	8,0	6,7	12	11
max :		3,0	1,7	1,5	5,1	3,1	4,5	4,8	14	12	11	15	14
écart type :		0,89	0,33	0,52	1,4	0,85	1,5	1,4	3,0	4,2	2,9	3,8	5,2

Zone :	A												
Composé :	Somme des hydrocarbures C5-C10												
Unité :	mq/kg												

I. Données analytiques

Point	Méthode échant.	TR1			TR2			TR3			TR4		
		Gouge	Liner	Tarière									
1	Flacon	29	107	25	110	46	31	4,9	221	84	166	107	96,2
	Méthanol	34	31	12	134	122	28	126	168	70	159	85	116
2	Flacon	4,2	48	126	59	50	38	416	185	51	27	241	54,3
	Méthanol	24	25	32	73	38	40	162	157	83	63	135	97
3	Flacon	129	49	31	43	59	29	54	173	50	146	289	52
	Méthanol	47	28	36	59	33	40	96	112	70	99	113	46
4	Flacon	64	48	57	83	42	71	176	176	271	460	159	190
	Méthanol	34	32	34	78	59	52	104	109	165	125	155	203
5	Flacon	48	15	40,6	302	138	82	85	152	113	654	210	179
	Méthanol	46	42	102	95	74	85	78	108	184	76	131	212
min :		4,2	15	11,8	43	33	28	4,9	108	50	27	85	45,6
1er quartile :		30	28	31	63	43	33	80	122	70	82	118	65
médiane :		40	37	35	81	54	40	100	163	84	136	145	107
moyenne :		46	42	49	104	66	49	130	156	114	197	162	125
3ème quartile :		48	48	53	106	70	66	153	175	152	164	197	187
max :		129	107	126	302	138	85	416	221	271	654	289	212
écart type :		33	25	36	75	36	22	112	37	71	200	65	66

Zone :	A												
Composé :	Somme des hydrocarbures C10-C40												
Unité :	mg/kg												
I. Données analytiques													
Point	Méthode échant.	TR1			TR2			TR3			TR4		
		Gouge	Liner	Tarière									
1	Flacon	1 920	760	1 100	1 200	1 180	1 710	197	1 870	1 890	1 510	919	2 470
2	Flacon	2 840	2 640	1 950	1 150	935	1 120	712	1 220	902	1 050	543	1 140
3	Flacon	1 710	3 870	1 150	959	671	1 110	204	1 040	778	1 610	1 440	874
4	Flacon	3 550	922	1 720	486	798	2 070	905	1 070	1 900	926	1 170	1 850
5	Flacon	1 780	391	1 350	1 020	1 060	908	1 080	1 060	1 250	1 320	1 750	1 110

min :		1 710	391	1 100	486	671	908	197	1 040	778	926	543	874
1er quartile :		1 780	760	1 150	959	798	1 110	204	1 060	902	1 050	919	1 110
médiane :		1 920	922	1 350	1 020	935	1 120	712	1 070	1 250	1 320	1 170	1 140
moyenne :		2 360	1 717	1 454	963	929	1 384	620	1 252	1 344	1 283	1 164	1 489
3ème quartile :		2 840	2 640	1 720	1 150	1 060	1 710	905	1 220	1 890	1 510	1 440	1 850
max :		3 550	3 870	1 950	1 200	1 180	2 070	1 080	1 870	1 900	1 610	1 750	2 470
écart type :		806	1 483	369	284	202	487	404	353	532	292	465	659

Annexe 4

Données analytiques exploitées pour les méthodes d'échantillonnage en zone A

Essai d'inter-comparasion des méthodes d'échantillonnage - Exploitation des résultats

Zone : A																	
Composé : Tétrachloroéthylène																	
Unité : mg/kg																	
I. Données analytiques																	
Point	TR1				TR2				TR3				TR4				
	Flacon	Grand cylindre	Petit cylindre	Méthanol	Flacon	Grand cylindre	Petit cylindre	Méthanol	Flacon	Grand cylindre	Petit cylindre	Méthanol	Flacon	Grand cylindre	Petit cylindre	Méthanol	
G1	297	504	1 370	110	1 490	354	1 910	695	11	490	1 990	828	1 670	1 030	1 740	789	
G2	78	1 740	872	649	529	279	206	368	996	439	1 340	3 870	718	344	798	912	
G3	890	235	1 050	2 170	1 470	346	494	627	632	379	817	1 040	4 970	1 320	329	1 000	
G4	1 840	1 150	1 900	287	1 180	188	689	757	1 520	1 250	1 230	1 720	1 170	228	278	823	
G5	765	355	356	829	1 100	146	1 440	718	806	440	1 180	419	395	522	3 560	484	
L1	12 900	374	900	597	641	323	416	994	5 780	2 880	1 820	4 150	582	859	691	951	
L2	2 310	863	1 020	698	394	324	369	1 040	1 230	5 210	2 490	3 130	2 240	1 890	442	1 370	
L3	259	1 020	341	256	248	290	369	362	1 420	1 770	3 490	2 020	1 890	1 190	7 670	1 830	
L4	595	331	201	686	264	441	735	1 030	2 120	359	423	2 030	1 540	1 830	1 170	1 080	
L5	235	402	984	623	876	254	556	1 150	1 100	4 670	3 310	2 610	8 820	2 840	5 510	1 820	
min :	78	235	201	110	248	146	206	362	11	359	423	419	395	228	278	484	
1ème quartile :	269	360	485	365	428	260	381	644	854	439	1 193	1 210	831	606	504	845	
médiane :	680	453	942	636	759	307	525	738	1 165	870	1 580	2 025	1 605	1 110	984	976	
moyenne :	2 017	697	899	691	819	295	718	774	1 561	1 789	1 809	2 182	2 400	1 205	2 219	1 106	
3ème quartile :	1 603	981	1 043	695	1 160	341	724	1 021	1 495	2 603	2 365	3 000	2 153	1 703	3 105	1 298	
max :	12 900	1 740	1 900	2 170	1 490	441	1 910	1 150	5 780	5 210	3 490	4 150	8 820	2 840	7 670	1 830	
Ecart type :	3 893	485	512	569	473	85	539	277	1 585	1 851	1 024	1 261	2 604	807	2 550	440	

Zone : A																	
Composé : Trichloroéthylène																	
Unité : mg/kg																	
I. Données analytiques																	
Point	TR1				TR2				TR3				TR4				
	Flacon	Grand cylindre	Petit cylindre	Méthanol	Flacon	Grand cylindre	Petit cylindre	Méthanol	Flacon	Grand cylindre	Petit cylindre	Méthanol	Flacon	Grand cylindre	Petit cylindre	Méthanol	
G1	16	69	109	20	66	65	202	71	1,7	16	47	44	92	43	20	77	
G2	15	117	68	91	61	31	6,1	33	50	18	76	161	16	23	48	95	
G3	119	14	20	98	43	32	15	71	9,5	26	39	99	283	57	4,6	97	
G4	187	70	141	20	79	19	48	71	114	61	45	171	72	4,3	4,5	66	
G5	85	21	30	117	91	6,8	114	62	30	33	54	30	41	37	98	45	
L1	268	14	80	137	79	34	22	95	46	114	153	319	41	24	41	107	
L2	151	56	18	66	44	13	24	119	77	153	66	236	228	117	13	128	
L3	25	73	7,8	39	6,1	11	9,2	43	86	101	347	266	128	67	130	152	
L4	59	22	8,4	88	13	15	19	109	176	12	19	273	65	68	68	92	
L5	56	37	56	98	76	2,8	5,9	95	60	335	90	311	254	186	158	234	
min :	15	14	7,8	20	6,1	2,8	5,9	33	1,7	12	19	30	16	4,3	4,5	45	
1ème quartile :	33	21	19	46	43	12	11	65	34	20	45	114	47	27	15	81	
médiane :	72	47	43	89	63	17	20	71	55	47	60	204	82	50	45	96	
moyenne :	98	49	54	77	56	23	46	77	65	87	94	191	122	63	59	109	
3ème quartile :	143	69	77	98	78	32	42	95	83	111	87	271	203	67	91	123	
max :	268	117	141	137	91	65	202	119	176	335	347	319	283	186	158	234	
Ecart type :	83	34	46	40	29	18	64	28	52	100	96	107	98	53	54	53	

Zone : A																	
Composé : Somme des BTEX																	
Unité : mg/kg																	
I. Données analytiques																	
Point	TR1				TR2				TR3				TR4				
	Flacon	Grand cylindre	Petit cylindre	Méthanol	Flacon	Grand cylindre	Petit cylindre	Méthanol	Flacon	Grand cylindre	Petit cylindre	Méthanol	Flacon	Grand cylindre	Petit cylindre	Méthanol	
G1	0,41	0,11	0,32	0,65	5,1	1,5	3,5	3,8	0,11	5,7	11	4,3	11	3,5	1,7	7	
G2	1,3	0,87	0,28	0,41	1,7	0,76	0,45	1,6	1,5	4,1	3,8	4,8	6,7	7,5	4,9	2,7	
G3	3,0	0	0	0,12	0,66	0,06	0,06	1,2	2,7	2,1	3,3	2,5	7,9	4,0	0,65	2,5	
G4	2,3	1,2	1,7	0,87	1,1	0,50	2,2	2,1	3,6	4,0	4,5	4,2	3,5	1,7	4,8	3,8	
G5	1,1	0,82	0,46	1,3	1,3	0,63	1,6	1,9	2,0	2,5	3,4	2,4	4,8	4,9	12	1,9	
L1	0,64	0,07	0,15	0,75	1,2	0,71	1,6	2,5	14	12	10	12	3,4	3,2	2,4	4,5	
L2	0,63	1,8	0,21	0,60	0,91	1,0	0,47	1,4	4,9	11	8,7	9	12	8,8	8,3	6,1	
L3	0,93	1,2	0,48	1,0	1,0	1,8	2,2	1,2	8,0	9,3	6,1	11	10,0	12	16	9,8	
L4	0,84	0,44	0,12	0,97	0,84	0,93	1,7	2,2	8,2	2,3	3,9	8	7,4	8,0	6,6	11	
L5	0,51	0,64	1,4	1,7	2,9	0,54	0,73	3,1	4,4	18	7,9	9,6	15	15	19	13	
min :	0,41	0	0	0,12	0,66	0,06	0,06	1,2	0,11	2,1	3,3	2,4	3,4	1,7	0,65	1,9	
1ème quartile :	0,63	0,19	0,17	0,61	0,94	0,56	0,54	1,4	2,1	2,9	3,9	4,2	5,3	3,6	3,0	3,0	
médiane :	0,89	0,73	0,30	0,8	1,1	0,74	1,6	2,0	4,0	4,9	5,3	6,2	7,7	6,2	5,8	5,3	
moyenne :	1,2	0,71	0,51	0,8	1,7	2,5	1,4	2,1	4,9	7,1	6,3	6,8	8,1	6,8	7,6	6,3	
3ème quartile :	1,2	1,1	0,48	1,0	1,6	0,98	2,0	2,4	7,2	11	8,5	9,5	11	8,6	11	9	
max :	3,0	1,8	1,7	1,7	5,1	1,8	3,5	3,8	14	18	11	12	15	15	19	13	
Ecart type :	0,84	0,58	0,57	0,43	1,4	5,5	1,0	0,84	4,1	5,4	2,9	3,6	3,7	4,2	6,2	4,0	

Note : les concentrations inférieures à la limite de quantification du laboratoire sont considérées comme égales à 0 mg/kg pour les calculs statistiques.

Essai d'inter-comparasion des méthodes d'échantillonnage - Exploitation des résultats

Zone : A Composé : Somme des hydrocarbures C5-C10 Unité : mg/kg																	
I. Données analytiques																	
Point	TR1				TR2				TR3				TR4				
	Flacon	Grand cylindre	Petit cylindre	Méthanol	Flacon	Grand cylindre	Petit cylindre	Méthanol	Flacon	Grand cylindre	Petit cylindre	Méthanol	Flacon	Grand cylindre	Petit cylindre	Méthanol	
G1	29	169	59	34	110	200	198	134	4,9	116	45	126	166	219	224	159	
G2	4,2	104	7,8	24	59	37	38	73	416	169	208	162	27	261	57	63	
G3	129	30	61	47	43	32	6,1	59	54	95	31	96	146	217	59	99	
G4	64	81	105	34	83	24	24	78	176	153	121	104	460	92	55	125	
G5	48	69	103	46	302	38	94	95	85	181	31	78	654	259	2 740	76	
L1	107	157	50	31	46	24	19	122	221	1 090	233	168	107	362	38	85	
L2	48	124	55	25	50	58	54	38	185	269	187	157	241	187	19	135	
L3	49	58	6,9	28	59	81	15	33	173	197	125	112	289	323	89	113	
L4	48	30	24	32	42	61	90	59	176	218	147	109	159	268	251	155	
L5	15	161	74	42	138	64	75	74	152	375	164	108	210	257	84	131	
min :	4,2	30	6,9	24	42	24	6,1	33	4,9	95	31	78	27	92	19	63	
1ème quartile :	34	61	30	28	47	33	20	59	102	157	64	105	149	218	56	88	
médiane :	48	93	57	33	59	48	46	73	175	189	136	111	188	258	71	119	
moyenne :	54	98	54	34	93	62	61	76	164	286	129	122	246	244	362	114	
3ème quartile :	60	149	70	40	103	63	86	91	183	256	181	149	277	266	190	134	
max :	129	169	105	47	302	200	198	134	416	1090	233	168	654	362	2740	159	
Ecart type :	38	53	35	8	80	52	58	33	111	293	73	30	185	74	839	33	

Zone : A Composé : Somme des hydrocarbures C10-C40 Unité : mg/kg									
I. Données analytiques									
Point	TR1		TR2		TR3		TR4		
	Flacon	Grand cylindre							
G1	1 920	1 960	1 200	1 550	197	1 100	1 510	993	
G2	2 840	6 740	1 150	863	712	936	1 050	1 040	
G3	1 710	1 170	959	623	204	791	1 610	911	
G4	3 550	911	486	385	905	1 250	926	575	
G5	1 780	1 050	1 020	1 080	1 080	1 050	1 320	2 240	
L1	760	1 520	1 180	774	1 870	73	919	697	
L2	2 640	2 060	935	888	1 220	739	543	569	
L3	3 870	510	671	678	1 040	898	1 440	892	
L4	922	555	798	813	1 070	575	1 170	615	
L5	391	288	1 060	205	1 060	4 090	1 750	971	
min :	391	288	486	205	197	73	543	569	
1ème quartile :	1 119	644	832	637	760	752	957	636	
médiane :	1 850	1 110	990	794	1 050	917	1 245	902	
moyenne :	2 038	1 676	946	786	936	1 150	1 224	950	
3ème quartile :	2 790	1 850	1 128	882	1 078	1 088	1 493	988	
max :	3 870	6 740	1 200	1 550	1 870	4 090	1 750	2 240	
Ecart type :	1 175	1 876	233	369	489	1 083	372	488	

Note : les concentrations inférieures à la limite de quantification du laboratoire sont considérées comme égales à 0 mg/kg pour les calculs statistiques.

Annexe 5

Données analytiques exploitées pour les méthodes d'échantillonnage en zone B

Zone : B								
Composé : Tétrachloroéthylène								
Unité : mg/kg								
I. Données analytiques								
Point	TR1				TR2			
	Flacon	Grand cylindre	Petit cylindre	Méthanol	Flacon	Grand cylindre	Petit cylindre	Méthanol
L1	21	4,7	14	34	28	1,2	15	52
L2	17	12	0,19	49	0,18	0,23	17	19
L3	16	9,9	12	28	92,1	18	73,7	87
L4	19	9,9	14	10	5,4	9,2	21	5,8
L5	14	8,0	1,8	20	32	22	22	22
L6	10	5,6	3,3	18	16	60,4	19	17
L7	20	5,0	13	40	22	14	9,0	0,67
L8	4,9	4,8	25	13	13	11	17	6,0
L9	0,23	5,7	11	32	13	0,1	25	19
L10	9,2	10	20	18	17	18	29	22
min :	0,23	4,7	0,19	10	0,18	0,09	9,0	0,67
1er quartile :	9,3	5,2	5,2	18	13	3,2	17	8,7
médiane :	15	6,8	13	24	16	12	20	19
moyenne :	13	7,5	11	26	24	15	25	25
3ème quartile :	18	10	14	33	26	18	24	22
max :	21	12	25	49	92	60	74	87
Ecart type :	6,9	2,7	7,8	12	26	18	18	26

Note : les concentrations inférieures à la limite de quantification du laboratoire sont considérées comme égales à 0 mg/kg pour les calculs statistiques

Zone : B				
Composé : Somme des hydrocarbures C10-C40				
Unité : mg/kg				
I. Données analytiques				
Point	TR1		TR2	
	Flacon	Grand cylindre	Flacon	Grand cylindre
L1	869	741	442	182
L2	470	517	53	116
L3	260	100	1 090	433
L4	696	287	106	331
L5	249	76	223	280
L6	496	221	299	242
L7	676	305	1 200	831
L8	276	354	785	685
L9	29	374	206	94
L10	753	443	207	188
min :	29	76	53	94
1er quartile :	264	238	206	184
médiane :	483	330	261	261
moyenne :	477	342	461	338
3ème quartile :	691	426	699	408
max :	869	741	1 200	831
Ecart type :	270	197	415	245

Note : les concentrations inférieures à la limite de quantification du laboratoire sont considérées comme égales à 0 mg/kg pour les calculs statistiques

Zone : B								
Composé : Somme des hydrocarbures C5-C10								
Unité : mg/kg								
I. Données analytiques								
Point	TR1				TR2			
	Flacon	Grand cylindre	Petit cylindre	Méthanol	Flacon	Grand cylindre	Petit cylindre	Méthanol
L1	7,2	7,1	1,1	13	1,9	0	1,7	2,8
L2	1,3	5,1	0	2,5	0	0	3,5	6,8
L3	1,9	1,1	9,9	3,5	43	3,5	212	27
L4	2,6	1,8	4,4	2,3	0	1,1	30	1,8
L5	2,3	2,4	1,5	2,3	1,9	14	2,7	2,0
L6	1,5	2,6	1,6	3,3	4,1	5,3	7,3	2,6
L7	1,8	1,0	1,5	2,6	5,2	2,5	3,5	2,8
L8	1,3	1,2	2,3	2,0	7,3	6,3	5,5	1,6
L9	0	1,3	4,1	13	0	0	2,1	1,6
L10	24	11	9,3	11	0	11,5	37	2,3
min :	0	1,0	0	2,0	0	0	1,7	1,6
1er quartile :	1,4	1,2	1,5	2,4	0	0,28	2,9	1,9
médiane :	1,9	2,1	2,0	3,0	1,9	3,0	4,5	2,5
moyenne :	4,4	3,4	3,6	5,5	6,3	4,4	31	5,2
3ème quartile :	2,5	4,5	4,3	8,8	4,9	6,1	25	2,8
max :	24	11	9,9	13	43	14	212	27
Ecart type :	7,2	3,2	3,4	4,7	13	4,9	65	7,9

Note : les concentrations inférieures à la limite de quantification du laboratoire sont considérées comme égales à 0 mg/kg pour les calculs statistiques

Zone : B				
Composé : Somme des hydrocarbures C10-C40				
Unité : mg/kg				
I. Données analytiques				
Point	TR1		TR2	
	Flacon	Grand cylindre	Flacon	Grand cylindre
L1	869	741	442	182
L2	470	517	53	116
L3	260	100	1 090	433
L4	696	287	106	331
L5	249	76	223	280
L6	496	221	299	242
L7	676	305	1 200	831
L8	276	354	785	685
L9	29	374	206	94
L10	753	443	207	188
min :	29	76	53	94
1er quartile :	264	238	206	184
médiane :	483	330	261	261
moyenne :	477	342	461	338
3ème quartile :	691	426	699	408
max :	869	741	1 200	831
Ecart type :	270	197	415	245

Note : les concentrations inférieures à la limite de quantification du laboratoire sont considérées comme égales à 0 mg/kg pour les calculs statistiques.

Annexe 6

Resultats du calcul des ratios de concentrations entre une méthode et le kit méthanol

PCE		Carottier sous gaine					
Zone	Ratio	Min	1er Quartile	Médiane	Moyenne	3ème Quartile	Max
ZA	F/M	0,26	0,56	0,81	2,2	1,4	22
ZA	CG/M	0,18	0,47	0,75	1	1,4	4
ZA	CP/M	0,21	0,43	0,91	1,1	1,5	4,2
ZB	F/M	0,007	0,53	0,66	2,50	0,94	33
ZB	CG/M	0,005	0,15	0,33	1,72	0,92	20,4
ZB	CP/M	0,004	0,33	0,88	1,56	1,27	13,4
PCE		Carottier à gouges					
Zone	Ratio	Min	1er Quartile	Médiane	Moyenne	3ème Quartile	Max
ZA	F/M	0,013	0,74	1,4	1,7	2,1	6,4
ZA	CG/M	0,11	0,34	0,57	1,1	1,1	4,6
ZA	CP/M	0,33	0,54	0,89	2,3	2,5	12
PCE		Tarière pleine					
Zone	Ratio	Min	1er Quartile	Médiane	Moyenne	3ème Quartile	Max
ZA	F/M	0,33	0,63	1,07	2,72	1,77	25,74
TCE		Carottier sous gaine					
Zone	Ratio	Min	1er Quartile	Médiane	Moyenne	3ème Quartile	Max
ZA	F/M	0,12	0,32	0,63	0,74	0,83	2,3
ZA	CG/M	0,03	0,2	0,37	0,5	0,75	1,9
ZA	CP/M	0,063	0,19	0,28	0,39	0,57	1,3
ZB	F/M	0,005	0,47	0,67	2,89	0,99	40,6
ZB	CG/M	0,011	0,266	0,41	1,56	0,85	19,3
ZB	CP/M	0,009	0,384	0,77	2,56	1,86	27,2
TCE		Carottier à gouges					
Zone	Ratio	Min	1er Quartile	Médiane	Moyenne	3ème Quartile	Max
ZA	F/M	0,04	0,53	0,92	1,34	1,20	9,59
ZA	CG/M	0,07	0,23	0,41	0,79	0,92	3,56
ZA	CP/M	0,05	0,24	0,49	1,34	1,81	7,23
TCE		Tarière pleine					
Zone	Ratio	Min	1er Quartile	Médiane	Moyenne	3ème Quartile	Max
ZA	F/M	0,2275	0,4775	0,5852	1,512	0,8959	16,04
C5-C10		Carottier sous gaine					
Zone	Ratio	Min	1er Quartile	Médiane	Moyenne	3ème Quartile	Max
ZA	F/M	0,37	1,2	1,5	1,5	1,8	3,5
ZA	CG/M	0,2	1,5	2	2,5	3,6	6,5
ZA	CP/M	0,14	0,59	1,2	1,1	1,5	2,2
ZB	F/M	0,0746	0,526	0,652	0,87	1,1	2,27
ZB	CG/M	0,097	0,364	0,704	1,31	1,03	6,8
ZB	CP/M	0,088	0,53	1,06	3,14	2,58	16,8

C5-C10 Carottier à gouges							
Zone	Ratio	Min	1er Quartile	Médiane	Moyenne	3ème Quartile	Max
ZA	F/M	0,04	0,79	1,06	1,73	2,06	8,62
ZA	CG/M	0,31	0,71	1,42	1,79	2,34	4,97
ZA	CP/M	0,10	0,39	0,94	2,75	1,43	36,10
C5-C10 Tarière pleine							
Zone	Ratio	Min	1er Quartile	Médiane	Moyenne	3ème Quartile	Max
ZA	F/M	0,398	0,7151	0,943	1,1584	1,2413	3,9623
BTEX Carottier sous gaine							
Zone	Ratio	Min	1er Quartile	Médiane	Moyenne	3ème Quartile	Max
ZA	F/M	0,31	0,61	0,85	0,84	1,03	1,91
ZA	CG/M	0,09	0,42	0,81	1,61	1,19	15,04
ZA	CP/M	0,12	0,45	0,61	0,75	0,86	1,78
BTEX Carottier à gouges							
Zone	Ratio	Min	1er Quartile	Médiane	Moyenne	3ème Quartile	Max
ZA	F/M	0,03	0,66	1,01	2,51	2,48	25,00
ZA	CG/M	0,05	0,41	0,74	0,96	1,33	2,77
ZA	CP/M	0,05	0,40	0,87	1,19	1,35	6,07
BTEX Tarière pleine							
Zone	Ratio	Min	1er Quartile	Médiane	Moyenne	3ème Quartile	Max
ZA	F/M	0,63	0,86	1,06	1,30	1,33	4,78

C10-C40 Carottier sous gaine							
Zone	Ratio	Min	1er Qu.	Médiane	Moyenne	3ème Qu.	Max
ZA	CG/F	0,04	0,55	0,70	0,87	0,96	3,86
Zone	Ratio	Min	1er Qu.	Médiane	Moyenne	3ème Qu.	Max
ZB	CG/F	0,31	0,41	0,64	1,54	1,10	12,85
C10-C40 Carottier à gouges							
Zone	Ratio	Min	1er Qu.	Médiane	Moyenne	3ème Qu.	Max
ZA	CG/F	0,26	0,66	0,98	1,36	1,33	5,58

Légende :

*Ratios = rapport entre la concentration d'une méthode

(F : flacon ; CG : grand cylindre ; CP : petit cylindre) et celle du kit méthanol (M)

Code couleur : rouge ratio <0.8 ; blanc : ratio entre 0.8 et 1.2 ; et vert ratio > 1.2

Valeur en italique et soulignée : ratio basé sur des résultats des hydrocarbures C5-C10 surestimés par le laboratoire (impact lié aux fortes teneurs en PCE)



Centre scientifique et technique
Direction Eau-Environnement-Écotechnologie / Sites sols et sédiments pollués
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 - 45060 Orléans Cedex 2 - France - Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr