

# DIRECTION DES RECHERCHES OCEANIQUES

PROTOCOLE D'INTERVENTION ET DE  
COMPETENCE ENTRE L'IFREMER ET LE  
SERVICE DE NAVIGATION DE LA SEINE (4ème  
SECTION) POUR L'ETUDE PILOTE DES APPORTS  
EN CONTAMINANTS PAR LA SEINE



DERO-90-08-MR

44860  
293

IFREMER  
Centre de Nantes  
B. P. n° 1049  
44037 NANTES CEDEX 01



DIRECTION DES RECHERCHES OCEANIQUES

<b>AUTEUR (S) :</b> IFREMER SERVICE DE NAVIGATION DE LA SEINE (4ème section)		<b>CODE :</b> N° <u>DRO-90-08-MR</u>
<b>TITRE</b> Protocole d'intervention et de compétence entre l'IFREMER et le Service de Navigation de la Seine (4ème section) pour l'étude pilote des apports en contaminants par la Seine		date : octobre 1990 tirage nb : 50 Nb pages : 18 Nb figures : 1 Nb photos :
<b>CONTRAT</b> (intitulé) N° _____		<b>DIFFUSION</b> libre <input checked="" type="checkbox"/> restreinte <input type="checkbox"/> confidentielle <input type="checkbox"/>

**RÉSUMÉ**

Le document présente la méthodologie utilisée et les responsabilités des intervenants dans le programme de suivi des apports en contaminants par la Seine.

**ABSTRACT**

Methods used and parts of participating laboratories in the monitoring programme of contaminants inputs from the Seine River are described.

---

mots-clés : apports, contaminants, flux, Seine, métaux, PCB.

---

key words : inputs, contaminants, flux, Seine, metals, PCBs.

© IFREMER - Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer,





PROTOCOLE D'INTERVENTION ET DE COMPETENCE  
ENTRE L'IFREMER ET LE SERVICE DE NAVIGATION DE LA SEINE (4ème SECTION)  
POUR L'ETUDE PILOTE DES APPORTS EN CONTAMINANTS  
PAR LA SEINE

1. L'étude pilote des apports en contaminants par la Seine est définie dans l'annexe I de ce protocole. Elle porte sur 2 ans  $\frac{1}{2}$  et débutera en juin 1989. Les premiers 6 mois seront en outre consacrés au rodage des méthodes en particulier par des exercices d'intercalibration.
2. L'IFREMER assure la responsabilité scientifique de l'étude en particulier dans la définition de la méthodologie de prélèvement et d'analyse et dans le traitement et l'évaluation de la qualité des données acquises.
3. Le Service de Navigation de la Seine (4ème Section) prend en charge la gestion financière de l'étude ; en particulier la ventilation entre les laboratoires intervenants des crédits nécessaires aux missions et aux analyses.
4. La Cellule anti-pollution du Service de la Navigation de la Seine assure l'échantillonnage, la filtration, le prétraitement des échantillons et l'expédition des échantillons aux laboratoires d'analyse. Ces opérations sont décrites dans l'annexe II. La Cellule prend aussi en charge les dosages de carbone, azote et phosphore dissous et particulaires, et de la mesure des matières en suspension, du pH et de la conductivité.
5. Les méthodes analytiques sont décrites en annexe III.
6. L'IFREMER se charge du dosage des métaux particuliers et de l'arsenic dissous et particulaire. L'IFREMER est aussi responsable de l'organisation des exercices d'intercomparaison entre les laboratoires intervenants.



7. Les dosages de métaux dissous, de PCB et organochlorés dissous et particulaires seront sous-traités au Laboratoire Municipal et Régional de Rouen sous réserve qu'il satisfasse aux exigences du cahier des charges (Annexe IV). Le contrat de sous-traitance sera terminé de droit lorsqu'il apparaîtra que les résultats fournis ne sont pas conformes au cahier des charges.
8. Les données de débit seront fournies par le Service de la Navigation de la Seine.
9. Les deux parties s'engagent à s'échanger toutes les informations à leur disposition susceptibles de favoriser la réalisation de l'étude.

2 mars 1989



## Etude Pilote Seine

IFREMER/Service de Navigation de la Seine (4ème section)

### Annexe I

## Définition et contextes scientifique et règlementaire de l'étude

### RESUME

Le présent projet se propose d'effectuer une première estimation des flux de contaminants (C, N, P, As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn, PCB et pesticides organochlorés) sortant de la Seine sous formes dissoutes et particulaires, en utilisant la méthodologie préconisée par le Conseil International pour l'Exploration de la Mer (1) et les recommandations du groupe d'experts (GESAMP) de l'UNESCO (2). En une station de référence représentative des apports amont des échantillons destinés aux dosages des contaminants (dissous et particulaire) seront prélevés bimensuellement et à une fréquence plus élevée au moment des crues. Parallèlement des dosages de matière en suspension de la conductivité de température et du pH seront aussi effectués. Le programme s'étendra sur 2 ans  $\frac{1}{2}$  et commencera en juin 1989. Le calcul des flux étant effectué sur une base annuelle.

### 1. INTRODUCTION

L'estimation des flux de substances chimiques au niveau des interfaces océaniques est d'une aide précieuse pour élucider leur comportement et leur devenir en milieu marin. Dans le cas de substances polluantes, cette estimation revêt un intérêt supplémentaire. Elle concourt à établir l'importance relative des processus de mobilisation chimique naturels et anthropiques et d'être, par là même, en mesure de déceler les perturbations des équilibres naturels, d'en suivre l'évolution et éventuellement de les prédire.

Les matériaux de source continentale sont apportés au milieu marin par les glaciers, l'atmosphère, les eaux souterraines et les fleuves. C'est par ces derniers que transite une grande partie des substances issues des



activités industrielles et domestiques qui parviennent au milieu côtier. Pour évaluer la contamination côtière, il est par conséquent très important de porter attention à la composition chimique des fleuves et à leur variation.

## 2. CONTEXTE SCIENTIFIQUE

Il est un constat sur lequel, scientifiques et environnementalistes s'accordent : le manque de données fiables en matière de composition en contaminants des eaux fluviales. En effet, ce n'est que très récemment, et ce pour des raisons technologiques, que des données fiables sur les concentrations en métaux en trace et organohalogénés des rivières et des fleuves commencent à être disponibles. Sur la base d'une littérature scientifique maintenant périmée, on a longtemps cru que l'échantillonnage et l'analyse des eaux de rivières étaient plus simples et aisés que ceux de l'eau de mer. Toutefois, les mesures les plus récentes sur la composition chimique des fleuves faites par des laboratoires possédant la maîtrise de la détermination de substances en trace, indiquent que les concentrations de nombreux éléments sont, dans les eaux douces, du même ordre de grandeur que dans l'eau de mer.

C'est le cas du cadmium et du mercure, métaux parmi les plus toxiques et dont les rejets par l'activité industrielle sont patents : à titre d'exemple, leurs concentrations dans l'Amazone, le Mississippi ou le Saint-Laurent est de l'ordre du nanogramme ou de la dizaine de nanogramme par litre. On doit donc s'attendre à ce que les progrès obtenus dans le domaine de l'évaluation des métaux en trace en milieu marin, se réalisent à leur tour dans le cas des eaux fluviales. Il est en conséquence, impératif que les mesures de la composition des eaux des fleuves soient effectuées avec le plus rigoureux souci de contrôle de qualité et d'intercomparabilité, de la même manière que cela a été réalisé dans le cas des eaux marines.

Bien que la plupart des dosages de contaminants soient requis à des fins de réglementations et que celles-ci n'intéressent que des niveaux relativement élevés, il est essentiel d'apprécier précisément que des niveaux naturels et anthropogéniques si l'on veut être capable d'évaluer des tendances et de gérer le milieu dans une vision à long terme.

## 3. CONTEXTE ET ACTIVITES INTERNATIONALES

C'est à partir de ce constat qu'un intérêt considérable s'est développé pour augmenter l'état des connaissances sur les apports fluviaux en contaminants au milieu marin. La Commission Océanographique Internationale (GEMSI) a proposé des activités dans ce sens et le Groupe d'Experts sur les Aspects Scientifiques de Pollution Marine (GESAMP) a mis sur pied un groupe de travail sur la question. L'Unité Internationale (SCOPE/UNEP) sur le carbone a, d'autre part, entrepris une évaluation des apports fluviaux en carbone et minéraux et l'identification de leurs sources à l'échelle planétaire ; de nombreux pays participent à cet effort.

Pour ce qui est plus spécifiquement des écoulements exoréiques vers l'Atlantique nord, bordé par les pays les plus industrialisés, le Conseil International pour l'Exploration de la Mer (CIEM) a mis en avant la nécessité



des études d'apport de contaminants en milieu côtier, en organisant, en 1984, un symposium sur cette question et en menant une réflexion dans son Groupe de Travail de Chimie Marine. Ce dernier a produit des documents qui mettent en lumière la distinction à faire entre les flux bruts (ou flux entrants dans la zone estuarienne) et les flux nets (ou flux à l'océan) et toute la complexité des systèmes estuariens et côtiers qui agissent à la fois comme sites de piégeage et de mobilisation des contaminants. Dans ce contexte, il a été convenu que, dans un premier temps, l'effort porte sur la mesure des apports bruts.

#### 4. CONTEXTE REGLEMENTAIRE

Le contrôle des respects des Conventions d'Oslo et de Paris est assuré par le Programme Conjoint de Contrôle et de Surveillance Continus (PCCSC). A ce titre, des données d'apport sont requises pour remplir deux objectifs : évaluer les niveaux de pollution existants (objectif "C" du PCCSC) et les mesures prises à terre en vue de réduire la contamination marine (objectif "D" du PCCSC). Dans le contexte scientifique et technique décrit précédemment, il n'est pas étonnant que les pays signataires des Conventions éprouvent de réelles difficultés à fournir des données précises en la matière. On peut donc comprendre la position de la délégation française qui, avec prudence, n'a pas jusqu'à présent, fourni de données d'apport.

Cette situation a poussé le Groupe Technique de la Convention de Paris, à convoquer une réunion de travail à Londres, du 2 au 4 octobre 1985, pour tenter d'améliorer la précision des mesures d'apports fluviaux communiqués à la Convention. A cette fin, les pays concernés ont été sollicités pour participer à un exercice pilote d'estimation des flux bruts en désignant un fleuve et en mettant en pratique toutes les connaissances actuelles et recommandations du CIEM. La France s'est engagée à y participer.

#### 5. LIGNES DIRECTRICES DU PROJET PILOTE

##### Site choisi

Le Ministère de l'Environnement a choisi la Seine comme site de l'étude pilote française en raison... "du fait que la baie de Seine a, au titre du PCCSC, été désignée comme zone-test pour l'évaluation de l'efficacité des mesures prises dans le cadre des Conventions en vue de la diminution de la pollution marine".

##### Contaminants étudiés

En raison de leur caractère de polluants prioritaires et de leurs quantités présumées anormales dans les eaux de la Seine, les contaminants suivants ont été choisis : carbone, azote, phosphore, cadmium, cuivre, arsenic, mercure, plomb, zinc, PCB et pesticides organochlorés. La conductivité, la température, la teneur en matière en suspension et le pH seront mesurés parallèlement. En raison du comportement et des devenir



distincts des phases solides et liquides dans les estuaires, des dosages séparés sur phases dissoutes et particulières seront effectués pour chaque contaminant.

### Fréquence d'échantillonnage

Les études hydrodynamiques et géochimiques menées en Seine ont montré la dépendance entre les débits solides et la concentration de la matière en suspension. En substances, les premières crues charrient sur l'espace de quelques jours, jusqu'à 50 % du transport total annuel de matière en suspension auxquelles sont associés une grande partie des contaminants qui retiennent notre intérêt. Si les concentrations des matières en suspension augmentent généralement avec le débit, le maximum arrive en général avant celui du débit. Il en résulte des cycles d'hystérésis à chaque crue et une nette différence entre les concentrations en matière en suspension entre la crue et la décrue.

Des abaques (débit solide - dépôt liquide) ont été réalisés en Seine après deux ans d'échantillonnage journalier. Ils pourront être utilisés pour fixer la fréquence d'échantillonnage. Les flux en solution et en suspension augmentent tous deux avec le débit hydrique, mais le premier croît moins vite que le débit, contrairement au second. Suivant les valeurs des paramètres des relations "flux-débit", les transports en solution pourront dominer pendant de longues périodes ou au contraire, n'être jamais le mode dominant d'exportation de la matière. Dans le cas de la Seine, comme dans la plupart des rivières de plaine, le transport dissous de certaines substances peut dominer en étiage. Par ailleurs, la production algale peut devenir importante en présence de nutriments et si la turbidité diminue, des cycles saisonniers de production primaire peuvent alors s'établir. Il en résulte une diminution des nutriments qui ne doit rien aux variations de débit. L'existence d'un tel processus a été démontré dans le cas de la silice dans la Seine. Toutes ces variations cycliques nuiront à l'évaluation des variations anthropiques à long terme qui nous intéressent ici, si nous ne prenons pas soin de les connaître avec une grande précision.

C'est pourquoi, la fréquence minimale en-dessous de laquelle tout calcul de flux sera entâché d'une erreur énorme, devrait être bimensuelle en dehors des périodes de crue et, au cours de ces dernières, la fréquence d'échantillonnage devrait être au moins bihebdomadaire. Outre la plus grande précision dans le calcul des flux, un avantage de procéder à un rythme d'échantillonnage élevé sera de permettre l'établissement des relations "concentrations-débits" pour chaque type de crue et en étiage. L'établissement de tels modèles pourrait permettre par la suite d'espacer la surveillance et, en procédant par interpolation, d'obtenir une information suffisante mais moins coûteuse.

### Choix de la station d'échantillonnage

Deux principes doivent régir le choix de la station de référence de l'étude pilote afin que l'échantillonnage soit représentatif des apports amont : s'assurer de l'homogénéité de la section transversale sur laquelle elle sera placée et qu'il y ait l'absence complète d'influence marine. La dernière condition n'est réalisée qu'en amont de l'influence de la marée, c'est-à-dire dans le cas de la Seine à Poses.



- (1) Methods of Assessing Gross Riverine Discharges of Trace Metals and Organohalogenes to the Ocean. ICES/ACMP/1982/10 Intern. Council Explor. Sea ; Copenhagen, DK.
  
- (2) IMCO/AO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP. Reports and Studies n° 32. Land-Sea Boundary Flux of Contaminants : Contribution from Rivers. 1982. Genève, CH.



## Annexe II

# Méthodes de prélèvement et de prétraitement des échantillons utilisées par la Cellule Anti-Pollution

### 1. PRELEVEMENTS

#### 1.1. Métaux sauf mercure

Les prélèvements seront effectués dans des flacons en Polyéthylène (PE) de 2 L lavés selon le procédé décrit ci-dessous. Les échantillons sont pris à la main revêtue de gants en PE. L'ouverture des flacons lors du remplissage est effectuée sous la surface de l'eau. Le flacon est rincé trois fois avant remplissage. Les flacons sont enveloppés dans des sacs PE sur les lieux du prélèvement.

#### 1.2. Mercure

Les prélèvements sont effectués de la même façon que pour les autres métaux mais dans un flacon Teflon de 1.7 L. Après le prélèvement le bouchon est serré énergiquement à l'aide d'une pince multiprises.

#### 1.3. PCB

Les prélèvements sont effectués dans deux flacons de verre de 2.5 L. On se réfèrera aux recommandations du rapport de la Commission océanographique internationale (IOC, 1984).

#### 1.4. Autres paramètres

Voir : Aminot, A. 1983. Chapitres IV, VI et XIV. Manuel des analyses chimiques en milieu marin. CNEXO, Brest.



## 2. TRANSPORT

Le transport est effectué de façon à ce que les échantillons ne s'échauffent pas. Ils sont stockés à + 4°C jusqu'au moment de la filtration qui doit intervenir dans les plus brefs délais.

## 3. FILTRATION (voir figure 1)

Les filtrations doivent être effectuées sous hotte à flux laminaire.

### 3.1. Récolte des échantillons d'eau filtrée pour la mesure des métaux dissous (sauf Hg et As) (Laboratoire Municipal et Régional de Rouen, LMRR)

Les échantillons sont filtrés sur des membranes en polycarbonate (0,4 µ) (prélavées à l'acide) ou tout autre type pour lequel on aura montré qu'elles ne sont pas responsables de la contamination des échantillons. Le support de membrane est en matière plastique lavée selon le procédé décrit en 4.1. Le filtrat est recueilli dans des flacons en PE nettoyés selon la méthode décrite plus bas. Les premiers mL de filtrat servent à rincer le flacon de stockage (3 rinçages). Les échantillons filtrés sont ensuite acidifiés (HNO<sub>3</sub> ou HCl de haute pureté) pour amener le pH entre 1 et 2 (100 µL d'H<sup>+</sup> pour 3 100 mL d'échantillon). Les échantillons filtrés et acidifiés peuvent être conservés dans un emballage en PE plusieurs semaines. Le manipulateur portera des gants en PE pendant toute l'opération.

### 3.2. Récolte des échantillons pour la mesure des métaux particuliers (sauf Hg) et de l'As dissous (IFREMER)

Les échantillons sont filtrés sur des membranes en polycarbonate (0,4 µ) (prélavées et pesées fournies par l'IFREMER). Le support est constitué par un système Sartorius (SM 1511) modifié (fourni par l'IFREMER).

Il est lavé selon le procédé décrit en 4.1. Les premiers mL servent à rincer le flacon de stockage (3 rinçages). Les échantillons filtrés (250 à 500 mL) sont ensuite acidifiés par HCl (de haute pureté ; 0,1 mL pour 100 mL). Ils sont conservés dans des sacs en PE. Les membranes sont conservées dans des contenants en polystyrène (fournis lavés et pesés par l'IFREMER). Ils seront conservés au congélateur jusqu'à leur expédition à l'IFREMER (Centre de Nantes). Le manipulateur portera des gants en PE pendant les opérations.

### 3.3. Mercure dissous (LMRR) et particulaire (IFREMER)

Le support de filtre est en verre (voir lavage ci-dessous). Les filtres sont en fibre de verre (type Whatman GF/F) ; après combustion à 400°C pendant 24 h, ils sont maintenus dans une solution HNO<sub>3</sub> (5 %) dans un flacon en verre ou téflon fermé jusqu'au moment de leur emploi.<sup>3</sup>



Le filtrat est recueilli dans des flacons en verre ou en téflon prélavés (les premiers mL servent à rincer le flacon) ; les échantillons filtrés sont acidifiés à  $\text{pH} < 1$  (2,5 mL HCl haute pureté 500 mL d'échantillon). Les flacons sont hermétiquement clos (au moyen d'une pince-multiprises) puis enveloppés dans des sacs en PE.

Les filtres sont conservés dans les mêmes contenants que les autres métaux. Ils sont expédiés au laboratoire IFREMER de Nantes le plus rapidement possible ou sont gardés au congélateur.

### 3.4. PCBs (LMRR)

La filtration sera effectuée sur filtres en fibre de verre (type GF/F) conditionnés (combustion et extraction) sur un support de filtre en acier inox (142 mm) du type Sartorius (SM 1274). On se référera au document IOC (1984) pour plus de détails. Une fraction du filtrat pourra servir à la mesure du carbone organique dissous.

### 3.5. Autres paramètres

Voir : Aminot, A. 1983. Chapitre VI et XIV. Manuel des analyses chimiques en milieu marin. CNEOX, Brest.

## 4. NETTOYAGE DU MATERIEL

### 4.1. Métaux

Lors d'un premier lavage, le matériel en matière plastique incluant le téflon et le matériel en verre, après un lavage au détergent et un rinçage à l'eau déionisée (ED), sont mis à séjourner une semaine dans  $\text{HNO}_3$  (35 %), sont rincés à ED puis mis à séjourner une semaine supplémentaire dans  $\text{HNO}_3$  (10 %) puis rincés à ED. Lors de nettoyages subséquents, seul le lavage  $\text{HNO}_3$  10 % (3 jours au moins) et le rinçage sont requis. Le flaconnage est de préférence gardé rempli d'ED acidifié ( $\text{HNO}_3$  ou HCl haute pureté,  $\text{pH}$  1 à 2). Les flacons en verre sont chauffés avant lavage à  $400^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Une fois nettoyé, le matériel est enveloppé dans des sacs en PE.

### 4.2. PCBs

Après un premier lavage au détergent et rinçage à l'eau déionisée et passée sur charbon actif, on effectuera des rinçages successifs à l'acétone puis à l'hexane (Pestipur). La verrerie sera passée au four à  $450^\circ\text{C}$  pendant 12 heures.



## 5. REFERENCES

Pour des questions particulières relatives aux prélèvements, on se référera entre autres, aux publications suivantes :

Berman, S.S., Yeats, P.A. : 1985. "L'échantillonnage de l'eau de mer aux fins des métaux en traces" (Sampling of Seawater for Trace Metals), CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 16, 1-19.

Mart, L. : 1979. "Prévention de la contamination et autres dangers pour l'exactitude de l'analyse polarographique des métaux en traces dans les eaux naturelles" ("Prevention of Contamination and other accuracy risks in voltametric trace analysis of natural waters"). Partie I "Etapes préparatoires, filtrage et stockage des échantillons d'eau" ("Preparatory Steps, Filtration and Storage of Water Samples"), Fres. Z. Anal. Chem. 296, 250-257. Partie II "La collecte des échantillon d'eau de surace" ("Collection of Surface Water Samples"), Fres. Z. Anal. Chem. 299, 97-102.

Intergovernmental Oceanographic Commission. (I.O.C.) 1984. "The determination of polychlorinated biphenyls in open ocean waters". Technical Series. N° 26, 48 p UNESCO. Paris.



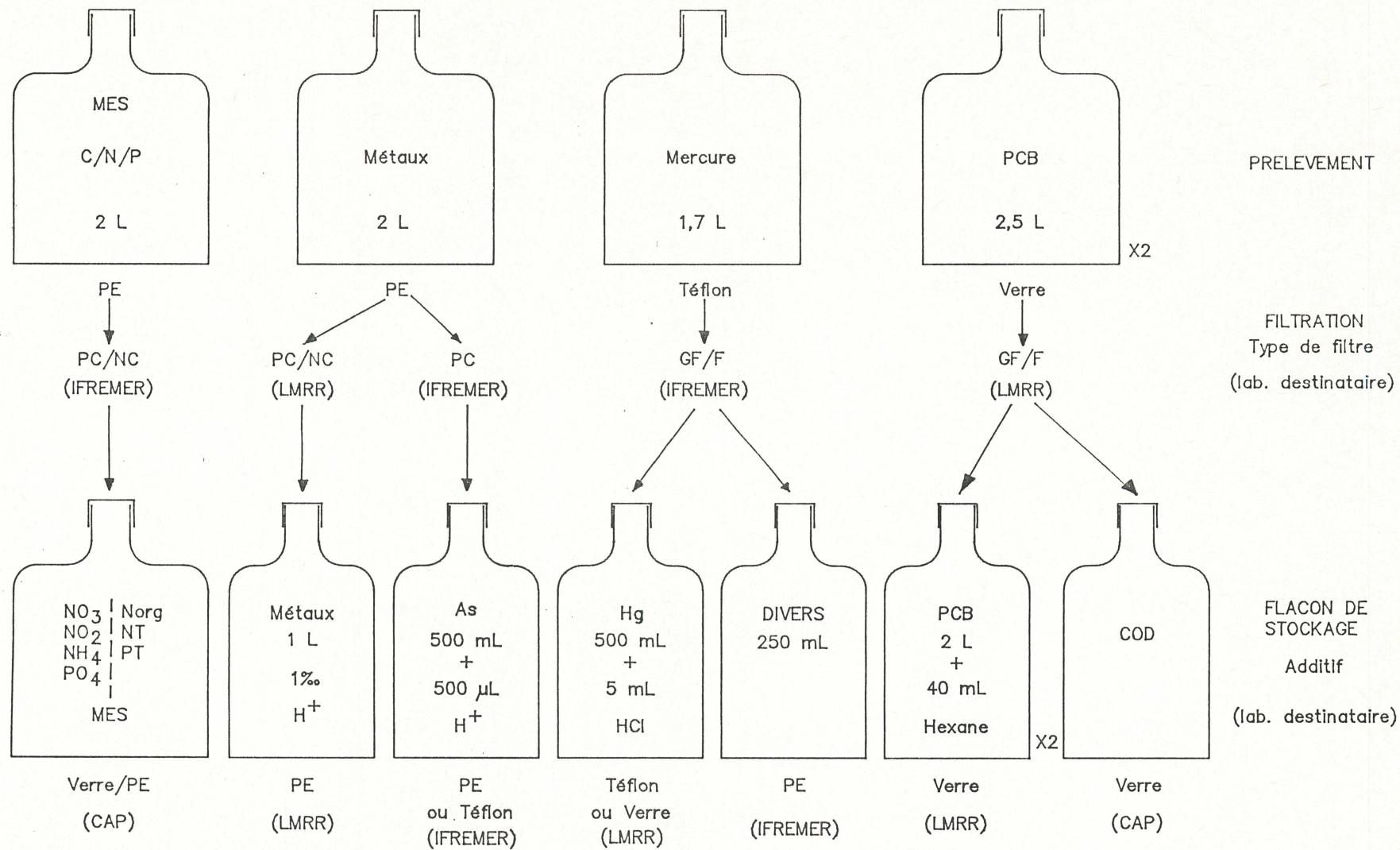


Fig.1. Protocole de prélèvements et de filtrations.

PC: Polycarbonate  
PE: Polyéthylène  
NC: Nitrate de cellulose  
GF/F: Fibre de verre

IFREMER: Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer.  
LMRR: Laboratoire Municipal et Régional de Rouen.  
CAP: Cellule Anti-Pollution.



## Annexe III

### Méthodes analytiques

#### 1. METAUX DISSOUS SAUF MERCURE ET ARSENIC

Les méthodes analytiques pourront être choisies parmi les suivantes avec des adaptations éventuelles.

Bruland, K.W., Franks, RP, Knauer, G.A. et Martin, J.H. 1979.

"Méthodes d'échantillonnage et d'analyse pour la détermination du cuivre, du cadmium, du zinc et du nickel au niveau du nanogramme par litre d'eau de mer" ("Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc and nickel at the nanogram per liter level in seawater"). Anal. Chim. Acta, 105, 233-245.

Danielsson, L.G., Magnusson, B. et Westerlund, S. 1978.

"Une méthode améliorée d'extraction des métaux pour le dosage des métaux en traces dans l'eau de mer par spectrophotométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique" ("An improved metal extraction procedure for the determination of trace metals in seawater by atomic absorption spectrophotometry with electrothermal atomization"). Anal. Chim. Acta, 98, 47-57.

Sturgeon, R.E., Berman, S.S., Willie, S.N. et Desaulniers, J.A.H. 1981.

"La préconcentration des éléments en traces extraits de l'eau de mer par du 8-hydroxyquinoline immobilisé par du silicate" ("Preconcentration of trace elements from seawater with silica-immobilized 8-hydroxyquinoline"), Anal. Chem., 53, 2337-2340.



Boyle, E.A. et Edmond, J.M. 1977.

"Dosage du cuivre, du nickel et du cadmium dans l'eau de mer par coprécipitation au chélate APDC et spectrométrie d'absorption atomique sans flamme" ("Determination of copper, nickel and cadmium in seawater by APDC chelate coprecipitation and flameless atomic absorption spectrometry"), Anal. Chim. Acta, 81, 189-197.

Smith, R.G. et Windom, H.L. 1980.

"Une technique d'extraction au solvant pour le dosage au niveau nanogramme par litre des teneurs de cadmium, cuivre, nickel et zinc dans l'eau de mer" ("A solvent extraction technique for determining nanogram per litre concentrations of cadmium, copper, nickel and zinc in seawater"), Anal. Chim. Acta, 113, 39-46.

Kremling, K., Olafsson, I., Andreae, M. et Koroleff, F. 1983.

"Le dosage des métaux en traces" ("Determination of trace metals"), in Grasshoff, K (ed.). "Méthodes d'analyse de l'eau de mer" ("Methods of seawater analysis"), Verlag Chemie, Weinheim/Bergst. 2<sup>e</sup> édition.

De plus si l'on dispose d'un spectrophotomètre d'absorption à atomisation électrothermique équipé d'une correction d'absorption non spécifique à effet Zeeman, des méthodes dites par injection directe sont utilisables pour certains métaux (Cd, Zn, etc.).

## 2. ARSENIC TOTAL DISSOUS

La détermination de l'arsenic total dissous sera effectuée par une technique mettant en oeuvre la génération d'hydrure. On pourra s'inspirer de :

Gun, A.M. 1983.

An automated hydride generation AAS method for the determination of total arsenic in raw and potable water. Technical Report TR 191.WRC. Environment ; Medmenham Laboratory, Henry Road, PO Box 16, Marlow Bucks. SL7 2HD (Grande Bretagne).

Seyler, P. 1985. Formes chimiques de l'arsenic en milieu estuarien. Thèse de doctorat, Université de Paris 6 (specialité : Eau et Environnement) 194 pp.

## 3. MERCURE TOTAL DISSOUS

On se référera à :

Cossa, D. et Courau, P. 1984.

ICES Fifth Round Intercalibration Exercise on Trace Metal in Seawater. Report of Section 4. Intern. Council Exploration Sea. Mar. Environ. Qual. Com. CM 1984/E : 40.



Bloom, N.S. et Crecelius, E.A. 1983.  
Determination of mercury in seawater at nanogram per liter level. Mar. Chem.,  
14 : 49-59.

#### 4. PCBs DISSOUS ET PARTICULAIRES

Intergovernmental Oceanographic Commission. 1984. The determination of polychlorobiphenyls in open ocean waters. Technical Serie n° 26. UNESCO, Paris.

#### 5. METAUX PARTICULAIRES

Pour le choix des méthodes analytiques, on se référera à :

Sturgeon, R.E. et al. 1982.  
Determination of trace metals in estuarine sediments by GF-AAS. Anal. Chem. Acta, 134 : 283-291.

Eggiman, D.W. et Betzer, P.R. 1976.  
Decomposition and analysis of refractory suspended Material. Anal. Chem., 48 : 886-891.

Rantala, R.T.T. et Loring, D.H. 1977.  
A rapid determination of 10 elements in suspended particulate matter by AAS  
Atom. Absorp. Newsl., 16 : 51-53.

#### 6. C, N, P DISSOUS ET PARTICULAIRES (COD, COP, N et P total, NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>), pH ET MES

Les méthodes d'analyses préconisées sont conformes aux normes NFT : 90013 (1985), 90015 (1975), 90023 (1982), 90105 (1975), 90110 (1981). On se référera aussi à Aminot, A. 1983. Chapitres IV, VI et XIV. Manuel des analyses chimiques en milieu marin. CNEXO, Brest.



Etude Pilote Seine

IFREMER/Service de Navigation de la Seine (4ème section)

Annexe IV

Cahier des charges destiné  
au laboratoire sous-traitant

1. Les dosages de traces de contaminants seront effectués conformément à l'annexe III et aux recommandations contenues dans le manuel du Conseil International d'Exploration de la Mer intitulé "Control procedures : Good laboratory practice and quality assurance" (Techniques in Marine environmental sciences n° 6, Decembre 1987, ICES Palaegade 2-4. DK 1261 Copenhague ISSN 0903-2606. 33 pp) ou à sa version française éditée par l'IFREMER (Rapport DERO-89-01-MR).
2. En particulier le laboratoire sous-traitant utilisera systématiquement, lors de chaque série de dosage, les échantillons de référence préconisés par l'IFREMER (en ce qui concerne les métaux on utilisera le matériau de référence standard SLR1 du Conseil National de la Recherche du Canada). Une procédure rigoureuse de contrôle et de suivi des blancs sera maintenue.

On pourra se référer aussi aux articles suivants :

Kirchmir, C.J., 1983.

"Le contrôle de la qualité dans les analyses de l'eau" ("Quality control in water analyses"), Environ. Sci. Technol. 17, 174a-180a.

Griepink, B., 1984.

"L'amélioration de la qualité des analyses en traces dans l'environnement" ("Improving the quality of environmental Trace Analysis"), Fres, Z. Anal. Chem. 317, 210-212.

Berman, S.S. et al., 1983.

"La préparation des matériaux de référence de l'eau de mer" ("Preparation of the seawater reference material"), Mar. Poll. Bulletin 14, 69-73.



Taylor, J.K., 1985.

"Matériaux de référence standards : Manuel des utilisateurs de MRS" ("Standard Reference Material : Handbook for SRM Users"), Publication spéciale NBS 260-100, US Dept. of Commerce, National Bureau of Standards (NBS).

Taylor, J.K., 1985.

"Les principes de l'assurance de qualité des dosages chimiques" ("Principles of Quality assurance of Chemical Measurements"), NBSIR 85-3105, US Department of Commerce, National Bureau of Standards.

Kateman, G. Pijpers, F.W., 1981.

"Le contrôle de la qualité en chimie analytique" ("Quality Control in Analytical Chemistry"), J. Wiley and Sons, New York ISBN 0-471-46020-6.

Comité ASTM E-11. Manuel ASTM sur la présentation des données et sur l'analyse des tableaux de contrôle (ASTM Manual on Presentation of Data and Control Chart Analysis), STP-15D, ASTM, Philadelphie, PA 19103, Etats Unis.

National Oceanic and Atmospheric Administration, 1986.

Catalogue des standards et des matériaux de référence destinés à la science marine (Catalogue of Standard and Reference Materials for Marine Science), National Status and Trends Program, Department of Commerce, Etats-Unis.

Minamatsu, Y., Pan, R.M., 1985.

"Etude des matériaux de référence disponibles à l'heure actuelle sur le plan du dosage des éléments en traces dans les matériaux biologiques et environnementaux" ("Survey of currently available reference materials for use in connection with the determination of trace elements in biological and environmental materials"), IAEA/RL/128, International Atomic Energy Agency (Agence Internationale de l'Energie Atomique).

3. Le laboratoire sous-traitant fournira à l'IFREMER et à la cellule anti-pollution, tous les 3 mois en même temps que les résultats des dosages, les diagrammes de contrôle de la précision et des blancs (évolutions temporelles de la réponse analytique des échantillons de référence et des blancs).
4. La quantification des PCBs sera établie par congénères selon la liste suivante : 28, 31, 35, 52, 101, 105, 118, 138, 153, 180 et 189. Les enregistrements chromatographiques seront fournis en même temps que les résultats analytiques.
5. Au début de l'étude pilote un exercice d'intercomparaison des résultats sera organisé entre le laboratoire sous-traitant et l'IFREMER. Cet exercice testera l'ensemble du processus prélèvement/filtration/dosage ; il portera sur tous les contaminants de l'étude pilote soit : Cd, Pb, Cu, Zn, Hg, As, PCBs à l'état dissous et les PCB et pesticides organochlorés à



l'état particulaire. Les résultats de l'exercice seront fournis à l'IFREMER et à la cellule anti-pollution au plus tard 2 mois après l'exercice. Les résultats de l'exercice détermineront la poursuite de la sous-traitance.

6. Les limites de détections des méthodes analytiques seront amenées à :

. pour les contaminants dissous

Cd : 5 ng.L <sup>-1</sup>	Pb : 10 ng.L <sup>-1</sup>
Zn : 40 ng.L <sup>-1</sup>	Hg : 0.5 ng.L <sup>-1</sup>
Cu : 20 ng.L <sup>-1</sup>	As : 100 ng.L <sup>-1</sup>
CB individuels 0.1 ng.L <sup>-1</sup>	

. pour les contaminants particulaires : CB individuel : 0.01 µg.g<sup>-1</sup>

7. Le non respect du cahier des charges entraînera la suspension de la sous-traitance.