

COMPARAISON DE PROTOCOLES DE PRELEVEMENT DES SOLS POUR L'ANALYSE DES COV

ETUDE DE COMPARAISON DE PROTOCOLES DE PRELEVEMENT,
D'ECHANTILLONNAGE ET DE PREPARATION DES ECHANTILLONS
POUR L'ANALYSE DES COV DANS LES SOLS, RECOMMANDATIONS
POUR UNE HOMOGENEISATION DES (BONNES) PRATIQUES

30 mars 2015

Étude co-financée par l'ADEME (Décision n°1372C0053), réalisée par
Sébastien KASKASSIAN, Thomas GLEIZE, Jean-Marie CÔME, BURGEAP

Coordination technique : Yves DUCLOS, Service Friches Urbaines et Sites Pollués – SFUSP –
Direction Villes et Territoires Durables – ADEME Angers



REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier les membres du comité de suivi de l'étude pour leur implication :

Nom, Société		Rôle
Yves Duclos, ADEME		Comité de suivi (réunions, relecture) Observation des opérations sur site
Claire Pichon, AGROLAB		Comité de suivi (réunions, relecture) Observation des opérations sur site Analyse des échantillons
Isabelle Compoint-Zoia, ALCONTROL		Comité de suivi (réunions, relecture) Observation des opérations sur site Analyse des échantillons
Bahia Nouri, CARSO		Comité de suivi (réunions, relecture) Analyse des échantillons
Damien Faisan, DEKRA, bureau d'étude représentant l'UPDS		Comité de suivi (réunions, relecture) Mise en œuvre des prélèvements sur site
Sylvain Choquet, EUROFINS		Comité de suivi (réunions, relecture) Observation des opérations sur site Analyse des échantillons
Thierry Blondel, UCIE		Comité de suivi (réunions, relecture)
Christel de La Hougue, déléguée générale de l'UPDS		Comité de suivi (réunions, relecture)
Audrey Goutagnieux, WESSLING		Comité de suivi (réunions, relecture) Analyse des échantillons

En français :

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par la caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

SOMMAIRE

Résumé	4
1. Contexte	6
2. Périmètre et objectifs de l'étude	6
3. Mise en œuvre des protocoles.....	7
3.1. Protocoles testés.....	7
3.2. Conditions de mise en œuvre	9
3.3. Méthodes de comparaison	10
4. Observations, mesures et analyses	11
5. Comparaison des protocoles	16
5.1. Comparaison des méthodes de forage	16
5.2. Comparaison des méthodes d'échantillonnage et de conditionnement des échantillons	18
6. Recommandations et perspectives	26
6.1. Recommandations concernant les méthodes de forage	26
6.2. Recommandations concernant les méthodes d'échantillonnage et de conditionnement des échantillons.....	26
6.3. Recommandations concernant les pratiques analytiques	28
7. Références	29

Ce document constitue le livrable public, rapport référencé CREDMN131532 – RREDNO00035, de l'étude réalisée par BURGEAP dans le cadre de la décision ADEME n°1372C0053 et correspond au résumé étendu du rapport final référencé comme suit :

Kaskassian S., Gleize T., Côme J.-M., 2015. Comparaison de protocoles de prélèvement des sols pour l'analyse des COV - Etude 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.

Résumé

Compte tenu de l'hétérogénéité de répartition spatiale des pollutions dans les sols, des caractéristiques des COV (volatilité, sorption) et des différences de concentrations mesurées en fonction de la méthode de caractérisation retenue, définir des protocoles d'échantillonnage représentatifs des concentrations en COV dans la matrice sol est un enjeu lourd de conséquences pour la gestion des sites pollués (risques sanitaires, diagnostics des sols, délimitation des zones à traiter, dimensionnement et contrôle des travaux, ...).

L'objectif de cette étude est d'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 des bureaux d'études et laboratoires d'analyse participants.

Méthode de sondage : au vu des résultats des travaux menés, pour la recherche de COV dans les sols, nous recommandons de retenir de préférence la foration par sondage carotté sous gaine, méthode de type « Dual Tube », largement répandue, car elle permet une meilleure discrétisation verticale, de prélever les sables sous nappe, limite l'homogénéisation verticale des concentrations en polluants, la déstructuration et l'exposition des sols à l'air et facilite les mesures PID sur site. Cette méthode de foration augmente certes le coût global du diagnostic (+22 à +34% par rapport à la foration à la tarière), mais elle évite les biais de représentativité du sondage à la tarière : concentrations dans les sables situés entre 4,5 et 7m de profondeur surestimées d'un facteur 5 à 8 en moyenne du fait de l'effet d'homogénéisation avec les limons très impactés et situés en surface sur le site d'étude.

Méthode d'échantillonnage : la norme ISO 22155 [3] référence deux méthodes pour l'échantillonnage des sols : les flacons contenant du méthanol (Kit Méthanol- méthode M4) et les tubes inox d'un volume de 200mL (Soil Corer 226 mL, [18]). Nous recommandons l'utilisation de Kits Méthanol : prélèvement d'un échantillon intact de sol à l'aide d'un emporte-pièce, introduction de la prise d'essai sous méthanol sur site, transport sous méthanol. Cette méthode, déjà proposée par certains laboratoires depuis plusieurs années, limite les pertes de COV tout au long de la chaîne allant du prélèvement à l'analyse, facilite les manipulations sur site et au laboratoire et accroît le contrôle qualité (blanc méthanol de la chaîne, traçage de l'efficacité d'extraction des COV et des éventuelles pertes). La présence de méthanol dans les flacons, composé inflammable et toxique, induit des contraintes (sécurité des opérateurs, transport réglementé, date de péremption des flacons) et un faible surcoût global du diagnostic (préparation et transport des kits, +6 à +8%) par rapport à l'utilisation de la méthode dite « classique » (prélèvement d'échantillons de sol à l'aide d'une pelle manuelle et conditionnement en Pot Brut). En revanche, cette dernière méthode sous-estime les concentrations en COV d'un facteur 1,7 à 2,3 en moyenne dans les limons et d'un facteur 5,1 à 130 en moyenne dans les sables sous-jacents (échantillons prélevés à l'aide des sondages carottés sous gaine) par rapport à l'utilisation du Kit Méthanol et ce quels que soient les concentrations et les composés.

La troisième méthode testée, Soil Corer 16mL (version « faible volume » mais identique à celle référencée dans la norme ISO 22155 quant aux étapes d'échantillonnage, de conditionnement et de manipulation au laboratoire pour l'analyse), est au moins aussi peu, voire moins, conservative que la méthode « classique » et accroît les difficultés de mise en œuvre.

Ce document détaille les méthodes mises en œuvre, les résultats acquis, les recommandations et les perspectives concernant les méthodes de foration, les méthodes d'échantillonnage et de conditionnement des échantillons ainsi que les pratiques analytiques.

1. Contexte

Depuis le milieu des années 1990, des acteurs français et étrangers travaillant dans le cadre de la caractérisation des pollutions organiques dans les sols cherchent à améliorer les méthodes et protocoles visant à localiser et quantifier les zones de contamination par des Composés Organo-Volatils (COV¹) dans les sols. Cette recherche d'amélioration s'est traduite par la production de différents outils réglementaires [2], normatifs [3, 4, 5, 6], méthodologiques [7, 8, 9, 10], de métrologie [11, 12] et d'échantillonnage [13, 14, 15, 16].

En particulier, les travaux réalisés au cours du projet ADEME / MACAOH [7] ont permis de rendre compte de différences de concentrations en COV dans les sols de plusieurs ordres de grandeur selon les protocoles mis en œuvre. Compte tenu de l'hétérogénéité de répartition spatiale des pollutions dans les sols, des caractéristiques des COV (volatilité, sorption) et des différences de concentrations mesurées en fonction de la méthode de caractérisation retenue, définir des protocoles d'échantillonnage représentatifs des concentrations en COV dans la matrice sol² est un enjeu lourd de conséquences pour la gestion des sites pollués (risques sanitaires, diagnostics des sols, délimitation des zones à traiter, dimensionnement et contrôle des travaux, ...).

Par « protocole de prélèvement des sols pour l'analyse des COV », on entend une méthode consistant en une succession d'étapes allant de la foration d'un sondage sur site à la fourniture du bordereau d'analyse du laboratoire et passant par le choix, le prélèvement, le conditionnement des échantillons sur site ainsi que la préparation des échantillons puis l'analyse des COV par le laboratoire.

2. Périmètre et objectifs de l'étude

En France, les prestations réalisées par les bureaux d'études, les entreprises de dépollution et les laboratoires d'analyse sont encadrés par différents documents normatifs et techniques (norme NFX 31-620 [6], Annexes II et III des textes de 2007 [2], ...) et par des actions des pouvoirs publics (en particulier le GT MEDDE « normes analytiques », [17]).

Dans un tel contexte, vu les enjeux induits par une mésestimation des concentrations en COV dans les sols par les méthodes communément mises en œuvre, BURGEAP a proposé à l'ADEME la réalisation d'une étude de comparaison de différents protocoles d'échantillonnage des sols afin de fournir des éléments discriminants les différents protocoles, d'élaborer des recommandations pour améliorer les prestations de prélèvements et de conduire à l'homogénéisation des (bonnes) pratiques.

Cette étude a impliqué les laboratoires d'analyse AGROLAB, ALCONTROL, CARSO, EUROFINS, WESSLING ainsi que des représentants de l'UPDS et de l'UCIE au sein d'un comité de suivi chargé d'échanger sur le programme des essais, les interprétations et les documents publics issus de l'étude.

¹ Composés organiques ayant une pression de vapeur saturante \geq à 0.01 kPa à 20°C ou équivalent [1].

² Matrice incluant potentiellement les grains solides et les polluants sorbés, complexés ou précipités, l'eau porale et les polluants dissous ou particuliers, l'air poral et les polluants gazeux ainsi que la phase organique (NAPL pour Non Aqueous Phase Liquids en anglais).

En aucun cas, cette étude n'a pour objectif de constituer un essai inter-laboratoires ou d'équipe de prélèvement. Les protocoles sont détaillés mais les résultats analytiques et les ateliers de préparation des échantillons sont rendus anonymes.

Les résultats de cette étude ont été présentés à la réunion du 6 février 2014 du « Groupe de Travail sur les normes analytiques » organisé par le MEDDE.

3. Mise en œuvre des protocoles

Les protocoles de prélèvement retenus ont été mis en œuvre sur un ancien site de stockage de produits chimiques au droit d'une zone source polluée par des composés organo-halogénés volatils (COHV). Le sous-sol est constitué d'alluvions récentes limono-argileuses jusqu'à 4m de profondeur puis d'alluvions anciennes sableuses assises sur un substratum marneux (16m de profondeur).

Les interprétations menées cherchent à identifier les contraintes et avantages opérationnels de chaque méthode, les différences de concentrations mesurées à l'aide des différents protocoles et les biais associés. Ces éléments, synthétisés sous forme d'un bilan coûts-avantages, ont vocation à soutenir l'effort de diffusion et d'appropriation de ces méthodes auprès de l'ensemble des acteurs des sites pollués (bureaux d'étude, entreprise de travaux, laboratoires, institutionnels, donneurs d'ordre...).

3.1. Protocoles testés

Les deux méthodes de forage (0 à 7m de profondeur : limons puis sables) étudiées sont :

- le sondage à la tarière hélicoïdale (méthode destructive),
- le sondage au carottier (double-enveloppe ou Dual Tube) sous gaine (méthode conservative).

Trois méthodes d'échantillonnage et de conditionnement des sols, parmi cinq initialement envisagées, sont étudiées (Figure 1) :

- la méthode « M1 – Pot Brut » = échantillonnage de sol à l'aide d'une pelle inox, conditionnement de l'échantillon dans un pot brut (sans ciel gazeux, prise d'essai : 60 à 120mL). Cette méthode correspond aux pratiques usuelles actuellement mises en œuvre en France [5, 10], sauf le volume échantillonné (cf. ci-dessous) ;
- la méthode « M3 – Soil Corer » = échantillonnage de sol à l'aide de l'emporte-pièce et de la cartouche inox fournis dans le kit [16, 18], conditionnement de l'échantillon en cartouche bouchée aux deux extrémités (prise d'essai : 16mL). Cette méthode est la version « faible volume » d'une des alternatives préconisées [3³], ce qui limite l'effet de volume dans les comparaisons (cf. ci-dessous) et permet l'utilisation du kit d'échantillonnage seul (indépendamment de la méthode de forage [20]) ;
- la méthode « M4 – Kit Méthanol » = échantillonnage de sol à l'aide d'une seringue coupée en son extrémité, introduction de l'échantillon (prise d'essai : 10 à 12mL) dans le flacon contenant le méthanol. Cette méthode correspond à celle proposée dans le guide ADEME / MACAOH [7] et c'est une des alternatives préconisées [3].

³ La norme ISO 22155 s'applique aux COV suivants : certains hydrocarbures aromatiques (BTEX, styrène, naphtalène) et halogénés (certains chloroéthènes, chloroéthanes, chlorométhanes, chloropropanes, chloropropènes et chlorobenzènes) ainsi que certains éthers aliphatiques (MTBE, TAME).

Afin de limiter l'influence de la taille de l'échantillon sur la méthode de prélèvement et compte tenu des prises d'essai de taille plus réduites pour les méthodes M3 et M4 (10 à 20 mL), la méthode M1 a été modifiée par rapport aux pratiques usuelles : en effet, les laboratoires ont fourni des flacons d'un volume utile plus faible (60 à 120 mL) qu'habituellement (250 à 320 mL). Cet échantillon sera utilisé pour l'analyse des COV et de la teneur en Matières Sèches (cette dernière sera aussi valorisée pour les méthodes M3 et M4).

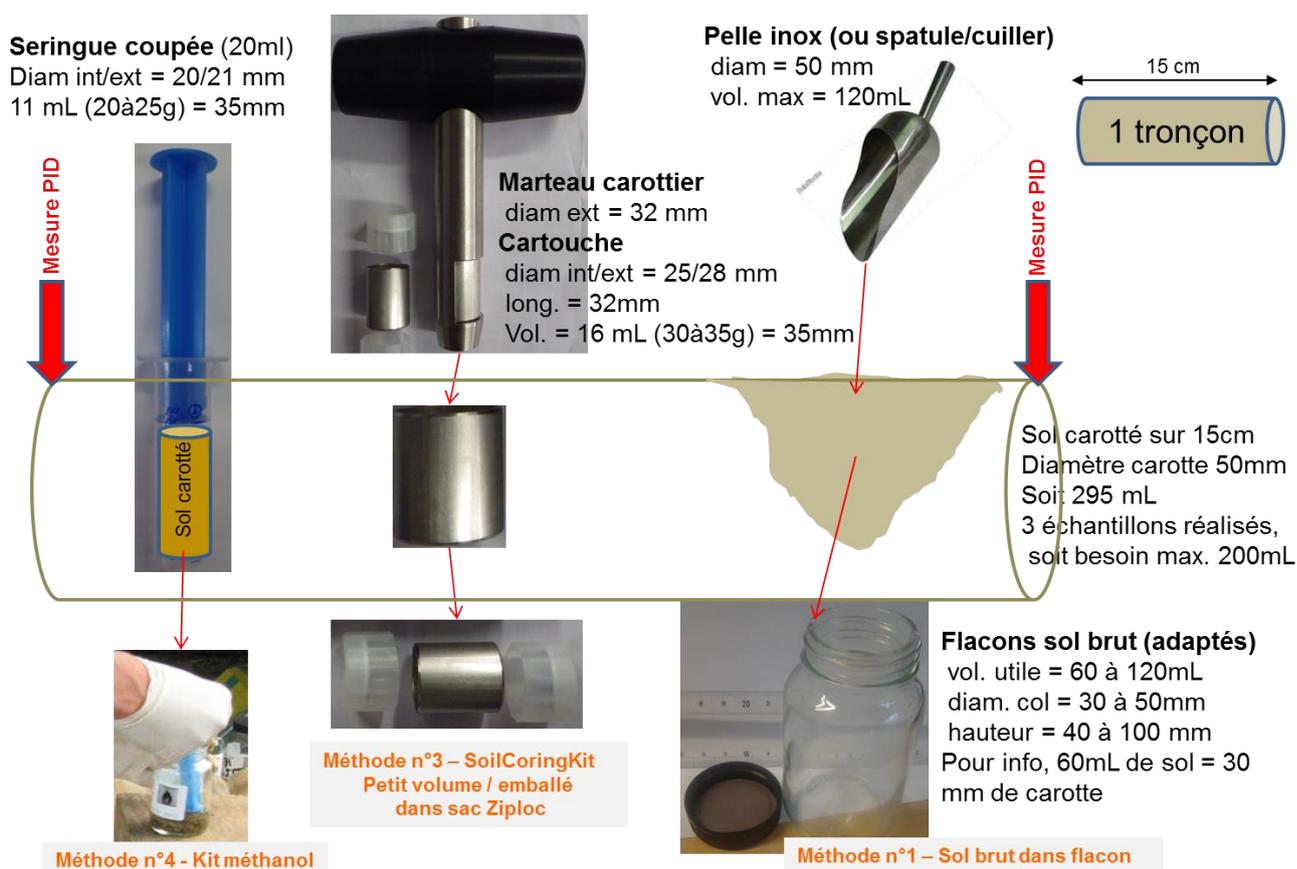


FIGURE 1 – ORGANISATION SCHEMATIQUE DES 3 PROTOCOLES DE PRELEVEMENT MIS EN ŒUVRE AU SEIN D'UN TRONÇON DE CAROTTE DE 15 CM DE LONGUEUR REPUTE HOMOGENE

Compte-tenu du site de démonstration retenu, différents critères sont étudiés : la lithologie (limons en zone non saturée et sables en zone saturée), les polluants (principaux COHV du site⁴ : PCE, TCE, cis-DCE, CV, HCA, 1,1,1-TCA, CCl₄) et les gammes de concentrations (sondages en zone 1 : 1 à 100 mg/kg MS, sondages en zone 2 : 100 à 10 000 mg/kg MS).

⁴ PCE : Perchloroéthylène, TCE : Trichloroéthylène, cis-DCE : cis-1,2-Dichloroéthylène, CV : Chlorure de Vinyle, HCA : Hexachloroéthane, 1,1,1-TCA : 1,1,1-Trichloroéthane, CCl₄ : Tétrachlorure de Carbone.

3.2. Conditions de mise en œuvre

La mise en œuvre sur site est coordonnée par BURGEAP. Deux ateliers d'échantillonnage et cinq laboratoires d'analyse prennent en charge les différents triplets d'échantillons (3 méthodes M1 M3, M4). Les couples « atelier x laboratoire » sont piochés aléatoirement en évitant de reproduire les mêmes successions le long de chaque sondage et en veillant à répartir le nombre d'échantillons et le type de matrice.

Pour les sondages carottés sous gaine (zone 1 puis zone 2), les étapes décrites ci-après sont effectuées après la foration de chaque carotte :

- Transport de la carotte sur l'établi de préparation,
- Mesure du profil PID dans les carottes de sol (pas approximatif de 15cm) pour identifier les tronçons « réputés homogènes » à prélever,
- Levé de la coupe et découpe des tronçons (longueur approximative de 15cm),
- Stockage temporaire des tronçons sur site dans des glacières réfrigérées,
- Sélection des tronçons à échantillonner et du couple « atelier x laboratoire »,
- Prélèvement des échantillons de sol selon chaque protocole dans chaque tronçon.

Les sondages à la tarière sont réalisés une fois les sondages carottés terminés et sont positionnés à environ 50cm de distance. Les prélèvements sont réalisés sur les tiges de tarière selon les mêmes protocoles et aux mêmes profondeurs que sur les sondages carottés correspondants.

Pour les terrains limoneux, les sols restent sur les hélices : immédiatement après la foration les tiges de tarière sont posées à l'horizontale sur l'établi pour le prélèvement. Pour les sols sableux humides en revanche les prélèvements sont réalisés, sans délais, directement à la remontée de la tarière sur la machine de forage sans déplacer celle-ci pour éviter la retombée des sols peu consolidés.

Les sondages sont forés jusqu'à 7m de profondeur (sauf T1, impossibilité de prélever les sables) afin de prélever suffisamment d'échantillons de chaque matrice.

La température de la nappe (située vers 4 m de profondeur) varie de 14 à 16°C et celle de l'atmosphère de 16 à 20°C pendant la journée de prélèvement. Les tronçons de carotte sont stockés temporairement jusqu'à leur prise en charge pour échantillonnage (durée de stockage entre 30mn et 2h) dans des glacières de stockage sur site à une température inférieure à celle de la nappe ($T = 10,9 \pm 3,1^\circ\text{C}$).

Les échantillons sont envoyés aux laboratoires d'analyse dans des contenants spéciaux mis à disposition par ces derniers (boîtes réfrigérées ou glacières) : réception au laboratoire entre 2 et 6j après le prélèvement, température à réception entre 4,3 et 13°C.

Les méthodes de préparation et d'analyse des échantillons utilisées par les laboratoires sont celles référencées dans les normes [3, 5] pour les COV.

Suivent les différences entre les méthodes concernant la préparation au laboratoire :

- Méthode M1 - « Pot Brut » : 1 x 20g à 2 x 25g prélevés au cœur des pots à l'aide de mini-carottiers, gouges ou vide-pommes, pesée dans un flacon vide, ajout de méthanol,
- Méthode M3 - « Soil Corer 16mL » : démoulage / extrusion de la totalité du volume contenu dans le cylindre du Soil Corer 16mL, pesée dans un flacon vide, ajout de méthanol,
- Méthode M4 - « Kit méthanol » : absence de manipulations supplémentaires de préparation au laboratoire.

Une fois sous méthanol, les étapes sont identiques pour les trois méthodes, à savoir : extraction par agitation des flacons pendant 30mn, prise d'une aliquote de méthanol et ajout d'une molécule servant à tracer la réponse du système d'analyse (SIA = Standard Interne d'Analyse), analyse par HeadSpace et Chromatographie en phase Gazeuse et Spectrométrie de Masse (HS – GC / MS). L'erreur analytique maximale est estimée entre $\pm 13\%$ et $\pm 55\%$ selon les composés et les laboratoires.

Pour la méthode M4, une molécule traçant l'efficacité d'extraction (SIE = Standard Interne d'Extraction) a été introduit dans la solution de méthanol livrée sur le site. Certains laboratoires ont étendu cette pratique au méthanol utilisé comme solvant d'extraction pour les méthodes M1 et M3.

3.3. Méthodes de comparaison

La comparaison qualitative des méthodes de sondage et des méthodes d'échantillonnage est faite par compilation des différents retours d'expérience opérationnels lors du prélèvement sur site et lors de la préparation des échantillons au laboratoire.

La comparaison quantitative repose sur trois méthodes d'interprétation des concentrations en COV analysés (concentrations corrigées du rendement SIE) :

- Critères statistiques : calcul des critères statistiques (moyenne, minimum, maximum, médiane et centiles 10, 25, 75 et 90%, Tableau 1 et Tableau 2) de chaque série (carottage / tarière, limons / sables, M1 / M3 / M4) et distribution des ratios de chaque critère,
- Regressions « Σ COV vs. PID » (méthode non illustrée) : estimation des lois de régression sur les échantillons prélevés sur sondages carottés pour chaque série (limons / sables et M1 / M3 / M4) et estimation des ratios des lois aux valeurs PID extrêmes,
- Point à point : comparaison 2 à 2 des échantillons prélevés à une même profondeur pour chaque série (carottage / tarière, limons / sables) et distribution des ratios (M4 vs. M1, Figure 6, et M4 vs. M3, Figure 7).

Les 4 principaux marqueurs de pollution du site sont retenus pour cette interprétation : PCE, TCE, cis-DCE et somme des COV (sauf pour la méthode de régression qui porte sur Σ COV seulement). Pour chaque méthode d'interprétation, seront étudiés les biais systématiques de sur- ou sous-estimation liés à l'atelier d'échantillonnage ou au laboratoire.

Enfin, le bilan coût-avantage est complété d'une estimation financière du coût global d'un diagnostic incluant les interventions de terrain (foration, échantillonnage) et les analyses,

et excluant les éventuelles étapes d'interprétation et de rédaction de rapport. L'estimation du coût est réalisée selon différents scénarios : qualité des sols superficiels (15 sondages à 5m) ou caractérisation d'une zone source (5 sondages à 15m), sondages carottés sous gaine ou à la tarière, échantillonnage selon la méthode M1 ou M3 ou M4, programme analytique plus ou moins étendu.

4. Observations, mesures et analyses

Les figures et tableaux suivants illustrent les observations et mesures faites sur site ainsi que les résultats analytiques pour les différents protocoles de prélèvement des sols.

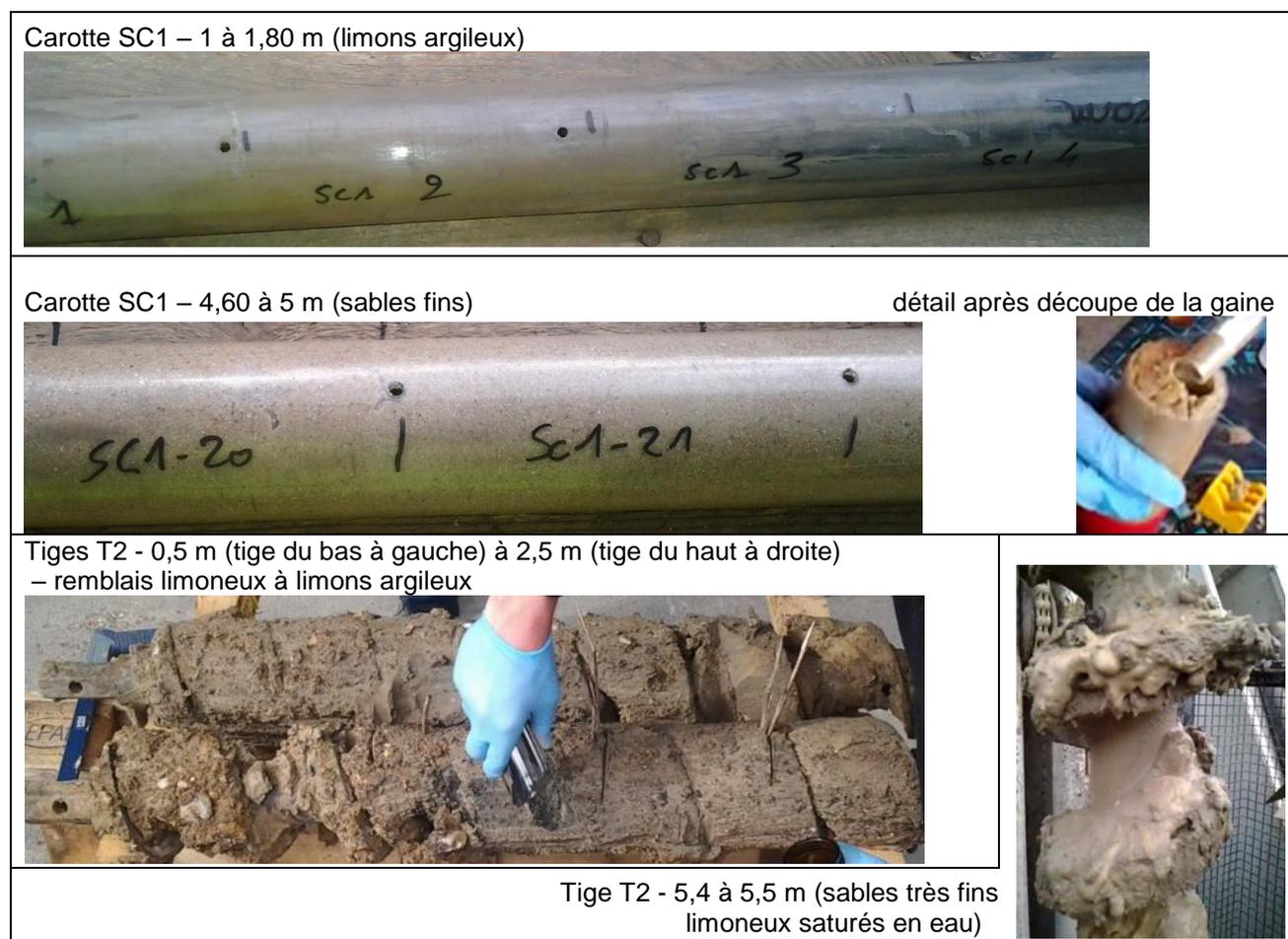


FIGURE 2 – ILLUSTRATION DES LITHOLOGIES RENCONTREES LORS DES SONDRAGES CAROTTES SOUS GAINÉ (EN HAUT ET AU MILIEU) ET A LA TARIERE (EN BAS)

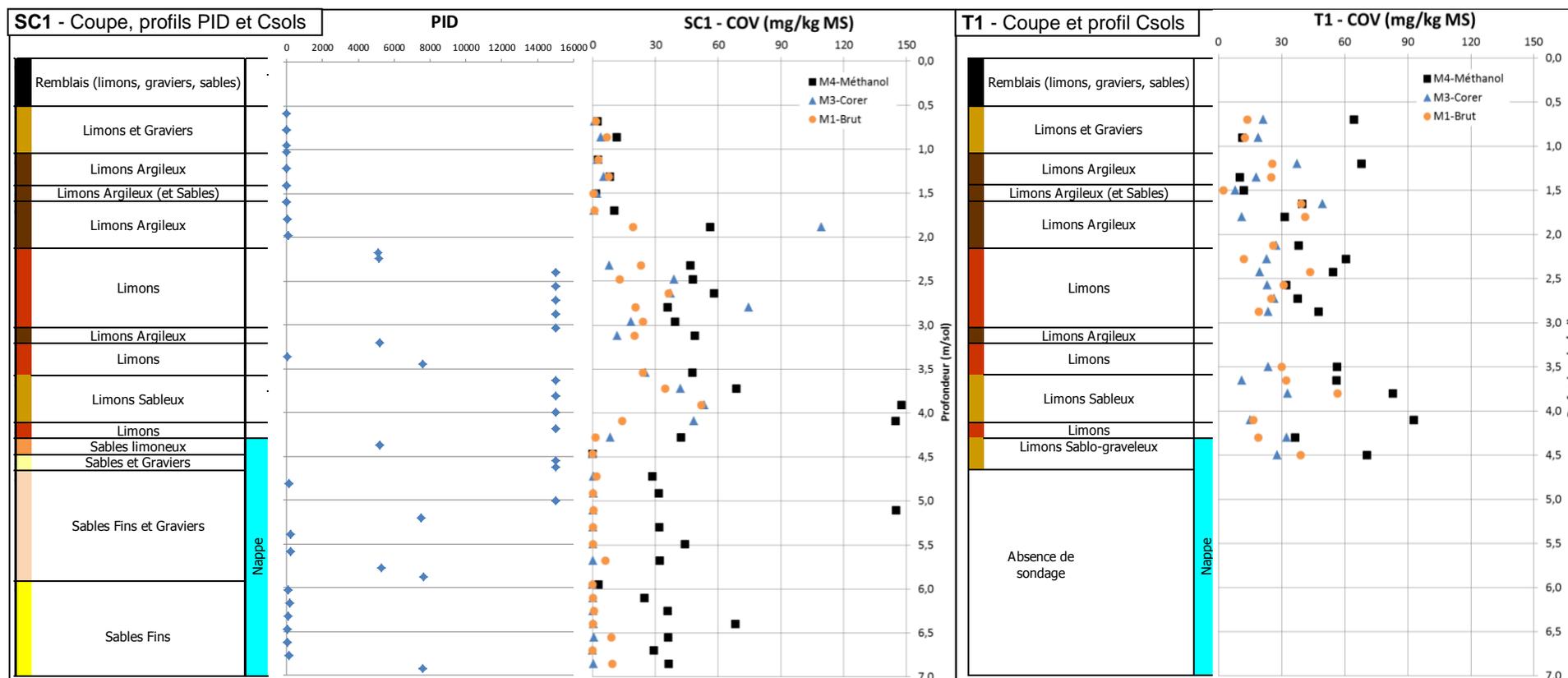


FIGURE 3 – COUPES LITHOLOGIQUES, PROFILS DE MESURES PID (PPMV) ET DE COV ANALYSES (MG/KG MS) A L'AIDE DES 3 METHODES D'ECHANTILLONNAGE DE SOLS – SONDAGE CAROTTE SOUS GAINÉ SC1 (A GAUCHE) ET SONDAGE A LA TARIERE T1 (A DROITE)

SC1 - Limons	M1-Brut	M3-Corer	M4-Méthanol
Nb échant. (>LQ)	17	17	17
Moyenne	19,33	28,37	45,73
Ecart-type	15,52	30,52	43,75
Minimum	0,97	0,72	1,69
Centile-10%	2,34	1,61	2,44
Centile-25%	6,75	4,04	10,21
Médiane	20,81	18,42	46,70
Centile-75%	25,60	41,90	56,21
Centile-90%	38,03	61,84	99,18
Maximum	58,46	109,39	147,44

T1 - Limons	M1-Brut	M3-Corer	M4-Méthanol
Nb échant. (>LQ)	19	19	19
Moyenne	28,85	23,67	47,44
Ecart-type	14,44	9,91	23,26
Minimum	7,20	8,06	10,09
Centile-10%	12,44	11,00	11,73
Centile-25%	18,92	18,45	34,25
Médiane	26,82	23,05	47,48
Centile-75%	37,65	27,63	62,48
Centile-90%	46,51	33,77	72,97
Maximum	63,00	49,47	92,75

SC1 - Sables	M1-Brut	M3-Corer	M4-Méthanol
Nb échant. (>LQ)	15	15	15
Moyenne	2,58	0,82	40,63
Ecart-type	4,35	2,14	31,95
Minimum	0,05	0,10	2,84
Centile-10%	0,06	0,13	22,66
Centile-25%	0,15	0,20	28,84
Médiane	0,41	0,22	31,99
Centile-75%	1,92	0,36	39,30
Centile-90%	10,33	0,54	58,44
Maximum	12,29	8,54	144,99

T1 - Sables	M1-Brut	M3-Corer	M4-Méthanol
Nb échant. (>LQ)	Non prélevés par la tarière		
Moyenne			
Ecart-type			
Minimum			
Centile-10%			
Centile-25%			
Médiane			
Centile-75%			
Centile-90%			
Maximum			

TABLEAU 1 – SYNTHÈSE DES CRITÈRES STATISTIQUES EN ZONE 1 : SOMME DES COV (MG/KG MS) CLASSÉES PAR MÉTHODE DE SONDAGE (CAROTTAGE SOUS GAINÉ À GAUCHE, TARIÈRE À DROITE), PAR MATRICE (LIMONS EN HAUT ET SABLES EN BAS) ET PAR PROTOCOLE D'ÉCHANTILLONNAGE (M1, M3, M4)

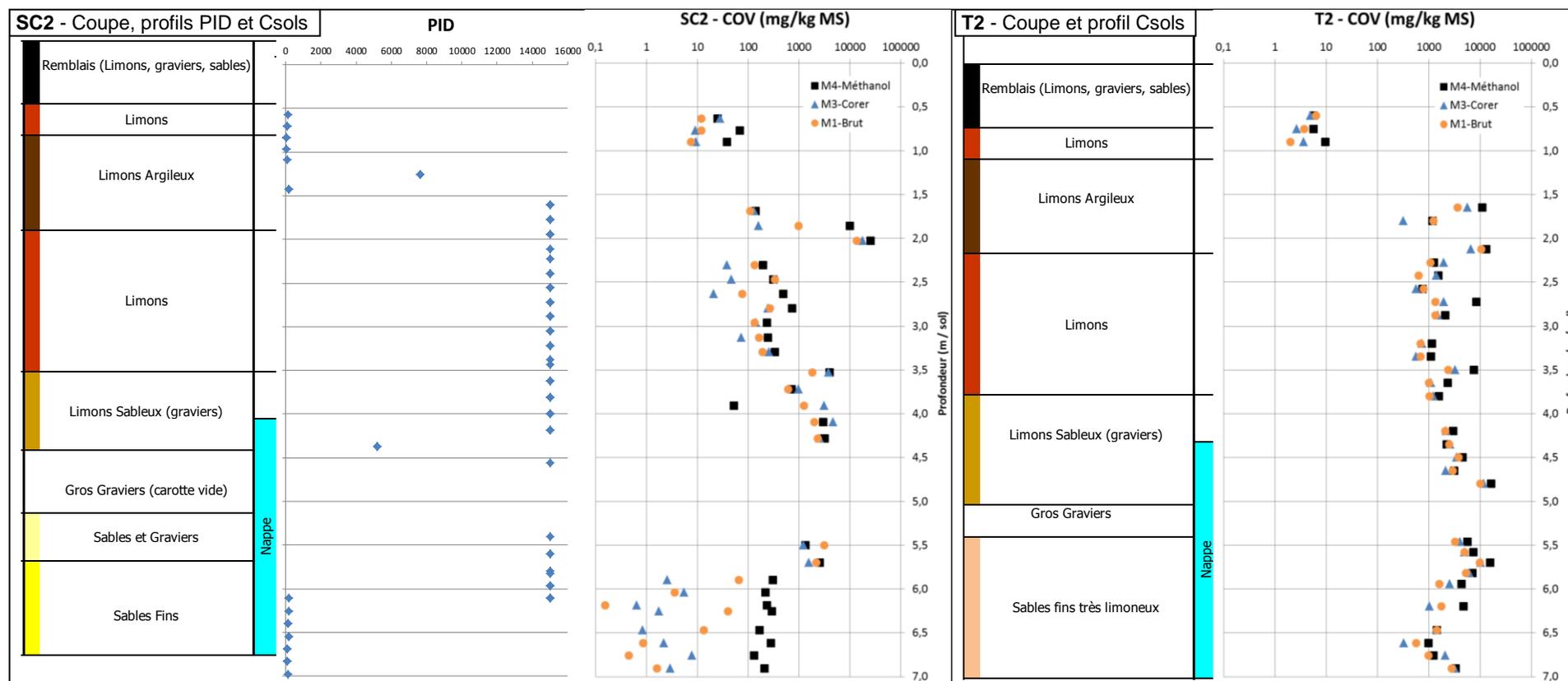


FIGURE 4 – COUPES LITHOLOGIQUES, PROFILS DE MESURES PID (PPMV) ET DE COV ANALYSES (MG/KG MS) A L'AIDE DES 3 METHODES D'ECHANTILLONNAGE DE SOLS – SONDAGE CAROTTE SOUS GAINE SC2 (A GAUCHE) ET SONDAGE A LA TARIERE T2 (A DROITE)

SC2 - Limons	M1-Brut	M3-Corer	M4-Méthanol
Nb échant. (>LQ)	18	18	18
Moyenne	1 342,7	1 884,0	2 737,6
Ecart-type	3 178,8	4 221,7	6 198,3
Minimum	7,5	9,2	25,3
Centile-10%	12,0	17,5	47,7
Centile-25%	115,9	40,4	154,1
Médiane	229,0	152,0	323,9
Centile-75%	1 189,1	2 138,1	2 423,4
Centile-90%	2 101,2	4 035,1	5 812,4
Maximum	13 719,9	17 713,7	25 518,6

T2 - Limons	M1-Brut	M3-Corer	M4-Méthanol
Nb échant. (>LQ)	23	23	23
Moyenne	2 094,6	2 141,7	3 597,0
Ecart-type	2 856,1	2 734,6	4 589,1
Minimum	2,0	2,7	5,5
Centile-10%	9,1	9,6	15,0
Centile-25%	663,1	441,8	931,2
Médiane	1 069,1	1 405,0	1 576,8
Centile-75%	2 464,5	2 414,4	3 833,6
Centile-90%	3 796,2	5 206,7	10 543,7
Maximum	10 622,3	11 796,4	16 498,5

SC2 - Sables	M1-Brut	M3-Corer	M4-Méthanol
Nb échant. (>LQ)	10	10	10
Moyenne	544,8	281,4	572,9
Ecart-type	1 138,2	592,7	783,5
Minimum	0,2	0,6	131,0
Centile-10%	0,4	0,8	164,1
Centile-25%	1,0	1,9	212,2
Médiane	8,5	2,7	255,9
Centile-75%	59,2	7,3	300,8
Centile-90%	2 278,2	1 253,7	1 451,3
Maximum	3 140,0	1 571,0	2 569,2

T2 - Sables très fins et limons	M1-Brut	M3-Corer	M4-Méthanol
Nb échant. (>LQ)	10	10	10
Moyenne	3 272,2	3 609,6	5 193,2
Ecart-type	2 859,4	2 955,8	4 368,9
Minimum	564,7	328,5	977,3
Centile-10%	948,0	968,4	1 213,3
Centile-25%	1 470,8	1 594,7	1 901,8
Médiane	2 274,0	2 865,9	4 566,6
Centile-75%	4 556,0	4 759,7	6 687,8
Centile-90%	5 829,7	6 560,8	8 204,8
Maximum	9 978,9	10 267,2	15 754,3

TABLEAU 2 – SYNTHÈSE DES CRITÈRES STATISTIQUES EN ZONE 2 : SOMME DES COV (MG/KG MS) CLASSÉES PAR MÉTHODE DE SONDAGE (CAROTTAGE SOUS GAINÉ À GAUCHE, TARIÈRE À DROITE), PAR MATRICE (LIMONS EN HAUT ET SABLES EN BAS) ET PAR PROTOCOLE D'ÉCHANTILLONNAGE (M1, M3, M4)

5. Comparaison des protocoles

5.1. Comparaison des méthodes de forage

La foration à la tarière permet généralement de réaliser des sondages plus rapidement que le carottage sous gaine (Tableau 3), notamment dans des terrains cohésifs (sables fins, limons, argiles, Figure 2 – en bas), tout en générant moins de déchets (absence de gaine et bouchons).

En revanche, le sondage carotté sous gaine permet de prélever généralement sans perturbation les différentes granulométries rencontrées (argiles à sables grossiers, Figure 2 – en haut, recours à des méthodes spécifiques pour les alluvions décimétriques et les matériaux indurés), en présence d'une nappe ou non, modulo un effet de compaction qu'il est possible de prendre en compte. C'est une méthode de foration aujourd'hui très largement répandue.

Méthode de foration	Avantages	Inconvénients
Sondage carotté sous gaine (diam. int. = 50mm)	<ul style="list-style-type: none"> + Permet de prélever les limons et sables, même saturés d'eau, sans déstructurer les sols + Simplicité de mesure du profil PID avant prélèvement de sol et sans ouvrir les gaines + Très faible exposition des sols à l'air : quelques minutes pour chaque extrémité de carotte (et de tronçons) + Visualisation de la lithologie à travers les gaines transparentes + Bonne discrétisation selon la profondeur (horizon # 5 cm) + Peu de déplacement de pollution + Possibilité de découpe de tronçons pour stockage temporaire isotherme avant échantillonnage 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite la découpe de la gaine pour lever précisément la coupe géologique (mais coupe peu déstructurée) - Compaction des sols meubles (jusqu'à 50% dans les limons), mais possibilité d'estimer le taux de compaction - Méthode un peu moins rapide (7m en 2h environ) et plus chère que la tarière (environ +50% /r tarière pour des profondeurs < 10m) - Déchets générés : cuttings + gaines + bouchons
Sondage à la tarière (diam. = 90mm)	<ul style="list-style-type: none"> + Permet de prélever les limons + Méthode moins chère et plus rapide (7m en 1h30 environ), dans les limons notamment, que le carottage sous gaine + Moins de déchets générés : cuttings 	<ul style="list-style-type: none"> - Difficulté de prélèvement dans des sables saturés - Homogénéisation du profil lithologique sur plusieurs décimètres à mètres (notamment interface limons / sables) et risque de déplacement de la pollution - Déstructuration des sols et mise à l'air importante (30 min. en moyenne) - Mesure du profil PID possible mais plus long et nécessite le prélèvement d'un échantillon de sol (mesure HeadSpace dans un sac) - Nécessite de bien nettoyer les tiges entre chaque mètre foré

TABLEAU 3 – SYNTHÈSE DES AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DES MÉTHODES DE FORATION (CAROTTAGE SOUS GAINE / TARIÈRE) – RETOURS D'EXPÉRIENCE SUR SITE

La réalisation de sondages carottés sous gaine permet une meilleure discrétisation de la lithologie (Figure 3 et Figure 4), facilite les mesures PID et évite l'exposition des sols à l'air. **L'homogénéisation de la pollution induite par la tarière peut conduire à une surestimation des concentrations des principaux COV du site d'un facteur 5 à 8 en moyenne⁵** (méthode M4, amplitude maximale allant de 1,3 à 20 dans les sables, Tableau 4) **par rapport au sondage carotté sous gaine dans des sols sableux moins contaminés et sous-jacents aux sols limoneux, très pollués** (Figure 4 en particulier).

Dans les limons, l'effet d'homogénéisation lié à la tarière induit une surestimation des concentrations d'un facteur 1,4 à 3 en moyenne (méthode M4, Tableau 4, amplitude de 0,3 à 14), ratios sensiblement supérieurs aux ratios liés à l'erreur analytique (ratios moyens de 1,1 à 1,4). Cette apparente surestimation des concentrations pour les sondages à la tarière est liée à la configuration particulière du site de démonstration (limons très pollués sur sables moins impactés, Figure 4).

Les écarts entre méthodes de forage issus des autres méthodes d'échantillonnage et de conditionnement (M1 et M3, Tableau 4) sont globalement supérieurs. Compte tenu de la moins bonne représentativité de ces méthodes d'échantillonnage (cf. § 5.2), ces résultats ne sont pas retenus pour la comparaison des méthodes de forage.

Ratios Tarière / Carottage sous gaine		M1 – Pot Brut		M3 – Soil Corer 16mL		M4 – Kit Méthanol	
		Limons	Sables fins limoneux / sables	Limons	Sables fins limoneux / sables	Limons	Sables fins limoneux / sables
A partir des critères statistiques	Nombre	24 à 40	2 à 10	21 à 40	3 à 10	28 à 40	10
	Moyenne-Médiane	1,6 à 2,3	7,3 à 350	1,2 à 2,5	88 à 360	1,5 à 2,1	5,8 à 7,8
	Amplitude (10-90%)	0,73 à 9,1	2,5 à 2 260	0,29 à 11	5,2 à 1 170	0,31 à 6,0	1,3 à 20
Point à point sur tronçons homogènes	Nombre	34	8	34	8	34	8
	Moyenne-Médiane	1,8 à 3,7	120 à 970	1,9 à 7,2	140 à 470	1,4 à 3,1	5,3 à 7,3
	Amplitude (10-90%)	0,38 à 12	1,5 à 4 980	0,29 à 39	3,8 à 1 820	0,33 à 14	7,1 à 20

TABLEAU 4 – SYNTHÈSE DES RATIOS ENTRE MODES DE FORATION SELON LE PROTOCOLE DE CONDITIONNEMENT, LA LITHOLOGIE ET POUR LES 4 PRINCIPAUX POLLUANTS DU SITE – SYNTHÈSE DES 2 MÉTHODES DE COMPARAISON

En revanche, la foration de sondages carottés sous gaine (méthode type Géoprobe Dual Tube) **induit un coût global du diagnostic** (incluant les interventions de terrain du foreur, du bureau d'études et les analyses, excluant le coût d'interprétation et de rédaction d'un rapport) **supérieur de l'ordre de 22 à 34% en moyenne** selon l'ampleur du diagnostic (amplitude maximale de +17 à +42%) **par rapport à un diagnostic réalisé à l'aide de sondages à la tarière.**

⁵ Dans le Tableau 4, avec la méthode M4 et dans les matrices sableuses, les ratios « tarière / carottage sous gaine » moyens et médians observés à partir des critères statistiques sont entre 5,8 et 7,8 et ceux observés à partir des comparaisons point à point sont entre 5,3 et 7,3. L'amplitude (intervalle entre les centiles 10% et 90%) des ratios pour ces cas-là est respectivement entre 1,3 et 20 et 7,1 et 20.

5.2. Comparaison des méthodes d'échantillonnage et de conditionnement des échantillons

La méthode M1, bien que plus simple à mettre en œuvre et largement utilisée, implique une prise d'échantillon plus importante et moins conservatrice ainsi que des temps d'exposition des sols à l'air globalement plus élevés que pour les méthodes M3 et M4 (Figure 5 – en haut, Tableau 5). En revanche, ces deux dernières méthodes permettent difficilement l'échantillonnage de particules supérieures à 1cm.

La mise en œuvre opérationnelle de la méthode M3 (Figure 5 – au centre), peu connue en France, rencontre des difficultés sur site (encombrement du marteau-carottier, difficulté de retirer les cartouches sans marteau-carottier, difficulté pour fermer les bouchons, Tableau 5) et au laboratoire (démoulage / déstructuration des sols contenus dans les cartouches, difficulté pour ouvrir les bouchons, Tableau 6).

La méthode M4 (Figure 5 – en bas), du fait de la présence d'un solvant de conservation utilisée dès l'étape d'échantillonnage sur le terrain, limite très fortement les pertes par volatilisation pendant les étapes de transport et de manipulations au laboratoire, tout en limitant les déchets produits (Tableau 5 et Tableau 6). Bien que cette méthode induise des contraintes de transport (transport routier ou aérien dans des contenants spécifiques et homologués, limitation du volume de méthanol présent par véhicule, transporteurs homologués pour les matières dangereuses), de sécurité (produit inflammable et toxique) et de durée d'utilisation (péremption des flacons contenant du méthanol 1 à 2 mois après préparation par le laboratoire), les laboratoires participants à l'étude ont trouvé des solutions conformes aux exigences, et ce depuis plusieurs années pour certains des laboratoires proposant le kit méthanol comme prestation commerciale.

La présence de méthanol peut aussi induire des risques sanitaires concernant l'exposition des opérateurs de terrain (inhalation sur de faibles périodes et éventuel contact si renversement). Cependant, le méthanol, solvant universel, montre un caractère toxicologique globalement moins contraignant que les principaux polluants recherchés sur les sites potentiellement pollués (COV comme le PCE ou le benzène⁶).

Cette méthode d'échantillonnage s'avère être simple d'utilisation sur site quelle que soit la méthode de foration (tarière ou carottage sous gaine), permet la constitution d'échantillons intacts sans déstructuration jusqu'à l'introduction dans le méthanol sur site (Tableau 5) et tend à simplifier les manipulations effectuées au laboratoire à réception, malgré une étape de préparation supplémentaire avant envoi des flacons (étape de préparation du kit méthanol par le laboratoire, Tableau 6). C'est aussi la seule permettant de réaliser un blanc de toute la chaîne allant de la préparation des échantillons sur site à l'analyse en passant par la période de transport et la préparation au laboratoire.

⁶ **VLEP** moyenne (mg/m³, sur 8 heures, INRS) : 1950 pour l'éthanol, 260 pour le méthanol, 335 pour le PCE, 405 pour le TCE, 2,6 pour le CV, 3,25 pour le benzène, 77 pour le toluène.

VTR pour l'inhalation associée aux effets de seuil (mg/m³) : 4 pour le méthanol (OEHHA), 0,2 pour le PCE (OMS), 0,1 pour le CV (USEPA), 0,01 pour le benzène (ATSDR), 3 pour le toluène (ANSES).

Pvap à 25°C (kPa, [19]) : 7,9 pour l'éthanol, 16,9 pour le méthanol, 2,47 pour le PCE, 9,83 pour le TCE, 1,62 pour le CV, 12,6 pour le benzène, 3,80 pour le toluène.

H à 25°C (sans unité, [19]) = 3,4 10⁻² pour l'éthanol, 2,2 10⁻⁴ pour le méthanol, 1,1 pour le PCE, 0,47 pour le TCE, 397 pour le CV, 0,23 pour le benzène, 0,26 pour le toluène.



FIGURE 5 – ILLUSTRATION DES ETAPES DE PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS POUR LES TROIS METHODES ET EXEMPLES DE CONDITIONNEMENTS : M1 – POT BRUT (EN HAUT), M3 – SOIL CORER 16mL (AU MILIEU), M4 – KIT METHANOL (EN BAS)

Méthode d'échantillonnage	Avantages	Inconvénients
Méthode M1 Pot Brut (60 à 120ml) - méthode « usuelle »	+ méthode bien connue (dite « classique ») et outillage d'échantillonnage simple (pelle manuelle, spatule) + méthode particulièrement pratique sur sondages à la tarière + flaconnage livré sans surcoût	<ul style="list-style-type: none"> - nécessite des volumes d'échantillons plus importants - difficulté à remplir les pots à 100% (ciel après tassement, poches d'air) - déstructuration induit par l'outil de prélèvement - méthode moins aisée sur carottage (taille gaine /r taille outil) - échantillonnage long (exposition à l'air de l'échantillon) # 1 à 3 mn sur les tarières, jusqu'à 5 mn sur les carottages - échantillonnage « avec les doigts » pour les sols collants - nettoyage des outils nécessaire - déchets générés : gants (1 paire par échantillon), papier - risques importants de volatilisation pendant l'échantillonnage sur le terrain et le transport au laboratoire
Méthode M3 Soil Corer « petit volume » (16 mL)	+ utilisation du marteau carottier particulièrement pratique sur sondages à la tarière + sans utilisation du marteau, la durée de prélèvement (exposition à l'air) est réduite dans les limons particulièrement (30s à 1mn.)	<ul style="list-style-type: none"> - méthode peu connue en France (plus connue aux Pays-Bas mais en volume 200mL et couplée à une méthode de foration à la gouge, formellement manuelle) - utilisation du marteau-carottier peu aisée (maîtrise du remplissage de la cartouche, encombrement dans les gaines des carottages, nettoyage du marteau) - sans utilisation du marteau, durée de remplissage de la cartouche dans les sables (exposition à l'air # 2 à 3 mn) et difficultés de retrait de la cartouche dans les limons (pince) - surcoût : achat du kit « Soil Corer », nettoyage des cartouches par le laboratoire - difficulté pour grains > 1cm - difficultés pour fermer les bouchons de la cartouche (compression d'air/d'eau ou des sols) - déchets générés : gants, beaucoup de papier (nettoyage du marteau et des cartouches)
Méthode M4 Kit Méthanol (10 à 12mL)	+ outil (seringue PE coupée) simple d'utilisation, fourni dans le kit + échantillonnage rapide (exposition à l'air) dans toutes les matrices (15s à 1mn.) + méthode adaptée à toutes les méthodes de foration + possibilité de réaliser des blancs de la chaîne d'échantillonnage (du site au laboratoire) + perte par volatilisation limitées lors du transport (présence de méthanol, traçage des pertes par SIE et blancs)	<ul style="list-style-type: none"> - difficulté pour grains > 1cm - présence de méthanol sur site : exposition des opérateurs et contraintes de transport pour le laboratoire - précaution à prendre pour fermer les bouchons des flacons (éviter les fuites) - surcoût de préparation et de livré du kit par le laboratoire - péremption des flacons contenant du méthanol préparés au laboratoire : 1 à 2 mois - si argiles gonflantes, le méthanol est entièrement « bu » - déchets générés : gants, seringue PE (usage unique, 1 par échantillon)

TABLEAU 5 – SYNTHÈSE DES AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DES MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE DES SOLS – RETOURS D'EXPÉRIENCE SUR SITE

Méthode d'échantillonnage	Avantages	Inconvénients
Méthode M1 Pot Brut - méthode « usuelle »	+ méthode techniquement bien maîtrisée (dite « classique »)	- étapes d'exposition à l'air de la prise d'essai lors de la préparation au laboratoire : ouverture du pot, prise d'essai dans le pot, transfert dans le flacon d'extraction pour pesée et ajout du méthanol - risques de volatilisation pendant la préparation - déchets générés = sols (60 à 120mL), pot en verre et bouchon, méthanol (extraction), solvant de rinçage du flacon d'extraction
Méthode M3 Soil Corer « petit volume »	+ pesée de la prise d'essai (réalisée sur le site) sans ouvrir les cartouches inox (tarage de la cartouche vide)	- étapes d'exposition à l'air de la prise d'essai lors de la préparation au laboratoire : ouverture de la cartouche, transfert (par déstructuration de la mini-carotte le plus souvent) dans le flacon d'extraction et ajout du méthanol. Durée d'exposition à l'air au laboratoire # 3 à 5 mn - présence de sol collant à la cartouche inox (dedans / dehors) et pertes des sols non cohésifs (sables) : risque de biais du poids de la prise d'essai - difficultés pour retirer les bouchons des cartouches inox - déchets générés = sols (16mL), bouchons de la cartouche, sac ziploc, méthanol (extraction), solvant de rinçage des cartouches inox (réutilisables) et du flacon d'extraction
Méthode M4 Kit Méthanol	+ simplicité des opérations au laboratoire : aucune exposition à l'air de la prise d'essai lors de la préparation + pesée de la prise d'essai (réalisée sur le site) sans ouvrir les flacons (tarage à vide)	- déchets générés = sols (10-12mL), flacon en verre et bouchon, méthanol (extraction)

TABLEAU 6 – SYNTHÈSE DES AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DES MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE DES SOLS – RETOURS D'EXPÉRIENCE DES LABORATOIRES

Sur les sondages carottés sous gaine (Tableau 7), **les méthodes M1 et M3 sous-estiment les concentrations en COV par rapport à la méthode M4 quel que soit la gamme de concentration et le composé :**

- **respectivement d'un facteur 1,7 à 2,6 et 1,7 à 3,4 en moyenne⁷** (amplitude 0,6 à 9 et 0,6 à 11 respectivement) **dans les limons,**
- **respectivement d'un facteur 5,1 à 130 et 20 à 143 en moyenne** (amplitude 0,6 à 810 et 1,2 à 640 respectivement) **dans les sables.**

⁷ Dans le Tableau 7, avec la méthode M4 et dans les matrices limons, les ratios « M4 / M1 » moyens et médians observés à partir des critères statistiques sont entre 2,0 et 2,1, ceux observés à partir des régressions PID sont entre 1,7 et 2,3 et ceux observés à partir des comparaisons point à point sont entre 2,1 et 2,6. L'amplitude (intervalle entre le centile 10% et 90%) des ratios pour ces cas-là est respectivement entre 0,9 et 4,0 et 0,6 et 8,9 (la méthode par régression ne permettant pas d'estimer les amplitudes).

Ces écarts sont vraisemblablement dus aux diverses manipulations des échantillons de sols contenant les COV sur site et au laboratoire et favorisant la déstructuration des matrices et l'exposition à l'air des sols pour les méthodes M1 et M3.

On note que la méthode M3 – Soil Corer 16mL n'améliore pas les résultats par rapport à la méthode M1 – Pot Brut, voire elle induit, en moyenne, une sous-estimation par rapport à la méthode M1 pour les matrices sableuses (les ratios moyens et médians M4 / M1 sont plus faibles que ceux M4/M3, Tableau 7).

Sur les sondages à la tarière, on observe une sous-estimation moyenne des méthodes M1 et M3 d'un facteur 1,5 à 2,5 par rapport à la méthode M4 quelle que soit la matrice compte tenu de l'effet d'homogénéisation de la méthode de foration (illustration absente). Compte tenu de la mauvaise représentativité de la répartition de la pollution obtenue par les sondages à la tarière, ce mode de forage n'est pas retenu pour la comparaison des méthodes d'échantillonnage et de conditionnement.

Dans les deux modes de sondages, les biais liés aux laboratoires sont relativement homogènes et non systématiques quel que soit le protocole de conditionnement des échantillons (M1, M3, M4). Les biais liés aux ateliers de préparation des échantillons sont en revanche plus marqués selon le protocole de conditionnement et le mode de foration sans que la cause soit connue : la méthode M4 rend compte du minimum de biais dans les sondages carottés sous gaine et du maximum de biais dans les sondages à la tarière.

Ratios entre protocoles de conditionnement		M4 - Méthanol / M1 - Brut		M4 - Méthanol / M3 – Corer	
		Limons	Sables	Limons	Sables
A partir des critères statistiques	Nombre	28 à 35	6 à 25	21 à 35	13 à 25
	Moyenne-Médiane	2,0 à 2,1	5,1 à 53	1,7 à 2,0	50 à 68
	Amplitude (10-90%)	0,90 à 4,0	0,63 à 390	0,60 à 4,9	1,2 à 200
A partir des régressions « PID / ΣCOV »	Nombre	14 à 35	25	14 à 35	25
	Moyenne-Médiane	1,7 à 2,3	10 à 91	1,9 à 2,8	20 à 143
Point à point sur tronçons homogènes (Figure 6 et Figure 7)	Nombre	28 à 35	6 à 25	21 à 35	13 à 25
	Moyenne-Médiane	2,1 à 2,6	40 à 130	2,7 à 3,4	70 à 110
	Amplitude (10-90%)	0,60 à 8,9	1,5 à 810	0,57 à 11	3,8 à 640

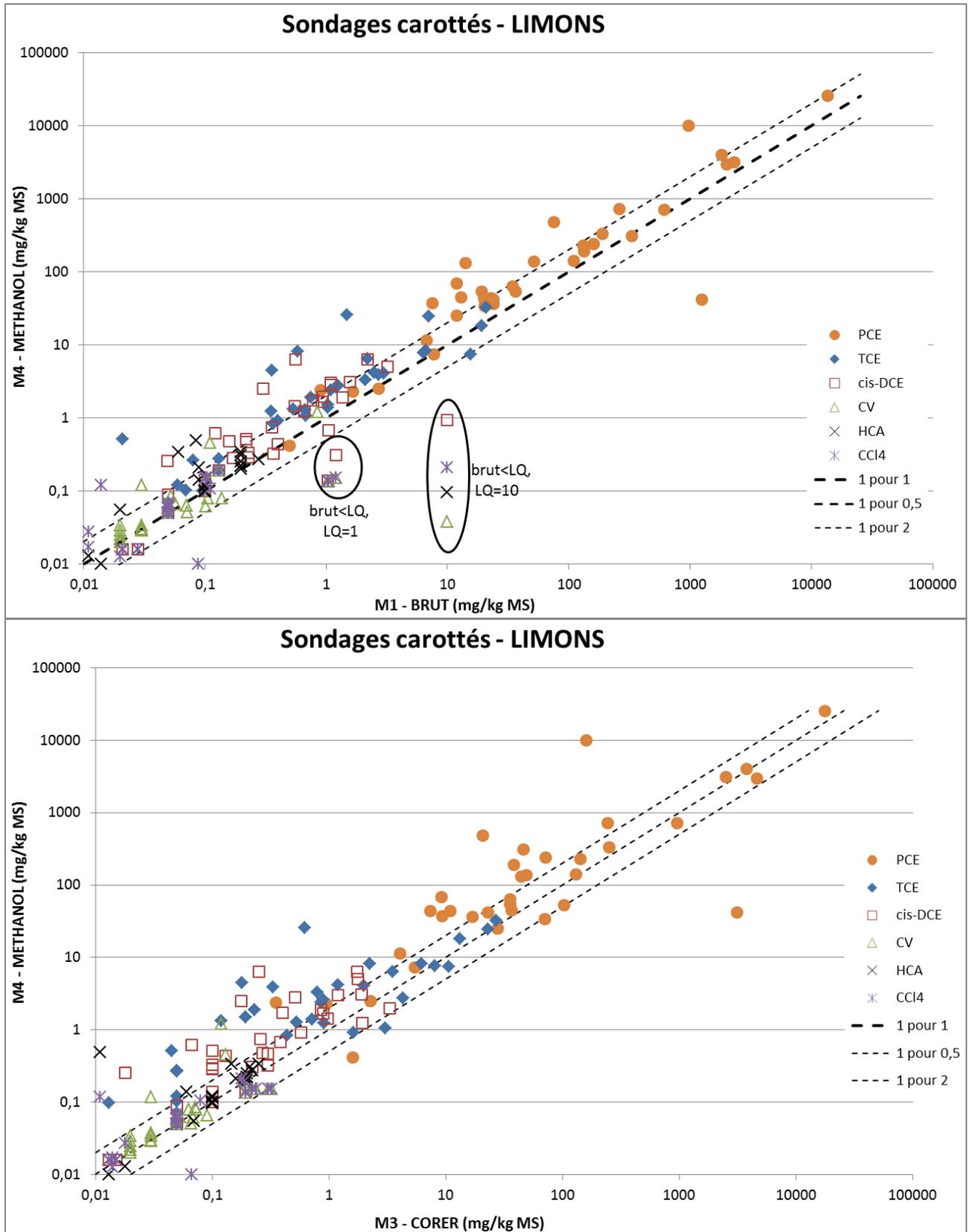
TABLEAU 7 – SYNTHÈSE DES RATIOS ENTRE PROTOCOLES DE CONDITIONNEMENT DES ÉCHANTILLONS PRÉLEVÉS SUR LES SONDRAGES CAROTTÉS SOUS GAINE SELON LA LITHOLOGIE ET POUR LES 4 PRINCIPAUX POLLUANTS DU SITE – SYNTHÈSE DES 3 MÉTHODES DE COMPARAISON

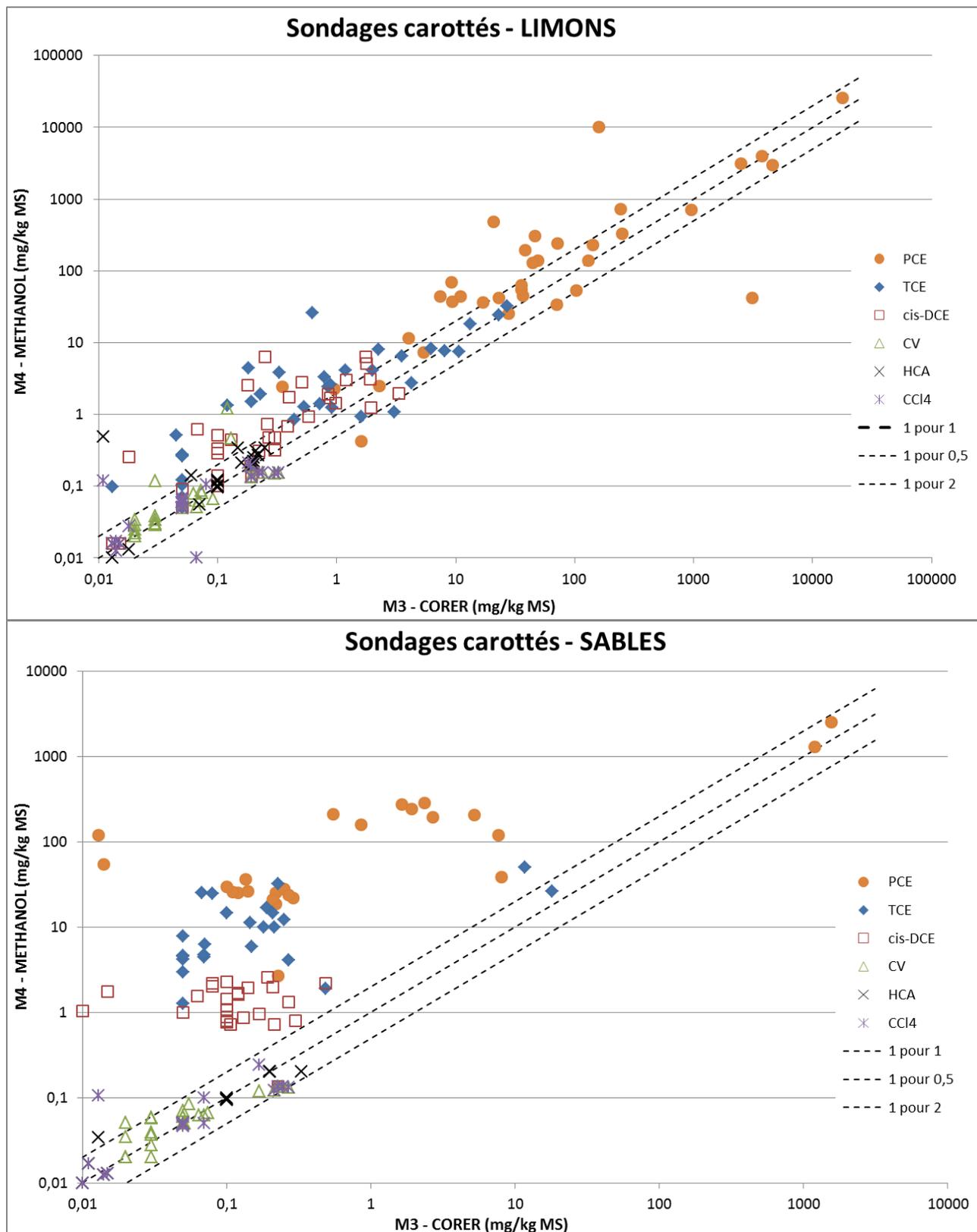
Enfin, **l'échantillonnage à l'aide des méthodes M3 et M4 induit un coût global du diagnostic** (incluant les interventions de terrain du foreur et du bureau d'études et les analyses) **supérieur à celui associé à la méthode M1, respectivement de 3,4 à 4,5% et de 5,9 à 8,2% en moyenne** selon l'ampleur du diagnostic (amplitudes maximales de +2,6 à +6,3% pour M3 et de +4,7 à +11% pour M4). Cela constitue un surcoût marginal par rapport à celui induit par la méthode de foration (sondage carotté sous gaine : +22 à +34%). La méthode M3 testée dans cette étude nécessite l'achat de kits Soil Corer⁸ par le bureau d'étude dont le prix constaté est de l'ordre de 500 € HT. Les kits méthanol,

⁸ Kit contenant du matériel réutilisable (1 marteau-carottier et 20 cartouches inox) et à usage unique (40 bouchons et 20 sacs ziploc + étiquettes). Le coût d'achat constaté d'un lot de 2 bouchons + 1 sac/étiquette se monte à 1,20€ HT environ.

méthode M4⁹, sont en revanche préparés et fournis par les laboratoires pour un coût constaté, incluant la gestion du transport spécifique, de l'ordre de 10 € HT par kit.

⁹ Kit contenant du matériel à usage unique : 1 flacon vide, 1 flacon avec méthanol, 1 seringue plastique dont l'extrémité est coupée.





6. Recommandations et perspectives

6.1. Recommandations concernant les méthodes de forage

D'une manière générale, le choix d'une méthode de foration dépend de différents critères dont la nature des lithologies, la profondeur à atteindre et le programme analytique, notamment la recherche de polluants volatils ou réactifs. Ainsi, la méthode de foration sera souvent sélectionnée au cas par cas. Dans tous les cas, un diagnostic de pollution des sols (situés au-dessus ou en-dessous du niveau de nappe) doit permettre d'identifier les zones du site et les profondeurs impactées par les polluants et celles (zones et profondeurs) qui en sont exemptes (ou dont les niveaux de concentrations sont très faibles). Il est donc préférable d'éviter l'utilisation de méthodes de foration réputées homogénéiser les différents horizons de sols au risque de mal différencier les niveaux d'impact selon la verticale (Figure 4 en particulier).

Pour la recherche des COV dans les sols, nous recommandons ainsi de retenir de préférence la foration par sondage carotté sous gaine, méthode de type « Dual Tube », largement répandue, car elle permet une meilleure discrétisation verticale, de prélever les sables sous nappe, limite l'homogénéisation, la déstructuration et l'exposition des sols à l'air et facilite les mesures PID sur site. En revanche, cette méthode de foration augmente le coût global du diagnostic (+22 à +34% par rapport à la foration à la tarière). Pour des profondeurs d'investigations importantes (>15m) ou des sols de nature particulière (blocs ou sols indurés), le sondage carotté sous gaine nécessite le recours à des méthodes spécifiques (carottier rotatif, SONIC, ...), généralement plus chères.

Dans certains cas, d'autres méthodes de foration que le sondage carotté pourraient cependant permettre de répondre aux objectifs du diagnostic : faible profondeur d'investigation dans des matrices limoneuses à argileuses, stratification verticale non recherchée, etc. Compte tenu des caractéristiques du cahier des charges de l'étude conduisant à la sélection d'une méthode de foration, d'autres techniques pourraient être mises en œuvre :

- le sondage à la pelle mécanique, méthode souvent utilisée pour la caractérisation des sols superficiels, qui génère une exposition des sols à l'air mais n'induit a priori pas d'homogénéisation aussi marquée que la tarière pour des matériaux fins ;
- le carottier simple enveloppe ou à gouge (dans les sols cohésifs notamment), méthode moins conservative que le carottage sous gaine ;
- des techniques spécifiques pour certaines lithologies (blocs et matériaux indurés) qui peuvent induire des biais : sondage à rotation avec injection de fluide (risque de lessivage de la pollution) ou technique « SONIC » (risque de chauffe des sols).

6.2. Recommandations concernant les méthodes d'échantillonnage et de conditionnement des échantillons

La méthode d'échantillonnage des sols M1 – Pot Brut, bien que classiquement utilisée pour tous types de polluants, n'est pas adaptée au prélèvement de sols pour la recherche de COV.

Pour la recherche des COV dans les sols, nous recommandons de retenir le Kit Méthanol pour échantillonner et conditionner les sols (méthode M4). Cette méthode

est suffisamment simple à mettre en œuvre sur site et facilite les manipulations à réception au laboratoire. Elle permet de limiter les pertes de COV tout au long de la chaîne allant du prélèvement sur site à l'analyse et accroît le contrôle qualité de la chaîne (blanc méthanol, SIE). En effet, l'utilisation d'un emporte-pièce permet de prélever des échantillons intacts qui, une fois conditionnés sous méthanol, sont peu soumis à la volatilisation. En revanche, la préparation et le transport des Kits Méthanol induisent un surcoût global du diagnostic (+6 à +8%) par rapport à l'utilisation de la méthode « classique » (M1 - Pot Brut). Ce surcoût et les contraintes liées à la présence de méthanol dans les Kits (toxicité, transport spécifique, date de péremption des flacons préparés) nous semblent être des inconvénients acceptables tant la plus-value sur les résultats est significative. De plus, ces kits sont des prestations commerciales proposées par certains laboratoires depuis plusieurs années déjà.

En revanche, la méthode M3 - Soil Corer testée (cartouche de faible volume, 16 mL) rend plus difficiles les opérations de prélèvement sur site et de préparation des échantillons au laboratoire, tend à déstructurer les sols prélevés, pour un léger surcoût global du diagnostic avec la méthode classique (+3 à +5%) et une très large sous-estimation des concentrations par rapport au Kit Méthanol. On note également que la méthode M3 – Soil Corer 16mL restitue des résultats aussi peu représentatifs que la méthode M1 – Pot Brut, voire même génère des sous-estimations plus importantes dans les matrices sableuses.

La norme ISO 22155 [3] référence deux méthodes pour l'échantillonnage des sols : les flacons contenant du méthanol (Kit Méthanol- méthode M4) et les tubes inox d'un volume de 200mL (Soil Corer 226 mL, [18]). Cet outil (tube inox 226mL) semble être mis en œuvre dans le cadre de la réalisation de sondages manuels [20] (tarière ou gouge, maximum 5 m de profondeur) et dans des matrices cohésives (argiles, limons, sables très fins). De plus, une fois conditionné dans le tube inox 226 mL, les difficultés de mise en œuvre sur site (Tableau 5) et au laboratoire (Tableau 6) seront les mêmes, voire plus prégnantes, que celles observées avec les tubes inox 16mL testés ici. Ainsi, il ne semble pas pertinent de tester plus largement cette méthode.

Une alternative à l'échantillonnage en tubes inox pourrait en revanche être étudiée, à savoir : prélever les sols à l'aide d'un sondage carotté sous gaine et constituer un échantillon en tronçonnant la gaine aux profondeurs choisies (environ 10cm de longueur de carotte), l'échantillon se trouvant ainsi conditionné dans une gaine plastique fermée à chaque extrémité par des bouchons plastiques. Cette méthode éviterait la déstructuration des sols, bien que les matériaux plastiques puissent induire des biais sans empêcher totalement les pertes de COV. Dans ce cas, la préparation au laboratoire serait similaire à celle réalisée pour les échantillons « Pot Brut », impliquant des manipulations en partie responsables de la perte de COV, et également la responsabilité de la prise d'essai par le laboratoire uniquement, et non par le bureau d'étude comme c'est le cas pour la méthode M4 – kit méthanol.

Concernant l'échantillonnage à l'aide de kit méthanol, une discussion pourrait être menée pour évaluer l'exposition relative des opérateurs de terrain au méthanol et aux polluants rencontrés sur les sites pollués ainsi que pour identifier un solvant aussi efficace mais moins contraignant que le méthanol.

6.3. Recommandations concernant les pratiques analytiques

Globalement, **quelle que soit la méthode d'échantillonnage** (kit méthanol sur site ou extraction au méthanol une fois les sols bruts préparés au laboratoire), **nous recommandons d'introduire une molécule traçant l'efficacité de l'extraction dans la solution de méthanol servant à l'extraction des COV dans les sols prélevés.**

La présence d'un SIE (Standard Interne d'Extraction) dans le méthanol du Kit Méthanol permet de suivre les pertes de COV au cours de la chaîne de préparation et de transport des échantillons mais aussi de rendre compte d'une diminution de l'efficacité d'extraction des polluants des sols par le méthanol ou d'éventuels biais liés à des « erreurs » de manipulation et à un effet de matrice sur l'analyse. Bien que le rendement SIE soit une information globale sur la qualité de l'échantillon conditionné sous méthanol, il a notamment permis d'identifier des inversions de résultats (erreur de report de dilution, étape manuelle) rendus par l'un des laboratoire de l'étude.

Globalement, les COV rencontrés sur les sites pollués ont des propriétés (Pvap, Henry, logKow) variant sur une large amplitude (variation sur au moins 3 ordres de grandeur pour la majorité des COV [19]) alors que les molécules utilisées à ce jour comme SIE recourent une plage réduite (correspondant approximativement aux COHV et BTEX+N). Lors de l'étude, il n'a pas été observé de biais systématique lié aux différentes molécules SIE retenues par les laboratoires. Cependant, il conviendrait d'étudier la pertinence de ne retenir qu'un seul SIE, et non deux par exemple, notamment dans les cas où le programme analytique recouvre une large amplitude de polluants (depuis les COHV faiblement substitués comme le CV ou le DCM, jusqu'aux hydrocarbures C8-C10 par exemple¹⁰).

Formellement, il est préférable de dédier une molécule différente pour tracer l'efficacité d'extraction (SIE) et le rendement analytique (SIA, Standard Interne d'Extraction [3]), cette dernière molécule étant a priori introduite dans l'aliquote une fois les étapes d'extraction au méthanol et de dilution finalisées, chacune des deux molécules servant à « corriger » les concentrations mesurées pour tenir compte, respectivement, des rendements machine / effets de matrice (SIA) et des pertes / efficacité d'extraction du méthanol (SIE). Cette étude n'a pas permis d'en étudier la pertinence.

Enfin, une question demeure sur la capacité du méthanol à extraire la totalité des COV contenus dans les sols lorsque ces derniers sont aussi pollués par des composés organiques plus lourds, tels que les PCB (huiles de transformateurs : mélange trichlorobenzènes et PCB) ou les fractions hydrocarbures lourdes (fractions légères et lourdes d'un diesel ou d'un fioul domestique par exemple). L'effet de mélange pourrait en effet limiter l'efficacité d'extraction des COV présents.

¹⁰ Les molécules proposées comme SIA par l'ISO 22 155 [3], et pouvant être utilisées comme SIE, montrent une variation du log Kow entre 1,9 et 3,2 alors que la gamme de log Kow pour les COV est plus étendue : 1,2 pour le DCM, 1,6 pour CV et de 4,8 à 5,2 pour les hydrocarbures de la fraction aliphatique C8-C10.

7. Références

- [1] Directive 1999/13/CE du Conseil du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations (1999).
- [2] MEEDDAT (2007). *Note ministérielle. Sites et sols pollués - Modalités de gestion et de réaménagement des sites pollués nouveaux textes du ministère relatifs à la prévention de la pollution des sols et à la gestion des sols pollués en France – Annexe 2 : Modalités de gestion et de réaménagement des sites pollués. Comment identifier un site (potentiellement) pollué. Comment gérer un problème de site pollué.* Février 2007.
- [3] AFNOR (2013). 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.* Mai 2013.
- [4] USEPA (2002). *Method 5035A « Closed-system purge-and-trap and extraction for volatile organics in soil and waste samples ».* Draft Revision1. July 2002.
- [5] AFNOR (2005). NF ISO 10381-5, *Qualité du sol – Echantillonnage – Partie 5 : lignes directrices pour la procédure d'investigation des sols pollués en sites urbains et industriels.* Décembre 2005.
- [6] AFNOR (2011). NF X31-620-2, *Qualité du sol – Prestations de services relatives aux sites et sols pollués – Partie 2 : exigences dans le domaine des prestations d'études, d'assistance et de contrôle.* Juin 2011.
- [7] Côme, J.-M., Kaskassian, S., Ropars, M., Razakarisoa, O., Quintard, M., Schäfer, G., Haeseler, F. (2007). *Organo-chlorés aliphatiques. Caractérisation d'une zone source dans les aquifères. Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés).* ADEME, Collection Connaître pour Agir, Guides et cahiers techniques. <http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=51385>.
- [8] ITRC (2003). *Technology Overview: An introduction for Characterizing Sites Contaminated with DNAPLs.*
- [9] USEPA (2004). *Site Characterization Technologies for DNAPL Investigations.* OSWER, EPA 542-R-04-017.
- [10] MEDAD (2007). *Diagnostic du site,* Ministère de l'Ecologie.
- [11] Christy, T.M. (1996). *Driveable Permeable Membrane Sensor For the Detection of Volatile Compounds in Soil.* In Proceedings of the 1996 National Outdoor Action Conference, Las Vegas Nevada. Columbus, Ohio : National Ground Water Association.
- [12] USDOE (2000). *Ribbon NAPL Sampler – Subsurface Contaminants Focus Area and Characterization, Monitoring, and Sensor Technology Crosscutting Program.* Innovative Technology Summary Report. DOE/EM-0522.

- [13] USEPA (1998). *Soil Sampling Technology : Clements Associates, Inc. JMC Environmentalist's Subsoil Probe*. Environmental Technology Verification Report. EPA/600/R-98/091
- [14] USEPA (1998). *Soil Sampling Technology : Art's Manufacturing and Supply AMS Dual Tube Liner Sampler*. Environmental Technology Verification Report. EPA/600/R-98/093
- [15] USEPA (1998). *Soil Sampling Technology : Simulprobe Technologies, Inc. Core Barrel Sampler*. Environmental Technology Verification Report. EPA/600/R-98/094 SimulProbe (US ETV reports, 1998)
- [16] PROMOTE ETV (2008). *04.16 Soil coring kit, Eijkelpamp – Verification report*. Prepared by Ree, D.V., Marsman, E., Blauw, M., Ertel, T., Schlöser, H., Ertel S.V., Weiss, H.
- [17] Amalric L., Ghestem J.-P., 2013. *Compte-rendu de réunion du 04/04/2013, GT Laboratoire – Sites et Sols Pollués*. 6 pages, 1 annexe (BRGM, Analyses des composés volatils dans les sols. Bilan des pratiques : enquêtes auprès des laboratoires et auprès de pays européens).
- [18] EIJKELKAMP. AP 04.10 : soil corer for soils with volatile components.
- [19] Yaws C.L. (1999) - *Chemical Properties Handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals*. McGraw-Hill (ed), New York.
- [20] EIJKELKAMP. AP 04.16 : soil coring kit for chemical soil research.

L'ADEME EN BREF

L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) est un établissement public sous la triple tutelle du ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du Logement, du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche et du ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie. Elle participe à la mise en œuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable.

Afin de leur permettre de progresser dans leur démarche environnementale, l'agence met à disposition des entreprises, des collectivités locales, des pouvoirs publics et du grand public, ses capacités d'expertise et de conseil. Elle aide en outre au financement de projets, de la recherche à la mise en œuvre et ce, dans les domaines suivants : la gestion des déchets, la préservation des sols, l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables, la qualité de l'air et la lutte contre le bruit.



ADEME
20, avenue du Grésillé
BP 90406 | 49004 Angers Cedex 01

www.ademe.fr