

ANNEXE 9

Méthodes de prélèvement et d'analyse

1. Jauges

1.1 Méthodes de prélèvement

Le matériel nécessaire pour la relève des jauges est le suivant (**Figure 1**) :

- 2 jauges de rechange (une jauge en verre et une jauge OWEN en plastique) ;
- 2 bidons de 1l d'eau distillée (1 pour chaque jauge) ;
- 1 brosse.

La **Figure 2** illustre une jauge en verre après 28 jours de collecte sur le terrain.

L'entonnoir est tout d'abord nettoyé soigneusement par rinçage avec la moitié de l'eau distillée (500 ml) et par un brossage concentrique (**Figure 3**). Une attention particulière est portée afin de ne pas toucher l'intérieur de l'entonnoir. Ensuite la brosse et l'entonnoir sont rincés avec la moitié restante de l'eau distillée (500 ml). L'entonnoir est retiré de la jauge et est installé sur une nouvelle jauge pour la période de prélèvement suivante. Il y a donc 1 entonnoir dédié à chaque site de prélèvement. La jauge récupérée est ensuite rebouchée pour le transport.



Figure 1. Matériel nécessaire pour la relève des jauges



Figure 1. Dispositif de récolte des retombées atmosphérique au moment de la relève après 28 jours sur le terrain



Figure 3. Rinçage de l'entonnoir lors de la relève

1.2 Transport

Les jauges OWEN en plastique relevées pour l'aéroport de Liège sont ramenées sur le site de l'ISSeP à Liège et stockées en chambre froide avant d'être transférées vers le site de l'ISSeP à Colfontaine pour l'analyse des métaux. À l'inverse, les jauges en verre pour la collecte des hydrocarbures et des HAP relevées pour l'aéroport de Charleroi sont ramenées sur le site de Colfontaine et stockées en chambre froide avant d'être transférées vers Liège.

1.3 Préparation des échantillons

Le protocole utilisé pour préparer l'échantillon va permettre d'extraire les substances présentes dans la phase liquide, notamment dans les matières en suspension et dans la phase solide. Seuls les brindilles, feuilles et insectes sont écartés de l'analyse. La masse de substances extraite dans l'ensemble du système de collecte est analysée et divisée par la surface d'échantillonnage et le nombre de jours d'échantillonnage (unité : mg, µg ou ng/m².jour).

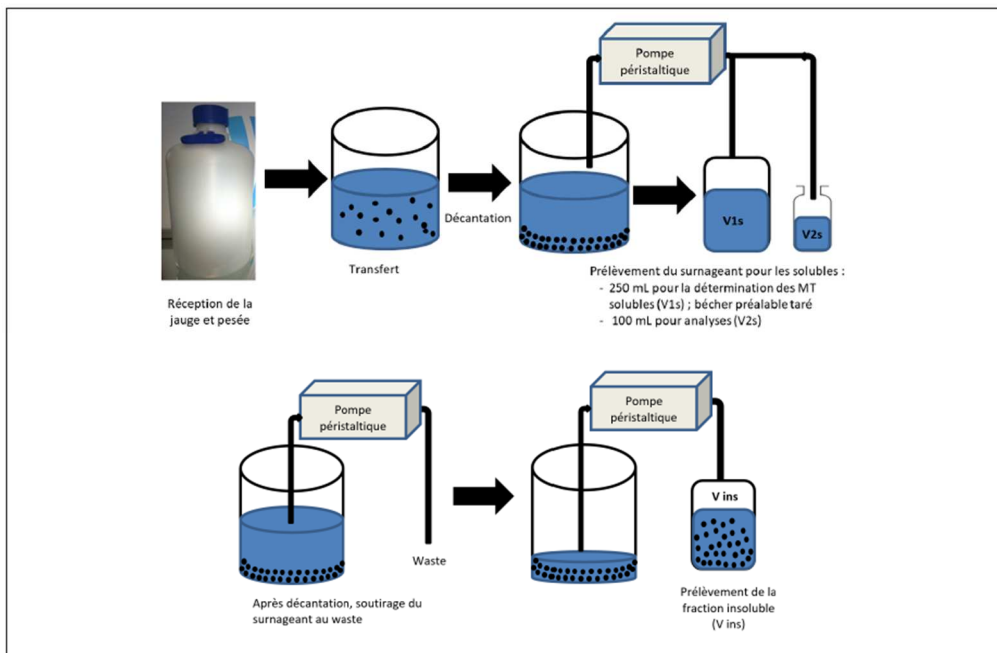
Il s'agit d'une mesure « intégrée » qui permet d'évaluer les niveaux des intrants atmosphériques moyens sur un mois en amont de l'ensemble des matrices environnementales sur lesquelles ils sont susceptibles de se déposer (végétaux, sols et eaux de surface). Les résultats ne permettront pas de

connaître directement la concentration résultante dans ces matrices environnementales. Ils représentent un niveau de dépôts atmosphériques disponibles pour une éventuelle accumulation.

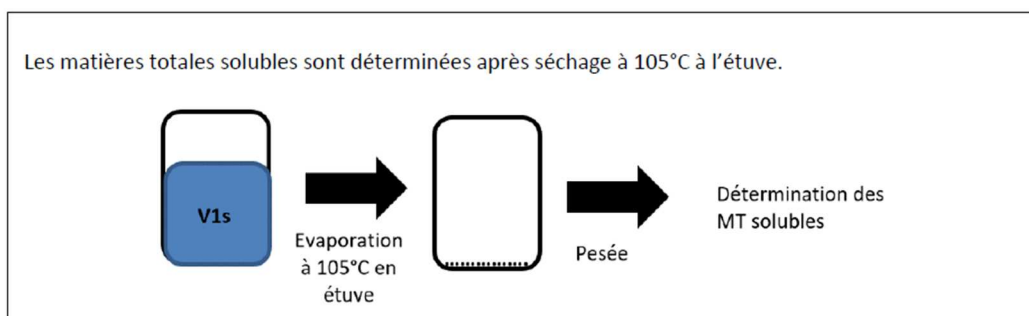
1.3.1 Métaux

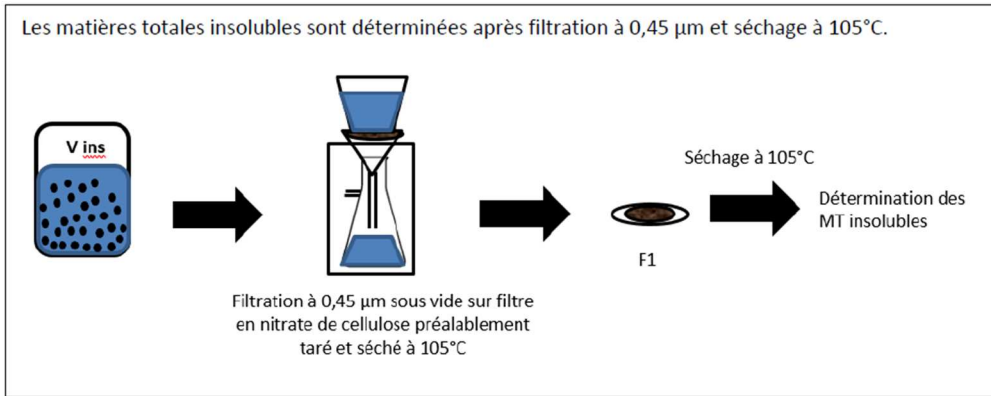
A son arrivée au laboratoire, l'échantillon (volume d'eau recueilli) est pesé puis transvasé dans un grand béccher où l'échantillon total subit une série de décantations permettant de séparer les fractions solubles et insolubles (séchage en étuve). Une fois les différentes étapes de séparation effectuées, un litre de la fraction soluble est conservé dans une bouteille en plastique stockée en chambre froide.

Ce processus de séparation des phases liquides et solides est réalisé par décantation puis prélèvement du surnageant par une pompe péristaltique. Ensuite, le soutirage du surnageant a lieu et la partie insoluble restante est prélevée également grâce à une pompe péristaltique.



La détermination des matières totales solubles est réalisée par séchage à 105°C à l'étuve puis en effectuant une pesée. Tandis que celle des matières totales insolubles est effectuée par filtration à 0.45 µm et séchage à 105°C.





1.3.2 Hydrocarbures

Au laboratoire, la jauge est pesée, puis agitée manuellement (**Figure 4**). Un entonnoir est rincé avec l'échantillon et est ensuite utilisé pour transvaser l'échantillon jusqu'à ras bord dans 2 bouteilles vertes d'1L chacune. Une de ces grandes bouteilles sert aux analyses des HAP et l'autre sert à l'analyse de la fraction $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ des hydrocarbures. Suite à cela, l'échantillon est transvasé dans 2 flacons de 40 ml en verre jusqu'à ras bord (pour l'analyse de la fraction $\text{C}_5\text{-C}_{11}$ des hydrocarbures) (**Figure 5**). La jauge est rincée 3 fois à l'eau MilliQ et brossée en cas de présence d'algues. Ensuite, l'entonnoir est rincé avec de l'eau MilliQ puis avec l'eau de la jauge suivante (si assez d'échantillon). Enfin, la jauge est pesée vide.

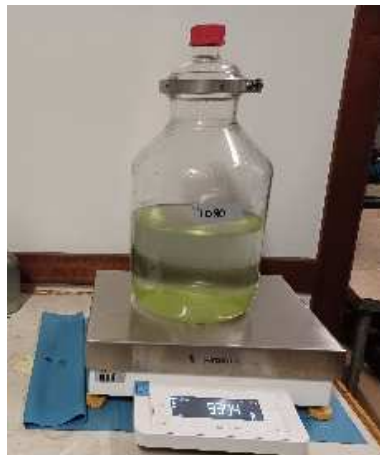


Figure 4. Pesée du flacon au laboratoire



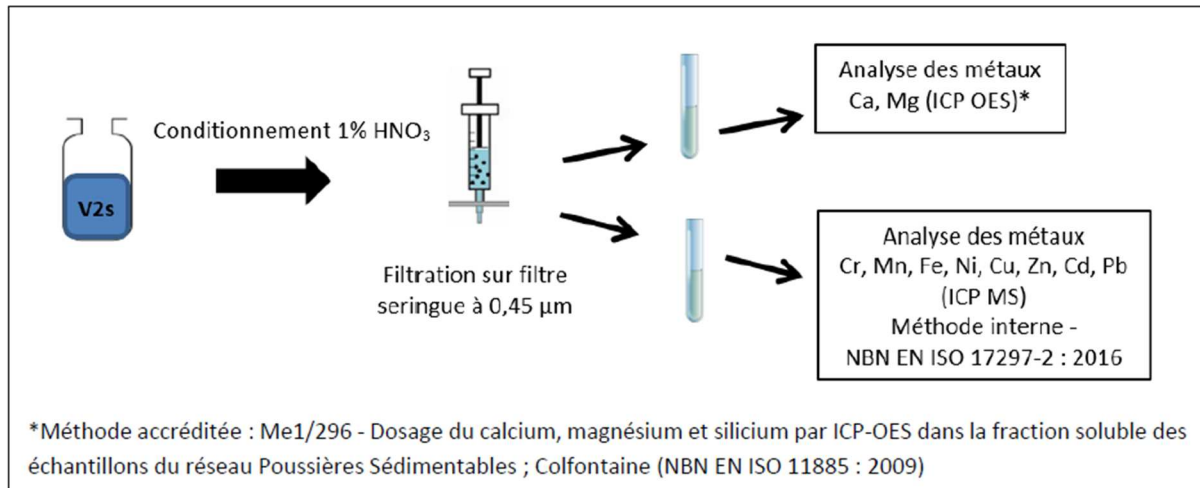
Figure 5. Remplissage des flacons et des bouteilles

1.4 Méthodes d'analyse

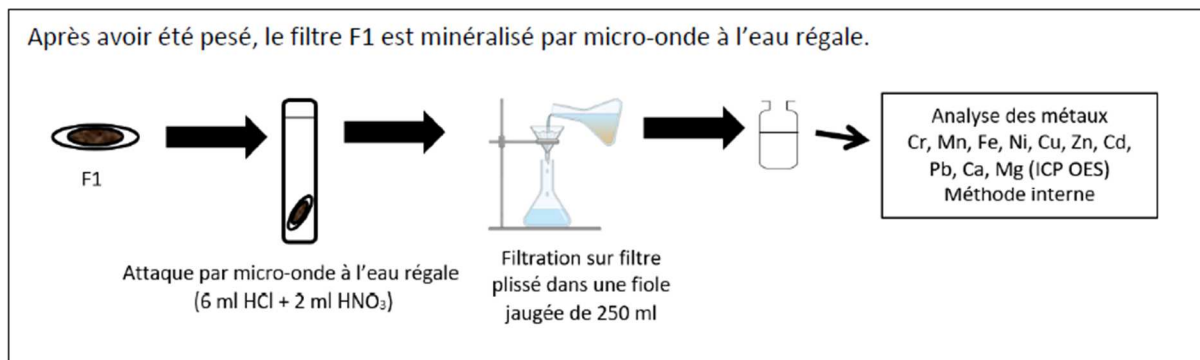
1.4.1 Métaux

L'étape suivante est l'analyse des métaux dans chacune des fractions solubles et insolubles.

Le dosage des métaux (Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) dans la fraction soluble des échantillons est réalisé par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP – MS).



Le dosage des métaux (Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) dans les extraits de la fraction insoluble des échantillons est réalisé par spectrométrie d'émission avec plasma couplé par induction et détection optique (ICP-OES).



Tous les résultats sont calculés en fonction de plusieurs facteurs tel que le diamètre l'entonnoir, le volume recueilli, la durée réelle d'exposition de la jauge, les matières totales, Les limites de quantification tiennent également compte de ces différents facteurs.

Techniques analytiques utilisées

Dosage des métaux (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) dans la fraction soluble des échantillons du réseau « Poussières Sédimentables » par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP – MS) ; Méthode interne - ISO 17294-2 : 2016

Eléments	LQ (µg/l)	Mode	ISTD	Masse	Isotope associé	Masses utilisées pour le calcul des concentrations
Chrome (Cr)	0,2	He	Ge72	52	53	52
Manganèse (Mn)	2	He	Ge72	55	-	55
Fer (Fe)	5	He	Ge72	56	-	56
Nickel (Ni)	0,2	He	Ge72	60	62	60
Cuivre (Cu)	2	He	Ge72	63	65	63
Zinc (Zn)	10	He	Ge72	66	68	66
Cadmium (Cd)	0,2	NoGas	Rh103	111	114	106, 108, 111
Plomb (Pb)	0,2	NoGas	Ir193	208	207	206, 207, 208

Dosage des métaux (Ca, Mg) dans la fraction soluble des échantillons du réseau « Poussières Sédimentables » par spectrométrie d'émission avec plasma couplé par induction et détection optique (ICP-OES) ; Méthode accréditée - Me1/296 - Dosage du calcium, magnésium et silicium par ICP-OES dans la fraction soluble des échantillons du réseau Poussières Sédimentables; Colfontaine (NBN EN ISO 11885 : 2009)

Eléments	LQ (mg/l)	Longueur d'onde utilisée (nm)
Calcium (Ca)	1	315.887
		317.933
Magnésium (Mg)	0,250	279.800
		285.213
		383.829

Dosage des métaux (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Ca, Mg) dans les extraits de la fraction insoluble des échantillons du réseau « Poussières Sédimentables » par spectrométrie d'émission avec plasma couplé par induction et détection optique (ICP-OES) ; Méthode interne

Eléments	LQ (mg/l)	Longueur d'onde utilisée (nm)
Calcium (Ca)	2,5	317.933
		373.690
Cadmium (Cd)	0,01	214.439
		228.802
Chrome (Cr)	0,1	205.560
		267.716
Cuivre (Cu)	0,1	324.754
		327.395
Fer (Fe)	5	238.204
		259.940
Magnésium (Mg)	2	279.800
		285.213
Manganèse (Mn)	1	259.372
		293.931
Nickel (Ni)	0,02	221.648
		231.604
Plomb (Pb)	0,1	217.000
		220.353
Zinc (Zn)	1	202.548
		206.200

1.4.2 Hydrocarbures

Les HAP sont dosés dans l'eau récoltée dans le collecteur par une méthode d'analyse qui est habituellement utilisée pour les eaux souterraines via chromatographie liquide à haute pression (HPLC).

La fraction C₁₀-C₄₀ des hydrocarbures est analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur FID tandis que la fraction C₅-C₁₁ des hydrocarbures est analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques par HPLC dans les eaux (Me1/025/V08 – dérivée de ISO 17993 : 2004)

1. Extraction d'un litre d'eau par 50 ml de cyclohexane.
2. Séchage de l'extrait sur Na₂SO₄, suivi de la concentration de l'extrait au turbovap.
3. Concentration et échange de solvant (acétonitrile) au turbovap.
4. Séparation des HAP par HPLC dans les conditions chromatographiques suivantes :
 - Colonne : Pursuit PAH 5 - 250 x 4,6 mm I.D.
 - Phase mobile : acétonitrile/eau
50/50 → 100/0 en 20 minutes
100/0 pendant 10 minutes
 - Volume injecté : 20 µl
 - Débit : 1,5 ml/min
 - Température colonne : 20°C
 - Détecteur :
 - fluorimètre à longueur d'onde variable pour les 15 HAP
 - DAD à 229 nm pour l'acénaphthylène

2. Stations de biosurveillance

2.1 Méthodes de prélèvement

La biomasse récupérée à l'issue de l'exposition est récoltée avec une paire de ciseaux ou un couteau en céramique et des gants en latex ou vinyle non poudrés pour éviter toute contamination (**Figure 6**).



Figure 6. Récolte des graminées après 4 semaines

2.2 Préparation des échantillons et transport

Les échantillons sont ensuite homogénéisés, sans procéder à une étape de rinçage ou de nettoyage, puis conditionnés dans des barquettes en aluminium pour la partie destinée à l'analyse des HAP et dans des sachets plastiques pour la partie destinée à l'analyse des métaux. Les échantillons sont stockés et transportés vers le laboratoire à une température proche de 4°C.

À la réception des échantillons, la traçabilité est assurée par une codification propre au laboratoire d'analyses qui est reportée sur les bordereaux d'analyses. Les codes d'identification et d'enregistrement des stations attribués par le projet sont également mentionnés dans les bordereaux d'analyses.

La température des échantillons lors de leur réception est notée sur le bordereau du laboratoire. Les échantillons de graminées sont pesés et préparés en vue de l'analyse pour déterminer la quantité de polluants par quantité de matière fraîche.

2.3 Méthodes d'analyse

Pour les HAP, la technique d'analyse est une extraction Solide/Liquide selon la norme NF EN ISO 15753 / XP X33-012 puis la détermination est réalisée par GC/MS.

Pour les métaux, la technique d'analyse repose sur la méthode interne MOp C-4/18 du laboratoire Micropolluants technologie, avec détermination par ICP-MS.