

# Validation d'une méthode harmonisée d'évaluation des formes du phosphore dans les sédiments

Véronique RUBAN  
Laboratoire Central des Ponts et Chaussées

Juan Fermin LOPEZ SANCHEZ  
Gemma RAURET  
Université de Barcelone

Philippe QUEVAUVILLER  
Commission européenne, Bruxelles

## RÉSUMÉ

Une méthode d'analyse pour la détermination des formes du phosphore dans les sédiments a été mise au point dans le cadre du programme européen « Normes, Mesures et Essais ». Un matériau de référence (BCR 684), permet de valider les résultats. La méthode et le matériau de référence sont des outils utiles pour la gestion des plans d'eau car ils permettent de garantir la qualité des analyses dans ce domaine. La méthode mise en oeuvre et le matériau de référence sont décrits. Un exemple d'utilisation pour le calcul du stock de phosphore dans les sédiments d'une retenue hydroélectrique est présenté. Cette méthode pourrait être étendue à d'autres sédiments, notamment les boues de l'assainissement pluvial et de nouveaux matériaux de référence pourraient être produits.

DOMAINE : Environnement et génie urbain.

## ABSTRACT

### VALIDATION OF A STANDARDIZED METHOD FOR EVALUATING PHOSPHOROUS FORMS WITHIN SEDIMENTS

*An analytical method for determining phosphorous forms in sediments has been developed within the scope frame of the European "Standards, Measurements and Testing" program. A reference material (BCR 684) has served to validate these results. The method as well as the reference material prove to be useful tools for managing water courses, given their capacity to guarantee the quality of analyses performed in this field. The present article describes both the method implemented and the particular reference material. An example displays application to computing phosphorus stock within the sediments of a hydroelectric reservoir. This method may then be extended to other sediments, especially to sewage sludge, and new reference materials may be derived.*

*FIELD: Environment and urban engineering.*

## Introduction

L'eutrophisation, c'est-à-dire la prolifération d'algues due à un excès de substances nutritives, est l'un des problèmes majeurs de pollution des eaux dans les pays industrialisés tout comme dans les pays en voie de développement [1-3]. Le phosphore (P) est considéré comme un facteur clef dans l'eutrophisation des eaux continentales [2-4]. Il peut avoir deux origines : interne et externe. Le phosphore d'origine externe provient de sources diffuses (agriculture, érosion) ou ponctuelles (effluents domestiques et industriels). Ce nutriment est également relargué à partir du sédiment qui se comporte comme une véritable source de phosphore [5] qu'il peut fournir en quantité comparable au phosphore d'origine externe [6].

Cependant, toutes les formes du phosphore ne sont pas susceptibles d'être relarguées et d'accroître ainsi l'eutrophisation. La capacité d'un sédiment à stocker ou à relarguer du phosphore a des répercussions sur l'état trophique d'un lac, donc sur sa productivité. En conséquence, l'étude du comportement du phosphore dans les sédiments est un facteur déterminant pour la gestion et la restauration d'un plan d'eau.

Les schémas d'extraction simple ou séquentielle sont fréquemment utilisés dans les études environnementales pour déterminer la mobilité et la biodisponibilité d'un élément donné [7, 8]. La comparaison des données n'est cependant possible que sur la base de procédures harmonisées. Les différentes formes du phosphore ont été largement étudiées au cours des dernières décennies et de nombreux schémas d'extraction ont été mis au point ; il n'y a cependant pas de méthode harmonisée. Afin de remédier à cette situation, la Commission Européenne, à travers le programme « Normes, Mesures et Essais » a lancé un projet dont les objectifs étaient de développer un schéma harmonisé

d'extraction séquentielle du phosphore, de tester le schéma harmonisé dans une étude interlaboratoires et de certifier la teneur en phosphore extractible d'un sédiment de référence. Cet article décrit la méthode harmonisée (méthode SMT) d'extraction du phosphore qui a été retenue, présente le matériau de référence certifié (BCR 684) et donne un exemple d'application de la méthode.

## Matériaux et méthodes

### Préparation du matériau de référence

Un matériau de référence certifié (CRM) a été préparé afin de valider la méthode. Le sédiment a été collecté dans la rivière Pô, en Italie, et préparé au centre de recherche européen d'Ispra (Italie). Le sédiment a été tamisé et la fraction de dimension inférieure à 2 mm a été séchée à température ambiante puis dans un four à circulation d'air, à une température n'excédant pas 60 °C afin de préserver la fraction organique du phosphore. Le matériau sec a été broyé et tamisé à 90 µm. Sa composition est donnée dans le tableau I. Le sédiment a été conservé dans des flacons en verre fumé de 100 ml.

**TABLEAU I**

**Quelques éléments entrant dans la composition de l'échantillon de référence BCR 684**  
**Les analyses ont été réalisées au centre commun de recherche d'Ispra**  
**les résultats correspondent à la moyenne de dix prises d'essais**

	Si (mg kg <sup>-1</sup> )	Al (mg kg <sup>-1</sup> )	Ca (mg kg <sup>-1</sup> )	Fe (mg kg <sup>-1</sup> )	P (mg kg <sup>-1</sup> )	C <sub>Org.</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )
Moyenne	23 700	8 100	5 600	4 800	1 260	2 700
Écart-type	300	110	60	70	20	40
Coefficient de variation %	1,27	1,36	1,07	1,46	1,59	1,48

### Sélection des schémas d'extraction séquentielle

Une série d'essais a été effectuée afin de comparer quatre méthodes d'extraction répertoriées dans la littérature, parmi les plus couramment utilisées ou qui semblaient prometteuses : Williams modifiée (W) [9], Hieltjes-Lijklema (H-L) [10], Golterman (G) [11], Ruttenberg (R) [12]. Le tableau II présente les quatre schémas d'extraction sélectionnés lors d'essais réalisés préalablement à la certification et les réactifs utilisés.

Les méthodes G et R ont été éliminées. Bien que ces méthodes puissent présenter des avantages comme de permettre l'extraction de différentes fractions organiques, de donner des informations sur la biodisponibilité des fractions (G), ou bien encore, de distinguer plusieurs formes d'apatite (R), elles ne sont pas reproductibles et très lourdes à mettre en œuvre. Elles ne conviennent donc pas pour une procédure harmonisée qui doit être fiable et précise.

Les mêmes réactifs (HCl et NaOH) sont utilisés dans les procédures W et H-L, mais les concentrations sont différentes, plus fortes pour la méthode W, ce qui, au vu des tests effectués, semble préférable. La méthode W permet la détermination du phosphore organique, ce qui n'est pas le cas de la méthode H-L (le phosphore organique est calculé par différence entre le phosphore total et le phosphore inorganique). De plus, les résultats des essais interlaboratoires sont meilleurs pour la méthode de Williams modifiée, qui a donc été retenue comme base de travail pour la méthode harmonisée. Le tableau III montre la comparaison des coefficients de variations (CV) obtenus pour les différents schémas d'extraction. La méthode W a ensuite été testée sur trois sédiments de nature différente (calcaire, organique, siliceux) et les résultats se sont avérés satisfaisants [13]. La méthode a été légèrement modifiée et retenue comme méthode harmonisée (fig. 1). Les modifications apportées par rapport à la méthode de Williams (déjà modifiée et qui ne comportait plus l'extraction CDB)

concernent les concentrations en HCl, l'augmentation de la vitesse de centrifugation (2 000 g), et l'utilisation d'ultrasons pour récupérer les cendres de calcination lors de l'étape d'extraction du phosphore organique. Une phase supplémentaire, qui aurait permis de déterminer le phosphore labile, n'a pas été ajoutée à la méthode car une partie de ce phosphore se trouve comptabilisée dans P-NaOH ; de plus, cette fraction est généralement très faible comparée aux autres.

**TABLEAU II**  
Réactifs utilisés et fractions extraites dans les quatre méthodes d'extraction séquentielle du phosphore sélectionnées

Méthode	P labile	P lié à Fe et Al	P lié à Ca	P organique	P total
Williams [9] W		NaOH 1 mol L <sup>-1</sup> biodisponible	HCl 1 mol L <sup>-1</sup> + 3,5 mol L <sup>-1</sup> non disponible	HCl 1 mol L <sup>-1</sup> + calcination partiellement biodisponible	HCl 3,5 mol L <sup>-1</sup> + calcination
Hieltjes- Lijklema [10] H-L	NaH <sub>4</sub> Cl 1 mol L <sup>-1</sup> biodisponible	NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> + 0,2 mol L <sup>-1</sup> biodisponible	HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> non disponible		
Golterman [11] G	H <sub>2</sub> O biodisponible	Ca-EDTA dithionite 0,05 mol L <sup>-1</sup> biodisponible	Na <sub>2</sub> -EDTA 0,1 mol L <sup>-1</sup> non disponible	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,25 mol L <sup>-1</sup> P org. soluble dans l'acide biodisponible	NaOH 2 mol L <sup>-1</sup> P org. Résiduel non disponible
Ruttenberg [12] R	MgCl <sub>2</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> P faiblement lié biodisponible	Citrate de sodium 0,3 mol L <sup>-1</sup> et NaHCO <sub>3</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> biodisponible	Acétate de sodium 1 mol L <sup>-1</sup> apatite authigène, Ca- P, apatite biogène non disponible	HCl 1 mol L <sup>-1</sup> apatite détritique non disponible	HCl 1 mol L <sup>-1</sup> + calcination partiellement disponible

**TABLEAU III**  
Concentrations (mg kg<sub>-1</sub>) et coefficients de variation (CV %) obtenus pour la comparaison de quatre méthodes d'extraction séquentielle du phosphore. Deux sédiments, l'un siliceux (colonne de gauche), l'autre calcaire (colonne de droite) ont été testés. Dix laboratoires ont effectué chacun cinq analyses à partir de deux prises d'essais différentes

	Williams [9] P mg kg <sup>-1</sup> (CV %)		Hieltjes-Lijklema [10] P mg kg <sup>-1</sup> (CV %)		Golterman [11] P mg kg <sup>-1</sup> (CV %)		Ruttenberg [12] P mg kg <sup>-1</sup> (CV %)	
P Labile			32 ± 7 (22)	99 ± 17 (17)	3 ± 2 (67)	10 ± 11 (110)	44 ± 17 (39)	96 ± 15 (15)
P lié au fer	92 ± 20 (21)	165 ± 24 (15)	99 ± 18 (18)	116 ± 20 (17)	203 ± 33 (16)	190 ± 55 (29)	156 ± 294 (186)	38 ± 97 (156)
P lié au calcium	338 ± 16 (5)	352 ± 14 (4)	147 ± 142 (97)	326 ± 26 (8)	19 ± 4 (21)	239 ± 11 (19)	117 ± 60 (51)	233 ± 86 (63)
P organique	154 ± 11 (7)	180 ± 12 (6)			82 ± 40 (49)	166 ± 65 (39)	139 ± 19 (14)	170 ± 39 (23)

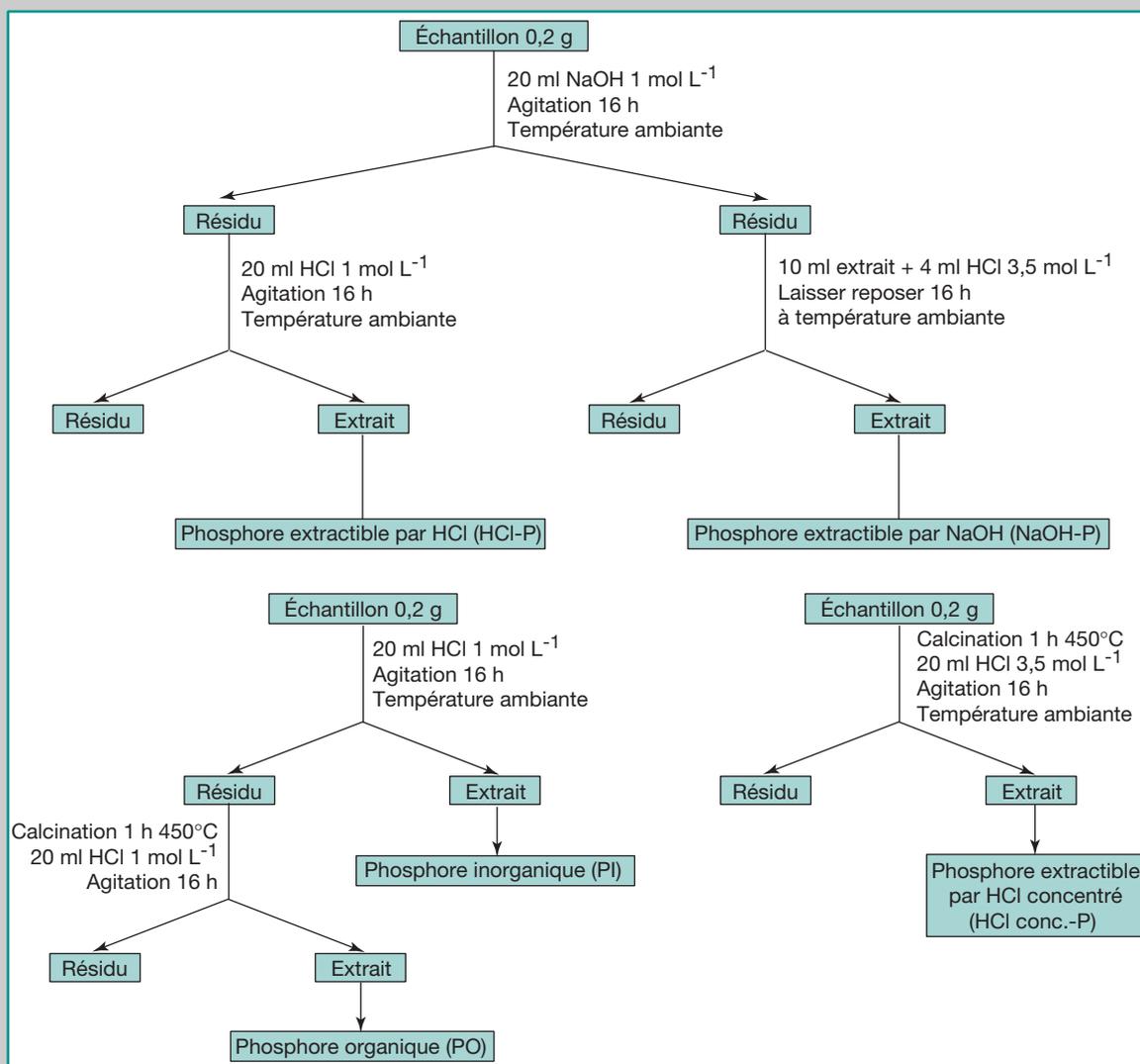


Fig. 1 - Protocole harmonisé d'extraction séquentielle du phosphore (protocole SMT).

## Développement de la méthode SMT

Comme décrit précédemment, la méthode SMT a été développée sur la base d'une comparaison de schémas existant dans la littérature et d'études interlaboratoires avec un réseau de laboratoires experts. Le schéma sélectionné est décrit par ailleurs [14]. Cette méthode, définie de manière opérationnelle, comprend cinq étapes : NaOH-P (P lié à l'aluminium, au fer et au manganèse), HCl-P (P lié au calcium), OP (P organique), IP (P inorganique), conc. HCl-P (P total). La figure 1 schématise la méthode.

Pour chacune des formes du phosphore, tous les laboratoires ont effectué cinq analyses, réalisées sur deux jours, à partir de prises d'essai provenant de deux flacons différents du même matériau de référence. Les quinze laboratoires ont utilisé la colorimétrie, selon la méthode de Murphy et Riley [15] pour la détection finale du phosphore extrait par la méthode SMT.

La détermination des éléments majeurs et des éléments traces a été effectuée par spectrométrie de fluorescence X, à l'aide d'un spectromètre séquentiel Siemens. Le carbone organique a été déterminé par analyse élémentaire C, H, N et par analyse de combustion Wästhoff.

Tous les réactifs utilisés étaient de qualité ultra pure. La verrerie était lavée dans un bain d'acide chlorhydrique à 0,3 % HCl et rincée à l'eau déminéralisée. Une procédure d'assurance qualité était appliquée au cours des différentes étapes : échantillonnage, préparation, analyse.

## Critique des données

Un examen critique des résultats a été effectué, au cours de réunions techniques, par tous les laboratoires participants, puis les données ont été évaluées sur une base statistique [14]. Les tests statistiques suivants ont été utilisés : Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors, pour déterminer la conformité des distributions des résultats individuels et des moyennes des laboratoires à des distributions normales ; test de Nalimov, pour détecter les valeurs aberrantes dans la population des résultats individuels et dans la population des moyennes des laboratoires ; test de Barlett, pour déterminer l'uniformité des valeurs de variance obtenues par les différents laboratoires ; test de Cochran, pour détecter les valeurs aberrantes dans les variances des laboratoires ( $S_i^2$ ), et une analyse de variance simple (ANOVA, test F), pour comparer et estimer les composants inter et intralaboratoires de la variance de tous les résultats individuels.

## Résultats - Discussion

### Caractérisation du matériau de référence

Le matériau pressenti pour servir de référence est un sédiment siliceux, faiblement carbonaté ( $3\,600\text{ mg kg}^{-1}$ ), assez riche en phosphore ( $1\,260\text{ mg kg}^{-1}$ ), à faible teneur en matière organique (2 %, tableau I). Ce matériau diffère des deux sédiments analysés lors de l'étude préliminaire (tableau III).

L'homogénéité du matériau de référence a été vérifiée en utilisant la méthode SMT. Les coefficients de variation sont présentés dans le tableau IV. Les CV inter-échantillons sont bas, compris entre 1,5 % pour conc. HCl-P et 2,7 % pour HCl-P. Pour l'homogénéité au sein d'un échantillon, les coefficients de variation sont également très bas. Les valeurs les plus basses sont obtenues pour PI (1-1,6 %), les plus fortes pour HCl-P (1,9-3,8 %) et NaOH-P (1,7 à 4,2 %). De plus amples détails sur les tests d'homogénéité sont présentés par ailleurs [14].

Outre les tests d'homogénéité, des tests de stabilité ont été réalisés sur le sédiment de référence. Ces tests, de même que les tests d'homogénéité, ont été effectués à l'université de Barcelone. La stabilité du matériau a été testée à trois températures différentes : 4 °C (simulant une conservation au frais), 20 °C (température ambiante) et 40 °C pendant 12 mois (pour détecter l'influence éventuelle de la chaleur). Les concentrations des formes du phosphore (mesurées selon la méthode SMT) ont été mesurées après 1, 3, 6 et 12 mois. Pour chaque forme de phosphore et à chaque période, six prises d'essais ont été analysées. Les tests se sont avérés satisfaisants [14] ; le sédiment choisi a donc les qualités requises (homogénéité et stabilité) pour être un bon matériau de référence. Il est à noter que la stabilité d'un autre sédiment, très riche en matière organique (20 %), a également été testée dans les mêmes conditions ; les tests se sont révélés là aussi tout à fait satisfaisants.

TABLEAU IV

**Variances inter et intra-échantillons pour les tests d'homogénéité. Les analyses ont été réalisées par un seul laboratoire. Pour la comparaison inter-échantillons, vingt prises d'essais ont été analysées par forme du phosphore. Cinq prises d'essais ont été traitées pour la comparaison intra-échantillon. Dans chaque cas, les moyennes sont reportées**

Fraction	Inter-échantillon moyenne $\text{mg kg}^{-1}$ (CV %)	Intra-échantillon moyenne $\text{mg kg}^{-1}$ (CV %)			
		Échantillon 1	Échantillon 2	Échantillon 3	Échantillon 4
NaOH-P	570 (2,5)	594 (2,2)	599 (4,2)	585 (1,7)	577 (1,8)
HCl-P	498 (2,7)	488 (2,7)	490 (3,8)	499 (3,3)	478 (1,9)
P inorganique	1 094 (1,6)	1 108 (1,6)	1 108 (1,4)	1 101 (1,5)	1 100 (1,0)
P organique	204 (1,9)	202 (2,9)	203 (2,6)	201 (3,1)	204 (2,0)
Conc, HCl-P	1 344 (1,5)	1 342 (2,1)	1 348 (1,6)	1 353 (1,7)	1 339 (2,0)

## La certification

Quinze laboratoires ont participé à la campagne de certification et ont strictement respecté la méthode SMT. Les résultats ont été discutés sur des bases techniques et statistiques. Les valeurs certifiées correspondent à la moyenne arithmétique des moyennes des laboratoires (en prenant en compte les résultats acceptés après examen statistique et technique). Leur incertitude est donnée par la demi-largeur de l'intervalle de confiance à 95 % de la moyenne des moyennes des laboratoires.

L'évaluation statistique des résultats a été faite avant le calcul de l'intervalle de confiance à 95 % afin de vérifier que la population des résultats acceptés pour la certification avait une distribution normale. Cela a été vérifié dans tous les cas (tests de Kolmogorof-Smirnov-Lilliefors). Un résumé des tests statistiques est donné dans le tableau V. Les résultats jugés acceptables au vu des analyses statistiques sont représentés sous forme d'un graphique dans lequel la longueur d'une barre représente l'intervalle de confiance à 95 % de la moyenne des moyennes des laboratoires. Un exemple de graphique est donné pour IP (fig. 2).

Les données de quelques laboratoires ont été éliminées : pour NaOH-P, trois laboratoires, pour HCl-P et OP un laboratoire. Toutes les valeurs ont été acceptées pour IP et conc. HCl-P. Les causes d'élimination des laboratoires ont été identifiées ; il s'agit généralement d'erreurs de manipulation ou d'utilisation d'un réactif non approprié.

Les valeurs certifiées (exprimées en  $\text{mg kg}^{-1}$  de matière sèche) et leur incertitude (demi-largeur des intervalles de confiance à 95 %) sont reportées dans le tableau VI.

**TABLEAU V**  
Résumé des données statistiques pour l'échantillon de référence BCR 684

P extractible	NaOH-P	HCl-P	IP	O P	Conc. HCl-P
Nombre de données	12	14	15	14	15
Nombre de données acceptées	60	70	75	70	75
Toutes les données compatibles 2 à 2 (test-t de Scheffe)	oui	oui	oui	oui	oui
Données non conformes ? (test de Dixon, t-test de Nalimov et test de Grubbs)	non	non	non	non	non
Variances non conformes ? (test de Cochran)	non	non	non	non	non
Écart-type des moyennes	33	48	43	15	62
Moyennes des données normalement distribuées ? (test de Kolmogorov-Lilliefors)	oui	oui	oui	oui	oui
Intervalle de confiance à 95 % de la moyenne des moyennes	21	28	24	8	34

**TABLEAU VI**  
Valeurs certifiées des formes extractibles du phosphore dans l'échantillon de référence BCR 684

	Valeur certifiée ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Incertainitude ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Nombre de laboratoires
NaOH-P	550	21	12
HCl-P	536	28	14
IP	1 113	24	15
OP	209	9	14
Conc. HCl-P	1 373	35	15

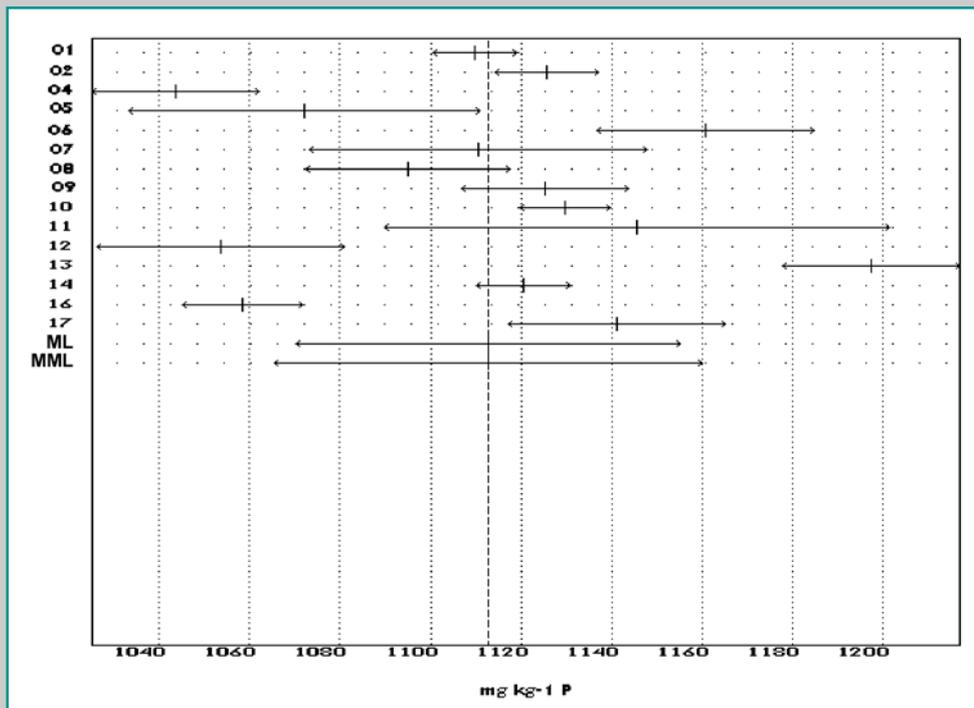


Fig. 2 - BCR 684. Représentation des données relatives au phosphore inorganique (mesures effectuées par colorimétrie) ; 01 à 17 : numéro du laboratoire ; M : moyenne des laboratoires ; MML : moyenne des moyennes des laboratoires.

## Validation par une étude de cas

Cette méthode harmonisée a été utilisée afin de déterminer la mobilité du phosphore dans les sédiments de la retenue hydroélectrique de Bort-les-Orgues, dans le Massif central (France) [16]. Les pourcentages relatifs des formes du phosphore déterminées selon la méthode SMT sont présentés sur la figure 3. NaOH-P représente 59 % du phosphore total (TP), le phosphore organique (OP) 25 % et la fraction HCl-P 16 %.

Le pourcentage de phosphore potentiellement relargable (NaOH-P + OP) se situe aux alentours de 80 %, ce qui confirme des résultats antérieurs [17]. On a par ailleurs vérifié que le phosphore total (conc. HCl-P), extrait selon la méthode SMT, correspondait bien à la somme des trois formes NaOH-P + OP + HCl-P. De même, le phosphore inorganique, PI, est bien la somme de HCl-P + NaOH-P.

Dans la retenue de Bort-les-Orgues, le phosphore est principalement d'origine anthropique, tandis que HCl-P, le phosphore lié au calcium et qui est d'origine détritique, représente moins de 20 %. Brigault et Ruban [18] ont montré que, parmi les sources allochtones de phosphore, environ 30 % proviennent d'effluents domestiques et industriels (principalement NaOH-P) et 60 % de l'agriculture (NaOH-P et OP).

Cette détermination des formes du phosphore permet d'estimer le stock de phosphore dans la retenue [12]. Le stock de phosphore susceptible d'être relargué est de l'ordre de  $330 \pm 66$  t, ce qui est loin d'être négligeable, comparé aux apports annuels de phosphore d'origine externe (amené par les affluents) estimés à 121 t. Cependant, cette valeur n'est qu'indicative car elle fait l'hypothèse que le relargage se produit sur toute la surface du plan d'eau ce qui n'est certainement pas le cas.

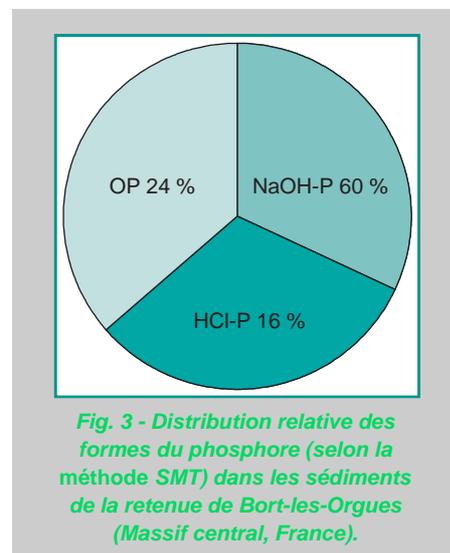


Fig. 3 - Distribution relative des formes du phosphore (selon la méthode SMT) dans les sédiments de la retenue de Bort-les-Orgues (Massif central, France).

La méthode SMT a également été testée sur des sédiments de rivière. Plusieurs échantillons ont été prélevés dans les affluents de la retenue et les formes du phosphore ont été déterminées (fig. 4). D'après la figure 4, les concentrations en phosphore total ainsi que la distribution des formes du phosphore varient d'un affluent à l'autre : les sédiments de la Burande sont les plus riches en HCl-P, tandis que les concentrations en NaOH-P les plus élevées se trouvent dans les sédiments de la Rhue, du Lys et du Dognon.

Les coefficients de variation obtenus pour l'étude interlaboratoires (sur trois types de sédiments), pour la campagne de certification et pour l'étude de la retenue de Bort-les-Orgues et de ses affluents sont comparés dans le tableau VII. Les valeurs relatives aux sédiments siliceux sont très comparables, ce qui montre que la méthode SMT est fiable et peut être utilisée valablement pour déterminer les formes du phosphore dans les sédiments d'eau douce. La répétitivité des résultats pour un même laboratoire a été vérifiée, de même que la concordance des résultats d'un laboratoire à l'autre ; cela confirme la fiabilité de la méthode SMT.

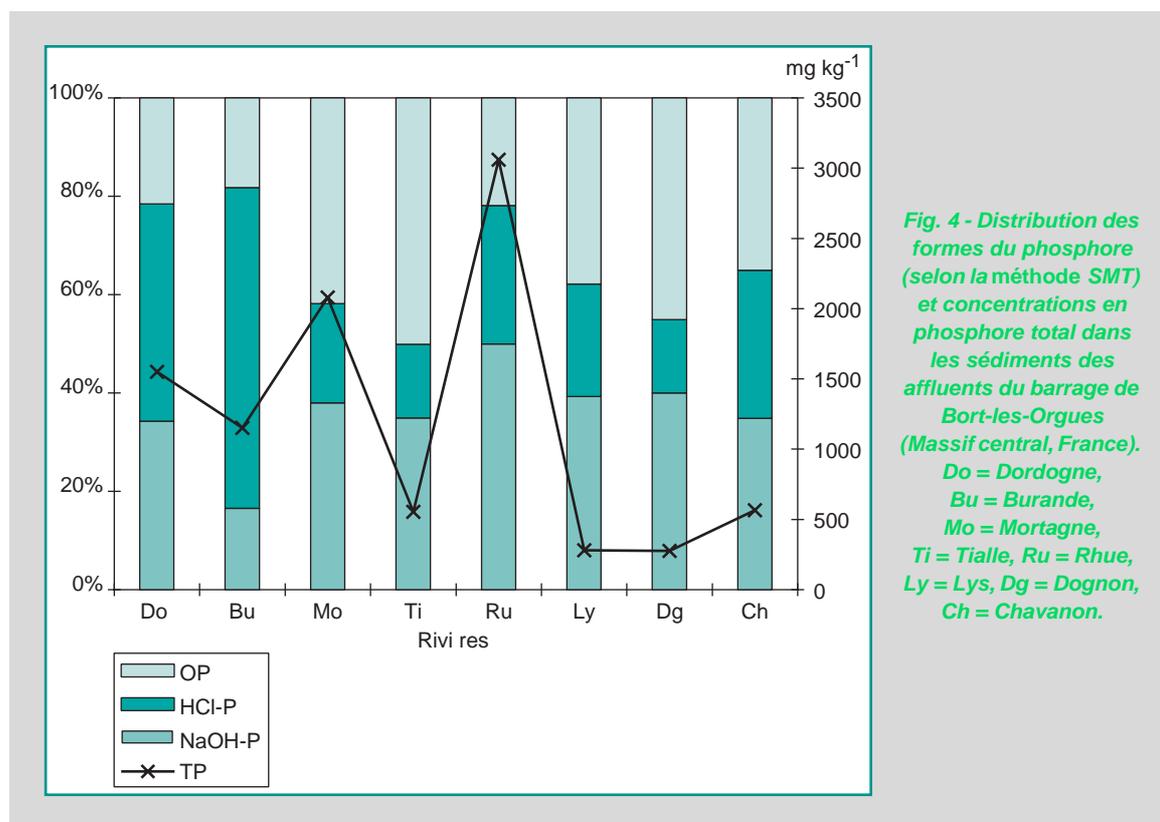


Fig. 4 - Distribution des formes du phosphore (selon la méthode SMT) et concentrations en phosphore total dans les sédiments des affluents du barrage de Bort-les-Orgues (Massif central, France).  
Do = Dordogne, Bu = Burande, Mo = Mortagne, Ti = Tialle, Ru = Rhue, Ly = Lys, Dg = Dognon, Ch = Chavanon.

## Conclusion

Une méthode harmonisée pour la détermination des formes du phosphore dans les sédiments d'eau douce a été mise au point. Afin de valider cette méthode, un matériau de référence stable et homogène a été préparé (BCR 684) et est disponible à l'Institut de Référence des Matériaux et Méthodes (IRMM) à Geel, Belgique. Les laboratoires intéressés pourront ainsi vérifier et améliorer leurs résultats dans ce domaine. La méthode harmonisée et le matériau de référence sont des outils utiles pour les gestionnaires de plans d'eau, d'autant plus que l'assurance qualité revêt une importance grandissante dans les analyses de laboratoire.

Les résultats de cette étude sont prometteurs. La connaissance des formes biodisponibles du phosphore est importante non seulement pour les sédiments, mais également dans le domaine des boues et des sols. La méthode SMT pourrait donc être étendue à ces matériaux. Des études seront entreprises dans cette direction et de nouveaux matériaux de référence pourraient être préparés. De même que le BCR 684, ces nouveaux matériaux de référence devraient être stables et homogènes.

**TABLEAU VII**

**Comparaison des concentrations en phosphore (mg kg<sup>-1</sup>) et des coefficients de variation (CV %) obtenus pour la comparaison interlaboratoires, la campagne de certification, des sédiments de rivières et de retenue hydroélectrique. n est le nombre d'essais réalisés par l'ensemble des laboratoires. Chaque laboratoire a traité cinq prises d'échantillon par forme du phosphore**

		Comparaison interlaboratoires				Campagne de certification		Sédiments de la retenue [16]		Burande [16]		Mortagne [16]		Rhue [16]	
Formes du P		Calcaire Ca : 21 %, Si : 11 %, MO : 1 %	Siliceux Ca : 2 %, Si : 19 %, MO : 8 %	Organique Ca : 3 %, Si : 12 %, MO : 20 %	Siliceux Ca : 6 %, Si : 24 %, MO : 3 %	Siliceux Ca : 3 %, Si : 21 %, MO : 4 %	Siliceux Ca : 4 %, Si : 19 %, MO : 4 %	Siliceux Ca : 3 %, Si : 20 %, MO : 3 %	Siliceux Ca : 4 %, Si : 20 %, MO : 3 %						
		n	Moy. (CV)	n	Moy. (CV)	n	Moy. (CV)	n	Moy. (CV)	n	Moy. (CV)	n	Moy. (CV)	n	Moy. (CV)
NaOH-P		70	88 (16)	60	1044 (8)	65	2055 (15)	60	550 (6)	5	1553 (10)	5	192 (10)	5	790 (8)
HCl-P		70	328 (7)	70	388 (9)	60	615 (16)	70	536 (9)	5	381 (4)	5	755 (6)	5	421 (9)
P Inorganique		45	406 (4)	50	1461 (7)	45	3052 (7)	75	1113 (4)	5	1925 (5)	5	923 (4)	5	850 (5)
P Organique		45	106 (5)	50	594 (5)	50	886 (7)	70	209 (7)	5	670 (12)	5	214 (10)	5	875 (7)

Enfin, ce schéma d'extraction séquentielle a été utilisé pour calculer le stock de phosphore relargable dans les sédiments de la retenue hydroélectrique de Bort-les-Orgues, permettant ainsi de prévoir le délai de restauration du lac.

**Remerciements.** Ce projet a été mené dans le cadre du contrat européen SMT4-CT96-2087, programme « Normes, Mesures et Essais » et a été coordonné par le LCPC. Les laboratoires suivants ont participé au projet : Bundesamt und Forschungszentrum für Landwirtschaft, Vienna (Autriche) ; Cemagref (France) ; Geological Survey of Finland, Espoo (Finlande) ; Institut National de Recherche Agronomique, Villenave d'Ornon (France) ; Joint Research Centre, Environment Institute, Ispra (Italie) ; Laboratoire central des Ponts et Chaussées, Bouguenais (France) ; Macaulay Institute for Land Use Research, Aberdeen (Royaume-Uni) ; Universitat de Barcelona, Departament de Química Analítica (Espagne) ; Universidad de Cordoba (Espagne) ; University of Gent (Belgique) ; Universität Hamburg (Allemagne) ; Universidad de Huelva (Espagne) ; University of Lisboa (Portugal) ; Université Montpellier I (France) ; University of Uppsala, Erken laboratory (Suède) ; University of Wageningen (Pays-Bas).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] OCDE, *Eutrophisation des eaux. Méthodes de surveillance, d'évaluation et de lutte*, Organisation de Coopération et de Développement Économiques (OCDE), Paris, **1982**, 164 p.
- [2] VOLLENWEIDER R.A., *Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters, with particular reference to nitrogen and phosphorus as factors in eutrophication*, Technical report DAS/CSI 68/27, OECD Paris, **1968**, 250 p.

- [3] GOLTERMAN H.L., DE OUDE N.T., *Eutrophication of lakes, rivers and coastal seas*, The handbook of Environmental Chemistry. 5A, 79-124, Ed. O. Hutzinger, **1991**.
- [4] BOERS P.C.M., VAN DER MOLLEN D.T., *Control of eutrophication in lakes: the state of the art in Europe*, European Wat. Poll. Control, **2**, **1993**, pp. 19-25.
- [5] BOSTRÖM B., PETTERSSON K., Different patterns of phosphorus release from lake sediments in laboratory experiments, *Hydrobiol.*, **170**, **1982**, pp. 229-244.
- [6] PREMAZZI G., PROVINI A., Internal P loading in lakes: a different approach to its evaluation, *Hydrobiol.*, **120**, **1985**, pp. 23-33.
- [7] URE A., QUEVAUVILLER Ph., MUNTAU H., GRIEPINK B., Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonisation of extraction techniques undertaken under the auspices of the Commission of the European Communities, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **51**, **1993a**, pp. 135-151.
- [8] URE A., QUEVAUVILLER Ph., MUNTAU H., GRIEPINK B., *Improvements in the determination of extractable contents of trace metals in soil and sediment prior to certification*, EUR-Report 14763 EN, **1993b**, 86 p.
- [9] WILLIAMS J.D.H., SYERS J.K., HARRIS R.F., ARMSTRONG D.E., Fractionation of inorganic phosphate in calcareous lake sediments, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **35**, **1971**, pp. 250-255.
- [10] HIELTJES A.H.M., LIJKLEMA L., Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments, *J. Environ. Qual.*, **3**, **1980**, pp. 405-407.
- [11] GOLTERMAN H.L., Differential extraction of sediment phosphates with NTA solutions. *Hydrobiol.*, **92**, **1982**, pp. 683-687.
- [12] RUTTENBERG K.C., Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments, *Limnol. Oceanogr.*, **7**, **1992**, pp. 1460-1482.
- [13] RUBAN V., LOPEZ-SANCHEZ J.F., PARDO P., RAURET G., MUNTAU H., QUEVAUVILLER Ph., Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of phosphorus in freshwater sediments, *J. Environ. Monit.*, **1**, **1999**, pp. 51-56.
- [14] RUBAN V., LOPEZ-SANCHEZ J.F., PARDO P., RAURET G., MUNTAU H., QUEVAUVILLER Ph., Development of a harmonised phosphorus extraction procedure and certification of a sediment reference material, *J. Environ. Monit.*, **3**, 2001, pp. 121-125.
- [15] MURPHY J., RILEY J.P., A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters, *Anal. Chim. Acta*, **27**, **1962**, pp. 31-36.
- [16] RUBAN V., BRIGAULT S., DEMARE D., PHILIPPE A.M., An investigation of the origin and mobility of phosphorus in freshwater sediments from Bort-Les-Orgues Reservoir, France, *J. Environ. Monit.*, **1**, **1999**, pp. 403-407.
- [17] RUBAN V., DEMARE D., Sediment phosphorus forms and internal phosphate flux in the hydroelectric reservoir of Bort-les-Orgues, France, *Hydrobiol.*, **373/374**, **1998**, pp. 349-359.
- [18] BRIGAULT S., RUBAN V., External phosphorus load estimates and P budget for the hydroelectric reservoir of Bort-les-Orgues, France, *Water, Air, and soil Pollution*, **1/4**, **2000**, pp. 91-103.