



ÉVALUATION DES FACTEURS INFLUANT SUR LA MESURE ÉLECTROCHIMIQUE PAR ÉLECTRODE À IONS SPÉCIFIQUES (EIS) DES SULFURES LIBRES TOTAUX DANS LES SÉDIMENTS MARINS



Une image aérienne d'une installation de pisciculture dans l'Est du Canada (photo : Émilie Simard, MPO)

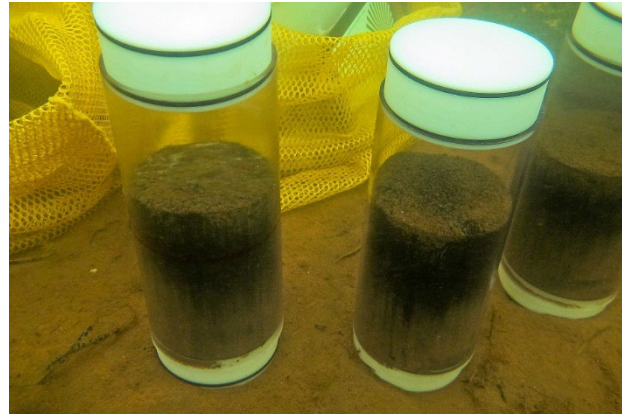


Figure 1. Carottes de sédiments prélevées par des plongeurs et utilisées pour mesurer la concentration de sulfure libre total à l'aide de la méthode par EIS (Photo : Chris Mckindsey, MPO)

Contexte :

En vertu de l'article 36 de la Loi sur les pêches et du Règlement sur les activités d'aquaculture connexe, Pêches et Océans Canada (MPO) réglemente les conditions dans lesquelles un exploitant d'installation d'aquaculture peut déposer des substances nocives. L'industrie de l'aquaculture est tenue d'effectuer la surveillance des fonds marins à proximité des sites de pisciculture. On utilise les mesures des sulfures à l'aide d'échantillons de sédiments comme indicateur de l'état oxygène et de la biodiversité, et celles-ci constituent une pratique standard acceptée pour la surveillance de l'état des fonds marins meubles.

Les protocoles de surveillance actuellement utilisés par le MPO sur les sites de pisciculture en milieu marin peuvent entraîner des différences dans le délai entre la collecte des échantillons et la mesure des sulfures dans les échantillons, ainsi que des différences dans la température à laquelle les échantillons sont conservés avant leur traitement. La Direction de la gestion de l'aquaculture du MPO a demandé des renseignements sur les effets de plusieurs facteurs sur la mesure des sulfures dans les échantillons de sédiments, et a demandé à la Direction des sciences un avis pour appuyer l'élaboration d'une approche harmonisée à l'échelle nationale aux fins de la collecte et de l'analyse des sulfures dans les sédiments.

Cet avis scientifique découle de la réunion d'examen national par les pairs, qui s'est déroulée du 10 au 12 mai 2022, au sujet de l'évaluation des facteurs influant sur la mesure électrochimique par électrode à ions spécifiques (EIS) du sulfure libre total dans les sédiments marins. Toute autre publication découlant de cette réunion sera publiée, lorsqu'elle sera disponible, sur le [calendrier des avis scientifiques de Pêches et Océans Canada](#).

SOMMAIRE

- Les concentrations de sulfure dans les sédiments sont utilisées comme indicateur de l'état oxygène et de la biodiversité des sédiments meubles. En vertu du *Règlement sur les activités d'aquaculture* (RAA) du MPO et des règlements provinciaux, les exploitants de l'industrie de l'aquaculture sont tenus d'effectuer la surveillance des sulfures dans les sédiments marins près des sites de pisciculture. Les concentrations de sulfure dans les sédiments sont utilisées pour évaluer l'impact potentiel des matières organiques sur le milieu benthique. Si les seuils réglementaires sont dépassés, des mesures de gestion sont nécessaires.
- La méthode de l'électrode à ions spécifiques (EIS) est la méthode prescrite pour la mesure des concentrations de sulfure dans les échantillons de sédiments dans la norme de surveillance associée au RAA, ainsi que dans les documents provinciaux de réglementation de l'aquaculture propres au Nouveau-Brunswick et à la Nouvelle-Écosse.
- Les concentrations de sulfure dans les sédiments marins sont difficiles à mesurer parce qu'elles peuvent changer lorsqu'elles sont exposées à l'oxygène, ce qui est susceptible de se produire pendant l'échantillonnage ou l'analyse. De multiples facteurs augmentent le taux d'erreur et la variabilité des résultats générés à l'aide de la méthode par EIS. Il s'agit notamment des différences dans les procédures (p. ex., échantillonnage, entreposage des échantillons et protocoles d'analyse), ainsi que du manque possible d'uniformité dans la mise en œuvre par les analystes et les laboratoires à l'échelle du pays, ce qui entraîne des niveaux variables de différences dans les concentrations mesurées de sulfure.
- Comparativement aux sulfures libres totaux mesurés immédiatement après le prélèvement de l'échantillon, l'effet de l'entreposage des échantillons de sédiments sur la mesure des sulfures libres totaux par EIS est imprévisible et inconstant. En l'espace de quatre heures, l'ampleur des différences peut dépasser une diminution ou une augmentation de 15 % par rapport à la mesure initiale et, dans certains cas, peut être beaucoup plus grande que la mesure initiale. Les sulfures dans différentes compositions de sédiments réagissent différemment aux mêmes conditions d'entreposage et à la même durée.
- Afin de réduire au minimum les incertitudes associées à l'entreposage des sédiments, les mesures par EIS sur des échantillons de sédiments devraient idéalement être effectuées dès que l'échantillon est prélevé. Lorsque cela n'est pas possible, l'interprétation des résultats devrait tenir compte de l'incertitude associée à l'entreposage. Pour le moment, on n'a pas déterminé les conditions d'entreposage et les temps d'entreposage qui donneraient lieu à des mesures attendues des sulfures libres totaux à $\pm 5\%$, 10% ou 15% de la valeur obtenue en mesurant les sulfures libres totaux immédiatement après la collecte des échantillons.
- L'amélioration et l'adoption à l'échelle nationale d'une procédure opérationnelle normalisée mise à jour pour la mesure par EIS des sulfures libres totaux dans les sédiments marins réduiront l'incertitude.
- Lorsque l'équipement est correctement étalonné et que les échantillons ne sont pas entreposés, la précision associée à la méthodologie d'analyse fondée sur l'EIS est généralement d'un ordre de grandeur inférieur à la variabilité spatiale entre les échantillons de sédiments prélevés à divers endroits autour d'un site de pisciculture en milieu marin ou d'un site de référence.

**Évaluation des facteurs influant sur la mesure
électrochimique par électrode à ions spécifiques (EIS)
des sulfures libres totaux dans les sédiments marins**

Région de la capitale nationale

- Malgré les incertitudes, la méthode par EIS a la capacité de résoudre les différences entre des concentrations de sulfure faibles (p. ex., des centaines de μM , c'est-à-dire un état oxygène) et élevées (p. ex., des milliers de μM , c'est-à-dire un état anoxique) caractéristiques des sédiments enrichis. Cependant, dans les fourchettes moyennes, il y a une variabilité accrue en raison de l'irrégularité des dépôts organiques et d'autres sources de variabilité. Dans ce cas, le plan d'échantillonnage peut être modifié pour tenir compte de cette variabilité.
- Il est recommandé que la méthode par EIS soit formellement validée pour son utilisation dans le suivi réglementaire et la prise de décision afin d'améliorer la robustesse des résultats en ce qui a trait aux seuils réglementaires et la confiance à leur égard.
- Les forces et les faiblesses des mesures des sulfures fondées sur l'EIS dans le contexte des méthodes de mesure de rechange possibles et des seuils réglementaires pourraient également être examinées pour déterminer s'il existe des solutions de rechange plus appropriées ou supplémentaires.

INTRODUCTION

Au cours des activités d'aquaculture, des matières organiques comme les aliments non consommés, les matières fécales, les dépôts de mollusques et d'autres organismes et matières sont rejetées dans les eaux environnantes et peuvent se retrouver sur le fond marin. Ces matières organiques sont à leur tour utilisées par les organismes benthiques; toutefois, si elles s'accumulent, leur processus de décomposition modifie la chimie des sédiments sous-jacents en épuisant l'oxygène dissous disponible et en augmentant les concentrations de sulfure « libre » dans les sédiments. Étant donné que les espèces benthiques dépendent de l'oxygène pour leur survie, une accumulation de matières organiques provenant des activités d'aquaculture peut nuire à l'habitat benthique et réduire les niveaux de biodiversité benthique.

En vertu du *Règlement sur les activités d'aquaculture* (RAA) du gouvernement fédéral et des règlements provinciaux, l'industrie de l'aquaculture est tenue de surveiller les fonds marins près des sites de pisciculture. Dans les zones où le fond marin contient des sédiments meubles (des particules lâches comme l'argile, la boue, la marne, le sable, les cailloux, le gravier, les coquillages ou les petites pierres), les concentrations de sulfure libre total (les sulfures dissous) dans les échantillons de sédiments marins sont mesurées et utilisées comme indicateur de l'état oxygène (c'est-à-dire la teneur en oxygène des sédiments). Reconnaissant que, en général, plus la teneur en oxygène des sédiments marins est élevée, plus la biodiversité benthique est grande, le RAA a établi des seuils réglementaires pour les sulfures (c'est-à-dire des limites de concentration) et que, si ces seuils sont dépassés, des mesures de gestion doivent être prises.

Les protocoles d'échantillonnage et de mesure des sulfures à partir d'échantillons de sédiments sont décrits dans la norme de surveillance du RAA et dans les documents de réglementation de l'aquaculture propres au Nouveau-Brunswick (ministère de l'Environnement et des Gouvernements locaux du Nouveau-Brunswick 2018) et à la Nouvelle-Écosse (ministère des Pêches et de l'Aquaculture de la Nouvelle-Écosse 2021). Selon ces normes de surveillance, la méthode prescrite pour quantifier les sulfures libres dans les sédiments est la méthode fondée sur l'électrode à ions spécifiques.

Cet avis scientifique présente des avis consensuels sur les facteurs qui influent sur la mesure des sulfures dans les échantillons de sédiments marins à l'aide de la méthode par EIS. Il a été

**Évaluation des facteurs influant sur la mesure
électrochimique par électrode à ions spécifiques (EIS)
des sulfures libres totaux dans les sédiments marins**

Région de la capitale nationale

élaboré en réponse aux objectifs suivants de la Direction de la gestion de l'aquaculture du MPO.

- Définir les effets du temps d'entreposage et des conditions d'entreposage des échantillons de sédiments (p. ex., température et étanchéité sous vide) sur la mesure des sulfures libres totaux par rapport aux sulfures libres totaux mesurés immédiatement après la collecte de l'échantillon.
- Déterminer si ces relations sont cohérentes entre les types de sédiments ou les concentrations de sulfure libre total.
- Déterminer s'il existe une combinaison de conditions d'entreposage et de temps d'entreposage après la collecte qui donnerait lieu à des mesures attendues des sulfures libres totaux à $\pm 5\%$, 10% et 15% de la valeur obtenue en mesurant les sulfures libres totaux immédiatement après la collecte d'échantillons de sédiments.
- Déterminer si certaines étapes du protocole de mesure des sulfures libres totaux par électrode à ions spécifiques (EIS) peuvent laisser place à l'interprétation par l'analyste, et quelles différences peuvent mener à des concentrations mesurées différentes de sulfure libre total.
- Établir la façon d'examiner les méthodes de mesure des sulfures libres totaux par EIS et élaborer des procédures normalisées pour le temps d'entreposage, les conditions d'entreposage et les analyses des échantillons.
- En tenant compte de ce qui précède, caractériser la variabilité de la méthode dans le contexte de la variabilité naturelle, in situ, spatiale des niveaux de sulfure dans les sédiments.

Le présent avis scientifique a été demandé pour appuyer l'élaboration d'une approche harmonisée à l'échelle nationale pour la collecte d'échantillons de sédiments et l'analyse de leur concentration de sulfure, qui est liée à la gestion des objectifs de protection de la biodiversité.

ANALYSE

Méthode par EIS et variabilité dans la description

La méthode par EIS nécessite l'utilisation d'une électrode à ions spécifiques, sélective de l'ion sulfure (S^{2-}), fixée à un compteur qui enregistre les millivolts. Il s'agit essentiellement de demi-cellules électrochimiques dans lesquelles une différence potentielle, qui dépend de la concentration (activité) d'un ion particulier dans la solution, se produit à travers l'interface électrode/électrolyte. Les EIS ont leurs limites, mais avec une utilisation soignée, un étalonnage fréquent et la prise en considération de ces limites, elles peuvent se comparer favorablement aux techniques analytiques qui exigent des instruments beaucoup plus complexes et coûteux (Rundle 2000; Cranford *et al.* 2020).

Toutes les mesures analytiques sont sujettes à l'erreur, c'est-à-dire une différence entre la valeur observée et la valeur réelle de l'échantillon analysé. Des erreurs peuvent se produire à toutes les étapes du processus d'analyse de l'échantillon et peuvent contribuer à la variabilité des résultats générés, c'est-à-dire une différence dans les mesures produites à partir d'un même échantillon. De multiples facteurs augmentent le taux d'erreur et la variabilité des résultats générés à l'aide de la méthode par EIS et contribuent collectivement à l'incertitude de la mesure. Ces facteurs comprennent les différences dans les procédures (p. ex.,

Évaluation des facteurs influant sur la mesure électrochimique par électrode à ions spécifiques (EIS) des sulfures libres totaux dans les sédiments marins

Région de la capitale nationale

échantillonnage, entreposage des échantillons et protocoles d'analyse), ainsi que le manque possible d'uniformité dans la mise en œuvre par les analystes et les laboratoires à l'échelle du pays. La figure 2 présente certaines des sources possibles de variabilité associées à la mesure des sulfures par EIS.

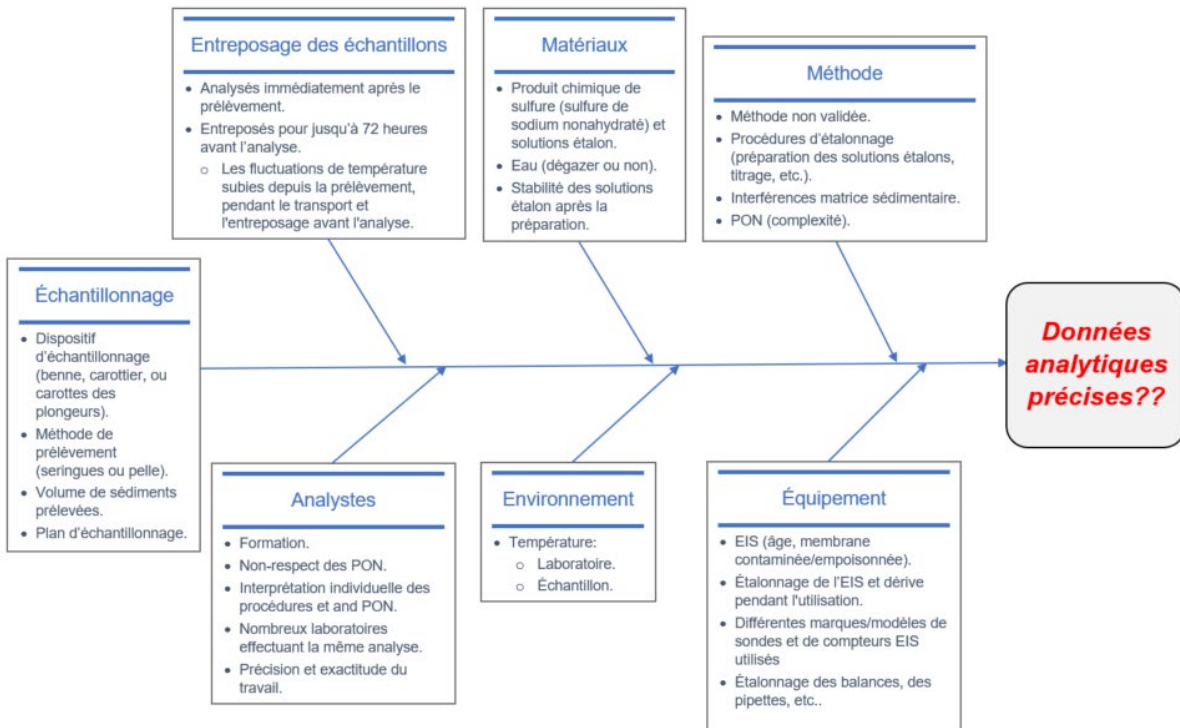


Figure 2. Sources possibles de variabilité associées à la méthode par EIS pour les sulfures.

Les protocoles d'échantillonnage et de mesure des sulfures à partir d'échantillons de sédiments sont décrits dans la norme de surveillance du RAA du gouvernement fédéral et dans les documents de réglementation de l'aquaculture propres au Nouveau-Brunswick (ministère de l'Environnement et des Gouvernements locaux du Nouveau-Brunswick 2018) et à la Nouvelle-Écosse (ministère des Pêches et de l'Aquaculture de la Nouvelle-Écosse 2021). Les protocoles de la méthode par EIS décrits dans les règlements fédéral et provinciaux du Canada ont été comparés. Les résultats ont révélé des incohérences entre les organismes de réglementation, notamment :

- le nombre de points d'étalonnage;
- la solution de remplissage utilisée selon la marque/le modèle de l'EIS;
- le plan d'échantillonnage (ferme et sites de référence), la méthode de prélèvement d'échantillons de sédiments (benne ou carottier) et le volume d'échantillons de sédiments analysés;
- le temps écoulé entre le prélèvement de l'échantillon et l'analyse (de cinq minutes à 72 heures).

**Évaluation des facteurs influant sur la mesure
électrochimique par électrode à ions spécifiques (EIS)
des sulfures libres totaux dans les sédiments marins**

Région de la capitale nationale

Pour réduire la variation induite par la méthode dans la mesure des sulfures par EIS, il est recommandé d'adopter les changements ci-dessous.

- Effectuer le titrage des solutions mères de sulfure préparées pour confirmer la concentration réelle de sulfure avant la préparation des courbes d'étalonnage.
- Dégazer l'eau (distillée/désionisée) utilisée pour la préparation des solutions d'étalonnage en l'aspergeant d'un gaz inerte.
- Utiliser les solutions d'étalonnage dès que possible après leur préparation pour un étalonnage précis de l'EIS.
- Utiliser un étalonnage en trois points (100, 1 000 et 10 000 μM) pour fonctionner à l'intérieur d'une différence d'ordre de grandeur pour les solutions d'étalonnage. Par ailleurs, et de préférence, une approche de régression, utilisant trois points d'étalonnage ou plus couvrant la plage prévue des concentrations de sulfure, pourrait être utilisée. Cette approche permet d'associer un niveau d'incertitude aux paramètres d'étalonnage.
- Réétalonner l'EIS après chaque période de deux heures d'utilisation afin de réduire au minimum la perte d'exactitude.
- Vérifier le rendement de l'EIS (étalonnage) à la fin des analyses afin de déterminer la perte d'exactitude au cours de la période d'analyse.

Un diagramme illustrant les étapes importantes de la méthode qui sont nécessaires à la mesure des sulfures présents dans un échantillon de sédiments est présenté à la figure 3.

Évaluation des facteurs influant sur la mesure électrochimique par électrode à ions spécifiques (EIS) des sulfures libres totaux dans les sédiments marins

Région de la capitale nationale

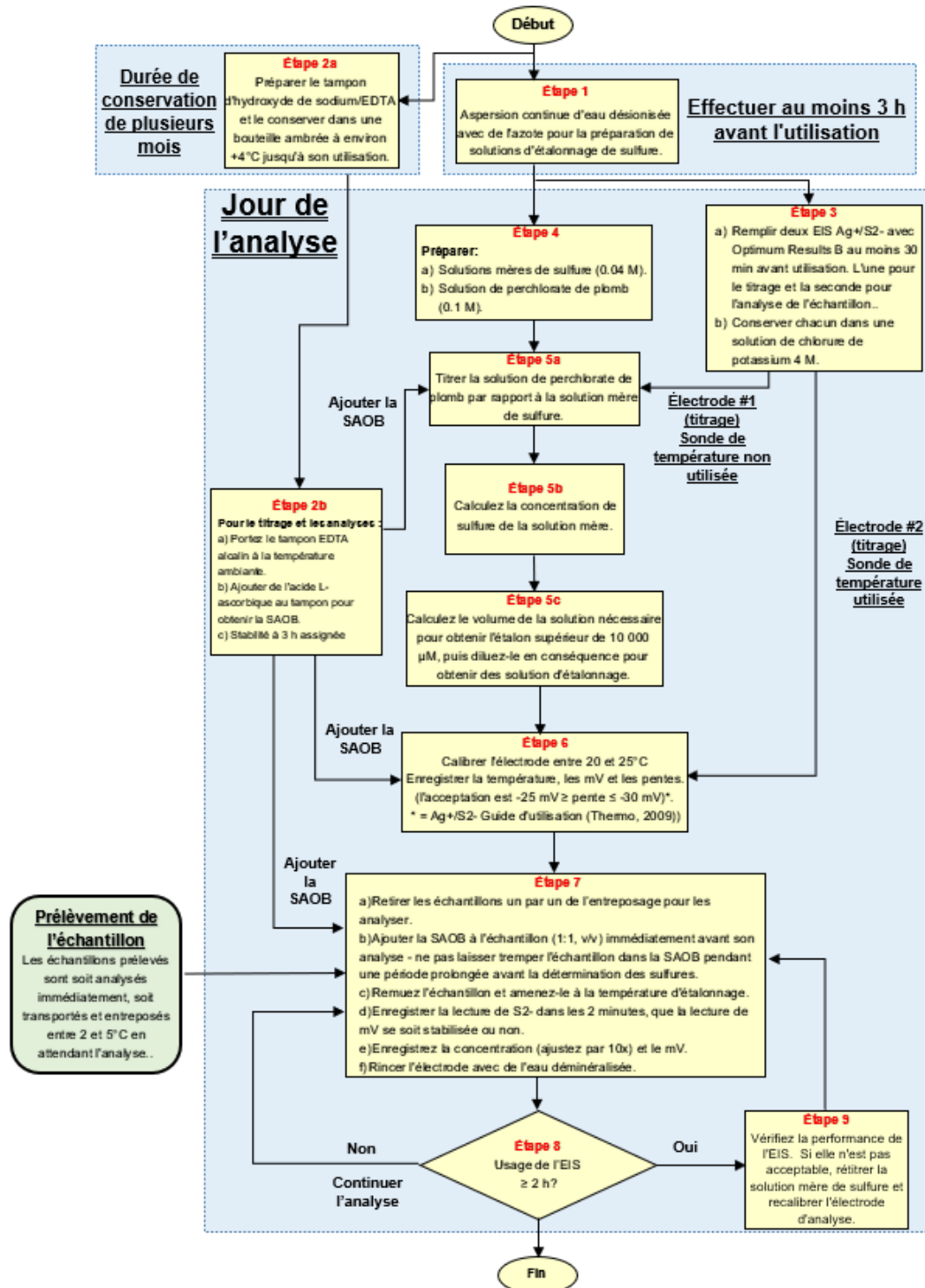


Figure 3. Diagramme des étapes importantes de la méthode analytique pour la mesure des sulfures présents dans un échantillon de sédiments. EDTA = acide éthylènediaminetétraacétique; EIS = électrode à ions spécifiques; SAOB = solution tampon antioxydante sulfurée. Le diagramme s'applique à l'utilisation des sondes Orion 9616BNWP fixées à un compteur Accumet AP25.

**Évaluation des facteurs influant sur la mesure
électrochimique par électrode à ions spécifiques (EIS)
des sulfures libres totaux dans les sédiments marins**

Région de la capitale nationale

Un manque de normalisation de la méthode par EIS a fait en sorte que des étapes de la méthode sont réalisées de manière inconstante d'un analyste et d'un laboratoire à l'autre. Afin de réduire au minimum la variabilité induite par la méthode dans la mesure des sulfures dans des sédiments à l'aide de la méthode par EIS, une procédure opérationnelle normalisée mise à jour devrait être mise au point et adoptée à l'échelle nationale. Bien que des recherches approfondies aient été menées pour évaluer la méthode par EIS pour mesurer les sulfures dans des sédiments marins, aucun processus officiel d'évaluation et de validation n'a été mené. La validation de la méthode, qui fait appel à des études de laboratoire pour déterminer si une méthode convient aux fins prévues, améliorerait la robustesse des résultats en ce qui a trait aux seuils réglementaires et la confiance à leur égard.

Stabilité pendant l'entreposage

Selon le RAA et les normes de surveillance provinciales, le temps écoulé entre le prélèvement des échantillons de sédiments et l'analyse des sulfures libres selon la méthode par EIS varie d'une administration à l'autre. Le RAA stipule que les échantillons de sédiments doivent être analysés dans les 36 heures suivant le prélèvement, sauf en Colombie-Britannique, où les échantillons de sédiments doivent être analysés dans les cinq minutes. Le Nouveau-Brunswick (ministère de l'Environnement et des Gouvernements locaux du Nouveau-Brunswick 2018) et la Nouvelle-Écosse (ministère des Pêches et de l'Aquaculture de la Nouvelle-Écosse 2021) permettent l'analyse des échantillons de sédiments dans les 72 heures.

Des expériences ont montré que l'oxydation des sulfures dans l'eau de mer n'est pas constante, mais varie en raison de nombreux facteurs, y compris la concentration en oxygène dissous, le pH et la température. La dégradation des sulfures dans les sédiments est compliquée davantage par d'autres facteurs comme les microorganismes benthiques, la matière organique, les métaux traces, etc.

Afin d'explorer l'effet de l'ajout d'une solution tampon antioxydante sulfurée (SAOB) à des échantillons de sédiments avant leur entreposage, une expérience a été menée à l'aide de sédiments prélevés sur des sites dans la baie Oak (Nouveau-Brunswick) et à Shelburne (Nouvelle-Écosse). Une EIS a été utilisée pour mesurer la concentration de sulfure à des intervalles de deux minutes commençant une minute après l'ajout de la SAOB, pour un total de 31 minutes. Les résultats ont montré que la concentration de sulfure augmentait dans l'échantillon de sédiments de la Nouvelle-Écosse, mais diminuait dans l'échantillon de sédiments du Nouveau-Brunswick. Compte tenu de la variation de la concentration de sulfure au fil du temps après l'ajout de la SAOB, ces résultats appuient les recommandations antérieures selon lesquelles la SAOB ne devrait pas être ajoutée avant l'entreposage des sédiments. Les résultats soulignent également l'importance de prendre des mesures par EIS immédiatement après l'ajout de la SAOB.

En raison de la volatilité et de la facilité d'oxydation des sulfures, la viabilité du scellement sous vide des sédiments dans les seringues obturées afin de limiter l'oxydation des sulfures dans les échantillons a été examinée au moyen d'une série d'expériences. Ces expériences comprenaient l'analyse d'échantillons de sédiments prélevés à Shelburne, en Nouvelle-Écosse, et dans la baie Oak, au Nouveau-Brunswick, et entreposés pendant six jours à différentes températures (ambiantes, 10 °C et 0 °C) avec et sans scellement sous vide. Les résultats étaient variables et aucune condition d'entreposage unique n'a produit des résultats qui se situaient constamment à $\pm 5\%$, 10 % ou 15 % de la valeur obtenue en mesurant les sulfures libres totaux immédiatement après le prélèvement de l'échantillon.

**Évaluation des facteurs influant sur la mesure
électrochimique par électrode à ions spécifiques (EIS)
des sulfures libres totaux dans les sédiments marins**

Région de la capitale nationale

Afin d'évaluer la stabilité des sulfures au fil du temps (c'est-à-dire jusqu'à six jours), une série d'expériences contrôlées ont été menées au cours desquelles des échantillons de sédiments en vrac ont été prélevés dans deux emplacements du sud-ouest du Nouveau-Brunswick (baie Oak et baie Lime Kiln, y compris sur un site d'aquaculture où l'on élevait activement des saumons au moment de l'échantillonnage). La SAOB a été ajoutée immédiatement avant l'analyse des échantillons par EIS. Les sédiments examinés dans le cadre de ces expériences allaient d'oxiques à anoxiques. Les expériences ont montré que les échantillons de sédiments produisaient des profils de dégradation très différents les uns des autres au cours des six jours d'entreposage. Ces résultats portent à croire que le taux et le modèle de dégradation des sulfures dans les sédiments ne sont pas facilement prévisibles et dépendent principalement du lieu d'échantillonnage et du type de sédiments. Par conséquent, il peut être pratiquement impossible de prédire si la mesure des sulfures pour un échantillon de sédiments donné se situera à $\pm 5\%$, 10% ou 15% de la valeur obtenue en mesurant les sulfures libres totaux immédiatement après le prélèvement de l'échantillon.

Incertitude des mesures par EIS

Toutes les estimations et mesures comportent des incertitudes. Dans la mesure du possible, les mesures doivent être déclarées comme la valeur mesurée plus ou moins une incertitude (c'est-à-dire un intervalle de valeurs à l'intérieur duquel on croit que la valeur réelle se trouve avec une probabilité déclarée). Comme pour toute mesure ou tout indice, il est essentiel de comprendre l'incertitude connexe pour interpréter les valeurs de façon utile. L'incertitude et la variabilité des mesures par EIS ont été examinées, y compris le biais et la précision. Le biais, ou erreur systémique, est la différence constante entre la valeur réelle et la valeur mesurée ou estimée. La précision désigne la variation aléatoire associée à une mesure.

Comme toutes les mesures, la détermination de la concentration de sulfure dans des sédiments par EIS comporte des erreurs et des incertitudes. Ces incertitudes peuvent être dues à de multiples facteurs, y compris ceux associés aux procédures de laboratoire comme l'étalonnage des sondes, la préparation des solutions étalons, l'entreposage des sondes et l'entreposage des échantillons. Toutefois, elles peuvent également être attribuées à des facteurs liés à la méthode de prélèvement des échantillons (benne ou carottier) et aux hétérogénéités temporelles et spatiales dans l'environnement (Cranford *et al.* 2011).

Dans des conditions homogènes idéales (c'est-à-dire des mesures à l'aide de solutions standard fraîchement préparées), l'incertitude dans la mesure par EIS de la concentration de sulfure libre total peut être inférieure à 10% (Chang *et al.* 2014). L'examen des incertitudes liées à la méthodologie indique que l'entreposage des électrodes, des solutions étalons et des échantillons de sédiments sur le terrain a une influence sur les mesures par EIS et augmente habituellement l'incertitude associée à ces mesures et introduit un biais dans les mesures, habituellement un biais négatif. L'augmentation de l'incertitude, qu'il s'agisse de biais ou de précision, peut régulièrement dépasser 10% et parfois plusieurs dizaines de pourcentage. L'ampleur du biais n'étant pas constante, les mesures ne peuvent pas être facilement ajustées pour tenir compte du biais. Par conséquent, l'entreposage des électrodes, des solutions étalons et des échantillons devrait être réduit au minimum afin de réduire l'incertitude.

Les indices de variabilité dans la mesure par EIS de la concentration de sulfure total ne sont pas indépendants de la concentration moyenne de sulfure. La variabilité de la concentration de sulfure dans les sédiments non homogénéisés à partir d'échantillons de terrain augmente avec la concentration moyenne de sulfure. La transformation logarithmique des mesures par EIS réduit cette dépendance.

**Évaluation des facteurs influant sur la mesure
électrochimique par électrode à ions spécifiques (EIS)
des sulfures libres totaux dans les sédiments marins**

Région de la capitale nationale

La variation des mesures des sulfures par EIS par rapport à la distance de séparation entre les sites d'échantillonnage a été examinée, y compris à l'intérieur des unités de prélèvement d'échantillons, entre plusieurs échantillons de sédiments prélevés ostensiblement aux mêmes coordonnées géographiques, mais à quelques mètres l'un de l'autre, et des échantillons prélevés dans un site de référence ou à différents endroits d'une ferme (tableau 1 et figure 4). Les résultats portent à croire qu'il y a plus de variabilité liée à l'hétérogénéité du site qu'à la méthode par EIS et que la variabilité due à l'hétérogénéité du site augmente généralement avec la distance entre les sites d'échantillonnage. La variabilité des mesures des sulfures par EIS à la ferme et à l'échelle du site de référence est importante, avec une tendance centrale du coefficient de variation (CV) de plus de 60 % et une variation de moins de 20 % à plus de 100 %. La variabilité de l'incertitude de la mesure par EIS de référence est généralement inférieure à 10 % (c'est-à-dire considérablement inférieure à la variabilité in situ).

Tableau 1. Description des sources de données et des groupes d'échantillons utilisés pour l'estimation de la variation de la mesure des sulfures par EIS illustrée à la figure 4.

Échelle	Description	Source(s)
Norme pour les mesures par EIS	Les mesures sont effectuées sur des solutions aqueuses standard de sulfure qui n'ont pas été entreposées et avec des électrodes récemment étalonnées à l'aide de solutions mères titrées. Les solutions ne comportent pas de sédiments. Les mesures sont séparées par des distances d'environ 0,0 m.	(Chang, et al., 2014)
Sédiments mixtes	Les mesures sont effectuées sur des sédiments homogénéisés. Les mesures sont séparées par des distances d'environ 0,0 m.	(Wildish D. M., Akagi, Hamilton, & Hargrave, 1999); Données présentées lors de la réunion.
Dans les échantillons	Les mesures sont effectuées dans les limites d'une unité d'échantillonnage, comme un échantillon prélevé par benne. Les mesures sont séparées par des distances d'environ 0,1 m.	(Chang, Cooper, Page, & Losier, 2017); (Wildish, Akagi, & Martin, 2002); (Wildish D. W., Akagi, Hargrave, & Strain, 2004); (Chang, Page, Losier, McCurdy, & MacKeigan, 2011); (Chang, et al., 2013)
Aux stations	Les mesures sont prises aux stations d'échantillonnage. De multiples échantillons prélevés par benne ou carottier sont recueillis au même endroit. Les mesures sont séparées par des distances d'environ 10 m.	(Chang, Cooper, Page, & Losier, 2017); (Chang, Page, Losier, McCurdy, & MacKeigan, 2011); (Chang, et al., 2013)
Aux sites de référence	Les mesures sont prises à plusieurs stations à l'intérieur d'un site de référence séparées par des distances semblables aux échelles de longueur de la ferme. Les mesures sont séparées par des distances d'environ 100 m.	(Chang, Cooper, Page, & Losier, 2017); (Cranford, et al., 2011); (Bugden, Hargrave, Strain, & Stewart, 2001)

**Évaluation des facteurs influant sur la mesure
électrochimique par électrode à ions spécifiques (EIS)
des sulfures libres totaux dans les sédiments marins**

Région de la capitale nationale

Échelle	Description	Source(s)
À la ferme	Les mesures sont effectuées à plusieurs stations à l'intérieur et autour d'une ferme d'aquaculture. Les mesures sont séparées par des distances d'environ 100 m.	(Chang, Cooper, Page, & Losier, 2017); (Cranford, et al., 2011); (Hargrave, Doucette, Phillips, Milligan, & Wildish., 1998)

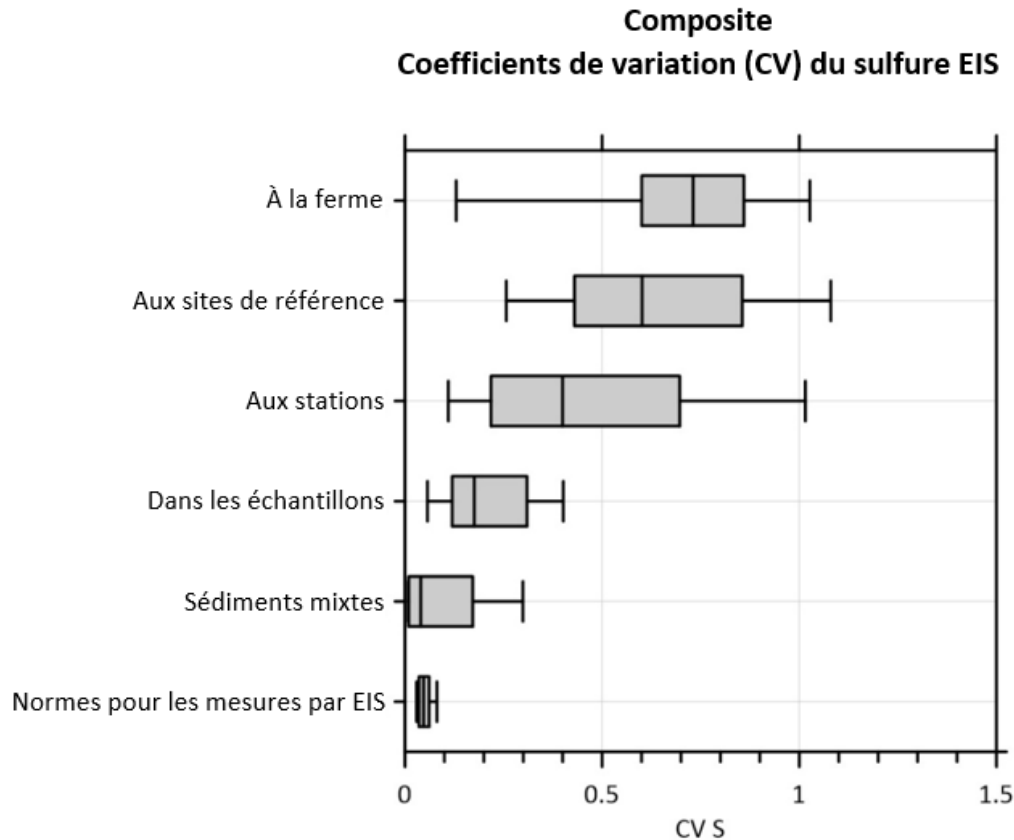


Figure 4. Variation des mesures des sulfures par EIS par rapport à la distance de séparation entre les échantillons. Les valeurs extrêmes des moustaches représentent les valeurs de 10 % et de 90 %, les limites des cases grisées représentent les 25^e et 75^e centiles des valeurs et la ligne centrale représente la valeur médiane. Les sources des données sont présentées au tableau 1.

En résumé, lorsque l'équipement est correctement étalonné et que les échantillons ne sont pas entreposés, la précision associée à la méthode d'analyse par EIS est généralement d'un ordre de grandeur inférieur à la variabilité spatiale entre les échantillons de sédiments prélevés à divers endroits autour d'un site de pisciculture en milieu marin ou d'un site de référence.

Malgré les incertitudes, la méthode par EIS a la capacité de résoudre les différences entre des concentrations de sulfure faibles (p. ex., des centaines de μM , c'est-à-dire un état oxygène) et élevées (p. ex., des milliers de μM , c'est-à-dire un état anoxique) caractéristiques des sédiments enrichis. Cependant, les incertitudes associées aux mesures peuvent rendre difficile la distinction entre les niveaux intermédiaires de concentration de sulfure.

Sources d'incertitude

Il existe d'autres incertitudes dans la méthode par EIS pour mesurer la concentration de sulfure libre total dans des échantillons de sédiments marins, et leurs effets individuels et précis sur la mesure des sulfures ne sont pas entièrement connus. Par exemple, on ne connaît pas les effets de la matrice de l'échantillon de sédiments sur les sulfures dissous dans l'eau interstitielle. La teneur en eau des échantillons de sédiments varie et n'a pas été prise en considération dans les expériences sur la stabilité pendant l'entreposage.

L'étalonnage de l'EIS est effectué à l'aide de solutions d'eau désionisée (eau douce), alors que les échantillons analysés se trouvent dans de l'eau de mer et des sédiments; par conséquent, on ne sait pas quel effet cette différence de salinité et de la matrice sédimentaire a sur la quantification exacte.

Les expériences sur la stabilité pendant l'entreposage étaient fondées sur les résultats d'un seul analyste, et la variabilité des mesures des sulfures pourrait être plus grande si l'expérience comprenait des analyses effectuées par un éventail d'analystes et d'instruments.

Les expériences sur la stabilité pendant l'entreposage n'ont pas été menées avec des sédiments de grande taille (sableux); par conséquent, on ne sait pas trop comment les mesures des sulfures peuvent varier dans ces types de sédiments.

Bien que les échantillons soient habituellement prélevés sur les deux centimètres supérieurs de sédiments, la concentration de sulfure peut ne pas être homogène dans l'ensemble d'un échantillon. L'incidence de cette situation sur la variabilité n'a pas été évaluée.

Dans la plupart des cas, la mesure de la variabilité entre les échantillons prélevés à divers endroits comprend également la variabilité méthodologique, et les valeurs n'ont pas été corrigées à cet égard (elles peuvent donc être surestimées ou sous-estimées).

CONCLUSIONS ET AVIS

De multiples facteurs accroissent l'incertitude des mesures de la concentration de sulfure libre total dans des échantillons de sédiments marins à l'aide de la méthode par EIS. Certains de ces facteurs comprennent des différences dans les méthodes qui sont absentes des procédures opérationnelles normalisées ou qui ne sont pas clairement décrites dans celles-ci (p. ex., titrage de la solution mère, désoxygénation de l'eau, préparation et entreposage des solutions étalons, étalonnage, préparation et analyse des échantillons). Par conséquent, ces étapes peuvent ne pas être exécutées de façon uniforme par les différents analystes et laboratoires, ce qui peut entraîner des différences dans les concentrations de sulfure mesurées.

L'entreposage des échantillons de sédiments a une incidence sur la mesure des sulfures. Le degré de changement est inconstant, imprévisible et peut dépasser $\pm 15\%$ de la mesure initiale par EIS (c'est-à-dire la mesure effectuée peu après le prélèvement de l'échantillon et sans entreposage). D'après les données tirées des expériences sur la stabilité pendant l'entreposage, la réponse des sulfures à l'entreposage à court terme semble dépendre du lieu d'échantillonnage, puisque les sédiments provenant de différents emplacements ont produit différents profils de dégradation des sulfures. La raison de cet effet est inconnue pour le moment. Par conséquent, il n'est pas possible à l'heure actuelle de prévoir comment les sédiments prélevés à des emplacements différents et avec des caractéristiques matricielles différentes réagiront à l'entreposage. De même, il n'est pas possible de déterminer les conditions d'entreposage idéales qui entraîneront des concentrations de sulfure à $\pm 5\%$, 10% ou 15% de la valeur obtenue en mesurant les sulfures libres totaux immédiatement après le

**Évaluation des facteurs influant sur la mesure
électrochimique par électrode à ions spécifiques (EIS)
des sulfures libres totaux dans les sédiments marins**

Région de la capitale nationale

prélèvement de l'échantillon. Les autres méthodes de conservation mises à l'essai, y compris l'entreposage de sédiments avec une SAOB et le scellement sous vide des échantillons de sédiments, ne semblent pas efficaces pour stabiliser les sulfures dans les échantillons entreposés.

Afin de réduire au minimum les incertitudes associées à l'entreposage des sédiments, les mesures par EIS devraient être effectuées dès que les échantillons sont prélevés. Lorsque cela n'est pas possible, l'interprétation des résultats devrait tenir compte de l'incertitude associée à l'entreposage. L'amélioration et l'adoption à l'échelle nationale d'une procédure opérationnelle normalisée mise à jour pour la mesure par EIS des sulfures libres totaux dans des sédiments marins réduiront l'incertitude liée à la méthode.

Dans des conditions homogènes idéales (c'est-à-dire des mesures effectuées à l'aide de solutions étalons fraîchement préparées), l'incertitude liée à la mesure des sulfures par EIS peut être inférieure ou égale à 10 %. Lorsque l'équipement a correctement été étalonné récemment et que les échantillons n'ont pas été entreposés, la précision associée à la méthode d'analyse par EIS est généralement d'un ordre de grandeur inférieur à la variabilité entre les échantillons de sédiments prélevés à divers endroits dans une ferme d'aquaculture ou un site de référence.

Malgré les incertitudes, la méthode par EIS a la capacité de résoudre les différences entre des concentrations de sulfure faibles (p. ex., des centaines de μM , c'est-à-dire un état oxique) et élevées (p. ex., des milliers de μM , c'est-à-dire un état anoxique) caractéristiques des sédiments enrichis. Les incertitudes associées aux mesures peuvent rendre difficile la distinction entre les concentrations intermédiaires de sulfure.

Il est recommandé que la méthode par EIS soit officiellement validée pour son utilisation dans le suivi réglementaire et la prise de décision afin d'améliorer la robustesse des résultats en ce qui a trait aux seuils réglementaires et la confiance à leur égard. Le processus de validation devrait comprendre une analyse de la linéarité, de l'exactitude, de la précision, de la robustesse et de la reproductibilité. Les forces et les faiblesses des mesures des sulfures fondées sur l'utilisation d'EIS dans le contexte des méthodes de mesure de rechange possibles et des seuils réglementaires pourraient également être examinées pour déterminer s'il existe des solutions de rechange plus appropriées ou supplémentaires.

AUTRES CONSIDÉRATIONS

La méthode de prélèvement des échantillons de sédiments (p. ex., benne, carottier, distance entre le site d'échantillonnage et l'exploitation, moment de l'échantillonnage par rapport au cycle de production) et la façon dont elle peut influencer sur la mesure des sulfures libres totaux dans les sédiments marins n'ont pas été examinées. Il faut en tenir compte au moment de comparer les valeurs recueillies à différents endroits et à différents moments.

L'hétérogénéité spatiale du fond marin n'a pas été bien caractérisée. On ne sait pas dans quelle mesure un échantillon de sédiments donné est représentatif du fond marin. L'hétérogénéité spatiale devrait être une source importante de variabilité dans la mesure des sulfures à l'aide de la méthode par EIS qui augmente avec l'échelle spatiale. Par conséquent, le plan d'échantillonnage doit être soigneusement examiné et clairement défini.

La faisabilité d'appliquer les recommandations présentées dans le présent document à la méthode par EIS pour mesurer la concentration de sulfure libre total dans les échantillons de sédiments marins n'a pas été examinée. Si les échantillons prélevés doivent être analysés

**Évaluation des facteurs influant sur la mesure
électrochimique par électrode à ions spécifiques (EIS)
des sulfures libres totaux dans les sédiments marins**

Région de la capitale nationale

immédiatement après le prélèvement, conformément aux recommandations du présent document, il faut examiner la faisabilité du titrage et de l'analyse sur le terrain, que ce soit dans un laboratoire mobile terrestre ou sur un navire. D'autres options pourraient être évaluées pour réduire les erreurs et le temps nécessaire à la préparation des courbes d'étalonnage, par exemple, en utilisant un composé de référence standard certifié pour les sulfures.

L'utilisation d'une matrice normalisée (c'est-à-dire utiliser uniquement l'eau interstitielle plutôt qu'une boue sédimentaire) peut réduire les effets matriciels associés au type de sédiment. Il existe des méthodes de collecte de l'eau interstitielle qui pourraient être évaluées. D'autres études sont nécessaires pour comparer les mesures des sulfures dans l'eau interstitielle extraite avec les mesures dans les boues interstitielles des sédiments afin de mieux comprendre les effets de la matrice (Brown *et al.* 2011). Un changement de matrice nécessiterait également une réévaluation de la relation entre la biodiversité et la concentration de sulfure.

D'autres méthodes de mesure des sulfures dans les eaux interstitielles (p. ex., spectrophotométrie ultraviolette, bleu de méthylène) et d'autres indicateurs de la biodiversité sont disponibles (Cranford *et al.* 2020). D'autres études sont nécessaires pour comparer les résultats d'une méthode à l'autre. Bien qu'elles ne soient pas visées par le présent rapport, d'autres méthodes de mesure des sulfures et d'autres indicateurs de la biodiversité pourraient également être envisagées dans le contexte de méthodes de mesure et de seuils réglementaires de rechange ou supplémentaires.

LISTE DES PARTICIPANTS À LA RÉUNION

Nom	Organisme d'appartenance
Barrell, Jeff	Pêches et Océans Canada, Sciences – Golfe
Beauchamp, Brittany	Pêches et Océans Canada, Sciences – RCN*
Bennett, Aaron	Mowi Canada East
Blasco, Nathan	Pêches et Océans Canada, Sciences – Maritimes
Gibb, Olivia	Pêches et Océans Canada, Sciences – Terre-Neuve-et-Labrador
Grant, Jon	Université Dalhousie (Nouvelle-Écosse)
Hamoutene, Dounia	Pêches et Océans Canada, Sciences – Maritimes
Hargrave, Barry	Expert-conseil indépendant (Ontario)
Kraska, Peter	Pêches et Océans Canada, Sciences – Maritimes
Lewis-McCrea, Leah	Centre for Marine Applied Research (Nouvelle-Écosse)
Marshall, Kimberly	Pêches et Océans Canada, Sciences – Terre-Neuve-et-Labrador
Ott, Michael	Pêches et Océans Canada, Gestion de l'aquaculture – RCN
Page, Fred	Pêches et Océans Canada, Sciences – Maritimes
Parsons, Jay	Pêches et Océans Canada, Sciences – RCN*
Ryall, Emily	Pêches et Océans Canada, Sciences – RCN*
Settingington, Lisa	Pêches et Océans Canada, Sciences – SCAS** RCN*
Stewardson, Lance	Mainstream Biological Consulting Inc. (Colombie-Britannique)
Sutherland, Terri	Pêches et Océans Canada, Sciences – Pacifique
Sweeney, Bob	SIMCorp Environmental Sciences Lab (Nouveau-Brunswick)
Tuen, Alex	Pêches et Océans Canada, Sciences – SCAS** RCN*

**Évaluation des facteurs influant sur la mesure
électrochimique par électrode à ions spécifiques (EIS)
des sulfures libres totaux dans les sédiments marins**

Région de la capitale nationale

Nom	Organisme d'appartenance
Wagner, Gretchen	Gouvernement de la Nouvelle-Écosse
Weise, Andréa	Pêches et Océans Canada, Sciences – Québec
Wong, David	Pêches et Océans Canada, Sciences – Maritimes

* RCN = Région de la capitale nationale

** SCAS = Secrétariat canadien des avis scientifiques

SOURCES DE RENSEIGNEMENTS

Le présent avis scientifique découle de la réunion d'examen par les pairs national du 10 au 12 mai 2022 sur l'Évaluation des facteurs influant sur la mesure électrochimique par électrode à ions spécifiques (EIS) du sulfure libre total dans les sédiments marins. Toute autre publication découlant de cette réunion sera publiée, lorsqu'elle sera disponible, sur le [calendrier des avis scientifiques de Pêches et Océans Canada \(MPO\)](#).

Brown, K. A., McGreer, E. R., Taekema, B., and Cullen, J. T. 2011. Determination of Total Free Sulphides in Sediment Porewater and Artefacts Related to the Mobility of Mineral Sulphides. *Aquat Geochem*, 17, 821-839.

Bugden, J. B., Hargrave, B. T., Strain, P. M., & Stewart, A. R. 2001. Spatial Patterns of Some Physical and Chemical Variables in Passamaquoddy Bay and Letang Inlet, Southwestern Bay of Fundy, September 1999. *Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci.* 2356: iv + 96 p.

Chang, B. D., Page, F. H., Losier, R. J., McCurdy, E. P., and MacKeigan, K. G. 2011. Characterization of the spatial pattern of benthic sulfide concentrations at six salmon farms in southwestern New Brunswick, Bay of Fundy. *Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci.* 2915: iv + 24 p.

Chang, B. D., Balch, T., Bennett, A. T., Buchan, C. M., H., Jacobi, C. A., Losier, R. J., Lyons, T. A., Page, F. H., Parker, E. V., TeKamp, C. M., and Bagnall, A. G. 2013. Spatially-intensive sediment surveys at two salmon farms in New Brunswick and Nova Scotia in September-October 2011. *Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci.* 3035: v + 32 p.

Chang, B. D., Lewis-McCrea, L. M., Wong, D. K., MacKeigan, K. G., Page, F. H., Cameron, S. L., Sweeney, R. H., and Smith, A. E. 2014. InterLaboratory research on factors affecting the calibration of electrodes used for sediment sulfide analyses at fish farms. *Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci.* 3090: v + 66 p.

Chang, B. D., Cooper, J. A., Page, F. H., and Losier, R. J. 2017. Benthic macrofaunal biodiversity in relation to sediment sulfide concentration under salmon farms in southwestern New Brunswick, Bay of Fundy. *Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci.* 3202: v + 71 p.

Cranford, P. J., Balch, T., Buchan, C., Crocker, J., Filgueira, R., Grant, J., Hargrave, B.T., Law, B., Li, W., Lu, L., Sephton, D., Roach, S., and Stuart, R. 2011. Mussel aquaculture regulatory effectiveness monitoring: Validation of the St. Ann's Harbour environmental assessment and monitoring program. *Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci.* 2905: vi + 25 p.

Cranford, P., Brager, L., Elvines, D., Wong, D., & Law, B. 2020. A revised classification system describing the ecological quality status of organically enriched marine sediments based on total dissolved sulfides. *Marine pollution bulletin*, 154, 111088.

**Évaluation des facteurs influant sur la mesure
électrochimique par électrode à ions spécifiques (EIS)
des sulfures libres totaux dans les sédiments marins**

Région de la capitale nationale

- Hargrave, B. T., Doucette, L. I., Phillips, G. A., Milligan, T. G., and Wildish., D. J. 1998. Biogeochemical observations to assess benthic impacts of organic enrichment from marine aquaculture in the Western Isles region of the Bay of Fundy, 1995. Can. Data Rep. Fish. Aquat. Sci. 1031 : iv + 50p.
- NB DELG. 2018. Standard Operating Practices for the Environmental Monitoring of the Marine Finfish Aquaculture Industry in New Brunswick.
- NS DFA. 2020. Standard Operating Procedures for the Environmental Monitoring of Marine Aquaculture Sites in Nova Scotia.
- Rundle, C.C. 2000. [A Beginners Guide to Ion-Selective Electrode Measurements.](#); Nico2000 Ltd: London, UK. pp. 1-30. [updated January 31, 2011; accessed May 20, 2022]
- Wildish, D. M., Akagi, H. M., Hamilton, N., and Hargrave, B. T. 1999. A recommended Method for Monitoring Sediments to detect Organic Enrichment from Mariculture in the Bay of Fundy. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 2286: iii + 31 p.
- Wildish, D. J., Akagi, H. M., and Martin, A. 2002. Seasonal Patterns of Biological and Physical Variables in Sediments of Lime Kiln Bay during 2000-2001. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 2447: iii + 46 p.
- Wildish, D. W., Akagi, H. M., Hargrave, B. T., and Strain, P. M. 2004. Inter-laboratory Calibration of Redox Potential and Total Sulfide Measurements in Interfacial Marine Sediments and the Implications for Organic Enrichment Assessment. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 2546: iii + 25 p.

**Évaluation des facteurs influant sur la mesure
électrochimique par électrode à ions spécifiques (EIS)
des sulfures libres totaux dans les sédiments marins**

Région de la capitale nationale

CE RAPPORT EST DISPONIBLE AUPRÈS DU :

Pêches et Océans Canada
Secrétariat canadien de consultation scientifique
200, rue Kent
Ottawa (Ontario) K1A 0E6

Courriel : csas-sccs@dfo-mpo.gc.ca
Adresse Internet : www.dfo-mpo.gc.ca/csas-sccs/

ISSN 1919-5117

ISBN 978-0-660-47467-0 N° cat. Fs70-6/2022-049F-PDF

© Sa Majesté le Roi du chef du Canada, représenté par le ministre du
ministère des Pêches et des Océans, 2023



La présente publication doit être citée comme suit :

MPO. 2023. Évaluation des facteurs influant sur la mesure électrochimique par électrode à ions spécifiques (EIS) des sulfures libres totaux dans les sédiments marins. Secr. can. des avis sci. du MPO. Avis sci. 2022/049.

Also available in English:

DFO. 2023. Evaluation of factors affecting the ion-selective electrode (ISE) electrochemical measurement of total free sulfide in marine sediments. DFO Can. Sci. Advis. Sec. Sci. Advis. Rep. 2022/049.