



HAL
open science

Risques de contamination des échantillons lors des opérations d'échantillonnage : synthèse opérationnelle (eau et sédiment)

P. Moreau, J.P. Ghestem, B. Lepot, A. Yari

► To cite this version:

P. Moreau, J.P. Ghestem, B. Lepot, A. Yari. Risques de contamination des échantillons lors des opérations d'échantillonnage : synthèse opérationnelle (eau et sédiment). [Rapport de recherche] irstea. 2017, pp.15. hal-02607551

HAL Id: hal-02607551

<https://hal.inrae.fr/hal-02607551v1>

Submitted on 16 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Risques de contamination des échantillons lors des opérations d'échantillonnage : synthèse opérationnelle (eau et sédiment)

P. Moreau, J.P. Ghestem, B. Lepot, A. Yari
Janvier 2017

Note de synthèse

En partenariat avec



Avec le soutien de



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2016. Il a pour but de réaliser une synthèse opérationnelle des études AQUAREF portant sur la contamination des échantillons lors des opérations d'échantillonnage.

Auteurs :

Pauline MOREAU
BRGM
p.moreau@brgm.fr

Jean-Philippe GHESTEM
BRGM
jp.ghestem@brgm.fr

Bénédicte LEPOT
INERIS
benedicte.lepot@ineris.fr

Anice YARI
Irstea
anice.yari@irstea.fr

Vérification du document :

Fabrizio BOTTA
INERIS
Fabrizio.botta@ineris.fr

Sophie LARDY FONTAN
LNE
sophie.lardy-fontan@lne.fr

Les correspondants

Onema : Isabelle BARTHE FRANQUIN (isabelle.barthe-franquin@onema.fr)

BRGM : Jean Philippe GHESTEM

Référence du document : Pauline Moreau, Jean-Philippe Ghestem, Bénédicte Lepot, Anice Yari - Risques de contamination des échantillons lors des opérations d'échantillonnage : synthèse opérationnelle - Rapport AQUAREF 2016 - 15 p.

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

Abréviations utilisées :

ESO : Eau souterraine
ESU : Eau de surface
ER : Eau résiduaire
HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques
DEHP : Di (2-ethylhexyl) phtalate
DEP : Diethylphtalate
DiBP : Diisobutylphtalate
BBP: Butyl benzyl phtalate
DMP: Dimethylphtalate
PFOA : Acide Perfluorooctanoïque
PFOS : Acide Perfluorooctane Sulfonique
PFHpA : Acide Perfluoroheptanoïque
PFHxA : Acide Perfluorohexanoïque
PFHxS : Acide Perfluorohexane Sulfonique
PFDA : Acide Perfluorodécanoïque
PFDS : Acide Perfluorodécane Sulfonique
4-NP : 4-Nonylphénols ramifiés

1. Contexte

Dans le cadre des programmes de surveillance environnementale, les opérations d'échantillonnage (eaux et sédiments) impliquent souvent un contact entre l'échantillon et des matériels intermédiaires (seaux, tuyaux de pompage, ...). Ce contact peut être source de contamination de l'échantillon et ainsi impacter la fiabilité de la mesure. En effet, certaines substances industrielles telles que les phtalates, les alkylphénols, ou le bisphénol A peuvent être présentes dans ou à la surface des matériaux utilisés lors des échantillonnages. Pour d'autres substances, les opérateurs eux-mêmes peuvent être sources de contamination (par exemple dans le cas des parabènes qui sont utilisés dans de nombreux produits cosmétiques). Ces risques de contamination sont amplifiés par les très faibles niveaux de concentration recherchés, de l'ordre du ng/L.

Depuis plusieurs années, AQUAREF réalise des études visant à identifier et quantifier les risques de contamination des échantillons liés à l'utilisation de différents types de matériels d'échantillonnage. Plus récemment, la question a été élargie à l'impact de l'opérateur (cas des parabènes en eau de surface). L'objectif de cette note est de réaliser une synthèse de ces études afin d'informer les gestionnaires et utilisateurs finaux de la donnée, des risques identifiés lors de l'échantillonnage et leur permettre de préciser, si besoin, des recommandations opérationnelles auprès de leurs prestataires. Cette note émet également des recommandations à destination des opérateurs de prélèvement et des gestionnaires.

Ce travail s'inscrit dans le programme d'action AQUAREF pour l'année 2016. Il est réalisé par le BRGM, l'INERIS et Irstea dans le cadre de leurs conventions de partenariat avec l'ONEMA. Il porte à la fois sur les matrices eaux (souterraines, de surface, résiduaires) et sédiments lorsque des données sont disponibles.

La note présente :

- les types d'études exploitées et leurs caractéristiques
- les conclusions de ces études, traitées :
 - de façon synthétique par famille de substances dans le corps du texte
 - de façon plus détaillée, substance par substance, dans un tableau de synthèse.

Les études citées dans cette note sont référencées dans la partie bibliographie. Les abréviations utilisées dans ce document pour les substances sont définies au début du document.

2. Types d'études et caractéristiques

2.1 Etudes techniques spécifiques

Les études techniques AQUAREF portant sur cette thématique ont pour but d'évaluer des risques de contamination des échantillons au cours des opérations d'échantillonnage. Elles portent sur différentes familles de substances : phtalates (ex : DEHP, DEP,...), alkylphénols (nonylphénol, octylphénol,...), alkylperfluorés (PFOA, PFOS,...),... dont la liste complète est donnée dans le tableau de synthèse en pages 9 à 11. Elles sont réalisées avec l'objectif d'utiliser les mêmes types de matériels que ceux mis en œuvre par les opérateurs sur le terrain officiant dans les marchés de surveillance.

Des matériels différents sont utilisés pour les échantillonnages d'eaux (eaux souterraines, de surface ou résiduaires) et de sédiments. Les contraintes associées sont également différentes et les méthodologies mises en place dans les études AQUAREF diffèrent donc.

Dans le cas des eaux souterraines, les études AQUAREF réalisées à ce jour avaient principalement pour but de tester différents types de tuyaux de pompage, de compositions différentes [2, 4, 5, 7]. Ces tuyaux ont été choisis sur la base des pratiques actuelles les plus courantes et sur les pratiques observées lors de l'essai collaboratif AQUAREF sur l'échantillonnage en eau souterraine en 2009 [9].

Dans le cas des eaux de surface, plusieurs techniques d'échantillonnage impliquant des matériels différents [1, 3, 6, 15] ont été testées : à pied dans le cours d'eau (échantillonnage direct) ou utilisation d'intermédiaire (échantillonnages indirects). Une étude porte également sur l'impact de l'utilisation par l'opérateur de produits cosmétiques contenant des parabènes [6].

Dans le cas des eaux résiduaires, les études ont concerné les risques de contamination via l'utilisation d'un échantillonneur automatique [3].

2.2 Essais collaboratifs

Dans certains cas, les essais collaboratifs peuvent également apporter des informations intéressantes sur les risques de contamination lors des opérations d'échantillonnage. En effet, ces essais consistent à réaliser des échantillonnages sur un même lieu par différentes équipes de preleveurs, avec leurs propres matériels et procédures de travail, afin d'évaluer l'impact des opérations d'échantillonnage sur la variabilité des résultats. Lorsque des contaminations liées aux opérations d'échantillonnage ont été mises en évidence, les résultats ont également été pris en compte mais n'ont pas été inclus au tableau de synthèse, du fait que ces essais n'avaient pas, pour but premier d'étudier l'impact du matériel lors des opérations d'échantillonnage.

3. Synthèse des études

Les conclusions obtenues au cours des différentes études permettent d'alerter :

- les gestionnaires et utilisateurs de la donnée sur les substances sensibles aux risques de contamination du point de vue de l'échantillonnage,
- les opérateurs d'échantillonnage sur les substances pour lesquelles des précautions particulières doivent être prises (réalisation de contrôles qualité par exemple).

Pour la plupart des substances, plusieurs études ont été réalisées et les conclusions établies dans cette note s'appuient sur l'ensemble des études techniques AQUAREF. Pour les substances faisant partie de l'avis agrément des laboratoires [14], les conclusions et les recommandations émises dans cette note ont été établies au regard de la LQ citée dans ce document [14] (avec prise en compte de la LQ réglementaire applicable le 31/12/2018). **Une modification de la LQ réglementaire issue de l'avis agrément [14] ou la réalisation de nouveaux essais pourraient conduire à des conclusions différentes. Dans le cas où un laboratoire d'analyse appliquerait des limites de quantification plus faibles que les limites réglementaires issues de l'avis agrément [14], les conclusions de cette étude ne peuvent pas être utilisées en l'état.** Pour les substances non réglementées, les conclusions ont été établies par rapport à la LQ du laboratoire ayant réalisé les analyses pour l'étude considérée.

Il est également nécessaire de rappeler que les conclusions de ces études ne doivent pas être trop rapidement généralisées. Elles sont en effet réalisées dans des conditions qui se veulent « optimales » afin d'identifier de façon spécifique l'impact des matériels et les contaminations liées. Par ailleurs, d'autres matériels ou d'autres pratiques d'échantillonnage, non testés dans ces études, peuvent être mis en œuvre par les prestataires en routine. Ainsi, l'absence de risque identifié dans les études AQUAREF signifie qu'avec un matériau/matériel considéré, il est possible de réaliser des échantillonnages sans contamination et donc que tel matériau, du fait de sa composition ou fabrication ne contamine pas systématiquement les échantillons. Cela ne signifie pas, qu'avec ce matériel, tous les échantillonnages seront exempts de contamination : des pratiques différentes, avec le même matériel, ou une mauvaise utilisation pourraient conduire à des contaminations. Ainsi, une conclusion des études indiquant une absence de contamination pour une substance donnée ne doit pas remettre en cause la nécessité de vérifier régulièrement l'absence de contamination par la réalisation de contrôles qualité lors de l'échantillonnage. Les conclusions peuvent cependant contribuer à identifier les substances ou familles de substances sur lesquelles ces contrôles qualité doivent être renforcés.

Dans certains cas, il peut être difficile d'identifier l'origine de la présence d'une molécule dans certains échantillons (contamination lors de l'échantillonnage, et/ou de l'analyse, ou présence dans le milieu). Ainsi, dans la suite de cette synthèse, le terme « faux positif » est employé lorsque les teneurs retrouvées dans les blancs « eau embouteillée » sont supérieures à la limite réglementaire. On peut alors suspecter une contamination de l'eau de blanc ou une contamination lors de l'analyse. Le blanc « eau embouteillée » est réalisé en transférant une eau embouteillée commerciale dans le flacon fourni par le laboratoire, ou bien en envoyant directement la bouteille commerciale au laboratoire pour analyse. Le terme « contamination » est employé lorsque les teneurs dans les blancs « eau embouteillée » sont inférieures aux limites réglementaires mais que les échantillons présentent des teneurs supérieures aux limites réglementaires. De plus, dans le cas de certaines études en eau souterraine, la présence généralisée de la substance pour tous les essais réalisés (avec des teneurs proches pour tous les matériels testés), semble indiquer que la substance est peut être présente dans l'eau échantillonnée.

3.1 Synthèse par famille de substances

Les résultats détaillés dans le tableau de synthèse sont résumés ci-dessous, par famille de substances. Ces résultats sont issus des études techniques spécifiques AQUAREF et portent sur des substances industrielles pouvant être présentes dans ou à la surface des matériaux utilisés lors des échantillonnages.

- **Phtalates :**

Dans le cas des eaux [2,3,4,5,7], parmi les substances suivies, 3 semblent présenter des risques de contamination lors des opérations d'échantillonnage. Il s'agit du DEP et du DiBP pour lesquels une surveillance aux LQ réglementaires (respectivement 50ng/L au 31/12/2018 et 400ng/L actuellement) semble peu fiable à l'heure actuelle en conditions de routine. Des contaminations fortes ou fréquentes ont été identifiées pour ces 2 substances lors des études AQUAREF. Dans une moindre mesure, des faux positifs ont également été observés pour le DBP à 50ng/L (LQ au 31/12/2018). Il est à noter que des difficultés analytiques peuvent être rencontrées pour ces substances. Malgré les précautions prises lors de ces études, il peut être difficile d'affirmer que la contamination a lieu lors de l'échantillonnage ou au moment de l'analyse. Pour les autres substances de cette famille (en particulier DEHP, BBP, DMP), il n'a pas été observé de contamination lors des études AQUAREF.

Dans le cas des sédiments, un essai collaboratif mené en 2014 a mis en évidence une contamination pour le DEHP [10] qui pourrait être due à l'utilisation de matériel plastique, à l'usage de détergent et/ou à un mauvais lavage du matériel.

- **Alkylperfluorés [3,4,5]:**

Une suspicion de contamination analytique a été soulevée dans le cas d'une étude en eau souterraine pour l'acide perfluorobutanoïque (PFBA) [5]. Pour l'ensemble des autres substances de la famille (en particulier PFOA, PFOS, PFHpA, PFHxA, PFHxS, PFDA, PFDS), il n'y a pas eu de contamination observée dans les différentes études réalisées.

- **Bisphénols [4,5,7,15] :**

Pour les bisphénols A et S, avec les LQ réglementaires au 31/12/2018 (20 ng/L), il n'y a pas eu de contamination observée au cours des essais menés en eau superficielle et en eau souterraine. Néanmoins, lors de la campagne exceptionnelle de 2012, certaines données sur le bisphénol A ont été classées « non valides » du fait du risque de contamination lors de l'échantillonnage. De plus, des contaminations ponctuelles ont été observées en contexte eau superficielle pour d'autres bisphénols (Bisphénol F, Bisphénol B et Bisphénol TMC).

- **Alkylphénols [4,5,6,7] :**

Dans le cas du 4-ter-octylphénol, une contamination ponctuelle a été observée en eau de surface lors de l'utilisation de matériel intermédiaire [6].

Dans le cas du 4-NP (4-Nonylphénols ramifiés), malgré les procédures de rinçage du matériel, une contamination résiduelle/croisée a été observée, en contexte eau souterraine. Des difficultés analytiques (faux positifs) ont également été observées lors de ces études [7].

- **N-Butylbenzène sulfonamide (NBBS) [5] :**

Une contamination semble possible lors des opérations d'échantillonnage (contexte eau souterraine) avec une pompe et un tuyau de plusieurs mètres [5]. Une confirmation de ce risque en conditions réelles est nécessaire, car les essais ont été réalisés dans des conditions défavorables, visant à maximiser le risque.

Cette liste de substances est complétée par les conclusions d'autres études, telles que les essais collaboratifs par exemple. Le paragraphe ci-dessous détaille des résultats obtenus dans de telles études lorsqu'un risque de contamination lors des opérations d'échantillonnage a été mis en évidence. Ces substances n'ont pas été compilées dans le tableau de synthèse.

- **Parabènes**

Des premiers essais ont été réalisés sur la famille des parabènes en contexte eau de surface [6]. Ils semblent montrer un risque important de contamination par l'opérateur. Cette contamination peut se produire, soit lors de l'échantillonnage, ou bien au moment de l'analyse. Le port de gants nitrile à usage unique semble limiter le risque de contamination, mais ne permet pas de s'en affranchir.

- **Chlordécone et β -HCH [19]**

Une étude en ESO a mis en évidence un risque de contamination croisée pour ces 2 substances avec utilisation d'une pompe et d'un tuyau de plusieurs mètres. Après échantillonnage d'un site contaminé en chlordécone et/ou β -HCH, la décontamination du matériel (tuyau) est difficile. Une contamination résiduelle est présente, y compris après un rinçage du tuyau pendant 1h, mettant en évidence une sorption importante de ces molécules sur certains tuyaux. L'utilisation de matériel dédié pour les sites les plus contaminés est recommandée.

- **Composés organiques volatils**

Une contamination en xylènes, toluène et éthylbenzène a été identifiée lors d'un essai collaboratif sur l'échantillonnage en eau de rejets [12]. Elle semble liée aux pratiques des opérateurs (fumer pendant les opérations d'échantillonnage et/ou stocker le matériel d'échantillonnage près d'une source d'essence (local, véhicule)).

- **Métaux**

Des contaminations ont été identifiées, lors d'essais collaboratifs, pour les éléments suivants :

- zinc, cuivre, aluminium en contexte eau souterraine [9] (présence de raccord en laiton pour zinc et cuivre)
- zinc, aluminium, nickel, étain, baryum, manganèse lors d'échantillonnage par pompage en plan d'eau [11]
- zinc, plomb et cuivre ont été identifiées du fait de la présence de raccords en laiton lors d'un essai collaboratif en rejet canalisé [12]

Pour quelques métaux (Zn, Cu, Al), à de faibles niveaux ($\leq \mu\text{g/L}$), des risques de contamination au laboratoire peuvent également se produire.

Dans le cas des sédiments, une étude a été menée afin d'évaluer l'impact de l'utilisation, dans le cadre des opérations d'échantillonnage, de matériel en inox sur les résultats d'analyse de métaux [8]. Les variations des résultats par rapport à des résultats obtenus en utilisant du matériel en plastique n'excédaient en général pas 20%. Il convient toutefois de souligner que cette conclusion ne peut être généralisée, eu égard au faible nombre d'échantillons comparés, et que cette étude visait à fournir un premier jeu de données dont il convient de noter surtout les grandes tendances. Pour rappel, AQUAREF recommande dans son guide technique [13] l'utilisation de matériel en plastique pour la réalisation de prélèvements de sédiments destinés à l'analyse des métaux.

- **HAP**

Dans le cas des sédiments, un essai collaboratif mené en 2014 [10] a mis en évidence une contamination en HAP, principalement HAP lourds qui pouvait provenir de contenants intermédiaires (benne, cuillères ... non rincés par les préleveurs).

3.2 Tableau de synthèse

Les résultats concernant les eaux (souterraines, de surface et résiduares) issus des 8 études AQUAREF [1-7 ; 15] sont récapitulés dans le tableau de synthèse ci-dessous.

Les informations fournies dans le tableau synthétique sont les suivantes :

- Pour chaque substance : le nom, l'abréviation courante, la famille chimique, le code SANDRE,
- Les lignes en gras indiquent les substances faisant partie de l'agrément des laboratoires (actuellement ou à partir du 31/12/2018) [14],
- Le cas échéant, les limites de quantification issues de « l'avis relatif aux limites de quantification des couples paramètres-matrice de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques » [14] pour la matrice « eau douce » et « eau résiduaire »,
- La plage de LQ obtenues dans les études AQUAREF (il est à noter que les analyses réalisées lors de ces travaux ont été mises en œuvre par des laboratoires de recherche ou des laboratoires prestataires. Certaines LQ particulièrement basses sont celles obtenues dans des laboratoires de recherche).
- Afin de ne pas mélanger toutes les matrices et tous les modes d'échantillonnage, 4 colonnes « résultats et références » ont été créées :
 - « ESO : pompes + tuyau » : correspond à un échantillonnage d'eaux souterraines par pompage avec une pompe immergée et un tuyau de plusieurs mètres,
 - « ESU+ESO : utilisation d'intermédiaires (seau, canne) » : correspond aux échantillonnages d'eaux de surface ou souterraines, avec utilisation d'un intermédiaire par exemple un seau ou une canne de prélèvement (l'échantillonnage n'est pas réalisé directement à l'aide du flacon fourni par le laboratoire),
 - « ESU : échantillonnage direct » : correspond à un échantillonnage d'eaux de surface sans intermédiaire (directement avec le flacon fourni par le laboratoire),
 - « ER : échantillonnage automatique » : correspond à l'échantillonnage d'eaux résiduares par utilisation d'un échantillonneur automatique.
- La colonne la plus à droite intitulée « commentaire global pour la surveillance dans les eaux au regard de la LQ réglementaire au 31/12/2018 » est une synthèse de l'ensemble des études pour la substance
- La colonne référencée « difficultés analytiques ? » n'était pas l'objectif premier des travaux. De plus, lors de la réalisation de telles études, il peut être difficile de distinguer les contaminations liées aux opérations d'échantillonnage de celles liées à

l'analyse, malgré la réalisation de contrôles qualité (blancs et contrôles). Néanmoins dans certains cas, de réelles difficultés analytiques ont pu être mise en évidence. Cette colonne « difficultés analytiques ? » a été renseignée uniquement lorsque la molécule a été quantifiée dans des blancs.

- Un code couleur a été attribué, pour 6 colonnes du tableau (« ESO : pompes + tuyau », « ESU+ESO : utilisation d'intermédiaires (seau, canne) », « ESU : échantillonnage direct », « ER : échantillonnage automatique » « difficultés analytique » et « commentaire global pour la surveillance dans les eaux au regard de la LQ réglementaire au 31/12/2018 »).
 - Case grise : pas d'étude AQUAREF pour cette condition (substance, matrice, matériel)
 - Case verte : au moins une étude AQUAREF porte sur cette condition (substance, matrice, matériel), et aucune contamination significative par le matériel n'a été identifiée (en comparaison à la LQ réglementaire pour les substances faisant partie de l'avis agrément [14], ou à la LQ du laboratoire pour les autres substances)
 - Case orange : une contamination modérée ou occasionnelle a été mise en évidence dans les études AQUAREF (en comparaison à la LQ réglementaire pour les substances faisant partie de l'avis agrément [14], ou à la LQ du laboratoire pour les autres substances)
 - Case rouge : une contamination forte ou fréquente a été mise en évidence dans les études AQUAREF (en comparaison à la LQ réglementaire pour les substances faisant partie de l'avis agrément [14], ou à la LQ du laboratoire pour les autres substances)
 - Case bleue : une étude a été menée, mais la LQ laboratoire n'est pas compatible avec la LQ réglementaire (avis agrément)
- Les références aux études concernées sont données pour chaque condition (substance, matrice, matériel) entre crochets : [X]

							résultats et références des études						commentaire global pour la surveillance dans les eaux au regard de la LQ réglementaire au 31/12/2018	
famille chimique	Substance	Abrév.	CODE SANDRE	LQ eau douce agrément 08/11/2015 (ng/L)	LQ ER agrément 08/11/2015 (ng/L)	plage des LQ des études (ng/L)	ESO: pompe + tuyaux	ESU + ESO: utilisation d'intermédiaire (seau, canne)	ESU: prélèvement direct	ER: échantillonnage automatique	difficultés analytiques ?	nombre d'études		
Phtalates	n-butylphtalate	DBP	1462	400 (act) 50 (31/12/18)		15-300	[2; 4; 5; 7]				[4]	4	*pas de contamination observée lors de l'échantillonnage *risque de "faux positifs" à 50ng/L	
	Diméthylphtalate	DMP	1489	400		10-100	[4; 5; 7]	[4; 5; 7]				3	*pas de contamination observée lors de l'échantillonnage *Pas de risque analytique observé dans ces études pour une LQ réglementaire de 400ng/L	
	Diéthylphtalate	DEP	1527	50 (31/12/18)		20-500	[2; 4; 5; 7]		[3]	[3]	[3-5]	5	*conclusions parfois différentes entre plusieurs études *nombreuses sources de contamination possibles (matériel d'échantillonnage et laboratoire d'analyse) *difficultés analytiques fortes *LQ des études plus élevées que pour les autres phtalates => surveillance à 50 ng/L peu fiable à l'heure actuelle en conditions de routine	
	Butyl benzyl phtalate	BBP	1924	400 (act) 50 (31/12/18)		5-100	[2; 4; 5; 7]	*LQ 100ng/L seau INOX, pas de contamination [7]	[3]	[3]		5	*pas de contamination observée lors de l'échantillonnage *Pas de risque analytique observé dans ces études, y compris à 50ng/L	
	Diisobutylphtalate	DiBP	5325	400 (act)		20-300	[2; 4; 5; 7]	*1 étude: contamination avec seau INOX [7]	[3]	[3]	[3; 4; 5]	5	*conclusions parfois différentes entre plusieurs études *difficultés analytiques fortes *LQ des études plus élevées que pour les autres phtalates => surveillance à 400 ng/L peut être difficile à l'heure actuelle en conditions de routine (risque de faux positifs)	
	Di (2-ethylhexyl) phtalate	DEHP	6616	400	1000	7-100	[2; 4; 5; 7]	*1 étude: contamination avec seau INOX [7]	[3]	[3]			5	*pas de contamination observée lors de l'échantillonnage *Pas de risque analytique observé dans ces études pour une LQ réglementaire de 400ng/L *proscrire l'utilisation de matériel en silicone
	Dipropylphtalate	DPPrP	2541			2-5	[2; 4]						2	
	Di-n-hexylphtalate	DHP	2539			5-10	[4]		[3]	[3]			2	
	Di-n-octylphtalate	DOP	3342			1-100	[4; 5; 7]	[4; 5; 7]					3	
	Di-isopropylphtalate	DiPP	5947			2-3	[4]						1	
Dicyclohexyl phtalate	DCHP				1	[4]						1		
Dibenzyl phtalate	DBzP				5-10	[4]						1		

famille chimique	Substance	Abrév.	CODE SANDRE	LQ eau douce agrément 08/11/2015 (ng/L)	LQ ER agrément 08/11/2015 (ng/L)	plage des LQ des études (ng/L)	résultats et références des études					commentaire global pour la surveillance dans les eaux au regard de la LQ réglementaire au 31/12/2018	
							ESO: pompe + tuyaux	ESU + ESO: utilisation d'intermédiaire (seau, canne)	ESU: prélèvement direct	ER: échantillonnage automatique	difficultés analytiques ?		nombre d'études
Alky/perfluorés	Acide Perfluorooctanoïque	PFOA	5347	10 (act) 2 (31/12/18)		1-2.5	[4; 5]		[3]	[3]		3	
	Acide Perfluoroheptanoïque	PFHpA	5977	2 (31/12/18)		1-10	[4; 5]		[3]	[3]		3	
	Acide Perfluorohexanoïque	PFHxA	5978	10 (act) 2 (31/12/18)		0.2-2	[4; 5]					2	
	Acide Perfluorodecanoïque	PFDA	6509	2 (31/12/18)		0.2-1	[4; 5]		[3]	[3]		3	
	Acide Perfluorodécane Sulfonique	PFDS	6550	2 (31/12/18)		0.1-3	[4]					1	
	Acide Perfluorooctane Sulfonique	PFOS	6561	10 (act) 2 (31/12/18)	50	0.01-2	[4; 5]		[3]	[3]		3	
	Acide Perfluorohexane Sulfonique	PFHxS	6830	10 (act) 2 (31/12/18)		0.05-2.5	[4; 5]		[3]	[3]		3	
	Acide Perfluoropentanoïque	PFPeA	5979			0.1-5	[4; 5]					2	
	Acide Perfluorobutanoïque	PFBA	5980			0.25-20	[4; 5]				[5]	2	*soupçons de contamination analytique si LQ < 20ng/L
	Acide Perfluorobutane Sulfonique	PFBS	6025			0.05-1	[4; 5]					2	
	Acide perfluorododecanoïque	PFDOA	6507			1			[3]	[3]		1	
	Acide Perfluorononanoïque	PFNA	6508			0.3-1	[4; 5]		[3]	[3]		3	
	Perfluorooctane - sulfonamide	PFOSA	6548			1			[3]	[3]		1	
	Acide perfluoro-n-undecanoïque	PFUNA	6510			1			[3]	[3]		1	
	Acide 6:2 fluorotélomère sulfonique	6:2 FTSA					0.05-0.2	[4]				1	

							résultats et références des études						commentaire global pour la surveillance dans les eaux au regard de la LQ réglementaire au 31/12/2018
famille chimique	Substance	Abrév.	CODE SANDRE	LQ eau douce agrément 08/11/2015 (ng/L)	LQ ER agrément 08/11/2015 (ng/L)	plage des LQ des études (ng/L)	ESO: pompe + tuyaux	ESU + ESO: utilisation d'intermédiaire (seau, canne)	ESU: prélèvement direct	ER: échantillonnage automatique	difficultés analytiques ?	nombre d'études	
Bisphénol A et S	Bisphénol A	BPA	2766	50 (act) 20 (31/12/18)		10-20	[4; 5; 7]	[6; 15]	[6; 15]			4	
	Bisphénol S	BPS	7594	20 (31/12/18)		20	[5]	[15]	[15]			1	
alkylphenols	4 Nonylphénol ramifiés	4NP	1958	100 (act)	500	15-100	[4; 5; 7]	[6; 7]	[6]		[7]	4	*risque contamination résiduelle / contamination croisée (malgré les procédures de rinçage du matériel, un cas de contamination résiduelle/croisée observé, en ESO) *à 100ng/L: difficulté analytique / risque de faux positifs
	4-ter-Octylphénol	4-t-OP	1959	30 (act)	100	3-100	[4; 5; 7]	[6]	[6]			4	*contamination ponctuelle observée en contexte eau de surface, avec utilisation de matériel intermédiaire
	4-ter-Butylphénol	4-t-BP	2610	100 (act)		20-100	[4]	[6]	[6]			2	
	4-Nonylphénol monoéthoxylate	NP1EO	6366	100 (act)	100	10-100	[4; 5; 7]	[6]	[6]			4	
	4-Nonylphénol diéthoxylate	NP2EO	6369		100	3-200	[4; 5; 7]					3	
	4-Octylphénol monoéthoxylate	OP1EO	6370		100	1-100	[4; 5; 7]	[6]	[6]			4	
	4-Octylphénol diéthoxylate	OP2EO	6371		100	1-100	[4; 5; 7]	[6]	[6]			4	
NBBS	Acide nonylphénoxyacétique	NP1EC	7080			3-4	[4]					1	
	N butylbenzène sulfonamide	NBBS	5299	100 (act)		50	*contamination potentielle, confirmation nécessaire [5]					1	*contamination potentielle, confirmation nécessaire

4. Recommandations opérationnelles

De façon générale, l'étape d'échantillonnage peut comporter plusieurs risques de contamination (du fait de l'opérateur, du matériel, de l'environnement, etc.). AQUAREF recommande donc la réalisation régulière de contrôles qualité de type « blanc de terrain », en application de la norme FD T90-524.

Dans certains contextes, les contrôles qualité (blancs) peuvent être délicats à mettre en œuvre. Les études techniques AQUAREF proposent différentes méthodologies pour la réalisation de blancs (blanc matériel d'échantillonnage), méthodologies pouvant aider les laboratoires et les bureaux d'étude.

Ces études permettent également de cibler les familles de substances pour lesquelles ces contrôles sont prioritaires.

En tout état de cause, pour toutes les opérations d'échantillonnage, quelques bonnes pratiques sont rappelées :

- procéder au nettoyage du matériel avant les campagnes. Une vigilance particulière doit être apportée aux produits chimiques utilisés lors du nettoyage du matériel afin de s'assurer qu'ils ne soient pas eux-mêmes des sources de contaminations ;
- utiliser du matériel dédié pour certains sites ;
- limiter autant que possible les intermédiaires ;
- porter des gants nitrile à usage unique ;
- pour l'échantillonnage des métaux, les raccords en laiton sont à proscrire, de même que les seaux en plastiques colorés ;
- l'opérateur doit être sensibilisé à l'utilisation de produits de soins corporels ou pharmaceutiques (ex diclofénac présent dans des pommades anti-inflammatoires, musc et parabènes présent dans des crèmes à raser, gels douche,...). Des risques de contamination sont également possibles par d'autres voies comme le café, le thé, le chocolat pour la caféine ou le tabac pour la nicotine, les HAP, ...

Dans le cas des sédiments, une attention particulière doit être apportée lors de l'échantillonnage pour l'analyse de DEHP/HAP. Il est important que les opérateurs démontrent la maîtrise du prélèvement, du nettoyage et du rinçage (adaptés aux substances recherchées) de tout le matériel d'échantillonnage, de prélèvement et de conditionnement.

Les recommandations AQUAREF pour les opérations d'échantillonnage sont détaillées dans les guides AQUAREF [13, 16, 17, 18].

5. Conclusion

Cette synthèse est une première compilation des études AQUAREF sur ce sujet. Elle doit permettre

- d'alerter les gestionnaires sur les exigences à transcrire auprès des prestataires et sur l'interprétation des données
- d'aider les prestataires à cibler les substances critiques sur lesquels il faut réaliser des contrôles qualités.

Elle n'est pas exhaustive et il est indispensable de poursuivre ces études et d'échanger sur ce type de données au sein de l'ensemble des acteurs de la surveillance. AQUAREF contribue à ces objectifs via son programme de travail : visites sur site, études techniques.

De plus, ces résultats ont été présentés lors d'une journée technique échantillonnage organisée par AQUAREF en 2016. Les présentations de l'ensemble de la journée sont disponibles sur le site internet d'AQUAREF : <http://www.aquaref.fr/>.

6. Bibliographie

- [1] : H. ADRIEN, C. LEVASSEUR - Etude des sources de contamination et impact sur le dosage du DEHP, rapport INERIS-DRC-CHEN-66011-HA/CLE-06.0084
- [2] : JP. GHESTEM (2012) - Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates en eau souterraine. Rapport final. AQUAREF - BRGM/RP-61777-FR, 30 p., 7 ill.
- [3] : C.FERRET, B.LEPOT (2013) - Matériel d'échantillonnage en Téflon® : impact sur les données de surveillance de phtalates et de composes perfluorés dans les eaux AQUAREF-INERIS- 2013- 45 p. DRC-13-136902-13436A.
- [4] : P. MOREAU (2014) - Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates, des alkylperfluorés et des alkylphénols en eau souterraine - AQUAREF- BRGM- 64272 - 58 p.
- [5] : P. MOREAU, A. YARI, JP. GHESTEM (2015) - Impact du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance de substances organiques en eau souterraine : essais en laboratoire. AQUAREF - BRGM/RP-65035-FR, 30p
- [6] : B. LEPOT, C. FERRET, F. BOTTA (2015) - Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur la qualité des données de surveillance des parabènes et des alkylphénols en eaux de surface - AQUAREF - INERIS-DRC-15-136902-11001A
- [7] : P. MOREAU, JP. GHESTEM (2015) - Estimation des incertitudes liées à l'échantillonnage : étude de cas en eau souterraine. Rapport AQUAREF - BRGM/RP-65133-FR, 47 p.
- [8] : E. LIONARD, S. SCHIAVONE, M. COQUERY (2012) - Evaluation des risques de contamination liée au prélèvement et au pré-traitement des sédiments - AQUAREF-Irstea - 26 p.
- [9] : JP. GHESTEM, P. FISICARO, R. CHAMPION (2009) - Essai collaboratif sur l'échantillonnage en eau souterraine. AQUAREF- BRGM/RP-57687-FR, 175 p. ; 20 tableaux. ; 63 figures. ; 10 annexes.
- [10] : E. LIONARD, A. DABRIN, M. COQUERY, JP. GHESTEM, F. BOTTA, A. LARROSE, M. MASSON (2015), Essai collaboratif sur l'échantillonnage des sédiments de rivière : résultats et recommandations - Rapport AQUAREF 2015 - 142 p.
- [11] : F. BOTTA, JP. BLANQUET, R. CHAMPION, C. FERRET, N. GUIGUES, J. LAZZAROTTO, B. LEPOT (2010) - Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - Essai inter comparaison sur le prélèvement en plan d'eau 2010. Rapport AQUAREF 2010 - INERIS-DRC-11-112048-02959A.
- [12] : B. LEPOT, C. FERRET, JP. BLANQUET (2012) - Essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement en rejet canalisé pour la mesure des micropolluants -Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - Rapport AQUAREF 2012 -INERIS DRC-12-126807-13433A.
- [13] : AQUAREF - Opérations d'échantillonnage de sédiments en milieu continental (cours d'eau et plan d'eau) dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques - Edition 2015
- [14] : Avis relatif aux limites de quantification des couples "paramètres-matrice" de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques du 8 novembre 2015
- [15] : C. FERRET, B. LEPOT (2016) - Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur la qualité des données de surveillance de 20 bisphénols en eaux de surface - Rapport AQUAREF 2016- INERIS
- [16] : AQUAREF - Opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques - Edition 2015
- [17] : AQUAREF - Opérations d'échantillonnage en eau souterraine d'eau dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques - Edition 2015
- [18] : AQUAREF - Surveillance des milieux aquatiques - Module spécifique DOM - Recommandations techniques - Edition 2015
- [19] : F. GAL, J.P. GHESTEM, S. BRISTEAU, A.L. TAILAME, M. BRACH (2013) -Eaux souterraines et chlordécone :impact du matériel d'échantillonnage - AQUAREF - BRGM/RP-63194-FR, 22p

