

Recommandations techniques

*Opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau
dans le cadre des programmes de surveillance DCE*

Contexte de programmation et de réalisation

Ce guide a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2017, thème C « Amélioration des opérations d'échantillonnage » / action C2a « Guides techniques pour l'échantillonnage en milieu continental ».

Auteurs

Bénédicte LEPOT (INERIS)
Nathalie MARESCAUX (INERIS)

Guide rédigé avec la contribution de

Jean-Philippe GHESTEM (BRGM)
Anice YARI (Irstea)
Nathalie GUIGUES (LNE)

Contact principal

Nathalie MARESCAUX (nathalie.marescaux@ineris.fr)

Référence du document

AQUAREF - Opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques – Edition 2017

Droits d'usage

Accès public

Avec le soutien de :
**AGENCE FRANÇAISE
POUR LA BIODIVERSITÉ**
ÉTABLISSEMENT PUBLIC DE L'ÉTAT



Evolution 2016 → 2017

Le 30 mars 2018

Editoriales :

- Modification du préambule
- Ajout de 2 nouveaux guides : Guide conditionnement et transport des échantillons biote (poisson) en milieu continental (cours d'eau – plan d'eau) et Guide des opérations d'analyse physico-chimique du biote en milieu continental

Techniques :

- Précision sur l'habilitation du personnel - §2
- Rajout de la turbidité sur le terrain - §3
- Matériel de réfrigération avec blocs eutectiques à usage professionnel - § 4.2.1
- Arguments techniques à fournir par les laboratoires si le rinçage ne devait pas être réalisé 3 fois - §4.2.1
- Stockage de la corde pour éviter les contaminations - §4.3
- Paramètre supplémentaire : turbidité (Tableau 3 et - §5.1)
- Rajout des normes de référence pour les paramètres physico-chimiques - §5.2
- Précision sur les gants nitriles - §6 et - §7
- Mise à jour du Tableau 4 « Avantages et inconvénients associés au protocole d'échantillonnage direct et indirect » § 6.1
- Rajout d'un facteur « trafic intense » dans le tableau 5 « Avantages et inconvénients en amont ou en aval d'un pont - §6.3.1
- Nouveau paragraphe §6.5 « Cas de l'échantillonnage avec entrée d'eau marine »
- Précautions complémentaires lors de la filtration du paramètre chlorophylle a - §7
- Vidéo sur les opérations de filtration - §7
- Actions correctives en cas de dépassement de température dans les enceintes réfrigérées - §8

TABLE DES MATIÈRES

1	Généralités.....	7
2	Qualification, habilitation du personnel.....	7
3	Démarche qualité	7
4	Préparation de la campagne.....	8
4.1	Station de mesure.....	9
4.1.1	Cas d'impossibilité d'échantillonner.....	9
4.1.2	Cas de la modification d'un point d'échantillonnage	9
4.2	Organisation des campagnes.....	10
4.2.1	Du ressort du laboratoire.....	10
4.2.2	Du ressort de l'opérateur d'échantillonnage.....	10
4.3	Matériel d'échantillonnage.....	11
4.3.1	Choix des matériaux.....	11
4.3.2	Conditionnement du matériel d'échantillonnage	12
5	Mesure des paramètres physico-chimiques et hydrologiques de terrain.....	13
5.1	Paramètres physico-chimiques à mesurer	13
5.2	Appareillage	15
6	Opérations d'échantillonnage d'eau	15
6.1	Priorités de protocole d'échantillonnage	15
6.2	Échantillonnage direct	16
6.2.1	A pied dans la veine principale d'écoulement du cours d'eau.....	16
6.2.2	A l'aide d'une canne d'échantillonnage équipée du flacon destiné à l'analyse	17
6.2.3	A l'aide d'une embarcation	17
6.3	Échantillonnage indirect	17
6.3.1	A partir d'un pont	17
6.3.2	De la berge.....	18
6.4	Échantillonnage composite.....	19
6.5	Cas de l'échantillonnage avec entrée d'eau marine.....	19
7	Conditionnement des échantillons d'eau.....	19
8	Conservation et transport de l'échantillon.....	21
9	Contrôle qualité	22
10	Expression des résultats et métadonnées.....	24
11	Références	25
12	Liste des annexes.....	26

Préambule

Les guides AQUAREF regroupent les recommandations techniques d'AQUAREF pour la réalisation des opérations d'échantillonnage et d'analyse dans les programmes de surveillance chimique liés à la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) et la Directive Cadre « stratégie pour le milieu marin » (DCSMM). Ils portent sur les eaux superficielles (eau, sédiment, biote) continentales et marines, les eaux souterraines et les eaux résiduaires urbaines et industrielles. Ils intègrent les dispositions de l'arrêté « surveillance » du 7 août 2015, de l'arrêté « agrément des laboratoires » du 27 octobre 2011, de l'avis « limites de quantification » du 11 février 2017, et les textes relatifs à la surveillance des eaux résiduaires. Ils peuvent également être utilisés dans d'autres contextes de surveillance ou de diagnostic des milieux.

Les guides AQUAREF s'adressent aux opérateurs d'échantillonnage et d'analyse ainsi qu'aux maîtres d'ouvrages de prestations qui pourront utiliser les recommandations techniques pour élaborer leurs cahiers des charges.

Les recommandations techniques formulées sont basées sur l'état de l'art disponible à la date de rédaction, dont les retours d'expériences et les résultats des études AQUAREF. Elles visent à concilier l'objectif de fiabilité des données et la faisabilité opérationnelle de mise en œuvre.

Les termes « recommande », « doit » ou « recommandation » utilisés dans les guides AQUAREF indiquent que les pratiques décrites sont indispensables pour la qualité des données in fine. Des pratiques alternatives peuvent être mises en œuvre s'il est démontré que celles-ci conduisent à des résultats équivalents à la pratique recommandée. Les termes « propose » ou « proposition » sont utilisés pour des préconisations complémentaires, non indispensables, visant à répondre à des exigences qualitatives accrues/renforcées.

Pour les dispositions techniques non indiquées dans ses guides, AQUAREF recommande de s'appuyer sur les normes et documents techniques de référence en vigueur.

Certaines données techniques concernant les substances intégrées récemment dans les programmes de surveillance (arrêté du 7 août 2015), ne sont pas disponibles ou consolidées. Pour ces substances, les recommandations d'AQUAREF sont basées sur les bonnes pratiques génériques et sont susceptibles d'évoluer.

Les guides AQUAREF n'ont pas de valeur réglementaire. Leur utilisation, intégrale ou partielle, est faite sous la seule et entière responsabilité de l'utilisateur.

Les concepts et les définitions nécessaires à la lecture des guides sont regroupés dans un document unique « Opérations d'échantillonnages et d'analyses physico-chimiques pour la surveillance des milieux aquatiques – Définitions ».

http://www.aquaref.fr/system/files/Definitions_echantillonnage_analyse_VF.pdf

Les codes SANDRE indiqués sont applicables à la date de publication, mais susceptibles d'évolution ultérieure. Il appartient à l'utilisateur de vérifier leur actualisation :

<http://www.sandre.eaufrance.fr/Rechercher-une-donnee-d-un-jeu>.

Chaque guide est référencé par son année de mise à jour. La dernière version annule et remplace les versions précédentes.

Guides AQUAREF disponibles :

<http://www.aquaref.fr/guide-recommandations-techniques-aquaref>

Guides échantillonnage « milieu »

- Guide des opérations d'échantillonnage d'eau en eau souterraine
- Guide des opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau
- Guide des opérations d'échantillonnage d'eau en plan d'eau
- Guide des opérations d'échantillonnage de sédiments en milieu continental
- Guide des opérations d'échantillonnage en milieu marin (eau, sédiment, biote)

Guide conditionnement transport « biote »

- Guide conditionnement et transport des échantillons biote (poisson) en milieu continental (cours d'eau - plan d'eau)

Guides analyse « milieu »

- Guide des opérations d'analyse physico-chimique des eaux et des sédiments en milieu continental
- Guide des opérations d'analyse physico-chimique du biote en milieu continental

Spécificité DROM

- Opérations d'échantillonnage d'eau pour la surveillance des milieux aquatiques - Module spécifique DROM

Eaux résiduaires

- Guide technique opérationnel des pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel

1 Généralités

La bonne pratique de l'échantillonnage conditionne en très grande partie la fiabilité, la comparabilité des données de mesure et donc l'interprétation que l'on pourra en faire. L'opérateur d'échantillonnage prendra toutes les dispositions pour :

- assurer la représentativité et l'intégrité des échantillons depuis l'échantillonnage du milieu jusqu'au(x) laboratoire(s) d'analyses ;
- éviter la contamination du milieu lors de l'échantillonnage (bottes souillées, espèces invasives, etc.) en s'équipant de protections individuelles propres et en utilisant du matériel nettoyé.

Une bonne coordination entre le préleveur et le laboratoire est indispensable pour la fiabilité des données, notamment pour les étapes suivantes : respect des délais échantillonnage-analyse, respect des consignes relatives au flaconnage, conditionnement, conservation, transport, ...

Le présent guide formule différentes recommandations en matière d'opérations d'échantillonnage. En raison de la diversité de celles-ci, ce guide ne peut prétendre à un caractère exhaustif. AQUAREF recommande que pour les dispositions non indiquées dans ce guide, les opérateurs d'échantillonnage prennent comme référence les normes et guides en vigueur, notamment :

- la norme NF EN ISO 5667-3 « Qualité de l'eau – Échantillonnage - Partie 3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau » **[1]** ;
- le guide FD T 90-523-1 « Qualité de l'eau - Guide de prélèvement pour le suivi de qualité des eaux dans l'environnement - Partie 1 : prélèvement d'eau superficielle » **[2]** ;
- le guide FD T 90-524 « Contrôle Qualité - Contrôle qualité pour l'échantillonnage et la conservation des eaux » **[3]**.

2 Qualification, habilitation du personnel

L'opérateur d'échantillonnage devra avoir été qualifié et habilité par compagnonnage par son organisme d'appartenance, si besoin complété par une formation externe, tant en ce qui concerne l'échantillonnage lui-même que les mesures des paramètres physico-chimiques sur site.

Dans le cas d'une utilisation liée à une relation contractuelle entre un maître d'ouvrage et un prestataire, AQUAREF recommande que le prestataire apporte la preuve de la lecture de ce document et de tout autre document technique de référence attaché au programme de surveillance concerné (attestation de lecture par exemple).

3 Démarche qualité

AQUAREF recommande que les opérations d'échantillonnage soient réalisées sous accréditation (prélèvement ponctuel pour analyses physico-chimiques, référentiel LAB GTA 29 du COFRAC). AQUAREF recommande également que les mesures des paramètres physico-chimiques sur site soient réalisées sous agrément (pH, température de l'eau, conductivité à 25°C, oxygène dissous, taux de saturation en oxygène, turbidité si réalisée sur le terrain).

Si toutefois, l'organisme n'est pas accrédité pour les opérations d'échantillonnage ou n'est pas agréé pour les mesures des paramètres physico-chimiques sur site, celui-ci doit satisfaire aux exigences ci-dessous. Celles-ci sont considérées comme respectées pour un organisme accrédité/agréé.

- L'organisme d'échantillonnage doit établir et disposer de procédures écrites détaillant l'organisation d'une campagne d'échantillonnage, le suivi métrologique des appareillages de terrain, les méthodes d'échantillonnage, les moyens mis en œuvre pour s'assurer de l'absence de contamination du matériel utilisé, le conditionnement et l'acheminement des échantillons jusqu'au laboratoire d'analyses. Toutes les procédures relatives à l'échantillonnage doivent être accessibles à l'opérateur sur le terrain.
- L'organisme d'échantillonnage doit établir un plan d'assurance qualité (PAQ). Ce document précise notamment les moyens que l'organisme (ainsi que les sous-traitants et cotraitants) met à disposition pour assurer la réalisation des opérations d'échantillonnage dans les meilleures conditions. Il liste notamment les documents de référence à respecter et propose un synoptique des organismes habilités en précisant leur rôle et responsabilité dans le processus. Le PAQ détaille également les modalités de mise en œuvre des présentes recommandations techniques qui ne seraient pas prises en compte par le système d'assurance qualité du prestataire.
- La traçabilité documentaire des opérations de terrain (échantillonnage, mesures des paramètres physico-chimiques sur site) doit être assurée à toutes les étapes de la préparation de la campagne jusqu'à la restitution des données. Les opérations de terrain proprement dites doivent être tracées au travers d'une fiche terrain. Cette fiche doit inclure *a minima* les éléments cités dans le présent document afin d'assurer la traçabilité documentaire. Un exemple de fiche est donné en annexe 1 : « Fiche terrain échantillonnage d'eau dans un cours d'eau ».
- L'organisme en charge de l'échantillonnage doit participer au minimum deux fois par an à des comparaisons interlaboratoires (CIL) pour les mesures des paramètres physico-chimiques sur site si ceux-ci existent.

Dans le cas où l'organisme d'échantillonnage est doté d'un système d'assurance qualité (accréditation, agrément par exemple), les résultats devront, sauf exception dûment justifiée, être remis sous couvert de ce système qualité.

4 Préparation de la campagne

Pour des raisons de sécurité et de qualité des opérations, chaque opération de terrain doit être assurée par une équipe composée *a minima* de 2 personnes.

La préparation de la campagne d'échantillonnage doit faire l'objet d'un dialogue étroit entre l'organisme d'échantillonnage et le laboratoire en charge des analyses.

L'opérateur d'échantillonnage doit disposer, suffisamment en amont de la campagne, des informations relatives aux stations de mesure où les prélèvements seront effectués et aux périodes prévisionnelles d'échantillonnage, ainsi que les fiches signalétiques des stations de mesure (localisation précise, carte, photos, conditions d'accès, contact éventuel, contraintes particulières, dernières conditions d'échantillonnage...).

Les opérations d'échantillonnage seront regroupées en campagnes de mesure.

L'opérateur d'échantillonnage veille notamment à conserver une cohérence d'ensemble dans ses campagnes de mesure en :

- programmant autant que possible l'échantillonnage d'une rivière et de ses affluents au cours d'une même campagne de mesure ;

- organisant autant que possible le sens des campagnes de mesure de l'amont vers l'aval de la rivière principale ;
- prélevant exclusivement entre le lever et le coucher du soleil.

Pour des échantillonnages effectués en aval d'un ouvrage hydroélectrique, l'organisme d'échantillonnage doit informer le gestionnaire de l'ouvrage de sa présence sur le milieu, afin de garantir la sécurité de son personnel.

4.1 Station de mesure

L'opérateur d'échantillonnage doit prendre toutes les dispositions pour s'assurer :

- au préalable, de la cohérence des coordonnées et de la faisabilité des opérations demandées sur la station ;
- que l'échantillonnage est réalisé au bon endroit (utilisation d'un GPS, exploitation des photos mises à disposition, lecture rigoureuse des observations inscrites sur les fiches signalétiques...).

L'opérateur doit relever les coordonnées géographiques de son point d'échantillonnage (par exemple projection Lambert 93 ou GPS WGS84) et reporter ces coordonnées géographiques dans la fiche terrain [4].

L'opérateur d'échantillonnage doit caractériser la station de mesure avant de procéder à toute prise d'échantillon et ensuite renseigner cette partie dans la fiche.

L'échantillonnage doit être réalisé systématiquement sur la même station de mesure, au point défini par les coordonnées indiquées. En cas d'impossibilité, ou si l'emplacement de la station de mesure doit être modifié afin d'assurer la qualité de l'échantillonnage, l'opérateur doit le préciser.

4.1.1 Cas d'impossibilité d'échantillonner

Sur certains cours d'eau, en cas de fort étiage, il peut persister quelques flaques sans réel écoulement. Il est alors demandé de ne pas procéder à l'échantillonnage d'eau en vue d'analyses physico-chimiques. L'opérateur note la date et l'heure de son passage, la valeur de zéro pour le débit, renseigne les paramètres environnementaux pertinents (température de l'air, conditions météorologiques) et les raisons de l'impossibilité d'échantillonner.

En cas de rivière en forte crue, si le cours d'eau sort de son lit, ne pas procéder à l'échantillonnage, et renseigner la fiche terrain avec la mention « Crue débordante » ou « débordement du lit mineur ».

4.1.2 Cas de la modification d'un point d'échantillonnage

Face à une situation d'impossibilité d'échantillonner aux coordonnées géographiques indiquées (crue, étiage, gel, délocalisation des supports, présence d'une embarcation en amont ou en aval, ou d'éventuelles perturbations (rejet intermittent, abreuvoir)), le lieu de l'échantillonnage pourra être exceptionnellement modifié de façon à obtenir des résultats fiables dans les conditions représentatives de la situation de la station de mesure.

Toute modification, même mineure du point d'échantillonnage doit être mentionnée dans la fiche terrain : emplacement du nouveau point d'échantillonnage (coordonnées), méthode d'échantillonnage, schéma des lieux. Ces indications doivent permettre de localiser avec précision le point exact d'échantillonnage.

AQUAREF recommande d'insister sur le rôle d'alerte des opérateurs d'échantillonnage quant à la qualité de la station notamment sur tout élément susceptible d'impacter les résultats d'analyses (travaux sur les berges, activités nautiques, présence d'animaux, rejets en amont...).

4.2 Organisation des campagnes

4.2.1 Du ressort du laboratoire

AQUAREF recommande que la fourniture des éléments cités ci-dessous soit de la responsabilité du laboratoire en charge des analyses. Comme déjà mentionné, un dialogue étroit entre opérateur d'échantillonnage et laboratoire doit être mis en place préalablement à la campagne d'échantillonnage.

Les éléments qui doivent être fournis par le laboratoire au préleveur sont :

- flaconnage : nature, volume ;
- étiquette stable et ineffaçable (identification claire des flacons) ;
- réactifs de conditionnement si besoin ;
- matériel de filtration si besoin ainsi qu'un protocole détaillé ;
- matériel de contrôle qualité (flaconnage supplémentaire, eau de blanc, ...) si besoin ;
- matériel de réfrigération (enceintes et blocs eutectiques propres de qualité professionnelle [5]) ayant la capacité de maintenir une température de transport de $(5 \pm 3)^\circ\text{C}$.

Ces éléments doivent être envoyés suffisamment à l'avance afin que l'opérateur d'échantillonnage puisse respecter les durées de mise au froid des blocs eutectiques.

À ces éléments, le laboratoire en charge des analyses doit fournir des consignes spécifiques sur le maniement, le rinçage, le remplissage (ras-bord, ...), le conditionnement (ajout de conservateur (quantité), filtration), l'utilisation des réactifs, les délais préconisés entre l'échantillonnage et la réception au laboratoire ainsi que sur l'identification des flacons et des enceintes.

AQUAREF recommande que le laboratoire soit responsable des consignes de conditionnement des échantillons sur site et notamment des éventuelles consignes de rinçage des flacons.

En l'absence de consignes par le laboratoire concernant le rinçage, le préleveur doit rincer un nombre minimum de 3 fois les flacons (et les bouchons) avec l'eau de la station de mesure avant la constitution de l'échantillon destiné au laboratoire. AQUAREF recommande que le laboratoire en charge des analyses apporte des arguments techniques si le rinçage ne devait pas être réalisé 3 fois. Ce rinçage doit être effectué en veillant à ce que la totalité de la surface interne du flacon soit rincée.

En l'absence de consignes par le laboratoire concernant le remplissage du flacon, le préleveur doit le remplir à ras-bord.

4.2.2 Du ressort de l'opérateur d'échantillonnage

À réception de l'ensemble de ces éléments, l'opérateur d'échantillonnage doit s'assurer qu'il dispose de tous les éléments pour mettre en œuvre la campagne d'échantillonnage. En cas de défaut, l'opérateur d'échantillonnage doit avertir rapidement le laboratoire en charge des analyses afin que celui-ci lui envoie le complément dans les meilleurs délais.

Sur le terrain, l'opérateur doit assurer la traçabilité précise de l'échantillon en mentionnant ou en complétant les informations ci-après sur l'étiquette des flacons. L'utilisation de feutres ou de marqueurs contenant des solvants sont à proscrire afin d'éviter toute contamination de l'échantillon.

Les informations principales à mentionner sont :

- la station concernée ou un code permettant d'identifier la station ;
- la date et l'heure de l'échantillonnage ;
- le cas échéant, indication de la réalisation d'une filtration sur site ;
- le cas échéant, présence et nature de l'agent de conservation.

4.3 Matériel d'échantillonnage

L'opérateur doit disposer du matériel lui permettant de réaliser les opérations d'échantillonnage en toute circonstance (préleveurs manuels, sondes destinées aux mesures des paramètres physico-chimiques *in situ*).

Le choix de l'outil d'échantillonnage dépend de plusieurs facteurs : protocole d'échantillonnage prévu, accessibilité du site, familles de paramètres.

Le matériel d'échantillonnage utilisé doit garantir l'absence d'interférence physico-chimique avec les paramètres à mesurer.

Il est recommandé durant l'ensemble des opérations d'échantillonnage de limiter les matériels intermédiaires afin de diminuer les contaminations. Par exemple, l'emploi d'un seau avec un bec verseur permettra d'éviter d'utiliser un entonnoir pour le remplissage des flacons. En cas d'utilisation de matériel intermédiaire, il est impératif que ce matériel soit rincé trois fois avec l'eau du site avant tout échantillonnage.

Le contact de la corde avec le sol doit être évité autant que possible afin de limiter les risques de contamination. L'utilisation d'un enrouleur, d'un autre système de protection ou d'une bâche de protection peuvent être utilisés pour éviter cette contamination.

4.3.1 Choix des matériaux

La nature des matériaux du matériel d'échantillonnage doit notamment être choisie en fonction de sa compatibilité avec les substances recherchées et notamment devra garantir l'absence d'interférence physico-chimique avec les paramètres à mesurer.

L'opérateur d'échantillonnage doit sélectionner le matériel d'échantillonnage en respectant les préconisations résultant de différents essais et observations menées par AQUAREF [6] et la norme NF EN ISO 5667-3 [1].

AQUAREF proscrit l'utilisation des matériaux suivants :

- matériel contenant des raccordements en laiton ;
- matériel plastique pigmenté (plastique coloré, bouteille intégratrice colorée) ;
- matériel plastique type polyvinylchloré non alimentaire (PVC).

Ces matériaux sont reconnus comme pouvant relarguer des métaux (zinc, cadmium etc.) et des composés organiques. Si l'utilisation de matériaux différents n'est pas possible, alors avant toute campagne d'échantillonnage, le préleveur doit prouver l'absence de relargage en réalisant un blanc de matériel d'échantillonnage (cf § [9 Contrôle qualité](#)).

Les matériaux pour le système d'échantillonnage (seau, canne d'échantillonnage, ...) et la constitution de l'échantillon moyen sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Système d'échantillonnage et intermédiaires en fonction des paramètres recherchés

	Système d'échantillonnage (seau, canne)	Matériel en contact dans l'eau lors de la constitution de l'échantillon moyen (par exemple : pale d'agitation, container)
Recherche des micropolluants organiques	Inox ou plastique de qualité alimentaire	Verre ou Inox
Recherche des métaux	Matériaux plastiques (PE, PP)	Matériaux plastiques (PE, PP)
Recherche des micropolluants organiques et des métaux	Inox ou plastique de qualité alimentaire	Inox

Légende :

PP : Polypropylène, PE : Polyéthylène.

D'autres matériaux pourront être choisis sous réserve d'avoir démontré leur adéquation.

Le choix du flaconnage est de la responsabilité du laboratoire en charge des analyses. Les recommandations en termes de flaconnage sont définies dans le guide « AQUAREF - Opérations d'analyse physico-chimique des eaux et des sédiments en milieu continental dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques » [7].

4.3.2 Conditionnement du matériel d'échantillonnage

Avant chaque tournée, le matériel d'échantillonnage doit être préparé et conditionné selon un protocole de nettoyage défini. Le nettoyage concerne tous les outils descendus dans le cours d'eau et tous les éléments ayant pu être en contact avec l'eau prélevée : les outils d'échantillonnage (y compris flacons intermédiaires, corde, tuyau) et les sondes destinées aux mesures des paramètres physico-chimiques *in situ*. À titre d'exemple, le protocole appliqué dans le cadre des opérations d'échantillonnage des eaux de rejets peut être utilisé pour les outils d'échantillonnage [12] (la compatibilité de ce protocole avec chaque matériel doit être vérifiée).

L'utilisation de matériels neufs n'est pas une garantie d'absence de contamination en conséquence AQUAREF recommande que tout nouveau matériel soit nettoyé avant la première utilisation selon le protocole défini ci-dessus.

Pendant la tournée, afin d'éviter la contamination d'un échantillon par les éventuels polluants d'un échantillonnage antérieur (contamination croisée), le matériel d'échantillonnage (tuyau, seau...) et les intermédiaires (container, pale d'agitation...) doivent être rincés (3 rinçages *a minima* avec l'eau du site) entre chaque mesure ou échantillonnage de stations de mesure différentes.

Dans le cas des petits cours d'eau, un échantillonnage directement dans le cours d'eau à l'aide du flacon fourni par le laboratoire des analyses sera privilégié.

5 Mesure des paramètres physico-chimiques et hydrologiques de terrain

5.1 Paramètres physico-chimiques à mesurer

Les paramètres physico-chimiques présentés dans le Tableau 2 doivent être systématiquement mesurés sur site lors de chaque échantillonnage. La mesure doit être réalisée au même endroit et au même moment que l'opération d'échantillonnage. Elle doit être réalisée **prioritairement *in situ***, c'est-à-dire directement au sein de la masse d'eau. À défaut, la mesure des paramètres sera effectuée extemporanément dans un contenant d'un volume de plusieurs litres d'échantillon (c'est-à-dire par exemple dans un seau d'eau échantillonnée sur site). Le protocole retenu doit permettre d'éviter toute modification de la physico-chimie de l'eau prélevée. Cet échantillon est dédié à la mesure des paramètres physico-chimiques.

Tableau 2 : Paramètres à mesurer sur site

Paramètre	Code Sandre Paramètre	Unité	Code Sandre Unité
Température de l'eau	1301	°C	27
Concentration en O ₂ dissous	1311	Mg(O ₂)/L	175
Taux saturation en O ₂ dissous	1312	%	243
Conductivité à 25°C	1303	µS/cm	147
pH	1302	Unité pH	264
Mesure de débit*	1420	m ³ /s	117
Côte à l'échelle**	1429	mètres	111
Turbidité	1295	NFU	232

*Le cas échéant, une mesure de débit peut être déterminée.

**La lecture de la côte à l'échelle doit être enregistrée si l'échelle est présente sur la station. Dans la plupart des cas, elle se trouve au droit du point d'échantillonnage. Il arrive cependant qu'elle en soit distante de plusieurs dizaines de mètres.

Cas de la turbidité : L'arrêté surveillance du 7 août 2015 mentionne une mesure de la turbidité au laboratoire. S'agissant d'un paramètre non conservatif, AQUAREF recommande de réaliser la mesure sur site.

Le contexte dans lequel la mesure des paramètres physico-chimiques a été réalisée (« *in situ* » ou « sur site ») doit être consigné dans la fiche terrain.

Après stabilisation de la valeur, les résultats des paramètres physico-chimiques doivent être consignés sur la fiche terrain.

Les précautions à prendre pour réaliser les mesures des paramètres physico-chimiques *in situ* sont regroupées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Précautions à prendre lors des mesures des paramètres physico-chimiques *in situ* dans le cours d'eau

Paramètres	Recommandations
Oxygène dissous Saturation en oxygène	En cours de journée, il est possible d'enregistrer des valeurs passant de 1 mg/L à plus de 20 mg/L (par exemple eutrophisation du milieu). Sachant que, dans des conditions normales de température et de pression (20°C, 760 mm de Hg), la concentration moyenne en oxygène dans l'eau est de 8,8 mg/L, cette concentration augmente avec la pression, et diminue avec la température. L'opérateur s'interrogera sur des concentrations inférieures à 6 mg/L et supérieures à 10 mg/L ou sur des saturations en oxygène en dehors des bornes 60% - 120%. Une sonde de rechange permettra de confirmer ou d'infirmer le résultat.
Conductivité	La conductivité traduit la minéralisation de l'eau. Selon la nature du sol, les valeurs rencontrées varient de 50 µS/cm à 50 000 µS/cm. Sans influence maritime, l'opérateur s'interrogera sur des valeurs supérieures à 1000 µS/cm (sauf si l'historique confirme des apports en sels ou rejets concentrés). Une sonde de rechange permettra de confirmer ou d'infirmer ce résultat.
Température de l'eau	Utilisation d'un thermomètre raccordé aux étalons nationaux (mesure permettant d'interpréter certains paramètres <i>in situ</i>).
pH	Privilégier l'utilisation de solutions étalons commerciales à usage unique conditionnées dans des blisters pour pouvoir vérifier/étalonner les sondes sur le terrain. Les solutions étalon (raccordées) devront encadrer le pH de l'échantillon. Au-delà des valeurs de pH comprises entre 5,5 et 9,0 (qui peuvent cependant être plausibles), il sera nécessaire de s'interroger sur les conditions qui pourraient engendrer de telles valeurs. Une sonde de rechange pourra confirmer ou infirmer ce résultat.
Turbidité	Plages allant de 0,05 à 400 NTU ou NFU sont citées dans la NF EN 7027-1. L'utilisation d'étalons scellés ou d'étalons secondaires est recommandée sur le terrain. Il est important de bien rincer la cuve, d'essuyer la paroi externe de la cuve et d'être vigilant à la formation de buée sur les parois de la cuve (sinon surestimation possible des résultats).
Côte à l'échelle	L'opérateur sera tenu d'en faire la lecture et d'en noter le résultat sur la fiche terrain. Si l'échelle est peu lisible (recouvrement par végétation ou autre), l'opérateur doit la dégager pour effectuer la lecture. Tout problème de lecture (salissures, échelle hors d'eau, ...) doit être signalé dans la fiche terrain. La localisation de cette mesure doit être notée, si ses coordonnées sont différentes des coordonnées de la station.

5.2 Appareillage

L'opérateur doit disposer de procédures de vérification et d'étalonnage pour l'ensemble des appareillages de terrain. Ces procédures doivent être accessibles aux opérateurs sur le terrain.

Les instruments pour les mesures des paramètres physico-chimiques sur site ou *in situ* doivent être raccordés à des étalons nationaux :

- température de l'eau : le raccordement aux étalons nationaux doit être assuré par la détention d'un thermomètre ou sonde étalonnée par un organisme accrédité « COFRAC étalonnage », et l'existence d'une procédure de raccordement des instruments de mesure de la température à cet étalon ;
- pH et conductivité (NF EN ISO 10523 [8] et NF EN 27888 [9]) : le raccordement doit être assuré par l'existence d'une procédure d'étalonnage des instruments de mesure à des solutions étalon de pH et de conductivité raccordées ;
- oxygène dissous (NF EN 25814 [10] et NF ISO 17289 [10]) : l'appareil de mesure de l'oxygène dissous doit faire l'objet de vérification de sa capacité à « descendre à zéro » et de sa capacité à mesurer 100% de taux de saturation.
- turbidité (NF EN ISO 7027-1 [11]) : le raccordement à des étalons secondaires est recommandé. Des étalons de référence en suspensions disponibles dans le commerce sont recommandés pour éviter la toxicité et la cancérogénicité du sulfate d'hydrazine. Pour les étalons utilisés sur le terrain utiliser préférentiellement des étalons scellés)

AQUAREF recommande de vérifier les instruments de mesure (pH, conductivité, oxygène, turbidité) en début de journée d'échantillonnage (uniquement 100% pour l'oxygène). Une vérification en fin de journée est également recommandée. Elle peut être réalisée le lendemain en cas de poursuite de la tournée. Les instruments devront être ré-étalonnés en cas de non-respect des critères définis par l'organisme d'échantillonnage pour la vérification. L'ensemble de ces contrôles doit être enregistré. Ces vérifications permettront de maîtriser une dérive éventuelle des appareils au cours du temps.

L'opérateur d'échantillonnage doit prévoir des sondes de rechange en nombre suffisant en cas d'incident de fonctionnement ou de casse. Elles doivent être conditionnées et étalonnées avant utilisation.

Les résultats de ces opérations (contrôle métrologique des appareils de terrain, gestion des solutions d'étalonnage) doivent être enregistrés.

6 Opérations d'échantillonnage d'eau

Les opérateurs doivent être équipés d'équipement de protection individuelle (EPI) comme notamment de gants « nitrile » non poudrés à usage unique. Les risques de contamination des échantillons par l'opérateur et de l'opérateur par le milieu seront également ainsi réduits.

Avant toute opération d'échantillonnage, il est recommandé de s'assurer qu'il y ait bien un écoulement normal au niveau de la station (§ 4.1).

6.1 Priorités de protocole d'échantillonnage

L'opérateur doit privilégier l'échantillonnage direct dans la veine principale d'écoulement du cours d'eau. Ce protocole peut être réalisé de plusieurs façons : à pied, à l'aide d'une canne d'échantillonnage accueillant directement les flacons du laboratoire ou à l'aide d'une embarcation.

En cas d'impossibilité de réaliser un échantillonnage direct, l'échantillonnage indirect dans la veine principale d'écoulement du cours d'eau sera réalisé. Il sera mis en œuvre prioritairement d'un pont, à l'aide d'un intermédiaire de grand volume et en dernier recours de la berge, à l'aide d'une canne d'échantillonnage équipé d'un flacon collecteur.

Le Tableau 4 présente les avantages et les risques liés au protocole d'échantillonnage direct et indirect.

Tableau 4 : Avantages et inconvénients associés au protocole d'échantillonnage direct et indirect

Échantillonnage ponctuel	Avantages	Inconvénients
Direct	Aucun matériel Méthode simple et rapide à mettre en œuvre	Risque faible de contamination de l'échantillon
Indirect A réaliser uniquement en cas d'impossibilité de réaliser un échantillonnage direct	Elimination des risques liés aux interventions dans le flux de la masse d'eau	Risque de contamination de l'échantillon du fait de l'utilisation d'un intermédiaire Risque de contamination des intermédiaires durant le stockage Méthode plus longue à mettre en œuvre

6.2 Échantillonnage direct

L'échantillonnage direct peut être réalisé de diverses façons.

Il est important de limiter au maximum le barbotage au moment du remplissage des flacons (par exemple en utilisant des flacons à large ouverture). Pour les flacons contenant un stabilisant, réaliser l'échantillonnage en utilisant comme intermédiaire un autre flacon de même nature et transvaser l'eau échantillonnée dans les flacons contenant le stabilisant, en minimisant le barbotage.

6.2.1 A pied dans la veine principale d'écoulement du cours d'eau

L'échantillonnage doit être réalisé dans la veine principale d'écoulement, de préférence loin des berges et des obstacles présents dans le lit, **en se positionnant dans la veine principale du cours d'eau, face au courant** (contre-courant).

Dans ce cas, l'échantillonnage est réalisé directement dans le cours d'eau à l'aide des flacons fournis par le laboratoire d'analyses (sauf si ceux-ci contiennent des agents de conservation). C'est-à-dire qu'aucun matériel intermédiaire (seau par exemple) n'est utilisé.

L'opérateur doit éviter de perturber la zone d'échantillonnage (remise en suspension de sédiments). Il doit pénétrer dans le cours d'eau en aval de la zone à échantillonner. De même, durant l'étape de rinçage des flacons fournis par le laboratoire d'analyses, il doit rejeter les eaux de rinçage loin de la zone d'échantillonnage (c'est-à-dire en aval de la zone d'échantillonnage).

L'opérateur doit dans tous les cas éviter d'échantillonner les eaux de surface et de remettre en suspension les dépôts du fond. Il faut donc échantillonner à 30 cm sous la surface ou à mi-hauteur de la colonne d'eau. Pour cela, incliner le flacon goulot vers le bas jusqu'à environ 30 cm sous la surface puis le tourner lentement de sorte qu'il soit parallèle au lit du cours d'eau, col du flacon face à l'opérateur, afin de permettre à l'air de s'échapper (en évitant le dégazage) et au flacon de se remplir.

Le flacon doit être fermé directement sous l'eau afin de garantir un remplissage à ras bord.

6.2.2 A l'aide d'une canne d'échantillonnage équipée du flacon destiné à l'analyse

L'opérateur situé au niveau de la berge ou à pied dans l'eau adapte la longueur de sa canne d'échantillonnage afin que le flacon destiné à l'analyse atteigne la veine principale du cours d'eau.

Lors de l'opération d'échantillonnage l'opérateur doit incliner le flacon à 45° dans la veine principale du cours d'eau face au courant (contre-courant). Le col du flacon doit être orienté vers le sens d'écoulement du cours d'eau.

6.2.3 A l'aide d'une embarcation

L'opérateur doit s'assurer de stocker le matériel d'échantillonnage et les flacons loin de toutes sources potentielles de contamination (exemple : bidon de carburant, moteur). Il doit également définir la répartition des tâches avec son binôme (limitation des contaminations) ceci afin d'optimiser l'espace de travail disponible sur l'embarcation.

Lors de l'échantillonnage dans la veine principale, l'embarcation doit être placée face au courant et si possible le moteur arrêté. Les flacons ne contenant pas de stabilisant doivent être immergés goulot vers le bas, puis tournés très lentement jusqu'à être parallèles au lit du cours d'eau afin de permettre à l'air de s'échapper (en évitant le dégazage) et aux flacons de se remplir. Les flacons sont fermés directement sous l'eau afin de garantir un remplissage à ras bord.

Dans le cas où la surface libre du cours d'eau n'est pas directement accessible à l'opérateur, il peut utiliser une canne d'échantillonnage (§6.3.2). Dans ce cas, le flacon doit être rapidement sorti de l'eau pour éviter de prendre la pellicule de surface.

L'échantillonnage doit être effectué sous le vent, à l'avant ou sur les côtés de l'embarcation (c'est-à-dire en amont de la position de l'embarcation) de façon à ne pas contaminer les échantillons par l'échappement du moteur (hydrocarbures).

Pour la représentativité de l'échantillon, l'opérateur doit prendre en compte la dérive éventuelle de l'embarcation.

6.3 Échantillonnage indirect

L'échantillonnage indirect peut être réalisé de diverses façons.

6.3.1 A partir d'un pont

L'opérateur doit sécuriser la zone d'échantillonnage en mettant en place des panneaux de signalisation de part et d'autre du pont et doit porter des vêtements « haute visibilité ».

Selon, la configuration du pont et les éventuels obstacles présents (présence de tuyaux de canalisations, écoulement des eaux de pluie, ...), l'échantillonnage pourra être réalisé soit en amont ou en aval de celui-ci. Les avantages et les inconvénients d'un échantillonnage en amont ou en aval d'un pont sont précisés dans le *Tableau 5*.

L'échantillonnage doit être réalisé **dans la veine principale du cours d'eau** hors des zones de turbulences créées par les piliers du pont.

En cas de trafic routier intense sur le pont, les échantillons doivent être protégés des retombées atmosphériques en mettant par exemple un couvercle sur le matériel d'échantillonnage pendant l'étape d'échantillonnage.

Tableau 5 : Avantages et inconvénients des prélèvements en amont ou aval d'un pont (source FD T 90-523-1) [2]

Échantillonnage d'un pont	A l'Aval du pont	A l'Amont du pont
Sécurité du prélèvement	Difficulté à voir les corps flottants pour les éviter. Jeter un coup d'œil à l'amont avant de prélever	Observation facile des corps flottants qui vont passer sous le pont pour les éviter
Visibilité du matériel	Bien visible car le matériel est entraîné vers l'aval par le courant	Moins visible car le matériel est entraîné sous le pont par le courant
Homogénéité de la masse d'eau	Médiocre si présence de piles du pont dans le cours d'eau car turbulences de celles-ci peuvent fausser les mesures <i>in situ</i>	Bonne car écoulement laminaire. Recommandé pour les mesures <i>in situ</i> .
Chutes dans l'eau de particules liées aux vibrations du pont	Risque possible	Risque moindre
Chutes dans l'eau de particules liées au frottement de la chaîne sur le parapet	Le matériel est entraîné vers l'aval donc peu de risques	La chaîne appuie au maximum sur le parapet donc possible

Plusieurs matériels sont adaptés à l'échantillonnage à partir d'un pont : les bouteilles à clapets, le seau, le porte-bouteille lesté et les pompes.

Lors de l'étape de rinçage des matériels d'échantillonnage et des flacons, l'opérateur doit veiller à ce que les eaux de rinçage ne viennent pas contaminer la zone d'échantillonnage :

- les eaux de rinçage doivent être rejetées en aval du pont, si le prélèvement est réalisé en amont du pont ;
- les eaux de rinçage doivent être rejetées en aval du pont et hors de la zone à échantillonner, si le prélèvement est réalisé en aval du pont.

Le matériel d'échantillonnage (seau, corde, bouteille à clapet, tuyau de pompe, etc) doit être protégé de toutes sources de contamination (par exemple : ne pas poser à même le sol la corde, ne pas utiliser le matériel d'échantillonnage comme moyen pour transporter les divers équipements).

A l'aide d'un porte-bouteille lesté équipé du flacon fourni par le laboratoire en charge des analyses, le risque de contamination est, comme pour l'échantillonnage à pied, quasi nul par rapport à l'utilisation d'intermédiaires (seau, pompe).

6.3.2 De la berge

En dernier recours, réaliser l'échantillonnage de la berge **uniquement** avec une canne d'échantillonnage. AQUAREF proscrit l'utilisation d'un seau à partir de la berge.

En fonction du tracé du cours d'eau, l'opérateur doit éviter les zones d'atterrissement en berges convexes en favorisant les zones de concavité en écoulement rapide.

L'opérateur situé au niveau de la berge doit adapter la longueur de sa canne d'échantillonnage afin que le flacon de la canne (autre que celui destiné à l'analyse) atteigne la veine principale du cours d'eau. L'opérateur doit positionner le flacon incliné à 45° dans la veine principale du cours d'eau, face au courant (contre-courant). L'ouverture du flacon doit être orientée dans le sens d'écoulement du cours d'eau.

Durant l'étape de rinçage de la canne d'échantillonnage (à réaliser 3 fois), afin d'éviter de contaminer la zone d'échantillonnage, les eaux de rinçage doivent être rejetées en aval de la zone à échantillonner. Ensuite, les flacons et les bouchons destinés à l'analyse seront rincés également 3 fois

(sauf consignes différentes fournies par le laboratoire) à l'aide de la canne d'échantillonnage. Les eaux de rinçage des flacons doivent être rejetées sur la berge, loin de la zone à échantillonner.

6.4 Échantillonnage composite

Sur certains cours d'eau, comme notamment les très grands cours d'eau, la qualité de l'eau n'est pas obligatoirement homogène sur l'ensemble du profil transversal. Il faut constituer un échantillon composite, en mélangeant les échantillons issus des écoulements principaux. La proportion de chaque échantillon est appréciée au cas par cas en fonction du débit de chacune des veines identifiées.

L'opérateur doit réaliser la caractérisation de la station de mesure (limpidité, odeur, couleur, présence d'irisation, présence de mousses de détergents, présence de produits ligneux ou herbacés, présence de boues organiques, etc.) et effectuer les mesures des paramètres physico-chimiques au mieux sur chaque échantillon individuel ou à défaut sur l'échantillon composite. L'eau échantillonnée pour les mesures physico-chimiques ne doit en aucun cas être utilisée pour le remplissage des flacons destinés au laboratoire.

L'homogénéisation des volumes s'effectue dans un container en matériau inerte pendant plusieurs minutes. Le container doit être équipé d'un robinet afin de faciliter la distribution. La distribution de l'échantillon dans les différents flacons destinés à l'analyse est faite, sous agitation manuelle ou contrôlée, en réalisant un remplissage fractionné des flacons.

Dans ce cas bien précis, l'ensemble des matériels entrant en contact avec l'eau échantillonnée doit être rincé 3 fois avec l'eau à échantillonner avant de réaliser l'échantillonnage.

La mention « échantillonnage composite » doit être alors indiquée sur la fiche de terrain ainsi que les modalités retenues pour les mesures des paramètres physico-chimiques.

6.5 Cas de l'échantillonnage avec entrée d'eau marine

Certaines stations peuvent être influencées par les marées. Selon la saison, les coefficients de la marée et la plage de travail journalière des équipes sont différentes, ce qui conduit les préleveurs à réaliser les opérations d'échantillonnage sur une plage horaire différente d'un mois à l'autre, après le début de la marée.

La conductivité est un paramètre pertinent qui permet rapidement de se rendre compte si l'opération d'échantillonnage est réalisée au bon moment (conductivité des cours d'eau plus élevée en présence d'eau de mer).

L'échantillonnage doit être réalisé à marée basse. Le critère pour réaliser l'opération d'échantillonnage est la conductivité ; la valeur de celle-ci doit être voisine des valeurs de conductivité du cours d'eau en condition habituelle (généralement inférieure à 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

L'opérateur devra avoir connaissance des données historiques de la conductivité de la station concernée ou d'une station située en amont sur la même masse d'eau. Il réalisera l'opération d'échantillonnage lorsque les valeurs de conductivité seront celles du cours d'eau en condition habituelle.

L'opérateur peut revoir l'organisation de la tournée pour s'adapter aux horaires des marées.

7 Conditionnement des échantillons d'eau

Le conditionnement des échantillons doit être réalisé loin de toute source de contamination (gaz échappement de voiture, cigarette, réseau routier, échappement d'un groupe électrogène, ou autre

source de contamination potentielle...). AQUAREF recommande le port de gants « nitriles » propres, à usage unique non poudrés, pour les opérations de constitution des échantillons. Le port des gants permet de limiter les risques de contamination par l'opérateur notamment dans le cas de 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, gel douche,...). Des risques de contamination via l'opérateur sont également possibles par d'autres voies comme le café ou le tabac (ex : caféine, nicotine, HAP....).

Le remplissage des flacons, fournis par le laboratoire d'analyses et clairement identifiés, se fera en priorité sans matériel intermédiaire (échantillonnage direct). Dans le cas de l'utilisation d'un intermédiaire (échantillonnage indirect), il est donc nécessaire que celui-ci soit muni d'un bec verseur ou d'un robinet. Afin d'éviter tout phénomène de décantation (en cas de présence importante de matières en suspension), le conditionnement de l'échantillon sera fait, sous agitation manuelle ou contrôlée, en réalisant un remplissage fractionné des flacons.

Les flacons doivent être remplis à ras bord (sauf consignes différentes du laboratoire) et avec précaution en évitant le barbotage.

Pour l'échantillonnage direct, l'utilisation de flacons à large ouverture est un moyen de réduire cette ré-oxygénation.

Pour l'échantillonnage indirect, AQUAREF recommande de remplir le flacon en faisant couler l'eau échantillonnée le long de la paroi interne du flacon afin de limiter la ré-oxygénation de l'échantillon.

Cas de la chlorophylle a [16] :

- Filtration de préférence sur site : en cas de filtration sur site, conservation du filtre à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$ et à l'obscurité jusqu'au laboratoire. AQUAREF recommande de ne pas toucher les filtres avec les mains nues mais d'utiliser une pince à épiler. L'acidité des mains risque de détériorer le filtre. L'utilisation systématique de gants nitriles à usage unique non poudrés est recommandée de l'installation du filtre sur le support de filtration jusqu'à sa mise en flacon pour expédition au laboratoire. Une connaissance réelle du volume filtré est indispensable pour calculer la concentration en chlorophylle a. La filtration d'un litre d'eau est estimée à environ 10 min lorsque l'eau n'est pas trop turbide. Pour des eaux turbides, le délai de filtration augmente et les préleveurs utilisent un nombre plus important de filtres (qui peut aller jusqu'à 3 en général)

AQUAREF recommande que le préleveur dispose de la part du laboratoire d'un protocole détaillé précisant notamment le maniement du filtre, le volume à filtrer, la précision de la mesure du volume et le matériel à utiliser (système de filtration, pompe à main, éprouvette...)

Extraction dans les 12h après la filtration ou au plus tard le lendemain de l'échantillonnage au laboratoire ou mise en congélation du filtre sec à une température de -20°C pendant une durée maximale d'un mois.

Note : si la filtration est faite sur site, le filtre sec peut également être envoyé congelé (à -20°C) et à l'obscurité au laboratoire sous réserve de maîtrise de cette pratique.

- Si filtration au laboratoire, l'échantillon est transporté à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$ et à l'obscurité. La filtration doit s'effectuer dans les 12h suivant l'échantillonnage. L'extraction est réalisée dans les 12h après la filtration ou bien le filtre sec est conservé à une température d'environ -20°C pendant une durée maximale d'un mois.

Le personnel doit pour cela être formé à la pratique de filtration sur site.

Cas des métaux :

En cas de demande d'une surveillance des métaux dissous, la filtration à 0,45 µm est obligatoire avant l'analyse de ces paramètres. Elle doit être réalisée de préférence sur site. Le personnel doit pour cela être formé à cette pratique afin d'éviter les risques de contamination de l'échantillon. Si la filtration n'a pas pu avoir lieu sur le site, elle doit être réalisée au laboratoire le plus rapidement possible et au plus tard le lendemain de l'échantillonnage. Dans ce dernier cas, le flacon doit être rempli à ras bord dès l'échantillonnage et jusqu'à la filtration sans ajout de conservateur.

Dans tous les cas, l'opération de filtration et de conditionnement doit être maîtrisée et ne pas apporter de contamination. Des contrôles qualité (blanc de filtration) sont demandés afin de montrer l'absence de contamination liée à cette étape (cf § 9 Contrôle qualité). La fréquence précise doit être définie par l'organisme d'échantillonnage.

Une vidéo préparée par AQUAREF présente un protocole de réalisation d'une opération de filtration sur site [15]. Les opérations de filtration doivent impérativement inclure un rinçage de la seringue, du filtre et du flacon avec de l'eau filtrée. Ce dernier point ne peut être appliqué que dans le cas de flacons non préconditionnés. Il est rappelé qu'AQUAREF ne recommande pas la pratique de préconditionnement des flacons à l'acide pour les métaux dissous.

Si la filtration est réalisée sur le site, le filtrat obtenu peut être stabilisé sur le terrain avec un acide de qualité compatible avec les limites de quantification analytiques visées. Cette pratique d'acidification sur le terrain permet d'éviter les précipitations. Elle n'est pas imposée pour le moment.

Cas des composés volatils :

Des précautions particulières sont à mettre en œuvre afin d'éviter la perte par dégazage. L'homogénéisation du volume prélevé est à proscrire. Il convient de remplir lentement le flacon en évitant toute perturbation. Dans tous les cas, respecter les consignes fournies par le laboratoire d'analyse.

Cas des phtalates, bisphénol A :

Les phtalates, bisphénol A sont des composés particulièrement difficiles à analyser en raison des multiples sources de contamination liées à l'utilisation des matériaux en plastique de façon générale. L'opérateur doit limiter au maximum tout contact de l'échantillon avec des matériaux ou matériel pouvant contaminer l'échantillon.

Il est recommandé de terminer par l'échantillonnage des phtalates et du bisphénol A afin de maximiser le volume d'eau ayant été en contact avec le matériel d'échantillonnage.

Une discussion spécifique entre l'organisme d'échantillonnage et le laboratoire en charge des analyses est demandée dès que cette famille de paramètres doit être échantillonnée.

8 Conservation et transport de l'échantillon

Les responsabilités concernant la conservation et le transport des échantillons entre la station de mesure et le laboratoire en charge des analyses doivent être clairement établies avant le début de la campagne. Dans tous les cas, une concertation étroite entre les différents intervenants doit être menée.

Les consignes liées au flaconnage (nature, volume, remplissage, maniement), à l'étiquetage, au conditionnement (réactifs, consignes particulières de rinçage des flacons notamment...), aux conditions de transport **sont de la responsabilité du laboratoire en charge des analyses et doivent être fournies aux opérateurs avant le début de la campagne d'échantillonnage.**

Le laboratoire est notamment responsable des consignes de rinçage (arguments techniques à fournir si le rinçage ne devait pas être réalisé 3 fois) et de conditionnement des échantillons. En absence de consigne du laboratoire, il est demandé aux opérateurs d'échantillonnage de rincer 3 fois les flacons (+ bouchons) avec l'eau du lieu d'échantillonnage et de remplir à ras-bord les flacons destinés à l'analyse. Ce rinçage doit être effectué en veillant à ce que la totalité de la surface interne du flacon soit rincée.

Dès conditionnement et pendant toute la durée de l'acheminement jusqu'au laboratoire d'analyses, les échantillons doivent être placés à l'obscurité, dans une enceinte isotherme propre, et équipée d'un système permettant de caler les flacons afin d'éviter qu'ils ne se cassent.

L'enceinte doit être réfrigérée à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$ préalablement à l'introduction des échantillons et être équipée du matériel nécessaire pour maintenir la température de l'enceinte frigorifique à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$. La température interne de l'enceinte doit être contrôlée et enregistrée à chaque reconditionnement de l'enceinte. Plusieurs moyens peuvent être mis en œuvre : pastilles, thermomètre flacon, enregistreur [13]. Le laboratoire en charge de l'analyse doit mettre à disposition la méthodologie retenue pour satisfaire cette exigence. La température de l'enceinte doit également être contrôlée et enregistrée à l'arrivée au laboratoire.

AQUAREF recommande que le client soit informé immédiatement dès lors que la température de consigne est dépassée. L'organisme en charge de la chaîne du froid doit mettre en place des actions correctives pour éviter ces dépassements par exemple :

- remplacement des enceintes de réfrigération par des enceintes plus performantes si nécessaire conforme à la NF S 99 700 [5],
- remplacement par des blocs eutectiques plus performants,
- optimisation du nombre de blocs eutectiques par rapport au nombre d'échantillons

La prise en charge des échantillons par le laboratoire d'analyses, incluant les étapes analytiques critiques destinées à éviter l'évolution de l'échantillon pour le paramètre considéré (filtration et/ou stabilisation et/ou extraction) doit intervenir au plus tard le lendemain de l'opération d'échantillonnage. Une tolérance d'un jour supplémentaire peut toutefois être acceptée dans des circonstances exceptionnelles si l'analyse de paramètres particulièrement sensibles n'est pas demandée [7]. Cette exigence impliquant fortement à la fois les opérateurs de terrain et le laboratoire, une concertation forte entre les deux parties doit être mise en place afin de respecter ce délai.

Pour les DROM, des recommandations particulières concernant le transport et l'acheminement des échantillons sont présentées dans le document référencé « AQUAREF – Opérations d'échantillonnage d'eau pour la surveillance des milieux aquatiques – Module spécifique DROM – Recommandations techniques » [14].

9 Contrôle qualité

Les opérations d'échantillonnage et les mesures des paramètres physico-chimiques *in situ* ou sur site associées sont sujettes à des sources d'erreurs potentielles. Pour certaines de ces sources d'erreurs, il existe des contrôles qualité adaptés dont la mise en place permet d'assurer que ces sources d'erreurs sont maîtrisées.

Les contrôles qualité de type « blancs » ont pour objectif d'identifier les sources de contamination pouvant intervenir pendant la succession des étapes d'échantillonnage.

Les analytes d'intérêt suivants peuvent faire partie des analytes à tester prioritairement à travers la réalisation de blancs en raison des risques importants de contamination et des faibles niveaux de concentration souvent recherchés :

- métaux (avec parmi les plus sensibles : Cu, Zn, Al) ;
- COV ;
- phtalates ;
- alkylphénols et bisphénol A ;
- HAP (pour des concentrations très faibles) ;
- Parabènes ;
- Caféine.

Ces contrôles qualité n'ont pas vocation à être mis en place de façon systématique. Ils doivent être utilisés de façon ciblée, en fonction à la fois des objectifs des programmes de mesure considérés et des propriétés des analytes d'intérêt recherchés ou des difficultés particulières liées à leur échantillonnage (risques de contamination, de dégradation de l'analyte, de perte par volatilisation, ...).

Compte tenu de ces risques de contamination, AQUAREF recommande la mise en place de contrôles qualité de type « blanc ». Il est proposé que les contrôles qualité soient définis par l'organisme en charge de l'échantillonnage (type de contrôles, fréquence, paramètres). Ils seront par la suite planifiés lors de l'élaboration conjointe du plan d'échantillonnage entre l'opérateur d'échantillonnage et le client. AQUAREF propose de consacrer 1% du budget à ces contrôles qualité. La traçabilité des contrôles qualité doit être assurée.

L'opérateur d'échantillonnage s'appuiera sur le guide FD T 90-524 qui décrit une méthodologie pour chaque type de blancs **[3], [15]**.

Parmi les blancs envisageables, AQUAREF recommande de mettre en œuvre principalement des blancs de matériel d'échantillonnage et des blancs de système de filtration.

10 Expression des résultats et métadonnées

L'ensemble des opérations de terrain doit être consigné sur la fiche terrain échantillonnage cours d'eau. D'autres informations demandées dans le cadre de ce document doivent être intégrées à la fiche terrain (limpidité, odeur, couleur, présence d'irisation, présence de mousses de détergents, présence de produits ligneux ou herbacés, présence de boues organiques etc.).

Les éléments suivants doivent au minimum être rapportés sur la fiche terrain :

- nom et code national identifiant de la station ;
- coordonnées géographiques ;
- code de l'échantillonnage (si disponible) ;
- nom de l'opérateur ;
- échantillonnage sous accréditation (oui, non) ;
- paramètres physico-chimiques sous accréditation (oui, non), sous agrément (oui, non) ;
- date et heure de l'échantillonnage ;
- support ;
- matériel d'échantillonnage ;
- protocole d'échantillonnage (direct, indirect) ;
- paramètres environnementaux (conditions météorologiques, état des berges, etc) ;
- résultats des mesures de paramètres physico-chimiques (exemple pour l'eau : pH, conductivité, O₂ dissous, limnimétrie et température) et protocole utilisé (*in situ*, sur site) ;
- filtration sur site (date et heure) le cas échéant ;
- réalisation contrôles qualité (oui/non) et type de contrôle le cas échéant ;
- toute observation et commentaire utile pour interpréter les futurs résultats d'analyse (source de contamination observée lors de l'échantillonnage, les raisons de changement de lieu, ou de non réalisation).

Afin de garantir la pérennité du lieu d'échantillonnage et d'assurer la représentativité des résultats, l'opérateur peut également réaliser des photos du point d'échantillonnage dans son environnement ainsi que du lieu exact d'échantillonnage d'eau.

Les fiches de terrain relatives aux opérations d'échantillonnage doivent être déposées dans chaque enceinte réfrigérée sous pochette plastique étanche afin d'éviter la détérioration de celles-ci par l'humidité, ou saisies sous forme électronique et transférées le soir même au laboratoire en charge des analyses.

11 Références

Les documents ci-dessous sont à prendre en considération.

Référence	Libellé	Accessible sous
[1]	NF EN ISO 5667-3 « Qualité de l'eau – Échantillonnage – Partie 3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau »	AFNOR
[2]	FD T 90-523-1 « Qualité de l'Eau – Guide de prélèvement pour le suivi de qualité des eaux dans l'environnement – Partie 1 : Prélèvement d'eau superficielle »	AFNOR
[3]	FD T 90-524 « Contrôle Qualité – Contrôle qualité pour l'échantillonnage et la conservation des eaux »	AFNOR
[4]	Fiche terrain échantillonnage d'eau dans un cours d'eau	http://www.aquaref.fr
[5]	NF S 99-700 « Emballages isothermes et emballages réfrigérants pour produit de santé – Méthode de qualification des performances techniques »	AFNOR
[6]	Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses – Essai national sur site du 26 juin 2007 : DRC-07-86076-16167B (Lepot B, Strub MP, Blanquet JP, Chatellier N)	http://www.aquaref.fr
[7]	AQUAREF – Opérations d'analyse physico-chimique des eaux et des sédiments en milieu continental dans le cadre des programmes de surveillance DCE – Recommandations techniques – Edition 2016	http://www.aquaref.fr
[8]	NF EN ISO 10523 : Qualité de l'eau – Détermination du pH	AFNOR
[9]	NF EN 27888 : Qualité de l'eau - Détermination de la conductivité électrique	AFNOR
[10]	NF EN 25814 : Qualité de l'eau - Dosage de l'oxygène dissous - Méthode électrochimique à la sonde Norme NF ISO 17289 : Qualité de l'eau - Dosage de l'oxygène dissous - Méthode optique à la sonde	AFNOR
[11]	NF EN ISO 7027-1 : Qualité de l'eau - Détermination de la turbidité - Partie 1 : méthodes quantitatives	AFNOR
[12]	Guide Technique : Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants émergents et prioritaires en assainissement collectif et industriel - 2011	http://www.aquaref.fr

Référence	Libellé	Accessible sous
[13]	État des lieux sur les outils existants pour contrôler la température des échantillons depuis le prélèvement jusqu'à la réception au laboratoire (B. Lepot, C. Ferret)	http://www.aquaref.fr
[14]	AQUAREF - Opérations d'échantillonnage d'eau pour la surveillance des milieux aquatiques - Module spécifique DROM - Recommandations techniques – Edition 2017	http://www.aquaref.fr
[15]	Pratiques de filtration sur site des échantillons pour analyse des éléments traces métalliques (Vidéo)	http://www.aquaref.fr
[16]	NF T 90-117 - Qualité de l'eau - Dosage de la chlorophylle a et d'un indice phéopigments - Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire	AFNOR

12 Liste des annexes

ANNEXE	Libellé
1	Fiche terrain échantillonnage d'eau dans un cours d'eau – Version 2017



FICHE TERRAIN ECHANTILLONNAGE D'EAU DANS UN COURS D'EAU (1/2)

ORGANISME DES OPERATIONS D'ECHANTILLONNAGE

Nom de l'organisme : _____ Nom du préleveur : _____
Téléphone : _____ Semaine : _____ Date : _____

LOCALISATION DE LA STATION

Code Station : _____ Coordonnées (Lambert 93): X : _____ Y : _____
Commune : _____ Cours d'eau : _____
Lieu dit : _____ Usage : _____
Département : _____

SCHEMA DU LIEU D'ECHANTILLONNAGE

ECHANTILLONNAGE

Type : Ponctuel Composite Autre, préciser : _____
 Direct (dans le flacon destiné à l'analyse) Par un intermédiaire (seau, flacon canne)
Heure de début : _____ Heure de fin : _____

PRE-TRAITEMENT ET CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS

Port de gants nitriles à usage unique Oui Non

Les échantillons ont-ils été filtrés sur site ? Oui Non si oui, pour quel(s) paramètre(s) ? _____

Mode de filtration mis en œuvre ? sous vide à l'aide d'une pompe à l'aide d'une seringue filtre

Des agent(s) de conservation ont-ils été rajoutés sur site ? Oui Non si oui, compléter le tableau :

Type d'agent de conservation	Paramètres concernés	Conditionnement du conservateur	Conservation
		<input type="checkbox"/> déjà présent dans le flacon <input type="checkbox"/> rajouté par le préleveur	<input type="checkbox"/> Glacière + blocs eutectiques <input type="checkbox"/> Véhicule Réfrigéré <input type="checkbox"/> Autre :
		<input type="checkbox"/> déjà présent dans le flacon <input type="checkbox"/> rajouté par le préleveur	<input type="checkbox"/> Glacière + blocs eutectiques <input type="checkbox"/> Véhicule Réfrigéré <input type="checkbox"/> Autre :
		<input type="checkbox"/> déjà présent dans le flacon <input type="checkbox"/> rajouté par le préleveur	<input type="checkbox"/> Glacière + blocs eutectiques <input type="checkbox"/> Véhicule Réfrigéré <input type="checkbox"/> Autre :

TRANSPORT DES ECHANTILLONS

Type de moyen de refroidissement : glacières véhicule réfrigéré autre, à préciser

Suivi température des enceintes ? pastilles (min, max) thermomètre flacon enregistreur

Date et Heure de remise des échantillons : ____/____/20__ et ____ h ____

Nom de l'organisme prenant en charge les échantillons : _____

IDENTIFICATION DU LABORATOIRE D'ANALYSES

Organisme : _____ Téléphone : _____

NOM ET VISA DU PRELEVEUR

--	--

FICHE TERRAIN ECHANTILLONNAGE D'EAU DANS UN COURS D'EAU (2/2)

CARACTERISATION DU SITE D'ECHANTILLONNAGE

Pour chaque critère (Libellé court du Sandre), indiquer dans la case le numéro de classification Sandre observé lors du prélèvement en vous référant à la liste des valeurs possibles de la page lexique_sandre

METEO	<input type="text"/>		
Présence d'un seuil	<input type="text"/>	Type de prélèvement	<input type="text"/>
		Situation hydrologique apparente	
Aspect des abords	<input type="text"/>		
Irisations sur l'eau	<input type="text"/>	Mousse de détergent à la surface	<input type="text"/>
		Feuilles	
Présence de boues organiques flottantes	<input type="text"/>	Autres Corps	<input type="text"/>
		si oui, préciser : _____	
Teinte de l'eau	<input type="text"/>	Coloration apparente de l'eau	<input type="text"/>
		Limpidité de l'eau	
Odeur	<input type="text"/>		
Ombre	<input type="text"/>		

RELEVÉ DES MESURES IN SITU

Pour chaque paramètre, indiquer le numéro interne de l'appareil utilisé (suivi métrologique), la date d'étalonnage et la valeur relevée pour chaque paramètre en précisant si la mesure a été effectuée in situ ou dans un seau

Paramètres	N° interne appareil	Date d'étalonnage	Contrôle sur site avant mesure	Valeur relevée	Unité
pH		/ /	<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	<input type="checkbox"/> in situ <input type="checkbox"/> seau	Unité pH
Température de l'eau		/ /	<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	<input type="checkbox"/> in situ <input type="checkbox"/> seau	°C
Conductivité à 25°C		/ /	<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	<input type="checkbox"/> in situ <input type="checkbox"/> seau	µS/cm
Turbidité		/ /	<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	<input type="checkbox"/> in situ <input type="checkbox"/> seau	NFU
Paramètres	N° interne appareil	Valeur relevée		Unité	
Température de l'air				°C	
Concentration ⇨		<input type="checkbox"/> in situ		mg/L O2	
Oxygène dissous		<input type="checkbox"/> seau			
Saturation ⇨		<input type="checkbox"/> in situ		%	
		<input type="checkbox"/> seau			

Lecture de l'échelle (si présente) : _____ m

CONTRÔLES QUALITE

Contrôle qualité : Oui Type (à préciser) :
 Non

OBSERVATIONS CONCERNANT LE PRELEVEMENT

Difficultés, explications en cas de prélèvement non réalisable, remarques concernant les valeurs obtenues in situ, explications en cas de mesures non réalisées in situ ou sur site (exemples: casse d'électrode, crue débordante, débordement du lit mineur, travaux sur berge, activités nautiques, présence d'animaux)

www.aquaref.fr

