

IMPACT DE LA NATURE DU MATERIEL D'ECHANTILLONNAGE SUR LES DONNEES DE SURVEILLANCE DES PHTALATES EN EAU SOUTERRAINE

Amélioration des opérations d'échantillonnage

JP GHESTEM
Avec la collaboration de **M BRACH**
Décembre 2012

Programme scientifique et technique
Année 2012

Document final

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2012. Il a pour objectif de déterminer l'impact éventuel de la nature des tuyaux de pompage utilisés en échantillonnage d'eau souterraine sur les données de surveillance des phtalates. Ces composés entrent en effet dans la composition de nombreux plastiques utilisés comme matériau des tuyaux de pompage pour l'échantillonnage en eau souterraine.

Auteur (s) :

Jean Philippe GHESTEM
BRGM
jp.ghestem@brgm.fr

Vérification du document :

Frédéric GAL
BRGM
f.gal@brgm.fr

Bénédicte LEPOT
INERIS
benedicte.lepot@ineris.fr

Marina COQUERY
IRSTEA
marina.coquery@irstea.fr

Les correspondants

Onema : Christian JOURDAN, DCIE, c.jourdan@onema.fr

BRGM : Jean Philippe GHESTEM, Direction des Laboratoires, jp.ghestem@brgm.fr

Référence du document

GHESTEM JP. (2012) - Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates en eau souterraine. Rapport final. BRGM/RP-61777-FR, 30 p., 7 ill.

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>

SOMMAIRE

1. Introduction	7
2. Matériel et méthode	9
2.1. SUBSTANCES ETUDIEES	9
2.2. METHODOLOGIE ANALYTIQUE	9
2.3. METHODOLOGIE	11
2.4. SITE CHOISI	12
2.5. MATERIEL D'ECHANTILLONNAGE	12
2.6. REALISATION DES ESSAIS	12
3. Résultats	15
4. Conclusion	23
5. Bibliographie	25

Liste des annexes :

Néant

TITRE IMPACT DE LA NATURE DU MATERIEL D'ÉCHANTILLONNAGE SUR LES DONNÉES DE SURVEILLANCE DES PHTALATES EN EAU SOUTERRAINE
AUTEUR(S) : JP GHESTEM

RESUME

Les opérations d'échantillonnage en eau souterraine dans le cadre des programmes de surveillance environnementaux nécessitent souvent des opérations de pompage qui impliquent un contact plus ou moins prolongé entre l'échantillon d'eau et différents matériels intermédiaires dont par exemple les tuyaux de pompage.

Les phtalates sont des composés utilisés comme plastifiants et dont la toxicité est aujourd'hui reconnue. Ces substances sont donc de plus en plus surveillées et recherchées dans l'environnement. Le DEHP est une des substances prioritaires de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE). Cette substance ou d'autres composés de la famille des phtalates ont été ajoutés dans les listes des campagnes nationales de recherche de substances émergentes en eau de surface et en eau souterraine qui se sont déroulées entre 2011 et 2013.

Ce rapport, rédigé dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2012 et de la convention de partenariat ONEMA BRGM 2012 a pour objectif de déterminer l'impact éventuel de la nature des tuyaux de pompage utilisés en échantillonnage d'eau souterraine sur les données de surveillance des phtalates. Ces substances entrent en effet dans la composition de nombreux plastiques utilisés par exemple comme matériau des tuyaux de pompage pour l'échantillonnage en eau souterraine. Sept substances de la famille des phtalates sont étudiées dans ce rapport.

Les essais ont eu pour principal objectif de rechercher les contaminations apportées par 4 types de tuyaux de natures ou d'origines différentes. Les essais ont eu lieu sur une journée et sur un ouvrage de type piézomètre. Ils ont consisté à réaliser, suivant les bonnes pratiques d'échantillonnage en eau souterraine (utilisation d'une pompe immergée associée aux tuyaux à tester et purge de l'ouvrage), des échantillonnages successifs au cours de la journée avec les différents types de tuyau. Les résultats ont été comparés à des prélèvements effectués avec un matériel différent de type « préleveur de fond » en acier inoxydable (prélèvement statique dans le piézomètre).

Les résultats obtenus montrent, sous réserve du « rinçage » du tuyau au cours de la période de purge du piézomètre, un impact faible du type de tuyau utilisé pour la plupart des substances à l'exception de la substance DiBP (diisobutylphtalate) pour laquelle des contaminations semblent apparaître avec certains types de tuyau. Hormis pour le DiBP, tous les échantillonnages réalisés sur le site étudié ont conduit à l'obtention de résultats inférieurs aux limites de quantification.

Il demeure cependant un questionnement qui devra être levé dans de futurs essais et qui concerne les différences observées entre d'une part les échantillonnages effectués par pompage classique qui conduisent aux interprétations précédentes et d'autre part des échantillonnages effectués avec un système de type « préleveur de fond » en acier inoxydable. Ce type de matériel a montré des teneurs faibles mais significatives (2-3 fois la limite de quantification du laboratoire) pour la plupart des substances étudiées, sur l'ensemble des 5 échantillonnages effectués sur le piézomètre au cours de la journée d'essais.

Du point de vue des consignes techniques à proposer dans le cadre des programmes de surveillance de type DCE, ces résultats ne permettent pas de préconiser de façon catégorique un type de tuyau pour améliorer la qualité des résultats sur les phtalates, sous réserve du respect des bonnes pratiques d'échantillonnage en eau souterraine et notamment des critères de purge des ouvrages. Seule une éventuelle recherche ou surveillance de la substance DiBP pourrait conduire à porter une attention particulière au matériel utilisé pour le pompage et l'échantillonnage.

Il est important de préciser que ces conclusions sont basées sur un nombre restreint d'essais et qu'il conviendra de les compléter, par exemple avec d'autres essais qui devraient être réalisés en 2013 dans le cadre de travaux d'AQUAREF.

Mots clés (thématique et géographique) : échantillonnage ; eau souterraine ; phtalates ; tuyaux ;

TITLE : IMPACT OF THE NATURE OF SAMPLING MATERIAL ON DATA OF PHTALATES GROUNDWATER MONITORING
AUTHOR(S) : JP GHESTEM

ABSTRACTS

Groundwater sampling within environmental monitoring programs often require pumping operations that involve more or less prolonged contact between water sample and different materials such as pumping tubes.

Phthalates are used as plasticizers and are compounds whose toxicity is recognized today. These substances are increasingly monitored and researched in the environment. DEHP is one example of priority substances in the European Water Framework Directive. This substance and other phthalates compounds have been added to the list of national campaigns of research of emerging substances in surface and groundwater, which took place between 2011 and 2013.

This report, prepared as part of the work program AQUAREF 2012 and the partnership agreement ONEMA BRGM 2012 aims to determine the potential impact of the type of tubing used in pumping groundwater on phthalates monitoring data. These compounds are often part of composition of many plastics that are used in tubing material for groundwater sampling operations. In this report seven phthalates compounds have been studied.

The tests have the main objective to determine the potential contamination introduced by four types of tubing of different origins and natures. The tests took place over a day on a unique piezometer. They consisted, following good sampling practices (immersed pump coupled with different tubing and purge of the piezometer), to operate successive samplings during the day with different types of tubing. The results were compared with samples taken with a specific stainless steel syringe sampler (static sampling).

The results show, thanks to the "flushing" of the tubing during the purge of the piezometer, a low impact of the type of tubing used for most of the substances, with the exception of the substance DiBP (diisobutylphthalate) for which contamination seems to occur with certain types of pipe. Except for the DiBP all sampling conducted on the site led to results below the limits of quantification.

However, it remains a question that should be solved in future tests. It consists in the differences observed between on one hand the samples get by conventional pumping and that led to above interpretations and on the other hand, other sampling performed with the specific syringe. This type of material showed small but significant levels (2-3 times the limit of quantification) of all five samples taken on the piezometer during the day of testing.

From the point of view of technical instructions for WFD monitoring programs, these results do not lead to a categorical choice of material for tubing to improve the quality of results on phthalates. Only possible research or monitoring of the substance DiBP may lead to pay attention to the material used for pumping and sampling.

It is important to note that these conclusions are based on a limited number of tests and that it will be necessary to complete them, for example, with other tests that should be conducted in 2013 as part of AQUAREF work program.

Key words (thematic and geographical area) : sampling; groundwater; phthalates; tubing.

Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates en eau souterraine

Rapport final

BRGM/RP-61777-FR

Décembre 2012

Étude réalisée dans le cadre des opérations
de Service public du BRGM 2012

JP GHESTEM

Avec la collaboration de

M BRACH

Vérificateur :

Nom : F GAL

Date : 18/12/12

Signature :

Approbateur :

Nom : H GABORIAU

Date : 21/ 12/12

Signature :

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2008.



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Mots-clés : eau souterraine, phtalates, échantillonnage, tuyaux

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

GHESTEM JP. (2012) – Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates en eau souterraine. Rapport final. BRGM/RP-61777-FR, 30 p., 9 ill.

Synthèse

Les opérations d'échantillonnage en eau souterraine dans le cadre des programmes de surveillance environnementaux nécessitent souvent des opérations de pompage qui impliquent un contact plus ou moins prolongé entre l'échantillon d'eau et différents matériels intermédiaires dont par exemple les tuyaux de pompage.

Les phtalates sont des composés utilisés comme plastifiants et dont la toxicité est aujourd'hui reconnue. Ces substances sont donc de plus en plus surveillées et recherchées dans l'environnement. Le DEHP est une des substances prioritaires de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE). Cette substance ou d'autres composés de la famille des phtalates ont été ajoutés dans les listes des campagnes nationales de recherche de substances émergentes en eau de surface et en eau souterraine qui se sont déroulées entre 2011 et 2013.

Ce rapport, rédigé dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2012 et de la convention de partenariat ONEMA BRGM 2012 a pour objectif de déterminer l'impact éventuel de la nature des tuyaux de pompage utilisés en échantillonnage d'eau souterraine sur les données de surveillance des phtalates. Ces substances entrent en effet dans la composition de nombreux plastiques utilisés par exemple comme matériau des tuyaux de pompage pour l'échantillonnage en eau souterraine. Sept substances de la famille des phtalates sont étudiées dans ce rapport.

Les essais ont eu pour principal objectif de rechercher les contaminations apportées par 4 types de tuyaux de natures ou d'origines différentes. Les essais ont eu lieu sur une journée et sur un ouvrage de type piézomètre. Ils ont consisté à réaliser, suivant les bonnes pratiques d'échantillonnage en eau souterraine (utilisation d'une pompe immergée associée aux tuyaux à tester et purge de l'ouvrage), des échantillonnages successifs au cours de la journée avec les différents types de tuyau. Les résultats ont été comparés à des prélèvements effectués avec un matériel différent de type « préleveur de fond » en acier inoxydable (prélèvement statique dans le piézomètre).

Les résultats obtenus montrent, sous réserve du « rinçage » du tuyau au cours de la période de purge du piézomètre, un impact faible du type de tuyau utilisé pour la plupart des substances à l'exception de la substance DiBP (diisobutylphtalate) pour laquelle des contaminations semblent apparaître avec certains types de tuyau. Hormis pour le DiBP, tous les échantillonnages réalisés sur le site étudié ont conduit à l'obtention de résultats inférieurs aux limites de quantification.

Il demeure cependant un questionnement qui devra être levé dans de futurs essais et qui concerne les différences observées entre d'une part les échantillonnages effectués par pompage classique qui conduisent aux interprétations précédentes et d'autre part des échantillonnages effectués avec un système de type « préleveur de fond » en acier inoxydable. Ce type de matériel a montré des teneurs faibles mais significatives (2-3 fois la limite de quantification du laboratoire) pour la plupart des substances étudiées, sur l'ensemble des 5 échantillonnages effectués sur le piézomètre au cours de la journée d'essais.

Du point de vue des consignes techniques à proposer dans le cadre des programmes de surveillance de type DCE, ces résultats ne permettent pas de préconiser de façon catégorique un type de tuyau pour améliorer la qualité des résultats sur les phtalates, sous réserve du respect des bonnes pratiques d'échantillonnage en eau souterraine et notamment des critères de purge des ouvrages. Seule une éventuelle recherche ou surveillance de la substance DiBP

pourrait conduire à porter une attention particulière au matériau utilisé pour le pompage et l'échantillonnage.

Il est important de préciser que ces conclusions sont basées sur un nombre restreint d'essais et qu'il conviendra de les compléter, par exemple avec d'autres essais qui devraient être réalisés en 2013 dans le cadre de travaux d'AQUAREF.

Sommaire

1. Introduction	7
2. Matériel et méthode.....	9
2.1. SUBSTANCES ETUDIEES	9
2.2. METHODOLOGIE ANALYTIQUE	9
2.3. METHODOLOGIE.....	11
2.4. SITE CHOISI	12
2.5. MATERIEL D'ECHANTILLONNAGE	12
2.6. REALISATION DES ESSAIS	13
3. Résultats	15
4. Conclusion.....	23
5. Bibliographie	25

Liste des illustrations

Illustration 1 : Tableau des principales substances de la famille des phtalates.....	10
Illustration 2 : préleveur de fond en acier inoxydable	11
Illustration 3 : Composition chimique de l'eau du site sélectionné pour les essais.....	13
Illustration 4 : Réalisation des essais d'échantillonnage avec un tuyau Téflon.	14
Illustration 5 : données de répétabilité (en %) observées lors des essais	15
Illustration 6 : résultats des échantillonnages du DEP par prélèvement de fond (en haut) et par prélèvements classiques avec différents types de tuyaux (en bas).	18
Illustration 7 : résultats des échantillonnages du DiBP par prélèvement de fond (en haut) et par prélèvements classiques avec différents types de tuyaux (en bas).	19
Illustration 8 : résultats des échantillonnages du DBP par prélèvement de fond (en haut) et par prélèvements classiques avec différents types de tuyaux (en bas)	20
Illustration 9 : résultats des échantillonnages du BBP par prélèvement de fond (en haut) et par prélèvements classiques avec différents types de tuyaux (en bas).	21
Illustration 10 : résultats des échantillonnages du DEHP par prélèvement de fond (en haut) et par prélèvements classiques avec différents types de tuyaux (en bas).	22

1. Introduction

Les opérations d'échantillonnage en eau souterraine notamment dans le cadre de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE) nécessitent souvent des opérations de pompage qui impliquent un contact plus ou moins prolongé entre l'échantillon d'eau et les différents matériels intermédiaires dont par exemple les tuyaux de pompage. Compte tenu de la diversité des substances recherchées, des concentrations toujours plus basses auxquelles il est nécessaire de réaliser les analyses, des conséquences financières, environnementales, sanitaires potentielles liées à l'acquisition de données erronées, il apparaît important de chercher à maîtriser l'intégralité de la chaîne d'acquisition de la donnée et donc également l'impact des opérations d'échantillonnage.

Ce rapport, rédigé dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2012 et de la convention de partenariat ONEMA BRGM 2012 a pour objectif de déterminer l'impact éventuel de la nature des tuyaux de pompage utilisés en échantillonnage d'eau souterraine sur les données de surveillance des phtalates. Il fait suite à la synthèse bibliographique rédigé en 2011 par le BRGM dans le cadre d'AQUAREF (Gal 2011).

Les phtalates sont des substances de synthèse entrant notamment dans la composition de matières plastiques. Ils ont des effets nocifs sur la reproduction humaine. Ainsi, l'un de ces composés, le DEHP ou di(2-éthylhexylphtalate) a été inscrit comme substance prioritaire de la Directive Cadre Européenne. Il fait donc partie des substances obligatoirement surveillées dans les eaux de surface des états membres de l'Union Européenne (Directive 2008/105/CE). La Norme de Qualité Environnementale (NQE) fixée pour cette substance est de 1,3 µg/l en moyenne annuelle.

Au-delà du DEHP et/ou des eaux de surface, de nombreuses études de surveillance environnementale s'intéressent aujourd'hui aux phtalates. La Direction de l'Eau et de la Biodiversité du ministère de l'Ecologie a notamment lancé entre 2011 et 2013 des campagnes de recherche de substances émergentes dans les masses d'eau de surface et souterraines de la métropole et des DOM. Ces campagnes intègrent le DEHP mais aussi d'autres composés de la famille des phtalates (entre 2 et 7 autres composés de cette famille sont aussi recherchés dans ces campagnes).

Une des difficultés du dosage et de la détermination des phtalates vient du fait que les composés de ce groupe sont fréquemment présents en tant que plastifiants dans de nombreux éléments de la chaîne de mesure que ce soit au niveau de l'échantillonnage ou au niveau du laboratoire (Adrien 2009). Les données concernant le DEHP ont souvent fait l'objet de grandes difficultés d'interprétation en raison de résultats erronés en lien avec des problèmes de contamination non maîtrisée.

Dans ce contexte, et afin de contribuer à améliorer la fiabilité des opérations de surveillance de cette catégorie de substances, il est apparu utile de s'intéresser aux conditions d'échantillonnage en eau souterraine et notamment à l'impact du matériel d'échantillonnage (pompage notamment) sur les résultats de surveillance des phtalates. Le matériel utilisé pour les opérations de pompage fait en effet souvent appel à des éléments en matière plastique (tuyaux).

2. Matériel et méthode

2.1. SUBSTANCES ETUDIEES

Les substances prises en compte dans cette étude font partie de la famille des phtalates. En tant que substances prioritaires de la DCE, le DEHP (Bis (2-ethylhexyl) phthalate) a été sélectionné. D'autres substances de cette famille ont été intégrées aux essais. Elles ont été choisies :

- sur la base des listes de substances des différentes campagnes nationales de recherche de substances émergentes réalisées entre 2011 et 2013 dans les eaux de surface et eaux souterraines de métropole et de DOM.
- sur la base des capacités analytiques des laboratoires interrogés en termes de la diversité des substances analysées (laboratoires prestataires privés, laboratoires de recherche).
- sur la base des limites de quantification des laboratoires. Des limites basses étaient recherchées afin de pouvoir identifier d'éventuelles sources de contamination.

L'illustration 1 présente les 12 principales substances de la famille des phtalates. Le tableau indique pour chaque substance si elle fait partie des substances prioritaires de la DCE et/ou des listes de substances des campagnes de recherche de substances émergentes citées ci-dessus. Les substances identifiées sur fond vert sont les substances finalement sélectionnées dans le cadre de cette étude. Elles sont au nombre de 7.

2.2. METHODOLOGIE ANALYTIQUE

Les analyses ont été réalisées par le laboratoire CDTA Centre de Développement et de transfert analytique (LPTC) de Bordeaux.

La technique d'analyse appliquée est une technique SPME – GCMS (microextraction sur phase solide et analyse par chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse).

Une micro-extraction sur phase solide SPME fibre PDMS/DVB 65µm (immersion phase liquide, 65°C, 30min), est réalisée sur 15mL d'eau. Les analyses ont été effectuées on line par GC/MS (Agilent Technologies 7890 / MSD 5975C). Les composés sont identifiés à l'aide de leur temps de rétention, de 2 ions de rapport masse/charge différent (m/z) et du rapport d'intensité entre ces ions. La quantification se fait par gamme externe et est basée sur l'ion qui donne la réponse la plus intense.

Les limites de quantification et de détection du laboratoire sont présentées dans l'illustration 1. Elles sont définies de la façon suivante :

- LD : limite de détection intrinsèque instrumentale SPME/GCMS extrapolée en ng/L sans tenir compte de la contribution du blanc de contrôle de la fibre SPME.
- LQ : limite de quantification tenant compte du blanc de contrôle de la fibre SPME.

Substance	Abrév.	CAS	SANDRE	SP	ESO 2011	ESU 2012	ESO DOM 2012	LQ (ng/L)	LD (ng/l)
Diethylphtalate	DEP	84-66-2	1527		oui	oui		20	2
Dipropylphtalate	DPP	131-16-8	2541					5	0,8
Diisobutylphtalate	DiBP	84-69-5	5325			oui		20	0,4
Di-n-butylphtalate	DBP	84-74-2	1462		oui	oui	oui	15	0,5
Di-n-hexylphtalate	DHP	84-75-3	2539					5	0,2
Benzylbutylphtalate	BBP	85-68-7	1924		oui		oui	5	1,2
Bis (2-ethylhexyl) phtalate	DEHP	117.81-7	1461	oui	oui			20	0,2
Dipentylphtalate	DPP	131-18-0	2540			oui			
Dimethylphtalate	DMP	131-11-3	1489		oui				
Di-isodecylphtalate	DIDP	26761-40-0	6658		oui				
Di-n-octylphtalate	DnOP	117-84-0	3342		oui				
Di-isononylphtalate	DiNP	28553-12-0	6215		oui				

Illustration 1 : Tableau des principales substances de la famille des phtalates –SP : substance prioritaire – ESO 2011 : étude prospective métropole eau souterraine 2011 – ESU2012 : étude prospective métropole et DOM eau de surface 2012 - ESO 2012 : étude prospective DOM eau souterraine 2012 – En vert les substances analysées dans le cadre de ce rapport - LQ et LD : limite de quantification et de détection du laboratoire ayant réalisé les analyses dans le cadre de ce rapport.

2.3. METHODOLOGIE

Le rapport AQUAREF 2011 (Gal 2011) concernant une synthèse bibliographique sur les effets du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance a montré qu'une des limites des études disponibles était parfois le manque de représentativité des essais réalisés. Il a donc été choisi de réaliser des essais dans des conditions les plus proches possibles de conditions réelles d'échantillonnage en eau souterraine.

De façon classique conformément aux guides de bonne pratique (ex : FD T 90523-3) un prélèvement en eau souterraine sur un piézomètre se déroule de la façon suivante :

- Introduction d'une pompe immergée dans l'ouvrage à une profondeur donnée.
- Purge de l'ouvrage (volume à purger de l'ordre de 2-3 fois le volume d'eau du piézomètre ou jusqu'à stabilisation des paramètres physico chimiques).
- Echantillonnage après la phase de purge.

La méthodologie appliquée pour les essais présentés dans ce rapport a consisté :

- A réaliser successivement au cours d'une même journée des échantillonnages dans le piézomètre choisi en utilisant différents types de tuyau.
- A réaliser pour chaque type de tuyau testé, une prise d'échantillon :
 - en tout début de purge.
 - en milieu de purge.
 - en fin de purge (2 échantillons), après stabilisation des paramètres physico chimiques (pH, conductivité, température).
- A réaliser en début de journée, entre chaque changement de tuyau et en fin de journée un prélèvement à l'aide d'un dispositif de type « préleveur de fond » en acier inoxydable ne contenant en théorie aucun matériau susceptible d'apporter une contamination en phtalates. Ce préleveur de fond (Illustration 2) est une sorte d'« ampoule » en acier inoxydable mise sous pression d'azote en surface. Cette ampoule est ensuite descendue à la profondeur souhaitée puis la pression est diminuée ce qui provoque son remplissage. L'ampoule est ensuite remontée à la surface et l'échantillon est récupéré dans les flacons pour laboratoire. Il est important de noter que dans ce type de prélèvement, il n'y a pas de circulation du fluide et que l'eau prélevée est l'eau « stagnante » dans le piézomètre.



Illustration 2 : préleveur de fond en acier inoxydable

Pour chaque type de tuyau, les échantillonnages correspondant à la fin de purge doivent être considérés comme les échantillons les plus représentatifs des conditions classiques d'échantillonnage dans le cadre des programmes de surveillance. Les autres échantillonnages sont effectués uniquement pour essayer de mieux comprendre les phénomènes et notamment les éventuels effets de rinçage des tuyaux lors de la purge.

La teneur en phtalates de la station choisie n'est pas connue. Cette station n'est considérée que comme un grand réservoir que l'on considère homogène. La méthodologie décrite ci-dessus a pour principal objectif la détection relative, entre les différents types de matériels utilisés, de contaminations éventuelles en phtalates. Pour cela, divers échantillonnages sont réalisés dans ce « réservoir ». Quelques tests préliminaires sont nécessaires pour s'assurer que les concentrations en phtalates de la masse d'eau sont faibles et permettront la détection de ces contaminations.

2.4. SITE CHOISI

Un piézomètre situé sur le site du BRGM à Orléans a été choisi pour les essais. Les caractéristiques de ce piézomètre sont les suivantes :

- Profondeur : 50m
- Zone crépinée : de 17 à 47m
- Diamètre interne du tubage : 9 cm
- Tubage en PVC.

Des essais préliminaires ont été réalisés en Juin 2012 afin de s'assurer que les concentrations en phtalates sur ce site étaient faibles (proches des limites de quantification) et permettraient une identification d'éventuelles contaminations apportées par les tuyaux de pompage.

2.5. MATERIEL D'ECHANTILLONNAGE

Les essais ont été réalisés avec une pompe centrifuge immergée de type GRUNDFOS MP1 permettant une régulation du débit.

Quatre types de tuyaux ont été utilisés successivement pour échantillonner l'eau du site. Les matériaux testés sont les suivants :

- T1 : Tuyau renforcé en PVC souple transparent ;
- T2 : Tuyau renforcé en PVC souple transparent avec garantie du fournisseur « sans DEHP » (<0,1%) (tuyau de type « alimentaire »).
- T3 : Tuyau Téflon (PTFE) ;
- T4 : Tuyau de type Tricoflex acheté en grande surface (type tuyau d'arrosage). Ce tuyau est également en PVC. Il sera appelé « PVC jardin » dans la suite du rapport ;

Les tuyaux T1 et T2 sont de qualité alimentaire. Au final, trois types de PVC de qualité ou origines diverses ont été testés. Ces types de tuyaux ont été choisis sur la base des pratiques observées des participants à l'essai d'intercomparaison sur l'échantillonnage en eau

souterraine organisé à Troyes par le BRGM en collaboration avec le LNE dans le cadre d'AQUAREF en 2009 (Ghestem 2009). La grande majorité des prestataires avait utilisé à l'époque des tuyaux en PVC et quelques prestataires utilisaient un tuyau en Téflon. Le tuyau « sans DEHP » ne faisait pas partie des tuyaux utilisés lors de l'essai de Troyes.

2.6. REALISATION DES ESSAIS

Les essais se sont déroulés le 29 Aout 2012.

Le niveau piézométrique était à 18.45 m. La pompe a été positionnée à 22 m. Cette profondeur n'est pas la profondeur qui aurait classiquement été choisie pour un échantillonnage sur ce site. Cette profondeur était imposée par la longueur de tuyaux disponible et notamment du tuyau téflon. Dans le cadre d'un échantillonnage pour une surveillance réglementaire il aurait été préférable de se positionner à une profondeur située à mi-hauteur de la zone crépinée soit aux environs de 32 m. Dans le cadre de ces essais, la représentativité du point précis d'échantillonnage n'est pas un paramètre critique.

Les tuyaux étaient tous d'une longueur de 25m.

Le débit de purge appliqué a été d'environ 1 m³/h. Compte tenu du contexte particulier de ces essais (nombreux pompages au cours d'une même journée), le principal paramètre utilisé pour démarrer les échantillonnages a été la stabilité des paramètres physico chimiques. La durée de purge a en général correspondu à une purge d'au moins 2 volumes d'eau du puits.

Les résultats des mesures in situ sont les suivants :

- pH : 7,32
- Conductivité à 25°C : 435 µS/cm
- Température : 15,4°C
- Oxygène dissous : 3,3 mg/l

Les analyses de la composition chimique de l'eau ont été réalisées à la Direction des Laboratoires du BRGM à Orléans. Les résultats sont présentés dans l'illustration 3.

Paramètre	COD	Ca	Cl	K	Mg	NO ₃	Na	SO ₄	SiO ₂	HCO ₃
Résultat en mg/l	0.9	70.3	19.1	3.1	4.0	1.3	10.4	4.1	31.8	221

Illustration 3 : Composition chimique de l'eau du site sélectionné pour les essais.

Les essais se sont déroulés dans l'ordre chronologique suivant :

- Deux échantillonnages avec le préleveur de fond.
- Tuyau T1 : échantillonnage en début de purge, en milieu de purge et 2 échantillonnages en fin de purge.
- Deux échantillonnages avec le préleveur de fond.
- Tuyau T2 : échantillonnage en début de purge, en milieu de purge et 2 échantillonnages en fin de purge.

- Deux échantillonnages avec le préleveur de fond.
- Tuyau T3 : échantillonnage en début de purge en milieu de purge et 2 échantillonnages en fin de purge.
- Deux échantillonnages avec le préleveur de fond.
- Tuyau T4 : échantillonnage en début de purge, en milieu de purge et 2 échantillonnages en fin de purge.
- Deux échantillonnages avec le préleveur de fond.

Les tuyaux utilisés étaient neufs à l'exception du tuyau T1 utilisé pour d'autres échantillonnages en eau souterraine par les équipes du BRGM. Aucun conditionnement, ni nettoyage spécifique n'a été effectué sur les tuyaux.

Le préleveur de fond a été préalablement rincé à l'eau milli Q et plusieurs fois avec l'eau du site.

Pour chaque échantillonnage, le flacon en verre fourni par le laboratoire a été rincé 3 fois avec l'eau du site. Les flacons ont ensuite été placés dans une enceinte réfrigérée. Ils ont été envoyés au laboratoire le jour même et réceptionnés le lendemain.

L'illustration 4 montre le piézomètre sur lequel les essais ont été réalisés ainsi que les opérations d'échantillonnage avec le tuyau Téflon.



Illustration 4 : Réalisation des essais d'échantillonnage avec un tuyau Téflon.

3. Résultats

Les résultats présentés dans les Illustration 6 à Illustration 10 rassemblent pour chaque substance étudiée :

- Les données relatives aux échantillonnages de fond. Ceux-ci ont été réalisés en début de journée sans purge du piézomètre, puis entre chaque changement de tuyau de pompe. A chaque fois deux prélèvements ont été réalisés (P1 et P2).
- Les données relatives aux échantillonnages « classiques » avec les quatre types de tuyaux testés. Les prélèvements correspondent au tout début de purge, au milieu de la purge et deux prélèvements en fin de purge.
- La valeur de la limite de quantification du laboratoire tenant compte de la contribution du blanc analytique.

L'Illustration 5 présente les données de répétabilité observées au cours de l'essai. Il s'agit de la répétabilité observée entre deux prélèvements effectués successivement et dans un court laps de temps sans modification des conditions d'échantillonnage. Cette répétabilité inclut donc une part liée à l'échantillonnage (variabilité minimale des opérations d'échantillonnage) et une part liée à l'analyse (répétabilité analytique).

Les données concernant le DPP ne sont pas présentées car elles sont toutes inférieures à la limite de quantification du laboratoire.

	DEP	DiBP	DBP	DHP	BBP	DEHP
Préleveur Fond - Début	46	18	14		20	3
Tuyau 1 - PVC - Fin				7		
Préleveur Fond - Interm 1	8	21	19			
Tuyau 2 -PVC sans phtalate - Fin		67				
Préleveur Fond - Interm 2	37	31	19		10	10
Préleveur Fond - Interm 3	21	12	8			3
Tuyau 4 - PVC jardin - Fin		12				
Préleveur Fond - Fin	3	2	13			58

Illustration 5 : données de répétabilité (en %) observées lors des essais

Ces résultats montrent :

- des répétabilités faibles et donc satisfaisantes, pour les échantillons prélevés en double. Ces prélèvements concernent les prélèvements de fond et les prélèvements finaux effectués par échantillonnage classique avec les 4 types de tuyaux. Ces répétabilités sont en règle générale inférieures à 20% pour des niveaux souvent très proches des limites de quantification de la méthode. Elles montrent, de façon générale, que les opérations d'échantillonnage et d'analyse se sont déroulées dans des conditions satisfaisantes et qu'elles n'ont pas apporté de contaminations aléatoires (sauf exception - cf. ci-dessous).

- que pour les échantillonnages classiques, tels qu'ils pourraient être réalisés par des prestataires habituels opérant dans le cadre des programmes de surveillance, il apparaît des concentrations souvent significatives en sortie de tuyau de pompage dans les premiers instants de mise en route de la pompe. Par la suite (prélèvements milieu et fin), les teneurs en phtalates sont de façon générale très faibles et souvent inférieures aux limites de quantification. Mis à part pour le DiBP, les valeurs quantifiées observées en fin de période de purge (DEP, DBP) ne sont jamais confirmées par le deuxième échantillonnage réalisé quasiment dans le même temps. Ces valeurs sont aussi très proches des limites de quantification. Ceci semble montrer des contaminations aléatoires (très faibles et quasiment inévitables à ces concentrations) et pas obligatoirement représentatives de l'eau pompée.
- En début de pompage, les tuyaux semblent relarguer des phtalates. Les concentrations observées sont comprises suivant les tuyaux et les substances entre 5 et une centaine de ng/L. Il n'existe pas de tuyau montrant pour toutes les substances une absence marquée de relargage pour l'ensemble de phtalates dans les premiers instants de pompage. Il faut bien rappeler que cet échantillonnage n'est absolument pas représentatif des conditions normalisées d'échantillonnage (cf. FD T90 523-3 par exemple). Il est en effet préconisé de purger le piézomètre avec un volume de l'ordre de 2 à 3 fois le volume du puits avant de procéder à l'échantillonnage proprement dit. Il n'est donc pas question d'échantillonner la première eau pompée. Ce « rinçage » du tuyau semble efficace dans la diminution des concentrations en phtalates.
- Le DiBP est la substance pour laquelle les contaminations semblent les plus marquées. Principalement pour le tuyau « PVC jardin », on note à tous les instants de la purge et surtout en fin de purge (moment théorique de l'échantillonnage) des teneurs significatives en DiBP. Le Tuyau Téflon, avec également le tuyau « PVC », sont les tuyaux qui semblent en moyenne apporter le moins de contamination.

Le point le plus délicat d'interprétation concerne les différences observées entre les prélèvements de fond effectués avec un système de bouteille sous pression d'azote (prélèvement statique sans pompage) et les prélèvements effectués par pompage « classique ». Pour la plupart des substances, les concentrations observées par prélèvement de fond sont relativement constantes et sont quasiment toutes supérieures aux limites de quantification (2-3 fois cette limite en général) contrairement aux échantillonnages classiques par pompage. Deux interprétations sont envisagées :

- Les résultats donnés par le préleveur de fond sont corrects et sont représentatifs. Cela signifierait dans ce cas que les tuyaux utilisés adsorbent les phtalates et que les résultats obtenus sont de « faux négatifs ».
- Les résultats donnés par le préleveur de fond sont corrects mais ne sont pas représentatifs de la masse d'eau pour des raisons éventuelles de relargage de phtalates localement autour du tuyau PVC du piézomètre.
- Les résultats donnés par le préleveur de fond sont erronés et sont liés à une contamination du système de prélèvement. Il faut préciser que le préleveur utilisé est en acier inoxydable, qu'il a été rincé plusieurs fois avant utilisation avec l'eau du site, mais que certains autres éléments de ce système ne sont pas en acier (tuyauterie d'arrivée de gaz par exemple).

Une des deux dernières hypothèses est pour l'instant privilégiée car il semble peu probable que les tuyaux utilisés dont un tuyau en téflon réputé pour son caractère inerte, aient un comportement strictement identique concernant l'adsorption des phtalates. Dans ces deux dernières hypothèses ce sont les résultats donnés par les prélèvements par pompage avec purge qui seraient corrects.

Compte tenu de l'hypothèse faite, cette étude semble montrer un impact faible du matériau des tuyaux de pompage sur les résultats à l'exception de la substance DiBP pour laquelle seul le tuyau Téflon semble pouvoir garantir des teneurs très faibles de contamination.

Il reste cependant une incertitude concernant les hypothèse faites sur la non adsorption des phtalates par les tuyaux utilisés. Elle sera à confirmer afin d'éliminer tout risque de sous-estimation des résultats du fait d'une adsorption sur les tuyaux de pompage.

Même si elle ne s'applique pas dans le contexte de la surveillance des eaux souterraines, il faut rappeler que la Norme de Qualité Environnementale appliquée pour le DEHP en eaux de surface est de 1,3 µg/l. Les niveaux mesurés ici, y compris les contaminations supposées sont très nettement inférieures à cette valeur.

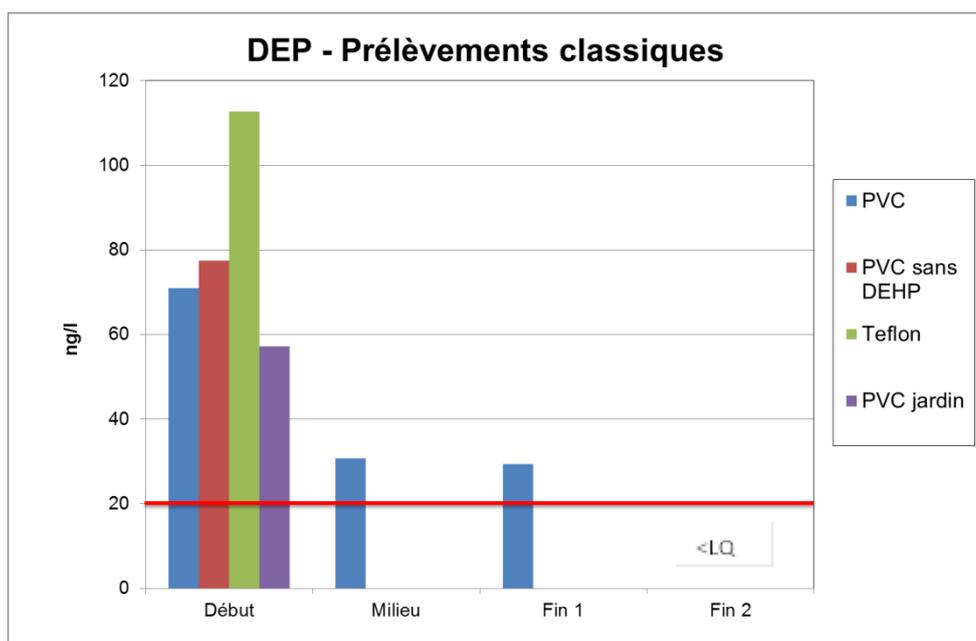
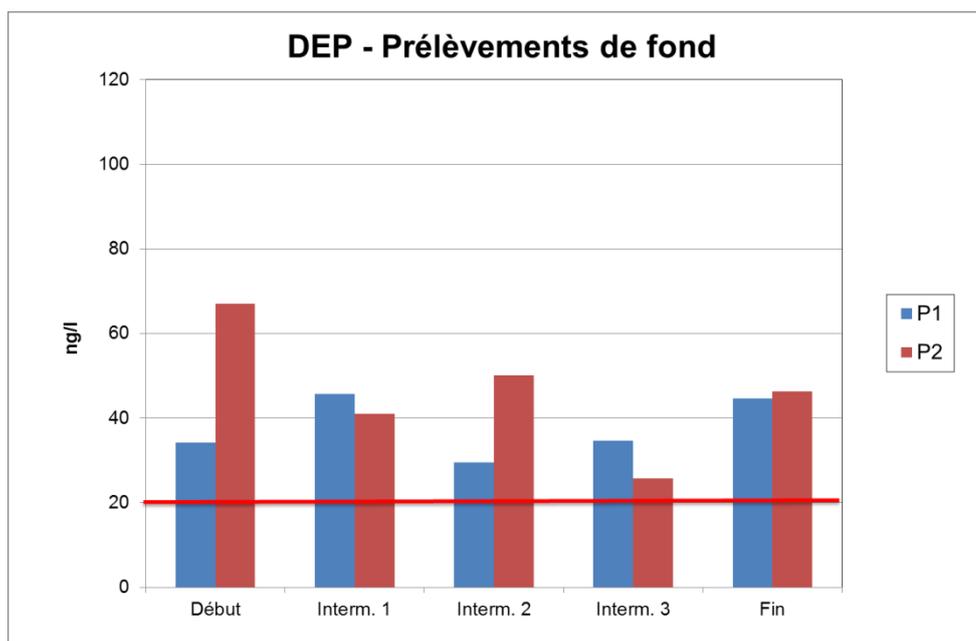


Illustration 6 : résultats des échantillonnages du DEP par prélèvement de fond (en haut) et par prélèvements classiques avec différents types de tuyaux (en bas) – En rouge : limite de quantification – P1 et P2 correspondent à deux prélèvements successifs.

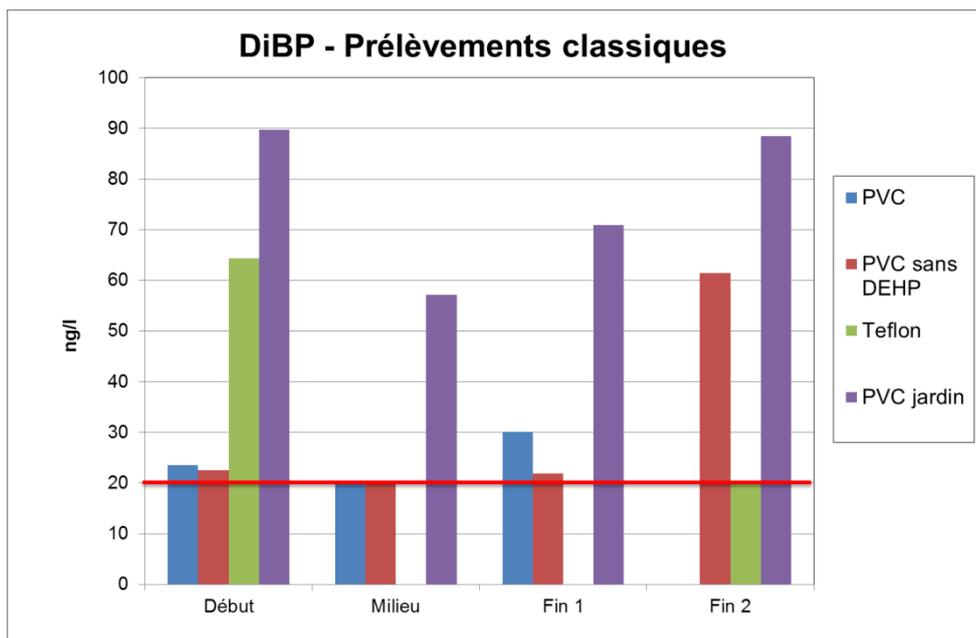
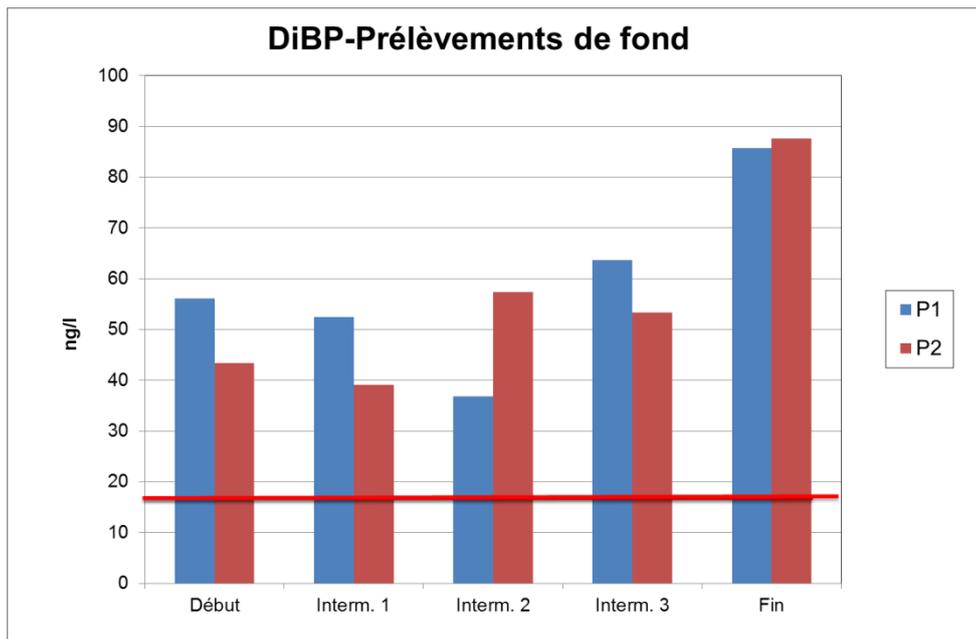


Illustration 7 : résultats des échantillonnages du DiBP par prélèvement de fond (en haut) et par prélèvements classiques avec différents types de tuyaux (en bas) – En rouge : limite de quantification – P1 et P2 correspondent à deux prélèvements successifs.

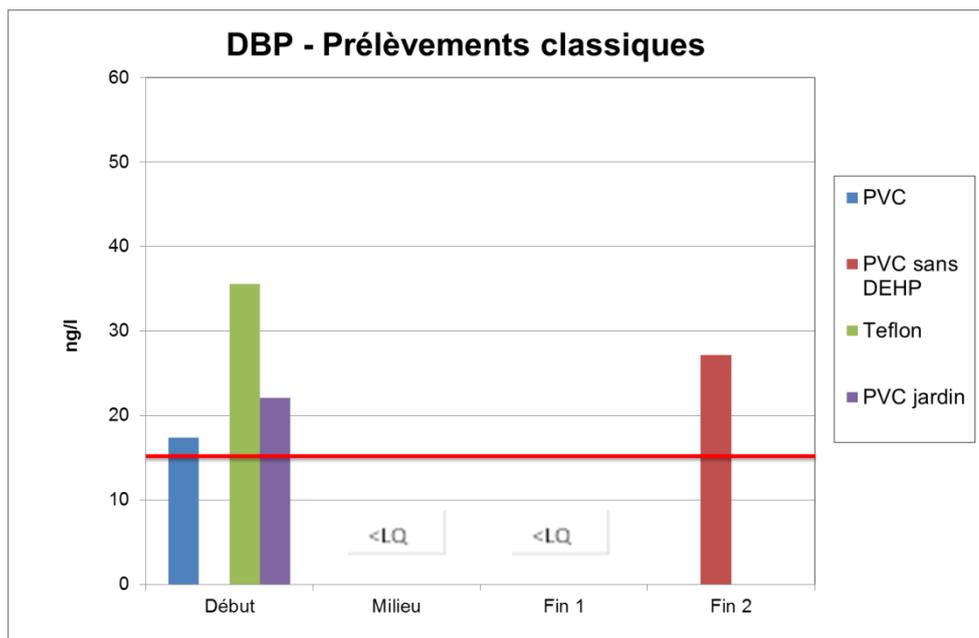
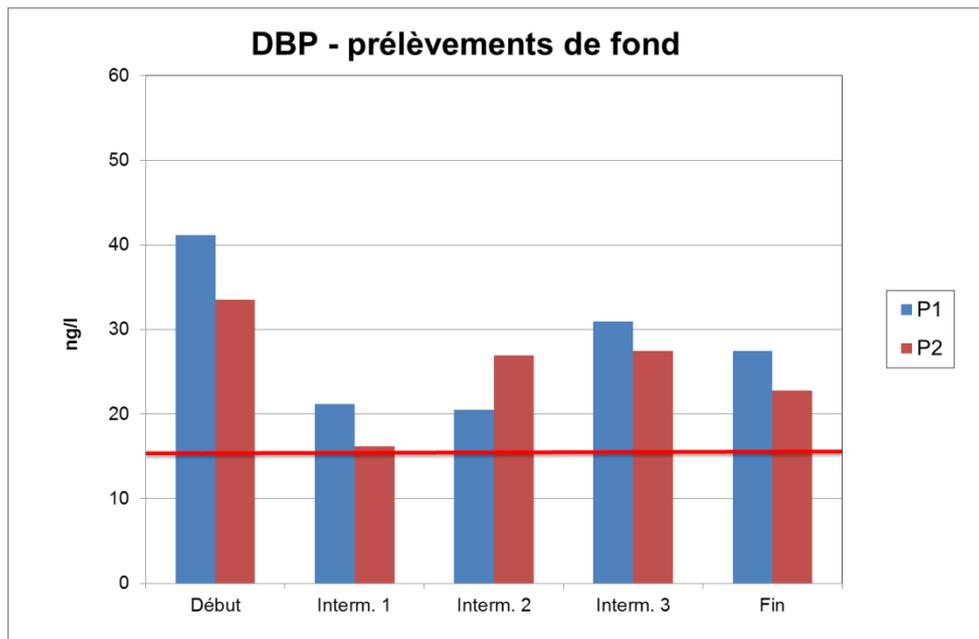


Illustration 8 : résultats des échantillonnages du DBP par prélèvement de fond (en haut) et par prélèvements classiques avec différents types de tuyaux (en bas) – En rouge : limite de quantification – P1 et P2 correspondent à deux prélèvements successifs.

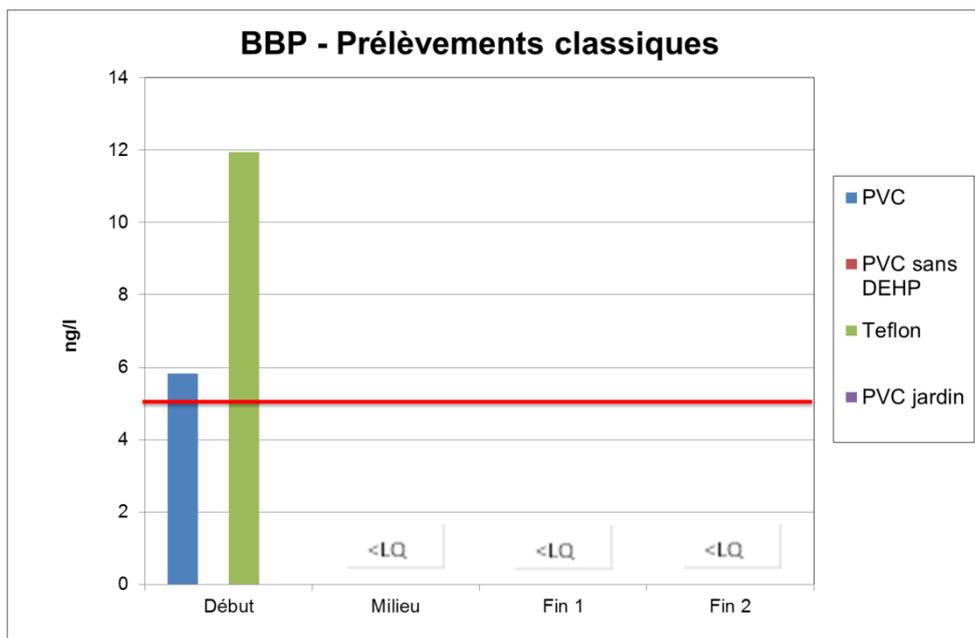
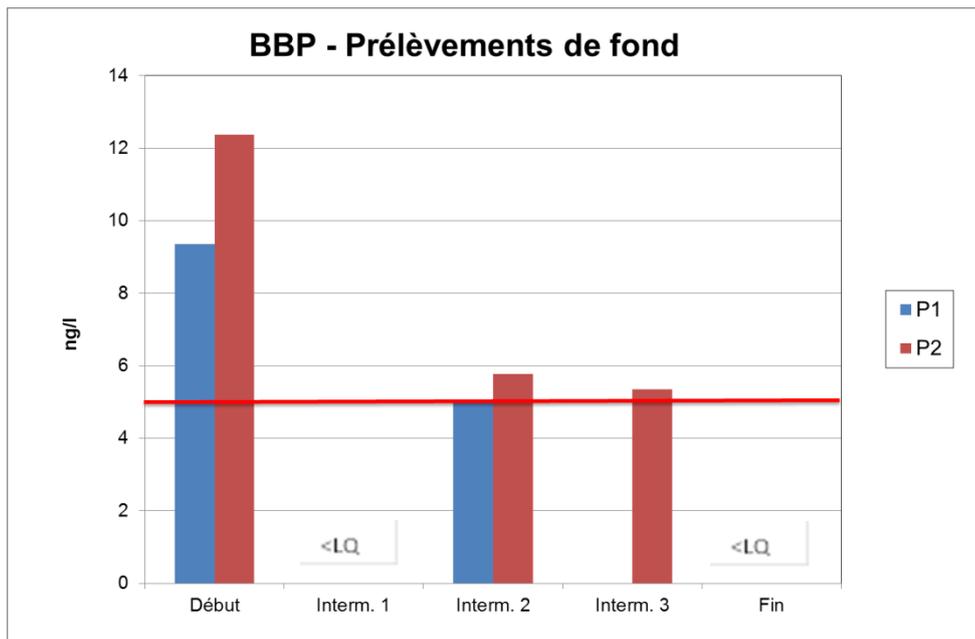


Illustration 9 : résultats des échantillonnages du BBP par prélèvement de fond (en haut) et par prélèvements classiques avec différents types de tuyaux (en bas) – En rouge : limite de quantification – P1 et P2 correspondent à deux prélèvements successifs.

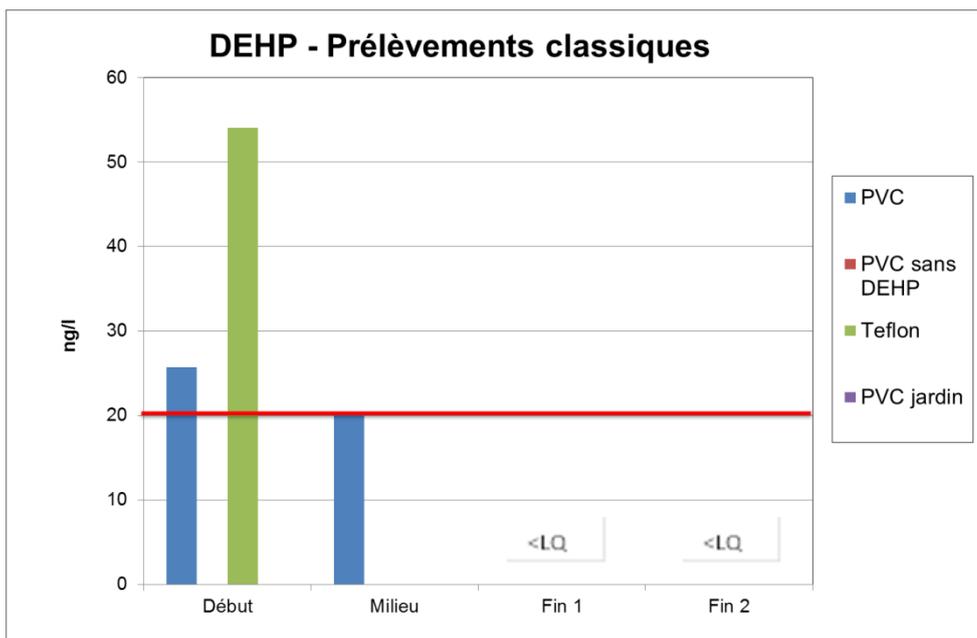
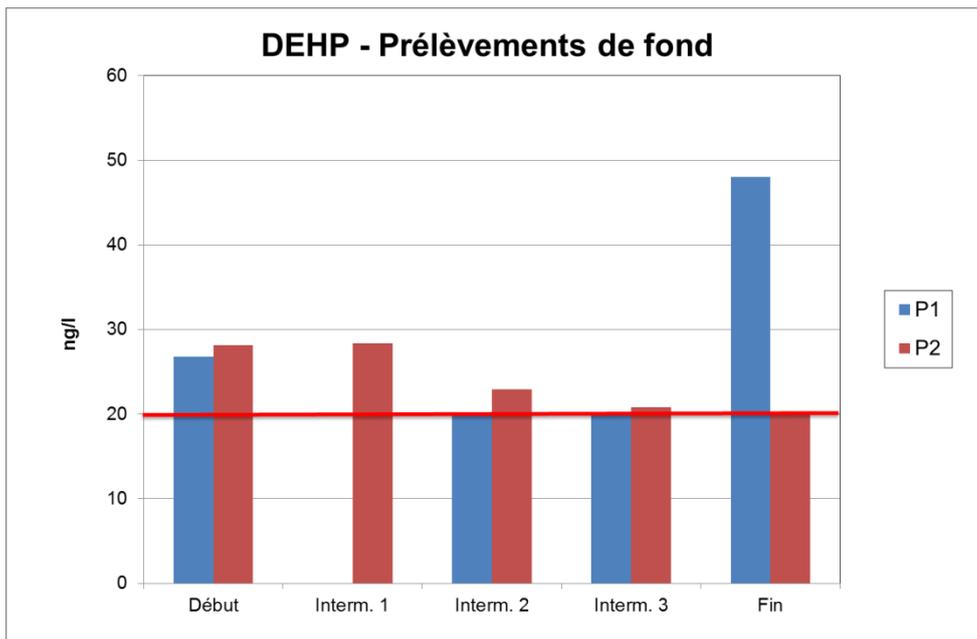


Illustration 10 : résultats des échantillonnages du DEHP par prélèvement de fond (en haut) et par prélèvements classiques avec différents types de tuyaux (en bas) – En rouge : limite de quantification – P1 et P2 correspondent à deux prélèvements successifs.

4. Conclusion

Cette étude a permis de tester 4 types de tuyaux utilisés pour l'échantillonnage des eaux souterraines afin de déterminer leur impact sur les données d'analyse de substances appartenant à la famille des phtalates. Les 4 types de matériau testés sont les suivants :

- PVC de qualité alimentaire,
- PVC de qualité alimentaire garanti sans DEHP,
- Téflon (PTFE),
- PVC (Tuyau utilisé en jardinerie)

Les essais ont été conduits sur un piézomètre situé sur le site du BRGM à Orléans. Ils avaient principalement pour objectif de montrer les éventuelles contaminations en phtalates apportées par les quatre types de tuyaux mentionnés ci-dessus.

Les résultats obtenus montrent, sous réserve du « rinçage » du tuyau au cours de la période de purge du piézomètre, un impact faible du type de tuyau utilisé pour la plupart des substances à l'exception de la substance DiBP pour laquelle les contaminations semblent plus élevées avec certains types de tuyau (PVC « jardin » notamment). Toutefois dans tous les essais réalisés, les concentrations sont restées faibles en comparaison notamment de la NQE appliquée pour les eaux de surface (il n'existe pas de norme de qualité en eau souterraine pour cette famille de substance). Hormis pour le DiBP, tous les échantillonnages réalisés sur le site étudié ont conduit à l'obtention de résultats inférieurs aux limites de quantification (comprises entre 5 et 25 ng/L).

Il demeure cependant un questionnement qui devra être levé dans de futurs essais et qui concerne les différences observées entre d'une part les échantillonnages effectués par pompage classique qui conduisent aux interprétations précédentes et d'autre part des échantillonnages effectués avec un système de type « préleveur de fond » en acier inoxydable. Ce type de matériel a montré des teneurs faibles mais significatives (2-3 fois la limite de quantification du laboratoire) pour la plupart des substances étudiées, sur l'ensemble des 5 échantillonnages effectués sur le piézomètre au cours de la journée d'essais.

Une autre hypothèse devrait aussi être étudiée. Elle concerne l'éventuel relargage local de phtalates autour du piézomètre du fait de la nature du matériau utilisé pour sa construction (PVC).

Du point de vue des consignes techniques à proposer dans le cadre des programmes de surveillance de type DCE, ces résultats ne permettent pas de préconiser de façon catégorique un type de tuyau pour améliorer la qualité des résultats sur les phtalates, sous réserve du respect des bonnes pratiques d'échantillonnage en eau souterraine et notamment des critères de purge des ouvrages. Seule une éventuelle recherche ou surveillance de la substance DiBP pourrait conduire à porter une attention particulière au matériau utilisé pour le pompage et l'échantillonnage.

Il est important de préciser que ces conclusions sont basées sur un nombre restreint d'essais et qu'il conviendra de les compléter, préciser par exemple avec d'autres essais qui devraient être réalisés en 2013 dans le cadre de travaux d'AQUAREF.

5. Bibliographie

Adrien H, Nguyen R., Villey C., (2010) Etude des sources de contamination et impact sur le dosage du DEHP, INERIS-DRC-CHEM-66011-HA/CLE-06.0084.

FD T90 523-3 (AFNOR 2009), Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement - Partie 3 : prélèvement d'eau souterraine

Gal F. (2011) - Nature des tuyaux utilisés en échantillonnage d'eau souterraine : impact sur la qualité des données. AQUAREF- BRGM/RP 60652-FR, 63 pages, 8 tableaux, 3 annexes.

Ghestem J.P., Fiscaro P., Champion R. (2009) – Essai collaboratif sur l'échantillonnage en eau souterraine. BRGM/RP-57687-FR, 175 p. ; 20 tableaux. ; 63 figures. ; 10 annexes.



Centre scientifique et technique
Direction des Laboratoires
3, avenue Claude-Guillemin

BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr