

IMPACT DU MATERIEL D'ÉCHANTILLONNAGE SUR LES DONNEES DE SURVEILLANCE DE SUBSTANCES ORGANIQUES EN EAU SOUTERRAINE: ESSAIS EN LABORATOIRE

Amélioration des opérations d'échantillonnage

P. MOREAU, A. YARI, J.P. GHESTEM
Décembre 2015

Programme scientifique et technique
Année 2015

Document final

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2015 (convention ONEMA-BRGM) au titre de l'action C « Améliorer les pratiques d'échantillonnage ».

Auteur (s) :

Pauline MOREAU
BRGM
p.moreau@brgm.fr

Anice YARI
BRGM
a.yari@brgm.fr

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

Vérification du document :

Catherine BERHO
BRGM
c.berho@brgm.fr

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

Les correspondants

Onema : I Barthe Franquin, DCIE, isabelle.barthe-franquin@onema.fr

Etablissement : JP Ghestem, BRGM, jp.ghestem@brgm.fr

Référence du document : MOREAU P., YARI A., GHESTEM J-P. (2015) - Impact du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance de substances organiques en eau souterraine: essais en laboratoire. Rapport final. BRGM/RP-65035-FR, 30p

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. Méthodologie	9
2.1. PROTOCOLE	9
2.1.1. Matériel d'échantillonnage	9
2.1.2. Réalisation des essais	10
2.2. SUBSTANCES RECHERCHEES LORS DE L'ANALYSE	12
3. Résultats et discussion	15
3.1. SUBSTANCES NON QUANTIFIEES AU COURS DE L'ESSAI	15
3.2. SUBSTANCES POUR LESQUELLES LE NOMBRE DE POSITIFS EST SUPERIEUR A 5 SUR L'ENSEMBLE DE LA CAMPAGNE	15
3.2.1. Acide perfluorobutanoïque (PFBA)	15
3.2.2. Acide perfluorooctanoïque (PFOA), acide perfluorononanoïque (PFNA), acide perfluorodécanoïque (PFDA)	17
3.2.3. N-butylbenzène sulfonamide (NBBS)	19
3.2.4. Bisphénol A (Bis A)	21
3.3. SUBSTANCES POUR LESQUELLES LE NOMBRE DE POSITIFS EST INFERIEUR A 5 SUR L'ENSEMBLE DE LA CAMPAGNE	23
3.4. RESUME DES RESULTATS POUR L'ENSEMBLE DES SUBSTANCES ET DES CONDITIONS TESTEES	24
3.5. CRITIQUES DU PROTOCOLE	27
4. Conclusion	29
5. Bibliographie	31

IMPACT DU MATERIEL D'ECHANTILLONNAGE SUR LES DONNEES DE SURVEILLANCE DE SUBSTANCES ORGANIQUES EN EAU SOUTERRAINE: ESSAIS EN LABORATOIRE

AUTEUR(S) : P. MOREAU, J.P. GHESTEM, A. YARI

RESUME

La réalisation de blancs de matériel lors des opérations d'échantillonnage d'eau permet d'identifier certaines sources de contamination de l'eau échantillonnée et donc in fine d'améliorer la qualité des données bancarisées. Actuellement il n'existe pas de protocole pour la réalisation des blancs de matériel d'échantillonnage dans le cas des eaux souterraines. En effet, le matériel employé dans ce cas est généralement réalisé par pompage avec un tuyau de prélèvement de plusieurs mètres en plastique. Il est impossible d'envisager un rinçage de l'intégralité de ce matériel par une eau propre puis une analyse de l'eau de rinçage, en raison des contraintes techniques que cela représenterait : volume d'eau, temps... En conséquence, cela met en évidence la nécessité de la mise en place d'un protocole répondant aux contraintes opérationnelles pour la réalisation de blancs de matériel d'échantillonnage dans le cas des eaux souterraines.

Ce travail est réalisé dans la continuité des travaux réalisés en 2014 dans le cadre d'Aquaref [1; 2; 3; 4] concernant l'impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance de plusieurs familles de substances organiques. Les substances ciblées dans cette étude font partie des familles des phtalates, allylperfluorés, alkyphénols (y compris bisphénol A et bisphénol S), ainsi que le n-butylbenzène sulfonamide (NBBS), qui sont des substances susceptibles d'entrer dans la composition des tuyaux d'échantillonnage.

L'objectif de l'étude était de distinguer une contamination due à la seule introduction du matériel et une contamination liée à un relargage du tuyau. Quatre couples pompe/tuyau ont été testés (incluant 2 pompes et 4 tuyaux de compositions différentes) et 26 substances ont été analysées. Le protocole mis en place consiste à introduire le matériel de prélèvement dans une éprouvette en verre d'environ 50 litres, puis à réaliser une circulation de l'eau contenue dans l'éprouvette en circuit fermé. Des échantillons sont prélevés en duplicat pour chacune de ces étapes : avant introduction du matériel, après introduction du matériel, et après circulation de l'eau.

Cette étude a permis, d'une part, de mettre en place un protocole simple et peu coûteux pour la réalisation de blancs de matériel dans le cas de l'échantillonnage des eaux souterraines. Il nécessite uniquement l'acquisition d'une éprouvette en verre d'environ 50 litres. Cette étude permet également d'enrichir les connaissances liées à la contamination des eaux échantillonnées par le matériel utilisé. A quelques exceptions près, les matériels employés n'apportent pas de contamination lors de l'échantillonnage, pour les substances analysées. En effet, sur les 26 substances analysées, 12 n'ont été quantifiées dans aucun échantillon, 8 ont été quantifiées dans moins de 5 échantillons sur les 24 prélevés, mais cela ne peut pas être attribué à une contamination par le matériel de prélèvement. Il s'agirait plutôt d'une contamination ponctuelle au laboratoire au moment du prélèvement et/ou de l'analyse, malgré les précautions prises. Trois molécules pourraient avoir été introduites par certains types de matériel de prélèvement. Il s'agit du NBBS, du bisphénol A et du benzylbutylphtalate (BBP). Plusieurs substances de la famille des alkyperfluorés ont été quantifiées au cours de ces essais, mais leur présence ne peut pas être attribuée à des contaminations par le matériel de prélèvement, en raison de leur présence dans certains échantillons de « blanc analytique » (réalisés avec une eau commerciale de grade analytique ultra LC/MS) ou avant introduction du matériel d'échantillonnage. Cela met en lumière les difficultés liées à l'analyse de ces substances.

Enfin, à ce jour, l'impact du matériel d'échantillonnage sur les teneurs en NBBS et bisphénol S est peu connu. Il est important de noter que le matériel couramment utilisé ne semble pas apporter de contamination en bisphénol S. En revanche, avec la limite de quantification donnée dans le cadre de la révision de l'agrément, il semble que le tuyau téflon soit le seul vraiment adapté pour réaliser les opérations d'échantillonnage pour l'analyse du NBBS. En effet, les 3 autres types de matériel ont conduit à des contaminations non négligeables en NBBS.

Le matériel impliquant le tuyau téflon semble particulièrement adapté pour le suivi des substances ciblées en eaux souterraines. Le tuyau d'arrosage de jardin pourrait engendrer plusieurs contaminations lors de la circulation d'eau. Il est néanmoins important de rappeler que la campagne a été réalisée en « circuit fermé », ce qui signifie que l'eau prélevée est restituée dans l'éprouvette en sortie du tuyau. Cela représente une condition défavorable par rapport à la réalité

puisque en cas de relargage d'une substance par le matériel d'échantillonnage, il y aurait une accumulation dans l'éprouvette.

Mots clés (thématique et géographique) : échantillonnage ; prélèvement ; eau souterraine ; phtalates ; alkylphénols ; alkylperfluorés, n-butylbenzylsulfonamide (NBBS), tuyau, pompe

*IMPACT OF SAMPLING MATERIAL ON THE MONITORING OF ORGANIC SUBSTANCES IN GROUNDWATER :
LABORATORY TRIALS
AUTHOR(S) : P MOREAU, JP GHESTEM*

ABSTRACTS

This report was prepared by BRGM for the program AQUAREF and the partnership between ONEMA and BRGM. The aim of this work is to study the impact of the composition of sampling material (pipes especially) during the sampling operations of underground water.

When sampling underground water, the use of a pump and long pipes increases the risk of contamination of samples. Indeed, some targeted molecules can be part of pipes composition. For surface water, it is quite simple to realize "reference site samples" by using rinsing the bucket with pure water and analyze the water for example. For underground water, it is not possible to rinse the whole system with pure water and analyze the resulting water because the volume engaged would be very important. That is why there is a need to develop a protocol for realizing "reference site samples" in the case of underground water sampling. This study presents a simple and inexpensive protocol for doing so.

26 molecules were targeted, belonging to the families of phthalates, alkylphenols, perfluoroalkyls, and bisphenol S, and NBBS.

Four material types were tested, including 4 pipes and 2 pumps.

The protocol consists of introducing sampling material in a 50 liter graduated cylinder and to activate circulation of water in this material. For each material, 3 samples were taken in duplicate: before introduction of sampling material (reference sample), after introduction of sampling material, and after water circulation.

Apart for some exceptions explained after, the tested sampling material does not bring contamination for the majority of targeted molecules. 14 substances were not found at all, in any sample. 8 were occasionally found in less than 5 samples. But this could not be attributed to a real contamination by sampling material. It was rather attributed to an isolated contamination during sampling and/or analysis steps in spite of all caution taken.

3 targeted molecules could have been introduced by sampling material:

-n-butyl benzene sulfonamide (NBBS), for which 3 out of the 4 tested materials led to contamination. Some material seems to contaminate as soon as it is introduced in water. Some other seems to contaminate while water is circulating. Some other seems to contaminate during both steps.

-benzylbutylphthalate (BBP), for which a contamination is suspected when the material was introduced, followed by an adsorption of the molecule by the inside surface of the pipe during water circulation.

-bisphenol A, for which 2 tested materials led to contamination.

Some perfluoroalkyls were detected in some samples including the blank samples. Thus their presence could not be attributed to the sampling material. This highlights some difficulties for analysis for these molecules.

The material involving Teflon pipe seems to be the less contaminating setup.

Today, very few information is available for sampling NBBS and bisphenol S. It is important to note that usual sampling material does not seem to bring bisphenol S contamination. On the contrary for NBBS, only Teflon pipe seems to be compatible with the 08/11/2015 approval revision. It is also important to note that these trials were done with re-circulating water, meaning that the exit of the pipe was put on top of the graduated cylinder. This represents an unfavorable case as compared to reality.

Key words (thematic and geographical area) : sampling; groundwater ; phthalates; alkylphenols; perfluoroalkyls, N-butylbenzenesulfonamide (NBBS), pipe, pump

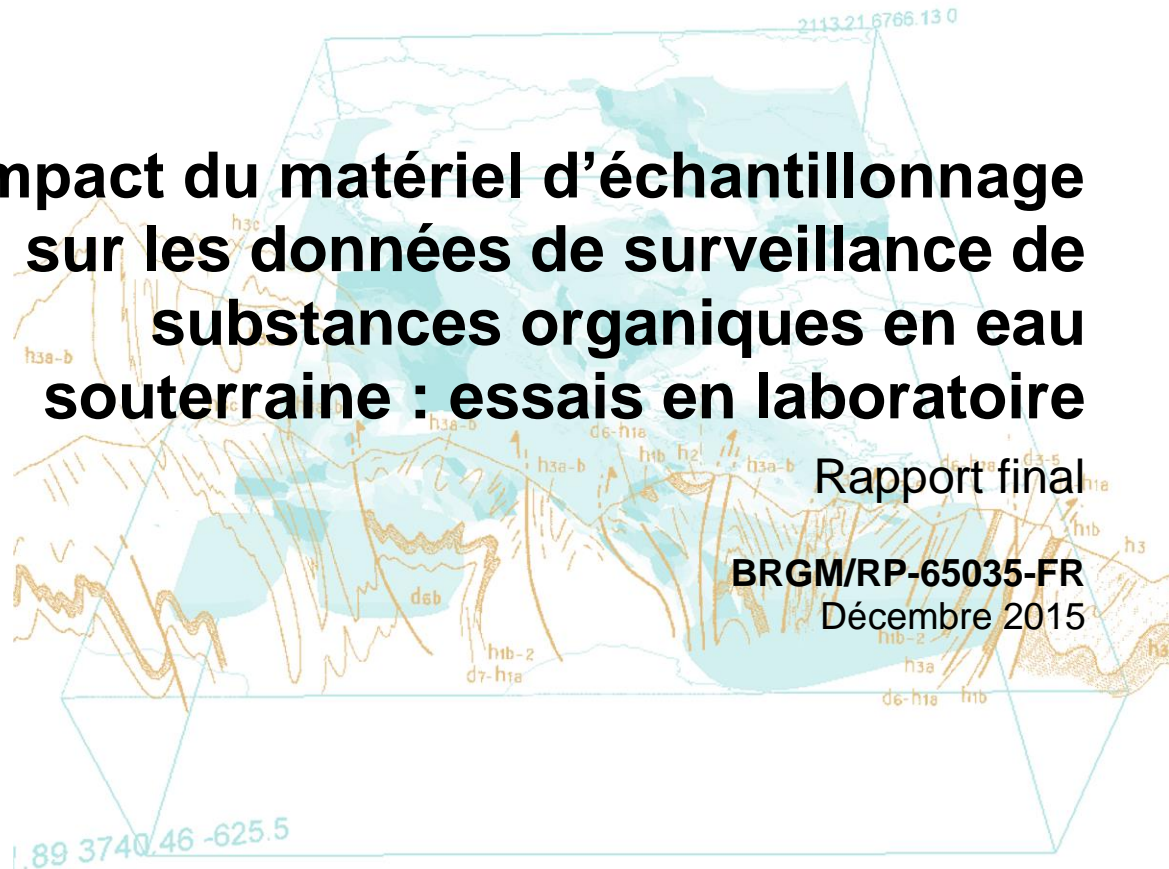


Impact du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance de substances organiques en eau souterraine : essais en laboratoire

Rapport final

BRGM/RP-65035-FR

Décembre 2015



Impact du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance de substances organiques en eau souterraine: essais en laboratoire

Rapport final

BRGM/RP-65035-FR

Décembre 2015

Étude réalisée dans le cadre des opérations
de Service public du BRGM 2015

P. MOREAU

Avec la collaboration de
A. Yari, J. P. Ghestem

Vérificateur :

Nom : Berho Catherine

Fonction : chef de programme LAP
38

Date :

Signature :

22/01/16

Approbateur :

Nom : Amalric Laurence

Fonction Responsable d'unité :

Date :

Signature :

22/01/16

Le système de management de la qualité et de l'environnement
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Mots-clés :

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

MOREAU P., YARI A., GHESTEM J-P. (2015) – Impact du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance de substances organiques en eau souterraine: essais en laboratoire. Rapport final. BRGM/RP-65035-FR, 35p., 7 fig., 5 tabl.

Synthèse

La réalisation de blancs de matériel lors des opérations d'échantillonnage d'eau permet d'identifier certaines sources de contamination de l'eau échantillonnée et donc in fine d'améliorer la qualité des données bancarisées. Actuellement il n'existe pas de protocole pour la réalisation des blancs de matériel d'échantillonnage dans le cas des eaux souterraines. En effet, le matériel employé dans ce cas est généralement réalisé par pompage avec un tuyau de prélèvement de plusieurs mètres en plastique. Il est impossible d'envisager un rinçage de l'intégralité de ce matériel par une eau propre puis une analyse de l'eau de rinçage, en raison des contraintes techniques que cela représenterait : volume d'eau, temps... En conséquence, cela met en évidence la nécessité de la mise en place d'un protocole répondant aux contraintes opérationnelles pour la réalisation de blancs de matériel d'échantillonnage dans le cas des eaux souterraines.

Ce travail est réalisé dans la continuité des travaux réalisés en 2014 dans le cadre d'Aquaref [1; 2; 3; 4] concernant l'impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance de plusieurs familles de substances organiques. Les substances ciblées dans cette étude font partie des familles des phtalates, allylperfluorés, alkylphénols (y compris bisphénol A et bisphénol S), ainsi que le n-butylbenzène sulfonamide (NBBS), qui sont des substances susceptibles d'entrer dans la composition des tuyaux d'échantillonnage.

L'objectif de l'étude était de distinguer une contamination due à la seule introduction du matériel et une contamination liée à un relargage du tuyau. Quatre couples pompe/tuyau ont été testés (incluant 2 pompes et 4 tuyaux de compositions différentes) et 26 substances ont été analysées. Le protocole mis en place consiste à introduire le matériel de prélèvement dans une éprouvette en verre d'environ 50 litres, puis à réaliser une circulation de l'eau contenue dans l'éprouvette en circuit fermé. Des échantillons sont prélevés en duplicat pour chacune de ces étapes : avant introduction du matériel, après introduction du matériel, et après circulation de l'eau.

Cette étude a permis, d'une part, de mettre en place un protocole simple et peu coûteux pour la réalisation de blancs de matériel dans le cas de l'échantillonnage des eaux souterraines. Il nécessite uniquement l'acquisition d'une éprouvette en verre d'environ 50 litres. Cette étude permet également d'enrichir les connaissances liées à la contamination des eaux échantillonnées par le matériel utilisé. A quelques exceptions près, les matériels employés n'apportent pas de contamination lors de l'échantillonnage, pour les substances analysées. En effet, sur les 26 substances analysées, 12 n'ont été quantifiées dans aucun échantillon, 8 ont été quantifiées dans moins de 5 échantillons sur les 24 prélevés, mais cela ne peut pas être attribué à une contamination par le matériel de prélèvement. Il s'agirait plutôt d'une contamination ponctuelle au laboratoire au moment du prélèvement et/ou de l'analyse, malgré les précautions prises. Trois molécules pourraient avoir été introduites par certains types de matériel de prélèvement. Il s'agit du NBBS, du bisphénol A et du benzylbutylphtalate (BBP). Plusieurs substances de la famille des alkylperfluorés ont été quantifiées au cours de ces essais, mais leur présence ne peut pas être attribuée à des contaminations par le matériel de prélèvement, en raison de leur présence dans certains échantillons de « blanc analytique » (réalisés avec une eau commerciale de grade analytique ultra LC/MS) ou avant introduction du matériel d'échantillonnage. Cela met en lumière les difficultés liées à l'analyse de ces substances.

Enfin, à ce jour, l'impact du matériel d'échantillonnage sur les teneurs en NBBS et bisphénol S est peu connu. Il est important de noter que le matériel couramment utilisé ne semble pas

apporter de contamination en bisphénol S. En revanche, avec la limite de quantification donnée dans le cadre de la révision de l'agrément, il semble que le tuyau téflon soit le seul vraiment adapté pour réaliser les opérations d'échantillonnage pour l'analyse du NBBS. En effet, les 3 autres types de matériel ont conduit à des contaminations non négligeables en NBBS.

Le matériel impliquant le tuyau téflon semble particulièrement adapté pour le suivi des substances ciblées en eaux souterraines. Le tuyau d'arrosage de jardin pourrait engendrer plusieurs contaminations lors de la circulation d'eau. Il est néanmoins important de rappeler que la campagne a été réalisée en « circuit fermé », ce qui signifie que l'eau prélevée est restituée dans l'éprouvette en sortie du tuyau. Cela représente une condition défavorable par rapport à la réalité puisqu'en cas de relargage d'une substance par le matériel d'échantillonnage, il y aurait une accumulation dans l'éprouvette.

Sommaire

1. Introduction	7
2. Méthodologie	9
2.1. PROTOCOLE	9
2.1.1. Matériel d'échantillonnage	9
2.1.2. Réalisation des essais	10
2.2. SUBSTANCES RECHERCHEES LORS DE L'ANALYSE	12
3. Résultats et discussion	15
3.1. SUBSTANCES NON QUANTIFIEES AU COURS DE L'ESSAI.....	15
3.2. SUBSTANCES POUR LESQUELLES LE NOMBRE DE POSITIFS EST SUPERIEUR A 5 SUR L'ENSEMBLE DE LA CAMPAGNE	15
3.2.1. Acide perfluorobutanoïque (PFBA)	15
3.2.2. Acide perfluorooctanoïque (PFOA), acide perfluorononanoïque (PFNA), acide perfluorodécanoïque (PFDA)	17
3.2.3. N-butylbenzène sulfonamide (NBBS).....	19
3.2.4. Bisphénol A (Bis A)	21
3.3. SUBSTANCES POUR LESQUELLES LE NOMBRE DE POSITIFS EST INFERIEUR A 5 SUR L'ENSEMBLE DE LA CAMPAGNE	23
3.4. RESUME DES RESULTATS POUR L'ENSEMBLE DES SUBSTANCES ET DES CONDITIONS TESTEES	24
3.5. CRITIQUES DU PROTOCOLE	27
4. Conclusion	29
5. Bibliographie	31

Liste des Figures

Figure 1 :Description schématique des essais	11
Figure 2 :Concentrations mesurées (en µg/L) en PFBA pour l'ensemble des échantillons de la campagne	16
Figure 3 : Concentrations mesurées (en µg/L) en PFOA pour l'ensemble des échantillons de la campagne. les concentrations mesurées dans les « blancs analytiques » sont inférieures à la limite de quantification du laboratoire	18

Figure 4 : Concentrations mesurées (en µg/L) en PFNA pour l'ensemble des échantillons de la campagne. les concentrations mesurées dans les « blancs analytiques » sont inférieures à la limite de quantification du laboratoire.....	18
Figure 5 : Concentrations mesurées (en µg/L) en PFOA pour l'ensemble des échantillons de la campagne. les concentrations mesurées dans les « blancs analytiques » sont inférieures à la limite de quantification du laboratoire.....	19
Figure 6 : Concentrations mesurées (en µg/L) en NBBS pour l'ensemble des échantillons de la campagne - les concentrations mesurées dans les « blancs analytiques » sont inférieures à la limite de quantification du laboratoire.....	20
Figure 7 : Concentrations mesurées (en µg/L) en Bis A pour l'ensemble des échantillons de la campagne - les concentrations mesurées dans les « blancs analytiques » sont inférieures à la limite de quantification du laboratoire.....	22

Liste des Tableaux

Tableau 1 - Principales caractéristiques des tuyaux utilisés et pompes associées	9
Tableau 2 - Liste des substances recherchées lors de l'étude –« act » signifie que cette LQ est demandée actuellement, tandis que « 31/12/18 » signifie que les laboratoires ont jusqu'au 31/12/18 pour atteindre ce niveau de performance	13
Tableau 3 : Liste des substances pour lesquelles moins de 5 positifs positifs ont été mis en évidence pour l'ensemble des échantillons de la campagne. Echantillons dans lesquels des positifs ponctuels ont été mis en évidence et concentrations mesurées.....	23
Tableau 4 : Résumé des résultats obtenus au cours de la campagne pour l'ensemble des molécules ciblées et des conditions testées	26
Tableau 5 : Résumé des contaminations suspectées pour chaque type de matériel utilisé. Une case verte signifie qu'aucune contamination n'a été mise en évidence pour le couple matériel/molécule concerné, une case rouge signifie qu'une contamination a été mise en évidence pour le couple matériel/molécule concerné, une case grise signifie qu'un doute subsiste sur une éventuelle contamination pour le couple matériel/molécule. En cas de case rouge ou grise, l'étape « contaminante » est inscrite dans la case. Il s'agit de l'étape « introduction du matériel », qui correspond à l'étape statique des essais de ce rapport ou « circulation d'eau ».	27

Liste des Sigles

PVC : polychlorure de vinyle

PTFE : polytétrafluoroéthylène

NBBS : N-butylbenzène sulfonamide

DEHP : DiEthylHexyl Phthalate

1. Introduction

Au cours des opérations d'échantillonnage, il est recommandé de réaliser des blancs de matériel, c'est-à-dire de vérifier l'absence de contamination des échantillons prélevés par le matériel utilisé. Dans le cas des eaux de surface, cela consiste par exemple à réaliser un rinçage du matériel de prélèvement avec une eau embouteillée (ou eau propre connue) et à analyser l'eau de rinçage. Dans le cas des eaux souterraines, les échantillonnages sont le plus souvent réalisés par utilisation d'une pompe et d'un tuyau de plusieurs mètres. Il est donc impossible d'envisager un rinçage du matériel par de l'eau propre et analyser cette eau de rinçage. Néanmoins la réalisation de blanc de matériel est indispensable pour l'interprétation des résultats, en particulier lors de l'échantillonnage de certaines substances pouvant entrer dans la composition des tuyaux de prélèvement.

Cette étude fait suite aux travaux réalisés depuis plusieurs années dans le cadre d'Aquaref portant sur l'étude de l'impact du matériel d'échantillonnage sur différentes familles chimiques pouvant entrer dans la composition des tuyaux de prélèvement (phtalates, alkylperfluorés alkylphénols) [1; 2; 3; 4]. En particulier, lors de l'étude menée en 2014 [2], deux campagnes d'échantillonnage en eaux souterraines avaient été réalisées avec différents tuyaux. De nombreuses substances avaient été quantifiées avec des concentrations significatives, sans qu'il y ait nécessairement de corrélation entre les 2 campagnes. Il était également difficile de déterminer si la présence de certaines substances était due à des contaminations par le matériel au cours de la phase d'échantillonnage ou à des contaminations ponctuelles au moment de l'analyse.

Il apparaît donc indispensable de mettre en place un protocole simple à mettre en œuvre et peu coûteux pour la réalisation de blancs de matériel pour l'échantillonnage en eaux souterraines. Les substances ciblées dans cette étude sont sensiblement les mêmes que celles de l'étude réalisée en 2014 [2], auxquelles sont ajoutées le N-butylbenzène sulfonamide (NBBS) et le bisphénol S, qui font partie de « l'Avis relatif aux limites de quantification des couples 'paramètres-matrice' de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques du 8 novembre 2015 » [5] et sont susceptibles d'entrer dans la composition des tuyaux utilisés pour l'échantillonnage.

Les objectifs de cette étude sont donc doubles. D'une part, il s'agit de poursuivre l'acquisition des données concernant l'impact du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance de substances organiques en eaux souterraines pouvant entrer dans la composition des matériels d'échantillonnage. Il s'agit en particulier d'apprécier si un relargage de substances organiques par le matériel a lieu. D'autre part, cette étude a pour but de mettre à l'épreuve un protocole simple et peu coûteux pour la réalisation des blancs de matériel d'échantillonnage dans le cas des eaux souterraines.

2. Méthodologie

2.1. PROTOCOLE

La réalisation de « blanc terrain » nécessite l'utilisation de l'intégralité du matériel de prélèvement dans des conditions contrôlées afin de vérifier la non contamination du matériel, c'est-à-dire la pompe et un tuyau de plusieurs mètres. Le protocole mis en œuvre dans cette étude permet d'étudier le relargage engendré par un couple pompe/tuyau lors de la circulation en circuit fermé d'eau du robinet dans une éprouvette spécifique en verre, dont les caractéristiques sont données dans le paragraphe 2.1.2.

2.1.1. Matériel d'échantillonnage

Lors de ces essais, quatre couples pompe/tuyau ont été testés. Ils sont récapitulés dans le Tableau 1, ainsi que les caractéristiques des tuyaux employés et les sigles utilisés pour les décrire, tout au long de ce rapport.

Tuyau	Sigle	Dimensions (L x Ø _{int} x Ø _{ext})	Matériau majoritaire	Structure du matériau	Pompe associée
Tubclair®	TUB	20 m x 12 mm x 16 mm	PVC « sans phtalates »	Monocouche	Twister
Tricocclair®	TRI	24 m x 19 mm x 26 mm	PVC « sans phtalates »	Tricouche : -2 couches (interne et externe) de PVC alimentaire -un renforcement en polyester	Péristaltique MP1
Tuyau d'arrosage de jardin	JARD	30 m x 19 mm x 26 mm	PVC	Quadricouche : -3 couches de PVC (dont la couche interne) -1 couche de polyester	Péristaltique MP1
Téflon	TEF	30 m x 18 mm x 20 mm	PTFE	Monocouche	Péristaltique MP1

Tableau 1 - Principales caractéristiques des tuyaux utilisés et pompes associées

Les tuyaux tricocclair® et tubclair® proviennent du même fournisseur. Ils sont tous deux décrits comme offrant « une large compatibilité chimique » et sont garantis « sans phtalates ». Cela signifie que le contenu total en phtalates est inférieur à 0,6% et que le contenu en DiEthylHexyl Phthalate (DEHP) est inférieur à 0,1%.

Les 4 tuyaux utilisés dans cette étude sont neufs. Les pompes sont celles employées couramment lors des opérations d'échantillonnage en eaux souterraines et ont été rincées avec de l'eau du robinet selon un protocole établi au BRGM.

2.1.2. Réalisation des essais

Acquisition d'une éprouvette en verre

Pour cette étude, une éprouvette cylindrique en verre d'environ 50L (diamètre extérieur 215 mm, hauteur 1.5 m), pourvue d'un robinet en polytétrafluoroéthylène (PTFE) à la base a été achetée. Le but était d'obtenir un récipient répondant aux critères suivants :

- Matière : verre, ne doit pas contenir de colle
- Volume : 50L environ, pour disposer d'un volume d'eau suffisant, en raison du nombre de prélèvements réalisés
- Hauteur : 1m minimum (pour assurer une colonne d'eau suffisante au-dessus des pompes)

Au moment de la réalisation de l'étude, un tel récipient n'était pas disponible commercialement. Mais elle a été réalisée à façon par une entreprise réalisant des travaux de verrerie.

Montage

Au cours des essais, elle est maintenue immobile grâce à un support métallique. L'eau utilisée dans ces essais est de l'eau du robinet. Le remplissage de l'éprouvette a été réalisé par utilisation d'un béccher de 5L en verre préalablement rincé plusieurs fois à l'eau du robinet. Le montage est présenté sur la photographie 1 (avec le matériel TRI). Il faut noter que seul environ 1m de tuyau est immergé dans l'eau.



photographie 1 : éprouvette remplie d'eau contenant le matériel TRI au moment du prélèvement d'un échantillon.

Avant la réalisation des essais, l'éprouvette a été rincée à l'eau du robinet plusieurs fois. Au début de la manipulation, et après chaque changement de pompe et/ou de tuyau, l'éprouvette est rincée avec de l'eau du robinet par remplissage au tiers de sa contenance puis vidange complète avec le robinet en PTFE.

Pour chaque couple pompe/tuyau, trois prélèvements ont été effectués, en réplikat, dans l'ordre suivant, comme cela est illustré sur la Figure 1 :

- « blanc de cuve » (noté CUVE dans la suite du rapport): l'eau contenue dans l'éprouvette est prélevée immédiatement après le remplissage. Il s'agit d'échantillons de référence correspondant au blanc de l'eau contenue dans la cuve avant introduction de matériel.
- « prélèvement statique » (noté STAT dans la suite du rapport): le matériel d'échantillonnage (pompe et tuyau) est introduit à mi-hauteur dans l'éprouvette mais la pompe n'est pas mise en route, l'eau ne circule pas. Un prélèvement est effectué après 30 minutes. Cet échantillon permet de vérifier si la seule présence de matériel apporte une contamination, en dehors de toute circulation d'eau dans la pompe et le tuyau.
- « prélèvement après circulation » (noté ECH dans la suite du rapport): l'eau est mise en circulation fermée dans la pompe et le tuyau pendant 1h30. L'extrémité du tuyau par laquelle l'eau est restituée à l'éprouvette n'est pas immergée. Le débit de la pompe est réglé de sorte à se rapprocher des conditions réelles de prélèvement.

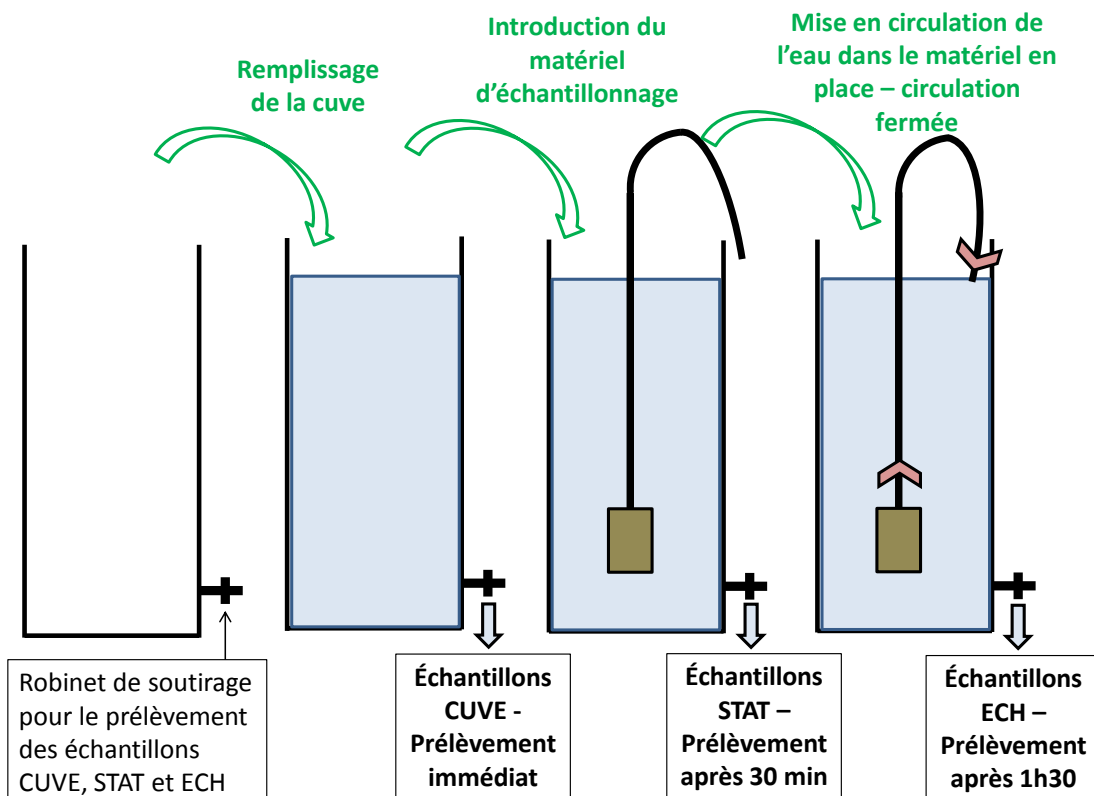


Figure 1 :Description schématique des essais

Cette méthodologie permet ainsi de distinguer les éventuelles contaminations dues à la simple introduction du matériel d'échantillonnage de celles dues à une exposition prolongée de l'eau prélevée à une source de contamination.

A ces prélèvements s'ajoutent également un « blanc analytique » réalisé en duplicat, au laboratoire avec de l'eau commerciale de grade analytique ultra LC/MS, théoriquement exempt des substances ciblées. Ce blanc n'est pas soumis à l'influence du matériel d'échantillonnage et permet de vérifier la performance analytique du laboratoire d'analyse.

Chaque prélèvement a été effectué en duplicat. Les échantillons ont ensuite été conservés à 4°C dans l'obscurité avant expédition en laboratoire dans des glacières.

Les prélèvements se sont déroulés sur deux jours, les 17/11/2015 et 18/11/2015. Tous les échantillons ont ensuite été expédiés aux laboratoires le 19/11/2015 et leur réception par les laboratoires a été confirmée le 20/11/2015.

2.2. SUBSTANCES RECHERCHEES LORS DE L'ANALYSE

26 substances appartenant aux familles alkylphénols, alkylperfluorés et phtalates ont été ciblées. Le Tableau 2 récapitule les informations pratiques pour la réalisation des analyses, c'est-à-dire, la liste complète des substances, leur famille chimique, le laboratoire ayant réalisé les analyses et les limites de quantifications.

Famille	Substance	Abrév.	CODE SANDRE	Laboratoire ayant réalisé l'analyse	LQ laboratoire (µg/L)	principe de la méthode d'analyse	valeur limite avis du 8/11/2015 (µg/L)
Phtalates	Diethylphtalate	DEP	1527	LABOCEA - BREST	0,2	extraction liquide/liquide puis analyse GC/MS selon NF EN ISO 18859	0,05 (31/12/18)
	Diisobutylphtalate	DiBP	5325		0,3		
	Dibutylphtalate	DBP	1462		0,1		0,4 (act) 0,05 (31/12/18)
	Benzylbutylphtalate	BBP	1924		0,1		0,4 (act) 0,05 (31/12/18)
	Di (2-ethylhexyl) phtalate	DEHP	6616		0,1		0,4
	Dimethylphtalate	DMP	1489		0,1		0,4
	Diocetylphthalate	DOP	3342		0,1		
Alkylperfluorés	Acide Perfluorobutanoïque	PFBA	5980	LABOCEA - BREST	0,02	ISO 25101	
	Acide Perfluoropentanoïque	PFPeA	5979		0,005		
	Acide Perfluorohexanoïque	PFHxA	5978		0,002		0,01 (act) 0,002 (31/12/18)
	Acide Perfluorobutane Sufonique	PFBS	6025		0,001		
	Acide Perfluoroheptanoïque	PFHpA	5977		0,002		0,002 (31/12/18)
	Acide Perfluorooctanoïque	PFOA	5347		0,001		0,01 (act) 0,002 (31/12/18)
	Acide Perfluorohexane Sufonique	PFHxS	6830		0,002		0,01 (act) 0,002 (31/12/18)
	Acide Perfluorononanoïque	PFNA	6508		0,001		
	Acide Perfluorodecanoïque	PFDA	6509		0,001		0,002 (31/12/18)
	Acide Perfluorooctane Sulfonique	PFOS	6561		0,002		0,01 (act) 0,002 (31/12/18)
alkylphenols	Bisphénol S	Bis S	7594	IANESCO - POITIERS	0,02	LC/MS-MS	0,02 (31/12/18)
	Bisphénol A	Bis A	2766	ALPA CHIME - ROUEN	0,01	extraction liquide/liquide puis analyse GC/MS	0,05 (act) 0,02 (31/12/18)
	Nonylphénol	NP	6598		0,1		
	Octylphenols	OP	6600		0,1		
	4-Nonylphénol monoéthoxylate	NP1EO	6366		0,1		0,1
	4-Nonylphénol diéthoxylate	NP2EO	6369		0,1		
	4-Octylphénol monoéthoxylate	OP1EO	6370		0,1		
4-Octylphénol diéthoxylate	OP2EO	6371	0,1				
dérivé du benzène	N butylbenzène sulfonamide	NBBS	5299	IANESCO - POITIERS	0,05	extraction liquide/liquide puis analyse GC/MS	0,1

Tableau 2 - Liste des substances recherchées lors de l'étude – « act » signifie que cette LQ est demandée actuellement, tandis que « 31/12/18 » signifie que les laboratoires ont jusqu'au 31/12/18 pour atteindre ce niveau de performance

Il est à noter que le code SANDRE [6598] regroupe les deux codes SANDRE [1958] (4-nonylphénols ramifiés) et [1957] (nonylphénols linéaires). De même, le code SANDRE [6600] regroupe les deux codes SANDRE [1920] (p-(n-octyl) phénol) et [1959] (4-tert-Octylphenol).

3. Résultats et discussion

3.1. SUBSTANCES NON QUANTIFIEES AU COURS DE L'ESSAI

Les substances pour lesquelles les concentrations mesurées sont inférieures aux limites de quantification des laboratoires pour l'ensemble des échantillons de la campagne sont listées ci dessous. Pour ces substances, aucun relargage n'a été mis en évidence pour l'ensemble du matériel testé dans les conditions décrites en 2.1. En conséquence, elles ne seront pas incluses aux discussions.

- Diethylphtalate (DEP)
- Diisobutylphtalate (DiBP)
- Dibutylphtalate (DBP)
- Dioctylphtalate (DOP)
- Acide perfluorohexanoïque (PFHxA)
- Acide perfluorobutane sulfonique (PFBS)
- Nonylphénols (NP)
- Octylphénols (OP)
- 4-nonylphénol monoéthoxylate (NP1EO)
- 4-nonylphénol diéthoxylate (NP2EO)
- 4-octylphénol monoéthoxylate (OP1EO)
- 4-octylphénol diéthoxylate (OP2EO)

3.2. SUBSTANCES POUR LESQUELLES LE NOMBRE DE POSITIFS EST SUPERIEUR A 5 SUR L'ENSEMBLE DE LA CAMPAGNE

Parmi les 26 substances analysées, certaines sont retrouvées dans plus de 5 échantillons au cours de la campagne. Selon les cas, il peut s'agir d'une contamination résultant de l'introduction du matériel ou bien d'une contamination liée à un relargage du matériel lors de la mise en circulation de l'eau. Dans cette partie, pour une substance donnée, on appelle « positif » un échantillon présentant une concentration supérieure à la limite de quantification.

Les deux échantillons de « blanc analytique » réalisés avec une eau de grade analytique ultra LC/MS sont exempts de toutes les substances recherchées, sauf de PFBA, comme cela est détaillé en 3.2.1.

3.2.1. Acide perfluorobutanoïque (PFBA)

Les concentrations en PFBA mesurées pour l'ensemble des échantillons de la campagne sont reportées sur la Figure 2. Dans tous les échantillons, y compris les blancs réalisés avec une eau commerciale de grade analytique ultra LC/MS, les teneurs en PFBA sont supérieures à la limite de quantification du laboratoire.

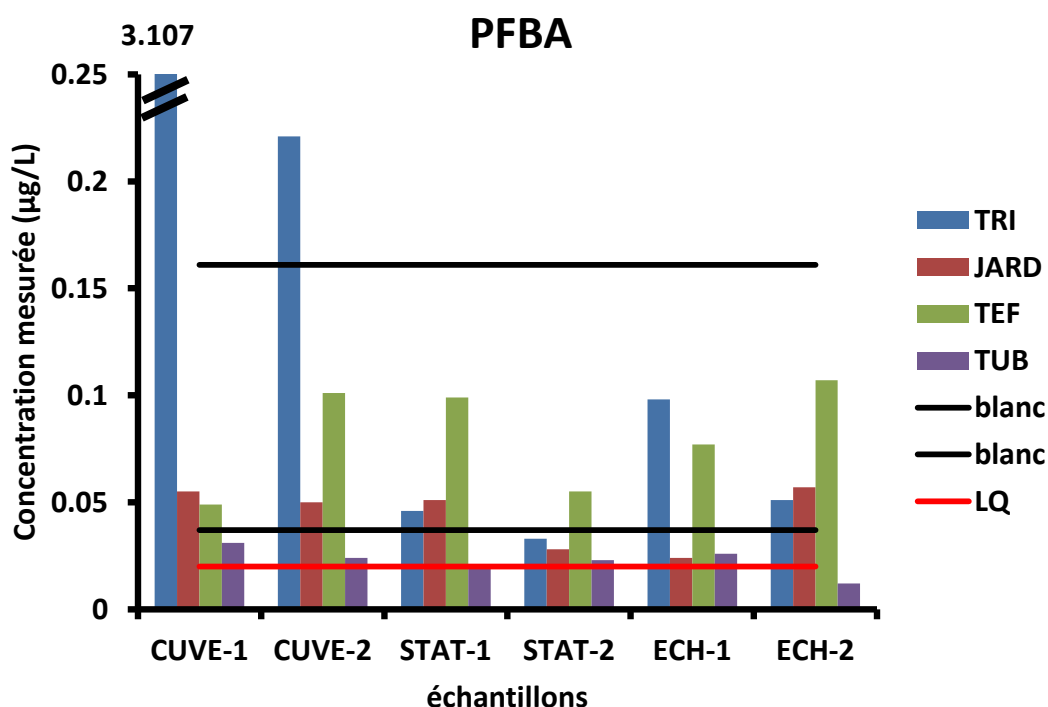


Figure 2 : Concentrations mesurées (en µg/L) en PFBA pour l'ensemble des échantillons de la campagne

Il est important de noter que pour cette substance, les teneurs mesurées dans les échantillons de « blanc analytique » réalisés avec une eau commerciale de grade analytique (voir 2.1.2) sont supérieures à la limite de quantification du laboratoire, voire supérieures aux concentrations mesurées dans certains échantillons. On pourrait supposer la présence de cette molécule dans l'eau commerciale de grade analytique utilisée pour réaliser les « blancs analytiques ». Les 2 répliqués de « blancs analytiques » présentent des concentrations significativement différentes : 0,037µg/L et 0,161µg/L. Ces 2 répliqués ont été réalisés avec 2 bouteilles différentes, mais appartenant au même lot. Enfin, il existe une réelle difficulté pour l'analyse de cette molécule, confirmée par le laboratoire d'analyse, qui a revu sa limite de quantification à la hausse.

Les résultats obtenus pour cette molécule sont donc à prendre avec précautions.

Matériel TRI

Dans le cas du matériel TRI (cf Tableau 1 pour la description du matériel), les échantillons « CUVE » sont positifs et les concentrations mesurées pour les 2 répliqués sont respectivement 3,107 µg/L et 0,221 µg/L pour les échantillons TRI-CUVE-1 et TRI-CUVE-2. Or le matériel n'est pas présent dans la cuve pour la réalisation de ces échantillons. Ces deux répliqués ne sont pas cohérents. Ces échantillons sont les premiers prélevés dans la cuve. Il est possible que les rinçages, réalisés avant les essais, du robinet de prélèvement n'étaient pas suffisants. Il est possible que l'eau présente dans la cuve soit contaminée puisque tous les échantillons contiennent une concentration significative en PFBA, bien que les concentrations mesurées dans les échantillons de type STAT et ECH soient plus faibles que celles mesurées dans les échantillons CUVE. Ces résultats ne permettent pas de conclure sur la contamination de l'eau contenue dans l'éprouvette par le matériel TRI. Ces résultats sont à prendre avec précaution en raison des difficultés d'analyse pour cette substance.

Matériels JARD, TUB et TEF

Pour les matériels JARD, TEF et TUB, tous les échantillons contiennent également une teneur significative en PFBA, y compris les échantillons « CUVE ». Les réplicats sont cohérents, et les teneurs mesurées dans tous les échantillons sont du même ordre de grandeur. Cela peut signifier que l'eau contenue dans la cuve contenait une teneur non négligeable en PFBA. De plus, pour cette substance, il semble que la présence du matériel (échantillons STAT) puis la mise en circulation de l'eau (ECH) dans ces matériels n'ont pas augmenté les teneurs en PFBA.

Conclusion PFBA

Dans le cas du PFBA, tous les prélèvements réalisés au cours de la campagne, ainsi que les échantillons de « blanc analytique », réalisés avec une eau commerciale de grade analytique ultra LC/MS, présentent des concentrations supérieures à la limite de quantification du laboratoire. Mis à part les deux réplicats TRI-CUVE, pour lesquels les concentrations en PFBA sont plus élevées, les concentrations mesurées dans tous les échantillons sont du même ordre de grandeur, entre 0,050 et 0,100 µg/L. Les deux « blancs analytiques » réalisés avec une eau commerciale de grade analytique ultra LC/MS ne sont pas cohérents : les teneurs en PFBA mesurées dans ces échantillons sont 0,037 et 0,161 µg/L. Cela pourrait signifier que l'eau commerciale de grade analytique utilisée pour réaliser ces « blancs analytiques » contient une teneur significative en PFBA. De plus, la plupart des échantillons de la campagne présentent des concentrations en PFBA comprises entre ces 2 valeurs. Néanmoins, les résultats relatifs à cette substance sont à prendre avec précautions en raison de réelles difficultés liées à l'analyse de cette substance. En conséquence aucun effet de contamination/relargage systématique du matériel utilisé pour l'échantillonnage ni d'effet d'accumulation n'a pu être démontré. En effet, pour les 4 types de matériels testés, tous les échantillons (CUVE, STAT et ECH) ont des teneurs en PFBA du même ordre de grandeur.

3.2.2. Acide perfluorooctanoïque (PFOA), acide perfluorononanoïque (PFNA), acide perfluorodécanoïque (PFDA)

Les résultats obtenus pour ces 3 molécules sont similaires. Ils sont présentés sur les Figure 3 à Figure 5. Les échantillons de « blancs analytiques » réalisés avec une eau de grade analytique ultra LC/MS sont exempts de ces substances.

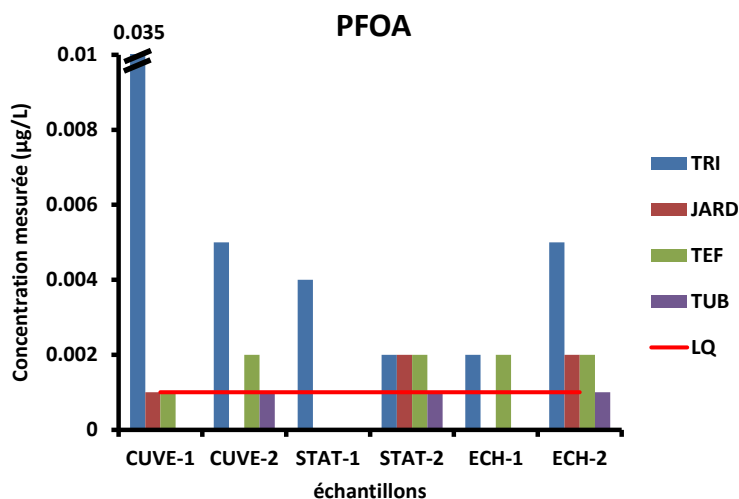


Figure 3 : Concentrations mesurées (en µg/L) en PFOA pour l'ensemble des échantillons de la campagne. les concentrations mesurées dans les « blancs analytiques » sont inférieures à la limite de quantification du laboratoire

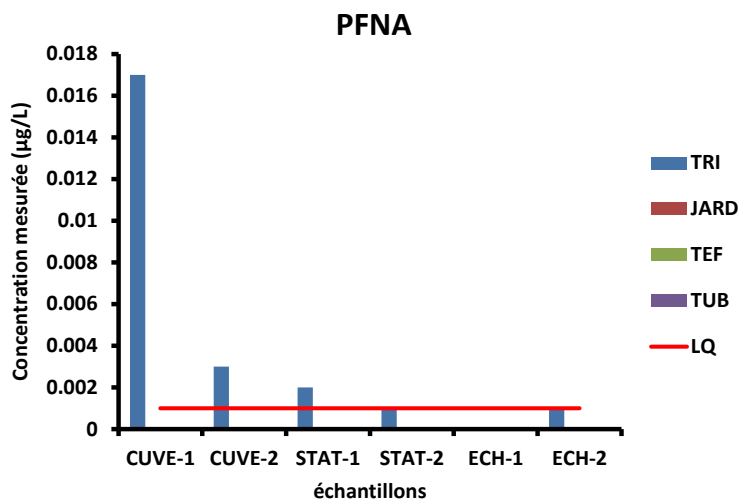


Figure 4 : Concentrations mesurées (en µg/L) en PFNA pour l'ensemble des échantillons de la campagne. les concentrations mesurées dans les « blancs analytiques » sont inférieures à la limite de quantification du laboratoire

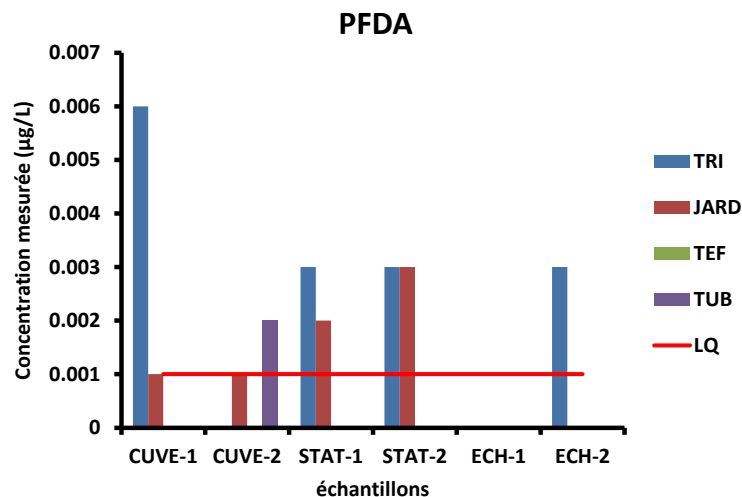


Figure 5 : Concentrations mesurées (en µg/L) en PFOA pour l'ensemble des échantillons de la campagne. les concentrations mesurées dans les « blancs analytiques » sont inférieures à la limite de quantification du laboratoire

Il est à noter que l'échantillon TRI-CUVE-1, c'est-à-dire l'échantillon de référence pour le matériel TRI, contient les 3 substances PFOA, PFNA, PFDA. Les concentrations mesurées pour ces 3 substances dans cet échantillon sont nettement supérieures à la limite de quantification. Il ne s'agit pas de contamination par le matériel de prélèvement puisque cet échantillon a été réalisé avant introduction de matériel dans la cuve. Il peut s'agir d'une contamination de l'échantillon au moment du prélèvement ou de l'analyse et cela met en évidence les difficultés pour le suivi de ces substances. Egalement, cet échantillon est le premier qui a été prélevé dans la cuve, il est possible que les rinçages du robinet de prélèvement, réalisés avant la campagne, n'étaient pas suffisants. Il est peu probable que ce soit la cuve ou l'eau qu'elle contient qui était contaminée car alors les substances présentes dans cet échantillon TRI-CUVE-1 seraient également présentes dans les échantillons suivants (TRI-CUVE-2, et les échantillons TRI-STAT et TRI-ECH), avec des teneurs proches. Ce n'est pas le cas. Pour les 3 substances PFOA, PFNA et PFDA, quel que soit le matériel utilisé, les teneurs retrouvées dans les échantillons STAT et ECH sont faibles, voire inférieures à la limite de quantification. Ces résultats ne mettent pas en évidence d'effet de contamination par le matériel de prélèvement pour ces 3 substances, y compris après une circulation de l'eau dans le matériel.

3.2.3. N-butylbenzène sulfonamide (NBBS)

Les concentrations en NBBS mesurées pour l'ensemble des échantillons de la campagne sont reportées sur la Figure 6. Plusieurs échantillons présentent des concentrations supérieures à la limite de quantification.

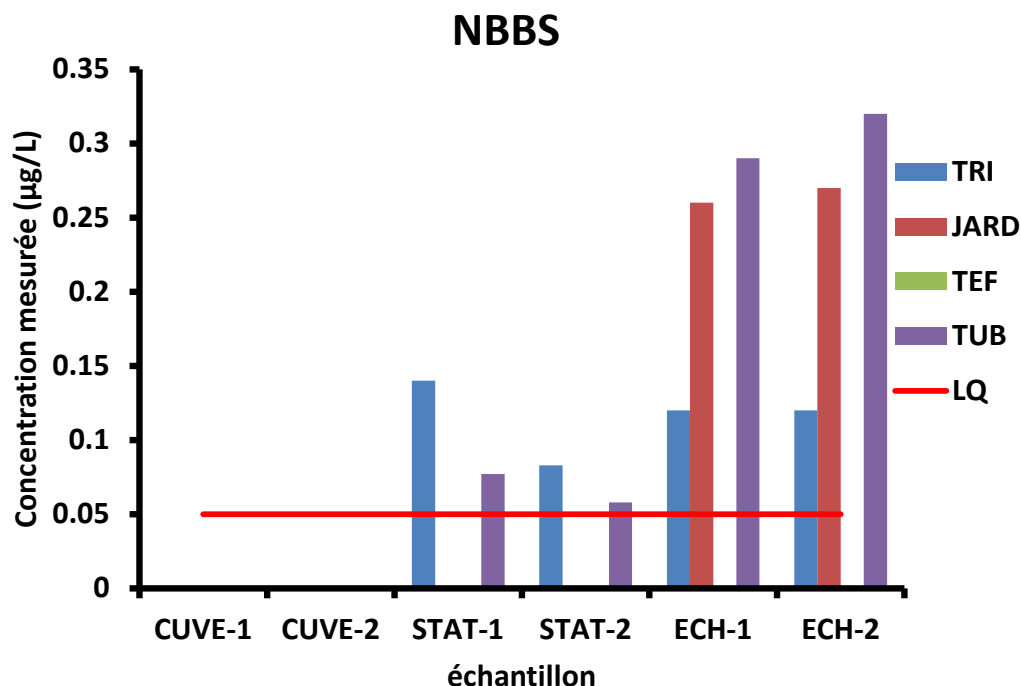


Figure 6 : Concentrations mesurées (en µg/L) en NBBS pour l'ensemble des échantillons de la campagne - les concentrations mesurées dans les « blancs analytiques » sont inférieures à la limite de quantification du laboratoire

Aucun échantillon prélevé dans le cadre de la série TEF n'est positif. Les échantillons de « blancs analytiques » réalisés avec une eau de grade analytique ultra LC/MS sont exempts de cette substance.

Matériel JARD

Les deux échantillons ECH sont positifs avec des concentrations significatives (0,26 et 0,27 µg/L). Les échantillons CUVE n'étant pas positifs, cela signifie que l'eau initialement contenue dans la cuve ne contenait pas de NBBS. Les échantillons STAT n'étant pas positifs, cela signifie que l'introduction du matériel n'a pas apporté de NBBS. Cet exemple montre que la circulation de l'eau dans le matériel JARD a apporté une contamination en NBBS. Ce serait donc le revêtement interne du tuyau qui serait responsable de cette contamination.

Matériel TRI

Les échantillons de référence CUVE ne sont pas positifs. Cela signifie que l'eau initialement contenue dans la cuve ne contenait pas de NBBS. Mais les quatre autres échantillons (STAT et ECH) sont positifs. Les concentrations mesurées sont significativement supérieures à la limite de quantification et du même ordre de grandeur pour les 4 échantillons. Cela signifie que l'introduction du matériel a conduit à une contamination de l'eau présente dans la cuve par NBBS mais que la circulation de l'eau dans le matériel TRI n'a pas créé d'accumulation supplémentaire de la substance.

Matériel TUB

Les échantillons de référence CUVE ne sont pas positifs. Cela signifie que l'eau initialement contenue dans la cuve ne contenait pas de NBBS. L'introduction du matériel TUB conduit à une augmentation de la concentration. En effet, les concentrations mesurées sont 0,077 et 0,058 µg/L respectivement pour les échantillons STAT-1 et -2. Puis la circulation d'eau dans le matériel TUB conduit à une nouvelle augmentation de la concentration en NBBS. Les concentrations mesurées sont 0,29 et 0,32 µg/L respectivement pour les échantillons ECH-1 et -2.

Conclusion NBBS

Cette substance présente les 3 exemples de contamination :

- contamination uniquement liée à l'introduction du matériel, non exacerbée par la circulation d'eau dans le matériel (matériel TRI)
- contamination uniquement induite par la circulation de l'eau dans le matériel (matériel JARD)
- première contamination au moment de l'introduction du matériel, puis augmentation de la contamination au moment de la circulation de l'eau dans le matériel (matériel TUB)

La différence de comportement observée pour les matériels TRI et TUB n'est pas évidente à expliquer. En effet, d'après les informations données par le fournisseur, les tuyaux tricoclair® et tubclair® utilisés dans ces essais sont très similaires. En particulier les revêtements extérieur et intérieur du tube sont en PVC souple. Seul un renforcement en polyester est présent dans le tuyau tricoclair® en couche intermédiaire entre les deux couches interne et externe de PVC souple. La contamination supplémentaire au moment de la circulation de l'eau dans le matériel TUB pourrait être due à la pompe, qui n'est pas la même pour ces 2 montages. Cela met en évidence l'importance de l'étape statique, qui permet d'apprécier la contamination liée à l'introduction du matériel dans la cuve.

3.2.4. Bisphénol A (Bis A)

Les concentrations en Bis A mesurées pour l'ensemble des échantillons de la campagne sont reportées sur la Figure 7. Plusieurs échantillons présentent des concentrations supérieures à la limite de quantification. Les échantillons de « blanc » réalisés avec une eau de grade analytique ultra LC/MS sont exempts de cette substance.

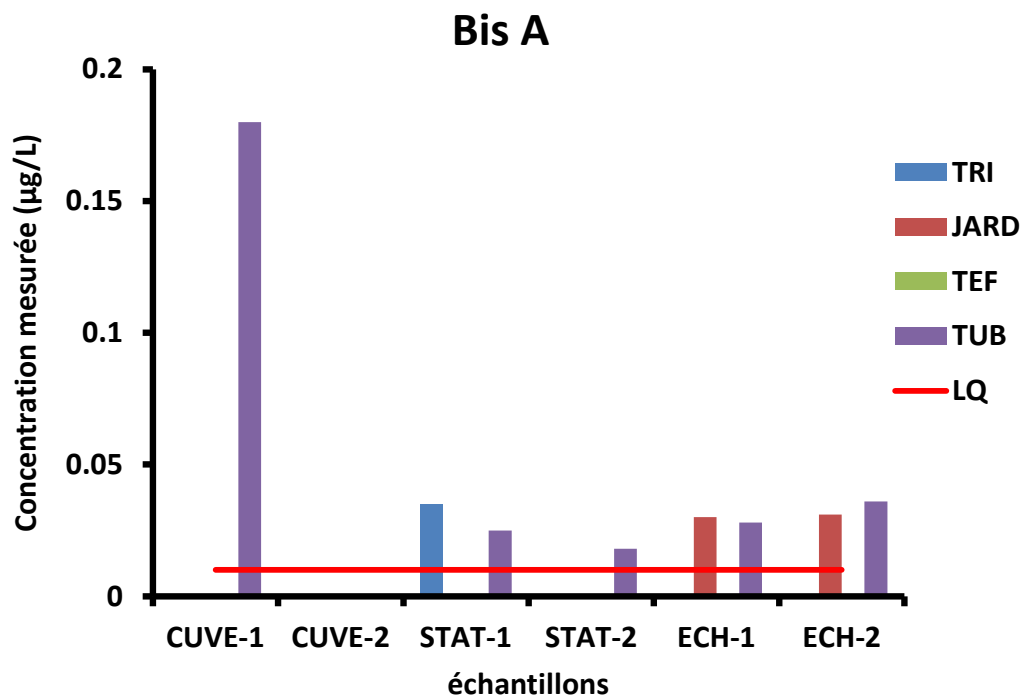


Figure 7 : Concentrations mesurées (en µg/L) en Bis A pour l'ensemble des échantillons de la campagne - les concentrations mesurées dans les « blancs analytiques » sont inférieures à la limite de quantification du laboratoire

Aucun échantillon prélevé avec le matériel TEF n'est positif.

Dans le cadre des essais menés avec le matériel TRI, un seul échantillon (STAT-1) présente une concentration supérieure à la limite de quantification. Il est difficile d'expliquer cette valeur et cela est plus probablement dû à une contamination ponctuelle au moment du prélèvement ou de l'analyse plutôt qu'à un relargage du matériel de prélèvement.

Matériel JARD

Les résultats sont similaires à ceux obtenus dans le cas du matériel JARD pour la substance NBBS. Les deux échantillons ECH sont positifs avec des concentrations significatives (0,030 et 0,031 µg/L). Les échantillons CUVE n'étant pas positifs, cela signifie que l'eau initialement contenue dans la cuve ne contenait pas de Bis A. Les échantillons STAT n'étant pas positifs, cela signifie que l'introduction du matériel n'a pas apporté de Bis A. Cet exemple montre que la circulation de l'eau dans le matériel JARD a apporté une faible contamination en Bis A.

Matériel TUB

L'échantillon CUVE-1 contient une concentration très importante en Bis A (0,18 µg/L) qui n'est pas retrouvé dans le second réplicat. Il est difficile d'expliquer cette valeur et cela pourrait être dû à une contamination ponctuelle au moment du prélèvement et/ou de l'analyse. Néanmoins, on peut noter que les 4 échantillons STAT et ECH sont positifs avec des concentrations proches. Cela pourrait signifier que l'introduction du matériel a conduit à une contamination de l'eau présente dans la cuve par le Bis A mais que la circulation de l'eau dans le matériel TUB n'a pas créé d'accumulation supplémentaire de la substance.

Conclusion Bis A

Les matériels TEF et TRI sont inertes pour cette substance.

Pour le Bis A, une faible contamination a pu être mise en évidence par le matériel JARD lors de la circulation de l'eau. L'introduction du matériel JARD dans la cuve n'avait engendré de contamination.

L'introduction du matériel TUB semble conduire à une faible contamination, qui n'est pas accrue lors de la mise en circulation de l'eau. Néanmoins, il est difficile d'affirmer ce point en raison de la teneur importante en Bis A pour un des échantillons de référence (CUVE-1).

3.3. SUBSTANCES POUR LESQUELLES LE NOMBRE DE POSITIFS EST INFÉRIEUR A 5 SUR L'ENSEMBLE DE LA CAMPAGNE

Parmi les 26 substances analysées, 8 sont quantifiées ponctuellement dans moins de 5 échantillons sur l'ensemble de la campagne. Il est difficile d'expliquer toutes les occurrences et les concentrations mesurées seraient plutôt dues à des contaminations ponctuelles au moment du prélèvement et/ou de l'analyse. Elles ne sont pas explicables par des contaminations par le matériel d'échantillonnage, puisque cela est observé pour certains échantillons de référence (échantillons CUVE). Les substances présentant des contaminations ponctuelles sont listées dans le Tableau 3, ainsi que les échantillons dans lesquels ces substances présentent des positifs et les concentrations mesurées.

Substance	Abrév.	CODE SANDRE	LQ laboratoire (µg/L)	nom des échantillons	concentration mesurée (µg/L)
Benzylbutylphtalate	BBP	1924	0,1	TRI-STAT-1	0,15
				TRI-STAT-2	0,15
Di (2-ethylhexyl) phtalate	DEHP	6616	0,1	TRI-CUVE-1	0,2
Diméthylphtalate	DMP	1489	0,1	TUB-ECH-1	0,11
				TUB-ECH-2	0,1
Acide Perfluoropentanoïque	PFPeA	5979	0,005	TRI-CUVE-1	0,052
				TRI-CUVE-2	0,011
				TRI-STAT-1	0,014
Acide Perfluoroheptanoïque	PFHpA	5977	0,002	TRI-CUVE-1	0,007
				TRI-ECH-2	0,003
Acide Perfluorohexane Sufonique	PFHxS	6830	0,002	TRI-ECH-2	0,002
				TUB-STAT-1	0,002
Acide Perfluorooctane Sulfonique	PFOS	6561	0,002	TUB-STAT-2	0,004
Bisphénol S	Bis S	7594	0,02	TRI-CUVE-1	0,025
				JARD-CUVE-1	0,025

Tableau 3 : Liste des substances pour lesquelles moins de 5 positifs positifs ont été mis en évidence pour l'ensemble des échantillons de la campagne. Echantillons dans lesquels des positifs ponctuels ont été mis en évidence et concentrations mesurées.

Il est à noter également que l'échantillon TRI-CUVE, c'est-à-dire l'échantillon de référence pour le matériel TRI contient plusieurs substances de la famille des alkylperfluorés (6 molécules sur les 10 ciblées) et du DEHP avec des concentrations significatives. Comme cela a été discuté en 3.2.2, il ne s'agit pas de contamination par le matériel de prélèvement puisque cet échantillon a été réalisé avant introduction de matériel dans la cuve. Il peut s'agir d'une contamination de

l'échantillon au moment du prélèvement ou à l'analyse et cela met en évidence les difficultés pour l'analyse de ces substances, en particulier des alkylperfluorés, ou une possible contamination des échantillons par le robinet de soutirage de l'éprouvette, pour lequel les rinçages réalisés avant la campagne étaient peut être insuffisants. Cette explication est également à rapprocher de la très forte teneur en PFBA retrouvée dans le prélèvement TRI-CUVE-1 (cf 3.2.1).

Dans le cas du benzylbutylphtalate (BBP), les échantillonnages réalisés avec les matériels TUB, TEF et JARD ne présentent pas de concentrations supérieures à la limite de quantification du laboratoire. En revanche, deux échantillons sont positifs dans le cas de l'utilisation du matériel TRI. Il s'agit des échantillons STAT. Les concentrations mesurées sont proches de la limite de quantification. En prenant en compte l'incertitude analytique, il est possible que ces concentrations ne soient pas significativement différentes de la limite de quantification. Néanmoins, étant donné que tous les autres échantillons ont des concentrations « <LQ », et que les concentrations mesurées dans les deux réplicats TRI-STAT-1 et TRI-STAT-2 sont égales (0,15 µg/L), on pourrait également envisager que l'introduction du matériel ait conduit à une contamination de l'eau contenue dans la cuve. Les échantillons TRI-ECH-1 et TRI-ECH-2 présentent des concentrations inférieures à la limite de quantification du laboratoire. Une hypothèse pour expliquer ces observations serait que la molécule de BBP s'est adsorbée sur la surface intérieure du tuyau TRI au cours de la circulation d'eau. D'autres études seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Dans le cas du DMP, avec le matériel TUB, les deux échantillons ECH (TUB-ECH-1 et TUB-ECH-2) présentent des concentrations très légèrement supérieures à la limite de quantification du laboratoire. Etant donné les concentrations très faibles, il est délicat de conclure que le matériel TUB a conduit à une contamination par du DMP au moment de la circulation d'eau dans le tuyau. Cependant, cette hypothèse ne peut pas être totalement exclue.

3.4. RESUME DES RESULTATS POUR L'ENSEMBLE DES SUBSTANCES ET DES CONDITIONS TESTEES

Le Tableau 4 récapitule l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette campagne pour les 26 molécules ciblées.

						Résultats essais présentés dans ce rapport			
Famille	Substance	Abrév.	CODE SANDRE	LQ laboratoire (µg/L)	valeur limite avis du 8/11/2015 (µg/L)	Aucun positif au cours de la campagne (tous matériels)	moins de 5 positifs sur les 24 prélèvements de la campagne (tous matériels)		Plusieurs échantillons avec des teneurs > LQ: influence du matériel? Discussion détaillée dans le corps du texte
							nom des échantillons	concentration mesurée (µg/L)	
Phtalates	Diethylphtalate	DEP	1527	0,2	0,05 (31/12/18)	x			
	Diisobutylphtalate	DiBP	5325	0,3		x			
	Dibutylphtalate	DBP	1462	0,1	0,4 (act) 0,05 (31/12/18)	x			
	Benzylbutylphtalate	BBP	1924	0,1	0,4 (act) 0,05 (31/12/18)		TRI-STAT-1 TRI-STAT-2	0,15 0,15	
	Di (2-ethylhexyl) phtalate	DEHP	6616	0,1	0,4		TRI-CUVE-1	0,2	
	Dimethylphtalate	DMP	1489	0,1	0,4		TUB-ECH-1 TUB-ECH-2	0,11 0,1	
	Dioctylphtalate	DOP	3342	0,1		x			
Alkyperfluorés	Acide Perfluorobutanoïque	PFBA	5980	0,02					x
	Acide Perfluoropentanoïque	PFPeA	5979	0,005			TRI-CUVE-1 TRI-CUVE-2 TRI-STAT-1	0,052 0,011 0,014	
	Acide Perfluorohexanoïque	PFHxA	5978	0,002	0,01 (act) 0,002 (31/12/18)	x			
	Acide Perfluorobutane Sufonique	PFBS	6025	0,001		x			
	Acide Perfluoroheptanoïque	PFHpA	5977	0,002	0,002 (31/12/18)		TRI-CUVE-1 TRI-ECH-2	0,007 0,003	
	Acide Perfluorooctanoïque	PFOA	5347	0,001	0,01 (act) 0,002 (31/12/18)				x
	Acide Perfluorohexane Sufonique	PFHxS	6830	0,002	0,01 (act) 0,002 (31/12/18)		TRI-ECH-2 TUB-STAT-1	0,002 0,002	
	Acide Perfluorononanoïque	PFNA	6508	0,001					x
	Acide Perfluorodecanoïque	PFDA	6509	0,001	0,002 (31/12/18)				x
Acide Perfluorooctane Sulfonique	PFOS	6561	0,002	0,01 (act) 0,002 (31/12/18)		TUB-STAT-2	0,004		

						Résultats essais présentés dans ce rapport			
Famille	Substance	Abrév.	CODE SANDRE	LQ laboratoire (µg/L)	valeur limite avis du 8/11/2015 (µg/L)	Aucun positif au cours de la campagne (tous matériels)	moins de 5 positifs sur les 24 prélèvements de la campagne (tous matériels)		Plusieurs échantillons avec des teneurs > LQ: influence du matériel? Discussion détaillée dans le corps du texte
							nom des échantillons	concentration mesurée (µg/L)	
alkylphenols	Bisphénol S	Bis S	7594	0,02	0,02 (31/12/18)		TRI-CUVE-1 JARD-CUVE-1	0,025 0,025	
	Bisphénol A	Bis A	2766	0,01	0,05 (act) 0,02 (31/12/18)				x
	Nonylphénol	NP	6598	0,1		x			
	Octylphenols	OP	6600	0,1		x			
	4-Nonylphénol monoéthoxylate	NP1EO	6366	0,1	0,1	x			
	4-Nonylphénol diéthoxylate	NP2EO	6369	0,1		x			
	4-Octylphénol monoéthoxylate	OP1EO	6370	0,1		x			
4-Octylphénol diéthoxylate	OP2EO	6371	0,1		x				
dérivé du benzène	N butylbenzène sulfonamide	NBBS	5299	0,05	0,1				x

Tableau 4 : Résumé des résultats obtenus au cours de la campagne pour l'ensemble des molécules ciblées et des conditions testées

Le Tableau 5 résume les différentes contaminations suspectées pour chaque type de matériel testé. Il permet à la fois de savoir si le matériel est susceptible d'engendrer une contamination et à quel moment cette contamination semble avoir lieu, à la lecture des résultats obtenus dans cette étude.

molécule	NBBS	Bis A	BBP	DMP
matériel utilisé				
TEF				
TUB	- Introduction matériel -circulation d'eau	- Introduction matériel		- circulation d'eau ???
TRI	- Introduction matériel		- Introduction matériel -adsorption sur la surface interne du tuyau au cours de la circulation d'eau ???	
JARD	-circulation d'eau	-circulation d'eau		

Tableau 5 : Résumé des contaminations suspectées pour chaque type de matériel utilisé. Une case verte signifie qu'aucune contamination n'a été mise en évidence pour le couple matériel/molécule concerné, une case rouge signifie qu'une contamination a été mise en évidence pour le couple matériel/molécule concerné, une case grise signifie qu'un doute subsiste sur une éventuelle contamination pour le couple matériel/molécule. En cas de case rouge ou grise, l'étape « contaminante » est inscrite dans la case. Il s'agit de l'étape « introduction du matériel », qui correspond à l'étape statique des essais de ce rapport ou « circulation d'eau ».

Bien que certains échantillons présentent des teneurs significatives pour certaines substances de la famille des alkyperfluorés, il n'est pas possible de conclure à ce jour sur l'impact du matériel d'échantillonnage pour ces substances. En effet, comme cela est présenté en 3.2, pour les alkyperfluorés, la présence de ces molécules, y compris avant introduction du matériel, pourrait conduire à conclure à une contamination de l'eau utilisée. Il faut néanmoins rappeler que les concentrations mesurées pour ces substances sont généralement faibles, proches des limites de quantification et qu'il existe des difficultés liées à l'analyse de ces substances, en particulier PFBA. Les résultats obtenus au cours de ces essais, pour les alkyperfluorés, sont donc à prendre avec précautions. D'autres essais seraient nécessaires. Les alkyperfluorés ne sont donc pas mentionnés dans le Tableau 5.

Il est à noter que seul le téflon semble inerte vis-à-vis du NBBS. Ce matériel semble particulièrement adapté pour le suivi de telles substances en eau souterraine. Le tuyau JARD (tuyau d'arrosage de jardin) est celui qui semble apporter le plus de contaminations.

3.5. PERFECTIONNEMENT DU PROTOCOLE

Vus les résultats obtenus sur ces premiers essais pour la réalisation de blancs de matériel d'échantillonnage en eaux souterraines, quelques pistes d'amélioration peuvent être mentionnées. Certaines substances sont présentes dans les échantillons CUVE, avant introduction du matériel. Il semble donc nécessaire de réaliser un nettoyage plus rigoureux de l'éprouvette et du robinet de soutirage avant la réalisation des essais. Mais la mise en place de cette procédure de nettoyage nécessite une réflexion, en raison de l'ubiquité de certaines des substances ciblées. L'utilisation de certains solvants pourrait être envisagée. Un blanc de contrôle pourrait être réalisé après ce nettoyage. Egalement, il paraît important de procéder à

Impact du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance de substances organiques en eau souterraine:
essais en laboratoire

l'analyse d'un blanc « eau du robinet » afin de déterminer si la substance était présente dans l'eau utilisée ou si elle a été apportée par l'éprouvette. Il pourrait en outre être intéressant de fermer le haut de l'éprouvette afin de limiter les contaminations par l'ambiance de la pièce par transferts air/eau.

4. Conclusion

Cette étude démontre la possibilité de réaliser des blancs de matériel d'échantillonnage en contexte eaux souterraines. Le matériel nécessaire pour la réalisation de cette étude est du matériel courant de laboratoire, excepté l'éprouvette en verre d'environ 50L. Cette éprouvette constitue un investissement d'intérêt pour un laboratoire puisqu'elle peut être réutilisée pour plusieurs essais. Le protocole réalisé est simple et rapide à mettre en œuvre et compatible avec les contraintes des opérateurs impliqués dans les programmes de surveillance.

Les limites de quantification obtenues pour cette étude sont compatibles avec l'Avis relatif aux limites de quantification des couples 'paramètres-matrice' de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques du 8 novembre 2015 et les concentrations ciblées dans cette révision de l'agrément pour le 31/12/2018 semblent atteignables dans la plupart des cas.

D'un point de vue pratique pour la réalisation des blancs de matériel d'échantillonnage pour les eaux souterraines, le travail réalisé met en évidence l'importance de l'étape statique, c'est-à-dire le prélèvement d'un échantillon (en duplicat), 30 minutes après introduction du matériel dans l'éprouvette : le matériel est introduit dans l'éprouvette remplie d'eau, mais l'eau n'est pas mise en circulation et un échantillon est prélevé après 30 minutes de contact entre le matériel et l'eau de la cuve. Cela permet d'identifier un relargage lié à la seule introduction du matériel dans le milieu et de s'affranchir d'erreur d'interprétation, notamment dans le cas du n-butylbenzène sulfonamide avec le matériel utilisant le tuyau tricoclair®. Quelques pistes d'amélioration du protocole découlent de ces premiers essais, par exemple, un nettoyage plus rigoureux de l'éprouvette et du robinet de soutirage avant les essais et la réalisation d'un blanc « eau du robinet ».

Cette campagne permet également d'enrichir les connaissances liées à la contamination des eaux échantillonnées par le matériel utilisé. De façon générale, à quelques exceptions près, cette campagne montre que les tuyaux et pompes généralement utilisés n'apportent pas de contamination significative lors de l'échantillonnage. En effet, sur les 26 substances analysées, 12 n'ont été quantifiées dans aucun échantillon, 8 ont été quantifiées dans moins de 5 échantillons sur l'ensemble de la campagne. Mais ces occurrences ne sont vraisemblablement pas dues à une contamination par le matériel de prélèvement mais résultent plutôt d'une contamination ponctuelle au laboratoire au moment du prélèvement et/ou de l'analyse, malgré les précautions prises.

Trois molécules pourraient avoir été introduites par le matériel de prélèvement. Il s'agit du N-butyl benzène sulfonamide (NBBS), du bisphénol A et du benzylbutylphtalate (BBP). Pour le NBBS, trois types de matériel sur les 4 testés semblent apporter des contaminations. Il s'agit des matériels impliquant les tuyaux tricoclair®, tubclair® et tuyau d'arrosage de jardin. Ces contaminations semblent être de différentes origines : contamination au moment de l'introduction du matériel, et/ou lors de la circulation de l'eau dans le tuyau. Concernant le bisphénol A, deux types de matériel sur les 4 testés pourraient apporter des contaminations. Il s'agit du matériel impliquant le tuyau d'arrosage de jardin et le tuyau tubclair®. Néanmoins la conclusion dans le cas du tubclair® est à prendre avec précaution en raison de la teneur très élevée en bisphénol A dans un des échantillons prélevé avant introduction du matériel. Le cas du BBP est plus discutable. En effet, une contamination au moment de l'introduction du matériel tricoclair® puis une adsorption de BBP sur la surface interne du tuyau lors de la circulation

d'eau pourraient être envisagées. Néanmoins des études complémentaires sont nécessaires pour confirmer ce point en raison des faibles concentrations mesurées pour cette substance dans les échantillons concernés. Un doute est également permis quant au diméthylphtalate (DMP). En effet, les échantillons obtenus après la circulation d'eau présentent de très faibles teneurs en DMP; mais il est difficile de conclure pour cette substance avec ces seuls essais, vues les concentrations très faibles dans les échantillons concernés. Dans le cas des alkylperfluorés, il ne semble pas y avoir d'effet de contamination systématique par le matériel testé, mais plusieurs échantillons présentent des concentrations supérieures aux limites de quantification. Cela pourrait être expliqué par une éventuelle faible contamination de l'eau utilisée, mais cela pourrait également être dû à des contaminations (non apportées par le matériel d'échantillonnage) au moment de l'échantillonnage et/ou de l'analyse. En effet, des difficultés analytiques ont été relevées pour ces substances, en particulier pour l'acide perfluorobutanoïque. Cette substance est quantifiée dans tous les échantillons, y compris dans les blancs réalisés avec une eau commerciale de grade analytique ultra LC/MS.

Enfin, à ce jour, l'impact du matériel d'échantillonnage sur les teneurs en NBBS et bisphénol S est peu connu. Il est important de noter que le matériel couramment utilisé ne semble pas apporter de contamination en bisphénol S. En revanche, avec la limite de quantification donnée dans le cadre de la révision de l'agrément, il semble que le tuyau téflon soit le seul vraiment adapté pour réaliser les opérations d'échantillonnage pour l'analyse du NBBS. En effet, les 3 autres types de matériel ont conduit à des contaminations non négligeables en NBBS.

Le matériel impliquant le tuyau téflon semble particulièrement adapté pour le suivi des substances ciblées dans cette étude en eaux souterraines. Le tuyau d'arrosage de jardin semble engendrer plusieurs contaminations lors de la circulation d'eau. Il est néanmoins important de rappeler que la campagne a été réalisée en « circuit fermé », ce qui signifie que l'eau prélevée est restituée dans l'éprouvette en sortie du tuyau. Cela représente une condition défavorable par rapport à la réalité puisqu'en cas de relargage d'une substance par le matériel d'échantillonnage, il y aurait une accumulation dans l'éprouvette.

Afin de compléter les données acquises dans cette étude, il serait intéressant de vérifier la capacité du matériel à adsorber ces substances et à les restituer (ou pas) au milieu échantillonné. Il faudrait dans ce cas étudier par exemple le relargage d'un tuyau préalablement contaminé dans des conditions contrôlées.

5. Bibliographie

[1] C. Ferret, and B. Lepot, Matériel d'échantillonnage en téflon: impact sur les données de surveillance de phtalates et de composés perfluorés dans les eaux, 2013.

[2] P. Moreau, Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates, des alkylperfluorés et des alkylphénols en eau souterraine - BRGM/RP-64274-FR, 2014, pp. 58.

[3] F. Gal, Nature des tuyaux utilisés en échantillonnage d'eau souterraine: impact sur la qualité des données de surveillance de substances chimiques BRGM/RP-60652-FR, 2011.

[4] J.-P. Ghestem, Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates en eau souterraine. BRGM/RP-61777-FR, 30p, 2012.

[5] Avis relatif aux limites de quantification des couples "paramètres-matrice" de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques du 8 novembre 2015.



Centre scientifique et technique
Direction des Laboratoires (en entier et en minuscules)
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr