

Impact de l'étape d'échantillonnage sur la qualité de la mesure du diclofénac dans les eaux de surface

C. Ferret et B. Lepot

Novembre 2018

Document final

Avec le soutien de

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



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2017, dans le cadre du thème « Echantillonnage ».

Auteur (s) :

Céline Ferret
INERIS
celine.ferret@ineris.fr

Bénédicte Lepot
INERIS
benedicte.lepot@ineris.fr

Vérification du document :

Marina COQUERY
IRSTEA
marina.coquery@irstea.fr

Sandrine RAVEAU
LNE
sandrine.raveau@lne.fr

Nathalie GUIGUES
LNE
nathalie.guigues@lne.fr

Pauline MOREAU
BRGM
p.moreau@brgm.fr

Les correspondants

AFB : Nicolas GAURY, nicolas.gaury@afbiodiversite.fr

INERIS : Céline Ferret
Bénédicte Lepot

Référence du document : Céline Ferret et Bénédicte Lepot - Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur la qualité des données de surveillance du diclofénac dans les eaux de surface - Rapport AQUAREF 2017 - 21p (+ annexes).

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>

1. INTRODUCTION	7
2. CONCEPTION DES ESSAIS	8
2.1 Objectif	8
2.2 Substance étudiée	8
2.3 Protocole général	8
2.4 Méthode d'analyse et contrôles qualité.....	8
2.5 Sélection du matériel d'échantillonnage	9
2.6 Mode d'administration du gel Fector® 1%.....	10
2.7 1ère phase de nettoyage et description de la procédure mise en œuvre .	10
2.8 Protocole 1ère campagne : au laboratoire	11
2.9 2ème phase de nettoyage	11
2.10 Protocole 2ème campagne : sur le cours d'eau	12
2.11 Site de réalisation de l'étude.....	12
2.12 Sur le terrain : opérations d'échantillonnage.....	13
3. RESULTATS ET DISCUSSIONS	14
3.1 Résultats obtenus pour la caractérisation	14
3.2 Résultats obtenus pour les contrôles qualité.....	14
3.1.1 Eau d'Evian®, blancs de flaconnage et de matériel d'échantillonnage ...	14
3.1.2 Eau dopée	16
3.3 Résultats obtenus lors des échantillonnages sur le terrain	17
4. CONCLUSION	20
5. BIBLIOGRAPHIE	21

Liste des annexes :

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Mesures in situ et caractérisations du cours d'eau d'Héricourt-sur-Thérain	1
Annexe 2	Description des échantillonnages réalisés par chaque opérateur	1
Annexe 2	Données brutes essais terrain	1

IMPACT DE L'ÉTAPE D'ÉCHANTILLONNAGE SUR LA QUALITÉ DE LA MESURE DU DICLOFÉNAC DANS LES EAUX DE SURFACE

CELINE FERRET, BENEDICTE LEHOT

RÉSUMÉ

Les opérations d'échantillonnage d'eau, notamment dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), impliquent un contact plus ou moins prolongé entre l'échantillon d'eau et différents matériels intermédiaires (ex : seau). Les risques de contamination lors de l'étape d'échantillonnage peuvent être multiples (ex : matériel non suffisamment nettoyé, non inerte vis-à-vis des substances recherchées, substance apportée par l'opérateur) et impacter la fiabilité des données. Le travail présenté complète les études déjà réalisées dans le cadre d'AQUAREF sur les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux de rejets. L'objectif du travail présenté dans ce rapport est de déterminer l'impact d'utilisation de crèmes anti-inflammatoires par les opérateurs, lorsque qu'ils réalisent des échantillonnages en eaux de surface (cours d'eau), sur les données de surveillance d'une substance prioritaire du type pharmaceutique. Le diclofénac a été choisi car c'est un anti-inflammatoire non stéroïdien, largement diffusé dans la pharmacopée mondiale sous diverses appellations. Il est préconisé par exemple pour le traitement de douleurs, d'entorses, de contusions, de tendinites et pourrait être utilisé par des opérateurs d'échantillonnage.

Deux campagnes ont été réalisées dans le cadre de cette étude. Une première a été réalisée au laboratoire, à partir d'une eau de référence (Evian®) et d'eau superficielle (utilisée pour les contrôles qualité du laboratoire). La seconde a été menée sur l'eau superficielle d'une station de référence du Réseau de Contrôle de Surveillance (RCS). L'ensemble des essais a été réalisé conformément aux bonnes pratiques d'échantillonnage.

Deux pratiques d'application de la pommade par l'opérateur d'échantillonnage ont été testées : application, puis lavage des mains (pratique recommandée sur la notice du médicament) ; et application sans lavage des mains. Dans le cas de l'application suivie de lavage des mains, les contaminations ne sont pas systématiques et sont moins importantes (comprises entre 0,004 et 0,017 µg/L), mais peuvent dépasser la LQ réglementaire qui est de 0,01 µg/L. Lors d'une application non suivie par un lavage des mains, la contamination est systématique et à des concentrations comprises entre 0,022 et 0,094 µg/L, qui sont bien supérieures à la LQ réglementaire.

Tous les essais ont été réalisés avec des gants nitrile. Cependant, les résultats montrent que le port des gants nitrile ne permet pas de s'affranchir de ce risque de contamination.

Une seule application étant suffisante pour engendrer des risques de contamination des échantillons, il est indispensable de sensibiliser les opérateurs de prélèvement au risque de contamination lors de l'utilisation de crèmes ou de gels contenant des anti-inflammatoires. Un des moyens pour réduire la contamination est l'utilisation systématique de gants nitrile.

Mots clés (thématique et géographique) :

Eau de surface, échantillonnage, diclofénac, contamination, recommandations.

ABSTRACT

Water sampling within the Water Framework Directive requires operations that involve contact between water sample and various materials such as intermediate bucket. Risks of contamination during water sampling can be varied (due to material or to the operator himself) from and impact data reliability. The aim of this work was to study the impact of using an anti-inflammation cream during the sampling operations of surface water. Diclofenac was studied. Selected as it is commonly present in anti-inflammatory cream or gel which can be use by operators for sprain or tendinitis.

During this study, two campaigns were performed : The first, in the laboratory, concerned to test various quality controls (blanks, spike etc.), and second on site at a reference monitoring station to test the impact of on the results. Standards and AQUAREF technical guidances on water sampling were applied.

Results showed a contamination when sampling operators used anti-inflammation cream containing diclofenac. The non-respect of the application method (e.g. washing hands after application) showed a systematic contamination of samples: quantified values were between 0,022 µg/L et 0,094 µg/L, which are greater than the mandatory LOQ (0,01 µg/L). Even if the application method was respected, some samples were found slightly contaminated with diclofenac, with quantified values between 0,004 and 0,017 µg/L. All tests were made with nitrile gloves. However, wearing nitrile gloves do not evite this risk of contamination.

To conclude, it is imperative to train sampling operators on the risk of contamination associated with these substances, with a high risk with only one application of such common creams and to wear nitrile gloves.

Key words (thematic and geographical area):

Natural water, sampling, diclofenac, contamination, recommendation.

1. INTRODUCTION

Les opérations d'échantillonnage d'eau, notamment dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), impliquent un contact entre l'échantillon d'eau et les différents matériels intermédiaires. Les risques de contamination lors des opérations d'échantillonnage peuvent être multiples (ex : matériel pas suffisamment nettoyé, non inerte vis-à-vis des substances recherchées). Ce rapport complète les études réalisées dans le cadre d'AQUAREF sur les eaux souterraines [1], [2], sur les eaux de rejets [3] et sur les eaux de surface [4], [5]. L'ensemble de ces études est compilé dans une synthèse destinée aux gestionnaires de la surveillance des milieux aquatiques [6].

L'objectif de cette étude est de déterminer si l'utilisation d'un gel anti-inflammatoire lors des opérations d'échantillonnage d'eaux peut impacter les données de surveillance.

Le diclofénac est un anti-inflammatoire non stéroïdien, largement diffusé dans la pharmacopée mondiale sous diverses appellations. Il est préconisé par exemple pour le traitement de douleurs, d'entorses, de contusions, de tendinites. Son utilisation peut être liée à un incident domestique, sportif ou au métier de préleveur qui comporte des opérations de manutention. Il pourrait être utilisé par des préleveurs qui doivent réaliser des opérations d'échantillonnage.

Le diclofénac fait partie de la liste A de l'arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement [7].

Dans ce contexte, et afin de contribuer à améliorer la fiabilité des données de surveillance du diclofénac et de pouvoir statuer sur les pratiques à mettre en œuvre, ainsi que les précautions à prendre par l'opérateur vis-à-vis des échantillons, il est apparu important de s'intéresser aux pratiques d'échantillonnage en cours d'eau. Cette étude consiste à :

- Tester différentes méthodes d'application de pommade (avec rinçage et sans rinçage) ;
- Mettre en œuvre différents matériels d'échantillonnage (flacon verre ambré et seau) ;
- Mettre en œuvre différentes pratiques d'échantillonnage (direct et indirect).

2. CONCEPTION DES ESSAIS

2.1 OBJECTIF

L'objectif des essais est d'étudier si l'application d'un gel anti-inflammatoire contenant du diclofénac, par un opérateur d'échantillonnage, peut présenter un risque de contamination des eaux de surface qu'il prélève.

2.2 SUBSTANCE ÉTUDIÉE

La substance étudiée est le diclofénac. Elle a été retenue du fait qu'elle fait partie de la liste A de l'arrêté du 7 août 2015 [7] et qu'elle peut potentiellement devenir une substance prioritaire. Le diclofénac est présent dans de nombreuses préparations (gels ou crèmes) anti-inflammatoires pour le traitement des entorses ou des tendinites. Pour la réalisation de cette étude, nous avons sélectionné l'anti-inflammatoire le plus prescrit en France pour l'année 2013 : il s'agit du Flector®. La forme utilisée lors de cette étude est le Flector® 1% en gel (soit 100 g de gel correspond à 1 g de diclofénac sodique).

2.3 PROTOCOLE GÉNÉRAL

Avant chaque campagne, les matériels d'échantillonnage ont été nettoyés et les flacons ont été calcinés. Les méthodes utilisées sont décrites au §2.7.

Deux types de campagnes ont été réalisés :

- 1^{ère} campagne : contrôles qualité au laboratoire

Deux types de contrôles qualité ont été mis en œuvre, des blancs et un dopage, d'après les protocoles décrits dans le FD T90-524 [10] et les recommandations AQUAREF [9].

Les blancs de matériel d'échantillonnage ont été réalisés le 1^{er} juin 2017.

Le dopage à partir du cours d'eau basé à Héricourt-sur-Thérain a été réalisé le 31 mai 2017.

Juste avant la campagne d'échantillonnage sur le terrain, deux blancs de matériel d'échantillonnage ont été réalisés le 21 août 2017.

- 2^{ème} campagne : opérations d'échantillonnage sur la station de mesure

La campagne d'essais terrain a été réalisée le 22 août 2017.

Trois organismes sont intervenus dans la réalisation de cette étude :

- L'INERIS a réalisé la conception, l'ensemble des opérations relatives à l'échantillonnage (nettoyage des matériels, opérations d'échantillonnage) ainsi que le dopage à un niveau de concentration en diclofénac de l'eau d'Héricourt sur Thérain ;
- Le LNE a réalisé les analyses de diclofénac dans l'eau dopée, les blancs et les échantillons ;
- Le laboratoire ASPECT a réalisé les analyses de caractérisation de l'eau d'Héricourt sur Thérain.

2.4 MÉTHODE D'ANALYSE ET CONTRÔLES QUALITÉ

La substance recherchée dans les échantillons d'eau de surface dans le cadre de cette étude est le diclofénac. Le Tableau 1 rappelle la limite de quantification réglementaire pour l'analyse du diclofénac dans la matrice « eau douce » de l'avis relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » [8], et présente la méthode analytique ainsi que la limite de quantification associée du laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE), en charge des analyses du diclofénac.

Tableau 1 : Limite de quantification réglementaire, méthode analytique et limite de quantification du laboratoire.

Substance	Numéro CAS / code Sandre	LQ réglementaire (µg/L)	Méthode analytique	LQ analytique (µg/L)
Diclofénac	15307-86-5 / 5349	0,01	Dilution isotopique extraction sur phase solide associée à la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem	0,005

Les échantillons ont été extraits sur phase solide dans des conditions compatibles avec la stabilité du diclofénac en matrice. Une quantité connue de molécule marquée Diclofénac D4 a été ajoutée à l'échantillon avant extraction.

L'analyse des extraits est réalisée par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem.

Afin de tester l'exactitude de la méthode du laboratoire sur une matrice réelle, un échantillon dopé a été fourni au LNE (2.3). Le LNE n'avait pas eu connaissance des concentrations visées.

L'eau d'Héricourt-sur-Thérain a été analysée en parallèle des contrôles qualité afin de connaître la concentration en diclofénac dans le cours d'eau avant dopage.

2.5 SÉLECTION DU MATÉRIEL D'ÉCHANTILLONNAGE

Lors d'un échantillonnage en cours d'eau, le préleveur peut être amené à utiliser des matériels différents :

- Un flacon destiné au laboratoire lors d'un échantillonnage direct ;
- Un intermédiaire (ex : seau) lors d'un échantillonnage indirect.

Cette étude étant liée à la manipulation des matériels, il est apparu intéressant de tester ces deux modes de prélèvement (direct/indirect).

Afin de tester le mode de prélèvement direct, des flacons en verre ambré ont été utilisés.

Afin de tester le mode de prélèvement indirect, 3 seaux en polyéthylène (PE) identiques ont été utilisés :

- Un seau PE référencé « sans Flector® » : seau manipulé par un opérateur n'ayant pas appliqué de gel Flector® ;
- Un seau PE référencé « avec Flector® et lavage des mains » : seau manipulé par un opérateur ayant appliqué du Flector® puis s'étant lavé les mains à l'eau du robinet ;
- Un seau PE référencé « avec Flector® sans lavage des mains » : seau manipulé par un opérateur ayant appliqué du Flector® et ne s'étant pas lavé les mains.

La liste des 4 conditions expérimentales et des matériels testés est présentée dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Liste des conditions expérimentales et des matériels testés

Conditions d'échantillonnage	Abréviation	Méthode
Flacon verre ambré	VA	Echantillonnage direct (sans intermédiaire)
Seau PE sans Flector®	Seau PE A	Echantillonnage indirect (avec intermédiaire)
Seau PE avec Flector® et lavage des mains	Seau PE B	
Seau PE avec Flector® sans lavage des mains	Seau PE C	

PE : polyéthylène

A l'issue de l'opération d'échantillonnage par méthode indirecte, l'eau échantillonnée est conditionnée dans des flacons en verre ambré. Avant chaque campagne, le matériel a été conditionné selon les recommandations d'AQUAREF [9].

2.6 MODE D'ADMINISTRATION DU GEL FLECTOR® 1%

La notice fournie avec ce gel préconise :

- Posologie : la posologie varie en fonction de l'indication. Elle varie de 2 à 4 applications par jour ;
- Mode d'administration : « faire pénétrer le gel par un massage doux et prolongé sur la région douloureuse ou inflammatoire. Bien se laver les mains après chaque utilisation »
- Fréquence d'administration : 2 à 4 applications par jour.

Les préleveurs n'ont pas forcément accès à l'eau « courante » sur le terrain et pourraient être amenés à ne pas se laver les mains avant de procéder aux opérations d'échantillonnage. Ces différentes pratiques possibles ont conduit à étudier les deux conditions suivantes :

- L'impact de l'utilisation d'anti-inflammatoire avec lavage des mains avant de réaliser un échantillonnage ;
- L'impact de l'utilisation d'anti-inflammatoire sans lavage des mains avant de réaliser un échantillonnage.

Dans le cadre de cette étude, le gel Flector® 1% a été appliqué une seule fois, à raison d'une noisette de gel sur chaque poignet et étalée sur les mains et les poignets, avant la réalisation des manipulations (blancs et échantillonnages sur le terrain).

2.7 1ÈRE PHASE DE NETTOYAGE ET DESCRIPTION DE LA PROCÉDURE MISE EN ŒUVRE

Les flacons et les 3 seaux PE utilisés (A, B et C) ont été conditionnés et nettoyés avant la 1^{ère} campagne par un opérateur qui n'avait pas appliqué de Flector®.

- Matériel d'échantillonnage : seaux PE

Les seaux PE ont été nettoyés en appliquant la méthodologie décrite dans le guide technique opérationnel AQUAREF [11], soit :

- Lavage à l'eau du robinet ;

- Lavage à l'eau chaude puis lavage à l'aide d'une solution diluée de détergent alcalin ;
- Lavage à l'eau acidifiée (acide acétique 80%, dilué au ¼) ;
- Rinçage à l'eau déminéralisée ;
- Flaconnage

Les flacons en verre ambré ont été conditionnés au laboratoire. Ils ont été calcinés à 500°C pendant 8 heures.

2.8 PROTOCOLE 1ÈRE CAMPAGNE : AU LABORATOIRE

Des blancs de flaconnage et de matériel d'échantillonnage, ont été réalisés au laboratoire. Ces contrôles permettent de vérifier que les matériels entrant en contact avec l'eau à échantillonner sont exempts des substances étudiées et donc de valider la procédure de nettoyage pour le diclofénac. L'eau de blanc utilisée comme témoin (elle remplace l'eau à échantillonner) pour les contrôles qualité est l'eau d'Evian® conditionnée en bouteille en verre, elle a également été analysée. Les blancs ont été réalisés comme suit :

- Blancs de flacon
 - Rincer le flacon 3 fois avec environ 300 mL d'eau d'Evian® ;
 - Remplir le flacon avec 1 Litre d'eau d'Evian® ;

La quantité d'eau d'Evian® utilisée pour réaliser un blanc de flacon est de 2 litres.

- Blancs de seau
 - Rincer le seau PE 3 fois avec environ 1 L d'eau d'Evian® ;
 - Remplir le seau PE avec 1 Litre d'eau d'Evian® et rincer 3 fois le flacon ;
 - Remplir le seau PE avec 2 Litres d'eau d'Evian® ;
 - Transférer l'eau dans le flacon rincé et jeter l'excédent.

La quantité d'eau d'Evian® utilisée pour réaliser un blanc de seau est au total de 6 litres.

Pour cette étude, 3 séries de blancs ont été réalisées :

- Un opérateur n'ayant pas appliqué de Flector® a réalisé un blanc sur de flaconnage et un blanc de matériel d'échantillonnage sur le seau « A » ;
- Un opérateur s'est appliqué du Flector® (§ 2.6), puis s'est lavé les mains. Une deuxième série de blancs a été réalisée par cet opérateur sur les flacons et le seau « B » (3 blancs de flacon indépendants et 3 blancs de matériel d'échantillonnage indépendants réalisés consécutivement) ;
- Un opérateur s'est appliqué du Flector® (§ 2.6) sans se laver les mains après. Une troisième série de blancs a été réalisée par cet opérateur sur les flacons et le seau C (3 blancs de flacon indépendants et 3 blancs de matériel d'échantillonnage indépendants réalisés consécutivement).

2.9 2ÈME PHASE DE NETTOYAGE

Avant la campagne sur le terrain, les 3 seaux ont été à nouveau conditionnés et nettoyés par un opérateur qui n'avait pas appliqué de Flector®, en appliquant la procédure décrite au § 2.7.

En effet, les seaux « B » et « C » ayant été manipulés par des opérateurs s'étant appliqué du Flector®, ils pourraient avoir été contaminés. Des blancs de matériel d'échantillonnage ont donc été réalisés sur ces matériels.

2.10 PROTOCOLE 2ÈME CAMPAGNE : SUR LE COURS D'EAU

La campagne sur le cours d'eau a été réalisée sur une journée. Elle s'est déroulée de la manière suivante :

- Etape 1 : Echantillonnages directs dans le cours d'eau afin de mesurer la concentration « réelle » en diclofénac dans le cours d'eau et ses caractéristiques physico-chimiques au début de la campagne, avant le démarrage des essais ;
- Etape 2 : Echantillonnages (directs et indirects) sans application de diclofénac. Cette situation correspond à la situation de référence ;
- Etape 3 : Echantillonnages (directs et indirects) par un opérateur ayant appliqué du Flector® et s'étant lavé les mains ;
- Etape 4 : Echantillonnages (directs et indirects) par un opérateur ayant appliqué du Flector® sans se laver les mains ;
- Etape 5 : Echantillonnages directs dans le cours d'eau afin de connaître la concentration « réelle » en diclofénac dans le cours d'eau et ses caractéristiques physico-chimiques après la fin des essais.

2.11 SITE DE RÉALISATION DE L'ÉTUDE

Le site retenu pour les campagnes est le même site que celui étudié lors des essais réalisés en 2016 sur les bisphénols [5]. Il s'agit de la station de référence du réseau de surveillance de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie (code 03163300), située à Héricourt-sur-Thérain, en amont de Beauvais (Figure 1).



Figure 1 : photo de la station de mesure référencée 03163300

2.12 SUR LE TERRAIN : OPÉRATIONS D'ÉCHANTILLONNAGE

Les opérations d'échantillonnage sur le terrain ont été réalisées le 22 août 2017, en appliquant le protocole décrit au § 2.6.

Les opérations d'échantillonnage ont été réalisées par du personnel INERIS habilité et pratiquées conformément aux préconisations du guide technique AQUAREF [9]. A savoir :

- Rinçage de tous les matériels avec l'eau à échantillonner (3 fois) ;
- Remplissage à ras bord des flacons verre ambré destinés à l'analyse ;
- Conservation des échantillons à $5^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ dans des glacières équipées de pains de glace jusqu'au laboratoire ;
- Expédition sous 24 heures des échantillons dans des glacières équipées de pains de glace ayant la capacité de maintenir la température de l'enceinte à $5^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ jusqu'au laboratoire d'analyse.

Pour cette campagne, certains échantillonnages ont été doublés (§ 3.3). Les informations détaillées sont présentées en Annexe 2.

Lors des opérations d'échantillonnage, des gants nitriles non poudrés recouvrant la totalité du poignet ont été utilisés.

Ces opérations ont été réalisées par 3 opérateurs :

- Un opérateur qui ne s'est pas appliqué de Flector[®] et a mis des gants nitriles. Il était chargé de :
 - Réaliser l'opération d'échantillonnage pour la caractérisation du cours d'eau (recherche du diclofénac et de caractéristiques physico-chimiques) ;
 - Réaliser des opérations d'échantillonnage avec les différents matériels dans des conditions normales (sans application de Flector[®], avec gants nitriles).
- Un opérateur qui s'est appliqué du Flector[®], s'est lavé les mains et a mis des gants nitriles, chargé de :
 - Réaliser des opérations d'échantillonnage avec les différents matériels en vue d'étudier l'impact de ces conditions sur les résultats de surveillance.
- Un opérateur qui s'est appliqué du Flector[®], qui ne s'est pas lavé les mains et a mis des gants nitriles, chargé de :
 - Réaliser des opérations d'échantillonnage avec les différents matériels en vue d'étudier l'impact de ces conditions sur les résultats de surveillance.

Les opérateurs s'étant appliqué du Flector[®] et s'étant ou non lavé les mains étaient les mêmes lors des deux campagnes (mai et août).

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 RÉSULTATS OBTENUS POUR LA CARACTÉRISATION

Un suivi du cours d'eau a été réalisé en parallèle des échantillonnages, pendant toute la durée des essais. Les valeurs moyennes mesurées sont présentées en annexe 1.

Les caractéristiques des eaux étaient constantes pendant la durée des essais (environ 3 heures).

En parallèle, la concentration en diclofénac dans le cours d'eau a été déterminée le jour des essais. Pour cela, deux échantillonnages (1 analyse par flacon) ont été réalisés avant et après la campagne.

Les concentrations de diclofénac étaient inférieures à la LQ (0,005 µg/L) pour 3 échantillons. Le diclofénac a été quantifié dans un seul échantillon à très faible concentration (0,008 µg/L). Il en ressort que les caractéristiques des eaux sont constantes pendant les essais et que les concentrations en diclofénac sont proches de la LQ.

3.2 RÉSULTATS OBTENUS POUR LES CONTRÔLES QUALITÉ

3.1.1 Eau d'Evian®, blancs de flaconnage et de matériel d'échantillonnage

L'eau d'Evian®, utilisée comme témoin pour la réalisation des blancs de flaconnage et de matériel d'échantillonnage a été analysée. Le résultat est inférieur à la LQ (< 0,005 µg/L).

Les résultats obtenus pour les blancs d'échantillonnage réalisés sont présentés dans les tableaux ci-dessous :

- Sans application de Flector® dans le Tableau 3 (1 échantillon, 1 analyse par flacon) ;
- Avec application de Flector® et lavage des mains dans le Tableau 4 (3 échantillons, 1 analyse par flacon) ;
- Avec application de Flector® sans lavage des mains dans le Tableau 5 (3 échantillons, 1 analyse par flacon).

Tableau 3 : Résultats obtenus pour les blancs réalisés sans application de Flector®

Paramètres	Blanc système échantillonnage flacon verre ambré	Blanc système échantillonnage seau PE « A » + flacon verre ambré	Blanc système échantillonnage seau PE « B » + flacon verre ambré	Blanc système échantillonnage seau PE « C » + flacon verre ambré
Diclofénac µg/L	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005

Tableau 4 : Résultats obtenus pour les blancs réalisés avec application de Flector® et lavage des mains

Paramètres	Blanc système échantillonnage flacon verre ambré 1	Blanc système échantillonnage flacon verre ambré 2	Blanc système échantillonnage flacon verre ambré 3	Blanc système échantillonnage seau PE « B » + flacon verre ambré 1	Blanc système échantillonnage seau PE « B » + flacon verre ambré 2	Blanc système échantillonnage seau PE « B » + flacon verre ambré 3
Diclofénac µg/L	<0,005	0,012 ± 0,005	0,008 ± 0,003	<0,005	<0,005	<0,005

Tableau 5 : Résultats obtenus pour les blancs réalisés avec application de Flector® et sans lavage des mains

Paramètres	Blanc système échantillonnage flacon verre ambré 1	Blanc système échantillonnage flacon verre ambré 2	Blanc système échantillonnage flacon verre ambré 3	Blanc système échantillonnage seau PE « C » + flacon verre ambré 1	Blanc système échantillonnage seau PE « C » + flacon verre ambré 2	Blanc système échantillonnage seau PE « C » + flacon verre ambré 3
Diclofénac µg/L	0,007 ± 0,003	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005

Les résultats obtenus lors de la réalisation des contrôles qualité sans application de Flector® (blanc de flaconnage et de système d'échantillonnage) sont tous inférieurs à la LQ laboratoire (Tableau 3).

Lorsque l'opérateur s'applique du Flector, qu'il se nettoie ou non les mains, on quantifie du diclofénac à des concentrations proches de la LQ réglementaire. Les échantillons concernés sont parmi les premiers confectionnés (blanc de flacon verre ambré) (Tableau 4 et Tableau 5).

Avant d'effectuer les campagnes terrain, les systèmes d'échantillonnages ont été à nouveau nettoyés. Des blancs de système d'échantillonnage ont également été réalisés sur les seaux PE « B » et « C » afin de s'assurer de l'absence de diclofénac avant lancement de la campagne terrain, les résultats étant toujours inférieurs à la LQ (0,005 µg/L), le matériel a été considéré exempt de diclofénac.

3.1.2 Eau dopée

Un échantillon d'eau d'Héricourt-sur-Thérain dopée en diclofénac a été analysé pour vérifier la stabilité du diclofénac et la maîtrise du processus analytique. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Concentration en diclofénac (en µg/L) dans l'eau d'Héricourt-sur-Thérain dopée

Paramètres	Concentration théorique (dopage)	Incertitude (k=2) sur la concentration théorique de l'eau dopée	Concentration mesurée eau d'Héricourt-sur-Thérain dopée)	Incertitude (k=2) sur la mesure
Diclofénac µg/L	0,039	± 0,004	0,057	± 0,017

La Figure 2 représente ces résultats sous forme de graphique. Les histogrammes représentent les concentrations théoriques et mesurées, les barres d'erreur représentent l'incertitude sur ces concentrations.

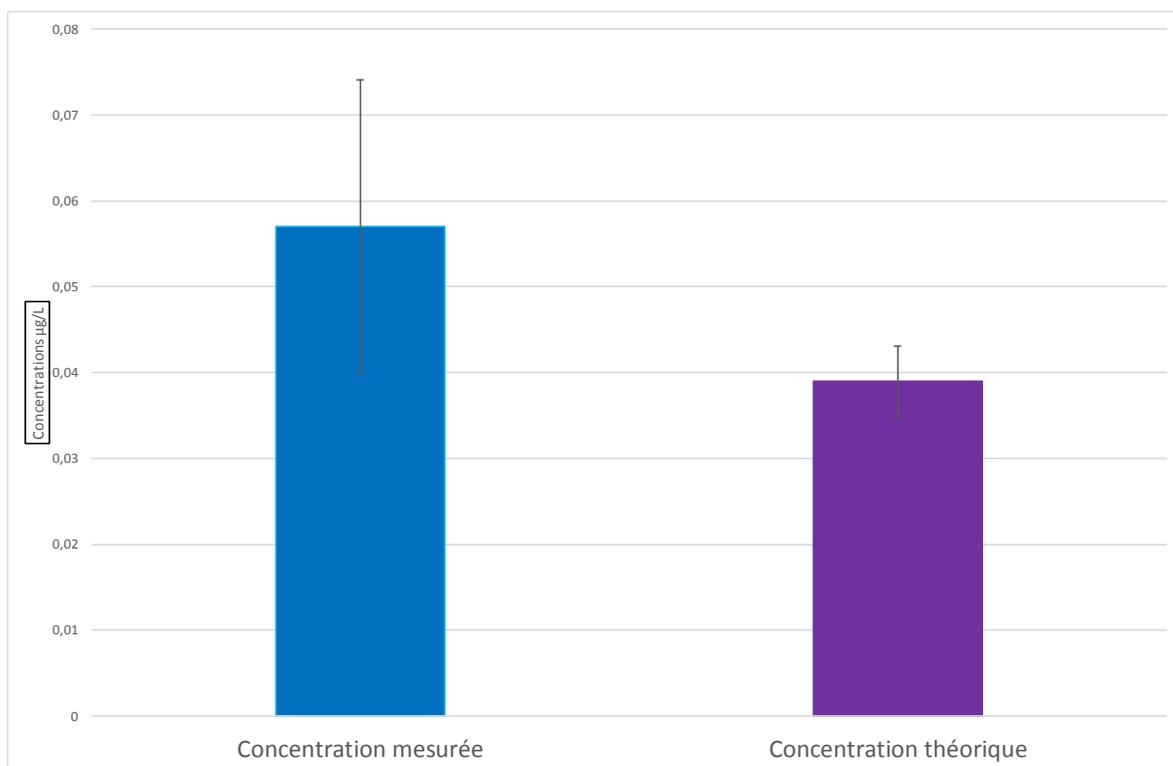


Figure 2 : Concentration en diclofénac dans l'eau d'Héricourt-sur-Thérain dopée

Le diclofénac ajouté dans l'eau d'Héricourt-sur-Thérain est bien retrouvé lors de l'analyse, à des teneurs du même ordre de grandeur que la concentration théorique déterminée par calcul. L'analyse de la solution dopée en diclofénac met en évidence la maîtrise analytique.

3.3 RÉSULTATS OBTENUS LORS DES ÉCHANTILLONNAGES SUR LE TERRAIN

Chaque opérateur était chargé de réaliser des échantillonnages indépendants, de la manière décrite dans le Tableau 7. Certains échantillonnages ont été doublés.

Les résultats sont présentés par ordre de réalisation dans le Tableau 7. Ils correspondent à la moyenne des deux résultats (moyenne des résultats d'analyse de 2 flacons) ; si l'un d'eux était <LQ, il a été pris égal à LQ/2 comme le stipule l'article 5 de la directive QA/QC [12]. Les données brutes sont données en Annexe 3.

Tableau 7 : Concentrations moyennes en diclofénac lors des essais terrain

Opérateur	Type d'échantillonnage	Système d'échantillonnage	Concentrations en diclofénac	Incertitudes (k=2)
« Sans Flector® »	Caractérisation	Verre Ambré	<0,005	-
		Seau PE « A »	<0,005	-
« Sans Flector® »	Echantillonnages directs et indirects	Verre Ambré	<0,005	-
		Seau PE « A »	<0,005	-
		Verre Ambré	<0,005	-
		Seau PE « A »	<0,005	-
		Verre Ambré	<0,005	-
		Seau PE « A »	<0,005	-
« Avec Flector® et lavage des mains »	Echantillonnages directs et indirects	Seau PE « B »	0,017	± 0,006
		Verre Ambré	0,004*	± 0,002
		Seau PE « B »	<0,005	-
		Verre Ambré	<0,005	-
		Seau PE « B »	0,008	± 0,002
		Verre Ambré	<0,005	-
« Avec Flector® et sans lavage des mains »	Echantillonnages directs et indirects	Seau PE « C »	0,040	± 0,021
		Verre Ambré	0,039	± 0,012
		Seau PE « C »	0,024	± 0,007
		Verre Ambré	0,017	± 0,005
		Seau PE « C »	0,094	± 0,030
		Verre Ambré	0,022	± 0,008
« Sans Flector® »	Caractérisation	Verre Ambré	0,005	± 0,002

* : valeur calculée à partir d'une valeur inférieure à LQ et d'une valeur légèrement supérieure à la LQ analytique.

La Figure 3 représente les concentrations en diclofénac déterminées sous forme d'histogramme, avec l'étendue associée sous forme de barres d'erreur.

L'absence de barre dans l'histogramme signifie que la concentration de cette substance est inférieure à la LQ du laboratoire.

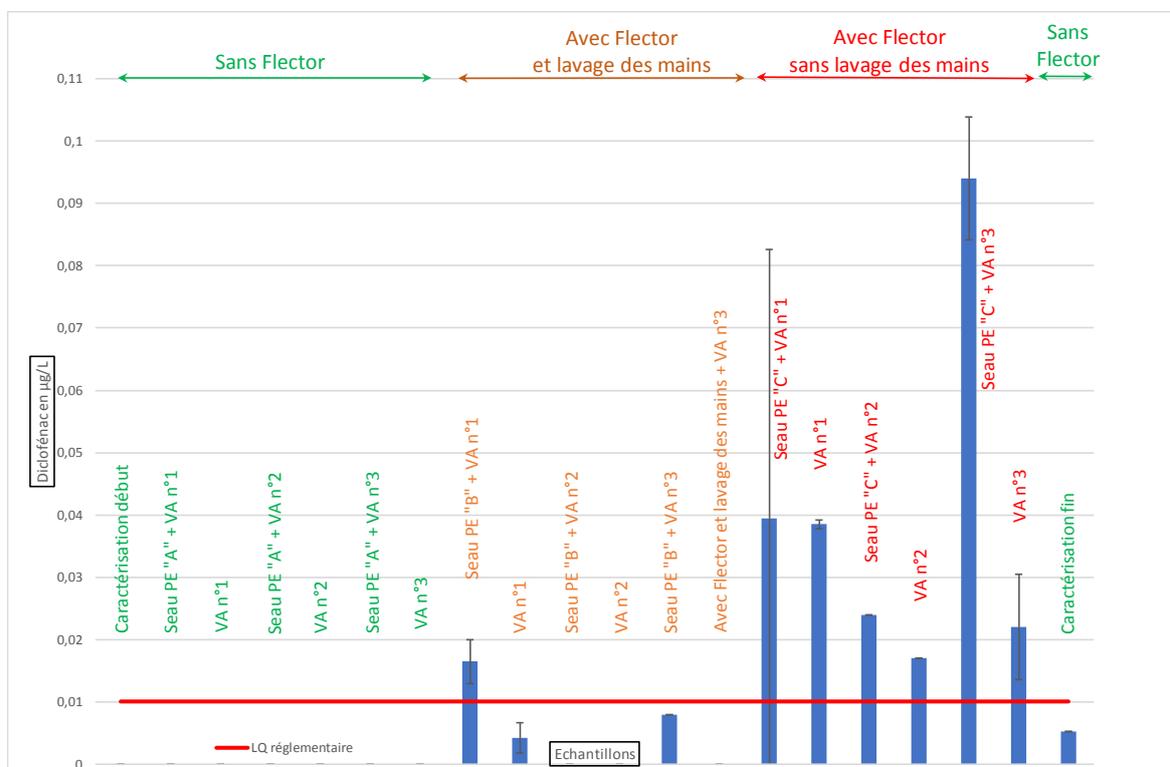


Figure 3 : Concentrations en diclofénac retrouvées lors des campagnes terrain

Le suivi du cours d'eau a mis en évidence l'absence de diclofénac (caractérisation début). Quant à la caractérisation de fin, sa concentration est au-dessus de la LQ analytique mais reste inférieure à la LQ réglementaire.

On constate que lors des opérations d'échantillonnage réalisées par l'opérateur n'ayant pas appliqué de Flector®, le diclofénac n'est jamais quantifié.

Lors des opérations d'échantillonnage réalisées par l'opérateur ayant appliqué du Flector® et s'étant lavé les mains, le diclofénac est quantifié 3 fois sur les 6 échantillonnages réalisés. En particulier, une contamination à une teneur de 0,016 µg/L a été mesurée lors du 1^{er} échantillonnage avec le seau. Cette teneur est supérieure à la LQ réglementaire. Les autres échantillons réalisés dans ces conditions, présentent des résultats en diclofénac inférieurs à la LQ réglementaire. Pour les échantillonnages réalisés par l'opérateur ayant appliqué du Flector® mais ne s'étant pas lavé les mains, le diclofénac est systématiquement quantifié, à des concentrations, donc supérieures à la LQ réglementaire.

Il n'est pas observé une diminution de la concentration en diclofénac au fur et à mesure de la réalisation des opérations d'échantillonnage.

4. CONCLUSION

L'objectif des essais était d'étudier si l'application d'un gel anti-inflammatoire à 1% de diclofénac par un opérateur d'échantillonnage pouvait présenter un risque de contamination des eaux de surface. Ces essais ont été réalisés en conditions normales d'échantillonnage, avec plusieurs matériels (flacon et seau), sur 2 matrices (Evian® et eau superficielle). L'application du gel a été réalisée conformément aux prescriptions de la notice du médicament.

Compte tenu du nombre limité d'opérations d'échantillonnage, du faible nombre de matériels testés (flacon et seau) et du nombre de produit anti-inflammatoire testé (Gel Flector 1% de diclofénac), seules les grandes tendances sont à considérer (impact réel du diclofénac lors d'une application sans lavage des mains, impact moindre lors d'une application suivie d'un lavage).

Ces travaux mettent en évidence que :

- L'application de gel Flector® (diclofénac) sur les mains/poignets suivie d'un lavage des mains et le port de gants en nitrile peut conduire à des contaminations non systématiques avec des teneurs pouvant dépasser la LQ réglementaire (0,01 µg/L).
- L'application de gel Flector® 1%, sans se laver les mains et malgré le port de gants en nitrile, conduit systématiquement à des contaminations des échantillons avec des teneurs supérieures à la LQ réglementaire, de l'ordre de 0,009 µg/L à 0,101 µg/L.
- Quel que soit le mode opératoire mis en œuvre (avec ou sans lavage des mains après application), l'utilisation de gel Flector® 1% présente un risque pour la fiabilité des données de surveillance et ce dès la première opération.
- Une sensibilisation des opérateurs de prélèvement semble importante pour minimiser les risques de contamination par les produits (crèmes ou gels) anti-inflammatoires et garantir la fiabilité des données de surveillance. Des recommandations seront intégrées dans la prochaine version des guides échantillonnage AQUAREF.

Cette étude a concerné uniquement le gel Flector 1%, toutefois, sur le marché de la pharmacopée, d'autres anti-inflammatoires contenant du diclofénac existent à des teneurs en diclofénac différentes. Les constats de notre étude pourraient être différents en fonction de la concentration en diclofénac présente dans le produit utilisé.

5. BIBLIOGRAPHIE

- [1] J-P. Ghestem, Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates en eau souterraine, Rapport final, 2012, pp, 30
- [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 – Rapport AQUAREF 2014 –58p
- [3] C. Ferret, B. Lepot – Matériel d'échantillonnage en Téflon® : impact sur les données de surveillance de phtalates et de composés perfluorés dans les eaux AQUAREF 2013 –45p, DRC-13-136902-13436A
- [4] B. Lepot, C. Ferret, F. Botta- Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur la qualité des données de surveillance des parabènes et des alkylphénols en eaux de surface - Rapport AQUAREF 2015 – 68 p, DRC-15-136902-11001A
- [5] C. Ferret et B. Lepot – Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur la qualité des données de surveillance des bisphénols en eaux de surface – Rapport AQUAREF 2016 – 30 p, DRC-16-158271-10736A
- [6] P. Moreau, J-P. Ghestem, B. Lepot, A. Yari-Risques de contamination des échantillons lors des opérations d'échantillonnage : synthèse Opérationnelle.
- [7] Arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement
- [8] Avis relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques du 11 février 2017
- [9] AQUAREF - Opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Version 2016
- [10] AFNOR, 2015 FD T 90-524 « Contrôle qualité - Contrôle qualité pour l'échantillonnage et la conservation des eaux »
- [11] F. Eymery, J.-M. Choubert, B. Lepot, J. Gasperi, J. Lachenal, M. Coquery (2011). Guide technique opérationnel : Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel, Première version. Irstea/Cemagref, 85 p.
- [12] DIRECTIVE 2009/90/CE DE LA COMMISSION du 31 juillet 2009 établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux

ANNEXE 1

Mesures in situ et caractérisations du cours d'eau d'Héricourt-sur-Thérain

Tableau 8 : Résultats moyens des mesures *in situ*

Paramètres physico-chimiques	22/08/2017
pH	8,0
Conductivité à 25°C en µS/cm	588
Température en °C	13,7

Tableau 9 : Caractérisations du cours d'eau Héricourt sur Thérain en mg/L

Paramètres	22/08/2017	22/08/2017
	Début de campagne 9h50	Fin de campagne 13h00
Matières en suspension (MES) mg/L	15	10
Nitrates mg(NO₃) /L	18	18
Chlorures mg/L	20	19
Sulfates mg/L	7,8	7,7
Carbone organique total (NPOC) mg(C)/L (NPOC)	2,2	2,0
Calcium mg/L	110	110
Magnésium mg/L	3,2	3,1
Potassium mg/L	1,9	1,7
Sodium mg/L	11	11

ANNEXE 2

Description des échantillonnages réalisés par chaque opérateur

Opérateur	Type d'échantillonnage	Nombre d'échantillonnages indépendants	Système d'échantillonnage	Nombre total d'analyses
« Sans Flector® »	Caractérisation initiale du cours d'eau	2	Direct Verre Ambré	2
« Sans Flector® »	Echantillonnages directs et indirects	2	Indirect Seau PE « A »	10
		2	Direct Verre Ambré	
		1	Indirect Seau PE « A »	
		1	Direct Verre Ambré	
		2	Indirect Seau PE « A »	
		2	Direct Verre Ambré	
		2	Indirect Seau PE « B »	
2	Direct Verre Ambré			
1	Indirect Seau PE « B »			
1	Direct Verre Ambré			
2	Indirect Seau PE « B »			
2	Direct Verre Ambré			
« Avec Flector® et lavage des mains »	Echantillonnages directs et indirects	2	Indirect Seau PE « C »	10
		2	Direct Verre Ambré	
		1	Indirect Seau PE « C »	
		1	Direct Verre Ambré	
		2	Indirect Seau PE « C »	
		2	Direct Verre Ambré	
		2	Direct Verre Ambré	
« Sans Flector® »	Caractérisation finale du cours d'eau	2	Direct Verre Ambré	2

ANNEXE 3

Données brutes essais terrain

Opérateur	Type d'échantillonnage	Nombre d'échantillonnages indépendants	Système d'échantillonnage	Concentrations en diclofénac	
				VA n°1	VA n°2
« Sans Flector® »	Caractérisation initiale du cours d'eau	2	Direct Verre Ambré	<0,005	<0,005
		2	Indirect Seau PE « A »	<0,005	<0,005
« Sans Flector® »	Echantillonnages directs et indirects	2	Direct Verre Ambré	<0,005	<0,005
		1	Indirect Seau PE « A »	<0,005	/
		1	Direct Verre Ambré	<0,005	/
		2	Indirect Seau PE « A »	<0,005	<0,005
		2	Direct Verre Ambré	<0,005	<0,005
		2	Indirect Seau PE « B »	0,014	0,019
		2	Direct Verre Ambré	0,006	<0,005
« Avec Flector® et lavage des mains »	Echantillonnages directs et indirects	1	Indirect Seau PE « B »	<0,005	/
		1	Direct Verre Ambré	<0,005	/
		2	Indirect Seau PE « B »	0,008	0,008
		2	Direct Verre Ambré	<0,005	<0,005
		2	Indirect Seau PE « C »	0,009	0,070
		2	Direct Verre Ambré	0,038	0,039
		1	Indirect Seau PE « C »	0,024	/
« Avec Flector® et sans lavage des mains »	Echantillonnages directs et indirects	1	Direct Verre Ambré	0,017	/
		2	Indirect Seau PE « C »	0,101	0,087
		2	Direct Verre Ambré	0,016	0,028
		2	Indirect Seau PE « C »	0,101	0,087
		2	Direct Verre Ambré	0,016	0,028
« Sans Flector® »	Caractérisation finale du cours d'eau	2	Direct Verre Ambré	<0,005	0,008