

ESTIMATION DES INCERTITUDES LIEES A L'ECHANTILLONNAGE : ETUDE DE CAS EN EAU SOUTERRAINE

Amélioration des opérations d'échantillonnage

P. MOREAU, JP 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.

Auteur (s) :

Pauline MOREAU
BRGM
p.moreau@brgm.fr

Jean Philippe GHESTEM
BRGM
Jp.ghestem@brgm.fr

Vérification du document :

Frédéric GAL
BRGM
f.gal@brgm.fr

Nathalie GUIGUES
LNE
Nathalie.guigues@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., GHESTEM JP (2015) - Estimation des incertitudes liées à l'échantillonnage : étude de cas en eau souterraine. Rapport AQUAREF 2015 - BRGM/RP-65133-FR, 47 p.

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

SOMMAIRE

1. Introduction	9
2. Méthodologie	11
2.1.1. Introduction	11
2.1.2. Protocole de réalisation	11
2.1.3. Traitement statistique	12
3. Recherche d'un site en eau souterraine	15
3.1. CRITERES POUR LE CHOIX D'UN SITE	15
3.2. PREMIERE RECHERCHE DE SITE (2014)	15
3.2.1. Choix du site	15
3.2.2. Prélèvement préliminaire : description de la station et résultats d'analyse	16
3.3. NOUVELLE RECHERCHE DE SITE (2015)	17
4. Campagne d'échantillonnage	19
4.1. DESCRIPTION DU SITE	19
4.2. PLAN D'EXPERIENCE	19
4.3. MOLECULES CIBLEES	21
4.4. PLANNING DES ECHANTILLONNAGES	23
5. Résultats et interprétations	25
5.1. MOLECULES ORGANIQUES	25
5.1.1. Généralités	25
5.1.2. Phtalates	25
5.1.3. Nonylphénols	28
5.1.4. Composés organiques volatils	29
5.2. PARAMETRES INORGANIQUES	31
5.2.1. Généralités	31
5.2.2. Métaux traces	31
5.2.3. Cations majeurs	36
6. Conclusion	37
7. Bibliographie	39

RESUME

Les programmes de surveillance des masses d'eaux, mis en place notamment en application de la directive cadre sur l'eau (DCE), intègrent l'acquisition de nombreuses données à partir desquelles des diagnostics d'état sont réalisés. Afin d'assurer la fiabilité de ces diagnostics, il est indispensable de maîtriser la qualité de ces données, notamment à travers la connaissance des incertitudes de mesure. Actuellement, les incertitudes analytiques sont les seules connues. Elles ne représentent pourtant qu'une partie de l'incertitude pertinente pour interpréter un résultat de mesure environnementale. L'évaluation des incertitudes liées aux étapes d'échantillonnage est indispensable mais peut être très délicate en raison de la variabilité temporelle des sites, de l'influence des conditions météorologiques, des coûts engendrés...

Ce travail, réalisé dans le cadre de la programmation AQUAREF 2013-2015, fait suite aux travaux initiés en 2008 et 2009. Il a porté sur l'acquisition de données permettant de mieux connaître les incertitudes liées aux pratiques d'échantillonnage en eau souterraine. Dans le cadre des missions d'AQUAREF, les incertitudes ciblées sont les incertitudes liées aux opérations techniques d'échantillonnage (et à leur répétition) et non les incertitudes liées à la stratégie d'échantillonnage ou aux variations temporelles.

Les essais ont eu lieu sur 3 jours consécutifs sur une source. Chaque jour, 3 prélèvements répartis sur la journée ont été réalisés. Pour chaque prélèvement des doubles permettant d'évaluer la répétabilité analytique ont été réalisés. Une méthode d'échantillonnage à la pompe a principalement été utilisée mais des échantillonnages complémentaires au seau ont été réalisés. Les molécules ciblées sont des polluants nouvellement réglementés tels que les phtalates et les alkylphénols, ou bien plus anciens, comme le chloroforme et les métaux. Ces polluants présentent des difficultés potentielles pour l'analyse et/ou l'échantillonnage.

Les résultats en termes de dispersion ou de valeurs aberrantes sont variables suivant les types de substances. Compte tenu des niveaux de contamination observés pour beaucoup de substances, une exploitation quantitative s'est révélée difficile dans beaucoup de cas, voire impossible.

Il semble, de façon générale, que les prélèvements au seau présentent un risque supplémentaire de contamination par rapport aux prélèvements à la pompe. Cela a été observé principalement pour des substances comme le DEHP et le zinc et dans une moindre mesure pour les nonylphénols, le DiBP et l'arsenic. Pour ces substances, les concentrations mesurées étaient plus élevées que par échantillonnage à la pompe. L'hypothèse d'une adsorption de certaines substances sur les tuyaux de pompage, provoquant une sous-estimation des résultats, n'est pas privilégiée, mais ne peut pas non plus être écartée.

Les variabilités pour les métaux sont globalement très faibles sur l'ensemble des essais effectués, montrant une bonne répétabilité des opérations d'échantillonnage et d'analyse et une stabilité du milieu étudié. Cependant, pour le zinc, des anomalies dues à des contaminations sont observées ponctuellement. Par ailleurs, pour cet élément, les concentrations mesurées par prélèvement avec le seau sont en moyenne légèrement plus importantes. De plus, pour certaines répétitions des valeurs anormalement fortes sont observées.

Les essais réalisés sur une substance volatile (chloroforme) ont montré une très bonne stabilité des concentrations mesurées, signe, comme pour les métaux, d'une bonne répétabilité des opérations d'échantillonnage et d'analyse et d'une stabilité du milieu étudié.

Mots clés (thématique et géographique) : incertitude ; échantillonnage ; prélèvement ; eau souterraine ; métaux traces ; composés organiques volatils ; phtalates ; alkylphénols

TITLE : UNCERTAINTY ON SAMPLING : CASE STUDY ON GROUNDWATER
AUTHOR(S) : P MOREAU, JP GHESTEM

ABSTRACTS

Water monitoring programs, set up in particular under the Water Framework Directive (WFD) rely on data from which water body status evaluation are assessed. To ensure the reliability of these assessments, it is necessary to control the quality of data. Currently, only analytical uncertainties are known. They represent only a part of the relevant uncertainty to interpret a result of environmental measurement. The evaluation of uncertainties on sampling steps is essential, but it is very delicate because of the temporal variability of the sites, the influence of weather conditions, costs, ...

This work is prepared in the context of the 2013-2015 AQUAREF program. It follows a work initiated in 2008 and 2009. It focuses on the acquisition of data to better understand the uncertainties of sampling groundwater. The uncertainties that are studied are uncertainties associated with sampling techniques operations (and repetition) and not uncertainties associated with sampling strategy or temporal variations.

The sampling campaigns were held on three consecutive days on a spring. Every day, 3 samplings were done. Each sampling was repeated twice to assess the analytical repeatability. A sampling method with a pump was mainly used but additional sampling bucket method has been made. The target molecules are newly regulated pollutants such as phthalates and alkylphenols or older as chloroform and metals. These contaminants have potential analytical or sampling difficulties. The results in terms of dispersion or outliers are variable according to the types of substances. Given the levels of contamination observed for many substances, a quantitative exploitation has been difficult in many cases.

It seems in general that sampling with bucket present additional contamination risk compared to samples realized with a pump. This was observed mainly for substances such as DEHP and zinc and to a lesser extent for nonylphenols, DIBP and arsenic. In these cases, the results were higher with the bucket than with the pump. The hypothesis of an adsorption of certain substances on pumping tubes, causing an underestimation of the results, is not preferred but is not excluded.

The variability for trace metals is generally very low on all tests carried out showing good repeatability of the sampling and analysis but also stability of the waterbody. However, for zinc, outliers caused by contamination have been observed occasionally. Furthermore, for this element, measured concentrations with the bucket method are slightly higher and for some repetitions, abnormally high values are observed.

The analysis carried out on a volatile substance (chloroform) showed very good stability of the results. This is a sign, like for metals, of a good repeatability of sampling and analysis and of stability of the waterbody during field campaign.

Key words (thematic and geographical area) : uncertainty; sampling; groundwater ; trace metals; volatile organic compounds; phthalates; alkylphenols

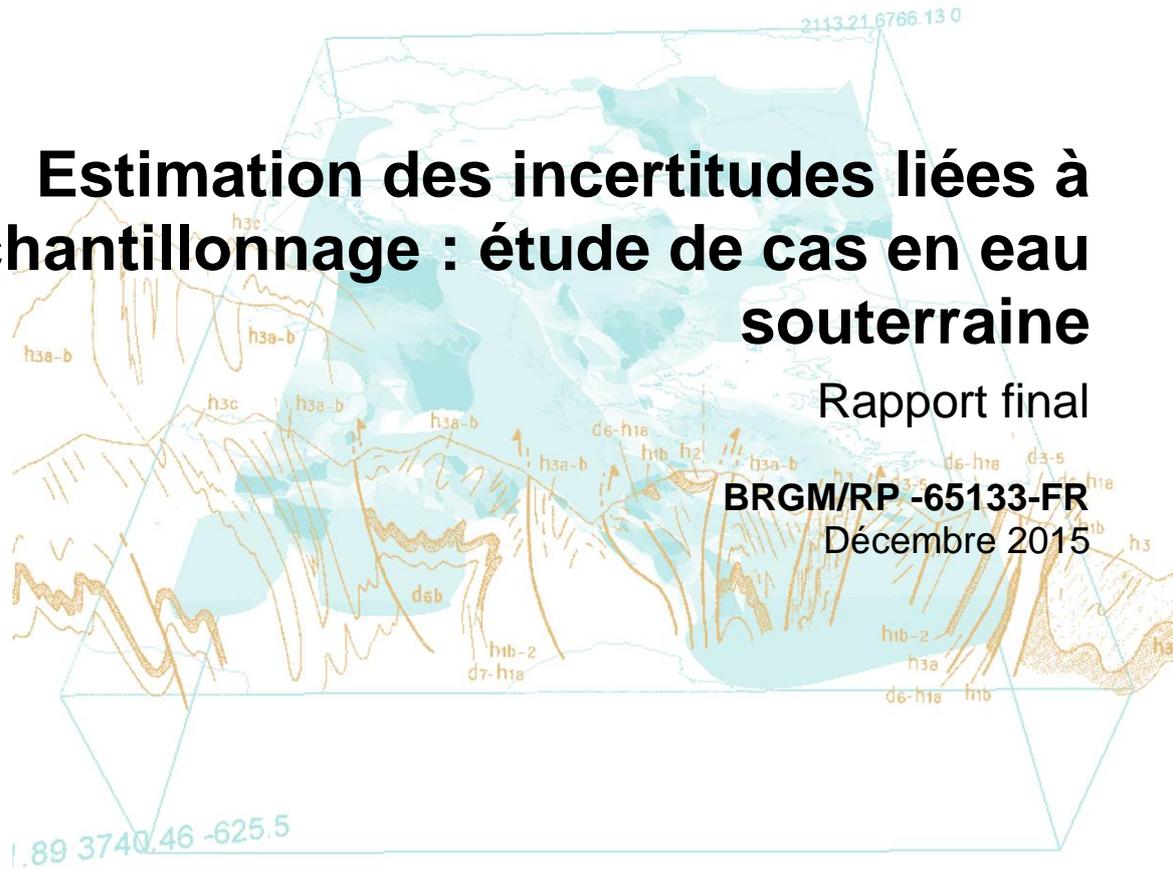


Estimation des incertitudes liées à l'échantillonnage : étude de cas en eau souterraine

Rapport final

BRGM/RP -65133-FR

Décembre 2015



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Estimation des incertitudes liées à l'échantillonnage : étude de cas en eau souterraine

Rapport final

BRGM/RP -65133-FR
décembre 2015

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

P. MOREAU, JP GHESTEM

Vérificateur :

Nom : F GAL

Fonction : Ingénieur

Date : 16/12/15

Signature :



Approbateur :

Nom : L. AMALRIC

Fonction : Responsable d'unité

Date : 23/12/15

Signature :



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 : incertitude ; échantillonnage ; prélèvement ; eau souterraine ; métaux traces ; composés organiques volatils ; phtalates ; alkylphénols ;

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

MOREAU P., GHESTEM JP (2015) – Estimation des incertitudes liées à l'échantillonnage : étude de cas en eau souterraine. Rapport final. BRGM/RP-65133-FR, 51 p., 9 figures, 11 tableaux, 1 annexe.

© BRGM, 2015, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Les programmes de surveillance des masses d'eaux, mis en place notamment en application de la directive cadre sur l'eau (DCE), intègrent l'acquisition de nombreuses données à partir desquelles des diagnostics d'état sont réalisés. Afin d'assurer la fiabilité de ces diagnostics, il est indispensable de maîtriser la qualité de ces données, notamment à travers la connaissance des incertitudes de mesure. Actuellement, les incertitudes analytiques sont les seules connues. Elles ne représentent pourtant qu'une partie de l'incertitude pertinente pour interpréter un résultat de mesure environnementale. L'évaluation des incertitudes liées aux étapes d'échantillonnage est indispensable mais peut être très délicate en raison de la variabilité temporelle des sites, de l'influence des conditions météorologiques, des coûts engendrés...

Ce travail, réalisé dans le cadre de la programmation AQUAREF 2013-2015, fait suite aux travaux initiés en 2008 et 2009. Il a porté sur l'acquisition de données permettant de mieux connaître les incertitudes liées aux pratiques d'échantillonnage en eau souterraine. Dans le cadre des missions d'AQUAREF, les incertitudes ciblées sont les incertitudes liées aux opérations techniques d'échantillonnage (et à leur répétition) et non les incertitudes liées à la stratégie d'échantillonnage ou aux variations temporelles.

Les essais ont eu lieu sur 3 jours consécutifs sur une source. Chaque jour, 3 prélèvements répartis sur la journée ont été réalisés. Pour chaque prélèvement des doubles permettant d'évaluer la répétabilité analytique ont été réalisés. Une méthode d'échantillonnage à la pompe a principalement été utilisée mais des échantillonnages complémentaires au seau ont été réalisés. Les molécules ciblées sont des polluants nouvellement réglementés tels que les phtalates et les alkyphénols, ou bien plus anciens, comme le chloroforme et les métaux. Ces polluants présentent des difficultés potentielles pour l'analyse et/ou l'échantillonnage.

Les résultats en termes de dispersion ou de valeurs aberrantes sont variables suivant les types de substances. Compte tenu des niveaux de contamination observés pour beaucoup de substances, une exploitation quantitative s'est révélée difficile dans beaucoup de cas, voire impossible.

Il semble, de façon générale, que les prélèvements au seau présentent un risque supplémentaire de contamination par rapport aux prélèvements à la pompe. Cela a été observé principalement pour des substances comme le DEHP et le zinc et dans une moindre mesure pour les nonylphénols, le DiBP et l'arsenic. Pour ces substances, les concentrations mesurées étaient plus élevées que par échantillonnage à la pompe. L'hypothèse d'une adsorption de certaines substances sur les tuyaux de pompage, provoquant une sous-estimation des résultats, n'est pas privilégiée, mais ne peut pas non plus être écartée.

Les variabilités pour les métaux sont globalement très faibles sur l'ensemble des essais effectués, montrant une bonne répétabilité des opérations d'échantillonnage et d'analyse et une stabilité du milieu étudié. Cependant, pour le zinc, des anomalies dues à des contaminations sont observées ponctuellement. Par ailleurs, pour cet élément, les concentrations mesurées par prélèvement avec le seau sont en moyenne légèrement plus importantes. De plus, pour certaines répétitions des valeurs anormalement fortes sont observées.

Les essais réalisés sur une substance volatile (chloroforme) ont montré une très bonne stabilité des concentrations mesurées, signe, comme pour les métaux, d'une bonne répétabilité des opérations d'échantillonnage et d'analyse et d'une stabilité du milieu étudié.

Sommaire

1. Introduction	9
2. Méthodologie	11
2.1.1. Introduction	11
2.1.2. Protocole de réalisation	11
2.1.3. Traitement statistique.....	12
3. Recherche d'un site en eau souterraine	15
3.1. CRITERES POUR LE CHOIX D'UN SITE.....	15
3.2. PREMIERE RECHERCHE DE SITE (2014).....	15
3.2.1. Choix du site	15
3.2.2. Prélèvement préliminaire : description de la station et résultats d'analyse	16
3.3. NOUVELLE RECHERCHE DE SITE (2015)	17
4. Campagne d'échantillonnage	19
4.1. DESCRIPTION DU SITE	19
4.2. PLAN D'EXPERIENCE	19
4.3. MOLECULES CIBLEES	21
4.4. PLANNING DES ECHANTILLONNAGES	23
5. Résultats et interprétations	25
5.1. MOLECULES ORGANIQUES.....	25
5.1.1. Généralités	25
5.1.2. Phtalates.....	25
5.1.3. Nonylphénols.....	28
5.1.4. Composés organiques volatils	29
5.2. PARAMETRES INORGANIQUES.....	31
5.2.1. Généralités	31
5.2.2. Métaux traces	31
5.2.3. Cations majeurs.....	36
6. Conclusion.....	37
7. Bibliographie	39

Liste des tableaux

Tableau 1 : données générales du site sélectionné pour le prélèvement préliminaire	16
Tableau 2 : Données disponibles par exploitation des résultats de la campex et des données ADES ; et résultats préliminaires obtenus pour la station Aubepierre – BE : basses eaux , HE : hautes eaux.....	17
Tableau 3 : Historiques disponibles sur les molécules ciblées par l'étude – informations obtenues sur le site www.ades.eaufrance.fr	18
Tableau 4 : Caractéristiques physico chimiques moyennes de l'eau souterraine étudiée.....	19
Tableau 5 : dispositions relatives au prélèvement et à l'analyse des échantillons pour la campagne de prélèvements, molécules organiques : tableau du haut, paramètres inorganiques : tableau du bas.....	20
Tableau 6 :Liste des substances suivies, prélèvements réalisés et nombre d'échantillons prélevés pour chaque famille.....	22
Tableau 7 :Planning des échantillonnages réalisés chaque jour. Jn correspond au jour de l'échantillonnage (avec n =1,2 ou 3)	23
Tableau 8 :Molécules organiques : synthèse des concentrations minimales et maximales mesurées dans les échantillons de la campagne, les écarts types sur les mesures et nombre d'occurrences « <LQ ».....	25
Tableau 9 :Paramètres inorganiques : synthèse des concentrations minimales et maximales mesurées dans les échantillons de la campagne, les écarts types sur les mesures et nombre d'occurrences « <LQ ».....	31
Tableau 10 : résultats des exploitations statistiques par ANOVA pour Ni, As, Cr et Zn	36
Tableau 11 :Synthèse des résultats obtenus sur les concentrations en cations majeurs.....	36

Liste des figures

Figure 1 : Présentation schématique du plan d'expérience	11
Figure 2 : DEHP : concentration mesurée pour chaque réplicat. Les prélèvements pour lesquels la concentration indiquée est 0 correspondent à un résultat du laboratoire « < LQ ». Les croix noires correspondent aux concentrations mesurées dans les blancs, les losanges verts à celles mesurées dans les échantillons prélevés au seau, les ronds bleus à celles mesurées dans les échantillons prélevés par pompage et le trait rouge matérialise la limite de quantification	26
Figure 4 : DiBP : concentration mesurée pour chaque réplicat. Les prélèvements pour lesquels la concentration indiquée est 0 correspondent à un résultat du laboratoire « < LQ ». Les croix noires correspondent aux concentrations mesurées dans les blancs, les losanges verts à celles mesurées dans les échantillons prélevés au seau, les ronds bleus à celles mesurées dans les échantillons prélevés par pompage et le trait rouge matérialise la limite de quantification	27
Figure 5 : Nonylphénols (SANDRE [6598]) : concentrations mesurées pour chaque réplicat. Les prélèvements pour lesquels la concentration indiquée est 0 correspondent à un résultat du laboratoire « <LQ ». Les croix noires correspondent aux concentrations mesurées dans les blancs, les losanges verts à celles mesurées dans les échantillons prélevés au seau, les ronds bleus à celles mesurées dans les échantillons prélevés par pompage et le trait rouge matérialise la limite de quantification	28

Figure 6 :chloroforme : Moyennes et étendues des résultats obtenus pour l'ensemble des échantillons. Les losanges verts correspondent aux concentrations mesurées dans les échantillons prélevés au seau (2 répliqués), les ronds bleus à celles mesurées dans les échantillons prélevés par pompage (2 répliqués) et le trait rouge matérialise la limite de quantification 30

Figure 7 :Nickel : Moyennes et étendues des résultats obtenus pour l'ensemble des échantillons. Les losanges verts correspondent aux concentrations mesurées dans les échantillons prélevés au seau (2 répliqués), les ronds bleus à celles mesurées dans les échantillons prélevés par pompage (2 répliqués) et le trait rouge matérialise la limite de quantification 32

Figure 8 :Aluminium (haut) et arsenic (bas) : Moyennes et étendues des résultats obtenus pour l'ensemble des échantillons. Les losanges verts correspondent aux concentrations mesurées dans les échantillons prélevés au seau (2 répliqués), les ronds bleus à celles mesurées dans les échantillons prélevés par pompage (2 répliqués) et le trait rouge matérialise la limite de quantification..... 33

Figure 9 : chrome (haut) et zinc (bas): Moyennes et étendues des résultats obtenus pour l'ensemble des échantillons. Les losanges verts correspondent aux concentrations mesurées dans les échantillons prélevés au seau (2 répliqués), les ronds bleus à celles mesurées dans les échantillons prélevés par pompage (2 répliqués) et le trait rouge matérialise la limite de quantification 34

Liste des annexes

Annexe 1 Informations concernant le site sélectionné pour l'étude 41

1. Introduction

Le travail présenté s'inscrit dans le programme d'action AQUAREF pour l'année 2014. Il est réalisé par le BRGM dans le cadre de conventions de partenariat avec l'ONEMA.

Ce travail s'inscrit dans le contexte global de l'amélioration des opérations d'échantillonnage afin de limiter les impacts du matériel utilisé lors des opérations d'échantillonnage des eaux douces [1; 2; 3; 4] et d'améliorer la connaissance et la prise en compte des incertitudes au moment du prélèvement. Pour répondre à cette dernière problématique, plusieurs actions Aquaref ont été engagées [5; 6; 7; 8; 9; 10; 11]. Par exemple, un programme de contrôle qualité pour les opérations de prélèvements sur le bassin de l'Agence Artois-Picardie a notamment été mis à l'épreuve par le LNE et l'INERIS entre 2013 et 2015 [9; 10; 11]. Mais le travail présenté dans ce rapport fait plus particulièrement suite à la synthèse bibliographique de 2008 [7] et reprend les principes de l'étude menée sur le terrain en 2009 [6] par le BRGM, visant à estimer les incertitudes liées à l'échantillonnage dans une eau de surface et une eau souterraine.

L'intérêt de cette étude est d'apporter de nouvelles données permettant de mieux caractériser les incertitudes liées à l'échantillonnage dans le cas d'une eau souterraine, en appliquant une méthodologie similaire à celle qui avait été employée en 2009 [6], mais également d'élargir le champ des substances étudiées à des polluants émergents tels que les phtalates et les alkylphénols. Certaines substances de ces familles font partie des programmes de surveillance actuels des masses d'eau souterraine. De plus, des difficultés d'échantillonnage sont possibles avec ces substances en raison de leur utilisation dans de nombreux matériaux (plastiques notamment).

Pour la réalisation de ce travail, nous tenons à remercier :

- l'Agence de l'eau Seine Normandie
- SAGE Cailly Aubette Robette
- L'entreprise Eaux de Normandie.

2. Méthodologie

2.1.1. Introduction

Ce travail fait suite à celui mené en 2009 [6]. Ainsi, seules les principales notions nécessaires à la compréhension de la démarche seront décrites. Pour plus d'information, le lecteur se référera à ce rapport.

Ce travail n'a pas pour but de détailler ni de quantifier les incertitudes types liées à chacune des opérations d'échantillonnage prises individuellement, mais de donner une description ou une estimation globale de la dispersion des résultats pour les conditions d'échantillonnage définies.

2.1.2. Protocole de réalisation

Pour cette étude, un seul préleveur a été impliqué. Il a réalisé 3 prélèvements chaque jour (en duplicat) pendant 3 jours consécutifs, sur un même point. Il s'agit de la méthode dite « des doubles » [12]. Un schéma du plan d'expérience est donné sur la Figure 1.

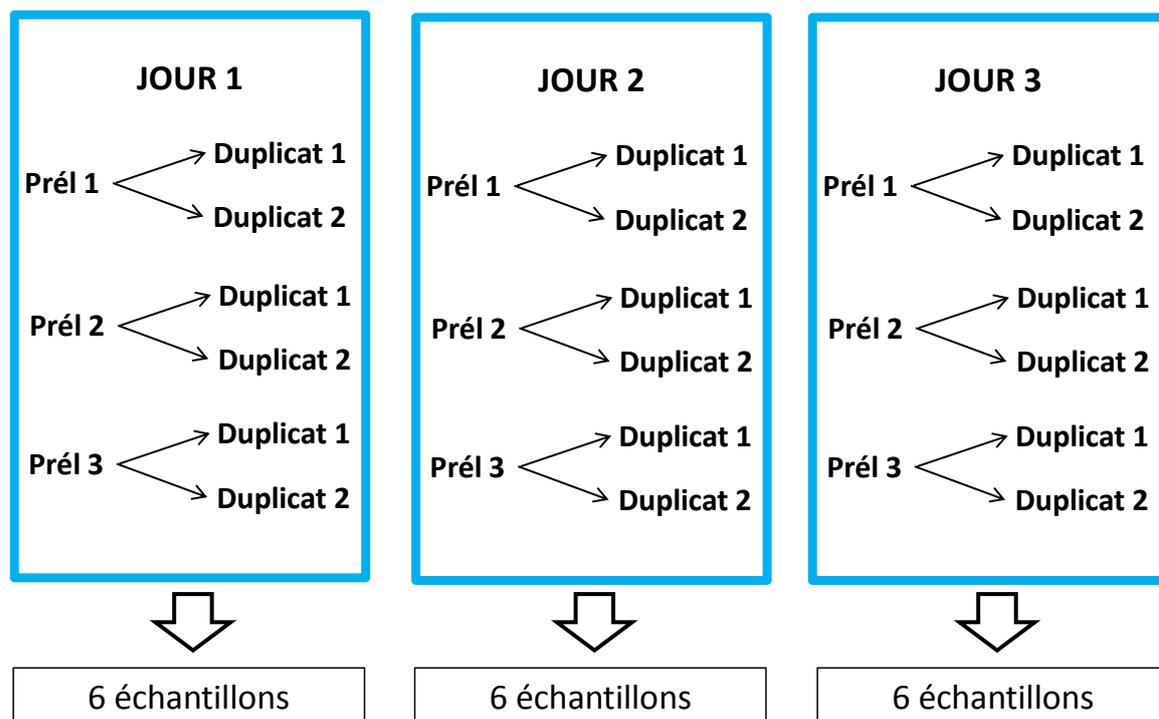


Figure 1 : Présentation schématique du plan d'expérience

Les duplicats ont été échantillonnés immédiatement l'un après l'autre dans un très court laps de temps. Ils permettent la réalisation de doubles analytiques. En effet, pour certains paramètres, la réalisation de doubles « analyse » stricts n'est pas possible : c'est le cas des molécules organiques pour lesquelles l'intégralité de l'échantillon présent dans le flacon est nécessaire pour réaliser l'analyse (par exemple phtalates et alkylphénols).

Pour chaque famille de molécules, tous les échantillons sont analysés par le même laboratoire, dans des conditions de répétabilité. Les échantillons ont été distribués de manière aléatoire au sein des séries analytiques.

L'objectif de ces essais est d'estimer la variabilité des résultats dans le cadre de ce plan d'expérience.

2.1.3. Traitement statistique

Le modèle mathématique utilisé classiquement pour exploiter les résultats de ce type de plan d'expérience s'écrit sous la forme :

$$C = C_{\text{vrai}} + \varepsilon_{\text{échantillonnage}} + \varepsilon_{\text{analyse}}$$

- où C est la concentration d'un micropolluant dans un échantillon prélevé dans la cible d'échantillonnage choisie,
- C_{vrai} est la valeur « vraie » de la concentration de l'analyte dans la cible d'échantillonnage,
- $\varepsilon_{\text{échantillonnage}}$ est l'erreur liée à l'échantillonnage,
- $\varepsilon_{\text{analyse}}$ est l'erreur liée à l'analyse.

Pour une cible d'échantillonnage unique, l'estimation de la variance totale est donnée par :

$$s^2_{\text{mesure}} = s^2_{\text{échantillonnage}} + s^2_{\text{analyse}}$$

où

- s^2_{mesure} est l'estimation de la variance totale liée à la mesure
- $s^2_{\text{échantillonnage}}$ est l'estimation de la variance prenant en compte les opérations d'échantillonnage
- s^2_{analyse} est l'estimation de la variance analytique.

L'incertitude standard u peut alors être estimée par :

$$u = s_{\text{mesure}} = \sqrt{(s^2_{\text{échantillonnage}} + s^2_{\text{analyse}})}$$

Dans le cas d'une étude prenant en compte plusieurs cibles d'échantillonnage (dans notre étude l'effet « jour »), le modèle fait apparaître la variabilité inter-jour sous la forme :

$$s^2_{\text{total}} = s^2_{\text{jour}} + s^2_{\text{mesure}} = s^2_{\text{jour}} + s^2_{\text{échantillonnage}} + s^2_{\text{analyse}}$$

Les résultats sont traités par analyse de variance ANOVA (ANALYSIS OF VARIANCE). On obtient ainsi les estimations de variance suivantes :

$$s^2_{\text{jour}}, s^2_{\text{échantillonnage}}, s^2_{\text{analyse}}$$

$s^2_{\text{échantillonnage}}$ est considérée dans notre plan d'expérience comme la dispersion minimale obtenue lors de la répétition de l'opération d'échantillonnage au sein d'une même journée. De façon qualitative, elle caractérisera pour ce plan d'essai « l'incertitude relative à l'opération d'échantillonnage ». Cette dispersion peut être lue soit en valeur absolue, soit en valeur relative par rapport à la dispersion totale des données sur les 3 jours ($s^2_{\text{échantillonnage}}/s^2_{\text{total}}$ en %).

Pour appliquer l'ANOVA, il est nécessaire de disposer d'un jeu de données avec un minimum de valeurs « < LQ », car il faudrait alors remplacer les résultats « < LQ » par une valeur numérique. Il faut également que les données respectent les règles de normalité et d'homogénéité. Dans la pratique, pour les essais réalisés sur ce site, beaucoup des résultats ont été inférieurs aux limites de quantification. L'exploitation statistique avec ANOVA n'a donc été possible que pour trois métaux et un composé organique volatil, pour lesquels les jeux de données ne présentaient aucune valeurs « < LQ » (cf 5.2.2). Le logiciel XLSTAT a été utilisé, mais une hypothèse simplificatrice a dû être faite pour éliminer une valeur aberrante dans le cas du zinc (remplacement par une valeur proche de la seconde répétition du même essai).

Les calculs réalisés par XLSTAT permettent, entre autre, de déterminer un facteur appelé « R^2 ». Il s'agit d'un indicateur compris entre 0 et 1 qui caractérise la part de la variabilité expliquée par les 3 facteurs « Jour », « Echantillonnage » et « Analyse ». Par exemple, si $R^2=0.75$, cela signifie que le modèle utilisé (prenant en compte les facteurs « Jour », « Echantillonnage » et « Analyse ») permet d'expliquer 75% de la variation de la concentration. Egalement, une valeur faible de R^2 conduit à considérer le modèle choisi avec précaution, car cela signifie qu'il manque (au moins) un facteur/descripteur pour décrire les variations de concentrations.

En complément, des interprétations plus qualitatives sont ressorties de ces plans d'essais comme cela sera décrit dans le chapitre 5. Pour les graphiques présentés dans ce rapport, il a été choisi de faire apparaître les prélèvements pour lesquels la concentration est inférieure à la limite de quantification du laboratoire avec la valeur 0.

3. Recherche d'un site en eau souterraine

3.1. CRITERES POUR LE CHOIX D'UN SITE

Afin d'être représentatif des échantillonnages réalisés dans le cadre du suivi de la qualité des eaux pour la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), le site sélectionné pour cette étude devait être un site suivi dans le cadre de la DCE pour les eaux souterraines.

La détermination des incertitudes liées à l'échantillonnage nécessite de réaliser les prélèvements sur un site contenant les substances recherchées avec des teneurs aussi élevées que possible, supérieures à la limite de quantification du laboratoire réalisant les analyses. Dans un premier temps, les familles de substances ciblées pour cette étude étaient les alkylperfluorés, les phtalates, les alkylphénols et la caféine. La première étape de ce travail a consisté en la recherche d'un site d'intérêt pour cette étude. Plusieurs outils ont été utilisés pour réaliser cette recherche de site :

- Données disponibles sur ADES : <http://www.ades.eaufrance.fr/>
- Données issues de l'étude prospective de 2011 au cours de laquelle les substances émergentes ont été recherchées dans les eaux souterraines de métropole. Dans la suite, cette campagne exceptionnelle sera notée « campex ».
- Contacts directs avec les agences de l'eau (Loire-Bretagne et Seine-Normandie).

La recherche de site a débuté en 2014 et s'est poursuivie en 2015 compte tenu de l'absence des substances recherchées sur le site sélectionné en 2014, comme cela est détaillé en 3.2.

3.2. PREMIERE RECHERCHE DE SITE (2014)

3.2.1. Choix du site

En 2014, avant d'entamer l'intégralité de l'essai d'échantillonnage, il a été prévu de réaliser un prélèvement préliminaire afin de vérifier que les substances pour lesquelles l'historique présente des résultats positifs étaient bien présentes.

Le choix de ce site s'est fait essentiellement par exploitation des résultats de la campex en filtrant les données sur les familles cibles. Il faut rappeler que lors de cette étude prospective, pour chaque site, 2 prélèvements ont eu lieu, l'un en hautes eaux et le second en basses eaux. La méthodologie de recherche de site a été la suivante :

- Sur les résultats issus des basses eaux, les points présentant au moins un positif (valeur supérieure à la limite de quantification du laboratoire) ont été répertoriés.
- Les points identifiés précédemment ont été classés en fonction du nombre de substances positives qu'ils révèlent. Ceux mettant en évidence le plus de substances ont été considérés en premier lieu.
- Pour chaque site considéré, les résultats obtenus en hautes eaux ont été pris en compte afin de vérifier si les substances identifiées en basses eaux étaient également présentes en hautes eaux.
- Les sites mettant en évidence les mêmes substances positives en hautes eaux et en basses eaux ont été repérés.
- La distance du site et la facilité d'accès sur le site ont été pris en compte

- Finalement, c'est un site en Ile de France qui a été sélectionné.

3.2.2. Prélèvement préliminaire : description de la station et résultats d'analyse

Le Tableau 1 regroupe les données générales de la station choisie pour le prélèvement préliminaire. Il s'agit d'une source située en Ile de France.

Commune	Aubepierre Ozouer le repos (77)
Type de station	Source Le Pecqueux
Code BSS	02208X0005/HY

Tableau 1 : données générales du site sélectionné pour le prélèvement préliminaire

Le prélèvement préliminaire a été réalisé le 30/09/2014. La photographie 1 présente une photo du site. Le prélèvement s'est fait directement dans la source avec les flacons de prélèvements (cf. photo de droite, photographie 1), sans aucun intermédiaire de prélèvement. Les flacons ont été placés dans une glacière réfrigérée immédiatement après le prélèvement et envoyés le jour même au laboratoire réalisant les analyses (Laboratoire LABOCEA, site de Brest). Les échantillons ont été réceptionnés le lendemain. Un prélèvement pour l'analyse des composés organiques volatils au laboratoire du BRGM (Orléans) a également été réalisé.



photographie 1 : site d'Aubepierre Ozouer le repos : vue générale de la source (photo de gauche), réalisation du prélèvement (photo de droite)

Concernant les familles phtalates, alkylperfluorés, alkylphénols et la caféine, contrairement à ce qui était envisagé sur la base des résultats de la campex, aucune des substances ciblées n'a été quantifiée dans cette analyse préliminaire. Le Tableau 2 présente les données antérieures

disponibles pour cette station (données ADES et campex) ainsi que les données obtenues lors du prélèvement préliminaire. La recherche de composés organiques volatils n'a pas mis en évidence de substance ayant des concentrations supérieures à la limite de quantification.

	DEHP	BisA	alkylphénols	Caféine
ADES	fluctuant (7 positifs/12)	fluctuant (2 positifs/10)	pas d'historique hors campex	pas d'historique hors campex
CAMPEX	fluctuant (0.77 µg/L BE)	non	oui (entre 0.001 et 0.006 µg/L BE et HE)	oui (0.078 à 0.096 µg/L BE et HE)
Résultats prélèvement préliminaire Aubepierre	<0.1 (µg/L)	<0.1 (µg/L)	<0.001 (µg/L)	<0.005 (µg/L)

Tableau 2 : Données disponibles par exploitation des résultats de la campex et des données ADES ; et résultats préliminaires obtenus pour la station Aubepierre – BE : basses eaux , HE : hautes eaux

En raison des concentrations trop faibles obtenues lors de ce prélèvement préliminaire, il a été décidé de ne pas réaliser l'intégralité du protocole sur le site d'Aubepierre, mais de rechercher un autre site.

3.3. NOUVELLE RECHERCHE DE SITE (2015)

En 2015, sur la base de contacts avec l'Agence de l'Eau Seine-Normandie et des informations disponibles via le site internet ADES, un site potentiel pour cette étude a été identifié sur la commune de Maromme (76).

Au cours des trois dernières années, les historiques disponibles ont montré la présence des molécules répertoriées dans le Tableau 3, avec les plages de concentrations mesurées pour chaque molécule.

famille	molécule	code SANDRE	plage de quantification	unité	nombre de positifs (2012-2014)
phtalates	DEHP	6616	0,1 - 1,29	µg/L	13 / 20
alkylphénols	4 nonylphénols ramifiés	1958	0,1-0,47	µg/L	12 / 26
	nonylphénols linéaires	1957	0,1-0,84	µg/L	11 / 26
	nonylphénols linéaires et ramifiés	6598	0,1-0,84	µg/L	13 / 26
	Bisphénol A	2766	0.36	µg/L	1 / 26
composés organiques volatils	chloroforme	1135	0,17-0,56	µg/L	21 / 24
métaux	antimoine	1376	0.06	µg/L	1 / 2
	arsenic	1369	0,1-0,14	µg/L	2 / 2
	baryum	1396	15	µg/L	2 / 2
	bore	1362	0,1-11	µg/L	25/26
	chrome	1389	0.4	µg/L	2 / 2
	cobalt	1379	0,08-0,12	µg/L	2 / 2
	manganèse	1394	0,36-14	µg/L	21 / 25
	nickel	1386	0.7	µg/L	1 / 2
	zinc	1383	1	µg/L	1 / 2
nitrite	nitrite	1339	0,03-0,05	µg/L	2 / 26
ammonium	ammonium	1335	0,01-0,05	µg/L	17 / 25

Tableau 3 : Historiques disponibles sur les molécules ciblées par l'étude – informations obtenues sur le site www.ades.eaufrance.fr

En raison des historiques disponibles, il a été décidé de ne pas réaliser l'analyse des alkyperfluorés car aucune molécule de cette famille n'était disponible dans les historiques. En revanche, les métaux traces et les composés organiques volatils ont été ajoutés. Il a également été décidé de ne pas réaliser de prélèvement préliminaire compte tenu du nombre de données disponibles.

4. Campagne d'échantillonnage

4.1. DESCRIPTION DU SITE

Le site sélectionné est une source (source F, code BSS 00994B0114/F) située sur un champ captant sur la commune de Maromme (76). Le site appartient à Eaux de Normandie, qui en est l'exploitant. Ce point est suivi pour le contrôle DCE et a fait partie des points sélectionnés pour l'étude prospective. Les caractéristiques du site sont présentées en annexe 1.

Les caractéristiques physico-chimiques moyennes (4 mesures par jour pendant 3 jours, soit 12 mesures au cours de la campagne) qui ont été mesurées sur le site au cours de la campagne sont présentées dans le Tableau 4.

	Moyenne sur 12 mesures	Ecart type
pH	7,2	0,02
Conductivité	517 μ S/cm	1,8
Oxygène dissous	9,9 mg/L	0,14
Température	11,2 °C	0,1

Tableau 4 : Caractéristiques physico chimiques moyennes de l'eau souterraine étudiée

Les données de concentration des polluants étudiés sur les dernières années (historiques) sont présentées dans le Tableau 3.

4.2. PLAN D'EXPERIENCE

Cette campagne s'est déroulée sur 3 jours consécutifs : du 01 au 03 juin 2015. Chaque jour, 3 prélèvements ont été réalisés, en double, ces doubles étant considérés comme un même prélèvement et utilisés pour la réalisation de doubles analytiques. Les échantillonnages ont été réalisés par un membre de l'équipe de préleveurs du BRGM.

Les prélèvements ont été réalisés dans les conditions techniques suivantes :

- Pompe de type Twister avec un débit de 3,2 L/min pour tous les prélèvements
- Pas de purge (l'eau étant en écoulement permanent dans l'ouvrage)
- Profondeur de pompage : 1,4 m
- Retrait de la pompe hors de l'ouvrage entre 2 prélèvements

Les consignes particulières pour les prélèvements, extractions ou analyses de chaque famille de molécules sont données dans le Tableau 5. Les filtrations et ajouts d'acide, lorsqu'ils étaient nécessaires, ont été réalisés sur site, au moment du prélèvement.

	phtalates	alkylphénols	composés organiques volatils
flaconnage	verre ambré 1L	verre ambré 1L	verre 40mL (flacons EPA)
consignes spécifiques	750 mL dans un flacon de 1L	/	remplir sans espace de tête
stabilisant contenu dans le flacon	aucun mais calcination	thiosulfate	/
rinçage avant analyse	3 FOIS	NON	NON
stabilisant à ajouter	/	/	/
lieu d'analyse	LABOCEA - site de Brest	Alpa Chimies - Rouen	BRGM - Orléans
informations concernant les extractions / analyses	*extraction le lendemain du prélèvement *analyse de tous les extraits dans une même série analytique (distribution aléatoire)	*extraction le lendemain du prélèvement *analyse de tous les extraits dans une même série analytique (distribution aléatoire)	*analyse le lendemain du prélèvement (distribution aléatoire dans chaque série analytique)

	ammonium et nitrite	Métaux + majeurs cations	Majeurs anions	MES
flaconnage	PE 50mL	PE 50mL	PE 50mL	PE 1L
nombre de flacons à remplir	1	1	1	1
consignes spécifiques	Eau filtrée 0.45 µm sur site, remplir sans espace de tête	Eau filtrée 0.45 µm sur site	Eau filtrée 0.45 µm sur site	/
stabilisant contenu dans le flacon	/	/	/	/
rinçage avant analyse	3 FOIS	3 FOIS	3 FOIS	3 FOIS
stabilisant à ajouter	/	HNO ₃ pour atteindre pH<2	/	/
lieu d'analyse	BRGM - Orléans	BRGM - Orléans	BRGM - Orléans	BRGM - Orléans
informations concernant les extractions / analyses	*analyse le lendemain du prélèvement (distribution aléatoire dans chaque série analytique)	*distribution aléatoire au sein de la série analytique	*distribution aléatoire au sein de la série analytique	*analyse le lendemain du prélèvement (distribution aléatoire dans chaque série analytique)

Tableau 5 : dispositions relatives au prélèvement et à l'analyse des échantillons pour la campagne de prélèvements, molécules organiques : tableau du haut, paramètres inorganiques : tableau du bas

Afin d'obtenir des informations complémentaires relatives à une autre méthode d'échantillonnage que le prélèvement à la pompe, un échantillonnage (en double) a été réalisé chaque jour avec un seau. Aucune information sur la réalisation effective de ce type

d'échantillonnage dans les campagnes de surveillance n'était disponible mais, compte tenu de la configuration du site, il est fortement probable qu'il soit pratiqué. Les molécules organiques ont été prélevées avec un seau en INOX tandis que les métaux ont été prélevés avec un seau en PEHD. Le matériel a été soigneusement nettoyé avant la campagne et rincé 3 fois avec l'eau du site avant chaque échantillonnage. Ces échantillonnages au seau ont été réalisés chaque jour en début de journée. L'objectif initial de la campagne n'est pas la comparaison des deux types de méthodes. Les données obtenues sont des données complémentaires. Au final, ces données se sont révélées intéressantes pour certains paramètres et auraient pu nécessiter des plans d'essais dédiés.

Il est à noter que durant la campagne et la semaine qui a précédé, la météo a été sèche et ensoleillée. Il n'y a pas eu de précipitations.

4.3. MOLECULES CIBLEES

Les molécules sur lesquelles ont porté les essais sont présentées dans le Tableau 6.

Les échantillonnages réalisés pour chaque famille ne sont pas exactement les mêmes. Ainsi,

- « campagne principale » correspond aux prélèvements réalisés par pompage (3 prélèvements par jour en double, pendant 3 jours).
- « seau » correspond aux prélèvements réalisés avec le seau (1 prélèvement en double par jour, pendant 3 jours).
- « blanc eau grade analytique » correspond à un échantillon d'eau témoin (eau de marque baker, grade analytique ultra LC/MS), exempt, d'après le fournisseur, des substances recherchées (1 échantillon par jour, uniquement pour les familles phtalates et alkyphénols). Pour réaliser cet échantillon, l'eau commerciale de grade analytique LC/MS, embouteillée dans des bouteilles en verre, est transférée directement dans les flacons fournis par le laboratoire.
- « caractérisation eau » correspond à un échantillon pour l'analyse des anions et des cations majeurs à des fins de connaissance qualitative de la composition de l'eau au cours des essais (1 prélèvement par jour pendant 3 jours).
- « réplikat 1 pompage pendant la campagne principale » correspond à l'analyse du réplikat 1 prélevé par pompage au cours de la campagne principale (3 prélèvements par jour pendant 3 jours, uniquement pour les cations).

			prélèvements réalisés
métaux	Ag	argent	* campagne principale * seau => 24 échantillons
	Al	aluminium	
	As	arsenic	
	B	bore	
	Ba	baryum	
	Be	beryllium	
	Cd	cadmium	
	Co	cobalt	
	Cr	chrome	
	Cu	cuivre	
	Li	lithium	
	Ni	nickel	
	Mn	manganèse	
	Pb	plomb	
Sr	strontium		
Zn	zinc		
volatils	TriCM	trichlorométhane	* campagne principale * seau => 24 échantillons
phtalates	BBP	benzylbutylphtalate	* blanc eau commerciale de grade analytique * campagne principale * seau => 27 échantillons
	DBP	dibutylphtalate	
	DIBP	diisobutylphtalate	
	DEHP	diethylhexylphtalate	
	DEP	diéthylphtalate	
	DMP	diméthylphtalate	
	DOP	dioctylphtalate	
alkylphénols	Bis A	Biphénol A	* blanc eau commerciale de grade analytique * campagne principale * seau => 27 échantillons
	nonylphénols	nonylphénols	
	octylphénols	octylphénols	
	OP10E	octylphénol monoéthoxylate	
	OP20E	octylphénol diéthoxylate	
	NP10E	nonylphénol monoéthoxylate	
	NP20E	nonylphénol diéthoxylate	
paramètres physico-chimiques	NH4	ammonium	* campagne principale * seau * caractérisation eau => 27 échantillons
	NO2	nitrite	
	Fe	fer	*caractérisation de l'eau *replicat 1 pompage pendant la campagne principale => 12 échantillons
	K	potassium	
	Mg	magnésium	
	Na	sodium	
	SiO2	silice	
	Ca	calcium	
	NO3	nitrate	*caractérisation de l'eau => 3 échantillons
	CO3	carbonate	
	Cl	chlore	
	F	fluor	
	HCO3	hydrogénocarbonate	
	MES	matières en suspension	
PO4	phosphate		
SO4	sulfate		

Tableau 6 :Liste des substances suivies, prélèvements réalisés et nombre d'échantillons prélevés pour chaque famille

4.4. PLANNING DES ECHANTILLONNAGES

Chaque jour, les échantillonnages réalisés par pompage ont été précédés d'échantillonnages avec un seau. Chacun de ces prélèvements a été réalisé en double. Les prélèvements ont été réalisés chaque jour selon l'ordre indiqué dans le Tableau 7.

nom de l'échantillon	nom du réplicat	numéro des échantillons	type de prélèvement	analyses réalisées
Jn-BLC	Jn-BLC	1 11 21	blanc: eau commerciale de grade analytique	phtalates alkylphénols
Jn-seau	Jn-seau-REP1	2 12 22	seau	phtalates alkylphénols volatils métaux traces ammonium/nitrite
	Jn-seau-REP2	3 13 23	seau	phtalates alkylphénols volatils métaux traces ammonium/nitrite
Jn-MES-majeurs-C-A	Jn-MES-majeurs-C-A	4 14 24	pompage	MES majeurs cations majeurs anions
Jn-pomp1	Jn-pomp1-REP1	5 15 25	pompage	phtalates alkylphénols volatils métaux traces + majeurs cations ammonium/nitrite
	Jn-pomp1-REP2	6 16 26	pompage	phtalates alkylphénols volatils métaux traces ammonium/nitrite
Jn-pomp2	Jn-pomp2-REP1	7 17 27	pompage	phtalates alkylphénols volatils métaux traces + majeurs cations ammonium/nitrite
	Jn-pomp2-REP2	8 18 28	pompage	phtalates alkylphénols volatils métaux traces ammonium/nitrite
Jn-pomp3	Jn-pomp3-REP1	9 19 29	pompage	phtalates alkylphénols volatils métaux traces + majeurs cations ammonium/nitrite
	Jn-pomp3-REP2	10 20 30	pompage	phtalates alkylphénols volatils métaux traces ammonium/nitrite

Tableau 7 :Planning des échantillonnages réalisés chaque jour. Jn correspond au jour de l'échantillonnage (avec n =1,2 ou 3)

5. Résultats et interprétations

5.1. MOLECULES ORGANIQUES

5.1.1. Généralités

Une synthèse des concentrations mesurées dans les échantillons de la campagne est donnée dans le Tableau 8, pour chaque substance ciblée.

paramètre	phtalates							volatils	alkylphénols						
	BBP	DBP	DIBP	DEHP	DEP	DMP	DOP	TriCM	Bis A	nonylphénols	octylphénols	OP1OE	OP2OE	NP1OE	NP2OE
LQ	0.1	0.3	0.3	0.1	0.5	0.1	0.1	0.5	0.01	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
unité	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
nb d'échantillons	27	27	27	27	29	27	27	24	27	27	27	27	27	27	27
nb de valeurs "<LQ"	27	27	23	17	29	27	27	0	25	16	27	27	27	27	27

Tableau 8 : Molécules organiques : synthèse des concentrations minimales et maximales mesurées dans les échantillons de la campagne, les écarts types sur les mesures et nombre d'occurrences « <LQ ».

Parmi les 15 substances organiques ciblées, 10 ont présenté des concentrations inférieures à la limite de quantification pour tous les échantillons, 4 ont été quantifiées dans moins de la moitié des échantillons et le trichlorométhane a été quantifié dans l'ensemble des échantillons. Ces résultats seront commentés dans les paragraphes 5.1.2 à 5.1.4.

5.1.2. Phtalates

DEHP

Contrairement à ce qui était attendu par examen des historiques disponibles, les concentrations en DEHP obtenues au cours de cette campagne sont faibles, généralement inférieures à la limite de quantification (LQ) du laboratoire, comme cela est présenté sur la Figure 2. Compte tenu des nombreux résultats inférieurs à la LQ, toutes les données sont présentées individuellement et non à travers les moyennes de 2 répétitions.

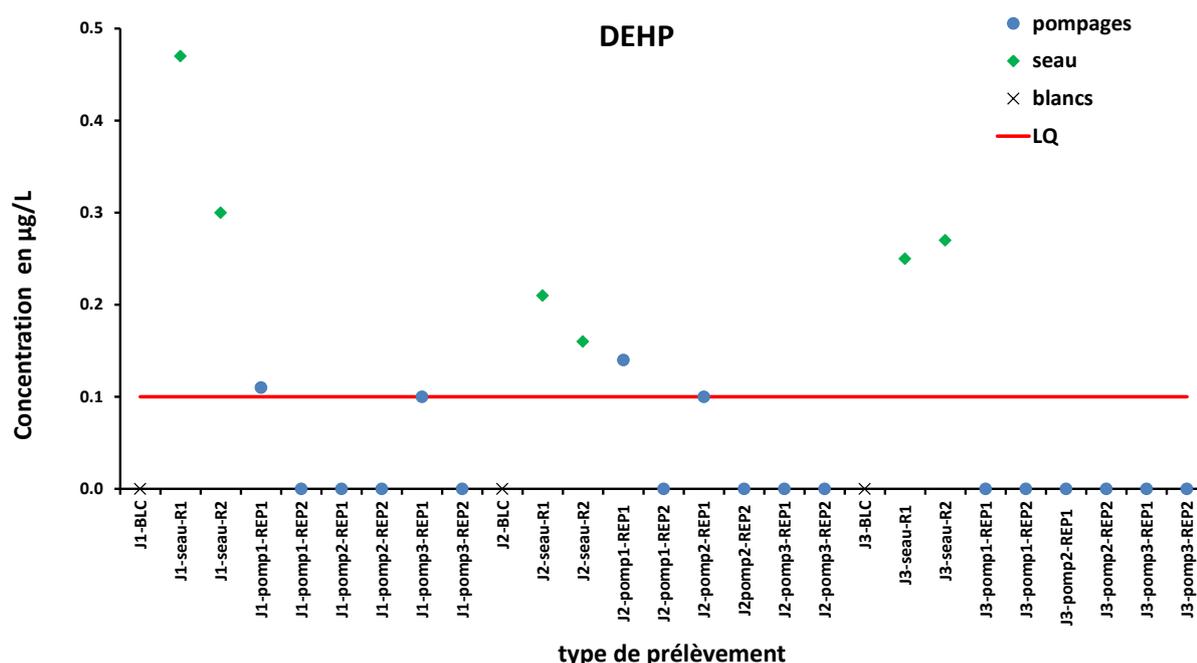


Figure 2 : DEHP : concentration mesurée pour chaque réplicat. Les prélèvements pour lesquels la concentration indiquée est 0 correspondent à un résultat du laboratoire « < LQ ». Les croix noires correspondent aux concentrations mesurées dans les blancs, les losanges verts à celles mesurées dans les échantillons prélevés au seau, les ronds bleus à celles mesurées dans les échantillons prélevés par pompage et le trait rouge matérialise la limite de quantification

Pour cette molécule, tous les échantillons de blanc présentent des concentrations inférieures à la limite de quantification.

On note que de façon quasiment systématique, les concentrations sont plus élevées lorsque les échantillonnages sont réalisés au seau. La composition du seau utilisé pour réaliser les échantillonnages ne permet pas d'expliquer cette tendance puisque c'est un seau en inox (et non un seau en plastique) qui a été utilisé. Ces constatations amènent à faire les hypothèses suivantes :

- Compte tenu de l'ubiquité du DEHP et malgré les précautions prises pour le rinçage du seau, une contamination résiduelle demeure et biaise les résultats.
- Le DEHP s'adsorbe rapidement sur le système pompe-tuyau et la concentration observée est sous-estimée lors des prélèvements réalisés par pompage. Compte tenu des temps de contacts entre l'échantillon et le matériel d'échantillonnage, des débits de pompe, cette hypothèse n'est pas privilégiée mais ne peut être écartée.

Au cours des années 2012 à 2014, 14 campagnes réalisées sur cette source ont mis en évidence la présence de DEHP avec des concentrations allant de 0,1 à 1,29 µg/L. Notamment en juin 2014, la concentration mesurée était de 1 µg/L. En moyenne, ces concentrations sont supérieures aux concentrations mesurées par échantillonnage à la pompe. Bien évidemment les concentrations dans la source peuvent varier avec le temps. Mais pour ce type de substances, susceptibles d'être présentes dans de nombreux matériaux, une grande vigilance est nécessaire sur les risques de contamination. En particulier, l'utilisation de seau en plastique est à proscrire. Il est difficile de connaître le matériel utilisé lors des échantillonnages réalisés entre 2012 et 2014; ainsi, la comparaison des résultats obtenus au cours de cette campagne avec l'historique disponible n'est pas évidente. Des recherches complémentaires auprès de

l'agence et éventuellement des préleveurs ayant opéré au cours de ces années permettraient d'aller plus loin dans l'interprétation des données. Ces constatations mettent également en lumière le besoin de « traçabilité » concernant les méthodes d'échantillonnage utilisées notamment via l'utilisation de « fiches terrain ».

DiBP

Les concentrations mesurées au cours de la campagne pour le DiBP sont données sur la Figure 3.

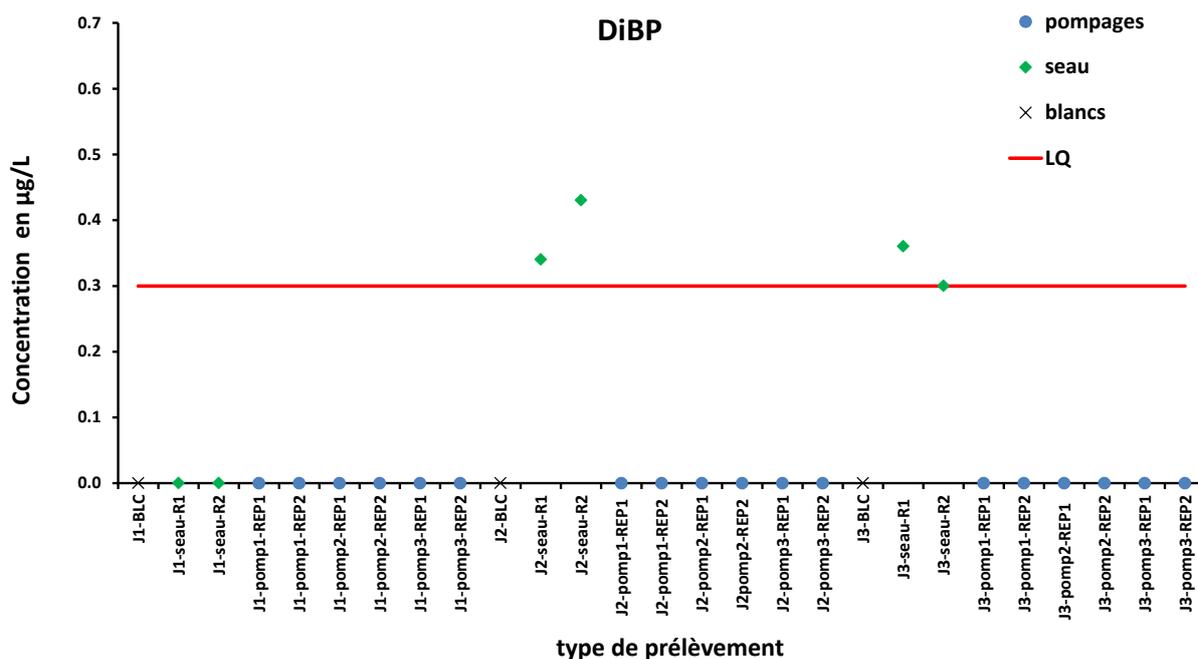


Figure 3 : DiBP : concentration mesurée pour chaque réplicat. Les prélèvements pour lesquels la concentration indiquée est 0 correspondent à un résultat du laboratoire « < LQ ». Les croix noires correspondent aux concentrations mesurées dans les blancs, les losanges verts à celles mesurées dans les échantillons prélevés au seau, les ronds bleus à celles mesurées dans les échantillons prélevés par pompage et le trait rouge matérialise la limite de quantification

Tous les blancs et les prélèvements réalisés par pompage présentent des concentrations inférieures à la limite de quantification pour le DiBP. En revanche, parmi les 3 échantillonnages réalisés au seau, 2 présentent des concentrations légèrement supérieures à la limite de quantification, pour les 2 réplicats. La limite de quantification est de 0,3 µg/l. Le prélèvement au seau J2 montre de teneurs de 0,34 et 0,43 et celui de J3 des teneurs de 0,36 et 0,3 µg/l. Les concentrations mesurées sur 2 jours différents avec le seau sont du même ordre de grandeur. Cela pourrait signifier que les rinçages réalisés ne sont pas suffisants lors du suivi de cette molécule et qu'une contamination résiduelle est apportée par le seau. Cela montre que même en utilisant un seau en INOX, il peut y avoir des contaminations apportées par le matériel. Il est donc nécessaire de procéder à des nettoyages et des contrôles de types « blancs terrain » très réguliers.

Comme pour le DEHP, mais de façon moins marquée, on observe donc des écarts entre le prélèvement au seau et le prélèvement à la pompe. Les mêmes hypothèses peuvent être faites, à savoir :

- Compte tenu de l'ubiquité du DiBP et malgré les précautions prises pour le rinçage du seau, une contamination résiduelle demeure et biaise les résultats.
- Le DiBP s'adsorbe rapidement sur le système pompe-tuyau et la concentration observée est sous-estimée. Compte tenu des temps de contacts entre l'échantillon et le matériel d'échantillonnage, des débits de pompe, cette hypothèse n'est pas privilégiée mais ne peut être écartée.

Autres phtalates :BBP, DBP, DMP, DOP

Les autres molécules de la famille des phtalates suivies au cours de cette campagne (BBP, DBP, DMP, DOP) n'ont été quantifiées dans aucun des échantillons.

5.1.3. Nonylphénols

Contrairement à ce qui était envisagé sur la base des données historiques (cf Tableau 3), les concentrations en nonylphénols obtenues au cours de la campagne sont très faibles, voire le plus souvent inférieures à la limite de quantification. Au cours de cette campagne, c'est le code SANDRE [6598] qui a été analysé, correspondant à la somme des codes [1957] et [1958]. Les concentrations mesurées pour chaque réplicat sont données sur la Figure 4.

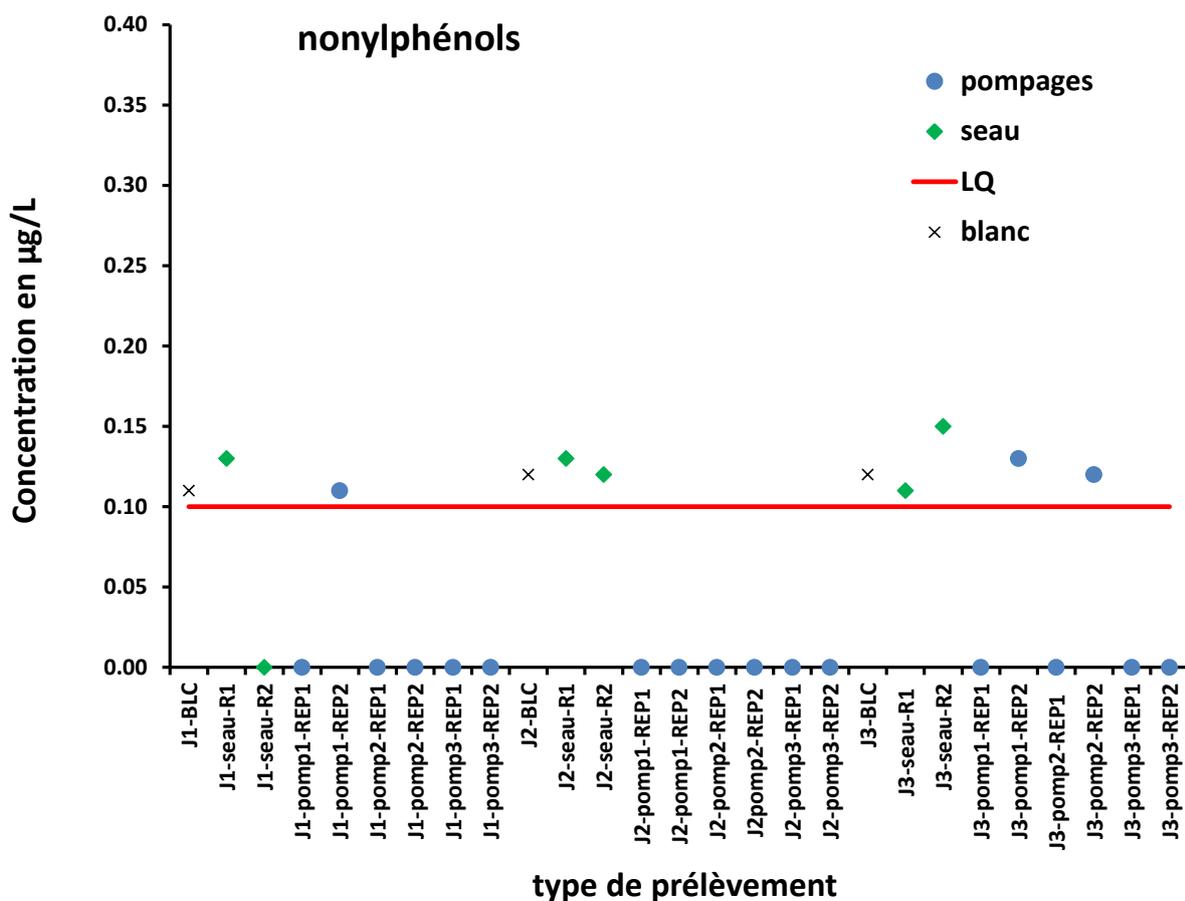


Figure 4 : Nonylphénols (SANDRE [6598]) : concentrations mesurées pour chaque réplicat. Les prélèvements pour lesquels la concentration indiquée est 0 correspondent à un résultat du laboratoire « <LQ > ». Les croix noires correspondent aux concentrations mesurées dans les blancs, les losanges

verts à celles mesurées dans les échantillons prélevés au seau, les ronds bleus à celles mesurées dans les échantillons prélevés par pompage et le trait rouge matérialise la limite de quantification

Contrairement à ce qui était attendu, les concentrations mesurées dans les blancs sont toutes très légèrement supérieures à la limite de quantification. Les blancs sont réalisés avec une eau de grade analytique, pour laquelle il n'existe pas d'historique concernant la teneur en nonylphénols. Cette eau semble contenir une quantité de nonylphénols faible mais significative: Il est également possible que la contamination des échantillons de blancs résulte des manipulations réalisées au laboratoire et/ou sur le terrain.

Pour ce paramètre, les concentrations mesurées sont le plus souvent inférieures à la limite de quantification. Quelques prélèvements présentent des concentrations supérieures à la LQ, autour de 0,1-0,15 µg/l. Les prélèvements réalisés avec le seau semblent présenter plus de positifs que les prélèvements réalisés par pompage. En effet, 5 prélèvements sur 6 réalisés au seau sont positifs contre 3/18 prélèvements réalisés par pompage. Comme pour DEHP et DiBP, cela laisse supposer que soit le seau apporte une faible contamination, soit les nonylphénols s'adsorbent rapidement sur le système pompe-tuyau et la concentration observée est sous-estimée lors des prélèvements réalisés par pompage. Compte tenu des temps de contacts entre l'échantillon et le matériel d'échantillonnage, des débits de pompe, cette hypothèse n'est pas privilégiée mais ne peut être écartée.

5.1.4. Composés organiques volatils

Parmi les 50 composés organiques volatils analysés, un seul a présenté des teneurs quantifiables (très faiblement positives). Il s'agit du chloroforme. Comme cela était indiqué dans l'historique sur le point échantillonné, les concentrations mesurées pour le chloroforme étaient autour de 0,4 µg/L. La limite de quantification du laboratoire est théoriquement de 0,5 µg/L. néanmoins, étant donné la très bonne cohérence de tous les résultats pour ce composé pour une teneur très faible, les résultats sont présentés sur la Figure 5. Les blancs avec l'eau de grade analytique n'ont pas été réalisés pour ce composé compte tenu des risques faibles de contamination.

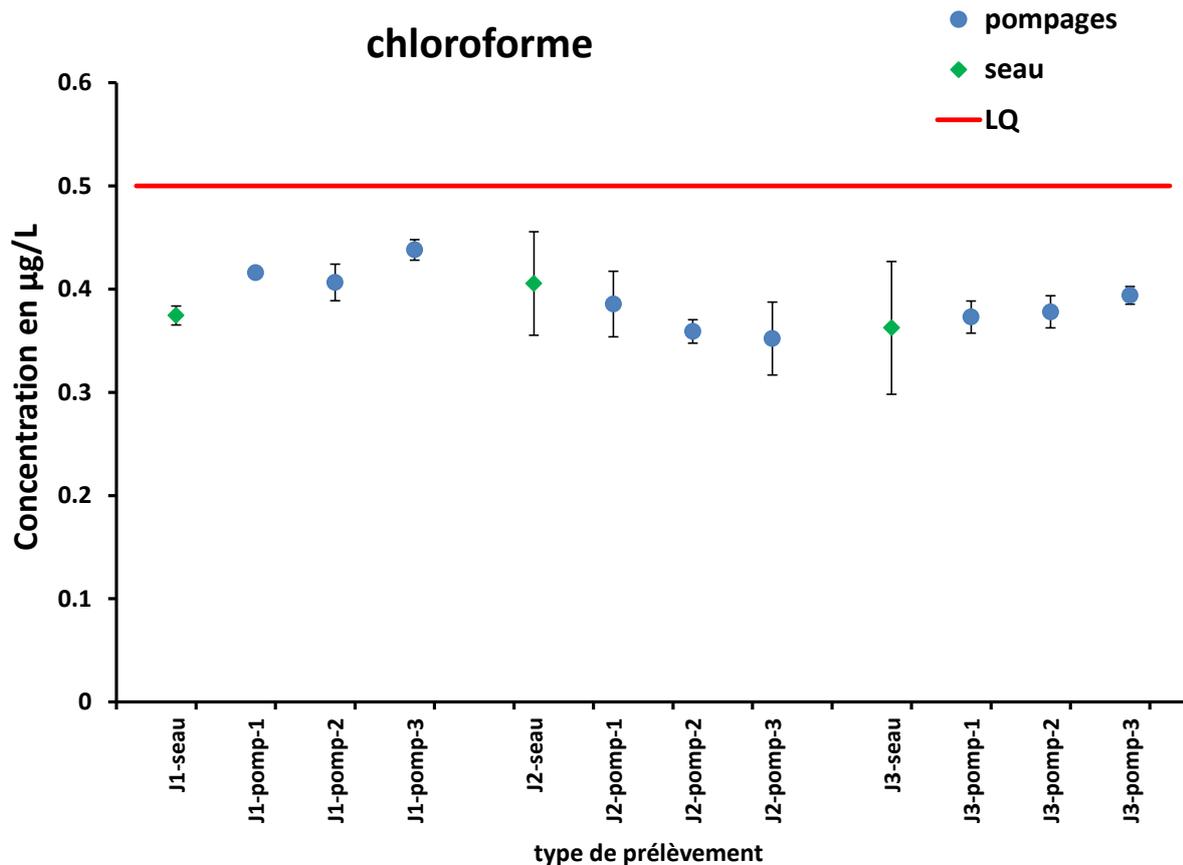


Figure 5 : chloroforme : Moyennes et étendues des résultats obtenus pour l'ensemble des échantillons. Les losanges verts correspondent aux concentrations mesurées dans les échantillons prélevés au seau (2 réplicats), les ronds bleus à celles mesurées dans les échantillons prélevés par pompage (2 réplicats) et le trait rouge matérialise la limite de quantification

Les résultats montrent une très bonne cohérence des résultats pour un type de paramètre réputé être délicat à échantillonner (composé volatil), pouvant par exemple être soumis à des pertes par volatilisation. De façon qualitative, on note une bonne cohérence entre :

- Les deux réplicats pour chaque prélèvement (dispersions faibles même si elles sont légèrement plus fortes pour les prélèvements au seau)
- Les répétitions d'échantillonnage au sein d'une même journée
- Les différentes journées, signe à la fois que l'échantillonnage peut être répété de façon fiable sur la durée mais aussi que le milieu est stable concernant la teneur de chloroforme.
- Les résultats obtenus par prélèvement au seau et par pompage. L'utilisation de l'une ou l'autre des méthodes de prélèvement ne semble pas influencer sur la concentration mesurée. Les étendues sont néanmoins très légèrement supérieures dans le cas des prélèvements au seau.

Après exploitation par ANOVA, la dispersion des résultats sur l'ensemble des données est de l'ordre de 18% pour une concentration faible de 0,4 µg/l (à titre de comparaison, la LQ demandée pour l'agrément des laboratoires par le ministère de l'environnement est de 0,8 µg/l). De façon qualitative, au sein de cette dispersion, la part liée à la répétition de l'opération d'échantillonnage au sein d'une même journée représente un écart type de 4%. La dispersion

inter jour est majoritaire (94%) et la part de la dispersion analytique (répétabilité) est très faible (< 1%). La dispersion de 4% reste faible devant les incertitudes types observées dans les laboratoires pour ce paramètre à ces niveaux de concentration (ordres de grandeur de l'ordre de 10-15%).

5.2. PARAMETRES INORGANIQUES

5.2.1. Généralités

Une synthèse des concentrations mesurées dans les échantillons de la campagne est donnée dans le Tableau 9, pour chaque paramètre ciblé.

paramètre		métaux traces							
		Ag	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co
LQ	LQ	0.01	0.5	0.05	0.5	0.05	0.01	0.01	0.05
unité	unité	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
nb d'échantillons		24	24	24	24	24	24	24	24
nb de valeurs "<LQ"		24	1	0	0	0	24	22	24

paramètre	métaux traces								ammo/nitrites	
	Cr	Cu	Li	Ni	Mn	Pb	Sr	Zn	NH4	NO2
LQ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.1	0.5	0.05	0.01
unité	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l
nb d'échantillons	24	24	24	24	24	24	24	24	27	27
nb de valeurs "<LQ"	0	12	0	0	17	23	0	0	27	26

Tableau 9 : Paramètres inorganiques : synthèse des concentrations minimales et maximales mesurées dans les échantillons de la campagne, les écarts types sur les mesures et nombre d'occurrences « <LQ ».

Les commentaires relatifs à ces paramètres sont présentés dans les paragraphes 5.2.2 pour les métaux traces 5.2.3 pour les cations.

5.2.2. Métaux traces

Pour la plupart des métaux traces analysés, les résultats obtenus sur tous les prélèvements sont globalement cohérents : il y a peu de variabilité sur l'ensemble de la campagne et les étendues sont faibles. Il existe cependant des anomalies pour certains métaux. Les résultats sont présentés pour 5 éléments trace sur les Figure 6 à 9. Pour les autres éléments analysés, les concentrations étaient inférieures aux limites de quantification.

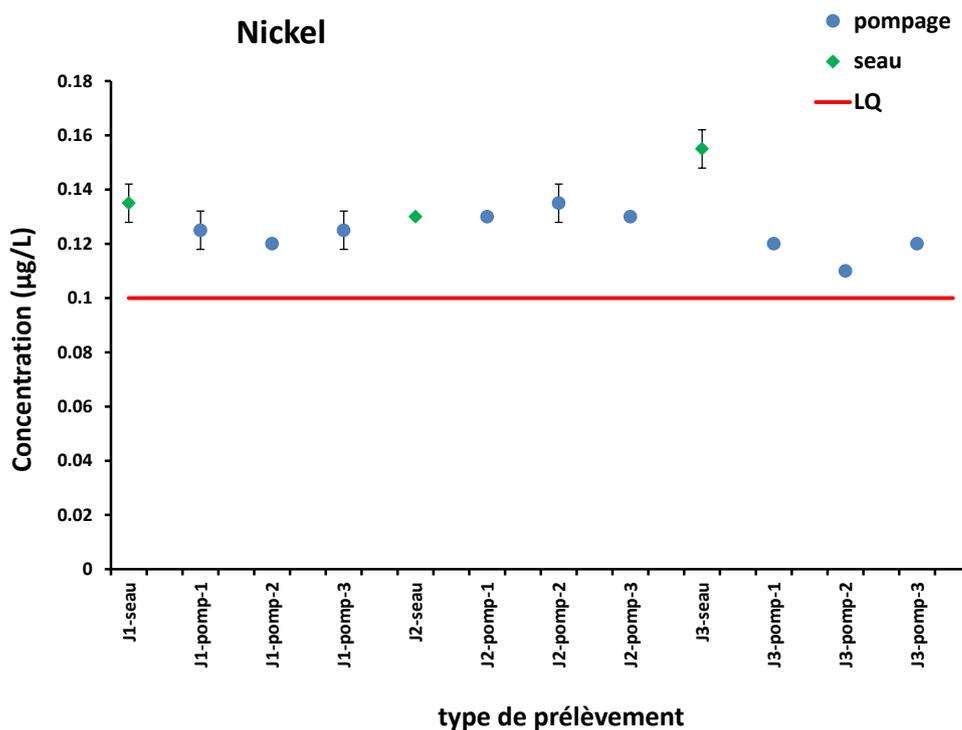


Figure 6 :Nickel : Moyennes et étendues des résultats obtenus pour l'ensemble des échantillons. Les losanges verts correspondent aux concentrations mesurées dans les échantillons prélevés au seau (2 réplicats), les ronds bleus à celles mesurées dans les échantillons prélevés par pompage (2 réplicats) et le trait rouge matérialise la limite de quantification

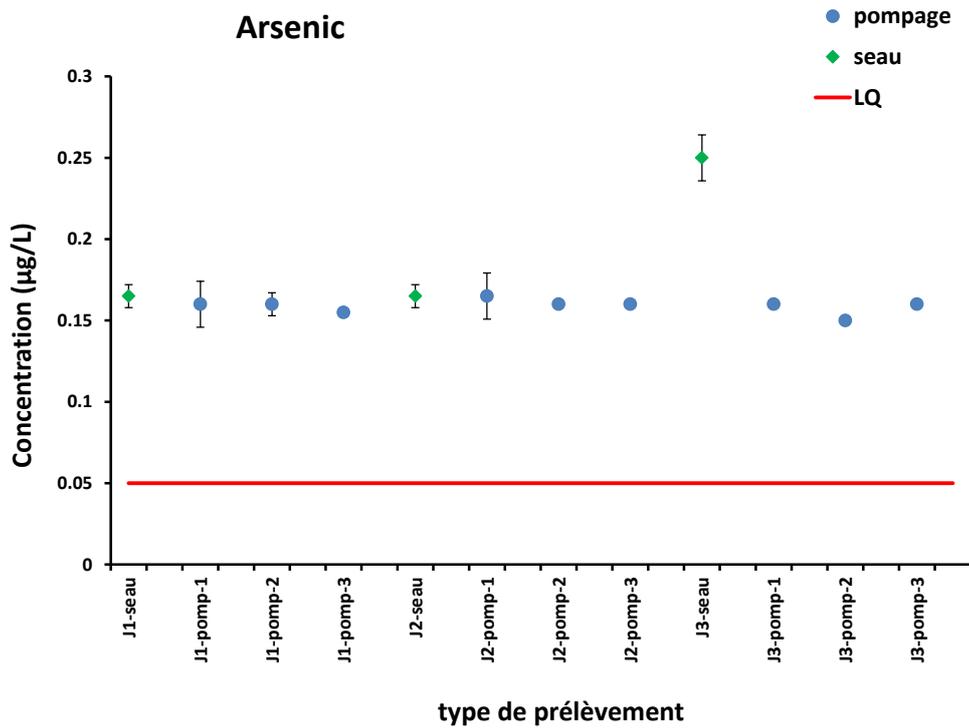
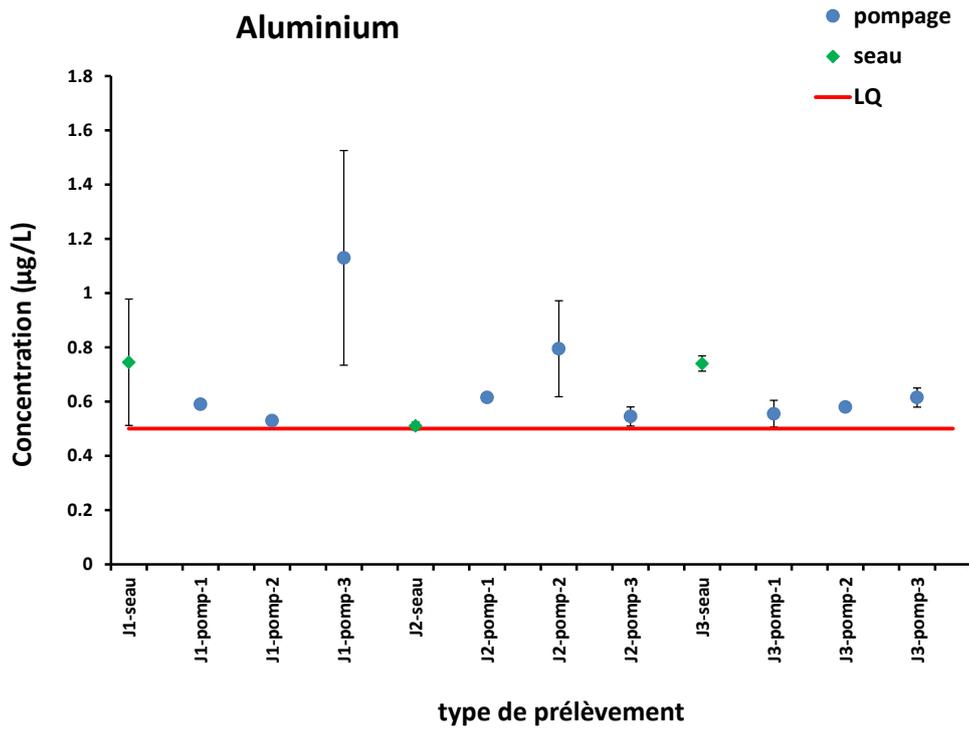


Figure 7 :Aluminium (haut) et arsenic (bas) : Moyennes et étendues des résultats obtenus pour l'ensemble des échantillons. Les losanges verts correspondent aux concentrations mesurées dans les échantillons prélevés au seau (2 réplicats), les ronds bleus à celles mesurées dans les échantillons prélevés par pompage (2 réplicats) et le trait rouge matérialise la limite de quantification

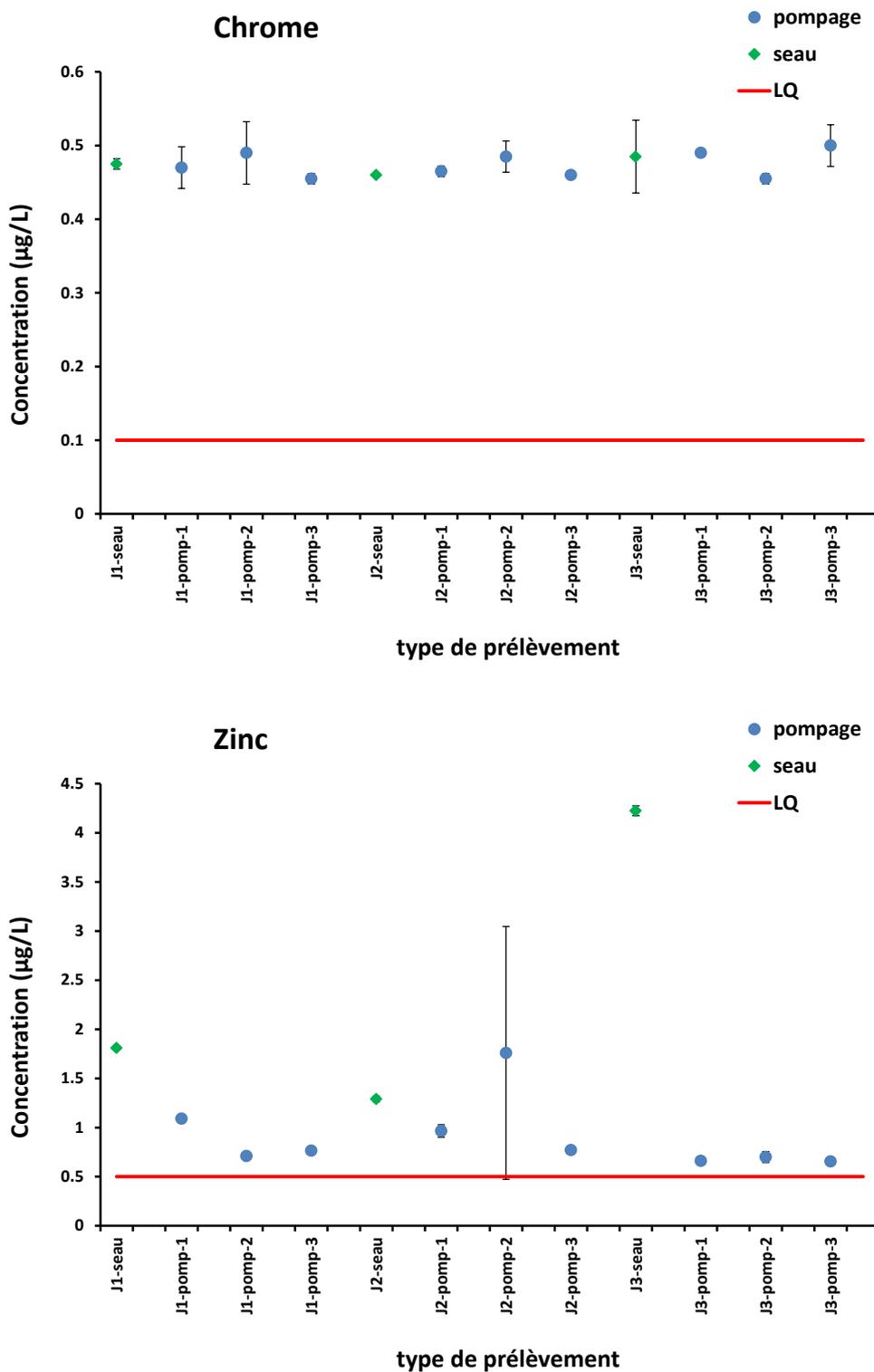


Figure 8 : chrome (haut) et zinc (bas): Moyennes et étendues des résultats obtenus pour l'ensemble des échantillons. Les losanges verts correspondent aux concentrations mesurées dans les échantillons prélevés au seau (2 réplicats), les ronds bleus à celles mesurées dans les échantillons prélevés par pompage (2 réplicats) et le trait rouge matérialise la limite de quantification

Les concentrations mesurées lors de la campagne pour les métaux traces sont cohérentes avec les données disponibles dans l'historique fourni par l'agence de l'eau Seine Normandie.

Les résultats sont globalement cohérents entre les échantillonnages au seau et les échantillonnages à la pompe. Ils montrent également une très faible variabilité sur l'ensemble des échantillonnages sur une même journée et sur les 3 jours des essais. Toutefois les points suivants sont à noter :

- Pour le zinc, l'arsenic, et dans une moindre mesure pour le nickel, le prélèvement au seau réalisé le 3^{ème} jour montre un résultat supérieur à tous les autres résultats. Il s'agit très certainement d'une pollution lors de l'échantillonnage au seau. Cette contamination ne se retrouve pas lors des échantillonnages à la pompe. La contamination observée pour le zinc est relativement importante (environ 4 µg/l contre moins de 1 µg/l pour les autres résultats).
- Pour le zinc et l'aluminium, la variabilité des résultats est globalement plus importante et des anomalies sur certaines répétitions sont observées. Pour le zinc, les prélèvements au seau donnent en moyenne des résultats supérieurs aux prélèvements à la pompe. Pour certains échantillonnages à la pompe, les dispersions des 2 répliqués sont plus importantes. Elles vont jusqu'à 30% pour Al (J1 pompage 3) et jusqu'à 70% pour le zinc (J2 pompage 2). A chaque fois il s'agit d'une des répliques qui paraît en anomalie, signe d'une contamination ponctuelle. Ces 2 éléments sont en effet particulièrement sensibles aux contaminations. Les manipulations sur le terrain et en laboratoire ont été effectuées suivant les bonnes pratiques en vigueur, mais sans application de contraintes plus lourdes dédiées à des programmes de recherche. Malgré ces bonnes pratiques, il n'a pas été possible d'éviter que 2 résultats sur les 18 essais réalisés par pompage présentent une surestimation due certainement à une contamination lors des opérations d'échantillonnage ou d'analyse.

Ces résultats montrent que pour certains éléments fortement sujets à contamination, la maîtrise à bas niveau (autour du µg/l) des opérations d'échantillonnage est délicate. Il s'agit notamment du zinc et de l'aluminium. Malgré les précautions prises en termes de rinçage notamment, des contaminations ponctuelles sont possibles aux niveaux de concentration ciblés.

Un point important également est que le prélèvement au seau, impliquant plus de manipulation, semble en moyenne plus sujet à risques de contamination que le prélèvement à la pompe.

De façon très qualitative (compte tenu du faible nombre de données) les résultats des exploitations d'ANOVA pour Ni, As et Zn sont présentés dans le Tableau 10. Il est rappelé qu'une hypothèse simplificatrice a été faite pour Zn pour éliminer la valeur aberrante (remplacement par une valeur proche de la seconde répétition du même essai).

	Ni		As		Zn	
R ²	0.75		0.52		0.68	
Coefficient de variation total (%)	16		13		44	
	Part variance totale (en %)	Coefficient de variation (%)	Part variance totale (en %)	Coefficient de variation (%)	Part variance totale (en %)	Coefficient de variation (%)
Jour	82	15	9	4	58	34
Echantillonnage	5	4	9	4	41	29
Analyse	13	6	82	11	1	2

Tableau 10 : résultats des exploitations statistiques par ANOVA pour Ni, As, Cr et Zn

Compte tenu des limites citées ci-dessus, les données du tableau 8 doivent être interprétées avec beaucoup de précaution et seuls les ordres de grandeur peuvent être discutés. Mis à part pour le zinc, les dispersions totales des données restent faibles (16 et 13%) compte tenu de la réalisation de 9 essais indépendants sur 3 jours incluant d'éventuelles variations temporelles. Pour Ni et As, la dispersion relative à l'échantillonnage est évaluée comme minoritaire par rapport aux dispersions analytique et inter jour. A l'inverse pour le zinc, la dispersion relative à l'échantillonnage est plus importante (29%). Ce constat, ajouté à celui de la présence d'une valeur aberrante confirme que pour cet élément, les effets liés à la contamination (analyse ou échantillonnage) sont importants à ces niveaux faibles de concentrations (aux alentours de 1 µg/l). Dans le cas des eaux souterraines ces niveaux de concentration sont très inférieurs aux valeurs de gestion (5000 µg/l). Pour les eaux de surface, à l'inverse, la NQE est de 7,8 µg/l et la LQ ciblée pour l'arrêté agrément est de 2 µg/l, valeur proche des niveaux de concentration de cet essai, pour lesquels des risques de contamination sont identifiés.

5.2.3. Cations majeurs

Pour ces éléments, 4 prélèvements ont été réalisés chaque jour (1 seul échantillon par prélèvement). Tous les prélèvements ont été réalisés par pompage. Il s'agissait uniquement de s'assurer de la stabilité du milieu en termes de composition chimique des éléments majeurs. Les résultats du Tableau 11 montrent la grande stabilité de ces paramètres tout au long des essais. Pour le potassium, la variabilité un peu plus forte s'explique par la proximité avec la limite de quantification.

	K	Mg	Na	SiO ₂	Ca
LQ (mg/l)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Moyenne - n=12 (mg/l)	0,8	3,0	7,9	13,4	91,9
Ecart- type (%)	6,1	1,7	1,3	1,0	1,1

Tableau 11 : Synthèse des résultats obtenus sur les concentrations en cations majeurs.

6. Conclusion

Cette étude avait pour objectif d'acquérir de nouvelles données concernant les incertitudes relatives à l'échantillonnage en eau souterraine. Sur le site choisi, des prélèvements par pompage ont été privilégiés mais des données complémentaires ont été acquises avec une méthode d'échantillonnage au seau (de composition adaptée en fonction des contaminants ciblés). Sur ce site, les deux méthodes étaient envisageables et il est probable que le prélèvement au seau soit la méthode la plus employée lors des surveillances réglementaires. Les prélèvements ont été répétés sur une même journée et sur une période de 3 jours.

Les résultats en termes de dispersion ou de valeurs aberrantes sont variables suivant les types de substances. De façon générale, compte tenu des niveaux de contamination observés pour beaucoup de substances, une exploitation quantitative s'est révélée difficile, voire impossible.

Cependant les conclusions suivantes semblent ressortir de ces essais. Les différents effets observés, liés pour la plupart aux opérations d'échantillonnage impactent in fine les incertitudes sur les résultats de mesure environnementale.

- Il semble de façon générale que les prélèvements au seau présentent un risque supplémentaire de contamination par rapport aux prélèvements à la pompe. Ceci a été observé principalement pour des substances comme le DEHP et le zinc et dans une moindre mesure pour les nonylphénols, le DiBP et l'arsenic. Pour tous ces éléments des résultats différents sont observés entre les deux techniques. L'hypothèse principale envisagée est une contamination apportée par le prélèvement au seau. L'hypothèse inverse d'une adsorption de certaines substances sur les tuyaux de pompage n'est pas privilégiée mais ne peut pas écartée.
- Les variabilités pour les métaux traces sont globalement très faibles sur l'ensemble des essais effectués montrant une bonne répétabilité des opérations d'échantillonnage et d'analyse et une stabilité du milieu étudié. Cependant, pour le zinc, des anomalies dues à des contaminations sont observés ponctuellement. Par ailleurs, pour cet élément, les concentrations mesurées par prélèvement avec le seau sont en moyenne légèrement plus importantes et pour certaines répétitions, des valeurs anormalement fortes sont observées.
- Les essais réalisés sur une substance volatile présente dans le milieu (chloroforme) ont montré une très bonne cohérence des résultats sur l'ensemble des essais, signe, comme pour les métaux d'une bonne répétabilité des opérations d'échantillonnage et d'analyse et une stabilité du milieu étudié.

7. 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] 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.
- [3] 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.
- [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] J.P. Ghestem, Contrôle qualité pour les opérations d'échantillonnage des eaux - note de synthèse et propositions - BRGM/RP-58167-FR, 31p, 2009.
- [6] J.P. Ghestem, Incertitudes liées à l'échantillonnage: exemple d'estimation sur eau de surface et eau souterraine - BRGM/RP-57922-FR, 2009, pp. 81.
- [7] J.P. Ghestem, Incertitude sur l'échantillonnage et le prélèvement d'eaux: synthèse bibliographique - BRGM/RP56885-FR, 2008, pp. 58.
- [8] J.P. Ghestem, and J. Lachenal, L'assurance qualité pour les prélèvements dans les milieux aquatiques en vue d'analyses physico chimiques: état des lieux, BRGM/RP-59859-FR - 63p, 2008.
- [9] N. Guigues, L. B., and J.P. Ghestem, Proposition pour la mise en place d'un plan d'assurance qualité et de contrôle qualité pour la maîtrise des opérations de prélèvements dans le cadre des programmes de surveillance DCE, 2011.
- [10] N. Guigues, and B. Lepot, Proposition pour la mise en place d'un plan d'assurance qualité et de contrôles qualité pour la maîtrise des opérations des prélèvements dans le cadre des programmes de surveillance DCE, 122p, 2013.
- [11] N. Guigues, and B. Lepot, Evaluation de l'incertitude de mesure incluant la contribution de l'échantillonnage dans le cadre des programmes de surveillance DCE, 2014.
- [12] EURACHEM/CITAC - Measurement uncertainty arising from sampling, 2007.

Annexe 1

Informations concernant le site sélectionné pour l'étude

La fiche infoterre de la station dont le code BSS est 00994B0114/F est donnée ci-dessous :



Dossier du sous-sol

00994B0114/F

Localisation

Département

SEINE-MARITIME (76) - SGR/HNO

Commune

MAROMME (76410)

Région naturelle

Non renseigné

Bassin versant

CAILLY

Adresse ou Lieu-dit

Non renseigné

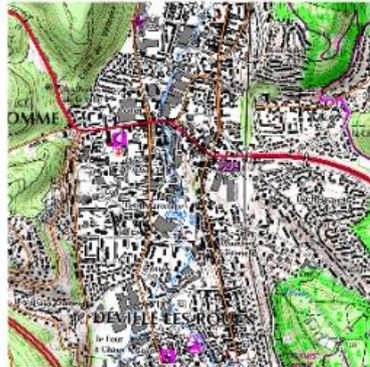
Coordonnées

Système	X (m)	Y (m)
Lambert 2 étendu	506427	2498727
Lambert 1 - Nord	506532	198465
Lambert-93	558392	6932812

Système	Latitude	Longitude
WGS84	49.47892118 49° 28' 44" N	1.04649492 1° 2' 47" E

Altitude

18 m - Précision ENG



Description technique

Nature

SOURCE

Profondeur atteinte

Non renseigné

Diamètre de l'ouvrage

Non renseigné

Date fin de travaux

January 1, 1905

Mode d'exécution

Non renseigné

Etat de l'ouvrage

ACCES, EXPLOITE, MESURE, PONCTUELLE.

Utilisation

EAU-COLLECTIVE

Objet de la recherche

Non renseigné

Objet de l'exploitation

EAU.

Objet de la reconnaissance

Non renseigné

Gisement

Non renseigné

Document(s) papier

ANALYSE-CHIMIQUE-EAU, ANALYSE-PHYSIQUE-EAU, DOCUMENTATION-HYDROGEOLOGIQUE, JAUGEAGE-SPORADIQUE, PLAN-SITUATION.

Références

Non renseigné

Référencé comme point d'eau

OUI

Niveau d'eau mesuré par rapport au sol

Non renseigné

Coupe

Z Origine

Non renseigné

Auteur

Non renseigné

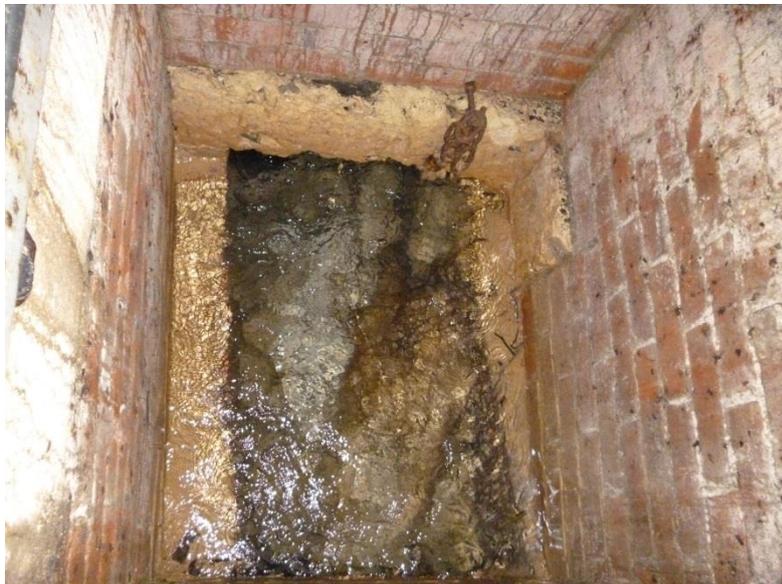
Date

Non renseigné

Deux photos du point de prélèvement sont données ci-dessous :



Vue globale du lieu de prélèvement. Le point de prélèvement est celui à l'arrière-plan, où le capot de protection est ouvert



Point de prélèvement, vue du dessus



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