

Retour d'expérience sur la gestion des risques de contamination en eaux de consommation : Exemples des expertises techniques et des campagnes nationales

Cristina BACH et Christophe ROSIN

Laboratoire d'Hydrologie de Nancy



MISSIONS DE RÉFÉRENCE

- **Animation de réseaux de laboratoires:**, journées techniques, veille scientifique et normative, formations, EILs, ...
- **Gestion des agréments: laboratoires de contrôle sanitaire:** aptitude, performance, visites.
- **Expertise Scientifique et Technique auprès de la DGS:** confirmation résultats CS, levée de doutes, études fiabilité de méthodes, organisation d'EILs,
- **Développement/validation méthodes d'analyses composés émergents** **campagnes nationales d'occurrence.**



MISSIONS D'ÉTUDES ET DE RECHERCHE

- Sous produits de désinfection dans les réseaux d'EDCH
- Rémanence et transfert des pesticides vers les ressources brutes en EDCH
- Impact de l'usage intensif des perfluorés et devenir des précurseurs de des perfluorés
- ...

CONTEXTE – Substances émergentes

Substances

- Depuis 1930, production mondiale de produits chimiques multipliée par 400,
- 100 000 substances commercialisées en Europe
- 30 000 en quantités > 1 tonne /an

Campagnes Nationales EDCH

- Programme pluriannuel de travail DGS/ ANSES-LHN depuis 2008
- Occurrence et niveaux de contamination des substances émergentes
- Données d'exposition en vue d'une évaluation des risques sanitaires

Quels critères ?

effets critiques retenus: CMR, PE...

Bioaccumulation

Populations sensibles

Autres voies d'exposition

Quelles substances ?

POP

Phytopsanitaires

plastifiants

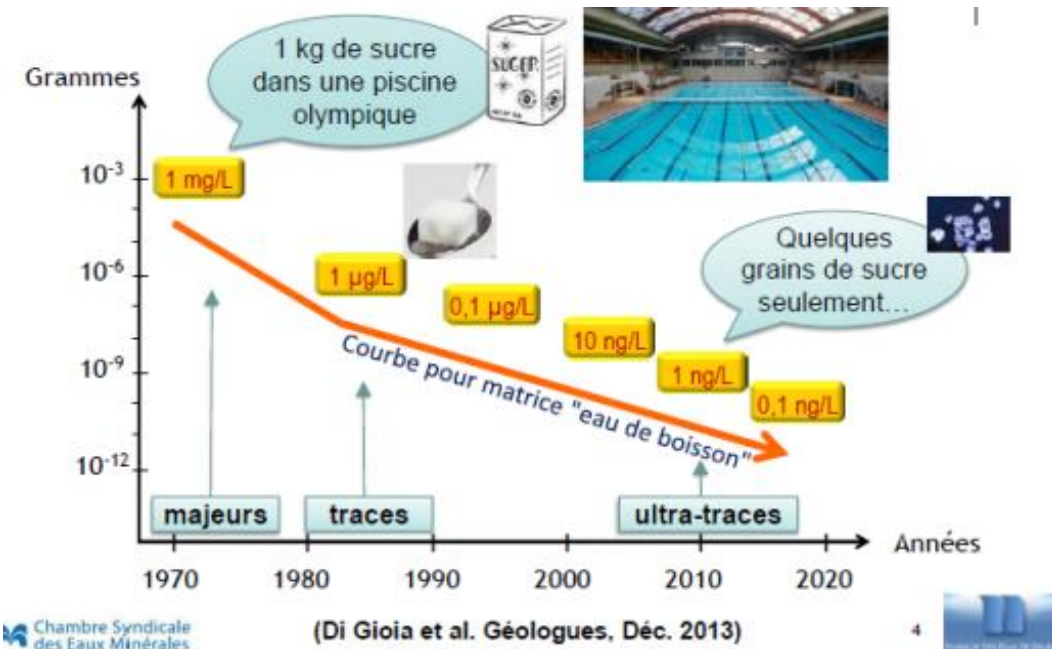
Produits de dégradation



**Besoin de priorisation !
Besoin de produire des données robustes**

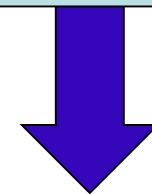
Contexte

Contrôle de la pureté des eaux minérales naturelles et précautions pour la recherche des contaminants émergents à l'état de traces - Lodovico Di Gioia, Patrick Lachassagne et Liza Viglino - Géologues – Décembre 2013



Techniques instrumentales de plus en plus sensibles

Mais cette puissance analytique n'est rien sans la maîtrise de toute les étapes de l'analyse



- Blancs de laboratoires robustes
- Maîtrise des contaminations lors du prélèvement et de la manipulation des échantillons



Contexte – Risques de contamination de l'échantillon

Avant l'analyse

Au laboratoire

Environnement - Air

✓ *Prélèvement et transport*



stabilisants



bouchons



✓ *Salle du laboratoire*



✓ *Matériel et consommables*



Les personnes qui manipulent

Blancs laboratoire

- < 10 % LQ (NF EN ISO 15680...)
- < 1/3 LQ (XP T 90-223 médicaments)
- < LQ (projet de norme multi-résidus)

< LQ +60 %

blanc positif acceptable si < 1/10 [échantillon]

Soustraction des blancs (pratique déconseillée : projet multi-résidus)



LAB GTA 05 :

Il appartient au laboratoire de vérifier selon une fréquence adaptée le niveau des blancs analytiques (blanc matrice) et blancs instrumentaux

A cet effet, il appartient également au laboratoire de définir les dispositions mises en œuvre vis-à-vis du niveau des blancs par rapport à la limite de quantification (soustraction, ré-extraction de l'échantillon, ...).

normalisation
française

FD T 90-524

16 Septembre 2015

Indice de classement : T 90-524

ICS : 13.060.45

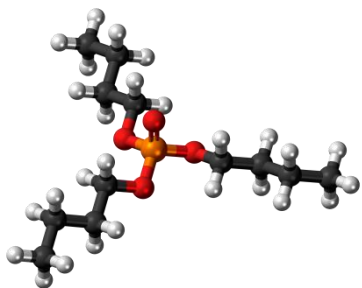
Blancs prélèvements

Contrôle qualité —
Contrôle qualité pour l'échantillonnage
et la conservation des eaux

E : Water quality — Quality control for storage and water sampling
D : Qualitätskontrolle — Qualitätskontrolle für die Probenahme
und Konservierung von Wässern

Il appartient au laboratoire de vérifier selon une fréquence adaptée le niveau de concentration des blancs sur site afin de vérifier l'absence de contamination lors des étapes d'échantillonnage. En cas de résultat non satisfaisant d'un essai à blanc, il est nécessaire que l'organisme recherche les causes et évalue l'impact sur les prestations réalisées de manière concomitante.

Exemples de risques de contamination de l'échantillon



Contexte:

Signalement fréquents dépassements
dépassement limite qualité : TBP

Additif anti émulsion pour phytosanitaires

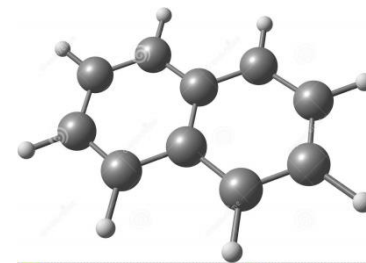
Examen données brutes / contrôle qualité interne :

Requêtes Sise Eaux :

90 % des NC nationales détectées par un seul labo

Ce labo produit 10 % des données nationales

Aérocontamination : laboratoire situé dans une zone d'expérimentation agricole en plein champs



Contexte:

Tous les résultats du CS sur une semaine positifs en naphthalène :

Examen données brutes / contrôle qualité interne :

Soustraction systématique des blancs pour respecter LQ très basse.

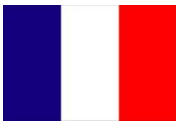
***Blancs de la semaine trop blancs !
=> échantillons positifs***



Exemples de risques de contamination de l'échantillon



Contexte: (CVM) utilisé principalement pour la synthèse du PVC (Polychlorure de Vinyle).



1980 norme interne 1 ppm pour les résines notamment destinées à l'eau potable (apparition du « *stripping* »).



Directive 98/83/CE : Limite de qualité pour les eaux de consommation = 0,5 µg/L par calcul à partir des spécifications de migration maximale du PVC



Campagne ponctuelle : nombreux résultats positifs
=> Faux positifs : recyclage des flacons : contamination en machine à laver

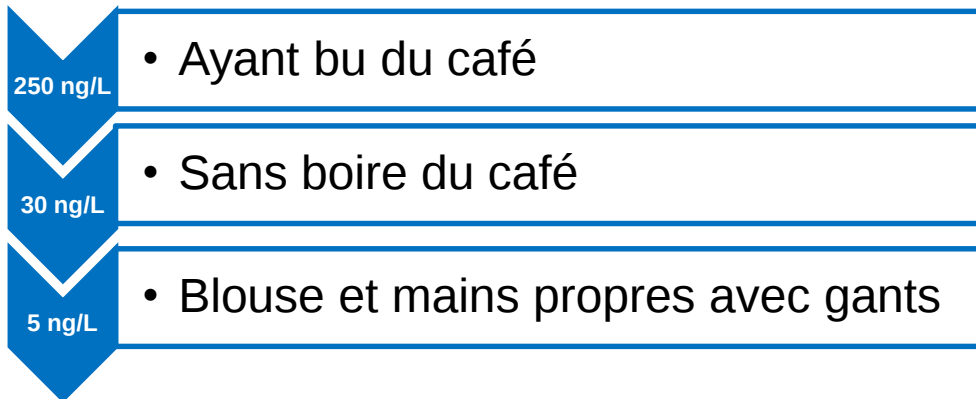


Campagne nationale : Identification de vrais résultats positifs et cartographie de situations à risques
=> Paramètre intégré contrôle sanitaire

Contexte – Risques de contamination de l'échantillon



Niveaux de contamination caféine



M.J. Capdeville, H. Budzinski, Trace-level analysis of organic contaminants in drinking waters and groundwaters, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 30 (2011) 586-606.

✓ Même cas figure:

- **Parfums** (musk polycycliques)
- **Cigarette** (nicotine)
- **Crème de mains et déodorant** (phtalates, parabens)



Risques de faux positifs

Exemple de la gestion de risques de contamination

Campagne Phtalates

Quelques constats sur l'échantillonnage et l'analyse des phtalates

- **Norme NF EN ISO 18856** - Dosage de certains phtalates par chromatographie phase gazeuse/spectrométrie de masse après extraction sur phase solide

Niveau maximal de blanc de 80 ng/L par phtalate avec des mesures d'organisation très stricte et difficiles de mettre en place

Processus analytique! Ne tient pas compte des blancs de prélèvement

- ✓ Essai interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau (Rapport d'étude N°DRC-09-95687-06768B, INERIS, Juin 2009)
- ✓ Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates, des alkylperfluorés et des alkylphénols en eau souterraine (Rapport final BRGM/RP-64274-FR, BRGM, Janvier 2015)

Norme NF EN ISO 18856 Offline SPE – GC-MS

- ✓ Traitement de l'échantillon très laborieux
- ✓ Utilisation d'un grand nombre de solvants et verrerie

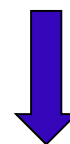


**LQs > ISO 18856
mais robustes
par rapport aux
blancs**



Méthode interne Online SPE – LC-MS/MS

- ✓ Pas de traitement de l'échantillon
- ✓ Peu de solvant et filtration avec une colonne chromatographique.



Compounds	CAS	LQ (ng/L)	Labelled standards
Dimethyl phthalate (DMP)	131-11-3	50	DMP-d ₄
Diethyl phthalate (DEP)	84-66-2	150	DEP-d ₄
Di-n-butyl phthalate (DNBP)	84-74-2	500	DnBP-d ₄
Di-iso-butyl phthalate (DIBP)	84-69-5	150	DnBP-d ₄
Benzyl butyl phthalate (BBP)	85-68-7	50	BBP-d ₄
Di-cyclo-hexyl phthalate (DCHP)	84-61-7	50	DCHP-d ₄
Di-n-hexyl phthalate (DHXP)	84-75-3	50	DHXP- ² C ₁₃
Di-2-ethylhexyl adipate (DEHA)	103-23-1	500	DEHA-d ₄
Di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP)	117-81-7	500	DEHP-d ₄
Di-n-octyl phthalate (DNOP)	117-84-0	150	DNOP-d ₄

1. Estimation de la LQ

Ancienne norme XPT 90-210 définition de la LQ
comme moy blanc + 10 écart-type

2. Vérification de LQ en matrice réelle selon NFT 90-210

Nous avons considéré deux types de blancs:

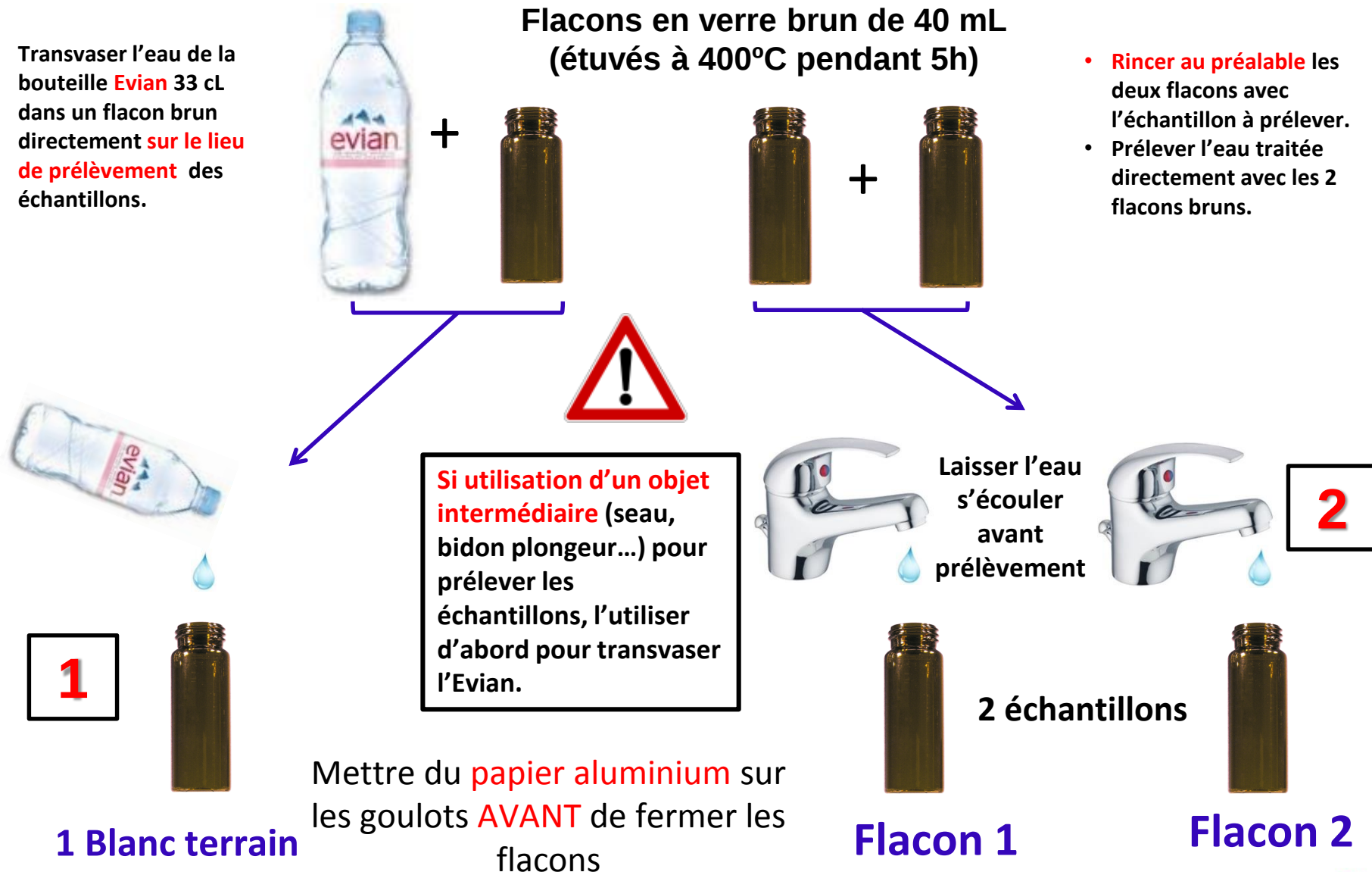
- **Blanc terrain** pour les composés à plus fort risque de contamination
- **Blanc analytique**: Processus complet dans chaque série : $< 1/3$ LQ

Campagne PHTALATES - Prélèvement

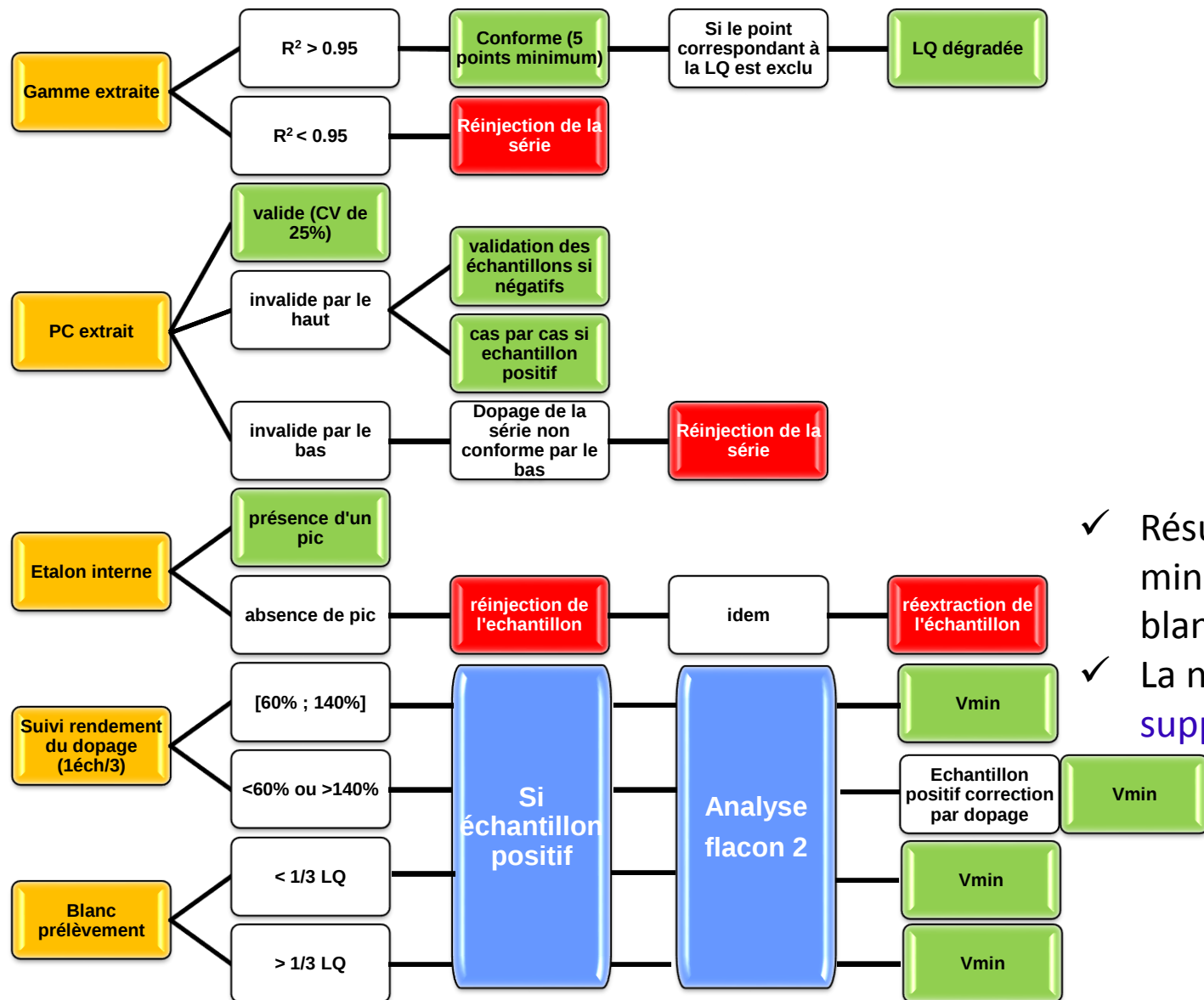
- Transvaser l'eau de la bouteille **Evian** 33 cL dans un flacon brun directement **sur le lieu de prélèvement** des échantillons.

Flacons en verre brun de 40 mL
(étuvés à 400°C pendant 5h)

- **Rincer au préalable** les deux flacons avec l'échantillon à prélever.
- Prélever l'eau traitée directement avec les 2 flacons bruns.

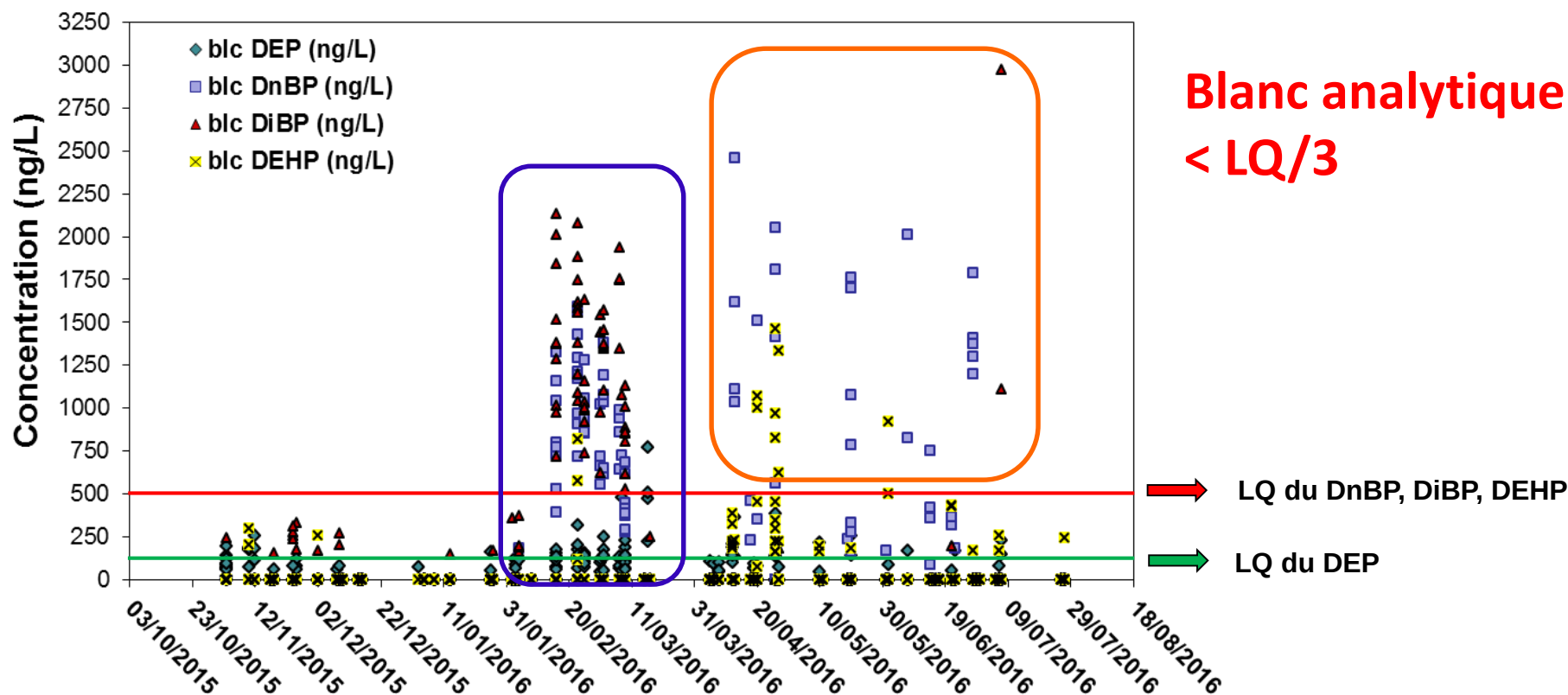


Arbre de décision - Validation des résultats des phtalates



- ✓ Résultat rendu= valeur minimale obtenue + valeur blanc terrain
- ✓ La notion **TRACE** supprimée

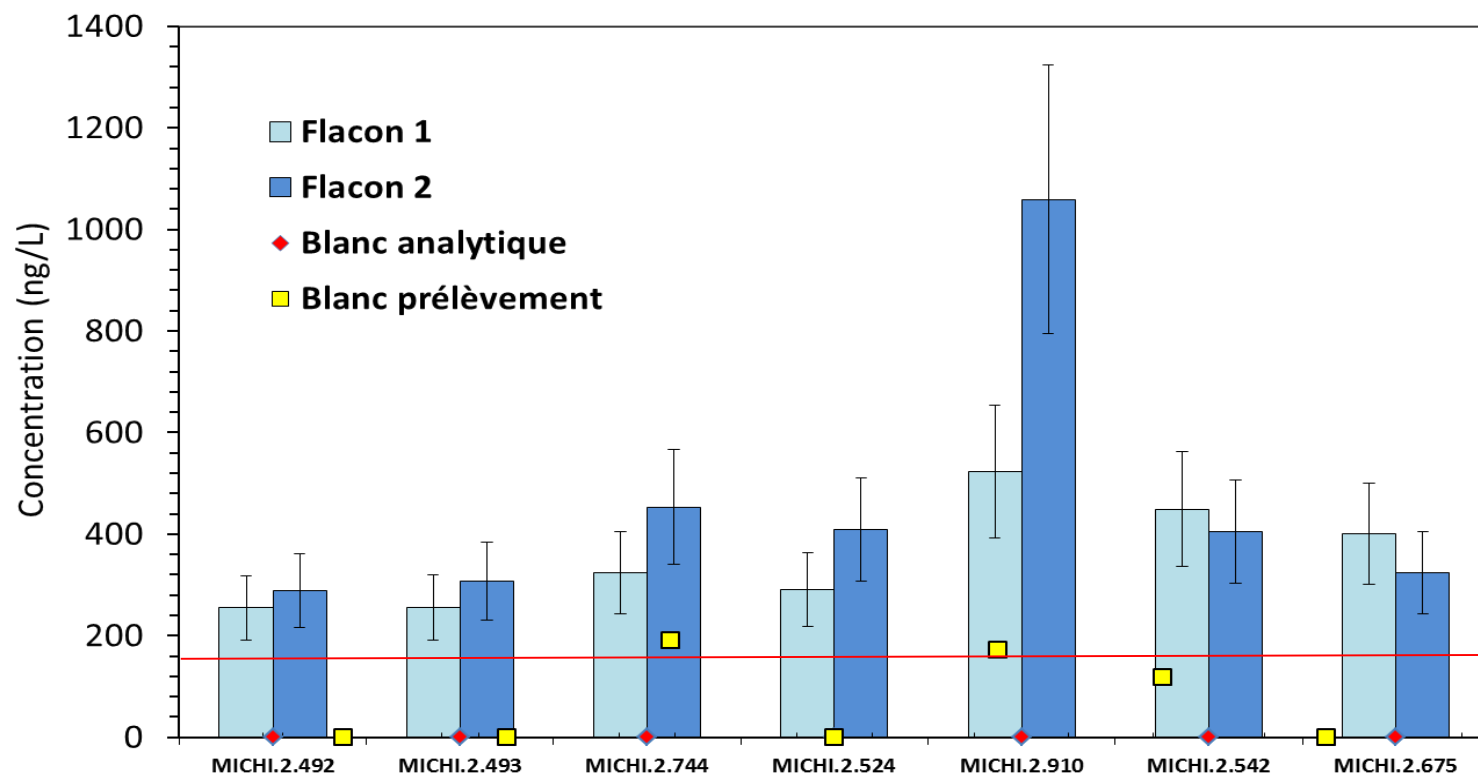
Suivi des blancs de prélèvement des phtalates



- ✓ Stockage trop long des flacons de prélèvement.
- ✓ => nouvelle calcination des flacons.
- ✓ Pas d'explication pour ces blancs de DiBP, DnBP, DEHP > LQ.
- ✓ Moins fréquents

Suivi des blancs de prélèvement des phtalates

✓ Résultats obtenus pour le DEP



- ✓ Délai de 4 jours respecté entre l'analyse du flacon 1 et 2
- ✓ Blanc terrain < Echantillon
- ✓ Blanc analytique < LQ/3

Conclusions

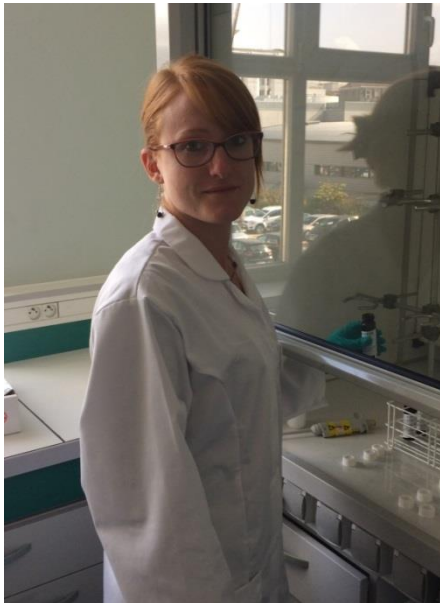
- ✓ Privilégier des LQ robustes et réalistes plutôt que LQs virtuelles et utopiques
- ✓ Réaliser systématiquement des blancs de prélèvement pour la surveillance des composés ubiquitaires si LQ demandées sont basses
- ✓ Réaliser des blancs pendant tout le processus analytique

Malgré les précautions, des contaminations ponctuelles au moment de l'échantillonnage et/ou de l'analyse peuvent avoir lieu

Besoin de confirmation des résultats avant de mettre en œuvre des mesures de gestion

Remerciements

Equipe Phtalates



Jessica HEMARD



Caroline HOLLARD



**Marie-Christelle
CLAVOS**



Laure PASQUINI





**Merci pour votre
attention**