

# Echantillonnage : de l'acquisition de connaissances à l'amélioration des pratiques

## Les contributions Aquaref

Jean Philippe GHESTEM - BRGM



# Contexte des travaux AQUAREF « échantillonnage »

- Programmes de surveillance environnementale
  - Milieux naturels (ESU, ESO), rejets
  - Matrices eau et sédiment principalement (et biote bientôt)
  
- Très nombreuses données de surveillance
  - Maitriser leur fiabilité compte tenu des enjeux
  - Fiabilité donnée = Fiabilité Analyse ET Fiabilité Echantillonnage
  
- Échantillonnage « à la station »
  - pas/peu d'actions relatives à la « stratégie » d'échantillonnage
  
- Echantillonnage et mesures sur site

# Contexte des travaux AQUAREF

- Echantillonnage : activité « particulière », « en aveugle »
  - Pas de site de référence
  - Pas/peu d'essais intercomparaison
  - Pas/peu de données « objectives » permettant d'améliorer les pratiques

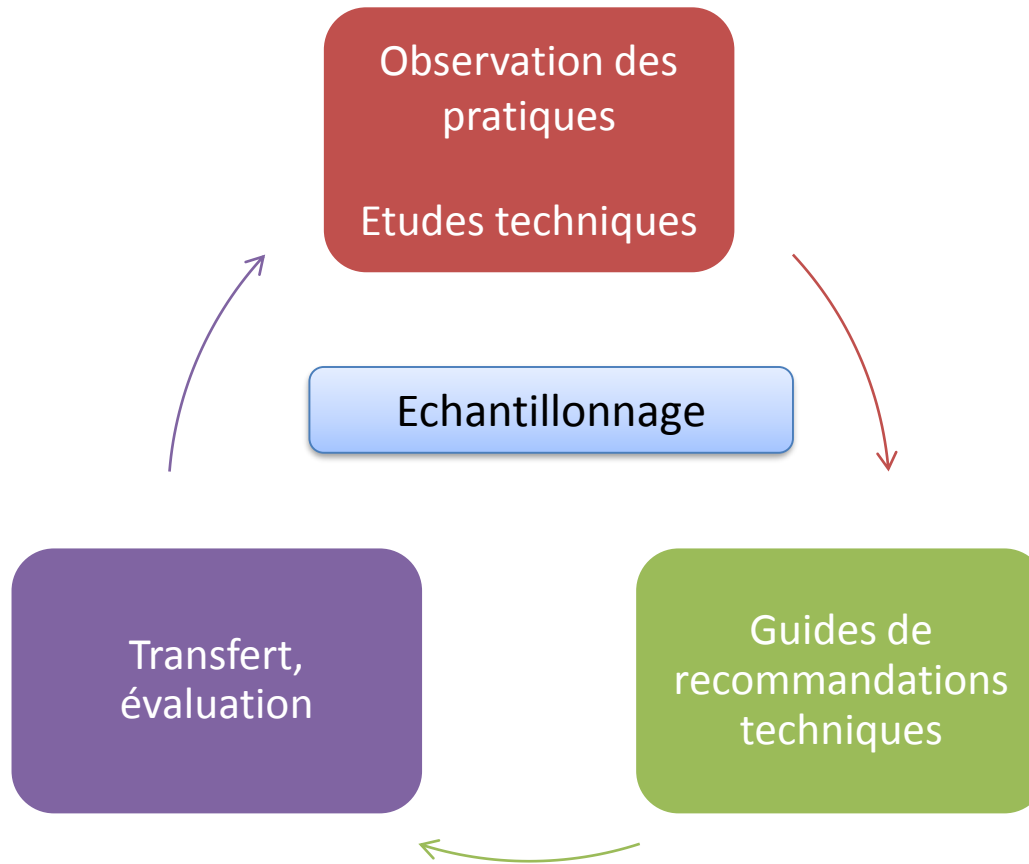
Besoin d'acquérir des données pour connaître l'impact des opérations d'échantillonnage



Large part des programmes d'action AQUAREF

*Références de tous les rapports en fin de présentation*

# Organisation des actions « Echantillonnage »



# Essais collaboratifs

- Actions « phare » d'AQUAREF (dès 2007)
  - Peu d'exemples équivalents au niveau européen dans le domaine de l'eau
  - Ciblées spécifiquement sur l'échantillonnage et les mesures sur site
- Sur un même site : entre 8 et 15 équipes d'échantillonnage
- Des essais très riches et appréciés par les préleveurs
- Informations qualitatives importantes sur les pratiques
  - hétérogénéité, diversité des matériels, bonnes et mauvaises pratiques
- Informations quantitatives « rares »
  - Impact de certaines pratiques (cf risques de contamination)
  - De façon globale : variabilité des résultats due à l'échantillonnage
- Essais particulièrement utiles pour la rédaction des guides de recommandations techniques AQUAREF
- Point de départ de nombreuses actions (normalisation, études contamination, formations, ...)

# Essais collaboratifs



Cours d'eau - 2007  
Lepot & al.



Eau souterraine - 2009  
Ghestem & al.



Plan d'eau - 2010  
Lepot & al.

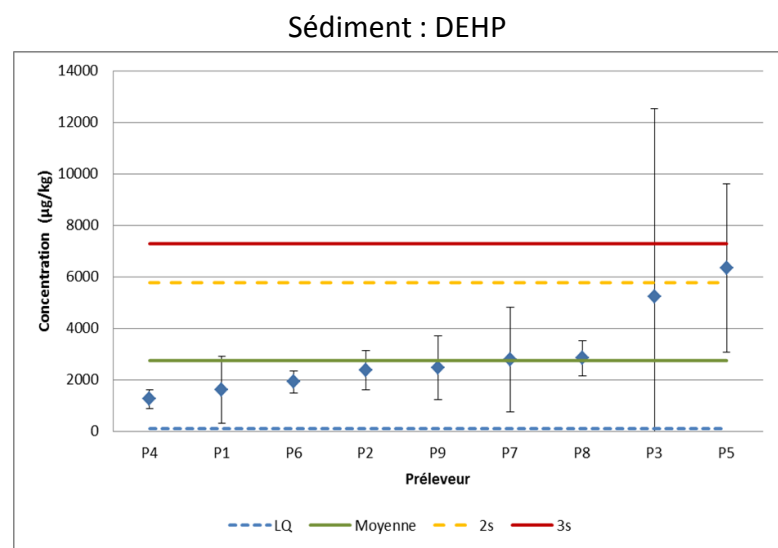
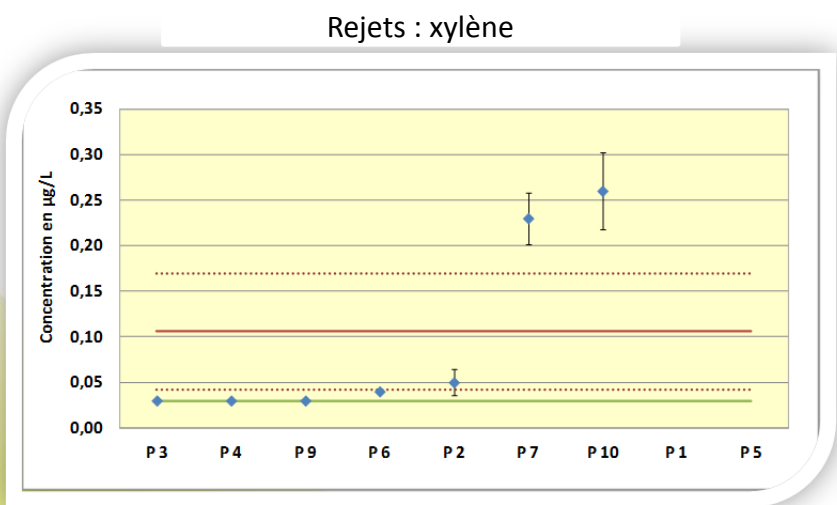
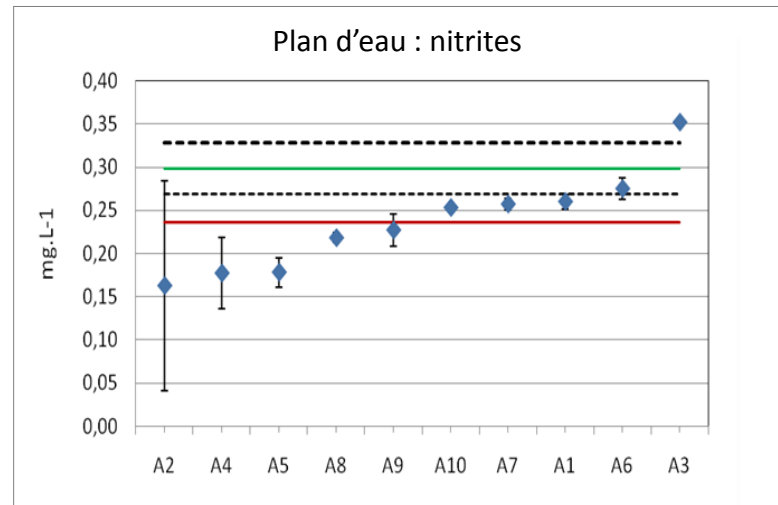
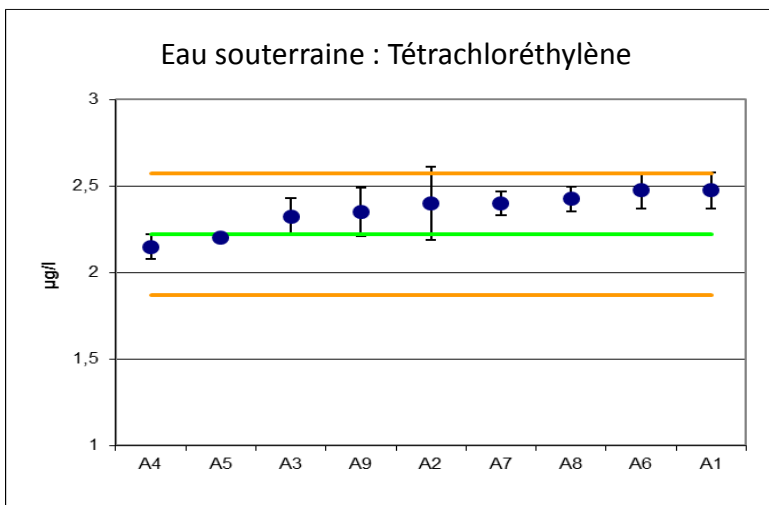


Rejets - 2012  
Lepot & al.



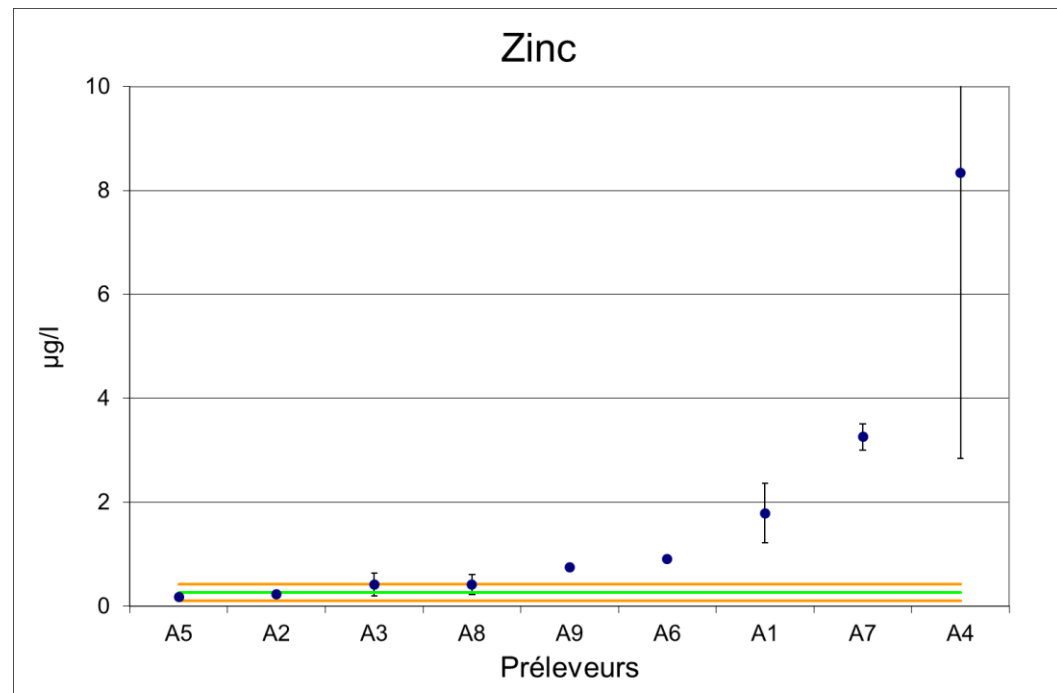
Sédiment - 2014  
Lionard & al.

# Essais collaboratifs



# Risques de contamination

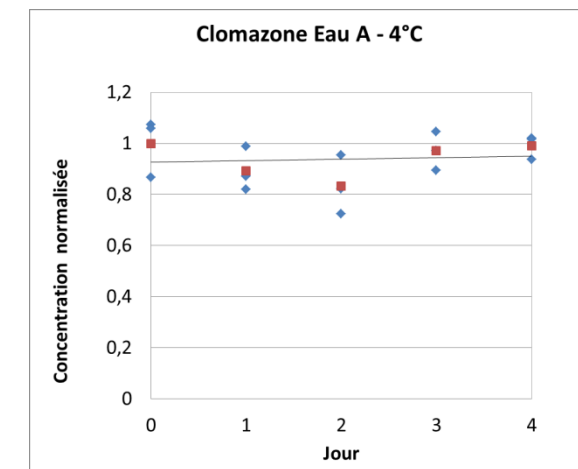
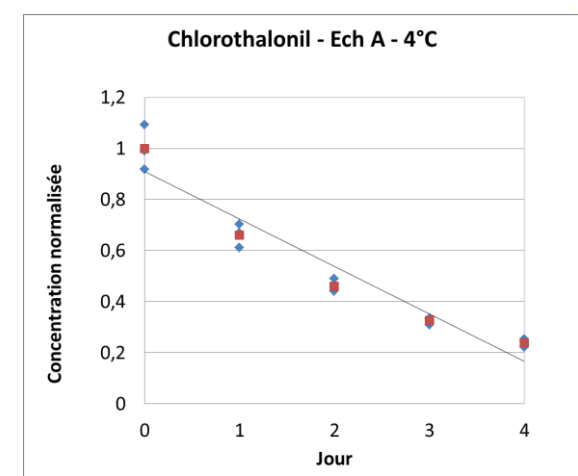
- Axes importants des études AQUAREF liées à l'échantillonnage
- Cf présentations à venir





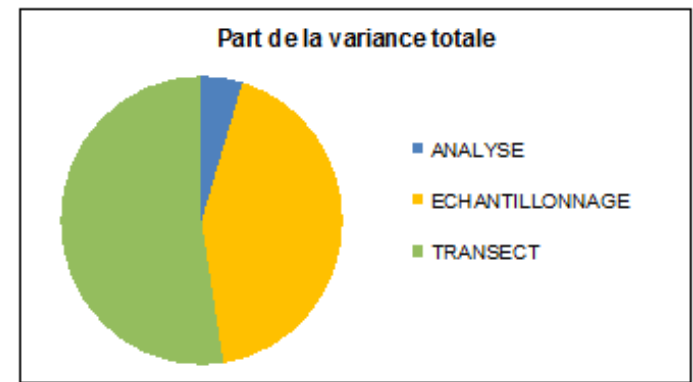
# Etudes de stabilité

- Objectifs
  - Préciser les guides de recommandations AQUAREF (ex : contexte DOM)
  - Recommandations pour la réalisation d'études de stabilité en laboratoire (porter en normalisation)
- Quelques conclusions
  - Substances « très » instables : recommandations de ne plus surveiller ou métabolite (ex : captan, folpel, ....)
  - Développement si besoin de méthodes de traitement de l'échantillon sur le terrain
    - Ex : filtration métaux, chlorophylle A, ...
    - Question de l'accréditation de la chaîne de mesure
  - DOM : listes de paramètres à analyser localement (moins de 24h) ou analyse possible en métropole (72h) : en cours de préparation (2017/2018)



# Incertitudes échantillonnage

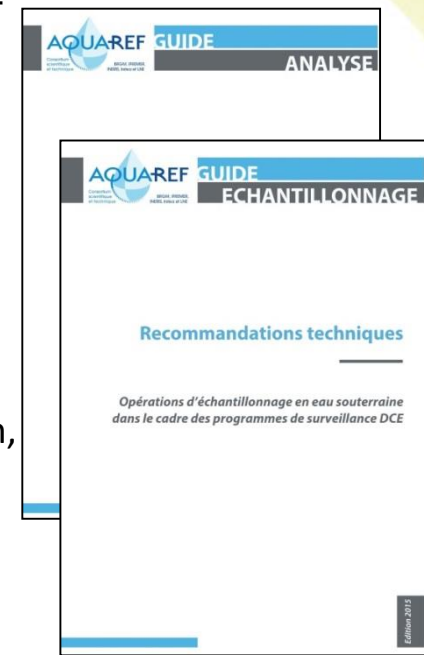
- Mieux connaître les incertitudes « échantillonnage »
  - Part U labo vs U échantillonnage
    - Sur quel domaine faire porter l'effort d'amélioration ?
  - Variabilité du milieu (spatiale, temporelle)
    - Nécessité de maîtriser l'étape élémentaire « d'échantillonnage » et de la minimiser
- Réalisation de doubles échantillonnage ou comparaison de protocoles (cf rapports)
- Quelques conclusions provisoires :
  - Incertitudes échantillonnage « généralement faibles » devant les incertitudes analytiques si respect des bonnes pratiques
  - Exception
    - Paramètres à risque de contamination, paramètres instables
    - Contextes sédiments, plan d'eau
    - Problématiques matières en suspension



Incertitude échantillonnage sédiment

# Guides de recommandations techniques

- Objectif : Qualité des données et harmonisation des pratiques
- Recommandations techniques sur les opérations d'échantillonnage et d'analyse dans le contexte de la surveillance réglementaire (masses d'eau, rejets)
  - Prise en compte des exigences réglementaires (listes de substances, performances analytiques, fractions, ...)
  - Des documents normatifs (ex : filtration sur site)
  - Des études AQUAREF (essais collaboratifs, études stabilité, contamination, ...)
  - Des discussions, échanges avec les gestionnaires concernant leurs difficultés de mise en place opérationnelle
- Pas de portée réglementaire mais documents de base pour la préparation du Guide Ministériel Surveillance
- Retours d'expériences ?



# Guides de recommandations techniques

* année de mise à jour du document		Eau souterraine	Eau de surface continentale		Eau marine / littorale
			Cours d'eau	Plan d'eau	
Echantillonnage	Eau	Guide des opérations d'échantillonnage d'eau en eau souterraine (2015*)	Guide des opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau (2015*)	Guide des opérations d'échantillonnage d'eau en plan d'eau (2015*)	Guide des opérations d'échantillonnage en milieu marin (eau, sédiment, biote) (2015*)
		Fiche terrain	Fiche terrain	Fiche terrain (voir site IRSTEA DCE phytoplancton)	
		Pratiques de filtration sur site des échantillons pour analyse des éléments traces métalliques (Vidéo)			
	Sédiment	non concerné	Guide des opérations d'échantillonnage de sédiments en milieu continental (2015*)		
			Fiche terrain		
	Biote	non concerné	à venir		
Analyse	Eau	Guide des opérations d'analyse physico-chimique des eaux et des sédiments en milieu continental (2015*)			
	Sédiment	non concerné	Guide des opérations d'analyse physico-chimique des eaux et des sédiments en milieu continental (2015*)		
		Eau de rejet			
Echantillonnage	Eau	Guide technique opérationnel des pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel (2011*)			

## Visites sur site

- Objectif d'amélioration des guides AQUAREF
  - Alléger ? Renforcer ? Nouvelles recommandations ?
- Réalisées par AQUAREF dans le cadre d'opérations d'échantillonnage sur les réseaux de surveillance DCE
  - Conditions de « routine »
  - Pas des audits
- Observations lors de ces « visites » :
  - Classées en 9 « thèmes » : gestionnaire, personnel, organisme , matériel, flaconnage, mesures in situ, protocoles, conservation, transport, chaine du froid, AQCQ
  - De la mise en pratique des recommandations techniques AQUAREF
  - Des difficultés d'application
  - Des améliorations depuis les premiers essais collaboratifs
- Utilité :
  - Pour les préleveurs : prise de connaissance de ce qu'AQUAREF considère comme bonnes/mauvaises pratiques et interrogation sur ses propres pratiques
  - Pour les gestionnaires : cahiers des charges et audits client
- 4 rapports : 2013/2014/2015 et synthèse 2013-2015

# Visites sur site

Thème	Milieu	Constat	Proposition	Mise en œuvre proposée
Agences de l'eau	ESO	Stations parfois de "qualité incertaine" ou d'une grande complexité pour un échantillonnage représentatif : Robinets ou échelles rouillés,	Visites régulières des AE et renforcer le rôle d'alerte des préleveurs	AQUAREF et Agence de l'eau : sensibilisation des préleveurs sur leur rôle d'alerte
Conservation, transport et chaîne du froid	ESO	Absence d'ajout de conservateur dans le cas de stations pour lesquelles le traitement par chloration ne peut être arrêté.	Rappeler les recommandations dans la mesure du possible de prélever une eau non chlorée. Rappeler les consignes de mesure du taux de chlore dès lors que l'arrêt de la chloration est impossible. Rappeler enfin les recommandations d'ajout systématique de thiosulfate de sodium pour les échantillons chlorés.	AQUAREF : recommandation déjà très détaillées dans le guide échantillonnage en eau souterraine Agences : rappel aux prestataires ou ajout dans les CCTP. AQUAREF : rappel rapport AQUAREF (2013) – Impact des opérations de chloration sur les données de surveillance des masses d'eau souterraine).
Protocoles d'échantillonnage	ESU	Manque d'harmonisation des méthodologies d'échantillonnage composite.	Apporter des précisions sur la méthodologie à mettre en place	AQUAREF : ajouter des précisions dans le guide AQUAREF sur l'échantillonnage composite.
Protocoles d'échantillonnage	ESU	Echantillonnage de la berge à l'aide d'un seau.	Pratique à proscrire. L'utilisation d'une canne de prélèvement de plusieurs mètres est à exiger	AQUAREF : méthodologie déjà présente dans le guide AQUAREF : la pratique de l'échantillonnage de la berge est présentée et mise en œuvre par les stagiaires lors de la formation AQUAREF

# Formation et échanges techniques

- Importance de la compétence/formation pour les opérations d'échantillonnage
- Préparation au sein d'AQUAREF de modules de formation sur l'échantillonnage (ESU, ESO, ER, PE)
  - Eaux souterraines : formation organisée au BRGM
  - Eaux de surface : collaboration avec OIEAU
  - Journées de formation DOM ( MAR, GUA, GUY, REU)
- Préparation de référentiels de formation (pilotage ONEMA)
  - Objectif : transfert de formations vers d'autres organismes formateurs (avec cahier des charges technique)
  - En cours de discussion
- Supports vidéo
  - Prélèvement Eau en milieu marin
  - Pratiques de filtration sur site pour les éléments traces métalliques
- Journées techniques « Echantillonnage » 2016 / 2017 / 2018

# Essais d'aptitude

- Réflexions en cours sur l'organisation d'essais d'aptitude sur les mesures sur site (et l'échantillonnage)
  - Dans le prolongement des essais collaboratifs AQUAREF
  - Complexes à mettre en œuvre
- Des expériences régionales existent déjà
  - ex : essais ARSATESE Adour Garonne
- Comment généraliser ces expériences ?
  - Discussion en cours avec les OCIL français (AGLAE, BIPEA)
  - Autres pistes ?
- Essai AQUAREF en préparation sur les mesures in situ en milieu marin
  - Réalisation en 2017

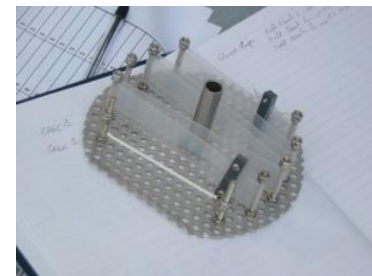


# Normalisation

- Forte contribution AQUAREF à la normalisation échantillonnage
  - Présidence T91E : B Lepot
- Activité importante concernant :
  - Fascicule de documentation : échantillonnage milieu et rejets
  - Fascicule de documentation : contrôle qualité échantillonnage
- Discussions parfois sur la base de documents AQUAREF
  - Guides de recommandations techniques
  - Contrôles qualité pour les opérations d'échantillonnage des eaux - Note de synthèse et propositions – AQUAREF 2012
- A venir
  - Protocole pour les études de stabilité (T90Q) ?
  - Méthodes d'échantillonnage passif ?

# Evolution de la surveillance

- Echantillonneurs passifs
  - Dispositifs introduits dans le milieu pendant une période donnée et accumulant des substances spécifiques (DGT, POCIS, SPMD, ...)
  - Amélioration de la représentativité temporelle et des limite de quantification
  - Nombreuses études « recherche »
  - Question de leur applicabilité réglementaire
- Etude de démonstration nationale (2017-2018)
  - Pilotage DEB ONEMA (réalisation AQUAREF)
  - Incluant des actions de transferts, formation
    - Bureaux d'étude , laboratoires, gestionnaires
- Documents AQUAREF disponibles
  - Etudes techniques sur les performances de ces outils
  - Documents pour le transfert.
    - Fiches Méthode « échantillonnage passif »
    - Documents prénormatifs (ex : métaux par EP, SPMD)
    - Recommandations pour l'accréditation et pour le contrôle qualité et la bancarisation (SANDRE)

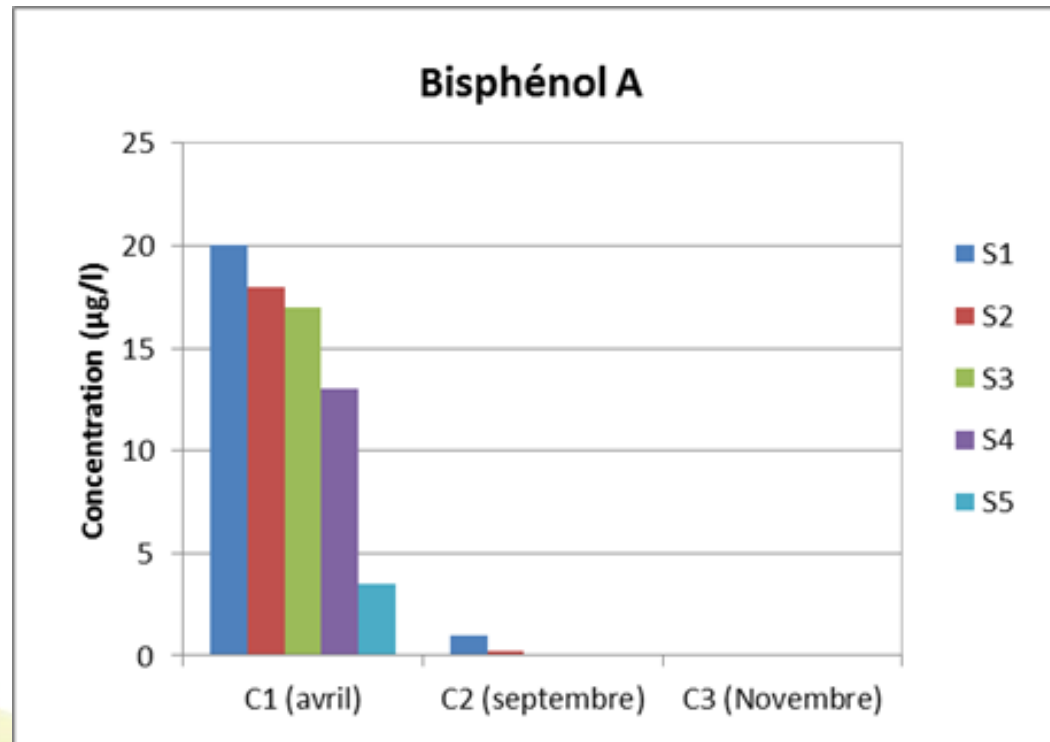


## Thème de la journée

# Risques de contamination lors des opérations d'échantillonnage

# Pourquoi ce thème ?

- Des données aberrantes obtenues :
  - lors de campagnes de surveillance récentes (campagnes régulières ou exceptionnelles)
  - lors des essais collaboratifs AQUAREF



Source : INERIS  
Campagne  
exceptionnelle 2012

## Pourquoi ce thème ?

- Des données aberrantes obtenues
  - lors de campagnes de surveillance
  - lors des essais collaboratifs AQUAREF
- Evolution rapide de la réglementation sur des substances de plus en plus complexes
  - liées à la fabrication de matériaux ou de produits d'utilisation courante
  - plastiques, revêtement de surface, produits de soin, ...
- Des limites de quantification de plus en plus basses (réglementation, laboratoires)
  - Augmentation des risques sur la donnée
  - **L'échantillonnage doit suivre l'amélioration des techniques de laboratoire !**

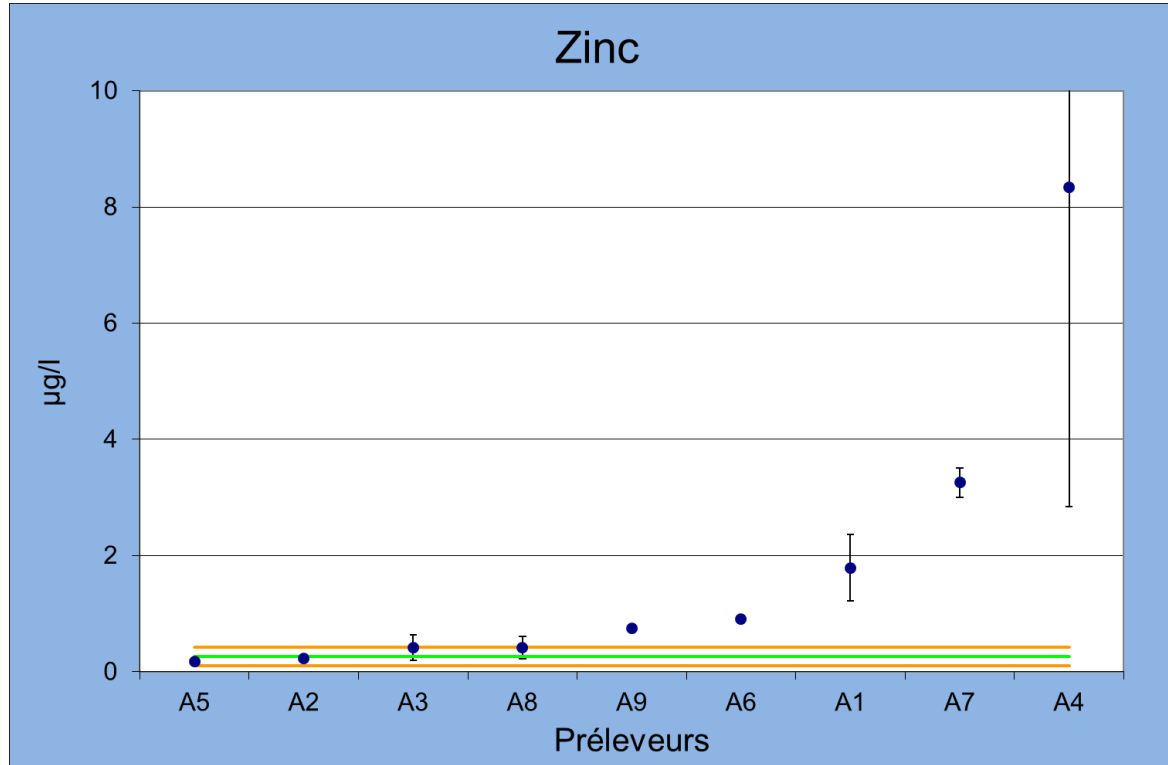
# Retour sur des données anciennes

Métal	1965	1975	1983
Pb	0.03	0.03	0.002
Hg	0.03	0.03	0.001
Ni	2	1.7	0.46
Cu	3	0.5	0.25
Zn	10	4.9	0.39

Concentrations ( $\mu\text{g/l}$ ) admises de métaux dans l'eau de mer (d'après Prichard 2007)

Données récentes phtalates, bisphénol A,... dans 20 ans ?

# Essai collaboratif AQUAREF



Importance des contrôles qualité

Préleveur n°4 : le meilleur sur le terrain... avant les résultats

# Risques de contamination

- Un des risques importants d'erreur lors des opérations d'échantillonnage
- Conséquences fortes en termes de gestion (état des masses d'eau, ...)
- Aborder la question avec « humilité » : problème complexe
  - Méthodologies difficiles , études couteuses
  - Souvent difficultés au laboratoire pour les mêmes substances (difficulté de cerner l'origine de la contamination)

**Etre conscient du risque et chercher à l'évaluer !**

- Manque de connaissances sur ces risques de contamination (matériel, personnel)
  - Besoin d'études techniques (études globales AQUAREF, contrôles qualité échantillonnage, ...)
  - Partager les expériences pour améliorer la qualité des données !



# Risques de contamination lors de l'échantillonnage

## Acquisition de connaissances

- 10h40 - 11h00 **Echantillonnage de sédiments : précautions pour l'analyse des métaux et des micropolluants organiques**  
*Marina Coquery, Anice Yari (IRSTEA - Aquaref)*
- 11h00 - 11h40 **Bilan des études AQUAREF relatives à l'échantillonnage d'eaux de surface continentales et souterraines**  
*Fabrizio Botta, Bénédicte Lepot, (INERIS - Aquaref)*  
*Jean-Philippe Ghestem, Pauline Moreau (BRGM - Aquaref)*
- 11h40 - 12h00 **Retour d'expérience sur la gestion des risques de contamination dans les campagnes nationales de l'ANSES**  
*Christina Bach, Christophe Rosin (ANSES)*

## Maîtrise des risques : applications opérationnelles

- 14h00 - 14h30 **Normalisation : outils disponibles**  
*Bénédicte Lepot (INERIS - Aquaref)*
- 14h30 - 14h55 **Accréditation : exigences et retour d'expérience sur les moyens mis en œuvre par les organismes de prélèvement – cas des eaux résiduaires**  
*Bernard Chaurial (Eaux Zone Environnement)*
- 14h55 – 15h20 **Retour d'expérience d'un organisme de prélèvement non adossé à un laboratoire d'analyse – Cas des eaux souterraines**  
*Stéphane Béri (LPI : Les Préleveurs Indépendants)*
- 15h20 – 15h45 **Retour d'expérience d'un laboratoire d'analyse ayant une activité de prélèvement**  
*Roger Groult (Laboratoire Centre d'Analyses et de Recherches)*
- 15h45 - 16h30 **Discussions et échanges**
- 16h30 **Clôture de la journée**

# Merci de votre attention !

- Merci à tous mes collègues AQUAREF



# Essais collaboratifs

- Essai collaboratif Echantillonnage en cours d'eau (2007)  
<http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/cours-eaux-impact-des-operations-de-prelevement-sur-la-variabilite-des-resultats-essa>
- Essai collaboratif Echantillonnage en eau souterraine (2009)  
<http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/rapport-de-essai-collaboratif-sur-echantillonnage-en-eau-souterraine>
- Essai collaboratif Echantillonnage en plan d'eau (2010)  
<http://www.aquaref.fr/Echantillonnage%20en%20plan%20d%27eau%20%3A%20impact%20des%20op%C3%A9rations%20de%20pr%C3%A9l%C3%A8vements>
- Essai collaboratif Echantillonnage en rejets pour les micropolluants (2012)  
<http://www.aquaref.fr/essai-collaboratif-intercomparaison-prelevement-rejet-canalise-mesure-micropolluants>
- Essai collaboratif Echantillonnage sédiment (2014)  
<http://www.aquaref.fr/essai-collaboratif-echantillonnage-sediments-riviere-resultats-recommandations>

# Etudes de stabilité

- Etude de stabilité de 46 pesticides dans des échantillons d'eau de surface(2015)  
<http://www.aquaref.fr/etude-stabilite-46-pesticides-echantillons-eau-surface>
- Guide méthodologique pour la réalisation des études de stabilité (2016)  
A venir début 2017
- Délais de mise en analyse de paramètres surveillés dans les eaux naturelles continentales :  
synthèse documentaire et premières recommandations opérationnelles (2015)  
<http://www.aquaref.fr/system/files/rapport-BRGM-RP-65507-AQUAREF-2015-C1b-stabilit%C3%A9-biblio-VF.pdf>
- Stabilité des substances organiques dans les échantillons d'eau entre le prélèvement et la prise en charge analytique (2011)  
<http://www.aquaref.fr/Stabilit%C3%A9%20des%20substances%20organiques%20dans%20les%20%C3%A9chantillons%20d%27eau%20entre%20le%20pr%C3%A9l%C3%A8vement%20et%20la%20prise%20en%20charge%20analytique>
- Surveillance des résidus de médicament : stabilité dans les échantillons d'eau et distribution entre fractions dissoute et particulaire (2011)  
<http://www.aquaref.fr/Surveillanc%C3%A9%20des%20r%C3%A9sidus%20de%20m%C3%A9dicament%20%3A%20stabilit%C3%A9%20dans%20les%20%C3%A9chantillons%20d%27eau%20et%20distribution%20entre%20fractions%20dis.%20et%20par>

# Incertitudes

- Evaluation de l'incertitude de mesure incluant la contribution de l'échantillonnage dans le cadre des programmes de surveillances DCE (2015)

Rapport : A venir fin Octobre 2016

Présentation journée de restitution du 7/7/16 : <http://www.aquaref.fr/variabilite-echantillonnage-echelle-bassin-artois-picardie-restitution-etude>

- Incertitudes liées à l'échantillonnage : exemples d'estimation en eau de surface et en eau souterraine (2009)

<http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/incertitudes-liees-echantillonnage-exemples-estimation-en-eau-de-surface-et-en-eau-so>

- Incertitudes liées à l'échantillonnage : Exemple d'estimation pour la mesure des micropolluants dans les sédiments (2011)

[http://www.aquaref.fr/system/files/Incertitudes\\_echantillonnage\\_sediments\\_2011\\_Vf.pdf](http://www.aquaref.fr/system/files/Incertitudes_echantillonnage_sediments_2011_Vf.pdf)

# Guides de recommandations techniques

- Guides de recommandations Techniques AQUAREF :  
échantillonnage et analyse (2015)

<http://www.aquaref.fr/guide-recommandations-techniques-aquaref>

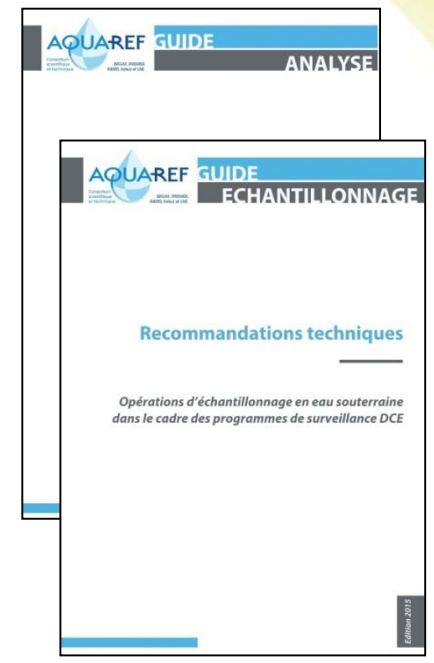
## Autres supports :

- Pratiques de filtration sur site des échantillons pour analyse des éléments traces métalliques (Vidéo) (2012)

<http://www.aquaref.fr/pratiques-filtration-site-echantillons-analyse-elements-traces-metalliques-video>

- Prélèvements eau en milieu marin (2008)

<http://envlit.ifremer.fr/var/envlit/storage/documents/dossiers/prelevementhydro/presentation.html>



## Visites sur site

- Visites sur site destinées à évaluer l'application des guides techniques AQUAREF sur l'échantillonnage (2013)  
<http://www.aquaref.fr/visites-site-destinees-evaluer-application-guides-techniques-aquaref-echantillonnage>
- Visites sur site destinées à évaluer l'application des guides techniques AQUAREF sur l'échantillonnage (2014)  
<http://www.aquaref.fr/visites-site-destinees-evaluer-application-guides-techniques-aquaref-echantillonnage-0>
- Visites sur site destinées à évaluer l'application des guides techniques AQUAREF sur l'échantillonnage(2015)  
<http://www.aquaref.fr/visites-site-destinees-evaluer-application-guides-techniques-aquaref-echantillonnage-1>
- Synthèse des visites sur site destinées à évaluer l'application des guides techniques relatifs à l'échantillonnage (2015)  
<http://www.aquaref.fr/synthese-visites-site-destinees-evaluer-application-guides-techniques-relatifs-echantillonnage>



# Echantillonnage passif

- Fiches méthodes Echantillonnage passif (ME01, 02, ...)

[http://www.aquaref.fr/methodes\\_validees?page=0%2C1](http://www.aquaref.fr/methodes_validees?page=0%2C1)

- Proposition de document normatif pour l'échantillonnage passif des métaux dans l'eau

<http://www.aquaref.fr/proposition-document-normatif-echantillonnage-passif-metaux-eau>

- Guide pour la mise en œuvre opérationnelle des "semi perméable membrane device (SPMD)" dans les milieux aquatiques

<http://www.aquaref.fr/guide-mise-oeuvre-operationnelle-semi-permeable-membrane-device-spm-d-milieux-aquatiques>

- Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE

<http://www.aquaref.fr/applicabilite-echantillonneurs-passifs-cadre-dce>

- Accréditation relative aux méthodes d'échantillonnage passif dans les eaux : situation actuelle et perspectives

<http://www.aquaref.fr/accréditation-relative-aux-methodes-echantillonnage-passif-eaux-situation-actuelle-perspectives>

- Recommandations pour garantir la qualité des données de surveillance par échantillonnage passif

<http://www.aquaref.fr/recommandations-garantir-qualite-donnees-surveillance-echantillonnage-passif>

