

Bilan des études AQUAREF relatives aux risques de contamination lors des opérations d'échantillonnage en eaux de surface continentales (ESC) et eaux de rejet

Fabrizio BOTTA
Bénédicte LEPOT

INERIS

Journée technique échantillonnage « risques de contamination lors des opérations d'échantillonnage »

Etudes réalisées

Métropole

Date	Référence de l'étude
2007	Essai collaboratif Cours d'eau (La Maudre)
2010	Essai collaboratif Plan d'eau (Lac de Paladru)
2012	Essai collaboratif Eau de Rejet (Boissettes)
2013	Impact du matériel : téflon
2015	Impact du matériel et opérateurs: parabènes/alkylphénols
2016	Impact du matériel : famille des bisphénols (<i>en cours</i>)

Multi-préleveurs
« Agences »

Préleveurs
AQUAREF/INERIS

Département d'Outre-Mer

Date	Référence de l'étude
2014-2015	4 Essais collaboratif Cours d'eau pour les mesures <i>in situ</i>

Essai collaboratif Eau Superficielle (2007)

Cours d'eau
« la
Mauldre »

Matériel du
préleveur
(seau,
flaconnage)

14 équipes
1 jour
2 protocoles

Mesures sur
site, MES,
nitrites,
PO4, COHV,
DEHP,
Baryum



1^{ère} action phare pour la connaissance des pratiques d'échantillonnage en cours d'eau
Diversité des matériels, des pratiques mais quel impact sur le résultat?



Etudes spécifiques et mise place de blanc système d'échantillonnage lors des essais collaboratifs

Essai collaboratif Plan d'eau (2010)

Plan d'eau (Lac du Paladru)

Matériel du préleveur

BV, BH, BI, Pompe de natures différentes

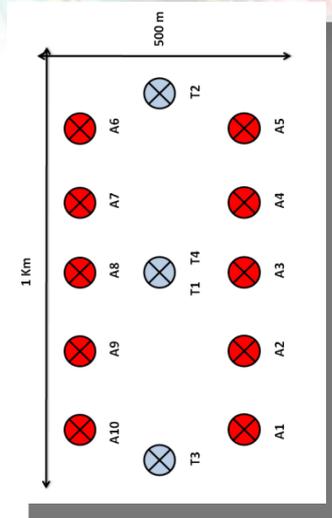


10 opérateurs

1 jour, 2 types d'échantillonnage

Echantillonnages doublés

Pesticides, paramètres in situ, métaux, PC



Spécificités :

- Blanc de système de prélèvement sur site
- Flaconnage, transport et analyse → laboratoire unique

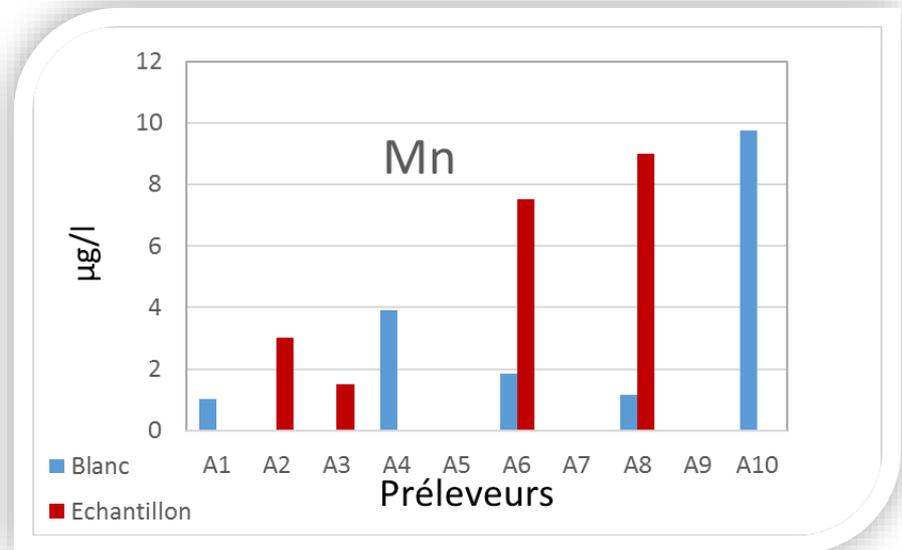
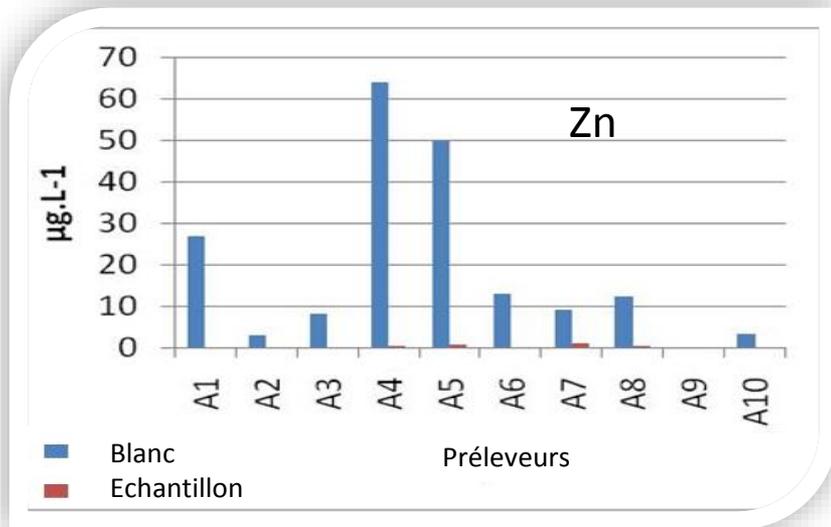
Résultats Vs blancs échantillon intégré

Blanc de système d'échantillonnage

- Flaconnage, eau de blanc fourni par l'organisateur
- Analyse réalisée par un unique laboratoire
- Paramètres recherchés : uniquement les métaux
- Eau de blanc transportée ne présente pas de métaux

Contamination généralisée sur plusieurs métaux :

- Al, Ni, Sn, Ba, Mn et Zn
- Concentrations non négligeables



Origine contamination

Nature des matériaux des systèmes de prélèvement et/ou intermédiaire : éléments métalliques (laiton, acier), plastiques pigmentés

Et/ou contamination croisée car systèmes non nettoyés d'un site à un autre

→ Importance du rinçage, nettoyage

Bilan des recommandations

Systemes d'échantillonnage et intermédiaires

- Privilégier les matériaux plastiques de type polytetrafluoroéthylène (PTFE ou téflon), polyéthylène haute densité. Ces plastiques sont reconnus comme chimiquement inertes.
- Eliminer tous matériels en plastique coloré (entonnoir, bassine de collecte...), matériels pouvant relarguer des métaux à l'état de trace.
- Eliminer tous les matériels contenant des raccords en métal (acier, laiton) ou en PVC, matériels relarguant des métaux à l'état de trace (notamment Cu et Zn)
- Réduire le nombre de matériels intermédiaires entre le système d'échantillonnage et le flaconnage
- Nettoyer entre chaque campagne de prélèvement le système d'échantillonnage et les intermédiaires
- Contrôler l'absence de relargage des outils en introduisant des contrôles qualité de type blanc de système d'échantillonnage.

Essai collaboratif eaux de rejet (2012)

**Station
d'épuration de
Boissette**

**Echantillonneurs
automatiques
réfrigérés :
tuyau téflon, bol
collecteur verre**

**9 organismes de
prélèvements
2,5 jours -
Protocole « Guide
technique
opérationnel
RSDE »**

**Pesticides, COHV,
BTEX, Métaux, PC
(N, MES, etc.)**

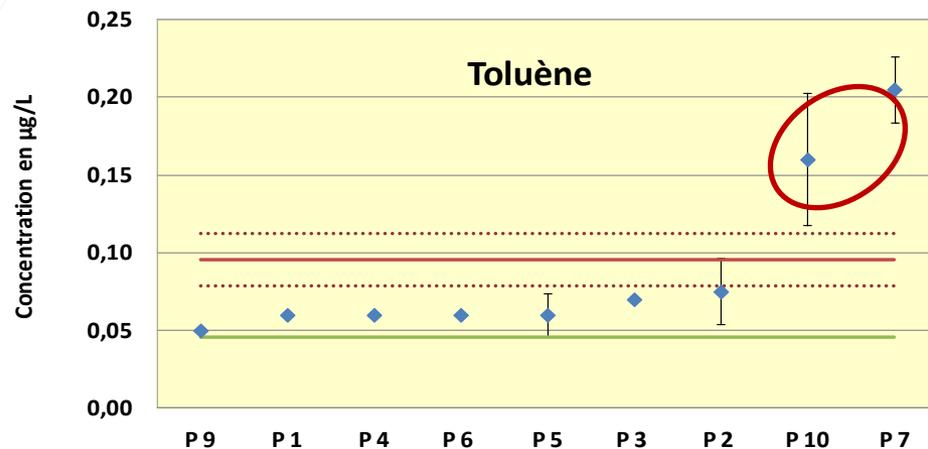
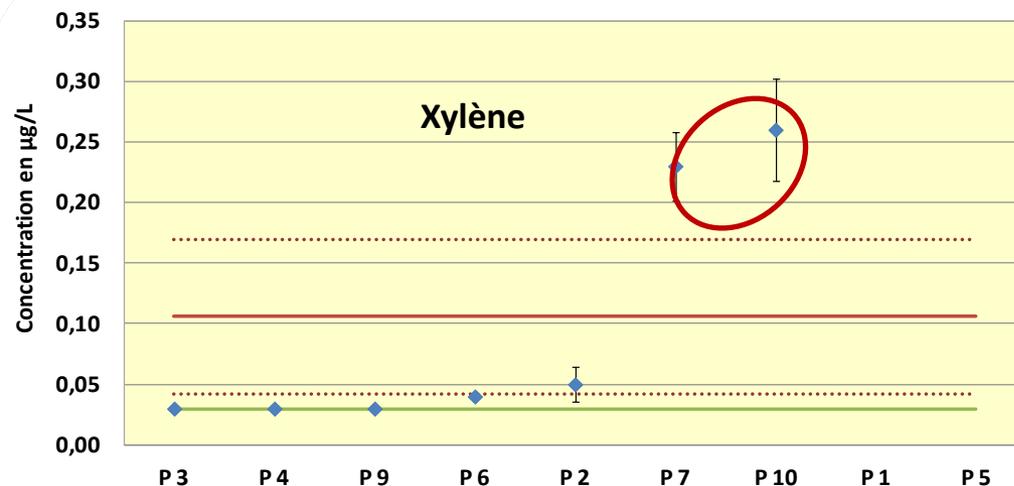


Spécificités :

**Blanc de système de prélèvement sur site
Flaconnage, transport et analyse → laboratoire unique**

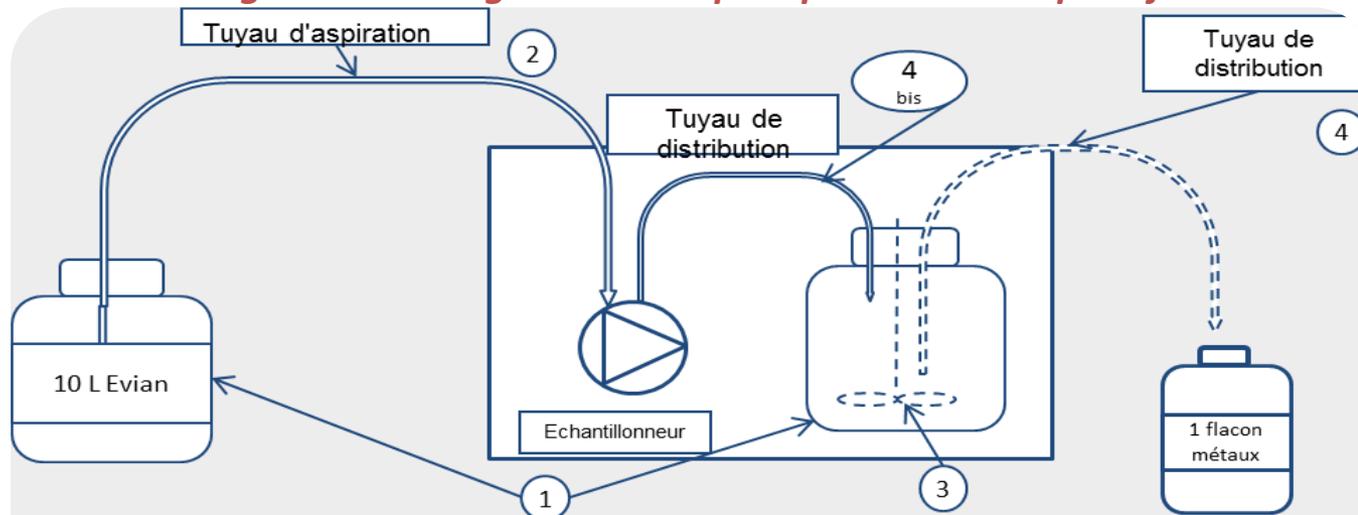
Origines possibles de la contamination

- stockage du matériel près d'une source d'essence (présence bidon d'essence dans voiture) xylène : composant du pétrole
- fumée de tabac : source de BTEX : certaines personnes ont fumé puis ont repris leur manipulation.



Blanc de système d'échantillonnage sur site

Méthodologie basée sur guide technique opérationnel Aquaref et FD T 90-524

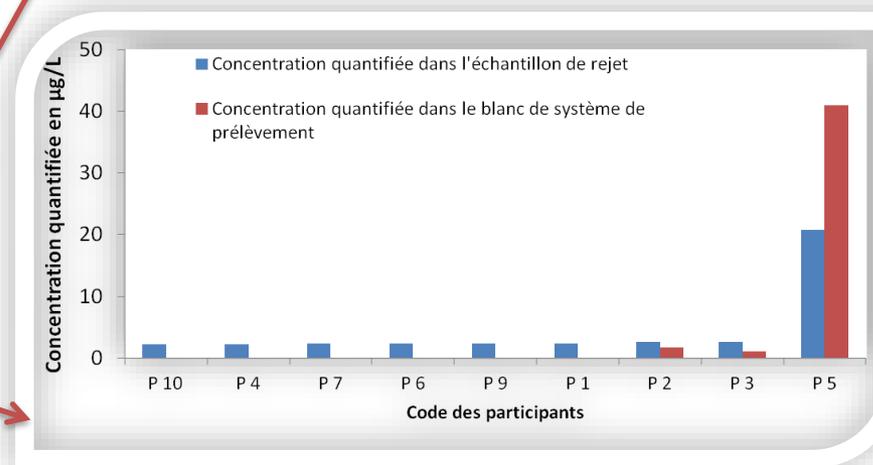
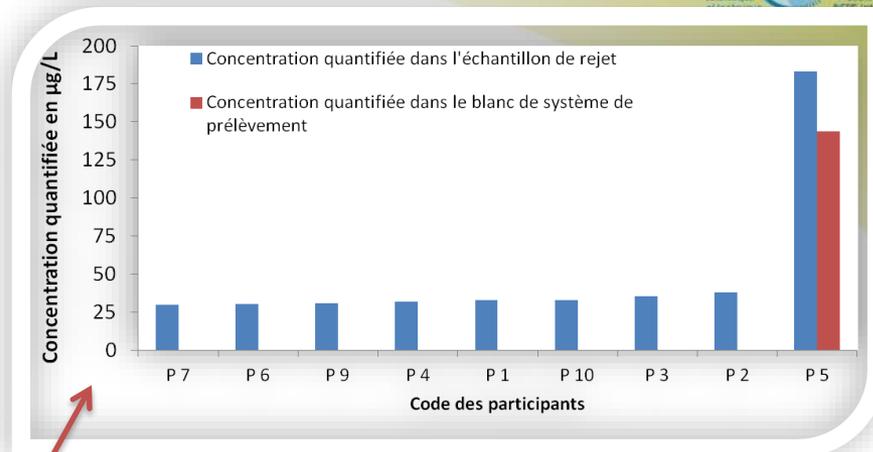
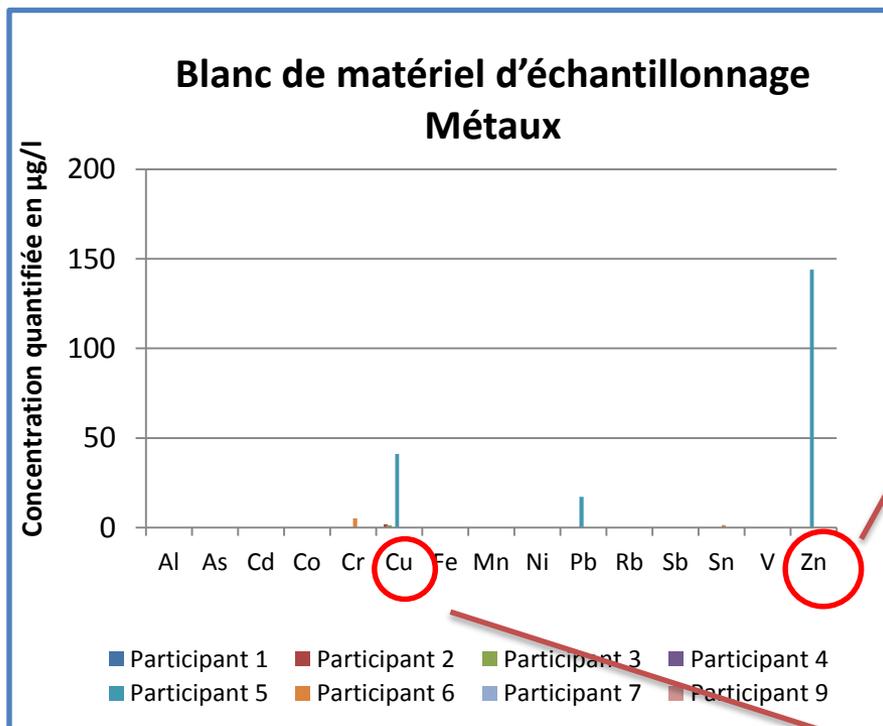


Cycle = 30 min ;
en fin de cycle rajouter système d'agitation + tuyau d'aspiration

en fin de cycle rajouter système d'agitation + tuyau d'aspiration
Cycle = 30 min !

- Flaconnage, eau de blanc fourni par l'organisateur
- Analyse réalisée par un unique laboratoire
- Paramètres recherchés : uniquement les métaux
- Eau de blanc (eau commerciale) transportée ne présente pas de métaux

Résultats vs blancs



Observations : P5 : Echantillonneur respectant les préconisations AQUAREF (flacon verre, tuyau téflon)

Origine : Présence d'un écrou en laiton (Pb, Cu, Zn constituant du laiton) dans l'échantillonneur

Famille BTEX

Des pratiques à proscrire afin de limiter le risque de contamination en BTEX

- Fumer durant les opérations de prélèvements
- Stocker le matériel d'échantillonnage près d'une source d'essence (véhicule ou local)

Famille métaux

Des matériaux à proscrire afin de limiter le risque de contamination en métaux

- Eliminer tous les raccords en métal (acier, laiton) matériels relarguant des métaux à l'état de trace (notamment Cu et Zn) pouvant rentrer en contact avec l'eau échantillonnée



Un moyen de vérification

- Contrôles qualité sur l'échantillonnage (blanc système d'échantillonnage) afin de vérifier l'absence de contamination (matériaux sélectionnés inertes vis-à-vis de la substance) et la performance de la procédure de nettoyage

Impact matériel : les plastifiants

Cours d'eau,
Laboratoire

Echantillonneurs
automatiques
(tuyaux)
+ bouteilles
INERIS

1 opérateur
2 campagnes
24h
1 prélèv / 3h

Phtalates (6)
PFC (9)



**Vérifier que le matériau téflon utilisé pour l'outil
d'échantillonnage ne relargue pas de perfluorés / plastifiants**

Résultats sur les phtalates

- 1^{er} essai : Echantillonneur automatique (**tuyau téflon neuf non nettoyé**, collecteur verre)
→ impact maximal
- 2^{ème} essai : Échantillonneur automatique (tuyau téflon **neuf nettoyé**, collecteur verre),
Nettoyage : conforme aux recommandations du guide technique AQUAREF (eaux de rejet)

Paramètres	NQE ng/L	Eau de blanc Evian®	Blanc de flacon	Blanc de chaîne de prélèvement			
				Essai 1 (tuyau PTFE neuf, non nettoyé)		Essai 2 (tuyau PTFE neuf, nettoyé)	
			Verre	Préleveur automatique 1	Préleveur automatique 2	Préleveur automatique 1	Préleveur automatique 2
DEP	/	<30	<30	111	84	101	118
DiBP	/	<20	<20	56	30	30	25
DHP	/	<5	<5	<5	<5	<5	<5
BBP	/	<20	<20	<20	<20	<20	<20
DEHP	1300	<10	<10	<10	<10	<10	<10

Pas de relargage des échantillonneurs (nettoyés ou non) de DEHP, valeurs systématiquement < LQ labo < LQ agrément / Même constat pour DHP et BBP
Relargage par les échantillonneurs (nettoyés ou non) de DEP et DiBP
Mêmes conclusions lors des essais réalisés en conditions réelles (site)

Résultats sur les perfluorés

- PFOS et PFOA : nouvelles substances de la directive 2013/39/EU
- RSDE- ICP et RSDE-STEU : arrêté et guide technique Aquaref imposent d'utiliser des tuyaux en téflon pour le prélèvement des eaux de rejets

ATTENTION
LQ agrément > LQ labo > NQE (PFOA) 0,65 ng/L

Paramètres	Moyennes				Référence fin
	Référence début	Préleveur automatique 1 0-3 heures	Préleveur automatique 1 3-24 heures	Préleveur automatique 2 0-24 heures	
PFHpA	<1	<1	<1	<1	<1
PFOA	<1	<1	<1	<1	<1
PFNA	<1	<1	<1	<1	<1
PFDA	<1	<1	<1	<1	<1
PFUnA	<1	<1	<1	<1	<1
PFDoA	<1	<1	<1	<1	<1
PFHxS	<1	<1	<1	<1	<1
PFOS	<1	<1	<1	<1	<1
PFOSA	<1	<1	<1	<1	<1

Aucun impact observé sur les perfluorés – Tous les résultats sont < LQ – Maintien des recommandations AQUAREF

Essai 1 : Echantillonneur
Tuyau **téflon neuf, non nettoyé**

Paramètres	Moyennes				Référence fin
	Référence début	Préleveur automatique 1 3-24 heures	Préleveur automatique 2 0-24 heures	Référence fin	
PFHpA	<1	<1	<1	<1	<1
PFOA	<1	<1	<1	<1	<1
PFNA	<1	<1	<1	<1	<1
PFDA	<1	<1	<1	<1	<1
PFUnA	<1	<1	<1	<1	<1
PFDoA	<1	<1	<1	<1	<1
PFHxS	<1	<1	<1	<1	<1
PFOS	<1	<1	<1	<1	<1
PFOSA	<1	<1	<1	<1	<1

Essai 2 : Echantillonneur
Tuyau **téflon neuf, nettoyé**

Blanc de système d'échantillonnage réalisé au laboratoire (sur tuyau nettoyé et non-nettoyé) : aucune contamination observée

Impact matériel / opérateurs parabènes



1ère campagne : 3 préleveurs (femmes) avec application selon leur mode de vie (routine cosmetics application)



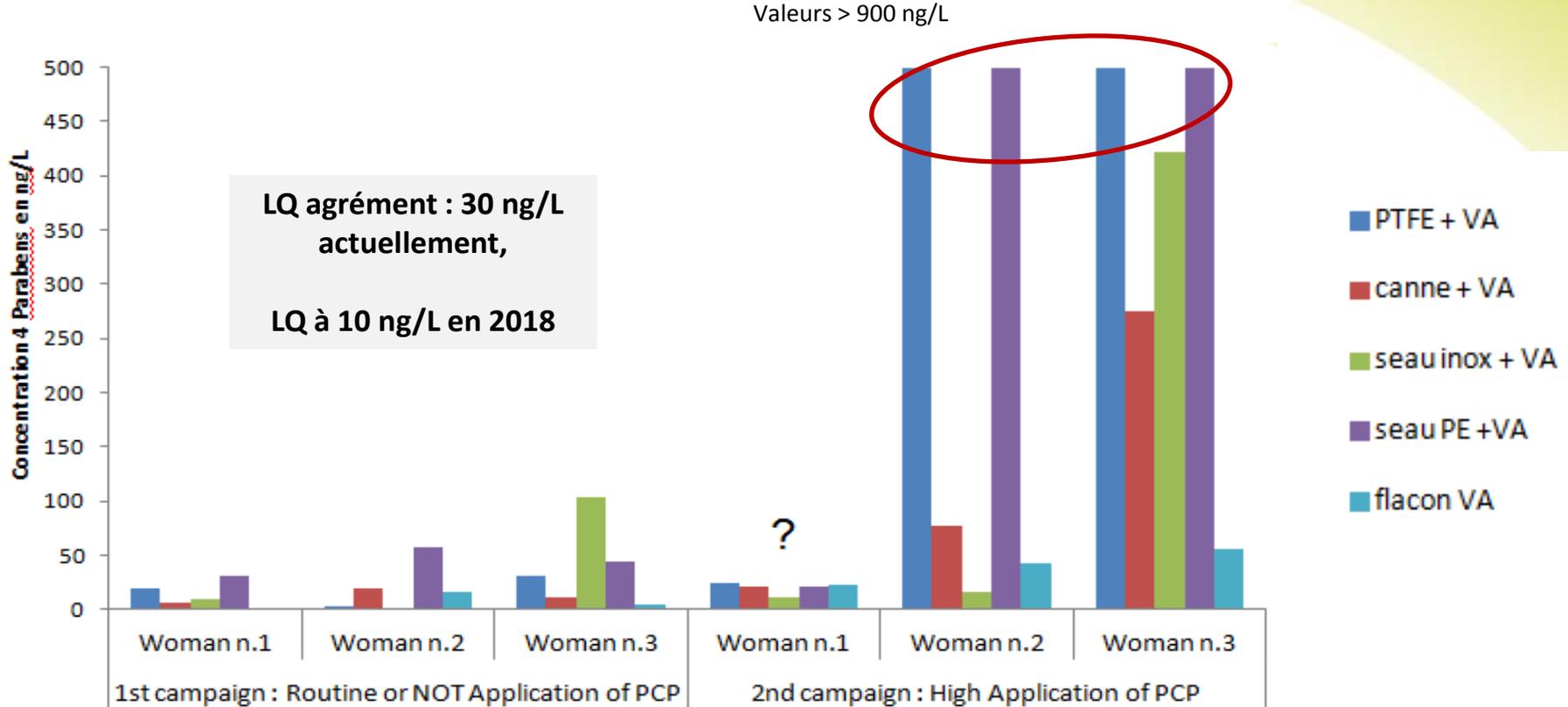
Application parabènes inconnue

2ème campagne : 5 préleveurs (femmes + hommes) avec application connue pendant 5 jours avant l'essai.



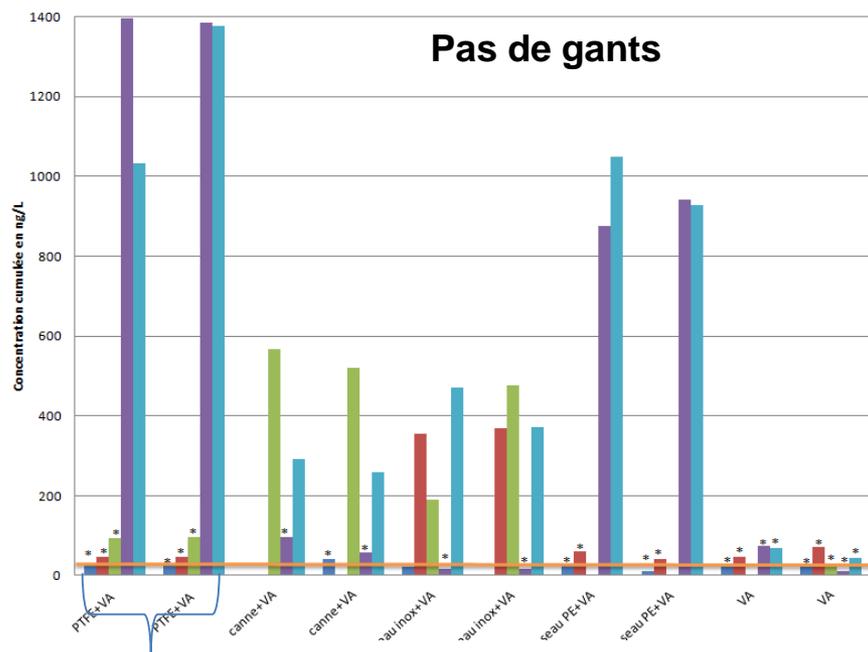
Utilisation de 6 produits avec parabènes dans la composition

Impact préleveurs : comparaison 2 campagnes



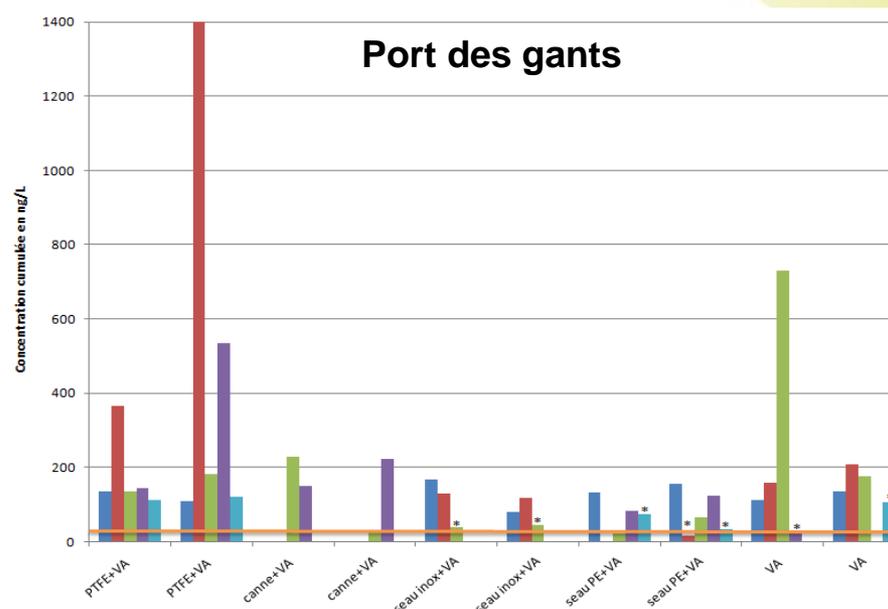
- Concentration cumulée des parabènes
- Evidence d'une contamination majeure après une utilisation intense de produits contenant des parabènes
- L'échantillonnage direct dans le flacon de laboratoire (flacon VA) semble être moins impacté par la contamination « préleveur »

Impact utilisation gants, 2^{ème} campagne: application parabènes



2 replicats

- Femme n.1
- Homme n.1
- Homme n.2
- Femme n.2
- Femme n.3



•Concentration cumulée des parabènes

•LQ agrément : 30 ng/L actuellement, LQ agrément à 10 ng/L en 2018

•Utilisation des gants en nitrile semble réduire le risque de contamination mais ne permet pas de s'en affranchir

Impact matériel pour le BPA (*en cours*)

Cours d'eau +
Laboratoires

5 Outils :
Bouteille verre,
Bouteille PFTE,
Canne,
Seau plastique,
Seau INOX

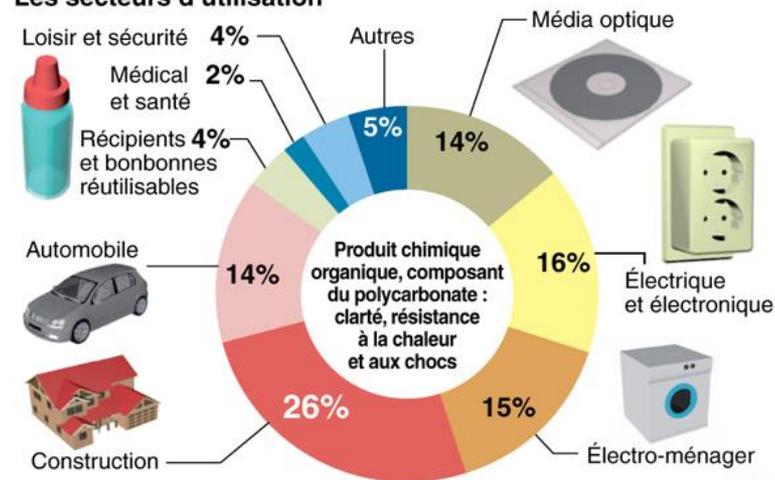
1 opérateur
2 campagnes
de 1 jour

20 Bisphénols

Bisphénol A

La France a interdit le 13 décembre le bisphénol A dans les contenants alimentaires, dès 2013 pour ceux destinés aux bébés et début 2015 pour les autres

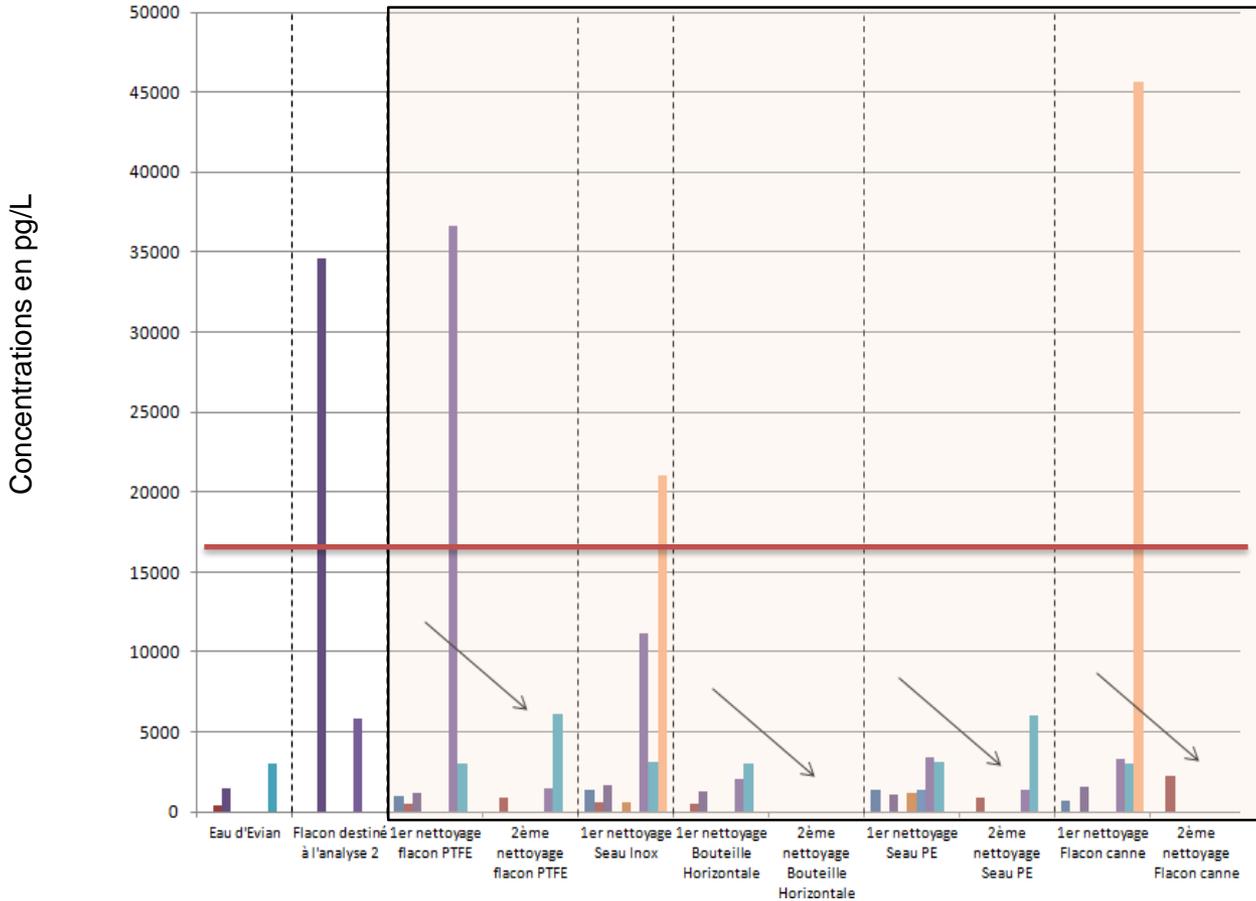
Les secteurs d'utilisation



Collaboration avec le NILU (Norvège) analyse de 20 bisphénols (LQ ~ pg/L)

Test de la procédure de nettoyage pour les bisphénols

PNEC (BPA) = 240000 pg/L
(UBA, 2016)



9 sur 20
bisphenols >LQ

- Bisphénol A
- Bisphénol S
- 4,4'-Bisphénol F
- 2,2'-bisphenol F
- 2,4-bisphenol F
- Bisphénol FL
- Bisphénol B
- Bisphénol BP
- Bisphénol TMC

LQ agrément :
20 ng/L pour 2018

Le deuxième nettoyage des systèmes d'échantillonnage permet d'abaisser les concentrations de tous les bisphénols dans l'eau de blanc
Un seul nettoyage suffisant pour le Bisphénol A et S, valeurs < LQ agrément

Conclusion

- **Molécules à risque pour la contamination par le matériel et par les opérations d'échantillonnage en eaux superficielles continentales et en eau de rejet**
 - Phtalates : DEP, DiBP
 - Bisphénols
 - Parabènes
 - Zinc, Cuivre, Plomb
 - BTX, COV
- **ATTENTION, ces résultats ont été obtenus sur un nombre restreint de sites / matériels**
- **Adapter la conception de l'étude / le matériel ... aux objectifs**

Le processus de valorisation



FD T 90-523-1 Prélèvement d'eau superficielle

FD T 90-523-2 Prélèvement d'eaux résiduaires

FD T 90-524 : Contrôle qualité échantillonnage

Publication scientifique

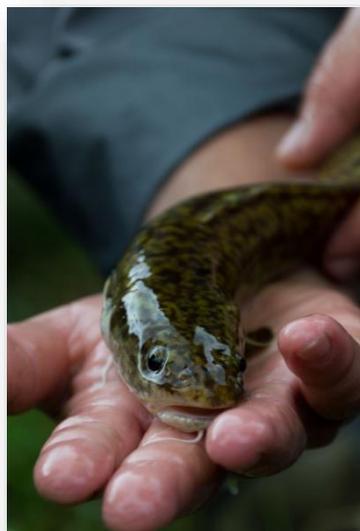


39 Essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement en rejet canalisé pour la mesure des métaux et de certains paramètres physico-chimiques. Impact des opérations d'échantillonnage sur la variabilité des résultats d'analyses, par B. LEPOIT, C. FERRET, J.-P. BLANQUET, E. LEON-GARZIANDIA, F. BOTTA.

Rapports des Essais Collaboratifs et d'impact

Guides AQUAREF échantillonnage

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



Questions?

Fabrizio.botta@ineris.fr

Benedicte.lepot@ineris.fr



Rapports

Essais collaboratifs

- Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - Essai national sur site du 26 juin 2007- JP Blanquet, N Chatellier, MP Strub, B Lepot - Rapport n°DRC-07-86076-16167B
<http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/cours-eaux-impact-des-operations-de-prelevement-sur-la-variabilite-des-resultats-essa>
- Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - Essai inter comparaison sur le prélèvement en plan d'eau 2010 - Botta.F, Blanquet.JP, Champion.R, Ferret.C, Guigues.N, Lazzarotto.J, Lepot.B – Rapport AQUAREF 2010
<http://www.aquaref.fr/Echantillonnage%20en%20plan%20d'eau%20%3A%20impact%20des%20op%C3%A9rations%20de%20pr%C3%A9l%C3%A8vements>
- Essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement en rejet canalisé pour la mesure des micropolluants - Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - B. Lepot, C. Ferret, J.P Blanquet Rapport AQUAREF 2012 –DRC-12-126807-13433A.
<http://www.aquaref.fr/mise-oeuvre-essai-intercomparaison-prelevement-rejet-canalise>

Etudes impact

- Matériel d'échantillonnage en Téflon® : impact sur les données de surveillance de phtalates et de composes perfluorés dans les eaux- C Ferret, B Lepot, AQUAREF 2013- DRC-13-136902-13436A.
<http://www.aquaref.fr/materiel-echantillonnage-teflon-impact-donnees-surveillance-phtalates-composes-perfluores-eaux>
- Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur la qualité des données de surveillance des parabènes et des alkylphénols en eaux de surface -B Lepot, C Ferret, F Botta- Rapport AQUAREF 2015.