

# 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<sup>ère</sup> 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

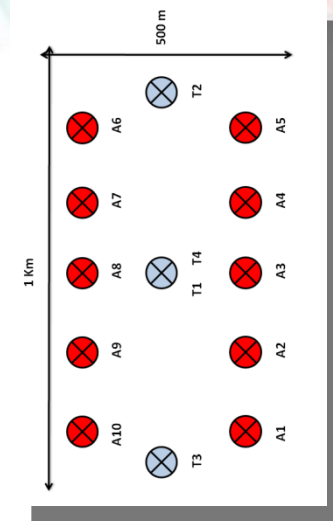
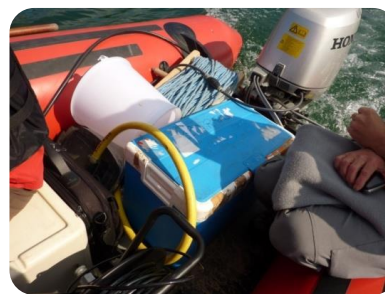
BV, BH, BI, Pompe  
de natures  
différentes

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

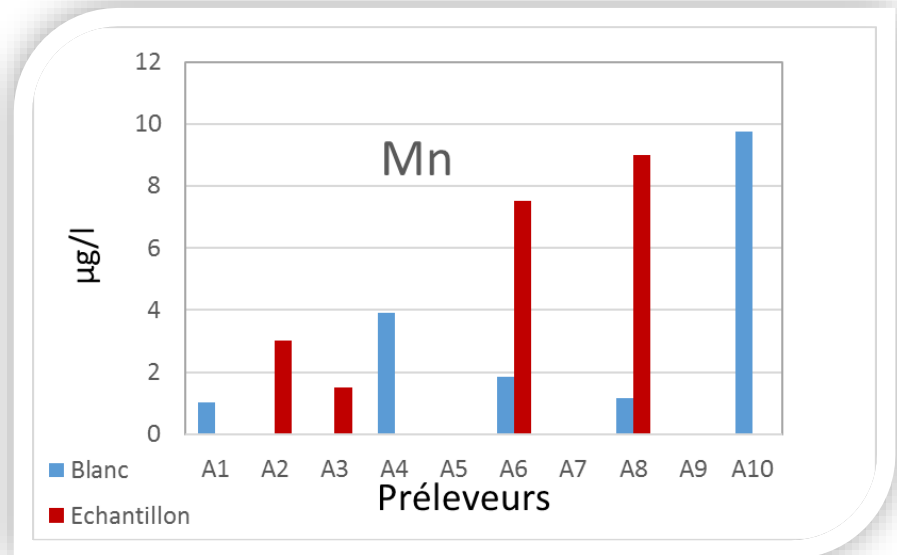
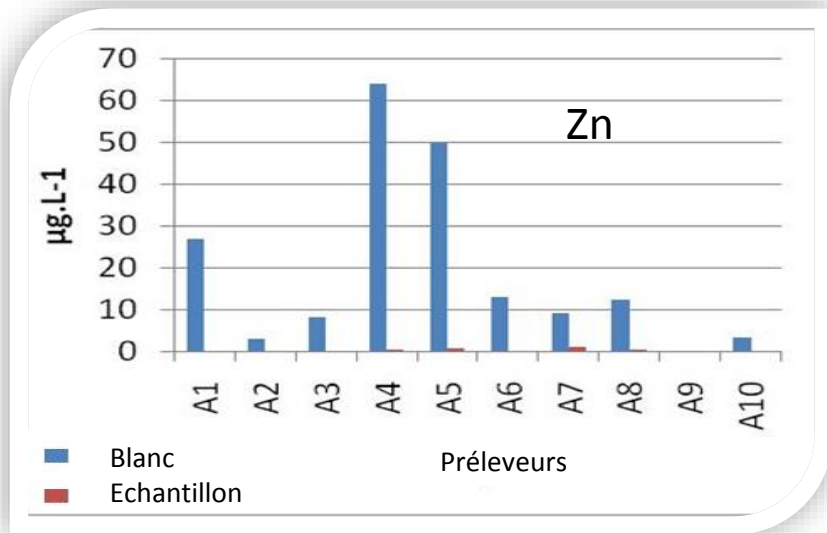
# Résultats Vs blancs échantillon intégré

## 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.)**

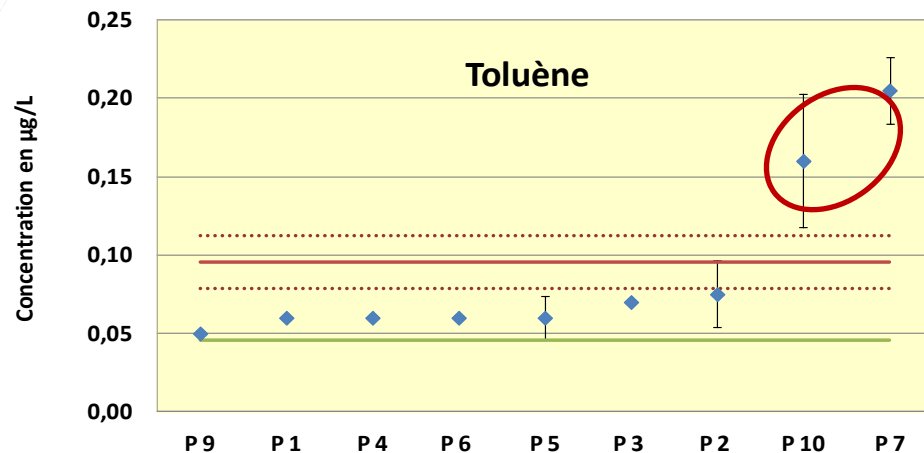
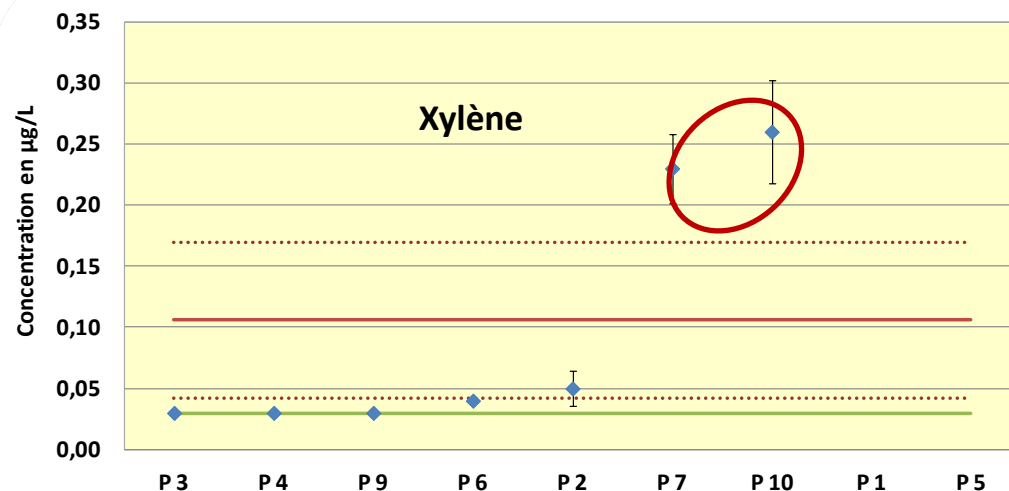


**Spécificités :**

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

## Origines possibles de la contamination

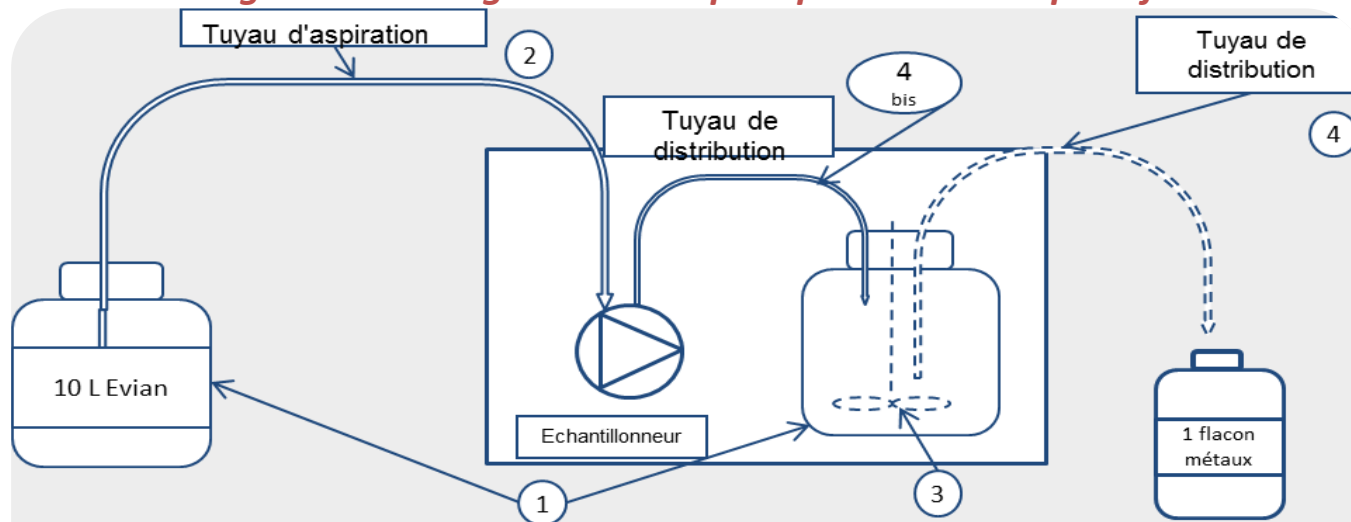
- stockage du matériel près d'une source d'essence (présence bidon d'essence dans voiture) xylène : composant du pétrole
- fumée de tabac : source de BTEX : certaines personnes ont fumé puis ont repris leur manipulation.





## Blanc de système d'échantillonnage sur site

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

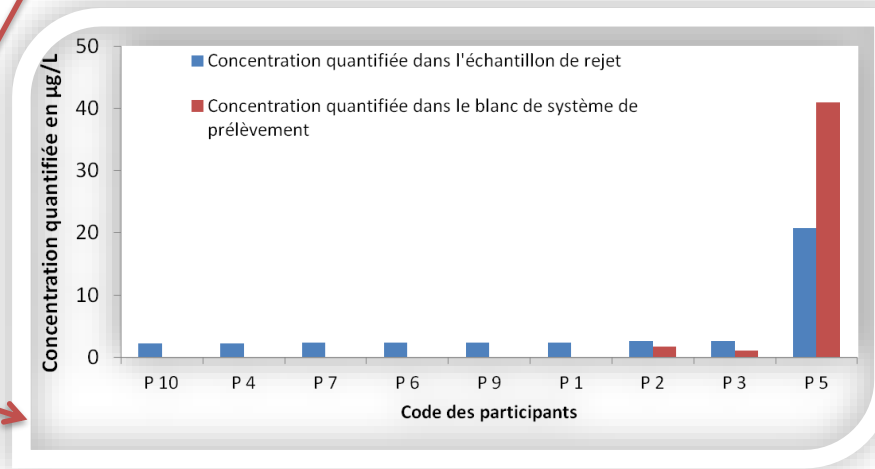
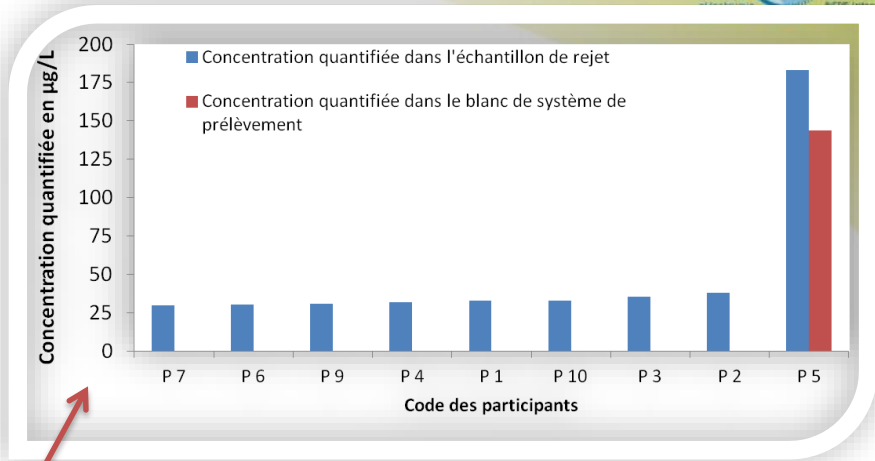
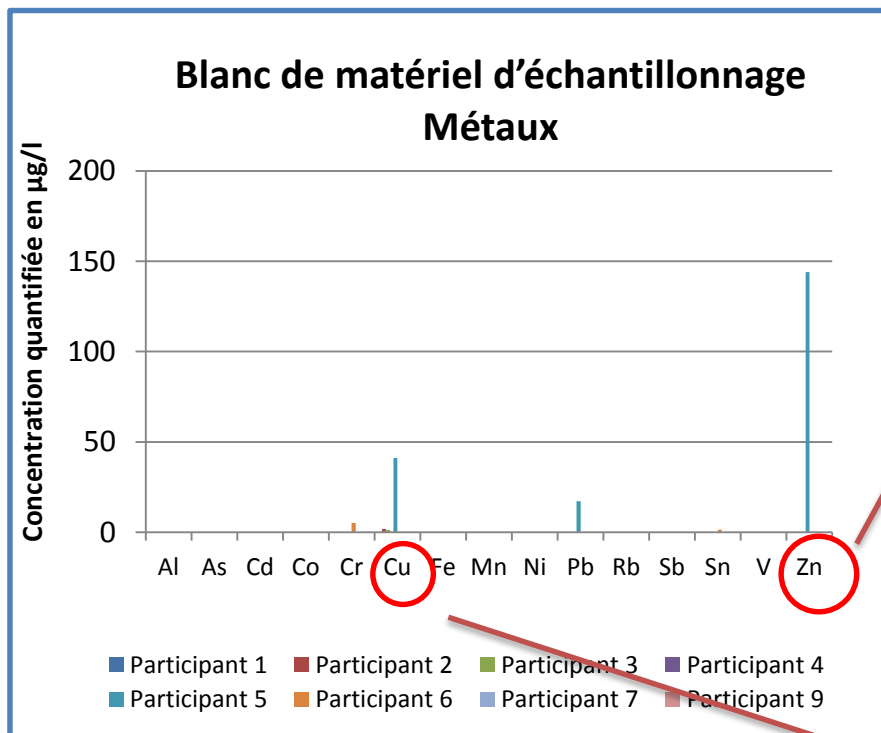


Cycle = 30 min ;  
en fin de cycle rajouter système d'agitation + tuyau d'aspiration

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

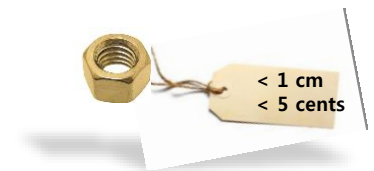
Des pratiques à proscrire afin de limiter le risque de contamination en BTEX

- 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<sup>er</sup> essai : Echantillonneur automatique (**tuyau téflon neuf non nettoyé**, collecteur verre)  
→ impact maximal
- 2<sup>ème</sup> 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, <b>non nettoyé</b> )		Essai 2 (tuyau PTFE neuf, <b>nettoyé</b> )	
			Verre	Préleveur automatique 1	Préleveur automatique 2	Préleveur automatique 1	Préleveur automatique 2
DEP	/	<30	<30	<b>111</b>	<b>84</b>	<b>101</b>	<b>118</b>
DiBP	/	<20	<20	<b>56</b>	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>25</b>
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)**



# Impact matériel / opérateurs parabènes



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



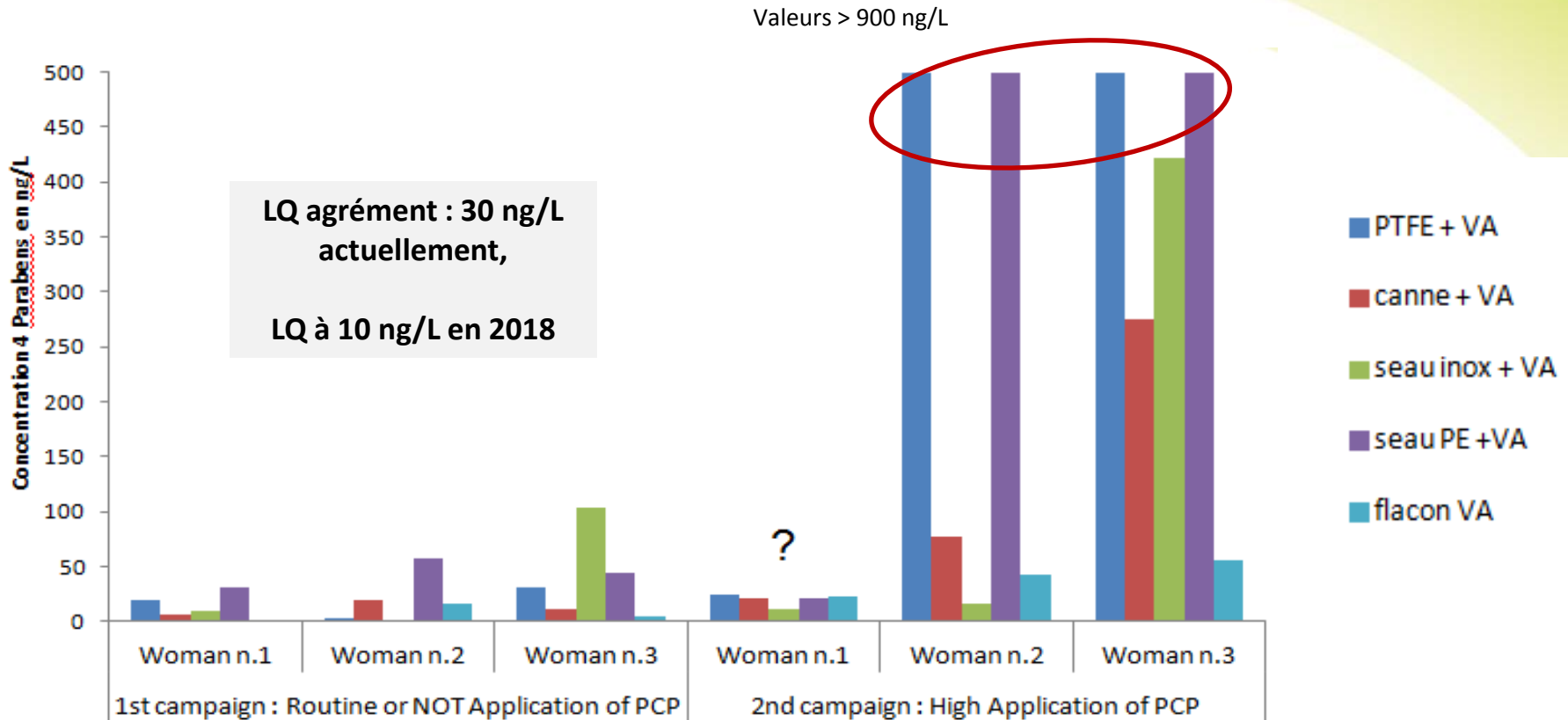
***Application parabènes inconnue***

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



***Utilisation de 6 produits avec parabènes dans la composition***

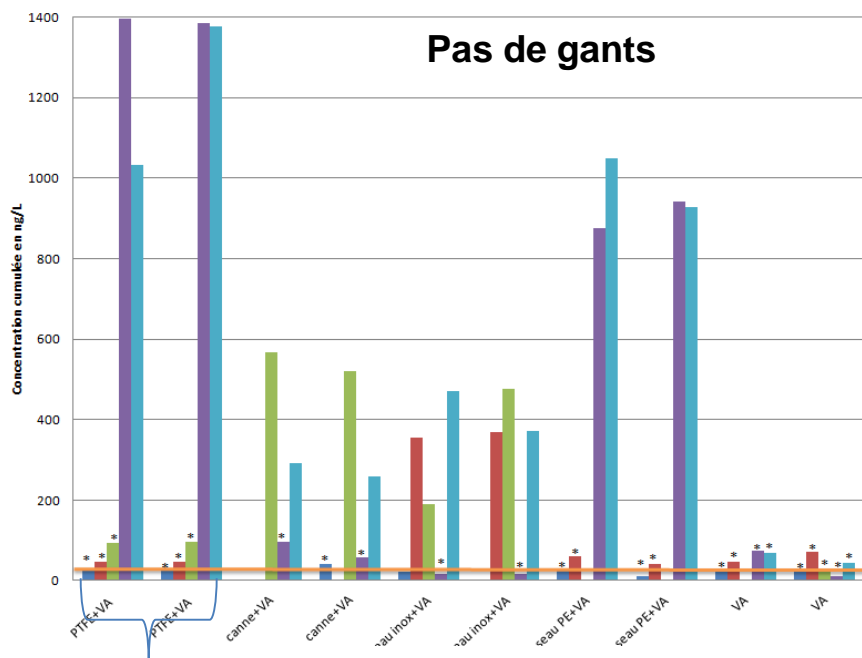
# Impact préleveurs : comparaison 2 campagnes



- 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 »

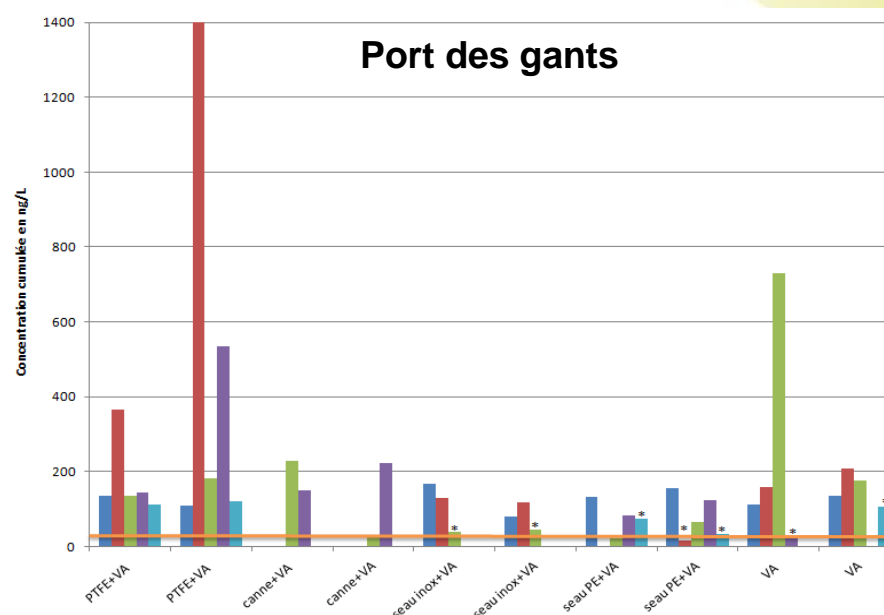


# Impact utilisation gants, 2<sup>ème</sup> campagne: application parabènes



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

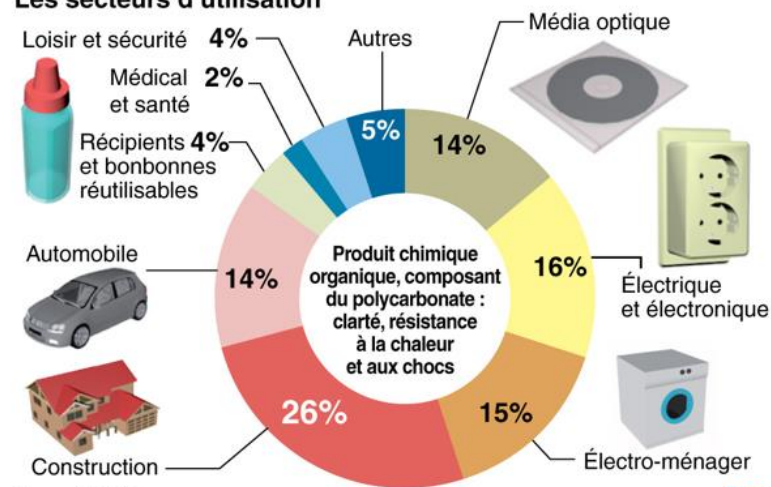
1 opérateur  
2 campagnes  
de 1 jour

20 Bisphénols

## Bisphénol A

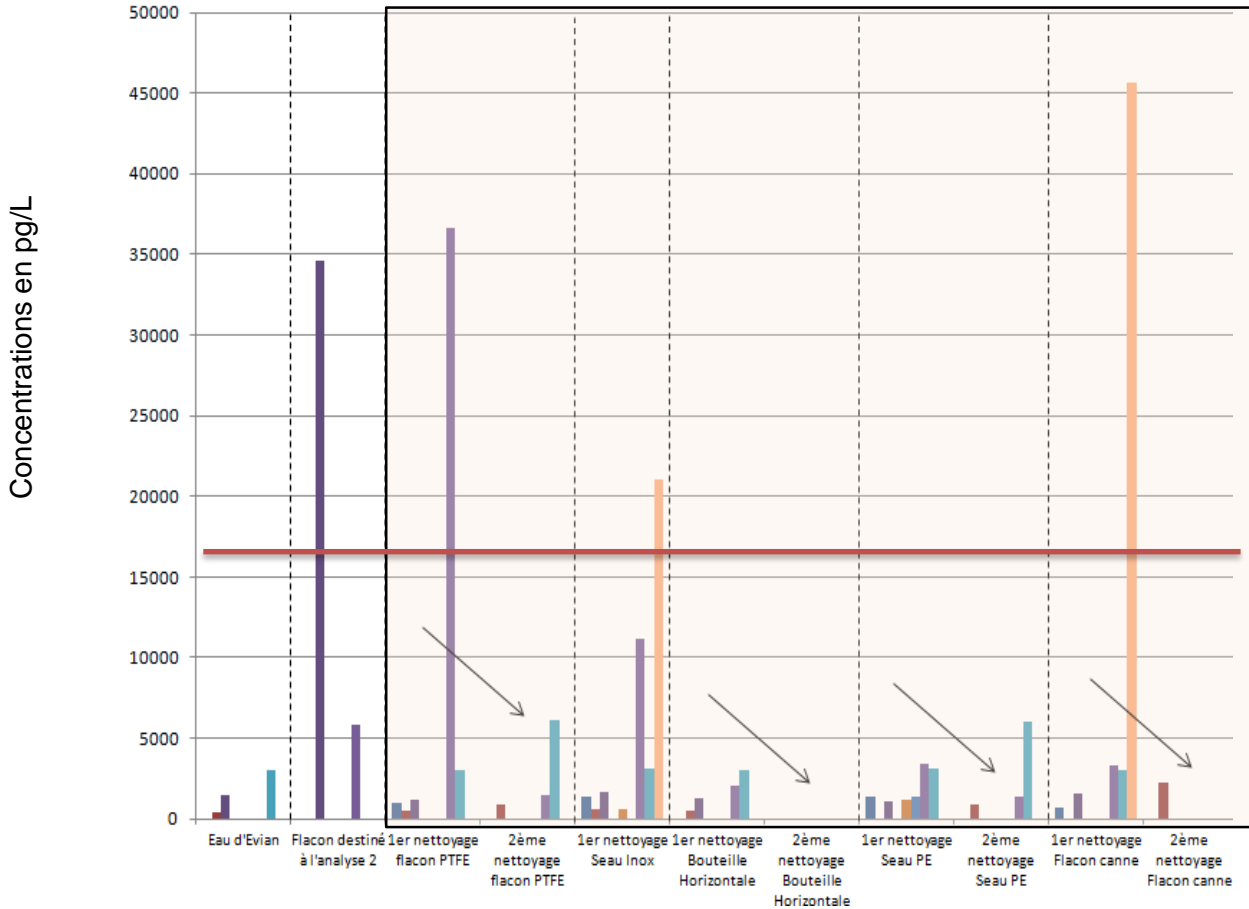
La France a interdit le 13 décembre le bisphénol A dans les contenants alimentaires, dès 2013 pour ceux destinés aux bébés et début 2015 pour les autres

### Les secteurs d'utilisation



# 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

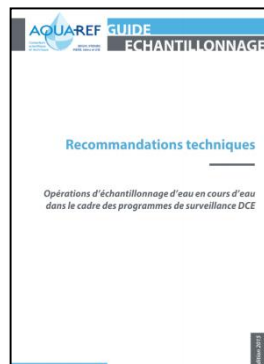
LQ agrément :  
20 ng/L pour 2018

**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**

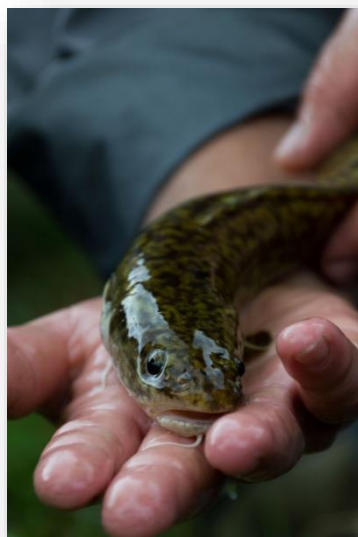
Rapports des Essais Collaboratifs et d'impact

Guides AQUAREF échantillonnage

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

Publication scientifique





Questions?

[Fabrizio.botta@ineris.fr](mailto:Fabrizio.botta@ineris.fr)

[Benedicte.lepot@ineris.fr](mailto: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 composés 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.