

## **Echantillonnage des eaux : évaluer les risques de contamination afin de mieux les maîtriser**

### **Bilan des études récentes réalisées par AQUAREF Eaux douces & Eaux résiduaires**

Journée Technique Echantillonnage –Aquaref –23 Janvier2025

B Lepot – C Ferret – N Guigues

- Impact - Eaux de surface – Diclofénac - 2017
- Impact – Eaux de surface – Surfactants - 2024
- Impact – Eaux de surface & Eaux résiduaires – PFAS – 2025
- EIL - Lac Saint Etienne de Cantalès – 2023
- REX incertitude – Bassin Rhône Méditerranée Corse - 2023



- **IMPACT DE L'ÉTAPE D'ÉCHANTILLONNAGE SUR LA QUALITÉ DE LA MESURE DANS LES EAUX DE SURFACE**

## | DICLOFENAC



## Substance

Liste A  
 7 août 2015  
 LQ réglementaire  
 0,01 µg/L

Diclofénac  
 Anti-inflammatoire



le + prescrit en France en 2013

## Objectif

Déterminer si l'utilisation d'un gel anti-inflammatoire lors des opérations d'échantillonnage d'eaux peut impacter les données de surveillance.

## Référentiels

FDT 90-523-1 + Guide échantillonnage AQUAREF

## Pilotage

Etude AQUAREF

- Echantillonnage → Ineris
- Analyse → LNE

## Méthodologie

- Tester ≠ méthodes d'application de gel
  - gel + nettoyage mains \*
  - gel SANS nettoyage mains
- Tester ≠ matériels et ≠ pratiques d'échantillonnage

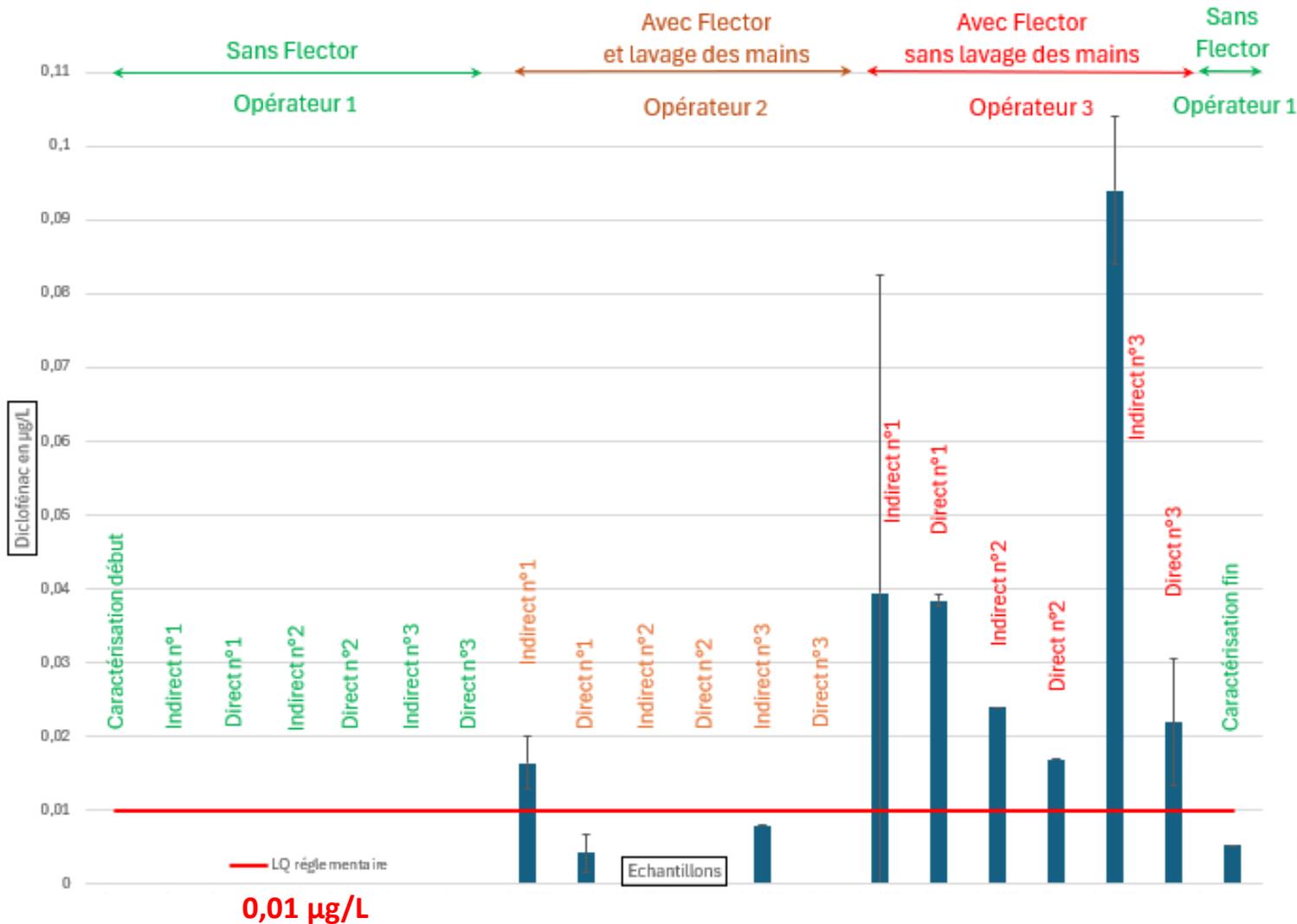
Direct



Indirect



\* : pratique préconisée dans la notice



## Opérateur 2



+ nettoyage mains +



- Contaminations non systématiques
- Teneurs pouvant dépasser la LQ

## Opérateur 3



+ ~~nettoyage mains~~ +



- Contaminations systématiques : 0,009 µg/L à 0,101 µg/L.
- Teneurs supérieures à la LQ réglementaire : 90% des résultats

➔ L'utilisation de gel présente un risque pour la fiabilité des données de surveillance

! Mêmes constats lors de l'étude parabènes

## ■ Recommandations

- | **Sensibiliser** les opérateurs de prélèvement aux risques de contamination par les produits : gels ou crèmes (anti-inflammatoires, cosmétiques...)
- | Porter  **systématiquement**  des gants nitrile non poudrés
- |  **Eviter d'échantillonner**  quand on s'applique de la crème  **ou s'adapter**  :
  - | En s'organisant avec son binôme ;
  - | En cas de réalisation de l'opération d'échantillonnage, le  **préciser**  dans la  **fiche terrain**

- **IMPACT DE L'ÉTAPE D'ÉCHANTILLONNAGE SUR LA QUALITÉ DE LA MESURE DANS LES EAUX DE SURFACE**

## | SURFACTANTS

lauryl sulfate  
(SDS)

1-laureth sulfate  
(SLES1)

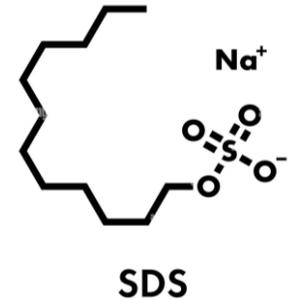
2-laureth sulfate  
(SLES2)

acide benzène décyl sulfonique  
(LAS C10)

acide benzène dodécyl sulfonique  
(LAS C12)

acide benzène undécyl sulfonique  
(LAS C11)

acide benzène tridécyl sulfonique  
(LAS C13)





- Retours d'enquête
  - | 35 réponses
  - | Recensement des produits et des pratiques
  - | Sélection de 2 produits parmi les plus cités
    - pour le nettoyage des mains
      - Palmolive®
      - Savon de Marseille
    - pour le nettoyage des matériels
      - Teepol®
      - TFD4®



## Partie 1 : Opérateur

### Hygiène des mains

Lavez-vous vos mains sur le terrain? \*

- Oui  
 Non

A quel moment ? \*

- A l'arrivée sur le site  
 Avant de prélever sur chaque site  
 Avant la pause déjeuner  
 Autre

Avec quel produit ? (par exemple, eau savonneuse, gel hydroalcoolique, etc) \*

Nom commercial du produit

Marque du produit

Commentaires éventuels sur l'hygiène des mains

Ecrivez ici...

## Essais nettoyage des mains

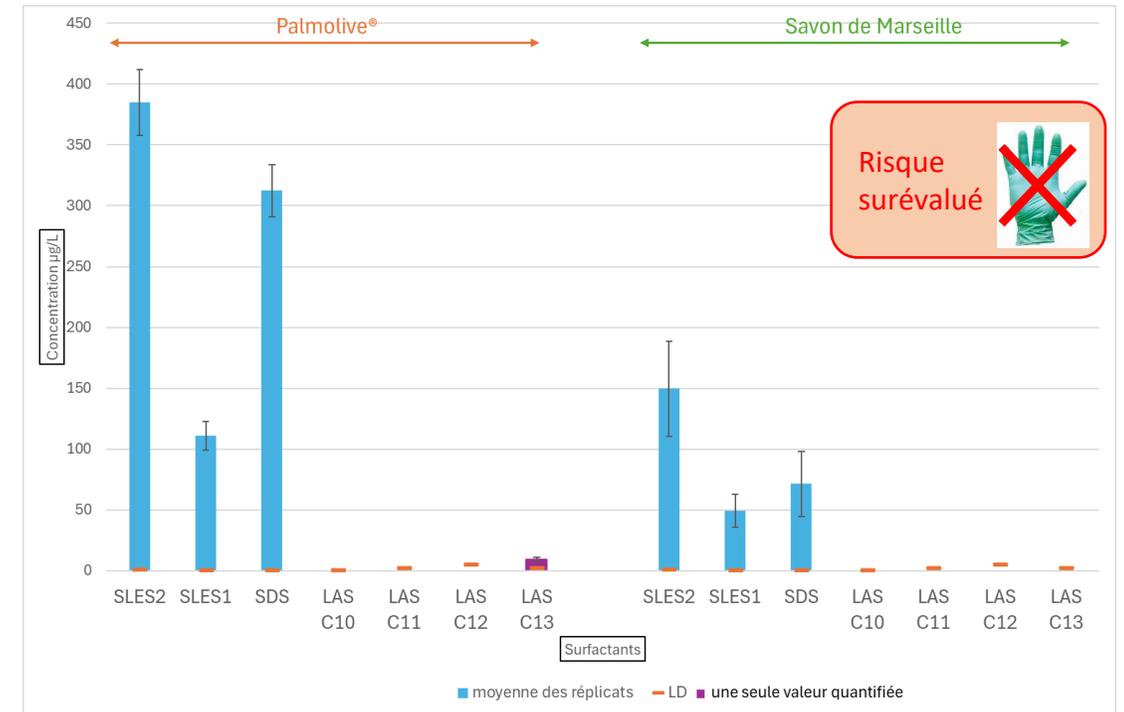
- Composition :
  - Palmolive® : sodium C12-C13, sodium laureth sulfate
  - Savon de Marseille : ?
- Deux opérateurs : 1 opérateur = 1 produit
- Analyse doublée

### Protocole pour tester chaque détergent :

- Etape 1 : main nettoyée avec le détergent, rincée à l'eau du robinet et essuyée (opérateur 1)
- Etape 2 : opérateur 2 verse de l'eau d'Evian sur les mains de l'opérateur 1.
- Etape 3 : eaux de rinçage collectées dans un flacon en verre ambré conditionné.

Même protocole pour le second détergent, opérateur différent afin d'éviter d'éventuelles contaminations.

} × 3



**Présence de SLES2, SLES1 et SDS à des teneurs non négligeables, quel soit le produit testé**

Un simple rinçage des mains suivi d'un essuyage ne semble pas suffisant pour éviter une contamination de l'échantillon

## Essais nettoyage des matériels

- 2 matériels testés
  - seau, flacon canne
- 2 produits testés
  - Teepol<sup>®</sup>, TFD4<sup>®</sup>
- 2 opérateurs : 1 opérateur = 1 produit = 1 matériel
- Analyse doublée

### Protocole pour tester chaque détergent :

- Etape 1 : Matériel nettoyé avec le détergent à l'aide d'une éponge.
- Etape 2 : Trois rinçages avec de l'eau d'Evian<sup>®</sup>, eaux de rinçages éliminées.
- Etape 3 : Echantillonnage et remplissage d'un flacon en verre ambré conditionné.

Même protocole pour le second détergent, matériel différent afin d'éviter d'éventuelles contaminations.

} × 3



**Le TFD4<sup>®</sup> semblerait plus approprié pour le nettoyage des matériels.**  
Quant au Teepol<sup>®</sup>, des essais supplémentaires devraient être réalisés pour statuer sur son réel impact...

### Matériel : seau

Substances (µg/L)	LD	LQ	Teepol <sup>®</sup>		TFD4 <sup>®</sup>		
			Ech. 1	Ech. 2	Ech. 1	Ech. 2	Ech. 3
			Moyenne	Moyenne ± écart-type	Moyenne	Moyenne	Moyenne
SLES2	1,1	3,6	<LD	5±0,8	<LD	<LD	<LD
SLES1	0,3	0,8	<LD	2,1±0,05	<LQ	<LQ	<LD
SDS	0,5	1,7	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
LAS C10	0,3	1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
LAS C11	2,1	7	<LD	17,3±0,6	<LD	<LD	<LD
LAS C12	5,3	17,8	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
LAS C13	2,3	7,5	<LD	15,7±2,3	<LD	<LD	<LD

- 1 échantillon cassé (Ech 3 Teepol<sup>®</sup>)
- Concentration quantifiée dans l'éch 2 (Teepol<sup>®</sup>) pour certains surfactants (SLS2, SLES1, LAS C11, LAS C13)
- Résultats < LD ou <LQ pour TFD4<sup>®</sup>, mêmes constats pour la canne

- Constats
  - | Palmolive, savon Marseille contiennent des surfactants à des teneurs non négligeables (IMPACT)
  - | TFD4® semblerait le plus approprié pour le nettoyage des matériels, Teepol® ?
- A noter ...
  - | Peu d'essais (trois échantillons par condition d'essai, analyse doublée)
  - | Absence de LQ réglementaire sur les surfactants testés
- Recommandations
  - | **Sensibiliser** les opérateurs de prélèvement aux risques de contamination par les produits d'hygiène
  - | **Rincer abondamment** les mains après application de produits d'hygiène
  - | **Porter des gants nitrile** non poudrés pour réduire/limiter la contamination via l'opérateur
  - | **Sensibiliser** les opérateurs de prélèvement aux risques de contamination par les produits de nettoyage
  - | **Intégrer les surfactants dans les contrôles qualité**

- **IMPACT DE L'ÉTAPE D'ÉCHANTILLONNAGE SUR LA QUALITÉ DE LA MESURE DANS LES EAUX DE SURFACE ET LES EAUX RÉSIDUAIRES**

| PFAS

## Famille

Arrêté 20 juin 2023 (AM PFAS ICPE)  
 LQ réglementaire : 0,1 µg/L

PFAS (28)  
 20 PFAS liste obligatoire  
 8 PFAS liste optionnelle

## Objectifs

- Vérifier l'éventuel apport en PFAS par le matériel utilisé
- Vérifier l'efficacité du protocole de nettoyage
- Vérifier l'éventuelle adsorption sur le matériel

**En cours d'exploitation**

## Référentiels

FDT 90-523-1, FD T 90-532-2 et FD T 90-524

## Etude AQUAREF

- Echantillonnage → Ineris
  - Aucune précaution particulière prise (vêtements, cosmétiques) → situation de routine
- Analyse → Laboratoire de routine
  - Méthode LC/MS/MS
  - Méthode SPME-GC-MS (6:2 FTOH et 8:2FTOH)
  - LQ analytique comprise entre 0,002 µg/L à 0,1 µg/L selon la substance

Configurations testées pour couvrir un maximum de matrices (eaux naturelles et eaux résiduaires) :

- Échantillonnage direct
- Échantillonnage indirect
- Échantillonnage automatique

## Méthodologie : Blanc matériel

### Eaux naturelles

- Plusieurs matériels testés (matériels neufs ou usagés)



- Plusieurs temps de contact testés

				
<b>Temps contact</b>	15 min	15 min	15 min	24 h
<b>Configuration</b>	Échantillonnage ponctuel			Échantillonnage automatique

- Nettoyage selon FD T 90-523-2 sauf verre ambré (calcination)
- Blanc matériel selon FD T 90-524
- Eau de blanc : Evian

× 3 essais indépendants

## Méthodologie : Blanc matériel

### Eaux résiduaires

- Plusieurs configurations testées

Référentiel FD T 90-523-2			
<b>Micropolluants</b>	 Tuyau téflon	 Flacon collecteur verre	 Quadripale inox
<b>Métaux / Macropolluants</b>	 Tuyau tricoclair	 Flacon collecteur PE	 Quadripale inox
<b>Macropolluants</b>	 Tuyau tricoclair	 Flacon collecteur verre	 Quadripale inox

- Tous les résultats sont < LQ analytique, pour tous les matériels et configurations testées

Matériels	Flacon analyse (PE)	Echantillonnage eaux naturelles				Echantillonnage eaux résiduares		
		Verre Ambré	Bouteille PTFE	Seau PE	Seau inox	Tuyau téflon/flacon verre/pale inox	Tuyau tricoclair/flacon plastique/pale inox	Tuyau tricoclair /flacon verre/pale inox
Résultats PFAS (28)	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
		LQ agrément : 0,002 µg/L				LQ réglementaire : 0,1 µg/L		

## Plage des LQ du laboratoire

LQ (µg/L)	Substances
0,002	PFDA, PFDODA, PFHPA, PFNA, PFNS, PFOA, PFTRDA, PFUNDA, PFDS, PFDODS, DONA, PFHXS
0,004	PFUNDS, PFTRDS, PFPEs, PFHPS, PFOS
0,01	PFPEA, PFHXA, PFBS, HPFO-DA, PFTeDA, PFHXDA
0,02	PFBA, C6O4
0,04	PFODA
0,1	FHET, FOET

- Aucune contamination identifiée en PFAS (28) au regard de la LQ analytique, quelque soit le matériel et la configuration testés en appliquant les référentiels normatifs
- Eaux résiduares : LQ analytique OK VS LQ réglementaire
- Eaux naturelles : LQ analytique non OK VS LQ agrément pour 2 substances (PFOS et PFHXA)

Partie vérification de l'éventuelle adsorption sur le matériel en cours d'exploitation ...

- **ESSAI D'INTERCOMPARAISON « ECHANTILLONNAGE D'EAU EN PLAN D'EAU ET MESURES DES PARAMÈTRES IN SITU**

## Familles concernées

Phtalates (4)	Caféine
Octylphénols (1)	Nicotine
BTEX	Diclofénac
Métaux (4)	Nitrophénol 2
Monobutylétain cation	

Familles fréquemment quantifiées, dans les lacs français, sans réelle explication

## Objectifs

- Evaluer la répétabilité des mesures physico-chimiques in situ
- Evaluer la variabilité des résultats liée aux opérations d'échantillonnage vis-à-vis de la variabilité analytique Vérifier l'éventuel adsorption sur le matériel
- **Evaluer, identifier les risques de contaminations opérateur / équipement**
- Observer les pratiques d'échantillonnage

## Méthodologie

- Réalisation d'un unique échantillonnage en condition de routine selon **FDT 90-523-4**, sur un site ne contenant pas ces substances
  - Sur la zone intégrée
  - Au fond du lac
- Contrôle Qualité
  - Blanc flaconnage du laboratoire d'analyse

**En cours  
d'exploitation**

- Diversité des opérateurs
  - | 7 équipes de préleveurs
  - | Equipe de 2 opérateurs / embarcation
- Diversité des matériels utilisés par les participants
  - | Avec des compositions variées (téflon, PVC, plastique transparent, polycarbonate, Inox, etc...)
- Flaconnage fourni par Aquaref
- Transport identique pour tous
- Unique laboratoire d'analyse
  - | Laboratoire de routine travaillant dans le cadre des programmes de surveillance
  - | LQ visée : LQ agrément



## Substances jamais quantifiées par les participants

| BTEX (Benzène, Ethylbenzène, Xylène, Toluène), Diclofénac, Monobutylétain cation, Nitrophénol 2, Diéthyl phtalate, Plomb

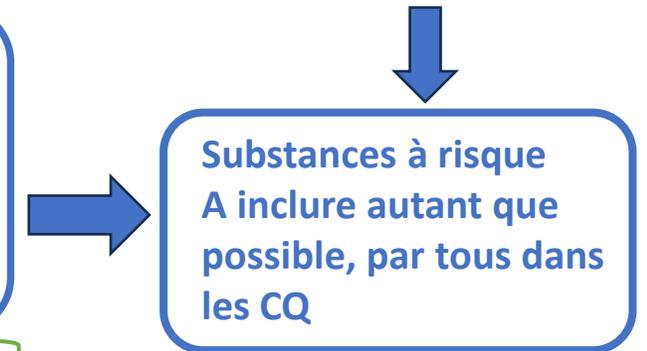
## Substances retrouvées ponctuellement par 1 participant

Substances	C max (µg/L)	LQ agrément (µg/L)	Rapport C max / LQ agrément
Chrome	2,3	1	2,3
Phtalate di isobutyl (DiBP)	0,653	0,4	1,6

## Substances retrouvées par plusieurs participants

(Famille Métaux, phtalates) : probablement lié à la nature des matériaux des systèmes de prélèvement et/ ou des intermédiaires utilisés (PVC, inox, ...)

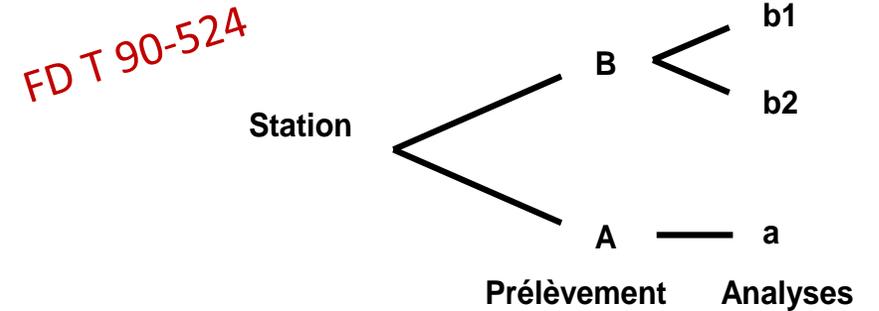
Substances	C max (µg/L)	LQ agrément (µg/L)
Phatalate di N Butyl (DBP)	0,705	0,4
4 ter octylphénol	0,094	0,03
Cuivre	1,1	0,5
Zinc	3,6	2
Caféine	0,086	0,05
Nicotine	0,203	Aucune, LQ labo : 0,01



Lié aux pratiques des opérateurs

- **EVALUATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE, INCLUANT LA CONTRIBUTION DE L'ÉCHANTILLONNAGE, SUR LE BASSIN RHÔNE MÉDITERRANÉE – 2019-2022**
  - | Mise en évidence de dispersion forte à très forte pour quelques substances :  
Nicotine, nButyl Phtalate et Caféine

- Protocole :
  - | Double d'échantillonnage suivi d'une double analyse sur un des échantillons
  - | Multiples préleveurs issus d'un même organisme
  - | Un seul laboratoire d'analyse de routine
  - | 15 stations de mesures, 12 prélèvements par station en 2021



- Jeu de données collecté :
  - | 179 données complètes (a, b1, b2) sur les 180 attendues

- Identification des points aberrants :
  - | Méthode de calcul : b1-b2 et b1-a
  - | Critères utilisés :
    - écart > 3 x LQ labo et écart relatif > 50% → donnée aberrante

➔ Taux de données aberrantes < 5% **sauf pour quelques substances, dont 3 avec un taux > 10 %**

Substances	Nombre de données éliminées	% de données éliminées
<b>Nicotine</b>	47	26%
<b>Turbidité</b>	23	13%
<b>nButyl Phtalate</b>	20	11%
<b>Caféine</b>	17	9.5%
<b>Fer</b>	13	7.3%
<b>Cotinine</b>	10	5.6%
<b>EDTA</b>	10	5.6%

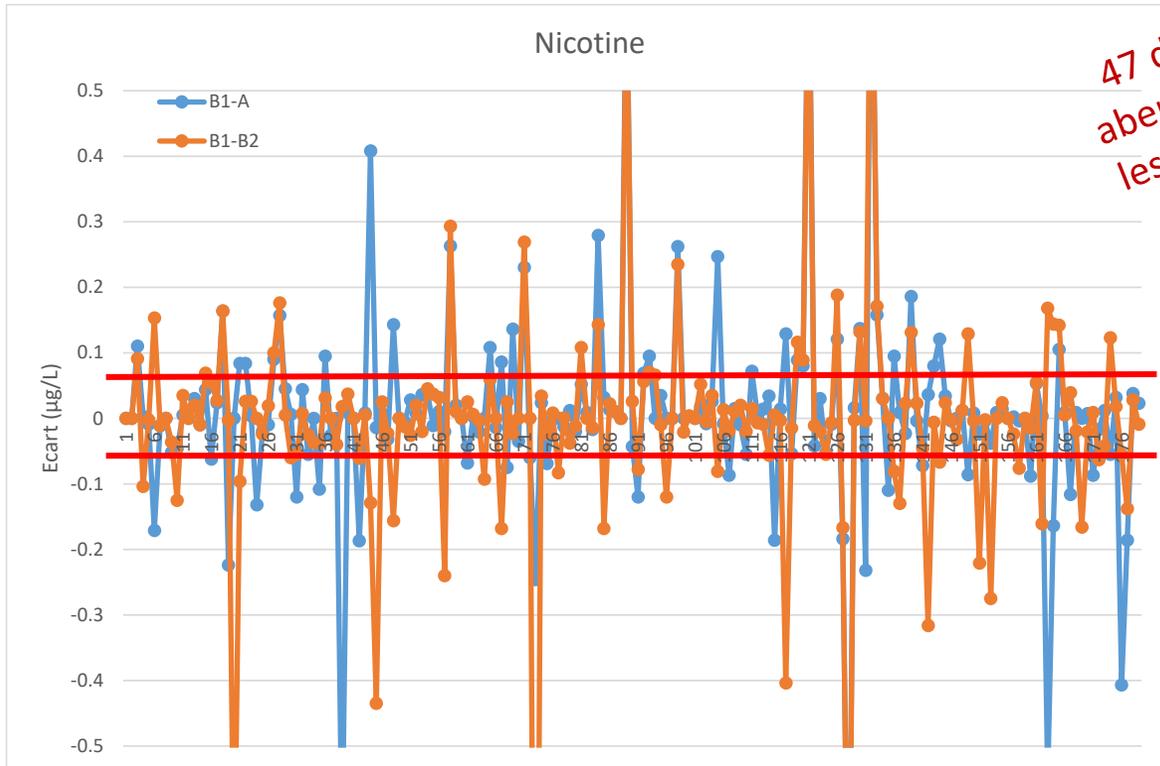
- Seuils de détermination des points aberrants : écart > 3 x LQ labo et écart relatif > 50%

LQ labo = 0,02 µg/L et U labo = 32%

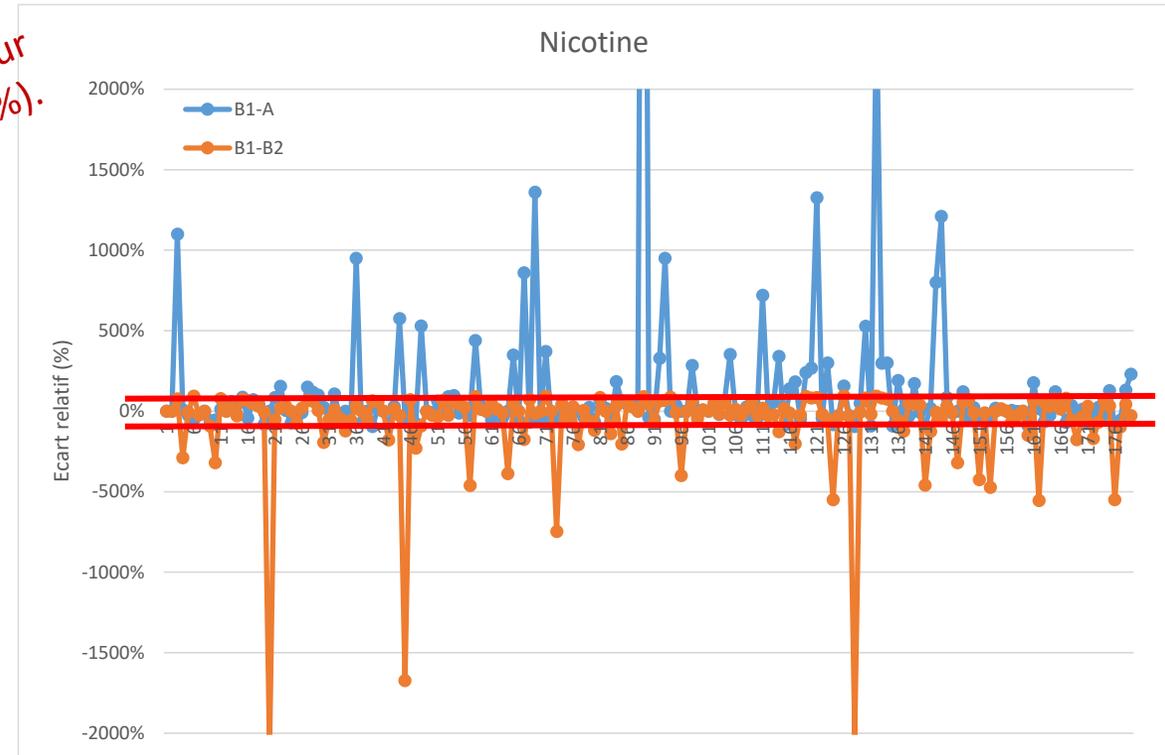
**NICOTINE**

écart > 3 x LQ labo

écart relatif > 50%



47 données  
aberrantes sur  
les 179 (26%).



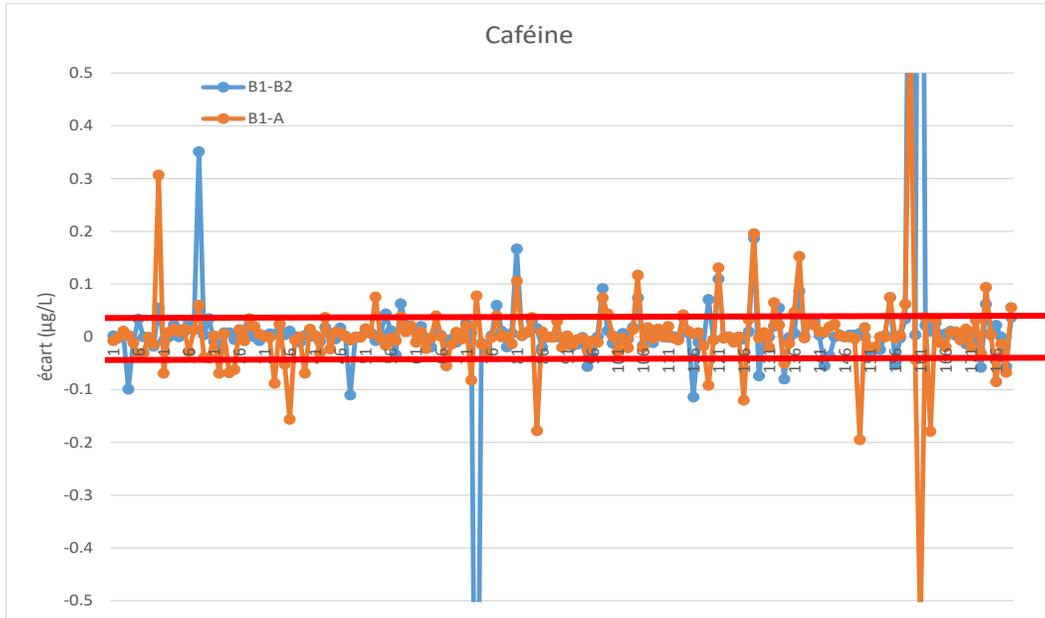
Très forte dispersion des données entre les différents échantillons pour une même station, le même jour et le même organisme  
→ processus de mesure : **non maîtrisé**, risques de contamination : **élevés**, origine : **préleveur et/ou analyste**

- Seuils de détermination des points aberrants : écart > 3 x LQ labo et écart relatif > 50%

LQ labo = 0,01 µg/L et U labo = 24%

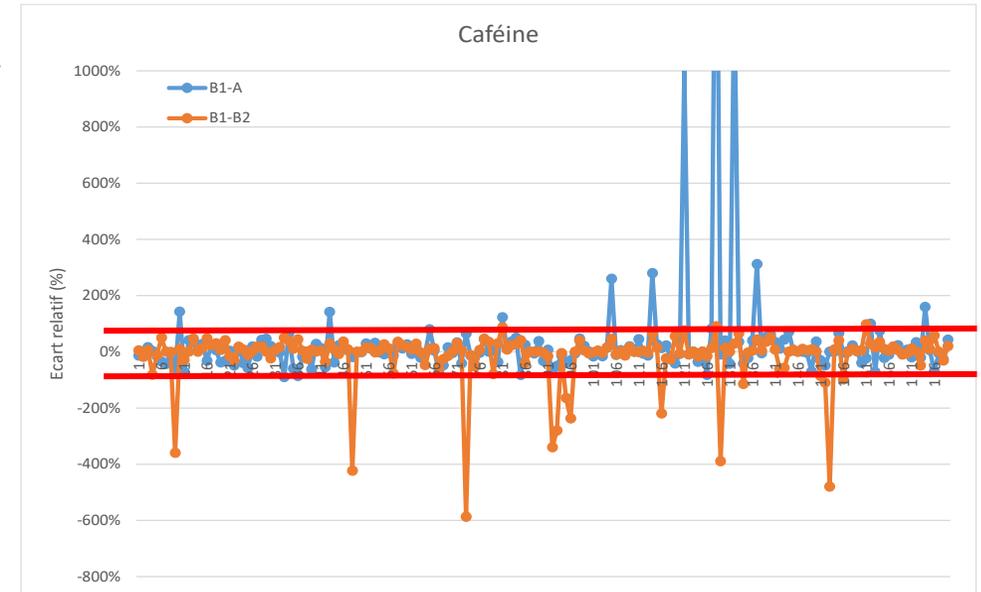
**CAFEINE**

écart > 3 x LQ labo



17 données aberrantes sur les 179 (9,5%).

écart relatif > 50%



- **Caféine** : Forte dispersion des données entre les différents échantillons pour une même station, le même jour, le même organisme  
→ processus de mesure : **mal maîtrisé**, risques de contamination : **élevés**, origine : **préleveur et/ou analyste**
- **nButyl Phtalate** : Même constat avec 11% de données aberrantes  
→ processus de mesure : **mal maîtrisé**, risques de contamination : **élevés**, origine : **matériels et non opérateurs**

- Avoir **connaissance des risques de contamination** lors des opérations d'échantillonnage pour une substance permet de **les éviter** et de **fiabiliser** les données de surveillance
- Ces risques peuvent être liés aux :
  - | Pratiques du préleveur et/ou de l'analyste (caféine, nicotine, produits d'hygiène et de nettoyage, etc..)
  - | Equipements utilisés (composition du matériau)
- Dans ces différentes études, des contaminations ont été identifiées
  - | Certaines étaient connues (phtalates, métaux) et les niveaux de concentration retrouvés se rapprochent des LQ, ce qui semble montrer une amélioration des pratiques ....
  - | D'autres sont nouvelles et liées à la surveillance de nouvelles substances (caféine, nicotine, surfactants...)
- Aquaref va continuer à acquérir des données sur les substances à risque
- Et les rapports sont (ou seront) disponibles sur [aquaref.fr](http://aquaref.fr)

# Merci de votre attention

