

# Impact des opérations d'échantillonnage sur les données de surveillance dans les eaux du N-butylbenzène sulfonamide (NBBS) et du galaxolide

P. Moreau, J.P. Ghestem

Janvier 2018

Document final



## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2017, thème C « Améliorer les opérations d'échantillonnage ».

Auteur (s) :

Pauline MOREAU  
BRGM  
[p.moreau@brgm.fr](mailto:p.moreau@brgm.fr)

Jean-Philippe GHESTEM  
BRGM  
[jp.ghestem@brgm.fr](mailto:jp.ghestem@brgm.fr)

---

Vérification du document :

Sandrine RAVEAU  
Nathalie GUIGUES  
LNE  
[Sandrine.Raveau@lne.fr](mailto:Sandrine.Raveau@lne.fr)  
[nathalie.guigues@lne.fr](mailto:nathalie.guigues@lne.fr)

Bénédicte LEPOT  
INERIS  
[Benedicte.Lepot@ineris.fr](mailto:Benedicte.Lepot@ineris.fr)

Marina COQUERY  
IRSTEA  
[marina.coquery@irstea.fr](mailto:marina.coquery@irstea.fr)

## Les correspondants

---

AFB : François Hissel, [francois.hissel@afbiodiversite.fr](mailto:francois.hissel@afbiodiversite.fr)

BRGM : Jean Philippe Ghestem, Direction des Laboratoires, [jp.ghestem@brgm.fr](mailto:jp.ghestem@brgm.fr)

Référence du document : Pauline Moreau, Jean-Philippe Ghestem- Impact des opérations d'échantillonnage sur les données de surveillance dans les eaux du N-butylbenzène sulfonamide (NBBS) et du galaxolide. Rapport final AQUAREF 2017 - BRGM/RP-67639-FR, 34p

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

*IMPACT DES OPERATIONS D'ECHANTILLONNAGE SUR LES DONNEES DE SURVEILLANCE DANS LES EAUX DU N-BUTYLBENZENE SULFONAMIDE (NBBS) ET DU GALAXOLIDE*

Moreau P., Ghestem J.P.

**RESUME**

Depuis 2012, AQUAREF réalise des études techniques visant à évaluer en conditions réelles, le risque de contamination d'échantillons d'eau (de surface et souterraine) lors des opérations d'échantillonnage dans le contexte de programmes de surveillance environnementale. Une synthèse de ces études a été réalisée en 2016 et porte essentiellement sur des substances pour lesquelles un risque de contamination existe via le matériel utilisé (phtalates, alkylphénols, bisphénols...). Cependant, lors de l'échantillonnage, une contamination de l'échantillon peut également avoir lieu via l'opérateur pour des substances présentes dans des produits de soin corporels ou dans certains médicaments d'application externe. Dans le présent rapport, les deux types de contamination (opérateur et matériel) ont été abordés à travers le choix de deux substances faisant partie des listes de surveillance réglementaire en eau souterraine : le N-butylbenzène sulfonamide (NBBS) et le galaxolide.

Le N-butylbenzène sulfonamide (NBBS) est un plastifiant utilisé dans de nombreuses applications industrielles. Les essais ont porté sur l'évaluation du risque lié à l'utilisation de divers matériels en plastique (tuyaux, seaux) pour des échantillonnages en eau souterraine. En prenant comme référence de concentration la limite de quantification réglementaire de 100 ng/L, les résultats ne mettent pas en évidence de matériel à proscrire parmi les matériels testés. En effet, après application des recommandations d'usage (rinçages dans le cas des seaux et purge dans le cas des tuyaux), tous les matériels conduisent à des résultats inférieurs à la limite de quantification réglementaire.

Le galaxolide est un parfum synthétique qui entre dans la composition de nombreux produits de soin corporels. La limite de quantification réglementaire dans les eaux souterraines est de 30 ng/L. Pour ces essais, une crème hydratante pour les mains contenant environ 500 mg/kg de galaxolide a été utilisée. Avec cette crème, une application normale correspond à environ 750 µg de galaxolide. Des échantillonnages ont été réalisés par 2 opérateurs, avec trois types de matériels d'échantillonnage (pompe + tuyau et 2 seaux) afin de simuler des opérations réalisées dans différents contextes. Des échantillonnages ont été réalisés en travaillant dans des conditions optimales et dans des conditions dégradées (avant/après application de la crème, avec/sans port de gants nitrile lors de l'échantillonnage avec la crème). En mettant en œuvre les bonnes pratiques d'échantillonnage, c'est-à-dire avec port de gants nitrile, le risque de contamination des échantillons est faible, voire inexistant, y compris lorsque l'opérateur a utilisé une crème hydratante pour les mains contenant du galaxolide avant de réaliser les échantillonnages. En revanche, en conditions dégradées, c'est-à-dire en cas d'application de crème et sans port de gants nitrile, des contaminations faibles, de l'ordre de 10 à 30 ng/L ont été mesurées. Les risques de contamination vis-à-vis du galaxolide apparaissent faibles au regard de la limite de quantification réglementaire sous réserve de port de gant lors des opérations d'échantillonnage. A l'inverse, l'absence de port de gants augmente le risque et pourrait biaiser des résultats de surveillance notamment dans le cas où des limites de quantification plus faibles que la limite de quantification réglementaire seraient appliquées par le laboratoire ou avec l'utilisation d'une crème contenant de forte concentration en galaxolide, ou lors de l'utilisation d'autres produits de soin corporels contenant du galaxolide.

**Mots clés** (thématique et géographique) :

eau souterraine, échantillonnage, N-butylbenzène sulfonamide (NBBS), galaxolide, blancs terrain

*IMPACT OF SAMPLING OPERATION ON THE MONITORING OF N-BUTYLBENZENE SULFONAMIDE (NBBS) AND GALAXOLIDE IN WATER*

Moreau P., Ghestem J.P.

**ABSTRACT**

Since 2012, AQUAREF has performed technical studies to evaluate the risk of water samples contamination during sampling operations (surface and groundwater). A review of these studies was carried out in 2016 and it focused essentially on substances that may be present in containers, tubings, etc (e.g. phtalates, alkylphénols, bisphénols....). However, during sampling operations, a contamination may also occur due to the operator using cosmetics or external medicines.

The present report focuses on both risks (operator and material) with study of 2 substances in groundwater : N-butylbenzen sulfonamid (NBBS) and galaxolide.

N-butylbenzen sulfonamid (NBBS) is a plasticizer used in many applications. In this study several sampling materials have been tested (pipes and buckets) for groundwater sampling. Taking into account the 100ng/L regulatory limit, these trials did not show any equipment that might be bannished. The application of good sampling practices (purging pipes and buckets rinsing) lead to concentration below the 100ng/L regulatory limit.

The second part of the report focuses on galaxolide, which is present in several cosmetics and has a regulatory limit of 30 ng/L. For these trials, a hand cream containing 500 mg/kg of galaxolide has been used. The trials were performed by 2 operators, with different equipment, with or without applying hand cream, and with or without wearing nitrile gloves. The aim was also to evaluate the risk when the sampling conditions are not optimal. All « blank samples» and all samples analyzed after cream application and wearing nitrile gloves lead to very low concentration (below 10ng/L). However, after cream application and without wearing nitrile gloves, contaminations between 10 and 30 ng/L (below but close to the regulatory limit) were obtained. To conclude, the contamination risk for galaxolide is low with regard to the regulatory limit when operators wear nitrile gloves. When operators do not wear nitrile gloves or if the quantitation limit of the laboratory is lower than the regulatory limit, some contaminations could be observed.

**Key words** (thematic and geographical area) :

groundwater, sampling, N-butylbenzene sulfonamide (NBBS), galaxolide, tubing, pumping, bucket



# Impact des opérations d'échantillonnage sur les données de surveillance dans les eaux du N- butylbenzène sulfonamide (NBBS) et du galaxolide

Rapport final

BRGM/RP-67639-FR

Février 2018



Géosciences pour une Terre durable

**brgm**

# Impact des opérations d'échantillonnage sur les données de surveillance dans les eaux du N- butylbenzène sulfonamide (NBBS) et du galaxolide

Rapport final

**BRGM/RP-67639-FR**

Février 2018

Étude réalisée dans le cadre des opérations  
de Service public du BRGM 2017

**P. Moreau**

Avec la collaboration de

**J.P. Ghestem**

**Vérificateur :**

Nom : BRISTEAU S

Fonction : Ingénieur chimiste

Date : 06/02/18

Signature :



**Approbateur :**

Nom : AMALRIC L

Fonction : Responsable d'Unité

Date : 12/04/2018

Signature :



Le système de management de la qualité et de l'environnement  
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.



Géosciences pour une Terre durable

**brgm**

**Mots-clés** : eau souterraine, échantillonnage, N-butylbenzène sulfonamide, galaxolide, substance pertinente à surveiller, tuyau, pompe, seau

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

**Pauline Moreau, Jean-Philippe Ghestem** – Impact des opérations d'échantillonnage sur les données de surveillance dans les eaux du N-butylbenzène sulfonamide (NBBS) et du galaxolide. Rapport final AQUAREF 2017 - BRGM/RP-67639-FR, 34p

© BRGM, 2011, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.



## Synthèse

Depuis 2012, AQUAREF réalise des études techniques visant à évaluer en conditions réelles, le risque de contamination d'échantillons d'eau (de surface et souterraine) lors des opérations d'échantillonnage dans le contexte de programmes de surveillance environnementale. Une synthèse de ces études a été réalisée en 2016 et porte essentiellement sur des substances pour lesquelles un risque de contamination existe via le matériel utilisé (phtalates, alkylphénols, bisphénols...). Cependant, lors de l'échantillonnage, une contamination de l'échantillon peut également avoir lieu via l'opérateur pour des substances présentes dans des produits de soin corporels ou dans certains médicaments d'application externe. Dans le présent rapport, les deux types de contamination (opérateur et matériel) ont été abordés à travers le choix de deux substances faisant partie des listes de surveillance réglementaire en eau souterraine : le N-butylbenzène sulfonamide (NBBS) et le galaxolide.

Le N-butylbenzène sulfonamide (NBBS) est un plastifiant utilisé dans de nombreuses applications industrielles. Les essais ont porté sur l'évaluation du risque lié à l'utilisation de divers matériels en plastique (tuyaux, seaux) pour des échantillonnages en eau souterraine. En prenant comme référence de concentration la limite de quantification réglementaire de 100 ng/L, les résultats ne mettent pas en évidence de matériel à proscrire parmi les matériels testés. En effet, après application des recommandations d'usage (rinçages dans le cas des seaux et purge dans le cas des tuyaux), tous les matériels conduisent à des résultats inférieurs à la limite de quantification réglementaire.

Le galaxolide est un parfum synthétique qui entre dans la composition de nombreux produits de soin corporels. La limite de quantification réglementaire dans les eaux souterraines est de 30 ng/L. Pour ces essais, une crème hydratante pour les mains contenant environ 500 mg/kg de galaxolide a été utilisée. Avec cette crème, une application normale correspond à environ 750 µg de galaxolide. Des échantillonnages ont été réalisés par 2 opérateurs, avec trois types de matériels d'échantillonnage (pompe + tuyau et 2 seaux) afin de simuler des opérations réalisées dans différents contextes. Des échantillonnages ont été réalisés en travaillant dans des conditions optimales et dans des conditions dégradées (avant/après application de la crème, avec/sans port de gants nitrile lors de l'échantillonnage avec la crème). En mettant en œuvre les bonnes pratiques d'échantillonnage, c'est-à-dire avec port de gants nitrile, le risque de contamination des échantillons est faible, voire inexistant, y compris lorsque l'opérateur a utilisé une crème hydratante pour les mains contenant du galaxolide avant de réaliser les échantillonnages. En revanche, en conditions dégradées, c'est-à-dire en cas d'application de crème et sans port de gants nitrile, des contaminations faibles, de l'ordre de 10 à 30 ng/L ont été mesurées. Les risques de contamination vis-à-vis du galaxolide apparaissent faibles au regard de la limite de quantification réglementaire sous réserve de port de gant lors des opérations d'échantillonnage. A l'inverse, l'absence de port de gants augmente le risque et pourrait biaiser des résultats de surveillance notamment dans le cas où des limites de quantification plus faibles que la limite de quantification réglementaire seraient appliquées par le laboratoire ou avec l'utilisation d'une crème contenant de forte concentration en galaxolide, ou lors de l'utilisation d'autres produits de soin corporels contenant du galaxolide.



## Sommaire

<b>1. Introduction .....</b>	<b>13</b>
<b>2. Impact du matériel d'échantillonnage : risque de contamination des échantillons d'eau par le NBBS .....</b>	<b>15</b>
2.1. SYNTHÈSE DE L'ÉTUDE PRÉÉDENTE RÉALISÉE EN 2015.....	15
2.2. DESCRIPTION DES ESSAIS .....	15
2.3. MÉTHODOLOGIE ANALYTIQUE POUR L'ANALYSE DU NBBS.....	17
2.4. RÉALISATION DES ESSAIS .....	18
2.5. RESULTATS.....	21
<b>3. Impact de l'opérateur : risque de contamination des échantillons d'eau par le galaxolide.....</b>	<b>25</b>
3.1. CHOIX DES PRODUITS COSMÉTIQUES ET QUANTITÉ APPLIQUÉE.....	25
3.2. DESCRIPTION DES ESSAIS D'ÉCHANTILLONNAGE .....	25
3.3. PROTOCOLE D'ANALYSE ET PERFORMANCES DE LA MÉTHODE.....	27
3.4. RÉALISATION DES ESSAIS .....	28
<b>4. Conclusion.....</b>	<b>31</b>
<b>5. Bibliographie .....</b>	<b>33</b>

### Liste des illustrations

Illustration 1 : Principales caractéristiques des matériels d'échantillonnage utilisés (tuyaux + pompes associées, seaux).....	17
Illustration 2 : Caractérisation physico-chimique de l'eau prélevée dans le piézomètre pour les essais portant sur le NBBS.....	19
Illustration 3 : Chronologie des opérations d'échantillonnage pour les essais portant sur le NBBS.....	20
Illustration 4 : Concentrations en NBBS dans l'eau suite aux échantillonnages à l'aide des tuyaux, en début, milieu (15 min) et fin (30 min) de purge - R1 = réplicat 1 et R2 = réplicat 2- Les barres d'erreur indiquent les écarts types de répétabilité car les extractions et les analyses ont été réalisées dans les mêmes séries – la limite de détection est de 17ng/L. ....	21
Illustration 5 : Concentrations en NBBS dans l'eau suite aux échantillonnages à l'aide de seaux (R1 = réplicat 1 et R2 = réplicat 2) - Les barres d'erreur indiquent les écarts types de répétabilité car les extractions et les analyses ont été réalisées dans les mêmes séries – la limite de détection est de 17ng/L. ....	22

Illustration 6 : Concentrations en galaxolide mesurées dans 4 crèmes hydratantes commerciales pour les mains .....	25
Illustration 7 : Détail des conditions expérimentales et des échantillonnages réalisés pour les essais portant sur le galaxolide, pour les 2 campagnes.....	27
Illustration 8 : Contrôles réalisés à 10, 20 et 30 ng/L pour le galaxolide, pour les 2 campagnes : du 20/11/2017 (gauche) et du 27/11/2017 (droite).....	28
Illustration 9 : Concentrations mesurées (ng/L) dans les échantillons dans des conditions d'échantillonnage dégradées : après la 2 <sup>ème</sup> application de crème et sans port de gants (R1 = réplikat 1 et R2 = réplikat 2) – résultats pour les 2 campagnes .....	29

# 1. Introduction

Depuis 2012, AQUAREF réalise des études techniques visant à évaluer en conditions réelles, le risque de contamination des échantillons d'eau (de surface et souterraine) lors des opérations d'échantillonnage sur les données de surveillance [1-5]. Une synthèse de ces études a été réalisée en 2016 [6]. La contamination peut se faire via le matériel utilisé, puisque certaines substances industrielles (phtalates, alkylphénols, bisphénols,...) peuvent être présentes dans ou à la surface des matériaux utilisés lors des échantillonnages. La contamination peut aussi avoir lieu via l'opérateur, par exemple par utilisation de produits cosmétiques, de soins corporels ou de certains médicaments d'application cutanée.

Lors d'une étude réalisée en 2015 [3] visant à tester des protocoles pour la réalisation de blancs de matériel dans le cas des échantillonnages en eau souterraine, un risque de contamination avait été identifié pour la molécule N-butyl benzène sulfonamide (NBBS), pour certains types de tuyaux. Néanmoins, cette étude avait été réalisée en circulation fermée, c'est-à-dire dans des conditions défavorables. Le risque était donc maximisé du fait de la recirculation de l'eau dans le tuyau avant analyse. Aussi, une étude en conditions réelles d'échantillonnage en eau souterraine est nécessaire pour permettre de préciser le risque de contamination par le matériel d'échantillonnage pour cette substance. Cette étude est décrite dans la première partie du rapport.

En ce qui concerne les risques de contamination via l'opérateur, une seule étude a été réalisée à ce jour et porte sur les parabènes [5]. Afin de compléter les données et d'enrichir les connaissances sur d'autres types de substances, des essais ont été réalisés par AQUAREF en 2017 sur le diclofénac (anti inflammatoire, étude réalisée par l'INERIS) et sur le galaxolide (musc utilisé dans de nombreux produits cosmétiques et d'entretien, étude réalisée par le BRGM). Les essais portant sur le galaxolide sont décrits dans la deuxième partie de ce rapport.



## 2. Impact du matériel d'échantillonnage : risque de contamination des échantillons d'eau par le NBBS

Le N-butyl benzène sulfonamide est utilisé comme plastifiant pour la production des polymères (polyacétals, polycarbonates, polysulfones, et polyamides). Il fait partie des substances pertinentes à surveiller (SPAS) pour les eaux souterraines. La limite de quantification (LQ) réglementaire de l'avis agrément des laboratoires est de 100 ng/L dans les eaux douces [7].

### 2.1. SYNTHÈSE DE L'ÉTUDE PRÉCÉDENTE RÉALISÉE EN 2015

L'étude réalisée en 2015 [3] avait pour objectif d'évaluer la possibilité de réaliser des blancs de matériel d'échantillonnage en contexte eau souterraine et de distinguer une contamination due à la seule introduction du matériel d'échantillonnage (i.e. tuyau + pompe) d'une contamination liée à un relargage du tuyau durant le pompage. Une éprouvette en verre de 50 L avait été remplie d'eau du robinet. Un premier échantillon était prélevé avant introduction de matériel dans l'éprouvette. Puis, pour chaque type de matériel testé, un échantillon était prélevé 30 minutes après introduction du matériel (pompe + tuyau, sans circulation d'eau) puis après 1h30 de circulation d'eau en circuit fermé. Pour plus de détail, se reporter au rapport de cette étude [3].

Quatre tuyaux (téflon, tricoclair<sup>®</sup>, tubclair<sup>®</sup>, PVC commercial type « jardinage) et 2 pompes (MP1 et twister) avaient été testés. La seule configuration qui n'avait pas apporté de contamination en NBBS était la pompe MP1 avec un tuyau téflon. En raison de la circulation d'eau en circuit fermé, cette étude représentait des conditions défavorables par rapport à la réalité. Il était donc nécessaire de réaliser une étude en conditions réelles pour confirmer/infirmer le risque de contamination par les matériels d'échantillonnage pour le NBBS.

### 2.2. DESCRIPTION DES ESSAIS

Les essais ont eu pour principal objectif de rechercher les contaminations apportées par différents types de matériels utilisés lors de l'échantillonnage (tuyaux de pompage et seaux). La campagne de prélèvements a eu lieu sur un ouvrage de type piézomètre (déjà utilisé pour d'autres études similaires [2, 3]), sur 2 jours consécutifs. Des échantillonnages successifs avec des tuyaux de compositions différentes ont été réalisés, suivant les bonnes pratiques d'échantillonnage en eau souterraine [8, 9]. Les échantillons prélevés ont été transmis au laboratoire réalisant les analyses le jour du prélèvement. Les compositions des tuyaux testés lors des campagnes de 2014 [2] et 2015 [3] et la méthodologie mise en œuvre sont très similaires, mais les tuyaux utilisés ne sont pas les mêmes.

#### 2.2.1. Site choisi

Le piézomètre, sur lequel les essais ont eu lieu, est situé sur le site du BRGM à Orléans. Le code BSS de ce piézomètre est 03982X0114/PZ2. Les caractéristiques de ce piézomètre sont les suivantes :

- Profondeur : 50 m
- Zone crépinée : de 17 à 47 m
- Diamètre interne du tubage : 9 cm
- Tubage en PVC.
- Aquifère de type karstique

La concentration en NBBS au sein de la station choisie n'est pas connue. L'aquifère est considéré comme homogène et « infini » à l'emplacement du point de prélèvement (i.e. toute variabilité temporelle de court terme dans l'interprétation des données est exclue).

### **2.2.2. Méthodologie d'échantillonnage**

Les prélèvements ont été pratiqués conformément aux guides de bonnes pratiques [8, 9] :

- Introduction d'une pompe immergée dans l'ouvrage à une profondeur donnée.
- Purge de l'ouvrage (volume à purger de l'ordre de 2-3 fois le volume d'eau du piézomètre ou jusqu'à stabilisation des paramètres physico chimiques). Dans cette étude, cela revient à réaliser une purge de 30 minutes.
- Echantillonnage après la phase de purge.

Pour chaque matériel testé, trois prises d'échantillon ont été réalisées :

- en tout début de purge, lors de la mise en route de la pompe (1 échantillon, noté « début »)
- en milieu de purge, c'est-à-dire après 15 minutes de pompage environ (1 échantillon, noté « milieu »)
- après la purge, c'est-à-dire après 30 minutes de pompage environ (2 échantillons, noté « fin 1 » et « fin 2 »), considérés comme des répliqués).

Pour chaque matériel, les 2 échantillonnages réalisés après la purge doivent être considérés comme les échantillons les plus représentatifs des bonnes pratiques d'échantillonnage dans le cadre des programmes de surveillance. Les deux autres échantillonnages (réalisés durant la purge) sont effectués uniquement pour essayer de mieux comprendre les phénomènes et notamment les éventuels effets de rinçage des tuyaux lors de la purge.

### **2.2.3. Matériel d'échantillonnage**

Les matériaux testés et les caractéristiques des tuyaux et les historiques d'utilisation de ces matériels sont présentés dans l'illustration 1.



Matériel	Sigle	Dimensions (L x Ø <sub>int</sub> x Ø <sub>ext</sub> ) ou (volume)	Matériau majoritaire	Structure du matériau	historique d'utilisation et nettoyage avant la campagne
<b>Tubclair® (pompe twister)</b>	tubclair	20 m x 12 mm x 16 mm	PVC « sans phtalates »	Monocouche de PVC qualité alimentaire	neuf, rincé à l'eau du robinet avant utilisation
<b>Tricocclair® (pompe MP1)</b>	tricocclair	24 m x 19 mm x 26 mm	PVC « sans phtalates »	Tricouche : 2 couches (interne et externe) de PVC alimentaire et un renforcement en polyester	neuf, rincé à l'eau du robinet avant utilisation
<b>Tuyau d'arrosage de jardin (pompe MP1)</b>	Jardin	30 m x 19 mm x 26 mm	PVC	Quadricouche : 3 couches de PVC (dont la couche interne) et 1 couche de polyester	utilisé sur le même piézomètre, rincé à l'eau du robinet après utilisation et séché à l'air
<b>Téflon (pompe MP1)</b>	téflon	30 m x 18 mm x 20 mm	PTFE	Monocouche	utilisé sur le même piézomètre, rincé à l'eau du robinet après utilisation et séché à l'air
<b>Seau INOX</b>	Seau INOX	10 L	INOX		neuf, nettoyé selon le protocole décrit dans le paragraphe suivant
<b>Seau plastique alimentaire</b>	Seau Plastique	12L	PEBD blanc		neuf, nettoyé selon le protocole décrit dans le paragraphe suivant

*Illustration 1 : Principales caractéristiques des matériels d'échantillonnage utilisés (tuyaux + pompes associées, seaux)*

Les 2 pompes utilisées (MP1 et twister) sont des pompes immergées.

Pour réaliser les échantillonnages avec les seaux, les eaux pompées avec la pompe MP1 associée au tuyau téflon sont déversées dans un seau avant distribution dans les flacons en verre. Le tuyau téflon a été sélectionné parmi les différents matériels disponibles car l'étude réalisée en 2015 [3] avait identifié que cette configuration était celle qui apportait le moins de contamination. Avant la campagne, les seaux ont été nettoyés selon le protocole suivant [5] :

- Lavage (en frottant avec éponge neuve) à l'eau du robinet
- Lavage à l'eau chaude + détergent alcalin
- Lavage à l'eau acidifiée (acide acétique 80% diluée au 1/4)
- Rinçage à l'eau déminéralisée
- Rinçage à l'acétone (uniquement sur seau INOX)
- Rinçage 3 fois à l'eau déminéralisée
- Séchage à l'envers à l'air libre

L'eau utilisée pour la préparation des échantillons de « blancs » pour les contrôles qualité est de l'eau embouteillée commerciale (EVIAN®), exempte du composé d'intérêt (analyse préalable de l'eau).

### 2.3. METHODOLOGIE ANALYTIQUE POUR L'ANALYSE DU NBBS

Les analyses du NBBS ont été réalisées par le laboratoire du BRGM à Orléans.

Un volume d'1L de l'échantillon d'eau est extrait à pH neutre par extraction sur phase solide (SPE) après ajout d'étalons internes. Après concentration, les extraits sont analysés par UPLC/MSMS. Cette méthode est décrite dans la fiche méthode SQUAREF MA-71. Cette méthode a été validée dans les eaux souterraines à la LQ réglementaire de 100 ng/L. Si les blancs méthode sont bien

maîtrisés (teneur inférieure à 17 ng/L, soit 1/3 de 50ng/L), une LQ plus basse de 50 ng/L peut être atteinte et a également été validée selon le référentiel NF T 90 210 au laboratoire.

Pour cette étude, une limite de quantification de 50 ng/L a été appliquée pour l'analyse des échantillons. L'incertitude à la LQ est de 55%. La limite de détection est estimée à 17 ng/L (soit 1/3 de 50 ng/L). Pour tous les échantillons, les extractions et les analyses ont été réalisées dans les mêmes séries.

## **2.4. REALISATION DES ESSAIS**

Pour chaque échantillon, 1L d'eau est prélevé dans un flacon en verre ambré avec un bouchon téflonné en vue de l'analyse du NBBS.

### **2.4.1. Réalisation des blancs**

Les blancs « terrain » ont été réalisés au début de la campagne tels que décrits dans la figure 4 de la norme NF EN ISO 5667-14 [10].

C'est-à-dire :

- une bouteille d'eau d'Evian® non ouverte a été transmise directement au laboratoire avec les autres échantillons pour analyse (« blanc non conditionné »).
- Un blanc « terrain » a été réalisé en transférant 1L d'eau d'Evian® directement dans un flacon en verre ambré pour analyse (« blanc conditionné »).
- Pour les échantillonnages avec les seaux, des blancs ont été réalisés juste avant les échantillonnages. Pour cela, après rinçages des seaux avec l'eau d'EVIAN®, 1L d'eau d'EVIAN® a été placé dans le seau et après un temps de contact de quelques minutes, l'eau a été transférée dans un flacon en verre ambré pour analyse (« blanc seau INOX » et « blanc seau PLASTIQUE »).

### **2.4.2. Echantillonnages pour l'étude**

La campagne d'échantillonnage a eu lieu les 28 et 29/11/2017.

Le niveau piézométrique était à 18,4 m par rapport au sommet du tubage. La pompe a été positionnée à 23 m. Cette profondeur n'est pas la profondeur qui aurait classiquement été choisie pour un échantillonnage sur ce site (tiers inférieur du tubage ou au milieu des crépines). Cette profondeur était imposée par la longueur de tuyaux disponible et notamment des tuyaux PVC de qualité alimentaire. Ce paramètre n'a aucun impact sur les résultats de cette étude.

Le débit de purge appliqué a été d'environ 1 m<sup>3</sup>/h pour la pompe MP1. Il n'était pas possible d'ajuster le débit avec la pompe twister. Les essais avec cette pompe ont été réalisés à la fin de la campagne et le débit était de 0,2 m<sup>3</sup>/h. Les paramètres physico-chimiques (pH, conductivité, température, oxygène dissous) ont été suivis au cours des essais, pour chaque type de matériel. Les résultats de ces mesures, après la purge, sont les suivants :

- pH : 7,31 à 7,45
- Conductivité à 25°C : 425 µS/cm
- Température : 13,6°C à 14°C
- Oxygène dissous : 0.47 mg/L (4,6 % saturation)

Les analyses de la composition chimique de l'eau (prélèvement réalisé après la purge lors de l'échantillonnage avec le tuyau téflon) ont été réalisées au laboratoire d'analyse du BRGM à Orléans. Les résultats sont présentés dans l'illustration 2.

	<b>Teneurs mesurées</b>
<b>pH</b>	7,6
<b>Conductivité (<math>\mu\text{S}/\text{cm}</math>)</b>	419
<b>MES (mg/L)</b>	<2
<b>COT (mg/L)</b>	<0,5
<b>Ca (mg/L)</b>	70,9
<b>Mg (mg/L)</b>	3,5
<b>Na (mg/L)</b>	10,9
<b>K (mg/L)</b>	3,1
<b>NH<sub>4</sub> (mg/L)</b>	<0,05
<b>CO<sub>3</sub> (mg/L)</b>	<10
<b>HCO<sub>3</sub> (mg/L)</b>	219
<b>Cl (mg/L)</b>	16,9
<b>NO<sub>3</sub> (mg/L)</b>	3,8
<b>SO<sub>4</sub> (mg/L)</b>	4,6
<b>PO<sub>4</sub> (mg/L)</b>	<0,05
<b>NO<sub>2</sub> (mg/L)</b>	0,02
<b>F (mg/L)</b>	<0,1
<b>Fe (mg/L)</b>	<0,02
<b>SiO<sub>2</sub> (mg/L)</b>	26,2

*Illustration 2 : Caractérisation physico-chimique de l'eau prélevée dans le piézomètre pour les essais portant sur le NBBS*

Pour chaque échantillonnage avec les tuyaux, les flacons pour l'analyse du NBBS ont été rincés 3 fois avec l'eau du site juste avant de réaliser l'échantillonnage. Les flacons ont ensuite été placés dans une enceinte réfrigérée avant transport vers le laboratoire.

Le détail et l'ordre des échantillonnages est donné dans l'illustration 3.

	<b>Nom échantillon</b>	<b>description de l'échantillon</b>
échantillon 1	évian non conditionné	eau EVIAN embouteillée non ouverte
échantillon 2	évian conditionné	eau EVIAN conditionnée dans le flacon pour analyse
échantillon 3	téflon-début	échantillonnage avec pompe MP1 + tuyau téflon en début de purge
échantillon 4	téflon-milieu	échantillonnage avec pompe MP1 + tuyau téflon en milieu de purge
échantillon 5	téflon-fin-R1	échantillonnage avec pompe MP1 + tuyau téflon en fin de purge-1er réplikat
échantillon 6	téflon-fin-R2	échantillonnage avec pompe MP1 + tuyau téflon en fin de purge-2ème réplikat
échantillon 7	blanc seau INOX	eau EVIAN au contact du seau INOX
échantillon 8	seau INOX-R1	remplissage des flacons après transfert de l'eau dans le seau INOX (remontée avec pompe MP1 + tuyau téflon) - 1er réplikat
échantillon 9	seau INOX-R2	remplissage des flacons après transfert de l'eau dans le seau INOX (remontée avec pompe MP1 + tuyau téflon) - 2ème réplikat
échantillon 10	blanc seau PLASTIQUE	eau EVIAN au contact du seau PLASTIQUE
échantillon 11	seau PLASTIQUE-R1	remplissage des flacons après transfert de l'eau dans le seau PLASTIQUE (remontée avec pompe MP1 + tuyau téflon) - 1er réplikat
échantillon 12	seau PLASTIQUE-R2	remplissage des flacons après transfert de l'eau dans le seau PLASTIQUE (remontée avec pompe MP1 + tuyau téflon) - 2ème réplikat
échantillon 13	tricoclair-début	échantillonnage avec pompe MP1 + tuyau tricoclair en début de purge
échantillon 14	tricoclair-milieu	échantillonnage avec pompe MP1 + tuyau tricoclair en milieu de purge
échantillon 15	tricoclair-fin-R1	échantillonnage avec pompe MP1 + tuyau tricoclair en fin de purge-1er réplikat
échantillon 16	tricoclair-fin-R2	échantillonnage avec pompe MP1 + tuyau tricoclair en fin de purge-2ème réplikat
échantillon 17	jardin-début	échantillonnage avec pompe MP1 + tuyau type jardinage en début de purge
échantillon 18	jardin-milieu	échantillonnage avec pompe MP1 + tuyau type jardinage en milieu de purge
échantillon 19	jardin-fin-R1	échantillonnage avec pompe MP1 + tuyau type jardinage en fin de purge-1er réplikat
échantillon 20	jardin-fin-R2	échantillonnage avec pompe MP1 + tuyau type jardinage en fin de purge-2ème réplikat
échantillon 21	tuclair-début	échantillonnage avec pompe twister + tuyau tubclair en début de purge
échantillon 22	tuclair-milieu	échantillonnage avec pompe twister + tuyau tubclair en milieu de purge
échantillon 23	tuclair-fin-R1	échantillonnage avec pompe twister + tuyau tubclair en fin de purge - 1er réplikat
échantillon 24	tuclair-fin-R2	échantillonnage avec pompe twister + tuyau tubclair en fin de purge - 2ème réplikat

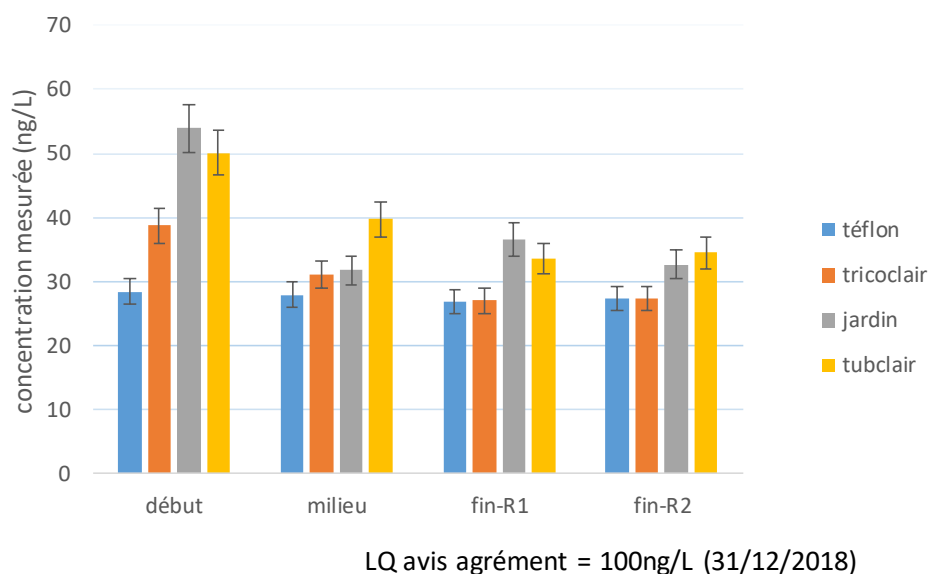
*Illustration 3 : Chronologie des opérations d'échantillonnage pour les essais portant sur le NBBS*

## 2.5. RESULTATS

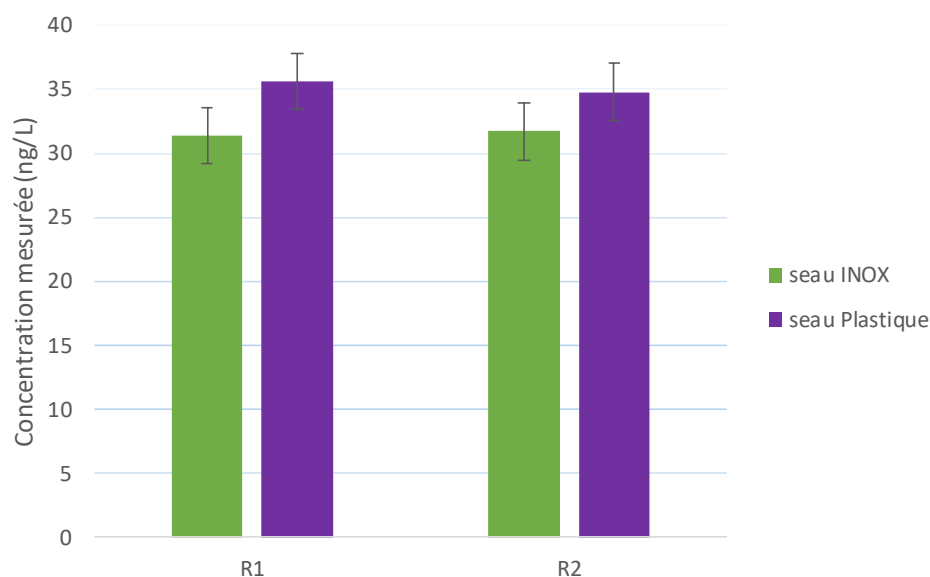
Les concentrations en NBBS mesurées dans les échantillons d'eau prélevés dans ces essais sont faibles et, à une exception près, inférieures à la limite de quantification (50 ng/L). Les données obtenues, bien qu'inférieures à la limite de quantification, ont néanmoins été présentées dans ce travail, à titre indicatif et pour identifier des tendances. Elles doivent être interprétées avec prudence, notamment compte tenu de l'incertitude analytique à ces faibles concentrations. Une bonne confiance peut leur être accordée étant donnée la concordance des résultats pour les réplicats « finR1 » et « finR2 ».

Pour les blancs réalisés à partir d'eau d'EVIAN® « non conditionnée » (échantillon 1), « conditionnée » (échantillon 2) et les blancs seaux « INOX » et « PLASTIQUE », le NBBS n'est pas détecté (< 17 ng/L). En particulier pour les seaux, cela met en évidence l'efficacité du nettoyage réalisé.

Les concentrations en NBBS observées en fonction du mode de prélèvement sont détaillées dans l'illustration 4 pour les échantillonnages avec des pompes et tuyaux et dans l'illustration 5 pour les échantillonnages réalisés avec les seaux.



*Illustration 4 : Concentrations en NBBS dans l'eau suite aux échantillonnages à l'aide des tuyaux, en début, milieu (15 min) et fin (30 min) de purge - R1 = réplikat 1 et R2 = réplikat 2- Les barres d'erreur indiquent les écarts types de répétabilité car les extractions et les analyses ont été réalisées dans les mêmes séries – la limite de détection est de 17ng/L.*



*Illustration 5 : Concentrations en NBBS dans l'eau suite aux échantillonnages à l'aide de seaux (R1 = réplikat 1 et R2 = réplikat 2) - Les barres d'erreur indiquent les écarts types de répétabilité car les extractions et les analyses ont été réalisées dans les mêmes séries – la limite de détection est de 17ng/L.*

Pour tous les matériels testés, les répétabilités dans les échantillons prélevés en double sont faibles. Cela montre que les opérations d'échantillonnage et d'analyse se sont déroulées dans des conditions satisfaisantes et qu'elles n'ont pas apporté de contaminations aléatoires. De plus, même si les concentrations mesurées sont inférieures à la LQ, une bonne confiance peut être accordée aux résultats de cette étude.

Deux échantillons ont des concentrations supérieures à 50ng/L. Il s'agit d'échantillons prélevés en début de purge. Concernant ces échantillons, prélevés dès la mise en route de la pompe, il est important de rappeler qu'ils ne sont pas représentatifs des conditions normalisées d'échantillonnage [8, 9], puisqu'il est préconisé de purger le piézomètre avec un volume de l'ordre de 2 à 3 fois le volume du puits avant de procéder à l'échantillonnage proprement dit. Il n'est donc pas correct d'échantillonner la première eau pompée, qui peut contenir jusqu'à une cinquantaine de ng/L de NBBS pour les essais réalisés.

Tous les autres échantillons réalisés avec l'eau du piézomètre ont une concentration en NBBS inférieure à la limite de quantification de 50 ng/L et par conséquent inférieure à la limite réglementaire de l'avis agrément [7] (100 ng/L au 31/12/2018). A titre indicatif, les concentrations comprises entre la limite de détection (17 ng/L) et la limite de quantification (50 ng/L) ont été indiquées dans ce rapport. Le NBBS a été détecté dans tous les échantillons prélevés (> 27 ng/L). Cela signifie que, contrairement à ce qui était envisagé, l'eau du piézomètre n'est pas exempte de cette substance ; elle pourrait contenir une très faible concentration de NBBS, de l'ordre de 30 ng/L. Cette valeur est à prendre avec précaution compte tenu de l'incertitude analytique à ces faibles concentrations. Cette molécule pourrait notamment provenir du tubage en PVC qui maintient l'ouvrage piézométrique.

Pour les échantillonnages réalisés avec les tuyaux tricoclair<sup>®</sup>, jardin et tubclair<sup>®</sup>, on observe une tendance à la baisse de concentration au cours du pompage. En effet, les concentrations mesurées en fin de purge sont légèrement plus faibles que celles mesurées dans les premiers instants de mise en route de la pompe.

Comme cela avait été identifié dans l'étude réalisée en 2015 [3], le tuyau tubclair® (associé à une pompe twister) et le tuyau de jardinage (associé à une pompe MP1) semblent apporter une légère contamination en fin de purge (estimée à environ 5 à 10ng/L), par rapport à un tuyau téflon (associé à une pompe MP1).

Enfin, concernant les échantillonnages réalisés avec les seaux INOX et PLASTIQUE, les concentrations mesurées sont très proches de celles obtenues dans le cas des échantillonnages réalisés avec le tuyau téflon (concentrations de l'ordre de 30 ng/L). Le seau plastique utilisé était de qualité alimentaire. L'utilisation d'un seau en plastique de qualité moindre pourrait conduire à des contaminations plus importantes.

En conclusion, pour les échantillonnages classiques, tels qu'ils pourraient être réalisés par des prestataires habituels opérant dans le cadre des programmes de surveillance, cette étude ne permet pas d'identifier de matériel à proscrire pour le choix des tuyaux lors de la recherche de NBBS. Elle met en évidence l'importance de respecter la durée de la purge avant de réaliser l'échantillonnage.





### 3. Impact de l'opérateur : risque de contamination des échantillons d'eau par le galaxolide

Les muscs sont des substances de synthèse qui parfument de nombreux produits d'utilisation courante tels que les produits de soins corporels et les produits d'entretien pour en améliorer l'odeur. Il existe trois familles de muscs de synthèse : les muscs nitrés (exemple musc xylène, musc cétone), les muscs polycycliques (exemple galaxolide, tonalide) et les muscs macrocycliques (exemple musc T). Parmi ces substances, le galaxolide (code SANDRE 6618, code CAS 1222-05-5) fait partie des muscs de synthèse les plus utilisés et appartient à la liste des substances pertinentes à surveiller dans les eaux souterraines. La LQ réglementaire de l'avis agrément des laboratoires est 30ng/L dans les eaux douces [7].

L'utilisation de produits cosmétiques qui contiennent des muscs, et en particulier les crèmes hydratantes pour les mains, peut constituer un risque de contamination de l'échantillon lors des opérations d'échantillonnage et d'analyse.

#### 3.1. CHOIX DES PRODUITS COSMETIQUES ET QUANTITE APPLIQUEE

La première étape de ce travail a consisté à identifier des crèmes hydratantes pour les mains susceptibles de contenir des concentrations assez fortes en galaxolide. En effet, cet ingrédient n'est pas explicitement indiqué dans les compositions. Il entre dans la catégorie « parfum/fragrance », qui peut contenir de nombreuses substances.

Pour identifier un produit à utiliser pour ces essais, 4 crèmes hydratantes pour les mains ont été achetées dans le commerce et des échantillons de ces crèmes ont été envoyés dans un laboratoire spécialisé sur cette matrice. Les résultats sont donnés dans l'illustration 6.

référence BRGM	concentration mesurée (mg/kg)
1	<2
2	494 ± 13
3	<2
4	<2

Illustration 6 : Concentrations en galaxolide mesurées dans 4 crèmes hydratantes commerciales pour les mains

L'échantillon 2 a donc été sélectionné pour la réalisation des essais.

Lors d'une application normale, environ 1,5 g de crème est utilisé, ce qui correspond à environ 750 µg de galaxolide par application.

#### 3.2. DESCRIPTION DES ESSAIS D'ECHANTILLONNAGE

##### 3.2.1. Sites choisis

Les échantillonnages ont été réalisés par 2 opérateurs, à 2 dates différentes, sur 2 piézomètres. La première campagne a été réalisée le 20/11/2017 sur le piézomètre du BRGM numéroté 03982X1154/F décrit ci-dessous, et la seconde campagne a été réalisée le 27/11/2017 sur le piézomètre 03982X0114/PZ2, (cf description dans le paragraphe 2.2.1).

Le piézomètre 03982X1154/F possède les caractéristiques suivantes :

- Profondeur : 26,7 m
- Zone crépinée : de 18 à 24 m
- Diamètre interne du tubage : 8 cm
- Tubage en PVC.
- Aquifère de type karstique

### 3.2.2. Méthodologie d'échantillonnage

Pour chaque échantillon, 1L d'eau est prélevé dans un flacon en verre ambré avec un bouchon téflonné en vue de l'analyse du galaxolide.

Plusieurs échantillonnages ont été réalisés sur une même journée, par un même opérateur, en utilisant différents types de matériels (seaux/tuyaux), en travaillant dans des conditions optimales et dans des conditions dégradées : avant/après application de la crème, avec/sans port de gants nitrile pour la réalisation des échantillonnages afin d'identifier un risque maximal dans des conditions défavorables.

Trois types de matériel ont été utilisés pour les échantillonnages :

- Tuyau tricoclair® neuf associé à une pompe MP1 ;
- Avec un intermédiaire seau INOX (les eaux sont pompées avec le tuyau tricoclair et la pompe MP1 puis sont déversées dans un seau INOX avant distribution dans les flacons) ;
- Avec un intermédiaire seau PLASTIQUE alimentaire (les eaux sont pompées avec le tuyau tricoclair et la pompe MP1 puis sont déversées dans un seau PLASTIQUE avant distribution dans les flacons).

Les seaux et tuyaux sont les mêmes que ceux utilisés dans l'étude portant sur le NBBS. Pour plus de détails sur les compositions du matériel, se référer au paragraphe 2.2.3.

D'un point de vue pratique, l'opérateur réalise d'abord les blancs de terrain avec de l'eau d'EVIAN® (bouteille en verre) puis les échantillonnages comme suit :

- 1 L d'eau EVIAN® est transféré directement dans un flacon pour analyse,
- Rinçage des seaux avec l'eau EVIAN®,
- 1L d'eau EVIAN® est transféré dans le seau INOX puis dans le flacon pour analyse,
- 1L d'eau EVIAN® est transféré dans le seau PLASTIQUE puis dans le flacon pour analyse,
- Réalisation des échantillonnages avant application de crème, en portant des gants (échantillonnage avec le tuyau seul puis avec passage par un intermédiaire seau),
- Réalisation des échantillonnages après application de crème, en portant des gants neufs pour l'installation du matériel puis en changeant ses gants pour la manipulation des flacons (échantillonnage avec le tuyau seul puis avec passage par un intermédiaire seau),
- Réalisation des échantillonnages après une nouvelle application de crème, sans port de gants pour l'installation du matériel ni pour la manipulation des flacons (échantillonnage avec le tuyau seul puis avec passage par un intermédiaire seau).

Le détail des opérations réalisées pour les deux campagnes est donné dans l'illustration 7.

Référence Echantillon	Nb de répliqués	matériel	application de crème avant la série?	gants?	eau utilisée
blanc evian non conditionné	1	-	non	oui	eau embouteillée
blanc evian terrain	1	-	non	oui	eau embouteillée
blanc seau plastique	1	seau plastique	non	oui	eau embouteillée
blanc seau INOX	1	seau INOX	non	oui	eau embouteillée
tuyau avant application de crème - port de gants	2	tuyau	non	oui	piezo
seau plastique avant application de crème - port de gants	2	seau plastique en sortie de tuyau	non	oui	piezo
seau INOX avant application de crème - port de gants	2	seau INOX en sortie de tuyau	non	oui	piezo
tuyau après application de crème - port de gants	2	tuyau	oui	oui	piezo
seau plastique après application de crème - port de gants	2	seau plastique en sortie de tuyau	oui	oui	piezo
seau INOX après application de crème - port de gants	2	seau INOX en sortie de tuyau	oui	oui	piezo
tuyau sans gants après 2ème application de crème	2	tuyau	oui	non	piezo
seau plastique sans gants après 2ème application de crème	2	seau plastique en sortie de tuyau	oui	non	piezo
seau INOX sans gants après 2ème application de crème	2	seau INOX en sortie de tuyau	oui	non	piezo

*Illustration 7 : Détail des conditions expérimentales et des échantillonnages réalisés pour les essais portant sur le galaxolide, pour les 2 campagnes*

### 3.3. PROTOCOLE D'ANALYSE ET PERFORMANCES DE LA METHODE

Les analyses du galaxolide ont été réalisées par le laboratoire du BRGM à Orléans.

Un volume d'1L de l'échantillon d'eau est extrait par extraction liquide/liquide puis une analyse par GC-MS est réalisée.

La limite de quantification de cette méthode est de 30 ng/L et l'incertitude à cette concentration est 60%. Des contrôles ont été réalisés à des niveaux de concentration plus faibles (10, 20, 30 ng/L), en double pour chaque niveau de concentration, par dopage d'une eau d'EVIAN®. Ces essais ont permis de déterminer la dispersion des résultats pour cette étude à ces faibles concentrations. Les résultats sont présentés dans l'illustration 8 et conduisent à une dispersion de 24% (facteur d'élargissement de 2). De plus, les concentrations retrouvées dans ces contrôles qualité sont cohérentes avec les concentrations cibles. En conséquence, lorsqu'elles sont comprises entre 10 et 30 ng/L, les données obtenues dans ce travail pour le galaxolide, ont été présentées dans ce rapport, à titre indicatif et pour identifier des tendances. Elles doivent être interprétées avec prudence, notamment compte tenu de l'incertitude analytique à ces faibles concentrations.

Le galaxolide étant une substance présente dans de nombreux produits cosmétiques, des précautions ont également été prises lors des analyses au laboratoire. Des blancs ont été réalisés au laboratoire, ils étaient tous conformes (< 10ng/L).

concentration cible (ng/L)	Concentration mesurée (ng/L)	concentration cible (ng/L)	Concentration mesurée (ng/L)
10	10	10	8
20	20	20	20
30	31	30	25

Illustration 8 : Contrôles réalisés à 10, 20 et 30 ng/L pour le galaxolide, pour les 2 campagnes : du 20/11/2017 (gauche) et du 27/11/2017 (droite)

### 3.4. REALISATION DES ESSAIS

#### 3.4.1. Vérification préliminaire du protocole de nettoyage des seaux

En amont des campagnes, il a été vérifié que le protocole de nettoyage des seaux préconisé dans le document [5] permettait d'atteindre des niveaux de blancs faibles. Les seaux ont donc été nettoyés avec le protocole décrit au 2.2.3.

Après nettoyage et rinçage par l'eau d'EVIAN<sup>®</sup>, 1 L d'eau d'Evian<sup>®</sup> a été versé dans le seau puis laissé en contact pendant environ 10 minutes, avant d'être transféré dans un flacon en verre ambré pour être donné au laboratoire. Deux répliqués ont été réalisés pour chaque seau. Les concentrations mesurées sont toutes inférieures à 10 ng/L.

Le protocole de nettoyage est donc validé et utilisé pour la campagne. Il a été mis en œuvre quelques jours avant la campagne.

#### 3.4.2. Résultats

Pour toutes les conditions testées, les répétabilités dans les échantillons prélevés en double sont faibles. Cela montre que les opérations d'échantillonnage et d'analyse se sont déroulées dans des conditions satisfaisantes et qu'elles n'ont pas apporté de contaminations aléatoires. De plus, même si les concentrations mesurées sont inférieures à la LQ, une bonne confiance peut être accordée aux résultats de cette étude.

Pour les deux campagnes, le galaxolide n'est pas détecté (résultats < 10 ng/L) dans

- les blancs eau EVIAN<sup>®</sup>,
- les blancs de terrain réalisés sur les seaux,
- et les échantillons réalisés avec les gants avant et après application de crème.

Cela montre qu'en mettant en œuvre les bonnes pratiques d'échantillonnage, c'est-à-dire dans ce cas particulier des produits de soin corporels, avec port de gants en nitrile, le risque de contamination des échantillons par le galaxolide est faible voire inexistant, y compris lorsque l'opérateur a utilisé une crème hydratante pour les mains avant la campagne. Ces conditions opératoires sont celles qui sont déjà recommandées dans le référentiel AQUAREF [8].

En revanche, lorsque des conditions dégradées sont mises en œuvre, après application de crème et sans port de gants nitrile, un faible risque de contamination a été identifié. Les concentrations mesurées dans ce cas sont de l'ordre de 10 à 30 ng/L, comme cela est présenté dans le tableau de l'illustration 9. Ces valeurs sont à prendre avec précautions du fait de l'incertitude analytique à cette concentration. Cette contamination reste faible (inférieure à la limite réglementaire), mais en utilisant une crème contenant plus de galaxolide, il pourrait être possible d'avoir des faux

positifs. Cela met en évidence l'importance du port des gants pour les opérations d'échantillonnage, comme cela est préconisé dans les référentiels techniques (guides AQUAREF [8], FDT 90-523-3[9]). Le port des gants est particulièrement important lorsque les substances recherchées entrent dans la composition de produits de soin corporels.

	<b>campagne 1 (ng/L)</b>	<b>campagne 2 (ng/L)</b>
<b>tuyau-R1</b>	11	12
<b>tuyau-R2</b>	21	13
<b>seau PLASTIQUE -R1</b>	16	9
<b>seau PLASTIQUE -R2</b>	20	14
<b>seau INOX -R1</b>	26	17
<b>seau INOX -R2</b>	27	14

*Illustration 9 : Concentrations mesurées (ng/L) dans les échantillons dans des conditions d'échantillonnage dégradées : après la 2<sup>ème</sup> application de crème et sans port de gants (R1 = réplikat 1 et R2 = réplikat 2) – résultats pour les 2 campagnes*



## 4. Conclusion

Une méthodologie, déjà appliquée dans de précédentes études [1, 2], a été mise en œuvre pour la réalisation des blancs de prélèvements dans le contexte des eaux souterraines, en utilisant différents types de matériel (tuyaux, pompes, seaux). Elle porte sur deux substances : le NBBS qui peut entrer dans la composition de certains matériels d'échantillonnage, et le galaxolide qui entre dans la composition de produits de soin corporels.

Pour ces deux substances, bien que très différentes, le risque de contamination des échantillons lors des opérations d'échantillonnage est faible dès lors que les bonnes pratiques d'échantillonnage en eau souterraine sont appliquées [8, 9] (purge de l'ouvrage lors des échantillonnages à la pompe + tuyau, nettoyage des seaux, port des gants).

Au niveau analytique, des précautions sont également à prendre car des risques de contamination par ces substances sont également possibles au cours du processus analytique au laboratoire.

Dans le cas du NBBS, cette étude ne permet pas d'identifier de matériel à proscrire puisque tous les échantillonnages réalisés en fin de purge ont des concentrations du même ordre de grandeur (30 à 35 ng/L) et inférieures à la limite réglementaire (100 ng/L). Néanmoins, des différences de comportements ont pu être identifiées entre les différents tuyaux testés. Dans le cas d'un tuyau en téflon, aucune contamination n'est mise en évidence, y compris en début de purge. En revanche, dans le cas des 3 autres tuyaux (tricoclair<sup>®</sup>, tubclair<sup>®</sup> et PVC de type « jardinage »), un effet de purge peut être identifié. Il faut noter que le site choisi semble présenter une faible contamination de l'eau en NBBS, de l'ordre de 30 ng/L. Ces essais mettent en évidence l'importance de la purge en termes de rinçage du système d'échantillonnage. Dans le cas des échantillonnages au seau (INOX et plastique de qualité alimentaire), des concentrations très proches ont été mesurées. Il est important de rappeler que lors de ces essais, tous les matériels qui peuvent être mis en œuvre par les opérateurs d'échantillonnage n'ont pas pu être testés. Seuls un nombre fini de matériels a été testé et il est possible que d'autres tuyaux ou seaux apportent des contaminations plus importantes.

Dans le cas du galaxolide, en mettant en œuvre les bonnes pratiques d'échantillonnage, c'est-à-dire avec port de gants nitrile, le risque de contamination des échantillons est faible, voire inexistant, y compris lorsque l'opérateur a utilisé une crème hydratante pour les mains contenant du galaxolide (500 mg/kg) avant de réaliser les échantillonnages. En revanche, en conditions dégradées, c'est-à-dire en cas d'application de crème et sans port de gants nitrile, des contaminations faibles, de l'ordre de 10 à 30 ng/L, proches de la limite réglementaire ont été mesurées. Il pourrait être possible d'avoir des contaminations plus importantes, par exemple si l'opérateur utilise une crème contenant une quantité plus importante de galaxolide, mais également du fait que cette substance est présente dans de nombreux produits cosmétiques d'utilisation courante (parfum, gel douche...). Cela met en évidence l'importance du respect des bonnes pratiques [8, 9] pour la réalisation des échantillonnages.

Ces essais montrent l'importance de la réalisation de blancs (terrain, matériel, analyse) dans le cas de substances pouvant entrer dans la composition du matériel d'échantillonnage ou dans la composition de produits cosmétiques.

Il est important de rappeler que certaines conclusions du rapport sont relatives au niveau de concentration pris en référence, à savoir les limites de quantification réglementaires actuelles fixées par l'avis relatif à l'agrément des laboratoires. Des limites de quantification plus basses appliquées par un laboratoire pourraient modifier les conclusions du rapport et augmenteraient les risques de détection de contamination.





## 5. Bibliographie

1. **J. Ghestem**, "Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates en eau souterraine - AQUAREF - BRGM/RP-61777-FR, 30p", (2012).
2. **P. Moreau**, "Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates, des alkylperfluorés et des alkylphénols en eau souterraine - AQUAREF - BRGM/RP-64274-FR", (2014), p. 58.
3. **P. Moreau, A. Yari, and J. P. Ghestem**, "Impact du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance de substances organiques en eau souterraine: essais en laboratoire - rapport final - BRGM/RP-65035-FR, 30p", (2015).
4. **C. Ferret and B. Lepot**, "Matériel d'échantillonnage en téflon: impact sur les données de surveillance de phtalates et de composés perfluorés dans les eaux - AQUAREF - INERIS - DRC-13-136902-13436A", (2013).
5. **B. Lepot, C. Ferret, and F. Botta**, "Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur la qualité des données de surveillance des parabènes et des alkylphénols en eaux de surface- rapport aquaref 2015- 68p", (2015).
6. **P. Moreau, J. Ghestem, B. Lepot, and A. Yari**, "Risques de contamination des échantillons lors des opérations d'échantillonnage : synthèse opérationnelle (eau et sédiment) - rapport Aquaref 2016", (2016).
7. "Avis relatif aux limites de quantification des couples 'paramètres-matrice' de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques du 8 novembre 2015".
8. **AQUAREF**, "Opération d'échantillonnage en eau souterraine dans le cadre des programmes de surveillance DCE -Recommandations techniques - Edition 2016", (2016).
9. "FD T 90-523-3 - Qualité de l'eau - Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement - Partie 3 : prélèvement d'eau souterraine - AFNOR - janvier 2009", (2009).
10. "NF EN ISO 5667-14 (septembre 2017) - qualité de l'eau - échantillonnage - partie 14: lignes directrices sur l'assurance qualité et le contrôle qualité pour l'échantillonnage et la manutention des eaux environnementales", (2017).



**Centre scientifique et technique**  
**Direction des laboratoires**  
3, avenue Claude-Guillemin  
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34  
[www.brgm.fr](http://www.brgm.fr)