

Essai d'intercomparaison sur l'échantillonnage en eau souterraine Site de Gaye

Ghestem Jean-Philippe, Gal Frédérick, Moreau Pauline

10/01/2022

Document final

Avec le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2020, au titre de l'action C Amélioration des opérations d'échantillonnage.

Auteurs :

Jean-Philippe GHESTEM
BRGM
jp.ghestim@brgm.fr

Frédéric GAL
BRGM
f.gal@brgm.fr

Pauline MOREAU
BRGM
p.moreau@brgm.fr

Vérification du document :

Valérie Guérin
BRGM
v.guerin@brgm.fr

Les correspondants

OFB : Nicolas GAURY, nicolas.gaury@ofb.gouv.fr

BRGM : Jean-Philippe GHESTEM, jp.ghestim@brgm.fr

Référence du document : Ghestem Jean-Philippe, Gal Frédéric, Moreau Pauline (2022) – Essai d'intercomparaison sur l'échantillonnage en eau souterraine - Site de Gaye. Rapport final. Rapport Aquaref_BRGM/RP-71384-FR, 144 p.

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>

RESUME

La qualité des données acquises dans le cadre des programmes de surveillance environnementaux (notamment ceux de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau) est un enjeu majeur pour des prises de décision fiables. L'acquisition d'une donnée environnementale passe la plupart du temps par une étape de prélèvement d'un échantillon ponctuel représentatif du milieu étudié. Cette étape capitale de la chaîne analytique conditionne fortement la qualité du résultat final. Les essais d'intercomparaison sont des outils très utiles pour connaître et améliorer cette qualité.

Cet essai d'intercomparaison sur l'échantillonnage en eau souterraine organisé par le BRGM dans le cadre des programmes Aquaref avait ainsi pour objectif d'évaluer l'impact des pratiques de 10 équipes de préleveurs sur les résultats de surveillance d'environ 120 paramètres. Par rapport à l'essai similaire organisé par Aquaref en 2009, cet essai avait la particularité de s'intéresser à des polluants plus divers et notamment à des polluants considérés comme à risque de contamination. Il avait aussi comme objectif de traiter un type de site plus complexe que le piézomètre étudié en 2009 : la station choisie est constituée de 2 ouvrages (PF et GF) présentant de gros volumes de colonne d'eau (2,6 et 32 m³). Les exigences normatives ou réglementaires pour ce type d'ouvrage sont le plus souvent absentes, peu précises, ou posent des difficultés opérationnelles fortes.

L'exploitation de l'essai a été faite sur un plan qualitatif (pratiques d'échantillonnage) et sur un plan quantitatif (dispersion des résultats obtenus par les différentes équipes sur les mesures sur site et les paramètres chimiques). Les deux ouvrages étudiés ont montré une stabilité suffisante pour que les données soient exploitées.

Du point de vue des pratiques d'échantillonnage et de l'étape de purge des ouvrages, il avait été précisé aux participants en amont de l'essai que compte tenu des contraintes spécifiques d'organisation d'un tel essai et des caractéristiques des ouvrages, le respect de certaines règles de purge ne pourrait sans doute pas être assuré. Les participants ont mis en œuvre des matériels très divers, et notamment pour certains des pompes de très gros débits. Les différences importantes de pratique (facteur 200 sur les volumes de purge) n'ont eu aucun impact significatif sur les résultats pour l'ouvrage de plus gros volume. A l'inverse pour PF (ouvrage en moins bon état) des difficultés d'exploitation des résultats sont apparues pour quelques paramètres (substances volatiles, quelques paramètres inorganiques) et pour le participant ayant mis en œuvre la purge la plus importante : les résultats de ce participant sont en écart par rapport aux résultats des 9 autres participants mais ils se sont révélés très proches des résultats obtenus sur l'ouvrage voisin. Ces observations renvoient à la difficulté de déterminer la « vraie » valeur de concentration de ces paramètres pour PF ainsi qu'à l'hypothèse que, si la chimie de l'eau de la nappe est proche de celle de la chimie de l'ouvrage GF, ce participant soit le seul à avoir obtenu des résultats corrects. Compte tenu de ces doutes, les écarts pour ce participant n'ont pas été considérés comme significatifs.

Les profondeurs d'échantillonnage choisies par les participants ont été conformes aux exigences normatives et réglementaires à l'exception des profondeurs choisies par un participant. Pour ce participant les écarts significatifs sur quelques paramètres pour PF sont très certainement liés à des profondeurs insuffisantes et donc au manque de représentativité de l'eau échantillonnée.

Les résultats des mesures sur site ont montré (principalement pour pH, conductivité et O₂) des dispersions faibles et proches de dispersions observées dans le cadre d'essais d'intercomparaison pour lesquels les mesures sont réalisées dans des conditions de laboratoire. La dispersion supplémentaire apportée par une évaluation sur site semble donc négligeable pour ces paramètres. Pour la température une partie des dispersions observées est sans doute liée au réchauffement des tuyaux de pompage en surface. Les résultats pour le potentiel redox montrent des dispersions de l'ordre de 15% qui sont plus élevées que pour les autres paramètres mesurés sur site et qui confirment la difficulté de mesure de ce paramètre notamment en raison des difficultés de stabilisation. Les résultats pour la turbidité n'ont pas pu être exploités en raison de dispersions trop importantes et du manque de stabilité de ce paramètre sur la semaine de l'essai. Les dispersions ont probablement été impactées par la prise en compte insuffisante pour certains participants des phénomènes de condensation sur le flacon lors de la mesure.

Parmi les 75 micropolluants organiques qui n'ont été retrouvés dans aucun des échantillons, il est notable de constater l'absence de certaines substances pour lesquelles des risques de contamination

existent : la plupart des alkylphénols, HAP, organoétains, composés perfluorés et des phtalates, le bisphénol A, le diclofénac, le kétoprofène, et les parabènes. Pour ces substances, les pratiques et les matériels des participants ont été de qualité suffisante pour ne pas contaminer les échantillons (aux niveaux réglementaires de performance analytique).

A l'inverse, des contaminations d'intensités variables ont été observées pour 4 Nonylphénol, Ethylbenzène, Xylène, Toluène, 1-1 dichloroéthane, Caféine, Galaxolide, Phénanthrène, PFOS ; Diisobutylphtalate, Bisphénol S. A l'exception des composés xylène, éthylbenzène, toluène, les contaminations sont rares et ne concernent en général qu'un faible nombre de participant. Malgré cela, ces composés et de façon plus large leurs familles doivent rester des points d'attention à la fois pour les préleveurs (substances à considérer en priorité dans le cadre de réalisation de contrôle qualité) et pour les gestionnaires et utilisateurs de données (risques possibles de faux positifs). Pour les 3 paramètres de la famille des BTEX, 4 participants sont concernés et il est possible que des contaminations liées à la proximité de sources d'essence soient en cause.

Les contaminations observées sur les métaux sont globalement très faibles et de moindre intensité que les contaminations observées lors de l'essai identique organisé par Aquaref en 2009, montrant ainsi la forte amélioration des pratiques et l'apport des procédures de contrôle qualité sur l'échantillonnage (blancs). Cependant quelques rares contaminations, de faible intensité, ont été observées principalement pour Cr, Cu et Zn.

Cet essai a donc permis d'identifier des écarts de résultats du fait de contaminations ou d'un manque de représentativité de l'échantillonnage. Le point le plus complexe a concerné la purge sur des ouvrages de gros volumes pour lesquels le respect des critères normatifs est difficile compte tenu des volumes importants à purger (équipements lourds, extraction et évacuation de quantités très importantes d'eau, temps à passer sur site). L'essai a montré que la purge de volumes très importants n'est pas toujours nécessaire. Mais sur un des ouvrages et pour quelques paramètres, il est probable que le critère de stabilité des paramètres physico-chimiques n'ait pas été un critère suffisant. Ceci amène donc par défaut à recommander de maintenir le double critère de stabilité des paramètres physico-chimiques et d'un renouvellement significatif de l'eau de l'ouvrage. Dans un souci d'opérationnalité un critère définissant un volume maximal à purger pourrait être discuté puis intégré dans les futurs documents normatifs et réglementaires. Les constats faits lors de cet essai concernant la purge confirment également les difficultés liées à ce type d'ouvrage et le besoin, lorsque cela est possible, de favoriser des stations plus adaptées à la surveillance physico-chimique.

Mots clés (thématique et géographique) : Echantillonnage – Eau souterraine – Intercomparaison – Contamination – Données

ABSTRACT

The quality of data within the framework of environmental monitoring programs (in particular those of the European Water Framework Directive) is a major issue for reliable decision-making. Most of the time, the acquisition of environmental data involves taking a spot sample representative of the studied environment. This crucial step in the analytical chain strongly impacts the quality of the final result. Intercomparison testing is a very useful tool for understanding and improving the quality of data.

This intercomparison trial on groundwater sampling organized by BRGM as part of Aquaref programs therefore aimed to assess the impact of the practices of 10 teams of samplers on the monitoring results of around 120 parameters. Compared to the similar trial organized by Aquaref in 2009, this trial had the particularity of examining more diverse pollutants and in particular pollutants considered to be at risk of contamination. It also had the objective of treating a more complex type of site than the piezometer studied in 2009: the chosen station consists of 2 boreholes (PF and GF) with large volumes of water column (2.6 and 32 m³). The normative or regulatory requirements for this type of monitoring stations are most often absent, imprecise, or give place to serious operational difficulties.

The trial was run on a qualitative level (sampling practices) and on a quantitative level (dispersion of the results obtained by the teams on on-site measurements and on chemical parameters). The two boreholes showed sufficient stability. Information on the risks of contamination have also been collected for substances absent from the site.

From the point of view of sampling practices and the step of purging the boreholes, it was mentioned to the participants that, taking into account the specific organizational constraints of such a trial and the characteristics of the boreholes, compliance with certain rules of purging could probably not be ensured. The participants used a wide variety of equipment, and in particular for some of them very large flow pumps. The significant differences in the practices (factor of 200 on purge volumes) had no significant impact on the results for the larger volume structure. However for PF difficulties for treatment of results appeared for some parameters (volatile substances, some inorganic parameters) and for the participant who implemented the most important purge: the results of this participant are statistically different from the 9 others participants but they are very close to the results obtained on the other borehole. These observations show the difficulty of determining the "true" concentration of these parameters for PF. Moreover, if the chemistry of the water in the aquifer is close to that of the chemistry of the GF borehole, this participant is the only one who obtained correct results. In view of these doubts, the bias identified for this participant were not considered significant.

The sampling depths chosen by the participants complied with normative and regulatory requirements with the exception of the depths chosen by a participant. For this participant, the significant bias observed for some parameters for PF are probably linked to insufficient depths and therefore to the lack of representativeness of the sampled water.

The results of the on-site measurements showed (mainly for pH, conductivity and O₂) low dispersions close to the dispersions observed in the context of intercomparison tests for which the measurements are carried out under laboratory conditions. The additional dispersion provided by an on-site assessment therefore seems negligible for these parameters. For the temperature, part of the observed dispersions is probably linked to the heating of the pumping pipes on the surface. The results for the redox potential show dispersions of the order of 15% which are higher than for the other parameters and which confirm the difficulty of measuring this parameter, in particular due to the difficulties of stabilization. The results for turbidity could not be used due to excessive dispersions and to the lack of stability of this parameter over the week of the test. The dispersions were probably impacted by the insufficient consideration for some participants of the condensation phenomena on the bottle during the measurement.

Among the 75 organic micropollutants that were not found in any of the samples, it is important to note the absence of certain substances for which risks of contamination exist: most alkylphenols, PAHs, organotins, perfluorinated compounds and phthalates, bisphenol A, diclofenac, ketoprofen,

and parabens. For these substances, the practices and materials of the participants were of sufficient quality not to contaminate the samples (at regulatory levels of analytical performance). At the opposite, contaminations of varying intensities were observed for 4 Nonylphenol, Ethylbenzene, Xylene, Toluene, 1-1 dichloroethane, Caffeine, Galaxolide, Phenanthrene, PFOS; Diisobutylphthalate, Bisphenol S. With the exception of the compounds xylene, ethylbenzene, toluene, contaminations are rare and generally only affect a small number of participants. Despite this, these compounds and more broadly their families must remain points of attention both for sampler teams (substances to be considered in priority for quality control) and for data managers and users (risks possible false positives). For the 3 parameters of the BTEX family, 4 participants are concerned and it is possible that contaminations linked to the proximity of gasoline sources are involved.

The contaminations observed on metals are generally very low and of less intensity than the contaminations observed during the identical trial organized by Aquaref in 2009, thus showing the improvement of practices and the contribution of quality control procedures to sampling. (blank test). However, a few rare contaminations, of low intensity, were observed mainly for Cr, Cu and Zn.

Therefore, with this trial it was possible to identify differences in results due to contamination or a lack of representativeness of the sampling. The most complex point concerned purging of large-volume boreholes for which compliance with the normative criteria is difficult given the large volumes to be purged (heavy equipment, extraction and evacuation of very large quantities of water, time to spend on site). Results have shown that purging very large volumes is not always necessary. But on one of the boreholes and for a few parameters, it is likely that the purging criterion of stability of the physico-chemical parameters was not sufficient. By default this leads to recommend to maintain the double criterion of stability of the physicochemical parameters and of a significant renewal of the water in the structure. To guaranty the operability of the procedure, a criterion defining a maximum volume to be purged could be discussed and then incorporated into future normative and regulatory documents. The results of this trial also confirm the difficulties associated with this type of borehole and the need, when possible, to prefer stations more suited to physico-chemical monitoring.



RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE

Liberté
Égalité
Fraternité



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Document à accès immédiat

Essai d'intercomparaison sur l'échantillonnage en eau souterraine Site de Gaye

Rapport final

Rapport Aquaref_BRGM/RP-71384-FR

Version 0 du 10 janvier 2022

Étude réalisée dans le cadre des opérations de service public du BRGM

Ghestem Jean-Philippe, Gal Frédérick, Moreau Pauline

Vérificateur :

Nom : GUERIN Valérie

Fonction : Chef de projet

Date : 07/01/2022

Signature :

Approbateur :

Nom : AMALRIC Laurence

Fonction : Responsable d'unité

Date : 31/01/2022

Signature :

Avec le soutien de

MINISTÈRE
DE LA TRANSITION
ÉCOLOGIQUE



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

Contact : qualite@brgm.fr

Avertissement

Ce rapport est adressé en communication exclusive au demandeur, au nombre d'exemplaires prévu.

Le demandeur assure lui-même la diffusion des exemplaires de ce tirage initial.

La communicabilité et la réutilisation de ce rapport sont régies selon la réglementation en vigueur et/ou les termes de la convention.

Le BRGM ne saurait être tenu comme responsable de la divulgation du contenu de ce rapport à un tiers qui ne soit pas de son fait et des éventuelles conséquences pouvant en résulter.

Votre avis nous intéresse

Dans le cadre de notre démarche qualité et de l'amélioration continue de nos pratiques, nous souhaitons mesurer l'efficacité de réalisation de nos travaux.

Aussi, nous vous remercions de bien vouloir nous donner votre avis sur le présent rapport en complétant le formulaire mis à votre disposition.

Mots clés : Echantillonnage – Eau souterraine – Intercomparaison – Contamination – Données

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

Ghestem Jean-Philippe, Gal Frédérick, Moreau Pauline (2022) – Essai d'intercomparaison sur l'échantillonnage en eau souterraine

Site de Gaye. Rapport final V0. Rapport Aquaref_BRGM/RP-71384-FR, 136 p.

© BRGM, 2022, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.
IM003-MT008-P2-21/09/2021

Synthèse

La qualité des données acquises dans le cadre des programmes de surveillance environnementaux (notamment ceux de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau) est un enjeu majeur pour des prises de décision fiables. L'acquisition d'une donnée environnementale passe la plupart du temps par une étape de prélèvement d'un échantillon ponctuel représentatif du milieu étudié. Cette étape capitale de la chaîne analytique conditionne fortement la qualité du résultat final. Les essais d'intercomparaison sont des outils très utiles pour connaître et améliorer cette qualité.

Cet essai d'intercomparaison sur l'échantillonnage en eau souterraine organisé par le BRGM dans le cadre des programmes Aquaref avait ainsi pour objectif d'évaluer l'impact des pratiques de 10 équipes de préleveurs sur les résultats de surveillance d'environ 120 paramètres. Par rapport à l'essai similaire organisé par Aquaref en 2009, cet essai avait la particularité de s'intéresser à des polluants plus divers et notamment à des polluants considérés comme à risque de contamination lors des opérations d'échantillonnage (par exemple contamination par le matériel pour les plastifiants ou par l'opérateur ou les produits de soin corporel). Il avait aussi comme objectif de traiter une typologie d'ouvrage plus complexe que le piézomètre étudié en 2009 : la station choisie est constituée de 2 ouvrages (PF et GF) implantés à quelques mètres et présentant de gros volumes de colonne d'eau (2,6 et 32 m³). Les exigences normatives ou réglementaires pour ce type d'ouvrage sont le plus souvent absentes, peu précises, ou posent des difficultés opérationnelles fortes.

L'exploitation de l'essai a été faite sur un plan qualitatif (pratiques d'échantillonnage) et sur un plan quantitatif (dispersion des résultats obtenus par les différentes équipes pour les mesures sur site et les paramètres chimiques). Les deux ouvrages étudiés ont montré une stabilité suffisante pour que les données soient exploitées. Des informations sur les risques de contamination ont également pu être recueillies pour des substances absentes des eaux souterraines captées par les ouvrages considérés.

Du point de vue des pratiques d'échantillonnage et de l'étape de purge des ouvrages, il avait été précisé aux participants en amont de l'essai que, compte tenu des contraintes spécifiques d'organisation d'un tel essai et des caractéristiques des ouvrages, le respect de certaines règles de purge ne pourrait sans doute pas être assuré. Les participants ont mis en œuvre des matériels très divers, et notamment pour certains des pompes de très gros débits. Les différences importantes de pratique (facteur 200 sur les volumes de purge) n'ont eu aucun impact significatif sur les résultats pour l'ouvrage de plus gros volume (GF). A l'inverse pour l'ouvrage PF de moins gros volume et en moins bon état des difficultés d'exploitation des résultats sont apparues pour quelques paramètres (substances volatiles, quelques paramètres inorganiques) dans le cas du participant ayant mis en œuvre la purge la plus importante : les résultats de ce participant sont en écart par rapport aux résultats des 9 autres participants mais ces résultats se sont révélés très proches des résultats obtenus sur l'ouvrage voisin. Ces observations renvoient à la difficulté de déterminer la « vraie » valeur de concentration de ces paramètres pour l'ouvrage PF et à l'hypothèse que ce participant soit le seul à avoir obtenu des résultats corrects, si la chimie de l'eau de la nappe est proche de celle de la chimie de l'ouvrage GF. Compte tenu de ces doutes, les écarts pour ce participant n'ont pas été considérés comme relevant d'un signal d'alerte concernant ses pratiques.

Les profondeurs d'échantillonnage choisies par les participants ont été conformes aux exigences normatives et réglementaires à l'exception des profondeurs choisies par un participant. Pour ce participant les écarts significatifs sur quelques paramètres pour l'ouvrage PF sont très certainement liés à des profondeurs insuffisantes et donc au manque de représentativité de l'eau échantillonnée (échantillonnage en zone peu passante).

Les résultats des mesures sur site ont montré (principalement pour pH, conductivité électrique et O₂ dissous) des dispersions faibles et proches de dispersions observées dans le cadre d'essais d'intercomparaison pour lesquels les mesures sont réalisées dans des conditions de laboratoire. La dispersion supplémentaire apportée par une évaluation sur site semble donc négligeable pour ces paramètres. Pour la température une partie des dispersions observées est sans doute liée au réchauffement des tuyaux de pompage en surface. Les résultats pour le potentiel redox montrent des dispersions de l'ordre de 15%, plus élevées que pour les autres paramètres mesurés sur site et qui confirment la difficulté de mesure de ce paramètre notamment en raison des difficultés de stabilisation. Les résultats pour la turbidité n'ont pas pu être exploités en raison de dispersions trop importantes et du manque de stabilité de ce paramètre au cours de l'essai. Les dispersions ont probablement été impactées par la prise en compte insuffisante pour certains participants des phénomènes de condensation sur le flacon lors de la mesure.

Parmi les 74 micropolluants organiques qui n'ont été retrouvés dans aucun des échantillons, il est notable de constater l'absence de certaines substances pour lesquelles des risques de contamination (matériel, personnel) existent : la plupart des alkylphénols, HAP, organoétains, composés perfluorés et des phtalates, le bisphénol A, le diclofénac, le kétoprofène, et les parabènes. Pour ces substances, les pratiques et les matériels des participants ont donc été de qualité et de propreté suffisante pour ne pas contaminer les échantillons (aux niveaux réglementaires de performance analytique).

A l'inverse, des contaminations d'intensités variables ont été observées pour 4 nonylphénol, éthylbenzène, xylène, toluène, 1-1 dichloroéthane, caféine, galaxolide, phénanthrène, PFOS ; diisobutylphtalate, bisphénol S. A l'exception des composés xylène, éthylbenzène, toluène, les contaminations sont rares et ne concernent en général qu'un faible nombre de participant. Malgré cela, ces composés et de façon plus large leurs familles doivent rester des points d'attention à la fois pour les préleveurs (substances à considérer en priorité dans le cadre de réalisation de contrôle qualité) et pour les gestionnaires et utilisateurs de données (risques possibles de faux positifs). Pour les 3 paramètres de la famille des BTEX, 4 participants sont concernés et il est possible que des contaminations liées à la proximité de sources d'essence (bidons, groupes électrogènes, ...) ou bien à des contaminations croisées soient en cause.

Les contaminations observées sur les métaux sont globalement très faibles et de moindre intensité que les contaminations observées lors de l'essai d'intercomparaison organisé par Aquaref en 2009, montrant ainsi la forte amélioration des pratiques et l'apport des procédures de contrôle qualité sur l'échantillonnage (blancs). Cependant quelques rares contaminations, de faible intensité, ont été observées principalement pour Cr, Cu et Zn.

Cet essai a donc permis d'identifier des écarts de résultats du fait de contaminations ou d'un manque de représentativité de l'échantillonnage. Le point le plus complexe a concerné la purge sur des ouvrages de gros volumes pour lesquels le respect des critères normatifs est difficile compte tenu des volumes importants à purger (équipements lourds, extraction et évacuation de quantités très importantes d'eau, temps à passer sur site). L'essai a montré que la purge de volumes très importants n'est pas toujours nécessaire. Mais sur l'ouvrage de plus petite taille et pour quelques paramètres, il est probable que le critère de stabilité des paramètres physico-chimiques n'ait pas été un critère suffisant. Ceci amène donc par défaut à recommander de

maintenir le double critère de stabilité des paramètres physico-chimiques et d'un renouvellement significatif de l'eau de l'ouvrage. Dans un souci d'opérationnalité, un critère définissant un volume maximal à purger pourrait être discuté puis intégré dans les futurs documents normatifs et réglementaires. Les constats faits lors de cet essai concernant la purge confirment également les difficultés liées à ce type d'ouvrage et le besoin, lorsque cela est possible, de favoriser des stations plus adaptées à la surveillance physico-chimique.

Sommaire

Table des matières

1. Introduction	20
1.1. Contexte.....	20
1.2. Essai d'intercomparaison sur l'échantillonnage en eau souterraine de 2009 [5]	21
1.3. Objectif de l'essai 2021	22
1.4. Remerciements	23
2. Préparation de l'essai	25
2.1. Choix du site	25
2.2. Paramètres	27
2.3. Participants	33
3. Méthodologie.....	35
3.1. Organisation de l'essai	35
3.1.1. <i>Organisation d'une journée type</i>	35
3.1.2. <i>Flaconnage, conditionnement et transport</i>	35
3.1.3. <i>Analyses</i>	36
3.1.4. <i>Conditions météorologiques</i>	36
3.1.5. <i>Suivi du site</i>	36
3.2. Traitement des résultats quantitatifs	39
3.2.1. <i>Généralités</i>	39
3.2.2. <i>Traitement des résultats</i>	40
3.2.3. <i>Exemple d'un jeu de données pour un paramètre</i>	41
3.2.4. <i>Cas des mesures sur site</i>	43
4. Résultats concernant les pratiques d'échantillonnage.....	44
4.1. Mesures des Caractéristiques de l'ouvrage	47
4.1.1. <i>Niveau piézométrique</i>	47
4.1.2. <i>Diamètre et profondeur</i>	48
4.2. Phase de purge.....	48
4.2.1. <i>Contexte spécifique de cet essai</i>	48
4.2.2. <i>Matériel</i>	48
4.2.3. <i>Volumes purgés et critères de fin de purge</i>	49
4.3. Échantillonnage.....	50
4.3.1. <i>Profondeur</i>	50
4.3.2. <i>Types de tuyau</i>	52
5. Résultats quantitatifs : mesures de terrain	53
5.1. pH	53
5.2. Conductivité	53
5.3. Température.....	54
5.4. Oxygène dissous.....	54
5.5. Potentiel redox	55
5.6. Turbidité	55
6. Résultats quantitatifs : paramètres organiques	65
6.1. Paramètres jamais retrouvés.....	65
6.2. Paramètres retrouvés de façon ponctuelle	68
6.3. Paramètres systématiquement quantifiés	74
6.3.1. <i>Triazines et métabolites</i>	74
6.3.2. <i>Substances volatiles</i>	84

6.3.3. Carbone Organique Total	90
7. Résultats quantitatifs : micropolluants inorganiques.....	93
7.1. Résultats par élément	93
7.1.1. Aluminium	93
7.1.2. Arsenic.....	94
7.1.3. Bore	94
7.1.4. Barium.....	94
7.1.5. Cobalt	95
7.1.6. Chrome	95
7.1.7. Cuivre	95
7.1.8. Fer	96
7.1.9. Lithium	96
7.1.10. Manganèse.....	97
7.1.11. Molybdène.....	98
7.1.12. Nickel.....	98
7.1.13. Sélénium	98
7.1.14. Etain	98
7.1.15. Uranium.....	99
7.1.16. Zinc	99
7.2. Synthèse pour les micropolluants inorganiques.....	100
8. Synthèse par participant.....	115
9. Conclusion et perspectives.....	117
10. Bibliographie.....	120

Liste des figures

Figure 1 : ouvrage de reconnaissance PF (premier plan) et puits GF de la station de Gaye.	25
Figure 2 : coupe technique du puits GF (à gauche) et coupe technique et géologique de l'ouvrage de reconnaissance PF (à droite)	26
Figure 3 : liste des substances organiques de l'essai - cf texte (4 parties).....	31
Figure 4 : liste des paramètres de l'essai hors paramètres organiques (cf texte).....	32
Figure 5 : composition des principaux éléments majeurs de la nappe d'eau souterraine du site	37
Figure 6 : résultats des analyses de suivi de l'ouvrage de reconnaissance (PF) pour les éléments majeurs et les paramètres physico-chimiques.....	37
Figure 7 : résultats des analyses de suivi du puits (GF) pour les éléments majeurs et les paramètres physico-chimiques	38
Figure 8 : évolution de la turbidité pour GF en fonction du jour d'essai (moyenne et écart-type de l'ensemble des résultats du jour participants et suivi du site – un seul résultat pour J3) ..	39
Figure 9 : exemple de représentation graphique (pour le trichloroéthylène et pour PF)	42
Figure 10 : exemple de tableau de résultats (pour le trichloroéthylène)	43

Figure 11 : conditions, pratiques d'échantillonnage pour les participants et pour le suivi du site : ouvrage de reconnaissance PF - (1) : moyenne sur 5 jours (2) : mesure à la sonde de diagraphie	45
Figure 12 : conditions, pratiques d'échantillonnage pour les participants et pour le suivi du site : puits GF – (1) : moyenne sur 5 jours (2) : mesure à la sonde de diagraphie	46
Figure 13 : évolution des mesures de niveau piézométrique au cours de la semaine de l'essai (résultats des participants et du suivi du site)	47
Figure 14 : volume purgé par rapport au volume de colonne d'eau	50
Figure 15 : profondeurs de prélèvement des participants et du suivi du site pour PF et GF ..	51
Figure 16 : synthèse des données de l'essai pour les mesures terrain : moyenne et écart-type robuste de l'essai (nd : non déterminé).....	53
Figure 17 : comparaison des températures relevées par les participants à l'essai sur PF entre matin et après-midi. Les box plot présentent médiane (trait noir), moyenne (croix rouge), quartiles et données min et max.	54
Figure 18 : évolution du potentiel redox sur la semaine de l'essai pour PF (tous résultats confondus - suivi du site et participants).....	55
Figure 19 : résultats de l'essai pour le pH.....	57
Figure 20 : résultats de l'essai pour la conductivité.....	58
Figure 21 : résultats de l'essai pour la température	59
Figure 22 : résultats de l'essai pour l'oxygène dissous (%).....	60
Figure 23 : résultats de l'essai pour l'oxygène dissous (mg/l)	61
Figure 24 : résultats de l'essai pour le potentiel redox corrigé (mV).....	62
Figure 25 : résultats de l'essai pour la turbidité.....	63
Figure 26: liste des substances jamais quantifiées au cours de l'essai (nom du paramètre, code sandre, famille chimique sandre et limite de quantification lors de l'essai) (2 parties) ..	67
Figure 27 :substances quantifiées de façon ponctuelle par les participants et le suivi de site lors de l'essai – Tous les résultats sont en µg/l – (1) : pour cette substance les nombreuses données ne sont pas fournies – (3 parties).....	71
Figure 28 : synthèse des données de l'essai pour les paramètres systématiquement quantifiés : moyenne et écart-type robuste de l'essai (nd : non déterminé – cf. texte)	74
Figure 29 : résultats de l'essai pour l'atrazine.....	75
Figure 30 : résultats de l'essai pour l'atrazine-2-hydroxy	76
Figure 31 : résultats de l'essai pour la deséthylatrazine.....	77
Figure 32 : résultats de l'essai pour la deséthylterbutylazine (cf texte pour participants 4 et 8)	78
Figure 33 : résultats de l'essai pour l'atrazine déisopropyl.....	79
Figure 34 : résultats de l'essai pour l'hexazinone	80
Figure 35 : résultats de l'essai pour la simazine	81
Figure 36 : évolution temporelle pour l'atrazine-déséthyl-déisopropyl au cours de la semaine (résultats de contrôle du site)	82
Figure 37: résultats du suivi de site pour l'hexazinone.....	83
Figure 38 : résultats de suivi de site pour la simazine.....	84

Figure 39 : résultats de l'essai pour le chloroforme - (1) : cf. texte	85
Figure 40 : résultats de l'essai pour le tétrachloréthylène- (1) : cf. texte	86
Figure 41 : résultats de l'essai pour le trichloréthylène- (1) : cf. texte.....	87
Figure 42 : synthèse des données pour chloroforme (haut-gauche), tétrachloréthylène (haut-droit) et trichloréthylène (en bas) en fonction de l'ouvrage. Les box plot présentent médiane (trait noir), moyenne (croix rouge), quartiles et données min et max.....	88
Figure 43 : évolution des concentrations de chloroforme en fonction de la profondeur pour GF et PF	89
Figure 44 : résultats de l'essai pour le carbone organique total	91
Figure 45 : synthèse des résultats de l'essai pour les paramètres inorganiques : moyenne et écart-type robuste de l'essai (nd : non déterminé – cf texte).....	93
Figure 46 : synthèse des données pour le barium en fonction de l'ouvrage. Les box plot présentent médiane (trait noir), moyenne (croix rouge), quartiles et données min et max	95
Figure 47 : évolution temporelle du fer sur la semaine de l'essai pour PF (données participants et suivi de site)	96
Figure 48 : synthèse des résultats pour le lithium en fonction de l'ouvrage. Les box plot présentent médiane (trait noir), moyenne (croix rouge), quartiles et données min et max	97
Figure 49 : évolution temporelle du manganèse sur la semaine de l'essai pour PF (données participants et suivi de site)	98
Figure 50 : synthèse des résultats pour l'uranium en fonction de l'ouvrage. Les box plot présentent médiane (trait noir), moyenne (croix rouge), quartiles et données min et max	99
Figure 51 : résultats de l'essai pour l'arsenic	101
Figure 52 : résultats de l'essai pour le bore (1 – cf texte).....	102
Figure 53 : résultats de l'essai pour le barium (1 – cf texte).....	103
Figure 54 : résultats de l'essai pour le cobalt.....	104
Figure 55 : résultats de l'essai pour le chrome	105
Figure 56 : résultats de l'essai pour le cuivre.....	106
Figure 57 : résultats de l'essai pour le fer	107
Figure 58 : résultats de l'essai pour le lithium (1 – cf. texte)	108
Figure 59 : résultats de l'essai pour le manganèse	109
Figure 60 : résultats de l'essai pour le molybdène	110
Figure 61 : résultats de l'essai pour le nickel	111
Figure 62 : résultats de l'essai pour le sélénium	112
Figure 63 : résultats de l'essai pour l'uranium (1 cf. texte).....	113
Figure 64 : résultats de l'essai pour le zinc	114
Figure 65 : synthèse des résultats de l'essai par participant (écarts sur les z-scores et contaminations soupçonnées).....	116
Figure 66 : passage caméra dans le forage de reconnaissance ; intervalle 0-13 m de profondeur.....	124
Figure 67 : passage caméra dans le forage de reconnaissance ; intervalle 14-27 m de profondeur.....	124

Figure 68 : passage caméra dans le puits ; intervalle 0-14 m de profondeur.	126
Figure 69 : passage caméra dans le puits ; intervalle 15-27 m de profondeur.	126
Figure 70 : aperçu des tubes présents à l'extérieur du puits.	127
Figure 71 : diagraphies géochimiques sur le forage de reconnaissance PF ; données de juin 2020 et de juin 2021 avant la réalisation de l'essai.	129
Figure 72 : diagraphies géochimiques sur le puits GF ; données de juin 2020 et de juin 2021 avant la réalisation de l'essai.	130
Figure 73 : évolution de la température dans le forage de reconnaissance PF au fur et à mesure du déroulé de l'essai (les points correspondent aux résultats de l'essai, participants et suivi du site)	132
Figure 74 : évolution de la conductivité électrique dans le forage de reconnaissance au fur et à mesure du déroulé de l'essai (les points correspondent aux résultats de l'essai, participants et suivi du site).	133
Figure 75 : évolution du taux d'oxygène dissous dans le forage de reconnaissance au fur et à mesure du déroulé de l'essai (les points correspondent aux résultats de l'essai, participants et suivi du site).	135
Figure 76 : évolution du potentiel redox dans le forage de reconnaissance au fur et à mesure du déroulé de l'essai (les points correspondent aux résultats de l'essai, participants et suivi du site).	136
Figure 77 : évolution de la température dans le puits au fur et à mesure du déroulé de l'essai (les points correspondent aux résultats de l'essai, participants et suivi du site).	138
Figure 78 : évolution de la conductivité électrique dans le puits au fur et à mesure du déroulé de l'essai.	139
Figure 79 : évolution du taux d'oxygène dissous dans le puits au fur et à mesure du déroulé de l'essai.	140
Figure 80 : évolution du potentiel redox dans le puits au fur et à mesure du déroulé de l'essai.	141

Liste des annexes

Annexe 1 : Caractéristiques détaillées des ouvrages et suivi du site par diagraphie physico-chimique.	115
--	-----

1. Introduction

1.1. CONTEXTE

La directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000 [1] fixe des objectifs à atteindre pour l'ensemble des milieux aquatiques européens, eaux souterraines comprises (bon état, réduction ou suppression des rejets de substances prioritaires, non détérioration de l'état des eaux). La directive fille sur la protection des eaux souterraines contre la pollution, adoptée le 12 décembre 2006 [2] précise les objectifs fixés par le DCE et notamment la notion de bon état chimique. Au niveau national, l'arrêté dit « surveillance » [3] précise notamment les fréquences d'échantillonnage et les listes de substances à surveiller.

A l'intérieur de ce cadre réglementaire, la qualité et la maîtrise des données acquises ont une importance capitale non seulement pour comparer des résultats à des valeurs seuils mais également pour identifier avec un degré de confiance suffisant les tendances d'évolution des concentrations en polluants. La qualité d'une donnée implique à la fois la maîtrise de la fiabilité des opérations d'analyses en laboratoire mais aussi de celle des opérations d'échantillonnage.

Les notions de comparabilité des données et d'estimation des incertitudes de mesure sont largement abordées par les laboratoires à travers notamment la participation à des campagnes d'intercomparaison appelées également essais d'aptitude. Ces campagnes sont particulièrement riches d'informations. Elles permettent bien sûr aux laboratoires de vérifier leurs performances et d'améliorer leurs pratiques mais elles apportent également, pour les utilisateurs de données, des informations sur la variabilité des résultats analytiques au sein de la profession et sur de possibles effets liés à l'utilisation de telle ou telle méthode d'analyse. De telles campagnes prenant en compte les aspects liés à l'échantillonnage sont rares.

Depuis sa création, Aquaref a fortement contribué à l'amélioration des opérations d'échantillonnage en :

- Rédigeant des guides techniques ;
- Contribuant à la diffusion des pratiques de réalisation de contrôle qualité (notamment les blancs terrain) ;
- Réalisant des études techniques sur les risques de contamination ;
- Organisant des campagnes à large échelle pour fournir des estimations d'incertitude échantillonnage.

Aquaref a également particulièrement contribué à la mise en place d'essais d'intercomparaison sur l'échantillonnage. Ainsi, entre 2008 et 2014 une série d'essais d'intercomparaison particulièrement novateurs a concerné :

- Les eaux de surfaces [4] ;
- Les eaux souterraines [5] ;
- Les eaux de rejets [6] ;
- Les eaux de lac [7] ;
- Les sédiments [8].

Ces essais ont permis de progresser rapidement sur l'évaluation des pratiques nationales et de l'impact de ces pratiques sur les résultats de surveillance. Depuis cette période, sous l'impulsion d'Aquaref, des essais d'aptitude sur les mesures sur site et sur l'échantillonnage se mettent en place progressivement dans le cadre d'essais organisés par AGLAE et BIPEA (organismes de comparaisons interlaboratoires).

1.2. ESSAI D'INTERCOMPARAISON SUR L'ÉCHANTILLONNAGE EN EAU SOUTERRAINE DE 2009 [5]

En 2009, un premier essai d'intercomparaison sur l'échantillonnage en eau souterraine a été organisé par Aquaref (BRGM/LNE). Il a réuni sur une semaine 9 équipes de préleveurs à côté de Troyes (10). Chaque équipe a échantillonné sur un piézomètre durant une demi-journée et a réalisé les analyses physico-chimiques de terrain. Les résultats ont été exploités de façon qualitative (observation détaillée des pratiques et comparaison aux normes et guides existants) et quantitative.

Pour un premier exercice de ce type, le site a été choisi avec des caractéristiques favorables du point de vue hydrogéologique (forte production, absence de stratification), afin de faciliter l'organisation et surtout le traitement des données.

Les paramètres chimiques qui ont été testés sont les nitrates, six pesticides (atrazine, simazine, DIA, DEA, terbutylazine, déséthylterbutylazine), un composé organique volatil (tétrachloréthylène) et une quinzaine d'éléments traces métalliques. L'exploitation quantitative a concerné également les paramètres mesurés sur site à savoir pH, conductivité électrique, oxygène dissous, température.

Lors de cet essai, l'enquête effectuée auprès des préleveurs ainsi que les observations faites sur le terrain ont mis en évidence de grandes diversités de pratiques (position de pompe, matériels utilisés, protocole de purge, ...). Ceci a conduit au cours des années qui ont suivi à la révision ou à la mise en place de guides (guides Aquaref – www.aquaref.fr) et de documents normatifs.

L'essai a été également exploité quantitativement. Les concentrations des polluants ont été suivis au cours de la semaine afin de s'assurer de la stabilité du site. La plupart des résultats ont montré une prédominance de la part analytique sur la part terrain dans la dispersion des résultats y compris pour des paramètres réputés délicats comme les composés organiques volatils.

Ainsi, dans les conditions de cet essai (type de site, préleveurs présents) l'impact des opérations d'échantillonnage s'est révélé faible devant la variabilité analytique (les analyses ont été faites dans un laboratoire unique). Ces observations ne signifient en aucun cas que les pratiques d'échantillonnage en eau souterraine n'ont pas d'impact sur les résultats de mesure. Pour obtenir de tels résultats (absence d'impact) et donc des données de qualité il est indispensable d'appliquer des protocoles fiables et de les maîtriser.

Les seuls paramètres pour lesquels l'effet lié au prélèvement était très largement majoritaire sont quelques éléments traces comme Cu, Zn. Pour ces éléments, il s'agissait très probablement de contamination des échantillons qui expliquent ces résultats. Les origines de ces contaminations peuvent être multiples (tuyau, matériel intermédiaire, ...). Depuis cet essai, la mise en place régulière de blancs « terrain » s'est développée, notamment dans le cadre d'exigences normatives [9] et de l'accréditation COFRAC. Il reste que les problèmes de contamination pour certains composés (organiques ou inorganiques) comptent toujours parmi les principales difficultés liées à l'échantillonnage.

Les résultats des mesures des paramètres physico-chimiques de terrain ont montré une bonne cohérence entre les mesures des participants et les mesures de contrôle même si les incertitudes sont très variables en fonction des paramètres et des participants. Les deux principaux enseignements de l'essai pour ces paramètres ont concerné la nécessité de vérifier

sur site les sondes de mesure afin de détecter d'éventuelles dérives ainsi que le besoin pour les participants de mieux connaître les caractéristiques de leurs appareils de mesures.

Les données chiffrées issues de cet essai ont permis de disposer de premiers ordres de grandeurs d'incertitudes liées aux opérations d'échantillonnage [10].

1.3. OBJECTIF DE L'ESSAI 2021

Depuis 2009, les pratiques des opérateurs d'échantillonnage ont beaucoup évolué, l'accréditation COFRAC s'est très largement développée sur les prélèvements. Par ailleurs, les listes de substances réglementaires à surveiller en eau souterraine ont été très fortement modifiées. Elles se sont diversifiées bien au-delà des polluants « historiques » de type métaux, pesticides, composés volatils. Des polluants issus notamment de produits d'usage courant, particulièrement délicats à échantillonner ou à analyser ont été ajoutés (plastifiants, produits de soin corporels, ...).

Cet essai d'intercomparaison sur l'échantillonnage en eau souterraine est ainsi proposé afin de faire une évaluation de ces évolutions et des conséquences sur la fiabilité des résultats.

L'essai proposé n'est pas en premier lieu un essai d'aptitude destiné à évaluer spécifiquement chaque préleveur. Il s'agit d'un essai collaboratif dont les objectifs sont décrits ci-dessous. Cependant, chaque participant pourra connaître précisément ses résultats et les comparer aux résultats des autres participants.

Pour l'essai 2021, il est proposé de s'appuyer sur la méthodologie mise en place en 2009. Les objectifs pour cet essai seront donc :

- Un objectif qualitatif d'observation et d'évaluation des pratiques de prélèvements en eau souterraine ;
- Un objectif quantitatif d'estimation de la variabilité des résultats obtenus par les participants en limitant la variabilité analytique par la sélection d'un seul laboratoire par famille de substance. Cet objectif qualitatif concernera également les paramètres mesurés sur site (pH, conductivité, ...). Les facteurs pris en compte pour estimer la variabilité des résultats vont de la technique de prélèvement mise en œuvre jusqu'au conditionnement de l'échantillon avant le transport au laboratoire. Les effets liés au transport, à la conservation et à l'analyse seront minimisés (opérateur unique) afin de mieux caractériser les effets « terrain ».

Par rapport à l'essai de 2009 les nouveautés proposées sont les suivantes :

- S'intéresser à de nouvelles substances ou paramètres ayant intégré les programmes de surveillance des eaux souterraines et principalement aux substances pour lesquelles des effets liés à l'échantillonnage sont suspectés ;
- En lien avec ce dernier point, focaliser en grande partie l'essai sur les risques de contamination lors des opérations d'échantillonnage (contamination par le matériel pour les plastifiants par exemple ou par l'opérateur ou les produits de soin corporel par exemple) qui sont une des principales sources d'anomalie lors de l'échantillonnage. Cet essai pourra notamment servir aux participants à tester leur matériel quant aux risques de contamination pour certains paramètres.

Le type de site choisi est également légèrement différent de l'essai de 2009. Le site choisi en 2009 était un site « classique » de type piézomètre. Pour cet essai 2021, un forage de reconnaissance ainsi qu'un puits de dimension plus large situé sur le même site ont été choisis.

1.4. REMERCIEMENTS

Les organisateurs remercient :

- L'ensemble des participants à l'essai. L'organisation a été largement facilitée par le parfait respect des consignes et des horaires ;
- MM Berri (SGS) et Paiusco (LDE31) pour les échanges préalables à l'essai (choix du site) ;
- M^r Aubin de la Communauté de Communes de Sézanne Sud-Ouest Marnais (CCSSOM), gestionnaire du site pour avoir autorisé l'accès au site ;
- Mme Ouvrard de l'Agence de l'Eau Seine Normandie pour les échanges préalables à l'essai et le choix du site

2. Préparation de l'essai

2.1. CHOIX DU SITE

Les critères qui ont été utilisés pour le choix du site ont été les suivants :

- Site accessible et permettant l'organisation d'un tel essai sur une semaine ;
- Site faisant partie des programmes de surveillance nationaux ;
- Site sur lequel il existe une diversité de familles de polluants ;
- Si possible, site plus complexe au niveau échantillonnage que le site utilisé en 2009 (piézomètre en contexte hydrogéologique homogène).

Après consultation des 6 agences de l'eau, des participants à la commission AFNOR T91E sur l'échantillonnage et après étude des données de la base ADES, le choix s'est porté sur la station de Gaye dans le département de la Marne (51120). Elle fait partie du réseau de surveillance de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie et du réseau RNAOE 2021 (Risque de Non Atteinte des Objectifs Environnementaux) pour les paramètres pesticides et nitrates, la présence de perchlorates y est également relevée.

Cette station comporte deux ouvrages datant de 1973 (Figure 1) :

- Un forage de reconnaissance, de 30 m de profondeur, de diamètre interne proche de 35 cm. Peu d'éléments géométriques sont rapportés pour cet ouvrage. Cette situation n'est pas favorable en général à un bon échantillonnage mais se rencontre parfois sur certaines stations. Le volume de la colonne d'eau de cet ouvrage est de l'ordre de 2,5 m³. Ce forage de reconnaissance, **qui sera appelé PF dans la suite du rapport**, a servi à dimensionner un puits, implanté à environ 5 m de distance. Ce forage a sans doute été très peu utilisé depuis sa création. Il est en partie constitué d'un tubage en acier fortement corrodé ayant entraîné la formation de dépôts précipités ;
- Un puits de diamètre intérieur de 200 cm de 0 à 7,60 m de profondeur (tube plein), puis de 120 cm de 7,60 m à 26,16 m de profondeur (tube crépine). Un cuvelage étanche est présent jusqu'à 11 m de profondeur. Le volume de colonne d'eau de cet ouvrage est très important, de l'ordre de 32 m³. **Cet ouvrage sera appelé GF dans la suite du rapport.**



Figure 1 : ouvrage de reconnaissance PF (premier plan) et puits GF de la station de Gaye

Les suivis réglementaires sont pratiqués sur le puits de large diamètre (GF). Les coupes techniques de ces deux ouvrages sont présentées sur la Figure 2. Le débit maximal d'exploitation du puits lorsqu'il servait à l'alimentation en eau était de 120 m³/h, la production de la nappe de la craie ayant été évaluée à 210 m³/h.

En amont de l'essai, la station de Gaye (et principalement le forage de reconnaissance) a fait l'objet d'une reconnaissance détaillée avec notamment la mise en œuvre de diagraphies physicochimiques, la réalisation de purge, d'échantillonnages et d'analyses chimiques [11]. Sur ce site on peut noter la présence de pesticides, de composés volatils et de quelques métaux. La plupart des composés sensibles aux risques de contamination lors des opérations d'échantillonnage sont absents mais cela permettra plus facilement d'évaluer les contaminations le cas échéant.

Suite à ces tests de caractérisation, cette station a montré qu'elle répondait aux critères décrits plus haut et a été sélectionnée. Afin d'enrichir l'essai il a été décidé que les opérations d'échantillonnage seraient réalisées sur les 2 ouvrages (PF et GF).

L'annexe 1 donne quelques informations complémentaires sur les 2 ouvrages notamment via des résultats de diagraphies physico-chimiques et de passage caméra.

2.2. PARAMETRES

Les paramètres ont été sélectionnés parmi les paramètres analysés dans les programmes de surveillance des eaux souterraines en application de l'arrêté surveillance [3]. Cependant tous les paramètres de cet arrêté n'ont pas été analysés. Le choix s'est porté :

- Sur les paramètres présents sur le site (principalement pesticides, composés volatils, métaux) ;
- Sur les familles de paramètres non présents sur le site mais pour lesquelles des risques de contamination existent lors des opérations d'échantillonnage (phtalates, alkylphénols, produits de soin corporels comme parabènes, diclofénac, ...).

La liste de paramètres initialement sélectionnés a été élargie avec des paramètres analysés par les laboratoires dans les mêmes filières analytiques. La liste des paramètres est présentée en Figure 3 et Figure 4, avec la famille chimique SANDRE, les limites de quantification pratiquées pour l'essai et le rapport entre la LQ de l'essai et la LQ réglementaire [12]. Le commentaire « so » (sans objet) signifie que la substance ne fait pas partie de l'avis agrément. Les substances surlignées en vert font partie de la liste des substances à surveiller dans les eaux souterraines en application de l'arrêté surveillance [3].

SANDRE	Paramètre	Famille Chimique SANDRE	LQ (µg/l)	LQ avis agrément (µg/l)
2766	Bisphénol A	Alkylphénols, nonylphénols et bisphénols A	0,02	0,05
1958	4-Nonylphenol	Alkylphénols, nonylphénols et bisphénols A	0,02	0,1
5345	4-Nonylphenols monoethoxylate	Alkylphénols, nonylphénols et bisphénols A	0,02	so
6369	4-nonylphénol diéthoxylate	Alkylphénols, nonylphénols et bisphénols A	0,02	so
1959	4-tert-Octylphenol	Alkylphénols, nonylphénols et bisphénols A	0,02	0,03
6371	4-tert-Octylphénol Diéthoxylate	Alkylphénols, nonylphénols et bisphénols A	0,02	so
6370	4-tert-Octylphénol Monoéthoxylate (OP1EO)	Alkylphénols, nonylphénols et bisphénols A	0,02	so
7594	Bisphénol S	Alkylphénols, nonylphénols et bisphénols A	0,02	0,02
1578	2,4-Dinitrotoluène	Benzène et dérivés	0,2	1
1577	2,6-Dinitrotoluène	Benzène et dérivés	0,5	0,5
2613	2-Nitrotoluène	Benzène et dérivés	0,05	so
2614	Nitrobenzène	Benzène et dérivés	0,05	0,1
1114	Benzène	Benzène et dérivés	0,2	1
1278	Toluène	Benzène et dérivés	0,1	0,5
1633	Isopropylbenzène	Benzène et dérivés	1	so
1497	Ethylbenzène	Benzène et dérivés	0,2	so
1292	o-Xylène	Benzène et dérivés	0,03	0,3
1584	Biphényl	Benzène et dérivés	0,01	0,05
5299	N-Butylbenzenesulfonamide	Benzène et dérivés	0,5	0,1
1652	Hexachloro-1,3-butadiène	COHV, solvants chlorés, fréons	0,02	0,03
1530	Bromométhane	COHV, solvants chlorés, fréons	0,03	0,05
1272	Tetrachloroéthylène	COHV, solvants chlorés, fréons	0,1	0,5
1284	1,1,1-Trichloroéthane	COHV, solvants chlorés, fréons	0,1	0,05
1753	Chlorure de vinyle	COHV, solvants chlorés, fréons	0,1	0,25
1286	Trichloroéthylène	COHV, solvants chlorés, fréons	0,1	0,5
1285	1,1,2-Trichloroéthane	COHV, solvants chlorés, fréons	0,25	0,25
1160	1,1-Dichloroéthane	COHV, solvants chlorés, fréons	0,1	so
1167	Bromodichlorométhane	COHV, solvants chlorés, fréons	0,5	0,5
1122	Bromoforme (tribromométhane)	COHV, solvants chlorés, fréons	0,5	0,5
1168	Dichlorométhane	COHV, solvants chlorés, fréons	4,5	5

SANDRE	Paramètre	Famille Chimique SANDRE	LQ (µg/l)	LQ avis agrément (µg/l)
1727	Trans-1,2-dichloroéthylène	COHV, solvants chlorés, fréons	0,5	so
1835	1,3-dichloropropène (Trans)	COHV, solvants chlorés, fréons	0,05	so
1656	Hexachloroéthane	COHV, solvants chlorés, fréons	1	so
1834	cis-1,3-Dichloropropène	COHV, solvants chlorés, fréons	0,05	so
1498	1,2-Dibromoéthane	COHV, solvants chlorés, fréons	0,02	0,1
1456	cis 1,2-Dichloroéthylène	COHV, solvants chlorés, fréons	0,5	0,5
2065	3-Chloropropène	COHV, solvants chlorés, fréons	0,1	so
1271	1,1,2,2- Tétrachloroéthane	COHV, solvants chlorés, fréons	0,02	0,05
1276	Tétrachlorure de carbone	COHV, solvants chlorés, fréons	0,1	0,5
2611	Chloroprène	COHV, solvants chlorés, fréons	1	so
1135	Chloroforme (trichlorométhane)	COHV, solvants chlorés, fréons	0,5	0,8
1158	Dibromochlorométhane	COHV, solvants chlorés, fréons	0,2	0,5
1161	1,2-Dichloroéthane	COHV, solvants chlorés, fréons	0,1	2
6618	Galaxolide	Divers (autres organiques)	0,02	0,03
6519	Caféine	Divers (autres organiques)	0,02	0,05
5349	Diclofenac	Divers (autres organiques)	0,01	0,01
5353	Kétoprofène	Divers (autres organiques)	0,01	0,01
6520	Cotinine	Divers (autres organiques)	0,005	0,02
6644	Ethylparaben	Divers (autres organiques)	0,01	0,01
6695	Methylparaben	Divers (autres organiques)	0,01	0,01
6751	Paraxanthine	Divers (autres organiques)	0,05	0,05
6693	Propylparaben	Divers (autres organiques)	0,01	0,01
1618	2-méthylnaphtalène	HAP (Hydrocarbures, aromatiques, polycyclique, pyrolytique et dérivés)	0,005	0,01
1622	Acénaphthylène	HAP (Hydrocarbures, aromatiques, polycyclique, pyrolytique et dérivés)	0,01	so
1453	Acénaphène	HAP (Hydrocarbures, aromatiques, polycyclique, pyrolytique et dérivés)	0,01	0,01
1458	Anthracène	HAP (Hydrocarbures, aromatiques, polycyclique, pyrolytique et dérivés)	0,01	0,01

SANDRE	Paramètre	Famille Chimique SANDRE	LQ (µg/l)	LQ avis agrément (µg/l)
1115	Benzo(a)pyrène	HAP (Hydrocarbures, aromatiques, polycyclique, pyrolytique et dérivés)	0,001	0,01
1082	Benzo(a)anthracène	HAP (Hydrocarbures, aromatiques, polycyclique, pyrolytique et dérivés)	0,001	0,005
1116	Benzo(b)fluoranthène	HAP (Hydrocarbures, aromatiques, polycyclique, pyrolytique et dérivés)	0,005	0,005
1118	Benzo(ghi)Pérylène	HAP (Hydrocarbures, aromatiques, polycyclique, pyrolytique et dérivés)	0,0006	0,001
1117	Benzo(k)fluoranthène	HAP (Hydrocarbures, aromatiques, polycyclique, pyrolytique et dérivés)	0,005	0,005
1476	Chrysène	HAP (Hydrocarbures, aromatiques, polycyclique, pyrolytique et dérivés)	0,0018	0,01
1621	Dibenz(a,c/a,h)anthracène	HAP (Hydrocarbures, aromatiques, polycyclique, pyrolytique et dérivés)	0,005	0,01
1191	Fluoranthène	HAP (Hydrocarbures, aromatiques, polycyclique, pyrolytique et dérivés)	0,005	0,01
1623	Fluorène	HAP (Hydrocarbures, aromatiques, polycyclique, pyrolytique et dérivés)	0,01	0,01
1204	Indeno (1,2,3-cd) Pyrène	HAP (Hydrocarbures, aromatiques, polycyclique, pyrolytique et dérivés)	0,0006	0,001
1517	Naphtalène	HAP (Hydrocarbures, aromatiques, polycyclique, pyrolytique et dérivés)	0,05	0,05
1524	Phénanthrène	HAP (Hydrocarbures, aromatiques, polycyclique, pyrolytique et dérivés)	0,002	0,01
1537	Pyrène	HAP (Hydrocarbures, aromatiques, polycyclique, pyrolytique et dérivés)	0,002	0,01
1512	MTBE	Hydrocarbures et indices liés	0,5	0,5
6372	Triphénylétain (Fentin)	Organométalliques	0,002	so
7074	Dibutylétain cation	Organométalliques	0,002	so
7495	Diphénylétain (DPhT)	Organométalliques	0,002	so
7497	Monophénylétain (MPhT)	Organométalliques	0,002	so

SANDRE	Paramètre	Famille Chimique SANDRE	LQ (µg/l)	LQ avis agrément (µg/l)
2879	Tributylétain cation	Organométalliques	0,00005	0,0002
1936	Tetrabutylétain (TTBT)	Organométalliques	0,01	so
7494	DiOctylétain cation (DOT)	Organométalliques	0,01	0,02
2925	m+p-Xylène	Paramètre calculé	0,03	0,3
6560	Acide sulfonique de perfluorooctane	PFC (PFOA, PFOS)	0,0002	so
6550	Acide perfluorodecane sulfonique	PFC (PFOA, PFOS)	0,002	0,01
6830	Sulfonate de perfluorohexane (PFHxS)	PFC (PFOA, PFOS)	0,002	0,01
5978	Acide perfluorohexanoïque (PFHxA)	PFC (PFOA, PFOS)	0,001	0,01
5977	Acide perfluoroheptanoïque (PFHpA)	PFC (PFOA, PFOS)	0,002	0,01
6509	Acide perfluorodecanoïque (PFDA)	PFC (PFOA, PFOS)	0,002	0,01
5347	Acide perfluorooctanoïque (PFOA)	PFC (PFOA, PFOS)	0,002	0,01
1924	Butylbenzylphtalate	Phtalates	0,1	0,1
1462	Dibutylphtalate (DBP)	Phtalates	0,05	0,4
1461	Diéthylhexylphtalate (DEHP)	Phtalates	0,2	so
1527	Diéthylphtalate (DEP)	Phtalates	0,05	0,4
5325	Di-isobutyl phtalate (DiBP)	Phtalates	0,4	0,4
1489	Dimethylphtalate	Phtalates	0,1	0,4
3159	Atrazine desethyl 2-hydroxy	Triazines et métabolites	0,02	0,03
1830	Atrazine-déséthyl-déisopropyl	Triazines et métabolites	0,03	0,03
1109	Atrazine déisopropyl	Triazines et métabolites	0,005	0,01
1832	Atrazine-2-hydroxy	Triazines et métabolites	0,005	0,03
1108	Desethyl-atrazine	Triazines et métabolites	0,002	0,01
2045	Deséthyl-terbutylazine	Triazines et métabolites	0,002	0,01
1107	Atrazine	Triazines et métabolites	0,002	0,01
1263	Simazine	Triazines et métabolites	0,002	0,01
1673	Hexazinone	Triazines et métabolites	0,002	0,03
1841	COT	Indices globaux	300	300

Figure 3 : liste des substances organiques de l'essai - cf texte (4 parties)

SANDRE	Paramètre	LQ (µg/)	LQ/LQ avis agrément
1368	Ag	0,01	0,2
1370	Al	0,5	0,25
1369	As	0,05	0,2
1362	B	0,5	0,025
1396	Ba	0,05	0,01
1377	Be	0,01	0,25
1388	Cd	0,01	0,4
1379	Co	0,05	0,1
1389	Cr	0,1	0,1
1392	Cu	0,1	0,2
1393	Fe	0,1	1
1364	Li	0,1	0,1
1394	Mn	0,1	0,1
1395	Mo	0,05	0,05
1386	Ni	0,1	0,1
1382	Pb	0,05	0,125
1376	Sb	0,05	0,1
1385	Se	0,1	0,2
1380	Sn	0,05	0,05
1361	U	0,01	0,1
1383	Zn	0,5	0,25

Figure 4 : liste des paramètres de l'essai hors paramètres organiques (cf texte)

2.3. PARTICIPANTS

Les participants à l'essai ont été contactés via les agences de l'eau, via la commission AFNOR T91E sur l'échantillonnage des eaux, ou via une communication sur le site Aquaref en novembre et décembre 2020. La sélection s'est faite en fonction de l'ordre de réception des réponses.

Les participants à l'essai sont les laboratoires suivants :

- CARSO
- EUROFINs
- IANESCO
- INOVALYS
- IRH
- ISSEP
- LABOCEA
- LDA77
- LDE31
- PHYTOCONTROL

Les participants ont reçu en mars 2021, un document précisant les :

- Date et lieu de l'essai
- Objectifs de l'essai
- Consignes techniques (échantillonnages et mesures sur site à réaliser)
- Coupes techniques des 2 ouvrages.

Il a été demandé de ne pas dépasser 2 personnes par équipe.

3. Méthodologie

3.1. ORGANISATION DE L'ESSAI

3.1.1. Organisation d'une journée type

L'essai s'est déroulé sur une période d'une semaine, du 14 juin au 18 juin 2021. Dix équipes de préleveurs ont participé à l'essai. Par journée, deux équipes sont intervenues :

- une le matin (8h30-12h) ;
- et l'autre l'après midi (13h30-17h).

Pendant cette demi-journée il a été demandé aux préleveurs :

- d'appliquer leur mode opératoire d'échantillonnage ;
- d'utiliser leur propre matériel d'échantillonnage, en veillant à utiliser des matériels habituels des campagnes d'échantillonnage ;
- de réaliser deux échantillonnages : le premier dans le forage de reconnaissance (PF) et le second dans le puits (GF) ;
- de réaliser les mesures physico-chimiques sur chaque ouvrage.

Spécifiquement pour cet essai et compte tenu des contraintes de l'essai, de son mode d'organisation (délai d'intervention sur site de 1/2 j par équipe pour 10 équipes se succédant), des caractéristiques des ouvrages échantillonnés, le critère de fin de purge basé sur un nombre fixe de renouvellement du volume de puits (3 par exemple) n'a pas pu être strictement appliqué ou imposé aux participants. Un avertissement en ce sens a été ajouté dans les consignes aux participants. Il a cependant été demandé d'adapter au mieux le temps de purge en fonction :

- du temps à consacrer pour les 2 échantillonnages à réaliser ;
- des ouvrages à échantillonner ;
- des pratiques habituelles de l'organisme en termes de matériel et de mode opératoire (il est demandé au maximum d'utiliser les modes opératoires et les matériels de « routine »).

Des échantillonnages de contrôle ont été réalisés par le BRGM pendant toute la durée de l'essai afin de vérifier la stabilité du milieu (cf. 3.1.5).

3.1.2. Flaconnage, conditionnement et transport

Le flaconnage a été fourni aux participants par les laboratoires de l'essai. Pour les métaux, l'analyse s'est faite sur échantillon filtré. Il a été demandé aux participants de réaliser la filtration des échantillons sur site avec leur matériel de filtration dans les conditions habituelles de leurs pratiques.

Pour chaque échantillonnage les flacons ont été doublés afin de disposer d'un réplicat pour tout résultat. Ce réplicat permet une estimation de la répétabilité analytique mais il intègre aussi une composante liée à la répétabilité des opérations de conditionnement. Concrètement les participants, à partir du déclenchement de leur échantillonnage ont rempli intégralement

une première série de flacons pour l'ensemble des paramètres, puis immédiatement une deuxième série sans modifier les conditions de pompage.

Après chaque échantillonnage les flacons ont été remis aux organisateurs puis placés au réfrigérateur à 5+/-3°C.

Les flacons pour les métaux ainsi que les flacons pour le COT ont été acidifiés immédiatement par les organisateurs, respectivement avec HNO₃ et H₂SO₄. Des contrôles qualité pour les métaux traces ont été réalisés tous les jours pour vérifier l'absence de contamination liée à cette étape. Tous les résultats des blancs réalisés ont été inférieurs aux limites de quantification, montrant ainsi l'absence de contamination liée aux flacons fournis ainsi qu'aux opérations de stabilisation sur site. Le COT n'a pas fait l'objet de ce type de contrôles mais l'exploitation des résultats de l'essai n'a montré aucune anomalie pouvant être liée à une contamination lors de l'ajout de réactif.

En fin de chaque journée les échantillons pour analyses des micropolluants organiques ont été mis en glacières puis envoyés par navette spéciale au laboratoire. Ils ont été réceptionnés et pris en charge par le laboratoire dans la soirée. Les flacons stabilisés pour analyses des métaux et du COT ont été conservés au réfrigérateur (stabilisés) puis acheminés au laboratoire du BRGM en fin de semaine.

3.1.3. Analyses

Les analyses ont été réalisées :

- dans le laboratoire Eurofins (micropolluants organiques) ;
- dans les laboratoires du BRGM (métaux, COT).

Hormis pour la substance 1,1,1-Trichloroéthane (1284) et le NBBS (5299) les limites de quantification atteintes pour cet essai sont inférieures ou égales à la LQ réglementaire de l'avis agrément [12].

Pour les métaux et le COT, les analyses ont été faites dans un ordre aléatoire afin de limiter la variabilité analytique dans l'exploitation des résultats. Pour ces paramètres, toutes les analyses ont été faites dans des conditions de répétabilité.

Pour les micropolluants organiques, le besoin de prise en charge rapide a nécessité des prises en charge et analyses au fil de la semaine, en fonction de l'arrivée des échantillons.

3.1.4. Conditions météorologiques

L'essai s'est déroulé dans une période stable sans pluie. Les températures tout au long de la semaine ont été élevées (régulièrement autour de 28-32°C).

3.1.5. Suivi du site

Le site a fait l'objet d'un suivi tout au long de la semaine afin de vérifier l'absence de dérive. Ce suivi a consisté en :

- Des diagraphies physicochimiques (profils verticaux des paramètres conductivité, oxygène, température, potentiel redox) effectuées en milieu et fin de journée sur chaque ouvrage. Ces diagraphies avaient comme objectif de vérifier les caractéristiques de la colonne d'eau, ses éventuelles stratifications ou éventuels mélanges au cours de la semaine, suite à l'application des protocoles d'échantillonnage des participants. Les résultats de ces suivis sont présentés en annexe 1 ;
- Des échantillonnages, mesures sur site et analyses de contrôle réalisés en milieu de journée. Les échantillonnages ont été faits chaque jour dans les mêmes conditions techniques de profondeur de pompe, de durée et de débit de pompage, dans la limite du temps disponible entre les 2 participants dans la journée (entre 12h et 14h) :
 - Profondeur de pompe : 20 m (PF) et 24.7m (GF) ;
 - Débit de purge : 2400l/h ;
 - Temps de purge : 30 min.

Les caractéristiques chimiques de l'eau du site obtenues lors de la mission de reconnaissance du site en 2020 (même horizon de nappe capté pour PF et GF) sont présentées dans la Figure 5 (extrait de [11]).

	Cl	F	NO3	SO4	Ca	K	Mg	Na	SiO2
Concentration (mg/l)	37,0	0,1	55,8	25,5	125,3	1,4	3,1	17,7	7,8

Figure 5 : composition des principaux éléments majeurs de la nappe d'eau souterraine du site

Les variations de composition au cours de la semaine, dans les 2 ouvrages, pour les paramètres ayant été l'objet de l'essai sont présentées et discutées dans l'exploitation quantitative des résultats. Concernant les éléments majeurs et les paramètres physico-chimiques les évolutions au cours de la semaine sont présentées dans les Figure 6 et Figure 7.

PF	Jour 1	Jour 2	Jour 3	Jour 4	Jour 5	Moyenne	Ecart-type (%)
Ca (mg/l)	131	123	125	128	128	127	2,5
K (mg/l)	1,40	1,40	1,30	1,40	1,35	1,37	3,3
Mg (mg/l)	3,20	3,05	2,80	3,15	3,15	3,07	5,2
Na (mg/l)	18,7	17,6	16,7	18,5	17,8	17,8	4,4
pH (upH)	7,16	7,19	7,18	7,17	7,16	7,2	0,2
Cond (µS/cm 25°C)	690	672	678	684	670	679	1,2
Temp (°C)	12,3	12,3	12,3	12,2	12,3	12,3	0,4
O2 (mg/l)	8,51	8,85	9,04	8,75	8,76	8,78	2,2
Redox (mV H+/H2)	467	347	329	363	338	369	15,3
Turbidité (NFU)	1,6	3,26	1,8	0,31	2,34	1,9	58,0

Figure 6 : résultats des analyses de suivi de l'ouvrage de reconnaissance (PF) pour les éléments majeurs et les paramètres physico-chimiques

GF	Jour 1	Jour 2	Jour 3	Jour 4	Jour 5	Moyenne	Ecart-type (%)
Ca (mg/l)	125	127	126	124	130	126	1,9
K (mg/l)	1,45	1,45	1,50	1,50	1,50	1,48	1,9
Mg (mg/l)	3,55	3,65	3,70	3,55	3,70	3,63	2,1
Na (mg/l)	19,6	19,4	19,8	19,5	20,4	19,7	2,0
pH (upH)	7,1	7,16	7,13	7,15	7,18	7,1	0,4
cond (μ S/cm 25°C)	689	689	690	689	693	690	0,3
Temp (°C)	12,1	12	12,1	12,1	12,1	12,1	0,4
O2 (mg/l)	8,12	8,08	8,19	8,21	8,26	8,17	0,9
Redox (mV H+/H2)	531	499	406	536	458	486	11,2
Turbidité (NFU)	0,38	1,56	0,55	0,36	0,21	0,6	88,8

Figure 7 : résultats des analyses de suivi du puits (GF) pour les éléments majeurs et les paramètres physico-chimiques

Ces résultats montrent globalement une très bonne stabilité des 2 sites étudiés dans les conditions de l'essai c'est-à-dire avec pompages répétés de gros volumes. La chimie de l'eau échantillonnée est donc restée très stable au cours de l'essai. On peut noter les points suivants :

- Pour les éléments majeurs, les dispersions analytiques sur PF sont faibles mais légèrement plus importantes que sur GF. Elles sont le signe d'une hétérogénéité (et d'une complexité) légèrement supérieure de ce forage (volume d'eau plus faible donc moins d'inertie que GF dans lequel les volumes d'eau sont beaucoup plus importants). Ce forage PF semble donc potentiellement plus sujet à des variations de concentrations que GF en lien avec les pratiques d'échantillonnage des opérateurs (cet effet reste très faible compte tenu des dispersions observées). PF est également un forage en moins bon état que GF (crépines en partie colmatées, tubage métal corrodé – voir annexe 1) ;
- Les dispersions pour le potentiel redox sont plus importantes (autour de 10-15%) mais ce paramètre est délicat à mesurer (notamment du fait de la difficulté d'obtenir la stabilité de la mesure pour ce paramètre) ;
- Les dispersions pour la turbidité sont très importantes compte tenu des teneurs faibles observées sur le site, et des possibles artefacts liés à la succession des purges et échantillonnages (remises en suspension de particules). Les interprétations pour ce paramètre tiendront compte de ces dispersions fortes (cf. 5.6).

Il faut noter également que pour la turbidité dans GF les résultats des participants et du suivi de site sont légèrement plus élevés le jour 2 par rapport à ceux des autres jours (voir Figure 8). Ce phénomène n'a pas été observé pour d'autres paramètres. Il pourrait s'agir d'une remise en suspension de particules liées aux pompages du premier jour de l'essai.

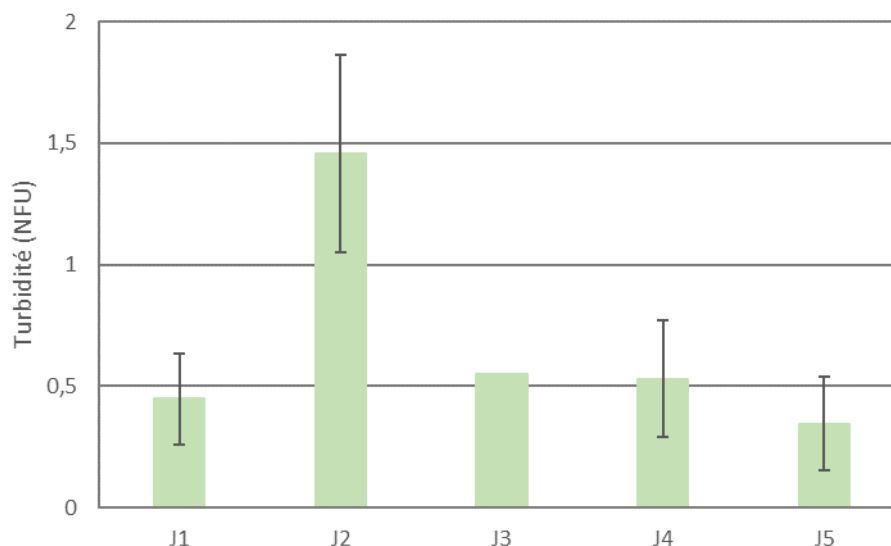


Figure 8 : évolution de la turbidité pour GF en fonction du jour d'essai (moyenne et écart-type de l'ensemble des résultats du jour participants et suivi du site – un seul résultat pour J3)

3.2. TRAITEMENT DES RESULTATS QUANTITATIFS

3.2.1. Généralités

Cet essai d'intercomparaison n'est pas un essai d'aptitude au sens des essais d'aptitude organisés notamment pour servir dans le cadre réglementaire des agréments ministériels. Il s'agit d'un essai collaboratif dont l'objectif est en premier lieu de faire des constats généraux sur les pratiques, l'impact de ces pratiques sur les résultats et de faire progresser les exigences techniques, normatives ainsi que la connaissance des incertitudes relatives à l'échantillonnage. En plus de ces objectifs généraux, l'exploitation de l'essai a pour objectif que chaque équipe puisse situer ses résultats par rapport aux résultats des autres participants. Chaque équipe pourra ainsi tirer parti des résultats de l'essai dans le cadre de son système d'assurance qualité. Les résultats sont exploités de façon anonyme. Les numéros attribués aux participants dans ce rapport ne correspondent donc pas aux ordres de passage sur la semaine.

Pour l'exploitation des résultats, nous avons distingué 3 cas :

- Les substances pour lesquelles aucune donnée n'a été quantifiée. Parmi ces substances, les substances pour lesquelles des risques de contamination sont connues seront mises en relief pour conclure que cet essai n'a pas montré de risque au regard des limites de quantification réglementaires actuellement appliquées.
- Les substances pour lesquelles quelques résultats ont été quantifiés. A l'inverse du cas précédent, ces situations seront exploitées dans un objectif de lister et quantifier d'éventuels risques de contamination liées aux opérations d'échantillonnage pour ces substances. L'exploitation sera qualitative et les discussions seront faites au cas par cas.
- Les substances pour lesquelles tous les résultats sont quantifiés (substances présentes sur les ouvrages échantillonnés).

Pour les substances qui ont été retrouvées dans les échantillons de tous les participants, une exploitation statistique a été menée en suivant les principes de la norme NF ISO 13528 [13].

La moyenne et l'écart type des résultats ont été calculés, et, dans certains cas un z-score, comme cela est détaillé en 3.2.2.

NB : Etant donné le caractère particulier de l'essai, par rapport à un essai interlaboratoires portant sur l'analyse par exemple, et notamment en raison du faible nombre de participants Les z-scores sont fournis à titre indicatif. **Ils doivent impérativement être exploités en même temps que les commentaires fournis pour le paramètre considéré. Pour certains paramètres, des doutes existent sur la pertinence de considérer la moyenne des résultats des participants comme la valeur assignée de l'essai et donc certains z-scores identifiés en écart de la population sont à considérer avec précaution.**

3.2.2. Traitement des résultats

Résultats de suivi du site et prise en compte de l'effet « jour »

Le suivi journalier du site, réalisé par le BRGM, a fourni pour chaque ouvrage, chaque jour, 2 échantillons prélevés dans un court laps de temps, dans des conditions strictement identiques d'échantillonnage (profondeur, matériel, débit) et conditionnés dans 2 flacons différents (réplicats) soit au total 10 résultats par ouvrage.

L'annexe B de la norme NF ISO 13528 [13] demande une vérification de l'homogénéité du lot d'échantillons utilisé pour un essai interlaboratoires. Cette vérification consiste à préparer l'intégralité du lot d'échantillons à envoyer, et à réaliser, le jour même, l'analyse d'au moins 10 échantillons pris au hasard avec deux répétitions par flacons. Une fois les analyses terminées, l'écart-type inter-échantillon (S_s) est déterminé pour chaque paramètre. Puis il est comparé à l'écart-type de l'essai (σ). L'homogénéité est vérifiée si :

$$S_s \leq 0,3 \sigma$$

Ce protocole est difficilement applicable à cet essai car les contrôles de site sont réalisés sur 5 jours différents et donc pas dans des conditions de répétabilité ce qui a pour conséquence de maximiser l'écart-type inter échantillon. Cet écart-type S_s est en fait un écart type « inter-jour » sur les mesures de contrôle de site, prenant en compte également une dispersion analytique inter jour (fidélité intermédiaire). Il est donc apparu délicat d'utiliser cette méthode pour quantifier l'homogénéité du site. Celle-ci est prise en compte de la façon suivante :

- Sur les graphiques présentant les résultats des participants afin de comparer visuellement à la dispersion des résultats des participants ;
- En cas d'identification de résultat anormal d'un participant, une vérification que cette dispersion inter jour n'est pas en cause.

L'écart-type de l'essai est donc l'écart-type robuste calculé suivant la norme NF ISO 13528 [13].

Données participants

Sur chaque ouvrage (PF et GF), comme pour le suivi de site, chaque participant a fourni 2 échantillons prélevés dans un laps de temps court, dans des conditions strictement identiques d'échantillonnage (profondeur, matériel, débit) et conditionnés dans 2 flacons différents (réplicats) soit au total 4 résultats pour les 2 ouvrages.

Pour les substances quantifiées par l'ensemble des participants, la valeur assignée et l'écart type ont été déterminés en appliquant l'algorithme A décrit dans la norme NF ISO 13528 [13]. Le z-score est un des outils permettant d'évaluer la performance des participants. Il représente la mesure normalisée du biais du participant.

Il est calculé pour chaque participant, de la façon suivante :

$$Z_i = \frac{x_i - X}{\sigma}$$

où X et σ sont respectivement la valeur assignée et l'écart-type obtenus lors de l'essai (suivant la norme NF ISO 13528)
 x_i est la moyenne du participant i

Il est rappelé que, compte tenu du type d'essai particulier et des approximations faites, les z-scores calculés doivent être considérés avec précaution et de façon principalement indicative (cf 3.2.1). Un z-score supérieur à 3,0 ou inférieur à -3,0 donne par défaut un « signal d'action ». Un z-score supérieur à 2,0 ou inférieur à -2,0 donne un « signal d'avertissement ». Les résultats pour lesquels $|z\text{-score}| < 2$ sont considérés par défaut comme satisfaisants (ou conformes). Ils ne diffèrent pas de l'ensemble des résultats des autres participants.

Les résultats obtenus sur chaque forage ont été traités de façon indépendante malgré leur proximité géographique et hydrologique et le peu d'écart en règle générale entre les résultats obtenus sur ces 2 ouvrages. En particulier, les moyennes, écarts-types et z-score sont calculés pour chaque forage.

3.2.3. Exemple d'un jeu de données pour un paramètre

Représentation graphique

Pour les substances quantifiées dans tous les échantillons, et pour chaque ouvrage, les données sont présentées sous forme graphique comme présenté pour le trichloroéthylène pour PF, sur la Figure 9. Afin de ne pas surcharger les graphiques les légendes ne sont pas systématiquement reportées :

- Les moyennes des 2 réplicats ont été calculées pour chaque participant et sont reportées en point bleu ;
- L'écart type des réplicats est donné sous la forme d'une barre d'erreur sur cette moyenne ;
- La moyenne de l'essai (par défaut valeur assignée) est matérialisée par le trait plein orange ;
- Le signal « d'avertissement » correspondant à $|z\text{-score}| = 2$ est matérialisé en trait pointillé orange ;
- Les données de contrôle du site sont représentées à gauche des résultats des participants (point noir avec barre d'erreur rouge correspondant à 2 fois l'écart-type obtenu lors du contrôle du site).

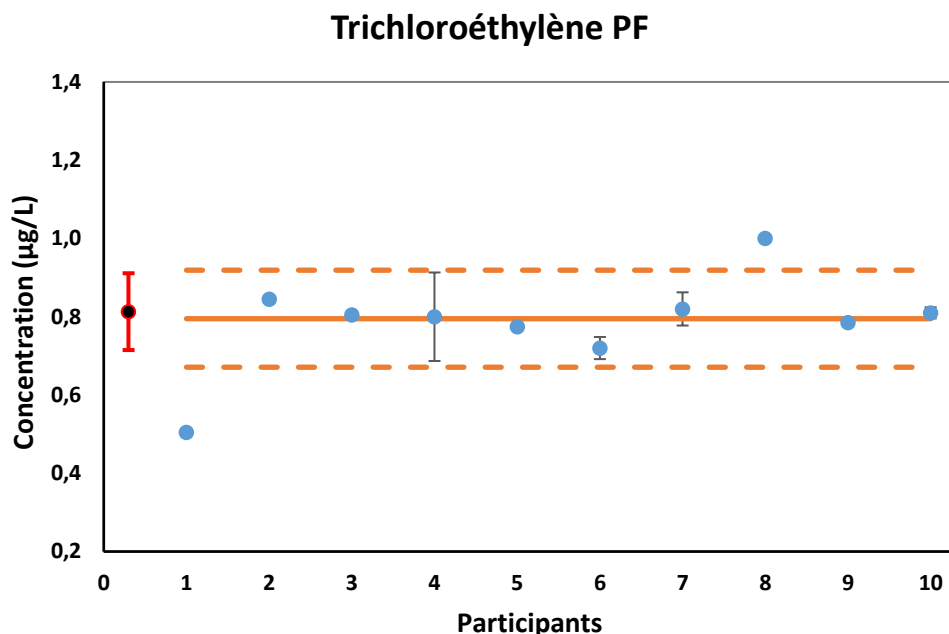


Figure 9 : exemple de représentation graphique (pour le trichloroéthylène et pour PF)

Dans l'exemple présenté sur la Figure 9, les participants 1 et 8 ont leurs moyennes qui sortent des bornes définies par 2σ , ce qui signifie que leurs z-scores sont respectivement supérieurs à 2 (pour le participant 8) et inférieur à -2 (pour le participant 1). Il est indispensable de lier l'interprétation de ces z-scores avec les commentaires pour chaque paramètre. En l'occurrence des doutes existent sur le caractère « anormal » du participant 8 (cf. 6.3.2).

Pour les substances quantifiées par tous les participants et pour chaque ouvrage, les tableaux de résultats sont fournis comme présenté sur la Figure 10. Ces tableaux indiquent, de manière anonymisée pour les 10 participants :

- Les résultats des mesures réalisées sur les 2 ouvrages (colonnes PF1 et PF2 et GF1 et GF2) ;
- Les moyennes pour chaque ouvrage ;
- Les z-scores. Les $|z\text{-score}| < 2$ sont en vert, les $2 < |z\text{-score}| < 3$ sont en jaune et $|z\text{-score}| > 3$ sont en rouge ;
- Les moyennes (en µg/l) et écarts type robustes (exprimés en %), déterminés avec l'algorithme A et utilisés pour le calcul du z-score sont également indiqués en bas du tableau.

Tous les résultats de l'essai sont en µg/l.

Dans quelques cas, des difficultés d'interprétation sont apparues, notamment pour ce qui concerne la détermination de la valeur assignée de l'essai (qui a été estimée par la moyenne robuste). Dans ce cas l'influence sur les z-score sera discutée et les z-score qui seront considérés comme non représentatifs seront surlignés en gris. Ils ne devront pas être considérés comme des signaux d'anomalie pour le participant concerné (cf. cas du participant 8 ci-dessous pour le trichloréthylène).

Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF	Z-score PF	Z-score GF
1	0,51	0,50	1,00	1,03	0,51	1,02	-4,7	-0,2
2	0,84	0,85	0,90	0,94	0,85	0,92	0,8	-0,8
3	0,81	0,80	1,05	1,07	0,81	1,06	0,2	0,1
4	0,72	0,88	1,37	1,20	0,80	1,29	0,1	1,5
5	0,78	0,77	0,89	0,89	0,78	0,89	-0,3	-1,0
6	0,74	0,70	1,12	1,03	0,72	1,08	-1,2	0,2
7	0,85	0,79	1,16	1,14	0,82	1,15	0,4	0,7
8	1,00	1,00	1,14	1,13	1,00	1,14	(3,3)	0,6
9	0,79	0,78	1,05	1,12	0,79	1,09	-0,2	0,3
10	0,82	0,80	0,82	0,79	0,81	0,81	0,2	-1,5
Moyenne robuste					0,80	1,04		
σ (%)					8	15		

Figure 10 : exemple de tableau de résultats (pour le trichloroéthylène)

3.2.4. Cas des mesures sur site

Pour les mesures sur site, le jeu de données est légèrement différent puisqu'il n'y a pas eu de répétitions sur chaque forage. Il n'y a qu'une valeur par participant pour PF et une pour GF. La représentation graphique est identique à celle de la Figure 9 sans les barres d'erreur pour les participants. Le tableau des résultats est identique à la Figure 10 sans les répliqués.

4. Résultats concernant les pratiques d'échantillonnage

Cette partie du rapport présente les pratiques des participants concernant :

- la détermination des caractéristiques de l'ouvrage ;
- la phase de purge ;
- la phase d'échantillonnage.

Les Figure 11 et Figure 12 présentent ces pratiques. Elles seront exploitées en prenant en compte les référentiels suivants :

- Guide Aquaref [14] ;
- Fascicule de documentation AFNOR FD T90-523-3 [15].

Etape	Item	Contrôle	Part. 1	Part. 2	Part. 3	Part. 4	Part. 5	Part. 6	Part. 7	Part. 8	Part. 9	Part. 10
Caractéristiques de l'ouvrage	NPZ (m)	3,1* (1)	3.06	3,03	3.01	3,07	3,1	3,03	3,01	3.04	3,14	3,13
	Réf NPZ	Margelle	Margelle	Margelle	Margelle	Margelle	Margelle	Margelle	Margelle	Margelle	Margelle	Margelle
	Profondeur (m)	27,5 (2)	Non mesurée	28,5	28,23	28,19	27,8	28,21	28,3	28,22	27,85	Non mesurée
	Diamètre (cm)	35	Non mesurée	35	35	35	Non mesurée	35	35	Non mesurée	35	35
Purge	Pompe	MP1	Supertwister	SQ3	Hurricane SDEC	PP61	SQ7	MP1	PP12V SDEC	SQ7	MP1	MP1
	Alimentation	Groupe	Batterie	Groupe	Batterie	Batterie	Groupe	Groupe	Batterie	Groupe	Groupe	Groupe
	Tuyau	PVC	PVC	Caoutchouc Nitrile	PVC	PVC	PVC	PEHD	PEHD	Tuyau type pompier	PTFE	PVC
	Durée (min)	30	60	45	55	55	40	60	70	55	35	45
	Débit (l/h)	2400	450	4500	360	500	9600	850	450	8000	900	1200
	Volume (l)	1200	450	3375	330	458	6400	850	525	7333	525	900
	Suivi Rabat.	oui	non	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui
	Profondeur (m)	20	12	15,8	18	22	17	19,8	20	15	22,5	17
	Vérif Stab	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui
Echantillonnage	Pompe	id	id	id	id	id	id	Id	Id	Twister	Id	id
	Tuyau	id	id	id	id	id	id	Id	Id	PVC	Id	id
	Profondeur (m)	id	id	id	id	id	id	Id	Id	16	Id	id
	Diminution débit	oui	oui pour COV	non (mais dérivation sur tuyau principal)	oui (120)	oui	non	oui (100)	oui	non (mais bas débit twister)	Oui	oui

Figure 11 : conditions, pratiques d'échantillonnage pour les participants et pour le suivi du site : ouvrage de reconnaissance PF - (1) : moyenne sur 5 jours
(2) : mesure à la sonde de diagraphie

Etape	Item	Contrôle	Part. 1	Part. 2	Part. 3	Part. 4	Part. 5	Part. 6	Part. 7	Part. 8	Part. 9	Part. 10
Caractéristiques de l'ouvrage	NPZ (m)	3,58(1)	3,55	3,63	3,49	3,55	3,67	3,53	3,5	3,59	3,62	3,61
	Réf NPZ	Margelle	Margelle	Margelle	Margelle	Margelle	Margelle	Margelle	Margelle	Margelle	Margelle	Margelle
	Profondeur (m)	25,3 (2)	Non	26,43	26,36	26,29	26,3	26,48	26,4	26,3	26,52	26,18
Purge	Pompe	MP1	Supertwister.	SQ3	Hurricane SDEC	PP61	SQ7	Motopompe	Motopompe	Motopompe et SQ7	MP1	MP1
	Alimentation	Groupe	Batterie	Groupe	Batterie	Batterie	Groupe	Moteur	Moteur	Moteur / Groupe	Groupe	Groupe
	Tuyau	PVC	PVC	Caoutchouc Nitrile	PVC	PVC	PVC	Industriel	Industriel	Type pompier	PTFE	PVC
	Durée (min)	30	60	45	35	70	45	25	80	80 / 30	35	85
	Débit (l/h)	2400	450	4600	400	450	9600	13200	40000	45000 /8000	1200	1200
	Volume (l)	1200	450	3450	233	525	7200	5500	53333	64000	700	1700
	Suivi Rabat.	oui	Non	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui
	Profondeur (m)	24,7	7,5	15	16	20	18,5	5	5	6/19	22,5	15
	Vérif Stab	oui	Oui	oui	oui	oui	Oui	oui	oui	oui	oui	oui
Echantillonnage	Pompe	id	Id	id	id	id	id	MP1	PP12V SDEC	Twister	id	id
	Tuyau	id	Id	id	id	id	id	PEHD	PEHD	PVC	id	id
	Profondeur (m)	24,7	7,5	15	16	20	18,5	18,8	18	19,5	22,5	15
	Diminution débit	oui	oui pour COV	non (mais dérivation sur tuyau principal)	oui (120 l/h)	oui	non	oui (100 l/h)	oui	non (mais bas débit twister)	oui	oui

Figure 12 : conditions, pratiques d'échantillonnage pour les participants et pour le suivi du site : puits GF – (1) : moyenne sur 5 jours (2) : mesure à la sonde de diagraphie

4.1. MESURES DES CARACTERISTIQUES DE L'OUVRAGE

4.1.1. Niveau piézométrique

Tous les participants, en conformité avec les référentiels normatifs et réglementaires, ont mesuré le niveau piézométrique et ont pris le même niveau de référence à savoir la margelle des ouvrages. Ces ouvrages ne présentaient sur ce point pas de réel risque de confusion.

Les valeurs de niveau piézométrique sont données à titre indicatif. **Il est difficile d'assurer que, certains jours, compte tenu de certains débits très importants pratiqués, les niveaux piézométriques aient atteint l'équilibre lors des mesures.**

Sur la semaine, pour les 2 ouvrages, l'ensemble des mesures réalisées, y compris les mesures de suivi sont présentées dans un ordre chronologique sur la Figure 13. Sur la semaine la tendance est un abaissement du niveau de la nappe d'environ une dizaine de centimètres. Il pourrait être lié à la très forte irrigation sur les champs entourant la station sur l'ensemble de la semaine de l'essai (fortes chaleurs).

Les niveaux mesurés par les participants sont très cohérents avec des écarts que l'on peut estimer au maximum à 2-3 cm par rapport à la tendance générale d'évolution du niveau piézométrique. En tenant compte de cette tendance et de l'organisation de l'essai, notamment des ordres de passage et des débits pratiqués juste avant la mesure, seuls les résultats des participants 8 et 5 (GF) et 2 (PF) semblent s'écarter des autres résultats de l'ordre de 5 à 9 cm.

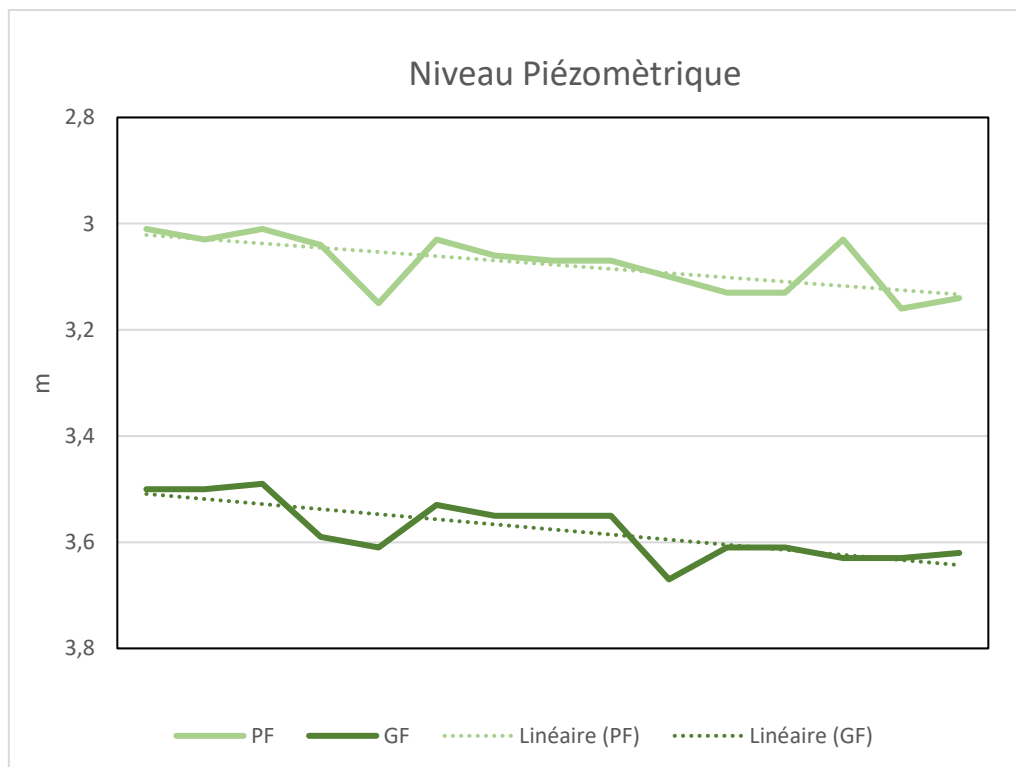


Figure 13 : évolution des mesures de niveau piézométrique au cours de la semaine de l'essai (résultats des participants et du suivi du site)

4.1.2. Diamètre et profondeur

Le diamètre de l'ouvrage PF a été contrôlé par 7 des participants, les autres se référant aux données de la coupe. Même si cette information est mentionnée sur la coupe, un contrôle rapide permet de la confirmer et de renforcer l'étape d'identification de l'ouvrage.

Le même raisonnement peut s'appliquer à la mesure de la profondeur de l'ouvrage (mesuré par 8 équipes pour PF et 9 sur GF), notamment car avec le temps, la profondeur peut évoluer du fait de comblements. Cette mesure peut donner une information sur l'état de l'ouvrage. Elle est également utilisée pour calculer le volume de la colonne d'eau.

La détermination de la profondeur d'un ouvrage surtout au-delà d'une dizaine de mètres n'est pas une mesure facile. Les résultats sur les ouvrages montrent des écarts maximums entre participants de 70 cm sur PF et 30 cm sur GF (les écarts sont plus faibles pour GF car le fond de cet ouvrage est plus dur donc mieux défini). Ces écarts ont pu entraîner pour PF des écarts négligeables de 3% sur le calcul du volume à purger et donc sur le critère d'arrêt de purge (critère pas utilisé de façon stricte dans le cadre de cet essai : cf. 3.1.1).

4.2. PHASE DE PURGE

4.2.1. Contexte spécifique de cet essai

L'échantillonnage en eau souterraine nécessite une phase de purge afin de renouveler l'eau de l'ouvrage et accéder à une eau représentative de la nappe. Dans le cas d'ouvrages spécifiquement conçus à des fins de surveillance (piézomètre de faible diamètre de l'ordre de 8 à 10 cm), les critères de renouvellement ou critères de fin de purge sont :

- L'atteinte de la stabilité des mesures des paramètres physico chimiques (pH, conductivité, ...) suivant des critères de stabilité bien établis [14] ;
- Le renouvellement d'environ 3 fois le volume de la colonne d'eau.

Dans le cas d'ouvrages de diamètres plus importants, le renouvellement de 3 fois le volume de la colonne d'eau peut aboutir à des volumes et des temps de purge très importants, nécessiter l'utilisation de pompes de très gros débits, l'évacuation de volumes d'eau très importants, ... Les spécificités de ce type d'ouvrage sont peu définies. L'impact sur les résultats d'échantillonnage, du non-respect des exigences de renouvellement du volume de la colonne d'eau dans ce type d'ouvrage est inconnu.

Dans le cadre de cet essai, compte tenu de son mode d'organisation (cf. 3.1.1), il n'était pas envisageable de demander le respect strict des consignes de renouvellement. Il a été demandé aux participants de faire au mieux dans le temps imparti. L'objectif était d'observer les différents modes opératoires et matériels mis en œuvre par les participants et d'évaluer, sur ce site, l'impact sur les résultats des paramètres chimiques.

4.2.2. Matériel

Les participants ont utilisé des matériels et donc des débits de purge très divers (voir figures 11 et 12) :

- Pompe de surface de très gros débits (en général plus de 10 m³/h) mais limitées en profondeur de pompage (aux alentours de 6 à 7 m) ;
- Pompes immergées de gros débits (de 2 à 10 m³/h) sur groupe électrogène : MP1, SQ3, SQ7 ;
- Pompes immergées de faibles débits (sur batterie) : Twister, Hurricane, PP61.

Certains participants ont utilisé des pompes différentes pour la purge et pour l'échantillonnage afin d'optimiser les volumes de purge par rapport aux critères des référentiels (pompes gros et très gros débits) et dans le même temps d'avoir un débit plus faible pour échantillonner dans de bonnes conditions. Il s'agit des participants 6,7 et 8 pour GF et du participant 8 pour PF. Il faut noter cependant que l'utilisation de pompes de surface ne permet pas de purger au niveau où sera effectué l'échantillonnage (celles-ci ont été descendues entre 5 et 7 mètres dans GF alors que les échantillonnages ont été réalisés entre 15 et 25 m : cas des participants 6 et 7 pour GF). Il peut donc y avoir un doute sur le renouvellement réel au niveau de l'échantillonnage (ceci peut être fonction de la perméabilité du terrain et de l'horizon producteur d'eau). Afin de répondre à cette difficulté, la participant 8 a utilisé 2 pompes pour purger : une en surface et une de fort débit (mais inférieur à celui de la pompe de surface) qui a été positionnée de façon spécifique à la profondeur d'échantillonnage.

Certains participants ont utilisé des groupes électrogènes ou des motopompes. Tous les participants ont veillé à mettre à l'écart ces matériels afin de ne pas risquer des contaminations liées au gaz d'échappement lors de l'échantillonnage.

Les types de tuyaux utilisés et les profondeurs de pompage sont discutés pour la phase d'échantillonnage (cf. 4.4).

4.2.3. Volumes purgés et critères de fin de purge

Tous les participants ont vérifié la stabilité des mesures de paramètres physico-chimiques avant de déclencher l'échantillonnage. Le niveau piézométrique a été suivi par tous les participants durant la purge à l'exception du participant 1. Le suivi de ce niveau est une exigence de certains référentiels et permet de vérifier que le débit de pompage n'engendre pas de surpompage. En l'occurrence, dans le cas des ouvrages étudiés, ce risque n'existait pas.

Concernant le critère de taux de renouvellement, et en lien avec le paragraphe précédent sur les pompes et débits utilisés, la Figure 14 présente les rapports entre les volumes purgés par les participants (et pour le suivi du site) et le volume de la colonne d'eau. Il est rappelé qu'il faut en théorie que la valeur soit de 3 pour respecter les critères des principaux référentiels mais que dans le cadre de cet essai il avait été indiqué aux participants que ce critère n'était pas impératif compte tenu du mode d'organisation.

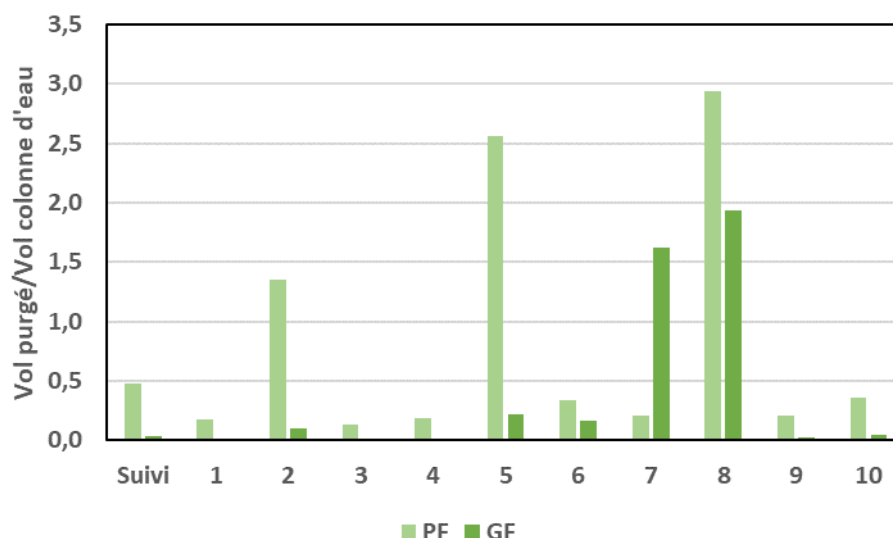


Figure 14 : volume purgé par rapport au volume de colonne d'eau

Seul le participant 8 a réussi compte tenu du matériel déployé à atteindre pour les 2 ouvrages des taux de renouvellement proches des valeurs théoriques recommandées. Des taux de renouvellement significatifs ont aussi été atteints par les participants 7 (GF), 2 et 5 (PF).

Pour les autres participants (et pour le contrôle du site), les taux de renouvellement atteints sont inférieurs voire très inférieurs. Ils vont de 0,1 à 0,5 pour PF, et de 0,01 à 0,2 pour GF

Comme indiqué plus haut, les exigences à fixer pour la purge de ce type d'ouvrage sont complexes, les effets sur les résultats ne sont pas connus et sont sans doute variables suivant les ouvrages. Ces informations concernant les volumes seront exploitées le cas échéant pour les résultats quantitatifs de l'essai. Le fascicule de documentation AFNOR FD T90-523-3 sur l'échantillonnage en eau souterraine est en cours de révision. Ces résultats pourront être utilisés dans le cadre de cette révision afin de préciser si besoin le type d'approche à mettre en place pour de tels sites.

4.3. ECHANTILLONNAGE

4.3.1. Profondeur

Généralités

La profondeur d'immersion des pompes pour l'échantillonnage n'est pas toujours harmonisée entre les référentiels. Le fascicule FD T90-523 [15] indique de façon informative en annexe une profondeur d'immersion au niveau de la moitié de la colonne d'eau. Le guide Aquaref [14] indique que *la pompe doit être positionnée au niveau de l'aquifère à prélever, entre la moitié et le tiers inférieur de la zone crépinée. L'opérateur doit vérifier que ce critère n'entraîne pas une position trop proche du fond du puits. Une distance minimale de 1 à 2 m au-dessus du fond doit être respectée. A défaut d'information sur la profondeur de l'aquifère à prélever ou de la position de la zone crépinée, la pompe est positionnée au tiers inférieur de la colonne d'eau.* Il est également mentionné que dans le cas d'ouvrages de diamètres très importants nécessitant des volumes de purge très importants, la pompe peut être placée plutôt en partie basse de l'ouvrage.

Ouvrage de reconnaissance PF

Pour PF, la coupe technique ne mentionne pas précisément de crépine. Dans ce cas, suivant le guide Aquaref, les zones à privilégier sont au niveau du tiers inférieur de la colonne d'eau. Des discussions récentes à l'AFNOR dans le cadre de la révision du fascicule FD T90-523-3 s'orientent vers une recommandation de se situer dans le tiers inférieur de la colonne d'eau. Considérant les caractéristiques de l'ouvrage, les profondeurs recommandées se situent donc autour de 20 m (réf. [14]), 15,5 m (réf. [15]), et entre 20 et 26 m (proposition de la commission AFNOR en cours pour la révision de la norme FD T90-523).

Tous les participants se trouvent dans une de ces zones recommandées à l'exception du participant 1 dont l'échantillonnage a été réalisé à une profondeur insuffisante par rapport aux recommandations actuelles. Le participant 9 est positionné à la plus grande profondeur mais dans une zone compatible avec les zones recommandées.

Par ailleurs les passages caméra effectués par le BRGM (cf annexe 1) apportent une information supplémentaire concernant la position des crépines pour PF. Elles sont situées entre 10 et 28 m mais elles sont encroutées très fortement à 10 m et en diminuant jusqu'à 25 m. Il se trouve donc (mais cette information ne pouvait pas être connue des préleveurs) que la profondeur pour le participant 1 est en limite supérieure de la zone crépinée, dans une zone sans doute très peu passante compte tenu des encrustements observés. Cette position pourra être une explication de certains résultats quantitatifs pour ce participant dans les parties suivantes.

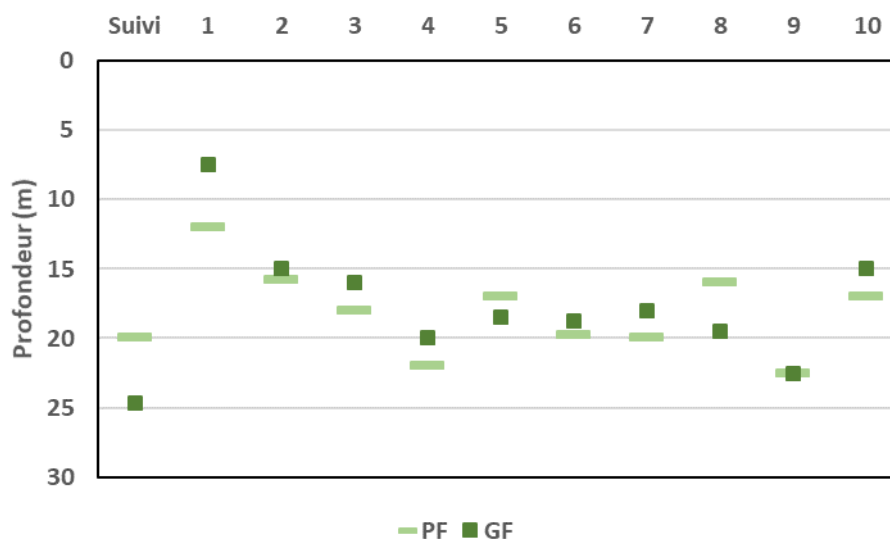


Figure 15 : profondeurs de prélèvement des participants et du suivi du site pour PF et GF

Puits GF

Les différents référentiels conduiraient à positionner la pompe entre 17 et 20 m voire plus bas si on considère le cas des ouvrages de diamètres importants mentionné dans [14]. Le participant 1 est, comme pour PF, positionné au-dessus de ces zones recommandées. La profondeur de pompage pour le suivi du site est la plus basse (24,7 m) (cf. Figure 15).

4.3.2. Types de tuyau

Les tuyaux utilisés par les participants sont variés notamment en raison des matériels mis en œuvre. Les types de tuyaux sont :

- PVC (6) ;
- PEHD (2) ;
- PTFE (1) ;
- Caoutchouc nitrile (1).

Les recommandations des référentiels concernant les types de tuyau ne sont pas formulées sous forme d'exigences strictes pour tel ou tel matériau. La norme NF X31-615 qui traite de l'échantillonnage en eau souterraine pour les sites pollués mentionne cependant les matériaux PTFE et HDPE. Les résultats quantitatifs de cet essai permettront de juger par exemple des éventuels risques de contamination provenant de tel ou tel matériau. Ils ne permettront cependant pas de juger d'éventuelles adsorptions qui semblent cependant peu probables ou d'effets limités compte tenu des volumes et des débits pratiqués.

5. Résultats quantitatifs : mesures de terrain

Les résultats de mesure des paramètres physico-chimiques sur site sont présentés dans les Figure 19 à Figure 25.

Pour la mesure de ces paramètres, les participants ont utilisé de façon assez partagée :

- Un seau : participants 1, 3, 5, 7, 9, 10 ;
- Une cellule à circulation : participants 2, 4, 6, 8.

La Figure 16 présente de façon résumée les moyennes et écarts-types robustes de l'essai pour les mesures de terrain.

	PF		GF	
	Moyenne essai	Ecart-type robuste (%)	Moyenne essai	Ecart-type robuste (%)
pH (unité pH)	7,16	1,5	7,14	1,1
Conductivité 25°C (µS/cm)	686	2,5	695	1,9
Température (°C)	12,7	5	12,6	3
Oxygène dissous (%)	80,8	8	78,7	5
Oxygène dissous (mg/l)	8,46	6,1	8,26	3,3
Potentiel redox corrigé (mV)	341	15	392	21
Turbidité (NFU)	nd	nd	nd	nd

Figure 16 : synthèse des données de l'essai pour les mesures terrain : moyenne et écart-type robuste de l'essai (nd : non déterminé)

5.1. PH

Les dispersions des résultats (écart-types robustes) pour le pH sont respectivement de 1,5 et 1,1 % pour PF et GF (cf figure 19). Elles sont faibles et du même ordre que des dispersions observées lors d'essais interlaboratoires classiques [16]. Les résultats obtenus sont donc très bons et reproductibles. Un seul participant (n°6) est en écart à la fois sur PF ($z=-5,3$) et sur GF ($z=-2,9$). Compte tenu de ces écarts observés sur les 2 ouvrages il est possible que la cause soit un problème d'étalonnage.

5.2. CONDUCTIVITE

Les dispersions pour la conductivité sont de 2,5 et 1,9 % pour PF et GF (cf figure 20). Comme pour le pH, ces dispersions sont faibles et du même ordre de grandeur que des dispersions observées lors d'essais interlaboratoires classiques [16]. Elles sont cependant légèrement supérieures notamment pour PF. Prenant en compte les z-scores, aucun participant n'est en écart par rapport aux autres. Les résultats obtenus sont donc également très bons et reproductibles. Pour un participant la conductivité fournie à 20°C a été corrigée à 25°C.

5.3. TEMPERATURE

Les dispersions pour la température sont de 5 et 3 % (0,6 et 0,4°C) pour PF et GF (figure 21). Par rapport au pH et à la conductivité, ces dispersions sont légèrement plus élevées. Une partie de cette dispersion est due aux échauffements en surface. Compte tenu des très fortes températures durant la semaine de l'essai, les températures mesurées l'après-midi sont en moyenne plus élevées que celles du matin, notamment pour PF (Figure 17). Les participants 5 et 6 sont très légèrement en écart par rapport au reste des participants ($z=-2,4$ pour n°5 et $z=2,1$ pour n°6). Ces écarts (surtout pour le participant 6) ne semblent pas dus à la sonde utilisée puisque les résultats sont bons pour PF. Toutefois, le participant 5 a également trouvé la valeur la plus basse sur cet ouvrage. Il « sous-estime » donc les températures sur les 2 ouvrages (et de façon plus sensible pour GF). Il faut cependant préciser que les températures relevées in situ par la sonde de diagraphie (cf annexe 1) sont de l'ordre de 11,7°C (PF) et de 11,5°C (GF). Elles sont donc proches de celles du participant 5. Parmi les raisons possibles, on peut évoquer le fait que c'est le participant qui a fait les mesures sur site avec la pompe de plus gros débit. Ce fort débit et les vitesses de circulation élevées limitent peut être le réchauffement. Compte tenu de ce doute, le z-score pour ce participant n'a pas été considéré comme un message d'alerte sur les résultats.

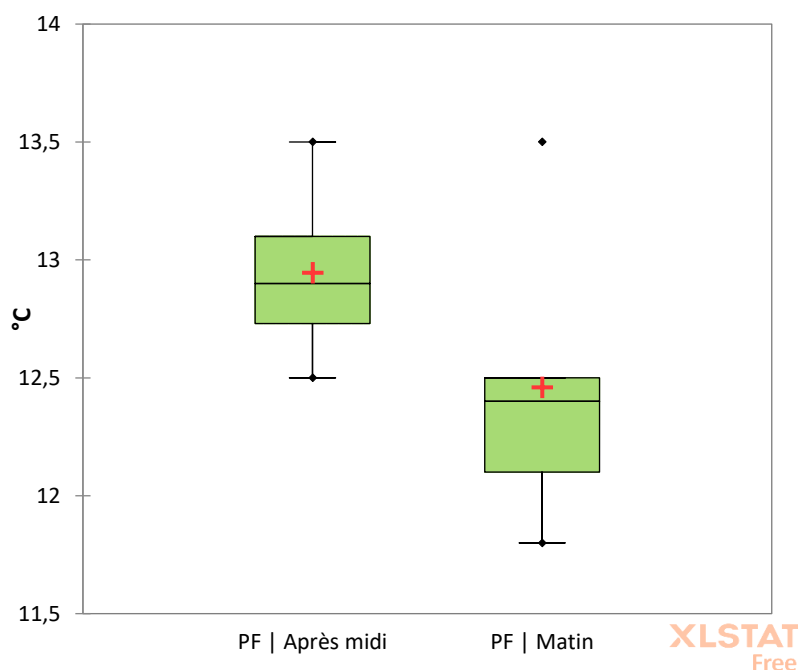


Figure 17 : comparaison des températures relevées par les participants à l'essai sur PF entre matin et après-midi. Les box plot présentent médiane (trait noir), moyenne (croix rouge), quartiles et données min et max.

5.4. OXYGENE DISSOUS

Les dispersions pour l'oxygène dissous sont de 8 et 5 % pour PF et GF (taux de saturation en %) et de 6 et 3 % (en mg/l) (figures 22 et 23). Elles sont également du même ordre de grandeur que les dispersions rapportées (en mg/l) dans la référence [16]. La dispersion est légèrement supérieure dans PF qui est un ouvrage plus complexe et plus hétérogène que GF. Un seul participant (9) est en écart sur GF ($z=-2,6$ en % et $z=-3,5$ en mg/l). Pour PF, ce participant a également trouvé un résultat faible (2^{ème} le plus faible), mais pour lequel le z-score est correct

(moyennant un écart-type robuste supérieur). Il semble donc que sur cet essai ce participant sous-estime les résultats d'oxygène sans doute en lien avec un problème d'étalonnage de la sonde.

5.5. POTENTIEL REDOX

Pour le potentiel redox, les résultats ont été fournis à la fois sous forme brute et sous forme corrigée par rapport à l'électrode standard hydrogène qui est l'unité de référence. Seuls les résultats corrigés, qui sont les résultats à rendre dans le cadre réglementaire, sont traités (figure 24).

Deux laboratoires n'ont pas rendu de résultat pour ce paramètre. Les dispersions observées sont de 15 et 21% pour PF et GF. Elles sont plus importantes que pour les paramètres précédents confirmant les incertitudes de mesure plus fortes de ce paramètre liées notamment à son instabilité. Ces dispersions restent cependant tout à fait acceptables par rapport à d'autres dispersions de paramètres chimiques.

Pour l'ouvrage PF spécifiquement, il a été observé (cf Figure 18) une évolution au cours du temps pouvant impacter les scores de certains participants (la figure est volontairement peu détaillée pour garantir l'anonymat). En conséquence les z-scores n'ont pas été calculés pour cet ouvrage. Moyenne et écart-types robustes ont été calculés mais uniquement à titre informatif (en particulier, compte tenu de la variation temporelle observée, l'écart-type n'est pas uniquement représentatif d'une dispersion liée à la méthode de mesure). Pour GF, le participant 5 est en léger écart avec un Z-score de -2,1 (cet écart n'est pas observé sur PF). La dispersion des résultats de l'essai pour GF est fortement impactée par le résultat du participant 5 : sans ce résultat elle est de 15% identique à la dispersion observée pour PF (qui elle-même est impactée par l'évolution temporelle observée).

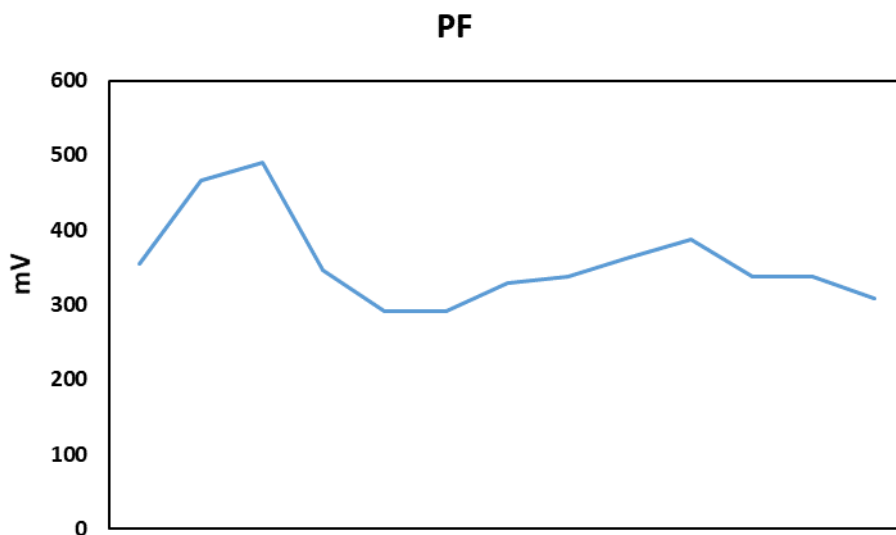


Figure 18 : évolution du potentiel redox sur la semaine de l'essai pour PF (tous résultats confondus - suivi du site et participants)

5.6. TURBIDITE

Les résultats de turbidité sont très variables et aucun z-score n'a été calculé (figure 25). Les résultats sont également fortement variables avec un pic observé le jour 2 pour GF (cf. Figure

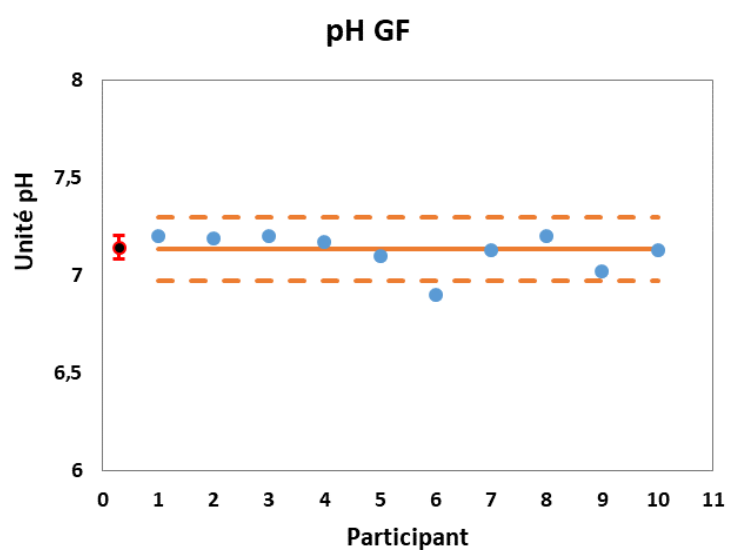
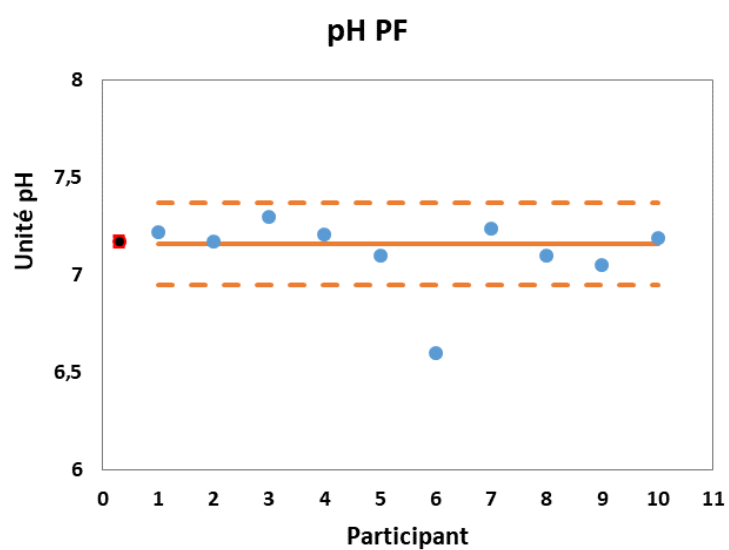
8). L'exploitation faite est donc qualitative. Trois participants n'ont pas rendu de résultat pour ce paramètre car ils ne l'analysent pas en routine sur le terrain.

Pour PF, les résultats sont compris entre 0,3 et 4,5 NFU avec également deux valeurs très fortes de 8 NFU (participant 6) et 15 NFU (participant 3). Il est difficile d'identifier si ces écarts sont liés aux pratiques ou aux éventuelles turbidités générées dans cet ouvrage en raison de son ancienneté et de sa non utilisation. Des pompages répétés ou de forts débits ont pu ponctuellement remettre en suspension des particules déposées sur les crépines. Lors des purges des participants, il a été régulièrement remarqué, notamment en cas de forts débits, la présence de particules de couleur rouille en sortie de chaîne de pompage.

Pour GF les résultats sont plus resserrés entre 0,3 et 1,8 NFU avec une valeur plus forte à 3,2 (participant 10).

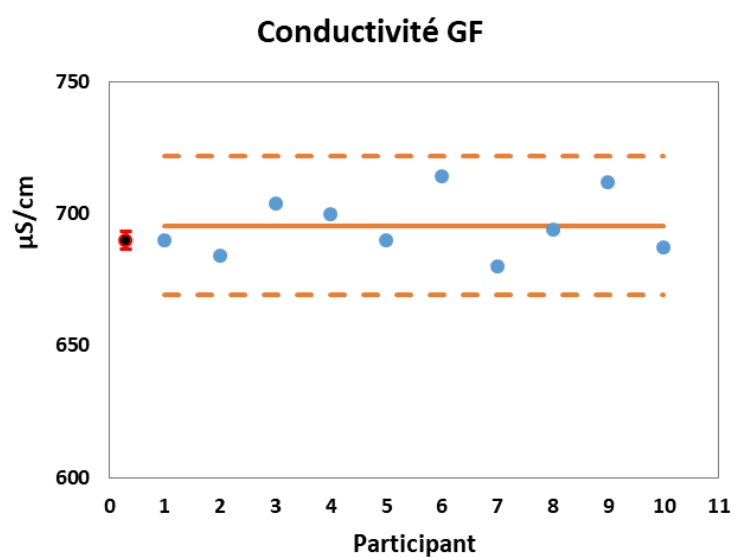
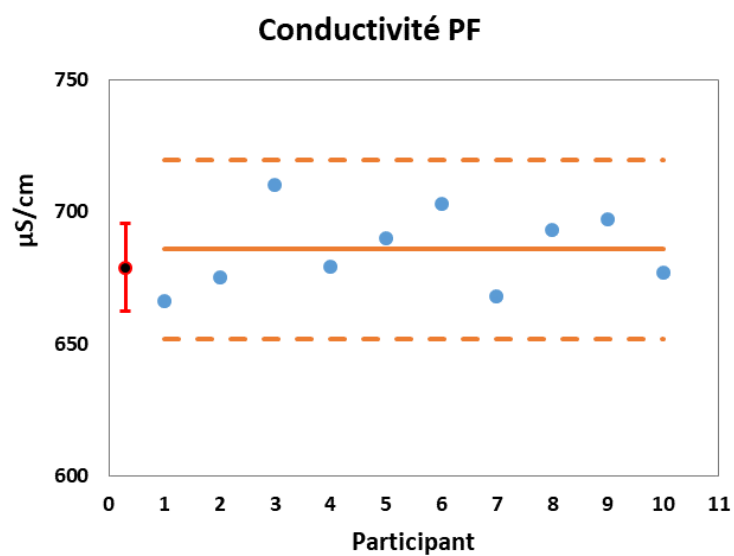
Les résultats de turbidité ont donc pu être impactés par les caractéristiques des ouvrages notamment pour PF.

Il a également été observé que, compte tenu des fortes chaleurs, d'importants phénomènes de condensation se produisaient sur les flacons de mesure. Non pris en compte (par attente d'une mise à l'équilibre de température ou par élimination de la condensation), ils peuvent impacter très significativement la mesure. Il est possible que les résultats élevés de certains participants, ou de façon plus générale la dispersion des résultats de l'essai, soient en partie liés à cet artefact.



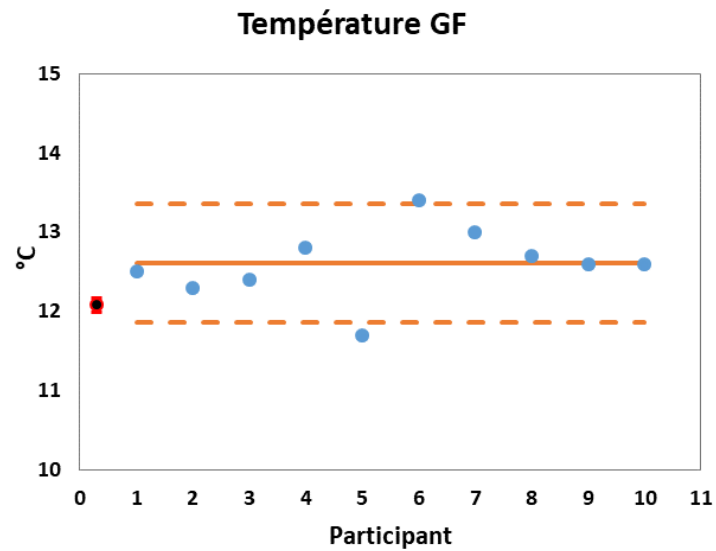
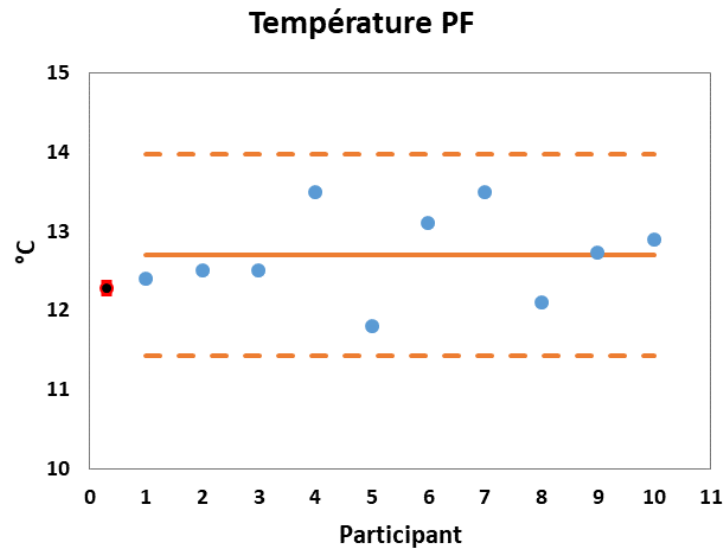
Participant	PF	GF	Z-score PF	Z-score GF
1	7,22	7,20	0,6	0,8
2	7,17	7,19	0,1	0,7
3	7,30	7,20	1,3	0,8
4	7,21	7,17	0,5	0,4
5	7,10	7,10	-0,5	-0,4
6	6,60	6,90	-5,3	-2,9
7	7,24	7,13	0,8	-0,1
8	7,10	7,20	-0,5	0,8
9	7,05	7,02	-1,0	-1,4
10	7,19	7,13	0,3	-0,1
Moyenne robuste		7,16	7,14	
E. Type robuste (%)		1,5	1,1	

Figure 19 : résultats de l'essai pour le pH



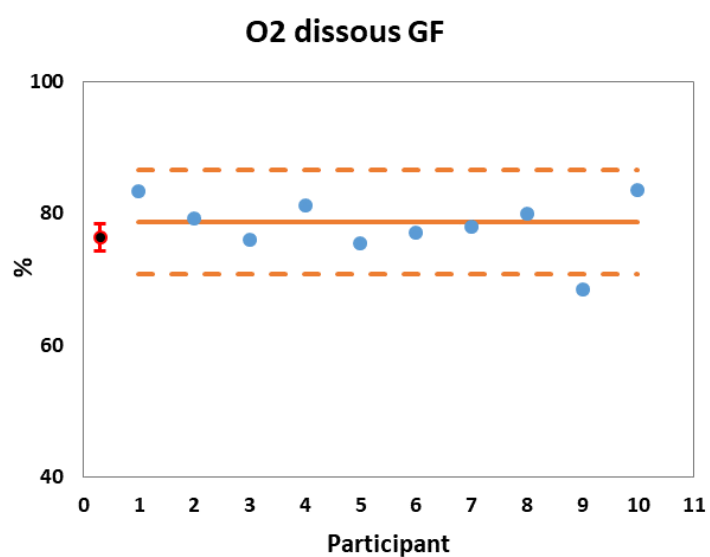
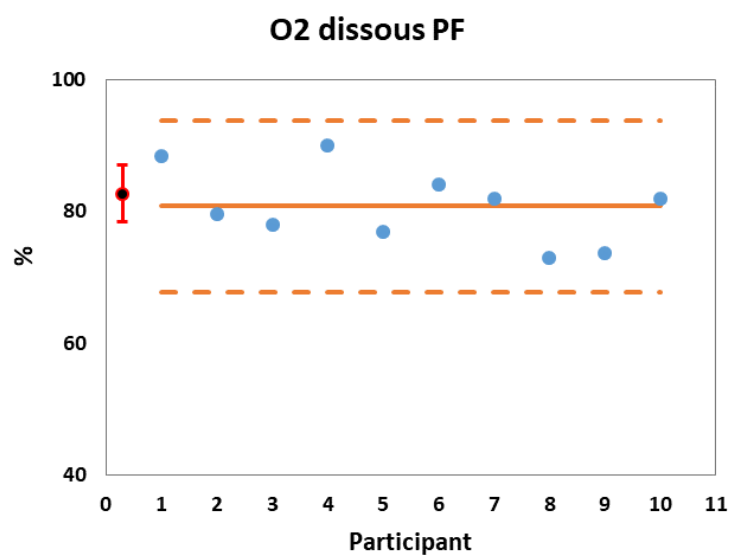
Participant	PF	GF	Z-score PF	Z-score GF
1	666	690	-1,2	-0,4
2	675	684	-0,6	-0,9
3	710	704	1,4	0,6
4	679	700	-0,4	0,3
5	690	690	0,2	-0,4
6	703	714	1,0	1,4
7	668	680	-1,0	-1,2
8	693	694	0,4	-0,1
9	697	712	0,7	1,3
10	677	687	-0,5	-0,6
Moyenne robuste	685	695		
E. Type robuste (%)	2,5	1,9		

Figure 20 : résultats de l'essai pour la conductivité



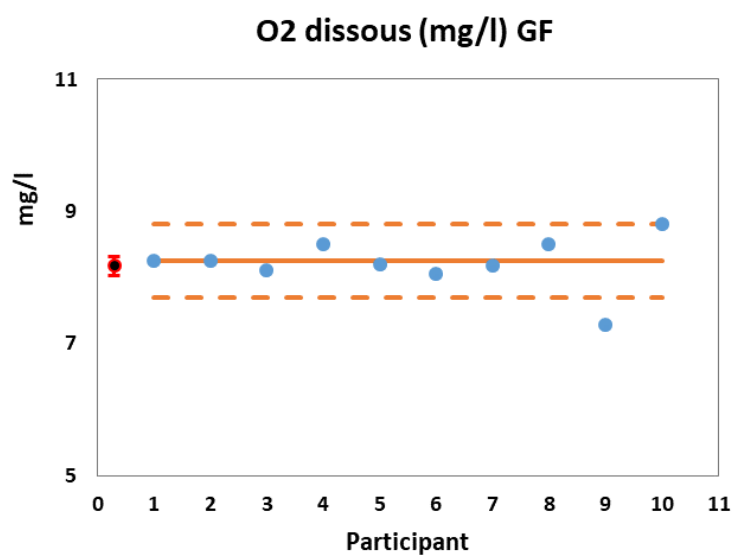
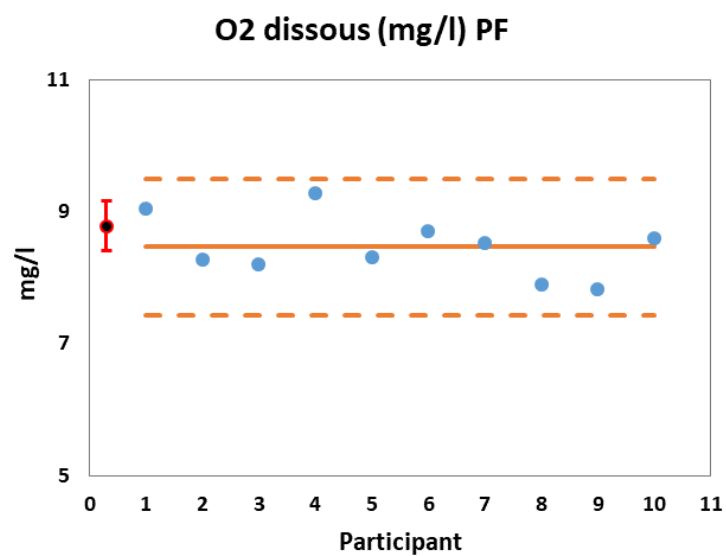
Participant	PF	GF	Z-score PF	Z-score GF
1	12,4	12,5	-0,5	-0,3
2	12,5	12,3	-0,3	-0,8
3	12,5	12,4	-0,3	-0,6
4	13,5	12,8	1,3	0,5
5	11,8	11,7	-1,4	(-2,4)
6	13,1	13,4	0,6	2,1
7	13,5	13,0	1,3	1,0
8	12,1	12,7	-0,9	0,2
9	12,7	12,6	0,0	0,0
10	12,9	12,6	0,3	0,0
Moyenne robuste		12,7	12,6	
E. Type robuste (%)		5,0	3,0	

Figure 21 : résultats de l'essai pour la température



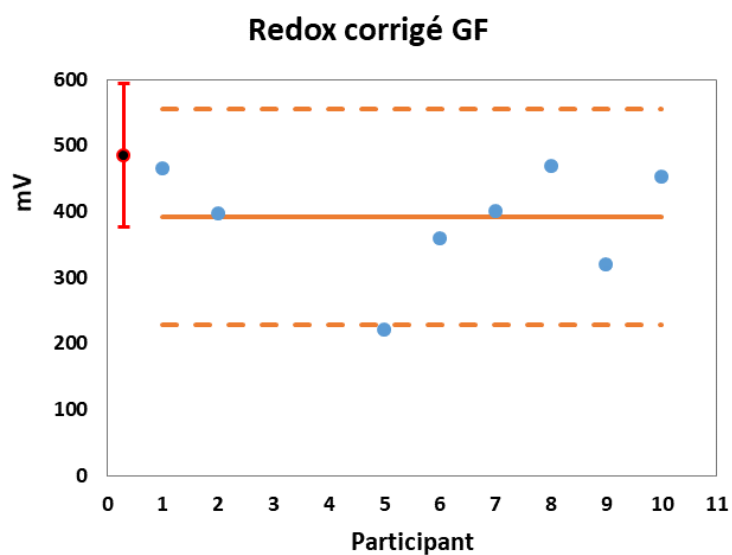
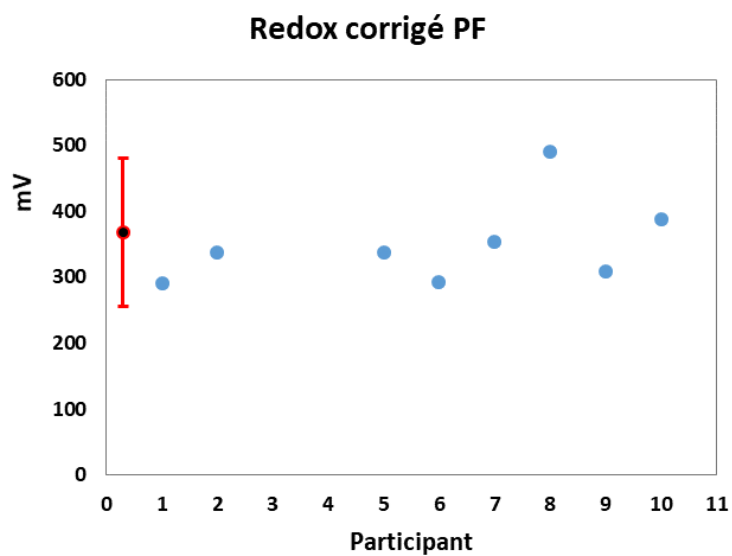
Participant	PF	GF	Z-score PF	Z-score GF
1	88,5	83,3	1,2	1,2
2	79,6	79,3	-0,2	0,2
3	78,0	76,0	-0,4	-0,7
4	90,0	81,3	1,4	0,7
5	77,0	75,5	-0,6	-0,8
6	84,2	77,1	0,5	-0,4
7	82,0	77,9	0,2	-0,2
8	73,0	80,0	-1,2	0,3
9	73,7	68,5	-1,1	-2,6
10	82,0	83,5	0,2	1,2
Moyenne robuste		80,8	78,7	
E. Type robuste (%)		8,0	5,0	

Figure 22 : résultats de l'essai pour l'oxygène dissous (%)



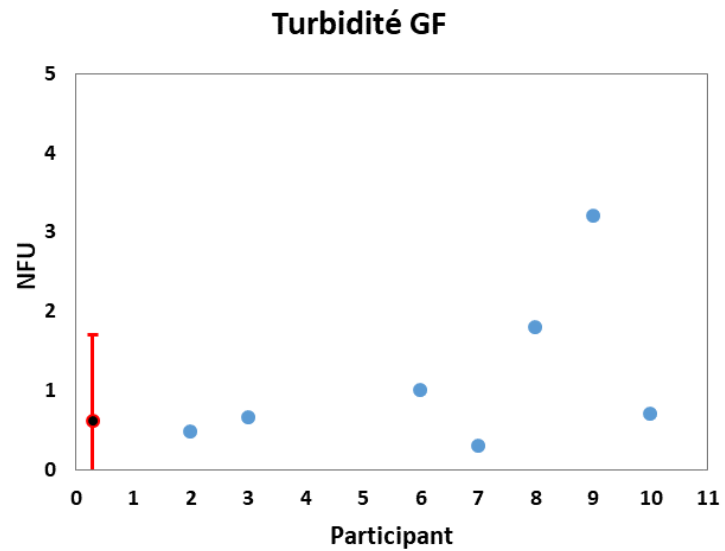
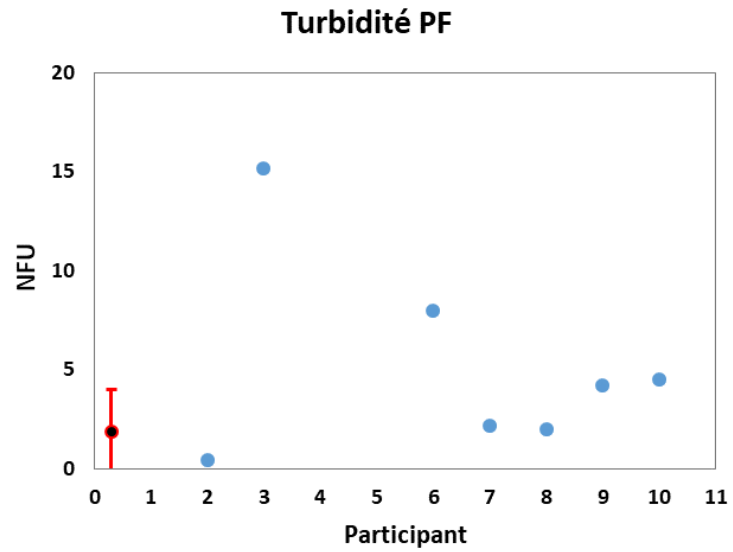
Participant	PF	GF	Z-score PF	Z-score GF
1	9,05	8,26	1,1	0,0
2	8,28	8,25	-0,4	0,0
3	8,20	8,10	-0,5	-0,6
4	9,27	8,50	1,6	0,9
5	8,30	8,20	-0,3	-0,2
6	8,70	8,06	0,5	-0,7
7	8,52	8,18	0,1	-0,3
8	7,90	8,50	-1,1	0,9
9	7,83	7,29	-1,2	-3,5
10	8,60	8,80	0,3	2,0
Moyenne robuste	8,46	8,26		
E. Type robuste (%)	6,1	3,3		

Figure 23 : résultats de l'essai pour l'oxygène dissous (mg/l)



Participant	PF	GF	Z-score GF
1	291	466	0,9
2	337,4	396,8	0,1
3			nd
4			nd
5	338	222	-2,1
6	292	359	-0,4
7	35	400,7	0,1
8	490	469	0,9
9	308,6	320,8	-0,9
10	388	453	0,7
Moyenne robuste		341	392
E. Type robuste (%)		15,0	20,9

Figure 24 : résultats de l'essai pour le potentiel redox corrigé (mV)



Participant	PF	GF
1		
2	0,44	0,48
3	15,2	0,66
4	nc	nd
5	nb	nd
6	8	1,01
7	2,2	0,3
8	2	1,8
9	4,2	3,2
10	4,5	0,7

Figure 25 : résultats de l'essai pour la turbidité

6. Résultats quantitatifs : paramètres organiques

6.1. PARAMETRES JAMAIS RETROUVES

Parmi les paramètres recherchés, 74 n'ont été retrouvés dans aucun échantillon. La liste est donnée dans la Figure 26.

Parmi les substances non retrouvées, certaines ont été identifiées comme pouvant présenter un risque de contamination lors des opérations d'échantillonnage :

- soit via le matériel utilisé, qui peut contenir certaines substances recherchées (par exemple les phtalates, alkylphénols, composés perfluorés
- soit via l'opérateur du fait de l'emploi de certains produits de soin corporels (parabènes par exemple) ou médicaments en application cutanée (diclofénac, kétoprofène).

Des contaminations croisées sont également possibles du fait que le matériel peut être utilisé sur différents sites d'échantillonnage. Même si le matériel est nettoyé entre 2 campagnes, certaines substances sont difficiles à éliminer complètement. Pour ces 74 paramètres aucune contamination n'a donc été identifiée. Parmi les résultats significatifs on peut noter l'absence de contamination pour :

- la plupart des alkylphénols (exception : un résultat en 4 nonylphénol cf 6.2)
- le bisphénol A
- le N-Butylbenzenesulfonamide (constat à relativiser pour ce paramètre car la LQ de l'essai de 0,5 µg/l est plus élevée que la LQ réglementaire de 0,1 µg/l)
- diclofénac, kétoprofène
- parabènes
- Les HAP (exception : un résultat en phénanthrène cf 6.2)
- Les organoétains
- Les perfluorés (exception : un résultat en PFOS cf 6.2)
- La plupart des phtalates (exception : un résultat en DiBP cf 6.2)

Il faut bien évidemment mettre en regard les limites de quantification pratiquées. Celles-ci sont au minimum conformes aux exigences réglementaires de l'avis agrément [12].

Ces résultats montrent que, avec une grande diversité de pratiques et de matériel, il n'existe pas de contaminations généralisées sur ces paramètres. Bien évidemment cela ne signifie pas qu'elles ne peuvent se produire dans d'autres contextes mais les risques semblent limités. Il faut noter également que, concernant les produits de soins corporels diclofénac, kétoprofène, parabènes, les risques sont liés à la personne et donc fortement dépendant d'une application ayant eu lieu juste avant l'essai. La probabilité d'identifier ces risques de façon aléatoire (et lors de cet essai) est donc plus faible que pour le matériel.

Pour rappel, pour les phtalates, des risques de contaminations avaient été identifiés par Aquaref en contexte eau souterraine et eau de surface pour le diéthylphtalate (DEP) et pour le dibutylphtalate (DBP) dans une moindre mesure [17]. Ces résultats datent de plus de 5 ans. Ces risques ne sont pas confirmés lors de cet essai pour DEP. Pour DiBP, une contamination semble avérée pour un des participants (cf 6.2).

Paramètre	Code Sandre	Famille Chimique SANDRE	LQ (µg/l)
4-nonylphénol diéthoxylate	6369	Alkylphénols, nonylphénols et bisphénols A	0,02
4-Nonylphenols monoethoxylate	5345		0,02
4-tert-Octylphenol	1959		0,02
4-tert-Octylphénol Diéthoxylate	6371		0,02
4-tert-Octylphénol Monoéthoxylate	6370		0,02
Bisphénol A	2766		0,02
2,4-Dinitrotoluène	1578	Benzène et dérivés	0,2
2,6-Dinitrotoluène	1577		0,5
2-Nitrotoluène	2613		0,05
Benzène	1114		0,2
Biphényl	1584		0,01
Isopropylbenzène (cumène)	1633		1
N-Butylbenzenesulfonamide	5299		0,5
Nitrobenzène	2614		0,05
1,1,1-Trichloroéthane	1284	COHV, solvants chlorés, fréons	0,1
1,1,2,2- Tétrachloroéthane	1271		0,02
1,1,2-Trichloroéthane	1285		0,25
1,2-Dibromoéthane	1498		0,02
1,2-Dichloroéthane	1161		0,1
1,3-dichloropropène (Trans)	1835		0,05
3-Chloropropène	2065		0,1
Bromodichlorométhane	1167		0,5
Bromoforme (tribromométhane)	1122		0,5
Bromométhane	1530		0,03
Chloroprène	2611		1
Chlorure de vinyle	1753		0,1
cis 1,2-Dichloroéthylène	1456		0,5
cis-1,3-Dichloropropène	1834		0,05
Dibromochlorométhane	1158		0,2
Dichlorométhane	1168		4,5
Hexachloro-1,3-butadiène	1652		0,02
Hexachloroéthane	1656		1
Tétrachlorure de carbone	1276		0,1
Trans-1,2-dichloroéthylène	1727		0,5
Cotinine	6520	Divers (autres organiques)	0,005
Diclofenac	5349		0,01
Ethylparaben	6644		0,01
Kétoprofène	5353		0,01
Methylparaben	6695		0,01
Paraxanthine	6751		0,05
Propylparaben	6693		0,01

Paramètre	Code Sandre	Famille Chimique SANDRE	LQ (µg/l)
Acénaphène	1453	HAP (Hydrocarbures, aromatiques, polycyclique, pyrolytique et dérivés)	0,01
Acénaphthylène	1622		0,01
Anthracène	1458		0,01
Benzo(a)anthracène	1082		0,001
Benzo(a)pyrène	1115		0,001
Benzo(b)fluoranthène	1116		0,005
Benzo(ghi)Pérylène	1118		0,0006
Benzo(k)fluoranthène	1117		0,005
Chrysène	1476		0,0018
Dibenz(a,c/a,h)anthracène	1621		0,005
Fluoranthène	1191		0,005
Fluorène	1623		0,01
Indeno (1,2,3-cd) Pyrène	1204		0,0006
Naphtalène	1517		0,05
Pyrène	1537		0,002
MTBE	1512	Hydrocarbures et indices liés	0,5
Dibutylétain cation	7074	Organométalliques	0,002
DiOctylétain cation (DOT)	7494		0,01
Diphénylétain (DPhT)	7495		0,002
Monophénylétain (MPhT)	7497		0,002
Tetrabutylétain (TTBT)	1936		0,01
Tributylétain cation	2879		0,00005
Triphénylétain (Fentin)	6372		0,002
Acide perfluorodecane sulfonique	6550	PFC (PFOA, PFOS)	0,002
Acide perfluorodecanoïque (PFDA)	6509		0,002
Acide perfluoroheptanoïque (PFHpA)	5977		0,002
Acide perfluorooctanoïque (PFOA)	5347		0,002
Sulfonate de perfluorohexane (PFHxS)	6830		0,002
Butylbenzylphthalate	1924	Phtalates	0,1
Dibutylphthalate (DBP)	1462		0,05
Diéthylphthalate (DEP)	1527		0,05
Diméthylphthalate	1489		0,1

Figure 26: liste des substances jamais quantifiées au cours de l'essai (nom du paramètre, code sandre, famille chimique sandre et limite de quantification lors de l'essai) (2 parties)

Par ailleurs, dans des études spécifiques relatives à l'évaluation des effets de produits de soins corporels, des risques de contamination lors des opérations d'échantillonnage avaient été mis en évidence pour les parabènes (en même temps que des difficultés analytiques) [18] et pour le diclofénac [19]. Ces risques ne sont pas confirmés ici mais comme indiqué ci-dessus ils sont fortement dépendant des pratiques d'application de ces produits (application faite lors des études mentionnées).

6.2. PARAMETRES RETROUVES DE FAÇON PONCTUELLE

Certains paramètres ont été retrouvés ponctuellement, dans certains échantillons et pour certains participants. La liste des substances concernées est donnée dans la Figure 27.

L'exploitation de ces résultats est complexe notamment quand les réplicats pour un même échantillonnage ne sont pas « cohérents ». Cette situation « d'incohérence » entre réplicats peut être expliquée par des pratiques de conditionnement entraînant la contamination d'un des deux échantillons mais, concernant des substances également délicates pour les opérations d'analyse, des risques de biais sont aussi possibles lors de cette étape. Dans le doute, tous les résultats positifs sont présentés mais compte tenu des réserves mentionnées ci-dessus, ils sont présentés à titre indicatif. Il a cependant été décidé de mettre en avant quelques paramètres dès lors que les résultats montrent une « cohérence » entre les réplicats (cas en orange dans la Figure 27). La cohérence entre réplicats n'a pas fait appel à des considérations statistiques mais à une estimation qualitative (2 réplicats quantifiés). Les substances concernées sont les suivantes :

- 4 Nonylphénols (Participant 8) ;
- Ethylbenzène (Participant 6) ;
- o-Xylène (Participants 6 et 8) et m+p Xylène (Participants 6, 7, 8 et 10) ;
- Toluène (Participants 3, 6, 8) ;
- 1,1-dichloroéthane (suivi du site) ;
- Caféine (Participant 4) ;
- Galaxolide (suivi du site) ;
- Phénanthrène (Participant 3) ;
- Acide sulfonique de perfluorooctane (Participant 2) ;
- DiBP (Participant 3) ;
- Bisphénol S (participant 5).

Pour ces substances et ces participants, des contaminations semblent identifiées (pour au moins un des 2 échantillonnages réalisés PF/GF et de façon relativement confirmée pour 2 réplicats). Les autres résultats positifs sont à considérer mais avec plus de prudence. Ils concernent :

- 2-Méthylnaphtalène (participant 6) ;
- Acide perfluorohexanoïque (PFHxA) (suivi du site) ;
- DEHP (suivi du site et participant 9).

Paramètre	SANDRE	LQ (µg/l)	Famille chimique Sandre	Suivi (n=20)	Part1 (n=4)	Part2 (n=4)	Part3 (n=4)	Part4 (n=4)	Part5 (n=4)	Part6 (n=4)	Part7 (n=4)	Part8 (n=4)	Part9 (n=4)	Part10 (n=4)
Atrazine desethyl 2-hydroxy	3159	0,02	Triazines et métabolites	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
4-Nonylphenol	1958	0,02	Alkylphénols, nonylphénols et bisphénols A									PF : 0,081 et 0,09 GF : 0,092 et <0,02		PF : 0,02 et <0,02 GF : 0,02 et <0,02
Bisphénol S	7594	0,02		GF : 0,11 et <0,02 jour 2 GF 0,09 et <0,02 jour 4						PF : 0,14 et 0,03 GF : 0,07 et <0,02				PF : 0,11 et <0,02 GF : 0,07 et <0,02
Ethylbenzène	1497	0,2							PF : 0.3 et 0.46 GF : <0.2 et 0.21					
o-Xylène	1292	0,03	Benzène et dérivés						PF : 0.59 et 0.93 GF : 0.2 et 0.42			PF : 0.05 et 0.06 GF : 0.05 et 0.05		
m+p-Xylène	2925	0,03		PF : 0.04 et <0,03					PF : 1.01 et 1.54 GF : 0.35 et 0.68			PF : 0.07 et 0.05 GF : <0.03 et 0.03	PF : 0.16 et 0.16 GF : 0.14 et 0.14	GF : 0.03 et 0.03

Paramètre	SANDRE	LQ (µg/l)	Famille chimique Sandre	Suivi (n=20)	Part1 (n=4)	Part2 (n=4)	Part3 (n=4)	Part4 (n=4)	Part5 (n=4)	Part6 (n=4)	Part7 (n=4)	Part8 (n=4)	Part9 (n=4)	Part10 (n=4)
Toluène	1278	0,1	Benzène et dérivés				PF : 0.35 et 0.36 GF : 0.25 et 0.25			PF : 0.56 et 0.72 GF : 0.14 et 0.29		PF : 0.21 et 0.2 GF : 0.16 et 0.16		
1,1- Dichloroéthane	1160	0,1	COHV, solvants chlorés, fréons	GF : 0,1 et <0,1 jour 1 GF : 0,1 et 0,1 jour 3				GF : 0,1 et <0,1						
Caféine	6519	0,02		PF : 0,03 et <0,02 jour 4 GF : 0,25 et <0,02 jour 4										
			Divers (autres organiques)	PF : 0,045 et <0,02 jour 1										
Galaxolide	6618	0,02		PF : 0,036 et 0,048 jour 2										
2- méthylnaphtalène	1618	0,005	HAP (Hydrocarbures, aromatiques, polycyclique, pyrolytique et dérivés)							GF : 0,018 et <0,005				
Phénanthrène	1524	0,002					PF : 0,004 et 0,005 GF : 0,005 et 0,005							

Paramètre	SANDRE	LQ (µg/l)	Famille chimique Sandre	Suivi (n=20)	Part1 (n=4)	Part2 (n=4)	Part3 (n=4)	Part4 (n=4)	Part5 (n=4)	Part6 (n=4)	Part7 (n=4)	Part8 (n=4)	Part9 (n=4)	Part10 (n=4)
Acide perfluorohexanoïque (PFHxA)	5978	0,001		GF : 0,004 et <0,001										
Acide sulfonique de perfluorooctane	6560	0,0002	PFC (PFOA, PFOS)	PF : 0,0003 et <0,0002 Jour 1 PF : 0,0004 et <0,0002 jour 4		PF : 0,0003 et 0,0005			PF : 0,0003 et <0,0002			PF : 0,0004 et <0,0002 GF : 0,0004 et <0,0002		
Diéthylhexylphtalate (DEHP)	1461	0,2	Phtalates	PF : 0,637 et <0,4 jour 2 GF : 1,75 et <0,4 jour 5									PF : 1,32 et <0,4	
Di-isobutyl phtalate (DiBP)	5325	0,4				PF : 0,96 et 1,15 GF : 0,57 et 0,95								

Figure 27 : substances quantifiées de façon ponctuelle par les participants et le suivi de site lors de l'essai – Tous les résultats sont en µg/l – (1) : pour cette substance les nombreuses données ne sont pas fournies – (3 parties)

Dans tous les cas, il est très difficile d'affirmer avec certitude qu'il s'agit de contamination provenant de l'échantillonnage. Cependant les quelques commentaires suivants peuvent être faits :

- Pour les substances DiBP et DEHP (famille des phtalates), Caféine, Galaxolide (produit de soin corporel), 4 Nonylphénol, les risques de contamination sont connus et semblent confirmés ici. Les contaminations sont cependant très ponctuelles pour au maximum un participant. Les contaminations observées sur le galaxolide lors du suivi de site pour PF lors du jour 2 (2 réplicats positifs à 2 fois la LQ) et pour 1 réplikat sur 2 lors du jour 1 ne sont pas expliquées. Si elles sont réelles, elles confirment que pour ce type de polluant (produits de soin corporels), le port de gants n'est pas suffisant. Un lavage des mains préalable à l'échantillonnage et au port des gants semble nécessaire pour éviter tout risque de contamination. Cette conclusion était également apparue dans une étude Aquaref concernant le diclofénac [19]. Pour la caféine, un résultat du suivi de site pour GF est très élevé (0,25 µg/l) mais pas confirmé sur le réplikat 2 (résultat inférieur à la LQ).
- Les résultats concernant 3 substances volatiles (xylène o et m/p, toluène et ethylxylène) sont intéressants. Entre 2 et 5 participants (3, 6, 7, 8 et 10) trouvent ces substances dans l'eau du site. Le participant 6 trouve les 3 substances concernées ainsi que les teneurs les plus élevées notamment en xylène. En moyenne les valeurs trouvées semblent diminuer entre PF et GF. Tous ces participants ont utilisé la même pompe d'échantillonnage pour les 2 ouvrages. Les participants 3, 6, 7 et 8 ont prélevé en début de semaine (pas dans cet ordre). Les contrôles de site durant cette période ne montrent pas de résultats positifs (à l'exception d'une valeur d'un réplikat en m+p xylène au niveau de la LQ). Ces résultats viennent conforter des observations faites lors d'un essai d'intercomparaison Aquaref sur l'échantillonnage en eau résiduaire [6]. Lors de cet essai, des contaminations pour ces **3 mêmes substances** avaient été identifiées pour 2 ou 3 des 10 participants à l'essai. Il semble donc bien que ces 3 substances soient à considérer comme à risque de contamination lors de l'échantillonnage. Ces contaminations peuvent provenir du matériel utilisé via d'éventuelles conditions de stockage proches de sources d'essence (bidons, groupe électrogène, ...) ou bien de contaminations croisées (échantillonnages précédents réalisés sur des sites contaminés).
- Les 4 échantillons du participant 3 contenaient du phénanthrène en faible concentration. Tous les autres échantillons étaient inférieurs aux LQ. Il s'agit d'une contamination très légère mais qui semble avérée. Cela pourrait être lié à une contamination croisée via le matériel utilisé. Ce participant a utilisé le même matériel sur les 2 forages. La concentration mesurée ne varie pas d'un forage à l'autre.
- Dans le cas du bisphénol S, des résultats positifs ont été mis en évidence pour les participants 5 et 10 et pour un échantillon de contrôle de site. Mais les réplicats ne sont pas cohérents entre eux. Malgré la confirmation des résultats par le laboratoire d'analyse, les résultats sont difficilement exploitables car il y a pour cette substance également des possibilités de contamination lors des étapes d'analyse. Il est donc difficile d'attribuer de façon sûre ces effets à l'étape d'échantillonnage. Cependant, pour le participant 5, 2 résultats sont quantifiés pour PF (mais les valeurs sont assez éloignées).
- Pour plusieurs composés, les résultats sont très proches des LQ : atrazine deséthyl 2-hydroxy, acide sulfonique de perfluorooctane, 1,1 dichloroéthane, acide perfluorohexanoïque (PFHxA). Pour l'atrazine deséthyl 2 hydroxy les résultats ne sont pas le signe de contamination mais, compte tenu notamment du nombre important de quantification, cette substance est très certainement présente sur le site, à une concentration voisine de la limite de quantification du laboratoire.

Il est à noter que ces résultats positifs sont obtenus principalement sur PF (premier ouvrage échantillonné) et après des durées de purge (donc de « rinçage » du système pompe/tuyaux) de l'ordre de 30 à 70 minutes. Pour des contaminations via le matériel, ces durées n'ont donc pas permis de limiter les risques. Il est également possible que certaines de ces contaminations se soient produites lors du conditionnement (contamination « ambiante » ou « opérateur » au-delà des contaminations liées aux produits de soins corporels).

6.3. PARAMETRES SYSTEMATIQUEMENT QUANTIFIES

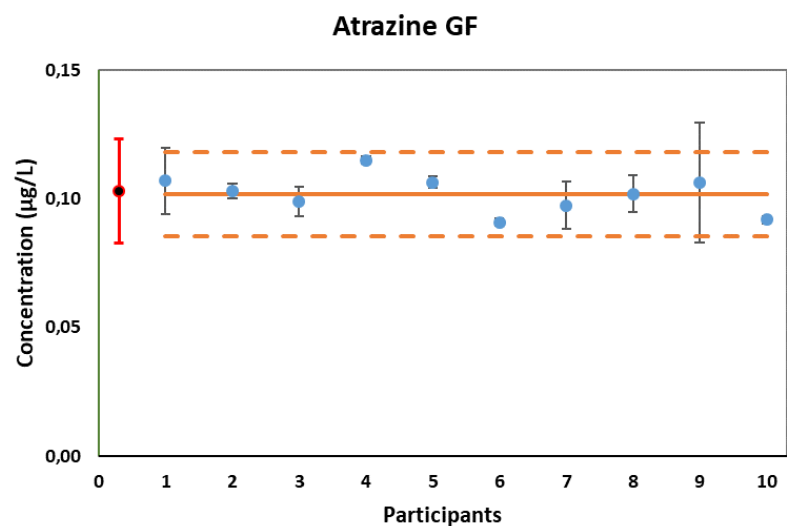
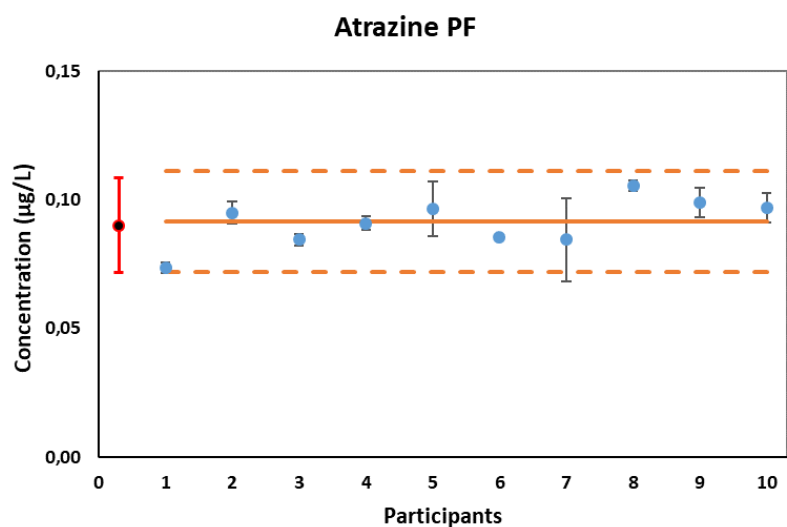
Les 12 paramètres listés dans la Figure 28 ont été quantifiés pour tous les échantillonnages réalisés. La figure précise pour chaque paramètre, la moyenne et l'écart-type robustes de l'essai. Les résultats complets sont donnés dans les paragraphes suivants. Les paramètres concernés, présents sur le site sont : 3 composés organiques volatils, 8 triazines et métabolites et le COT.

Paramètre	Famille chimique SANDRE	PF		GF	
		Moyenne (µg/l)	Ecart-type robuste (%)	Moyenne (µg/l)	Ecart-type robuste (%)
Desethyl-atrazine	Triazines et métabolites	0,23	20	0,24	19
Atrazine-déséthyl-déisopropyl		nd	nd	nd	nd
Atrazine		0,092	11	0,102	8
Deséthyl-terbutylazine		0,07	17	0,07	23
Simazine		0,04	29	0,046	25
Hexazinone		0,020	42	0,024	34
Atrazine-2-hydroxy		0,017	nd	0,018	nd
Atrazine déisopropyl		0,013	22	0,015	19
Chloroforme	COHV, solvants chlorés, fréons	4,94	8	6,29	13
Tetrachloroéthylène		0,36	12	0,47	14
Trichloroéthylène		0,8	8	1,04	15
COT	Indice globaux	0,74	6	0,7	7

Figure 28 : synthèse des données de l'essai pour les paramètres systématiquement quantifiés : moyenne et écart-type robuste de l'essai (nd : non déterminé – cf. texte)

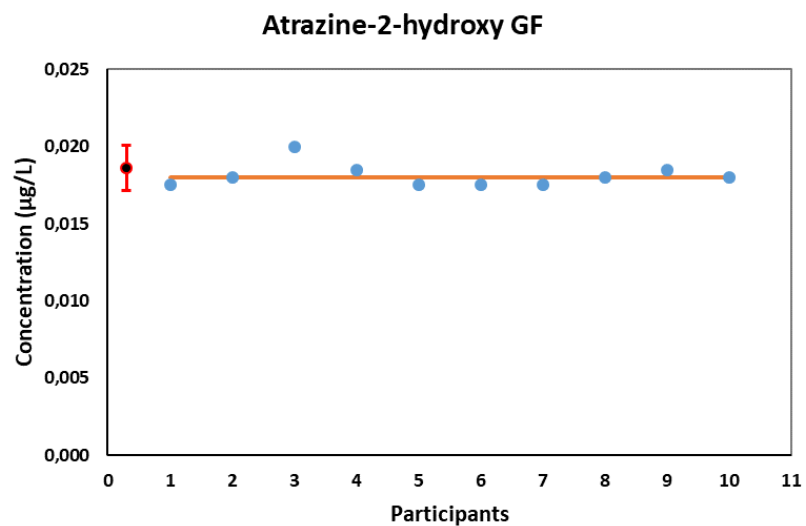
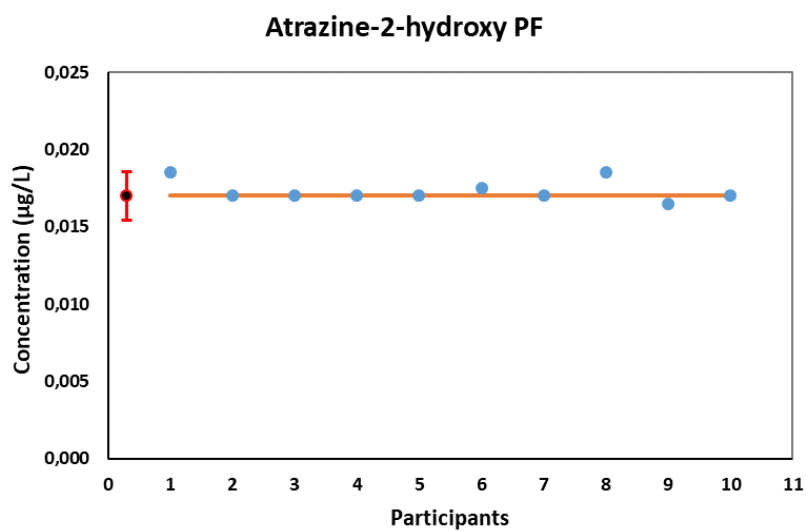
6.3.1. Triazines et métabolites

Les résultats pour les 8 triazines et métabolites sont présentés dans les Figure 29 à Figure 35.



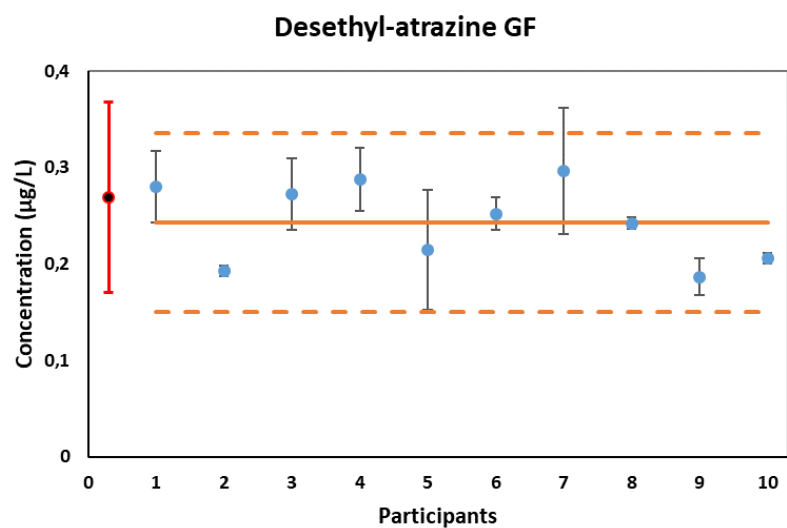
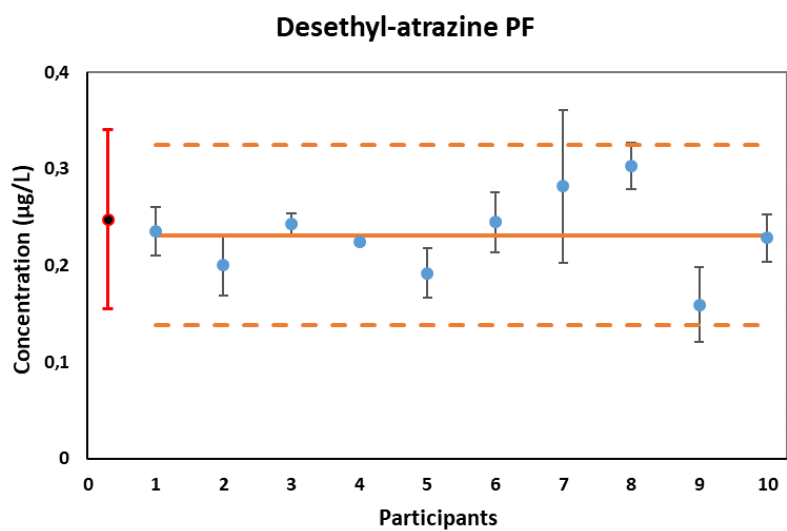
Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF	Z-score PF	Z-score GF
1	0,075	0,072	0,098	0,116	0,074	0,107	-1,8	0,6
2	0,092	0,098	0,105	0,101	0,095	0,103	0,4	0,1
3	0,083	0,086	0,095	0,103	0,085	0,099	-0,7	-0,4
4	0,089	0,093	0,116	0,114	0,091	0,115	-0,1	1,6
5	0,104	0,089	0,105	0,108	0,097	0,107	0,5	0,6
6	0,086	0,085	0,092	0,090	0,086	0,091	-0,6	-1,3
7	0,073	0,096	0,104	0,091	0,085	0,098	-0,7	-0,5
8	0,107	0,104	0,107	0,097	0,106	0,102	1,4	0,0
9	0,103	0,095	0,090	0,123	0,099	0,107	0,8	0,6
10	0,093	0,101	0,093	0,091	0,097	0,092	0,6	-1,2
Moyenne robuste					0,092	0,102		
σ (%)					11	8		

Figure 29 : résultats de l'essai pour l'atrazine



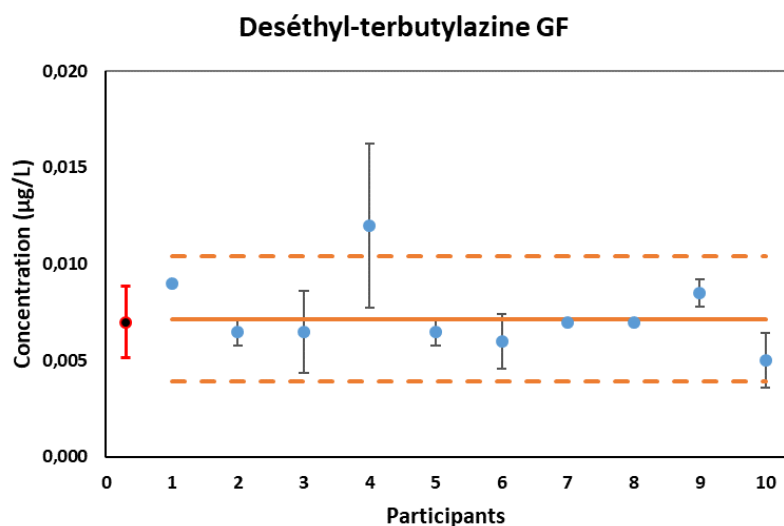
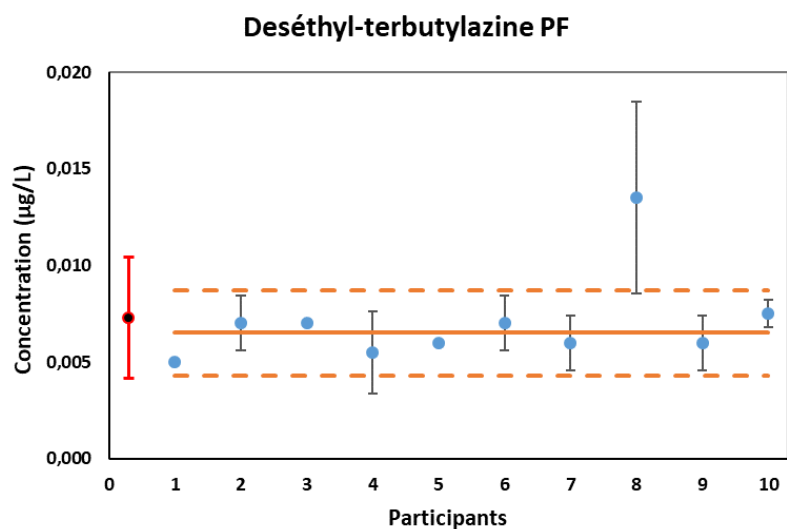
Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF
1	0,018	0,019	0,018	0,017	0,019	0,018
2	0,018	0,016	0,018	0,018	0,017	0,018
3	0,018	0,016	0,019	0,021	0,017	0,020
4	0,017	0,017	0,019	0,018	0,017	0,019
5	0,017	0,017	0,019	0,016	0,017	0,018
6	0,017	0,018	0,018	0,017	0,018	0,018
7	0,017	0,017	0,017	0,018	0,017	0,018
8	0,017	0,02	0,019	0,017	0,019	0,018
9	0,017	0,016	0,019	0,018	0,017	0,019
10	0,019	0,015	0,018	0,018	0,017	0,018
Moyenne robuste					0,017	0,018

Figure 30 : résultats de l'essai pour l'atrazine-2-hydroxy



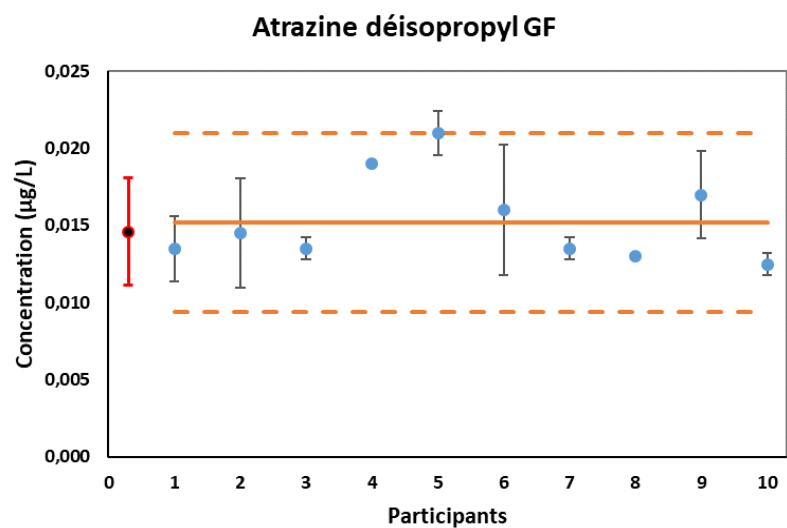
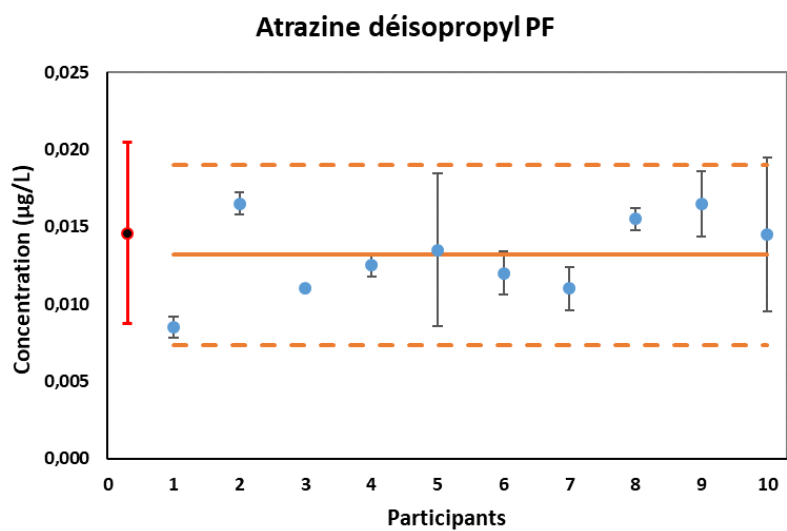
Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF	Z-score PF	Z-score GF
1	0,218	0,253	0,306	0,254	0,2355	0,28	0,1	0,8
2	0,223	0,178	0,189	0,197	0,2005	0,193	-0,7	-1,1
3	0,235	0,251	0,246	0,299	0,243	0,2725	0,2	0,6
4	0,225	0,223	0,311	0,265	0,224	0,288	-0,2	1,0
5	0,21	0,174	0,259	0,171	0,192	0,215	-0,8	-0,6
6	0,267	0,223	0,24	0,264	0,245	0,252	0,3	0,2
7	0,226	0,338	0,343	0,25	0,282	0,2965	1,1	1,1
8	0,286	0,32	0,247	0,238	0,303	0,2425	1,5	0,0
9	0,132	0,187	0,173	0,2	0,1595	0,1865	-1,5	-1,2
10	0,246	0,211	0,202	0,21	0,2285	0,206	-0,1	-0,8
Moyenne robuste					0,23	0,24		
σ (%)					20	19		

Figure 31 : résultats de l'essai pour la deséthylatrazine



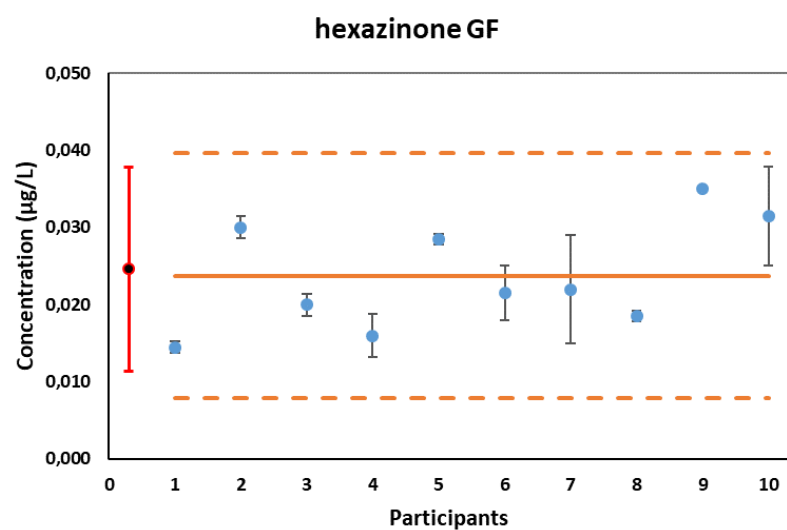
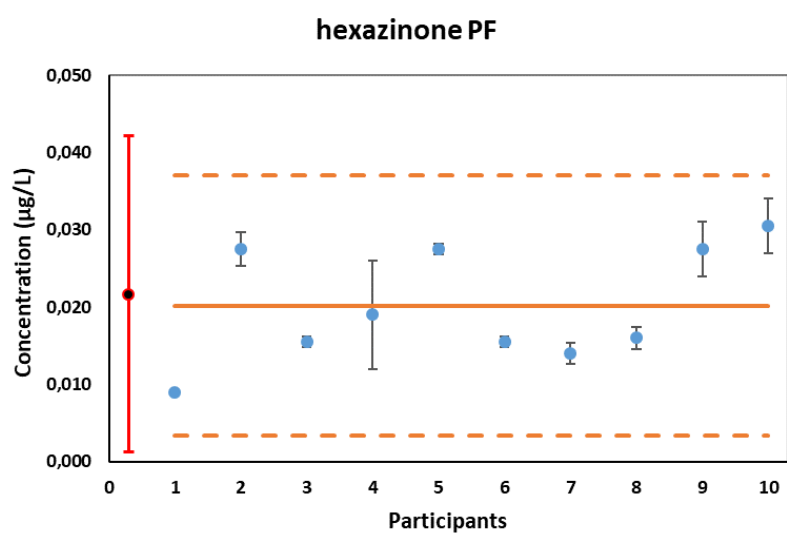
Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF	Z-score PF	Z-score GF
1	0,005	0,005	0,009	0,009	0,005	0,009	-1,4	1,1
2	0,006	0,008	0,007	0,006	0,007	0,007	0,4	-0,4
3	0,007	0,007	0,008	0,005	0,007	0,007	0,4	-0,4
4	0,004	0,007	0,009	0,015	0,006	0,012	-0,9	3,0
5	0,006	0,006	0,006	0,007	0,006	0,007	-0,5	-0,4
6	0,008	0,006	0,007	0,005	0,007	0,006	0,4	-0,7
7	0,007	0,005	0,007	0,007	0,006	0,007	-0,5	-0,1
8	0,017	0,010	0,007	0,007	0,014	0,007	6,3	-0,1
9	0,007	0,005	0,008	0,009	0,006	0,009	-0,5	0,8
10	0,008	0,007	0,006	0,004	0,008	0,005	0,9	-1,3
Moyenne robuste					0,007	0,007		
σ (%)					17	23		

Figure 32 : résultats de l'essai pour la deséthylterbutylazine (cf texte pour participants 4 et 8)



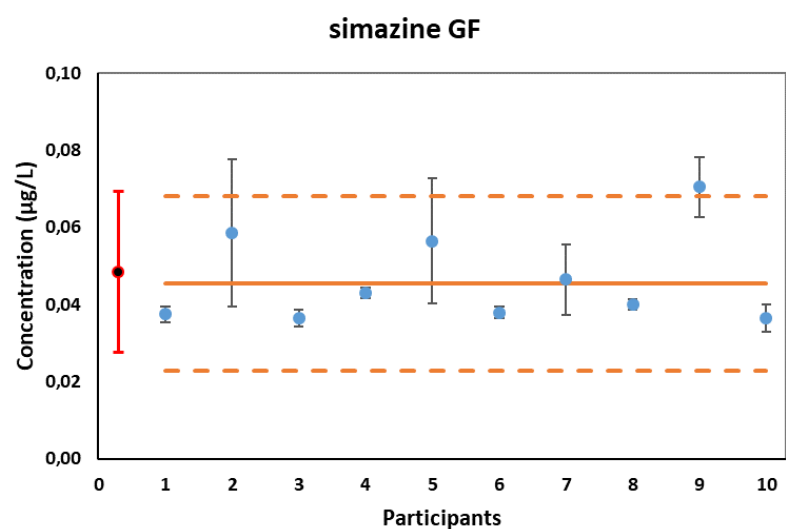
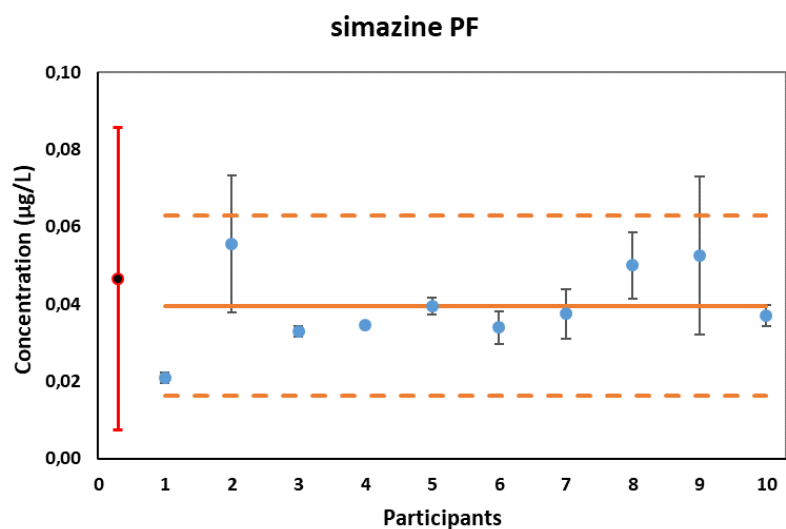
Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF	Z-score PF	Z-score GF
1	0,009	0,008	0,015	0,012	0,009	0,014	-1,6	-0,6
2	0,017	0,016	0,017	0,012	0,017	0,015	1,1	-0,2
3	0,011	0,011	0,014	0,013	0,011	0,014	-0,7	-0,6
4	0,013	0,012	0,019	0,019	0,013	0,019	-0,2	1,3
5	0,017	0,010	0,022	0,020	0,014	0,021	0,1	2,0
6	0,013	0,011	0,013	0,019	0,012	0,016	-0,4	0,3
7	0,012	0,010	0,013	0,014	0,011	0,014	-0,7	-0,6
8	0,016	0,015	0,013	0,013	0,016	0,013	0,8	-0,8
9	0,018	0,015	0,019	0,015	0,017	0,017	1,1	0,6
10	0,018	0,011	0,012	0,013	0,015	0,013	0,5	-0,9
Moyenne robuste					0,013	0,015		
σ (%)					22	19		

Figure 33 : résultats de l'essai pour l'atrazine déisopropyl



Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF
1	0,009	0,009	0,014	0,015	0,009	0,015
2	0,026	0,029	0,031	0,029	0,028	0,030
3	0,015	0,016	0,019	0,021	0,016	0,020
4	0,024	0,014	0,014	0,018	0,019	0,016
5	0,027	0,028	0,028	0,029	0,028	0,029
6	0,016	0,015	0,019	0,024	0,016	0,022
7	0,015	0,013	0,027	0,017	0,014	0,022
8	0,015	0,017	0,019	0,018	0,016	0,019
9	0,030	0,025	0,035	0,035	0,028	0,035
10	0,033	0,028	0,027	0,036	0,031	0,032
Moyenne robuste					0,020	0,024
σ (%)					42	34

Figure 34 : résultats de l'essai pour l'hexazinone



Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF
1	0,022	0,02	0,036	0,039	0,021	0,038
2	0,043	0,068	0,045	0,072	0,056	0,059
3	0,032	0,034	0,038	0,035	0,033	0,037
4	0,034	0,035	0,044	0,042	0,035	0,043
5	0,038	0,041	0,068	0,045	0,040	0,057
6	0,037	0,031	0,039	0,037	0,034	0,038
7	0,033	0,042	0,053	0,04	0,038	0,047
8	0,044	0,056	0,041	0,039	0,050	0,040
9	0,067	0,038	0,076	0,065	0,053	0,071
10	0,039	0,035	0,039	0,034	0,037	0,037
Moyenne robuste					0,04	0,05
σ (%)					29	25

Figure 35 : résultats de l'essai pour la simazine

Pour les composés atrazine, déséthylatrazine, deséthyl-terbutylazine et atrazine déisopropyl, les observations sont très proches. Pour ces 4 paramètres, les résultats du contrôle de site n'ont pas mis en lumière d'évolutions au cours de la semaine et les résultats des participants sont très cohérents avec des z-scores inférieurs à 2. Les écarts-types robustes sont compris entre 10% pour l'atrazine et de l'ordre de 20% pour les autres substances. Ces ordres de grandeur sont des ordres de grandeur typiques de dispersions observées en essais interlaboratoires d'analyse [16] montrant qualitativement que les effets liés à l'échantillonnage sont faibles. Certains résultats présentent des dispersions élevées sur les réplicats :

- Pour la déséthylatrazine : participants 7 PF/GF et 5 GF ;
- Pour la deséthyl-terbutylazine : participants 8 PF et 4 GF ;
- Pour atrazine déisopropyl : participants 5 et 10 sur PF et participants 2, 6 et 9 sur GF.

Sur ce type de substance il semble difficile d'attribuer ces dispersions fortes à des effets liés à l'échantillonnage. Par ailleurs un seul des réplicats conduit à un z-score en écart pour certains participants. **En conséquence, les z-scores supérieurs à 3 pour les participants 4 et 8 pour la deséthyl-terbutylazine n'ont pas été considérés comme signes d'un message d'alerte sur les résultats.**

Les résultats pour l'atrazine-déséthyl-déisopropyl n'ont pas été exploités et ne sont pas présentés. En effet, une dérive des résultats au cours du temps a été observée, y compris sur les données du contrôle de site, comme cela est présenté sur la Figure 36. La concentration diminue progressivement au cours du temps. Les données des participants suivent la même tendance. En conséquence, il n'est pas possible de calculer de concentration moyenne ni d'écart type pour les participants pour cette substance. Aucune explication de cette dérive n'a été trouvée pour l'instant.

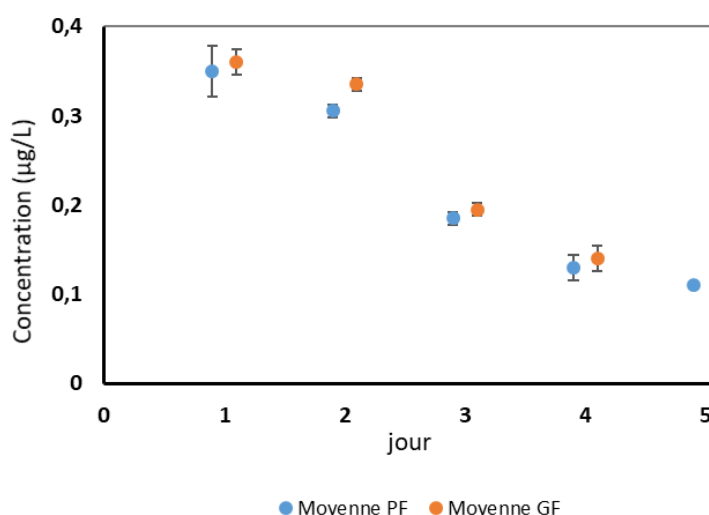


Figure 36 : évolution temporelle pour l'atrazine-déséthyl-déisopropyl au cours de la semaine (résultats de contrôle du site)

Pour l'atrazine 2-hydroxy (Figure 30), les réplicats sont très cohérents et les écarts entre les participants sont très faibles. L'écart-type robuste n'a pas pu être déterminé car la dispersion est trop faible et le calcul d'un z-score n'aurait pas de sens.

Pour l'hexazinone, il existe pour certains résultats des écarts importants entre répliqués aussi bien pour les résultats de contrôle du site que pour les résultats des participants (Figure 34 et Figure 37). Par ailleurs, pour le contrôle du site, comme pour les résultats des participants, on observe une différence entre les résultats des jours 1 à 3 et ceux des jours 4 et 5. En conséquence, les écarts-types calculés sont très importants (42 et 34% pour PF et GF). Les z-scores n'ont pas été calculés compte tenu de ces dispersions élevées. De façon qualitative, aucun résultat des participants n'apparaît aberrant.

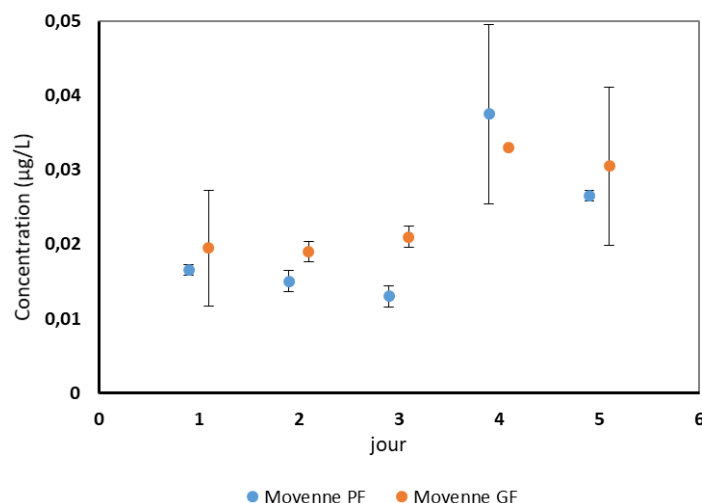


Figure 37: résultats du suivi de site pour l'hexazinone

Pour la simazine, la dispersion est importante pour le contrôle de site, pour les 2 forages. Cela est dû à 2 écarts importants entre répliqués (résultats difficilement attribuables à des effets liés à l'échantillonnage) : un pour le petit forage (0,039 et 0,077 µg/L) et un pour le grand forage (0,091 et 0,032 µg/L) et à la présence d'écarts entre jour comme dans le cas de l'hexazinone (Figure 38). Cet effet est, également présent mais à un degré moindre pour les résultats des participants. En conséquence, les écarts-types (29 et 25%) sont plus élevés que pour les autres substances. Compte tenu de la dispersion inter-jour et des dispersions sur les répliqués, les z-scores n'ont pas été calculés. A l'exception du participant 9 sur GF, les résultats des participants ne présentent pas d'anomalie. Compte tenu des réserves citées pour cette substance le résultat du participant 9 ne peut pas être considéré comme en écart.

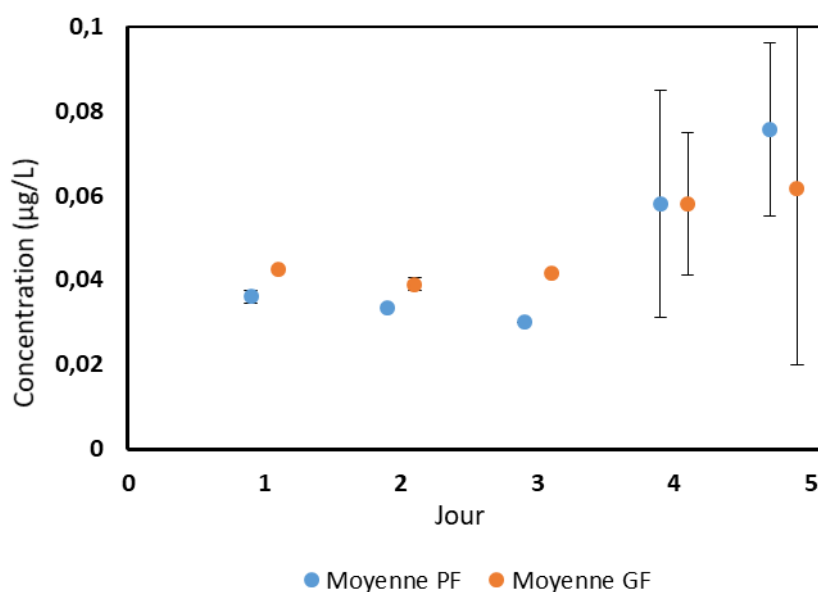
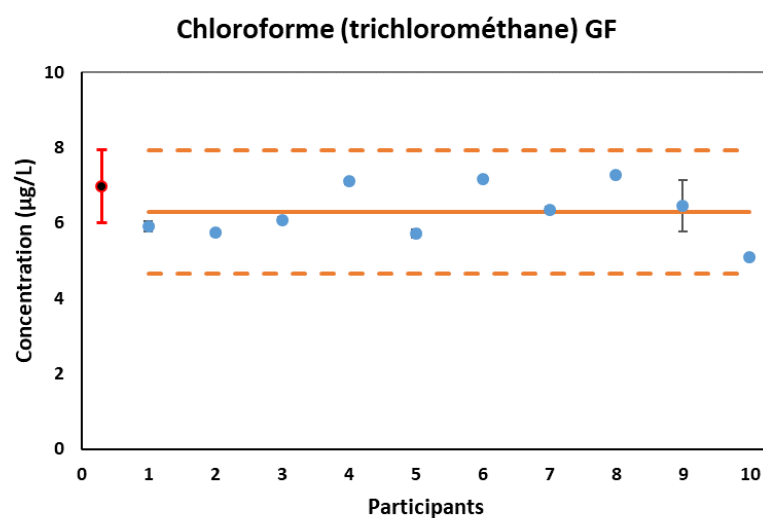
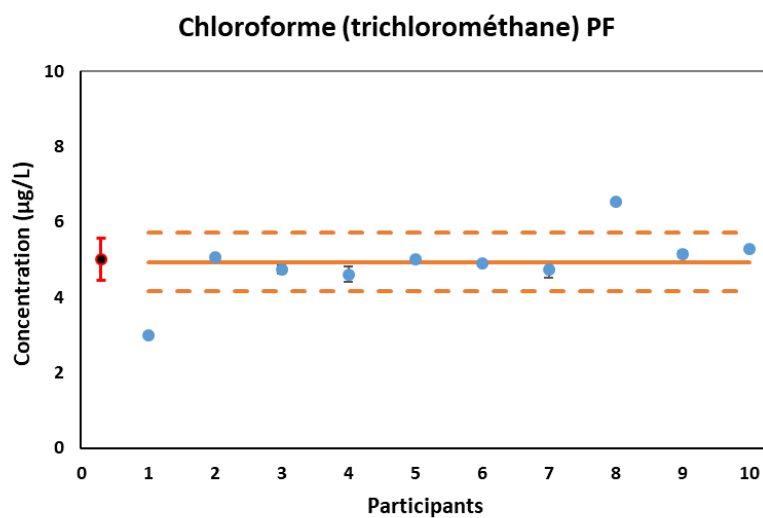


Figure 38 : résultats de suivi de site pour la simazine

Pour la famille des triazines, comme lors de l'essai Aquaref de 2009 [5], les résultats ne montrent sur ce site aucun effet significatif lié aux opérations d'échantillonnage.

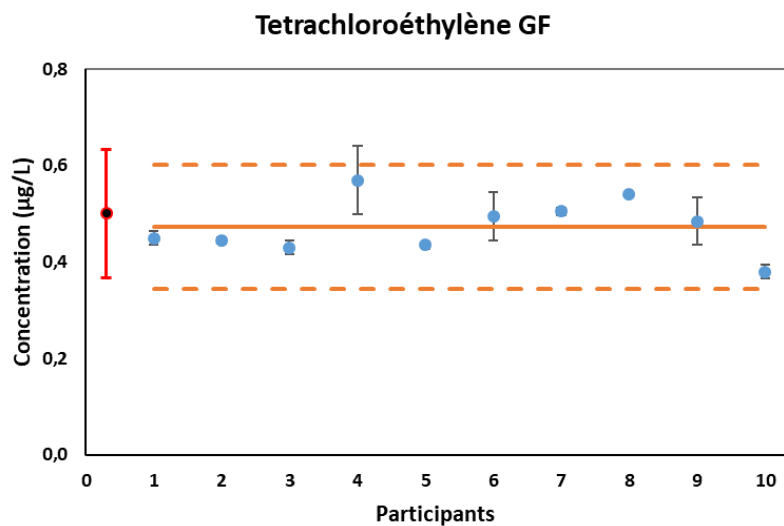
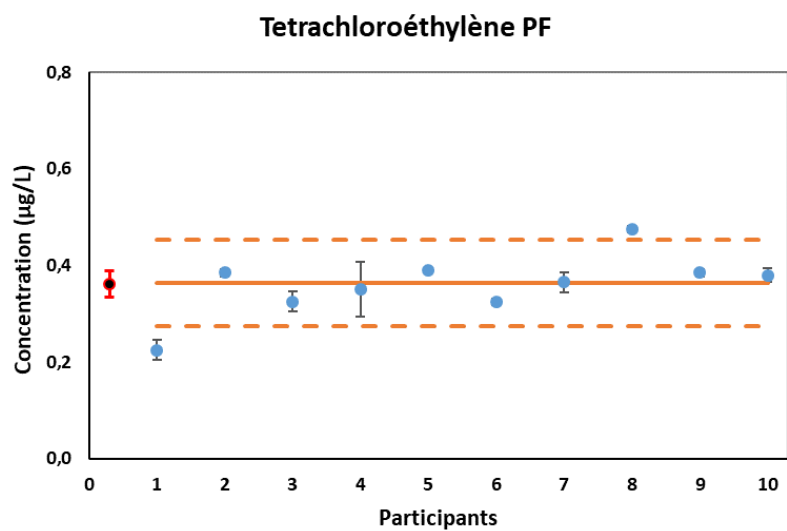
6.3.2. Substances volatiles

Les résultats pour les substances volatiles sont présentés dans les Figure 39 à Figure 41. Les résultats sont semblables pour les 3 substances. Les dispersions sur les réplicats sont globalement faibles voire très faibles. Pour GF, tous les résultats des participants sont conformes ($Z \leq 2$). Pour PF les résultats sont également conformes à l'exception des participants 1 et 8 qui présentent pour les 3 paramètres, des z-scores supérieurs à 3 (participant 8) ou inférieurs à -3 (participant 1) et un z-score de 2,5 pour le participant 8 sur le tétrachloréthylène.



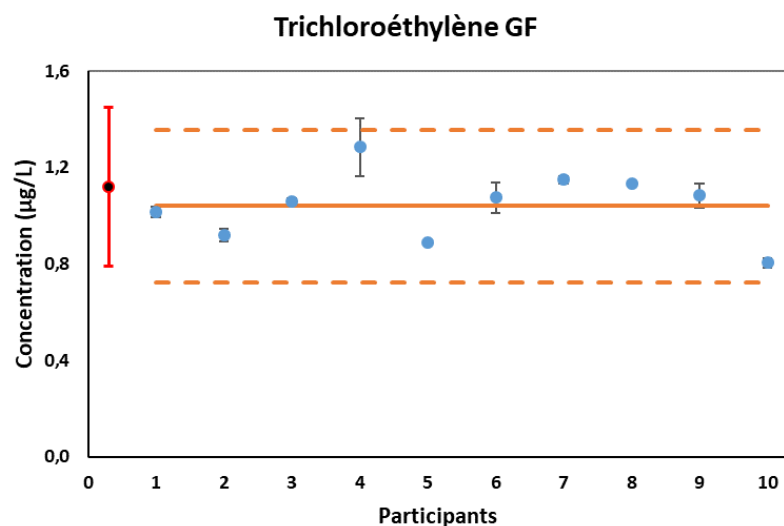
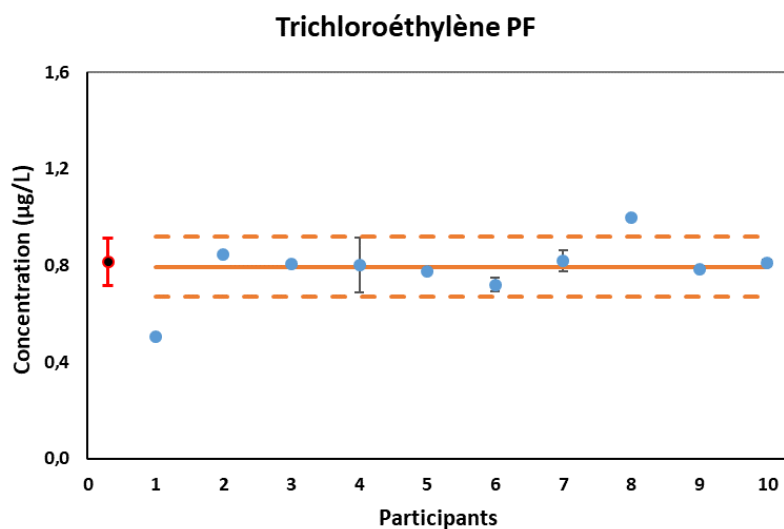
Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF	Z-score PF	Z-score GF
1	3,02	2,95	6,01	5,82	2,99	5,92	-5,1	-0,5
2	5,1	5,05	5,69	5,79	5,08	5,74	0,4	-0,7
3	4,67	4,82	6,05	6,13	4,75	6,09	-0,5	-0,2
4	4,47	4,76	7,15	7,06	4,62	7,11	-0,8	1,0
5	5,04	4,97	5,79	5,64	5,01	5,72	0,2	-0,7
6	4,92	4,86	7,19	7,12	4,89	7,16	-0,1	1,1
7	4,9	4,59	6,29	6,41	4,75	6,35	-0,5	0,1
8	6,57	6,52	7,28	7,3	6,55	7,29	(4,2) (1)	1,2
9	5,21	5,09	5,98	6,94	5,15	6,46	0,5	0,2
10	5,3	5,28	5,12	5,05	5,29	5,09	0,9	-1,5
Moyenne robuste					4,94	6,29		
σ (%)					8	13		

Figure 39 : résultats de l'essai pour le chloroforme - (1) : cf. texte



Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF	Z-score PF	Z-score GF
1	0,21	0,24	0,46	0,44	0,23	0,45	-3,1	-0,4
2	0,39	0,38	0,44	0,45	0,39	0,45	0,5	-0,4
3	0,31	0,34	0,42	0,44	0,33	0,43	-0,8	-0,7
4	0,31	0,39	0,62	0,52	0,35	0,57	-0,3	1,5
5	0,39	0,39	0,44	0,43	0,39	0,44	0,6	-0,6
6	0,33	0,32	0,53	0,46	0,33	0,50	-0,8	0,3
7	0,38	0,35	0,5	0,51	0,37	0,51	0,0	0,5
8	0,48	0,47	0,54	0,54	0,48	0,54	(2,5) (1)	1,0
9	0,39	0,38	0,45	0,52	0,39	0,49	0,5	0,2
10	0,39	0,37	0,39	0,37	0,38	0,38	0,4	-1,5
Moyenne robuste					0,36	0,47		
σ (%)					12	14		

Figure 40 : résultats de l'essai pour le tétrachloréthylène- (1) : cf. texte



Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF	Z-score PF	Z-score GF
1	0,51	0,50	1,00	1,03	0,51	1,02	-4,7	-0,2
2	0,84	0,85	0,90	0,94	0,85	0,92	0,8	-0,8
3	0,81	0,80	1,05	1,07	0,81	1,06	0,2	0,1
4	0,72	0,88	1,37	1,20	0,80	1,29	0,1	1,5
5	0,78	0,77	0,89	0,89	0,78	0,89	-0,3	-1,0
6	0,74	0,70	1,12	1,03	0,72	1,08	-1,2	0,2
7	0,85	0,79	1,16	1,14	0,82	1,15	0,4	0,7
8	1,00	1,00	1,14	1,13	1,00	1,14	(3,3) (1)	0,6
9	0,79	0,78	1,05	1,12	0,79	1,09	-0,2	0,3
10	0,82	0,80	0,82	0,79	0,81	0,81	0,2	-1,5
Moyenne robuste					0,80	1,04		
σ (%)					8	15		

Figure 41 : résultats de l'essai pour le trichloréthylène- (1) : cf. texte

Pour ces 3 substances, il existe des différences statistiquement significatives entre les concentrations mesurées dans GF et dans PF (concentrations plus fortes dans GF). Les dispersions observées entre les résultats des participants sont également légèrement supérieures pour GF par rapport à PF notamment pour trichloréthylène et chloroforme. La

Figure 42 présente des box plot pour les 3 paramètres en fonction de l'ouvrage. Elle permet de visualiser la différence de teneurs entre les 2 ouvrages et les différences de dispersion. Il est donc probable que pour ces solvants chlorés il existe des hétérogénéités entre les 2 ouvrages et au sein de chaque ouvrage.

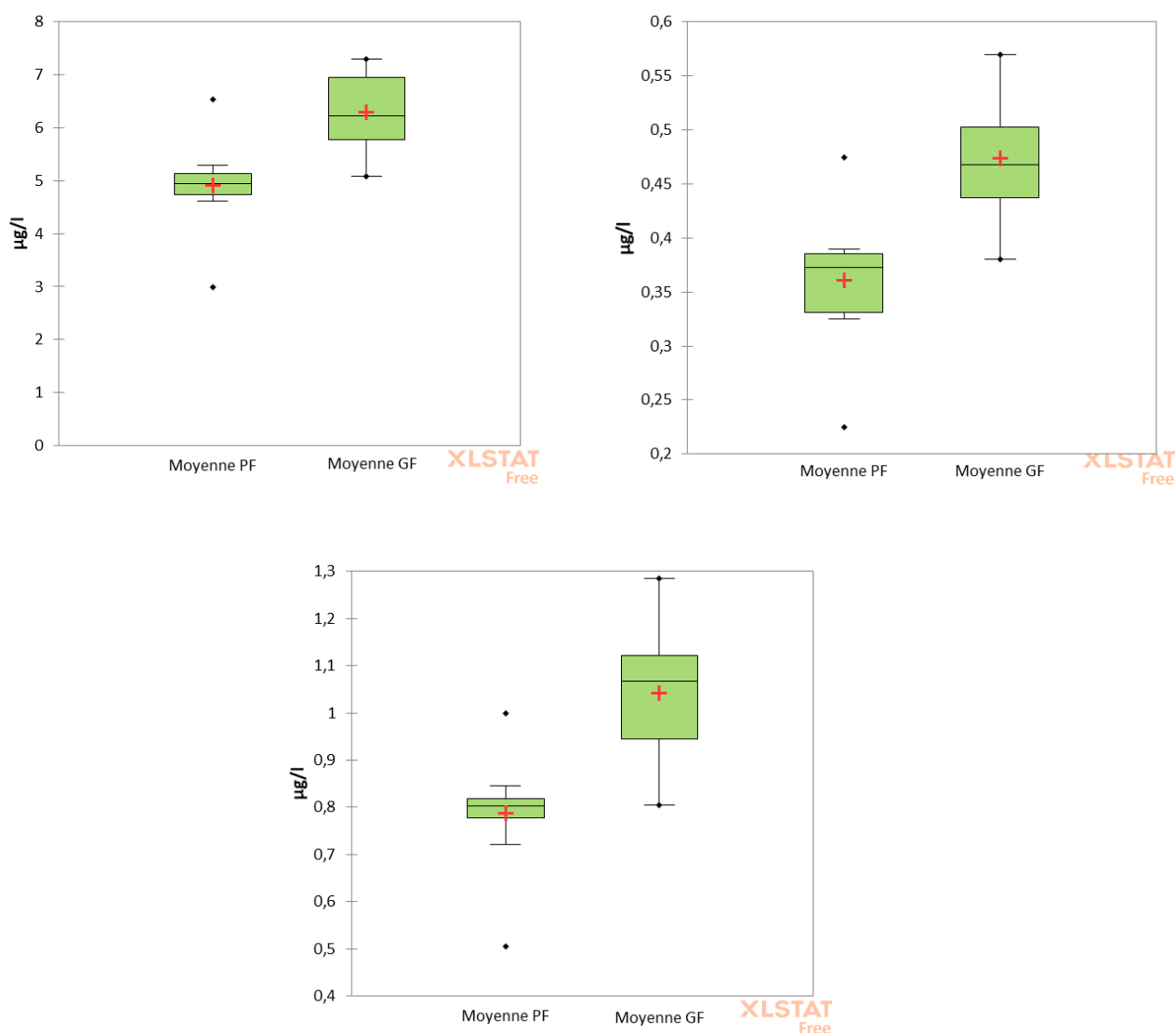


Figure 42 : synthèse des données pour chloroforme (haut-gauche), tétrachloréthylène (haut-droit) et trichloréthylène (en bas) en fonction de l'ouvrage. Les box plot présentent médiane (trait noir), moyenne (croix rouge), quartiles et données min et max.

Globalement les dispersions observées pour cet essai (entre 8 et 15%), rendant compte de 10 échantillonnages réalisés sur une semaine par des équipes avec des pratiques très variées, sont faibles pour ce type de paramètres (dispersions de l'ordre de 16 à 25% dans des essais interlaboratoires - [16]). Les dispersions plus élevées dans GF sont sans doute à mettre en lien avec les différences de profondeur pratiquées. La Figure 43 montre les résultats obtenus par les différentes équipes pour le chloroforme en fonction de la profondeur (y compris résultats de suivi de site). Une corrélation semble exister pour GF mais pas pour PF (sans doute en raison de l'état colmaté des crépines sur une grande partie de la hauteur d'eau pour cet ouvrage). La concentration moyenne de l'essai pour GF est donc une moyenne en fonction de la profondeur pour ces 3 substances.

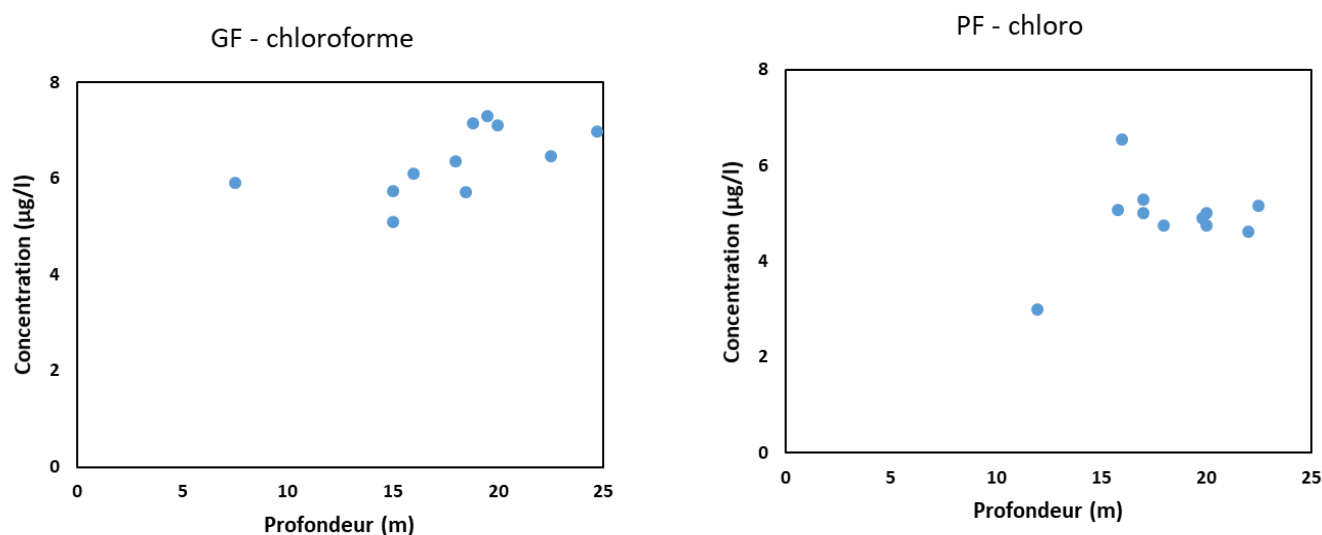


Figure 43 : évolution des concentrations de chloroforme en fonction de la profondeur pour GF et PF

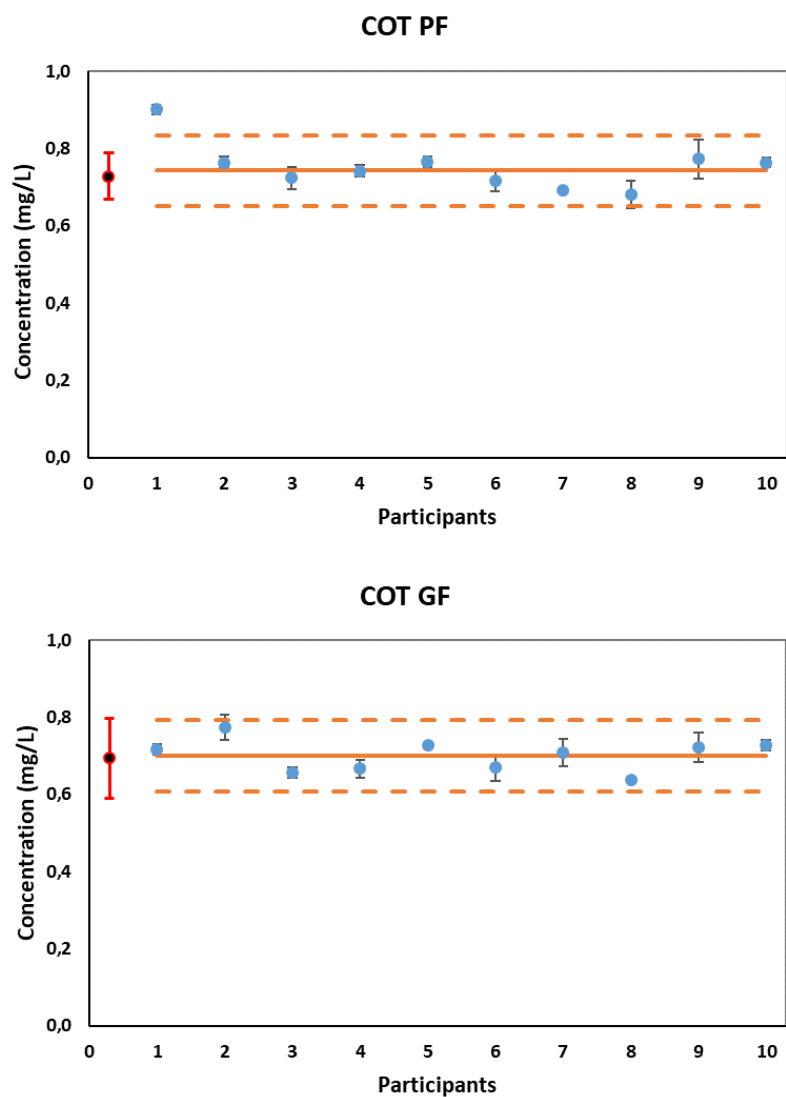
Pour expliquer les résultats du participant 1, qui trouve systématiquement des résultats plus faibles que les autres laboratoires, une hypothèse est la faible profondeur d'échantillonnage. Ce participant a prélevé à 12 m dans PF, soit nettement au-dessus des autres participants qui ont prélevé entre 15 et 22 m (Figure 15). La profondeur de 12 m est tout juste au niveau des crépines et semble donc, dans ce cas, insuffisante pour avoir une bonne représentativité des échantillons. Le cas du participant 8 est plus compliqué. Ses résultats sont systématiquement plus élevés. L'hypothèse de contaminations est peu probable pour ce type de polluants. Il a par ailleurs été observé que les résultats de ce participant pour PF sont très proches des résultats de l'essai pour l'ouvrage GF (

Figure 42). Par ailleurs ce participant est celui qui a purgé le plus gros volume d'eau sur l'ouvrage PF (Figure 14) et le seul à avoir atteint une purge de 3 fois le volume de la colonne d'eau. Cette purge très importante pourrait avoir sollicité une eau proche de GF et potentiellement plus représentative.

Compte tenu de ces doutes, les z-scores pour le participant 8 ne sont pas considérés comme signes d'une alerte sur la qualité des résultats. Il n'est pas exclu que compte tenu des hypothèses faites, ce participant soit le seul à avoir échantillonné une eau représentative de la nappe ! La notion de représentativité pour ces substances dans PF est toutefois difficile à définir.

6.3.3. Carbone Organique Total

Les résultats pour le carbone organique total (COT) sont présentés à la Figure 44. Les teneurs sont faibles (autour de 2 ou 3 fois la LQ) mais les dispersions observées entre les résultats des 10 participants sont très faibles (6 et 7 %). A titre de comparaison les dispersions observées pour ce paramètre dans des essais interlaboratoires sont de l'ordre de 5% [16]. Seul le participant 1 présente un résultat en écart par rapport au reste de la population. Cet écart est probablement lié à la profondeur de pompage comme pour d'autres paramètres (volatils par exemple) : il est possible que l'ouvrage PF, quasiment pas utilisé depuis plus de 30 ans, soit peu homogène dans sa partie supérieure non crépinée et en sommet de zone crépinée (zone probablement très peu passante et proche de la zone de position de la pompe du participant 1), notamment pour ce qui concerne le carbone organique (présence de poussières, débris,). Cette hypothèse a déjà été faite pour les résultats de ce participant pour les composés organiques volatils chloroforme, tétrachloroéthylène et trichloroéthylène. Compte tenu des volumes en jeu (diamètre assez important), la purge pour le participant 1 (comme pour beaucoup de participants et pour le suivi du site) a été limitée (18% du volume de la colonne d'eau pour le participant 1) et, pour les horizons supérieurs cette purge semble insuffisante pour assurer une bonne représentativité. Ce phénomène n'est pas observé pour GF. Le sommet de la crépine pour PF présente un chimisme différent, sans doute peu représentatif, par effet de mauvais renouvellement d'eau, et un pompage à faible débit ne permet pas de s'affranchir de cet effet.



Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF	Z-score PF	Z-score GF
1	0,91	0,89	0,73	0,71	0,90	0,72	3,5	0,3
2	0,77	0,75	0,80	0,75	0,76	0,77	0,4	1,6
3	0,74	0,70	0,65	0,67	0,72	0,66	-0,4	-0,9
4	0,75	0,73	0,68	0,65	0,74	0,67	0,0	-0,7
5	0,76	0,78	0,73	0,73	0,77	0,73	0,5	0,6
6	0,74	0,70	0,69	0,65	0,72	0,67	-0,6	-0,7
7	0,70	0,69	0,73	0,68	0,69	0,71	-1,1	0,2
8	0,71	0,66	0,63	0,64	0,68	0,64	-1,4	-1,4
9	0,74	0,81	0,75	0,70	0,77	0,72	0,6	0,5
10	0,77	0,76	0,72	0,74	0,76	0,73	0,5	0,6
Moyenne robuste					0,74	0,70		
σ (%)					6	7		

Figure 44 : résultats de l'essai pour le carbone organique total

7. Résultats quantitatifs : micropolluants inorganiques

Les paramètres inorganiques listés dans la Figure 45 ont été quantifiés dans tous les échantillonnages réalisés. Cette figure précise pour chaque paramètre, la moyenne et l'écart-type robustes de l'essai. Les résultats complets par participant sont présentés dans les paragraphes suivants. Les résultats sont des résultats obtenus sur la fraction dissoute (après filtration sur site).

De façon générale, les concentrations observées sont faibles, souvent proches et parfois inférieures aux LQ réglementaires. Les effets qui pourront être mentionnés dans ce chapitre (écarts en termes de z-scores) sont donc à relativiser compte tenu de ces niveaux de concentrations.

Pour Ag, Be, Cd, tous les résultats sont inférieurs à la LQ de 0,01 µg/l et pour Sb à la LQ de 0,05 µg/l (à part un réplicat pour le participant 8 sur l'argent pour GF). Les cas de Al, Fe et Mn non repris dans la figure 45 sont discutés ci-dessous. Les résultats sont présentés dans les Figure 51 à Figure 64.

Paramètre	PF		GF	
	Moyenne (µg/l)	Ecart-type robuste (%)	Moyenne (µg/l)	Ecart-type robuste (%)
As	0,071	8	0,088	5
B	19,4	5	19,9	4
Ba	24,8	5	27,2	2
Co	0,51	9	0,56	9
Cr	0,103	57	0,101	37
Cu	0,28	20	0,29	14
Li	2,0	5	2,2	3
Mo	0,23	17	0,25	12
Ni	2,1	15	2,4	11
Se	2,5	14	3,0	8
U	0,72	4	0,8	3
Zn	3,3	35	3,8	24

Figure 45 : synthèse des résultats de l'essai pour les paramètres inorganiques : moyenne et écart-type robuste de l'essai (nd : non déterminé – cf texte)

7.1. RESULTATS PAR ELEMENT

7.1.1. Aluminium

Tous les résultats sont inférieurs à la LQ de 0,5 µg/l. Ceci est un résultat notable compte tenu des risques de contamination pour cet élément lors des opérations d'échantillonnage. Il faut préciser cependant que les risques de contamination proviennent également des flacons utilisés.

Lors de cet essai tous les flacons ont été fournis par le même laboratoire. L'essai d'intercomparaison de 2009 [5] avait identifié une forte différence entre des résultats obtenus avec les flacons du laboratoire de l'essai et les résultats obtenus avec les flacons fournis par les participants (fortes contaminations avec les flacons participants). Il reste que les pratiques d'échantillonnage des 10 équipes n'ont montré aucune contamination au seuil de 0,5µg/l.

7.1.2. Arsenic

Les dispersions sur les 2 ouvrages PF et GF sont respectivement de 8 et 5%. Les concentrations dans les 2 ouvrages sont faibles (inférieures à la LQ réglementaire de 0,25 µg/l). Elles sont significativement différentes mais la différence reste très faible. Un seul participant a un z-score en écart (participant 10 $z=3,4$ pour GF). Ce résultat est difficilement explicable.

7.1.3. Bore

Les dispersions sur les 2 ouvrages PF et GF sont respectivement de 5 et 4%. Les concentrations sont au niveau de la LQ réglementaire de 10 µg/l. Tous les résultats des participants pour GF sont conformes. Deux participants ont des résultats en écart pour PF :

- Participant 1 ($z=-2,6$) : ce participant a échantillonné à une profondeur faible sur cet ouvrage ce qui peut expliquer une moindre représentativité du résultat (cf cas des substances volatiles et du COT) ;
- Participant 8 ($z=2,1$) : pas d'explication à ce très léger dépassement (le bore n'est pas un élément pour lequel des risques de contamination sont habituellement identifiés au niveau de l'échantillonnage). Ce participant est celui qui a purgé le plus gros volume (Figure 14). A la différence du cas des paramètres volatils, il n'y a pas d'écart de concentrations entre les 2 ouvrages. Il faut noter également une dispersion plus importante sur les répliqués de ce participant pour PF. Cette dispersion a été confirmée du point de vue analytique. Compte tenu des doutes évoqués dans le chapitre sur les composés volatils, le z-score pour ce participant n'est pas considéré comme représentatif d'un signal « d'alerte ».

7.1.4. Barium

Les dispersions sur les 2 ouvrages PF et GF sont respectivement de 5 et 2 %. Les concentrations sont 5 fois au-dessus de la LQ réglementaire de 5 µg/l. Le participant 8 a des résultats en écart pour PF ($z=3,7$) et GF ($z=2,2$). Il s'agit du participant qui a le plus purgé. Les concentrations entre les deux ouvrages sont différentes (cf. Figure 46). Comme dans le cas des paramètres volatils il se peut que, compte tenu de l'effort fourni par ce participant pour atteindre une purge égale à 3 fois le volume de la colonne d'eau pour PF, il ait pu accéder à une eau de nature différente, qui dans ce cas, présenterait une concentration en barium encore plus élevée que celle de GF. L'hypothèse d'une contamination reste possible mais peu probable pour cet élément. Compte tenu de ces observations et de la difficulté de définir formellement la valeur assignée de l'essai dans ce cas, les z-scores de ce participant ne sont pas considérés comme des alertes sur la qualité des résultats.

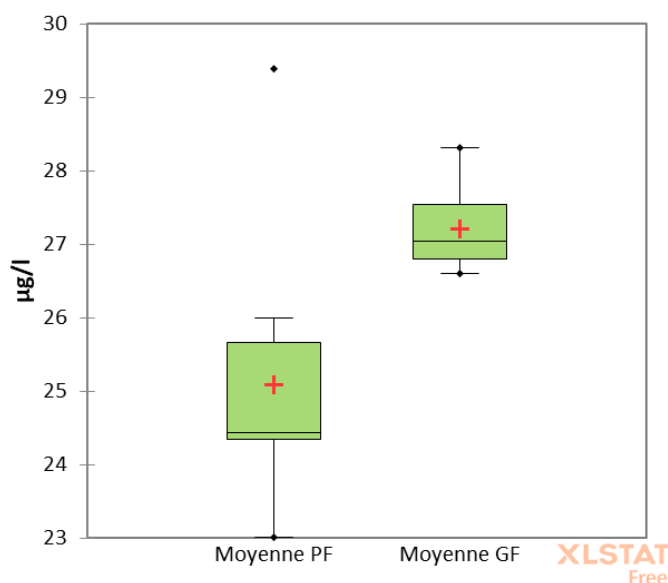


Figure 46 : synthèse des données pour le barium en fonction de l'ouvrage. Les box plot présentent médiane (trait noir), moyenne (croix rouge), quartiles et données min et max

7.1.5. Cobalt

Les dispersions sur les 2 ouvrages PF et GF sont de 9%. Les concentrations sont au niveau de la LQ réglementaire de 5 µg/l. Le participant 1 a des résultats en écart pour PF ($z=-3,9$) (cf. cas du bore).

7.1.6. Chrome

Les dispersions sur les 2 ouvrages PF et GF sont élevées, respectivement de 57 et 37% notamment du fait des faibles concentrations. Celles-ci sont très largement en dessous de la LQ réglementaire de 1 µg/l. Le participant 6 a des résultats en écart pour PF ($z=-2,4$). Les résultats du participant 9 sont en écart pour PF ($Z=3,1$) et pour GF ($Z=3$). Pour ces 2 participants, ces écarts sont sans doute le signe d'une légère contamination apportée par un élément de la chaîne de pompage. Cette contamination est très faible puisque inférieure à la LQ réglementaire.

7.1.7. Cuivre

Les dispersions sur les 2 ouvrages PF et GF sont respectivement de 20 et 14%. Les concentrations sont en dessous de la LQ réglementaire de 0,5 µg/l. Les participants 4 et 8 ont des résultats en écart pour PF et GF (z-scores autour de 3 - 4). Ces écarts identiques sur les 2 forages sont sans doute le signe d'une légère contamination apportée par un élément de la chaîne de pompage. Cette contamination est très faible puisqu'inférieure à la LQ réglementaire. Concernant le participant 8, les réserves émises concernant le caractère significatif du z-score n'ont pas été prises en compte pour ce paramètre, compte tenu de l'absence de différence entre les concentrations des 2 ouvrages et du fait des risques connus de contamination pour cet élément.

7.1.8. Fer

Compte tenu à la fois des fortes dispersions observées dans PF et GF, d'une évolution temporelle nette en milieu de semaine pour PF (Figure 47 volontairement avec peu d'informations pour garantir l'anonymat) et des faibles teneurs pour GF, les résultats pour Fe sont présentés bruts sans traitement statistique.

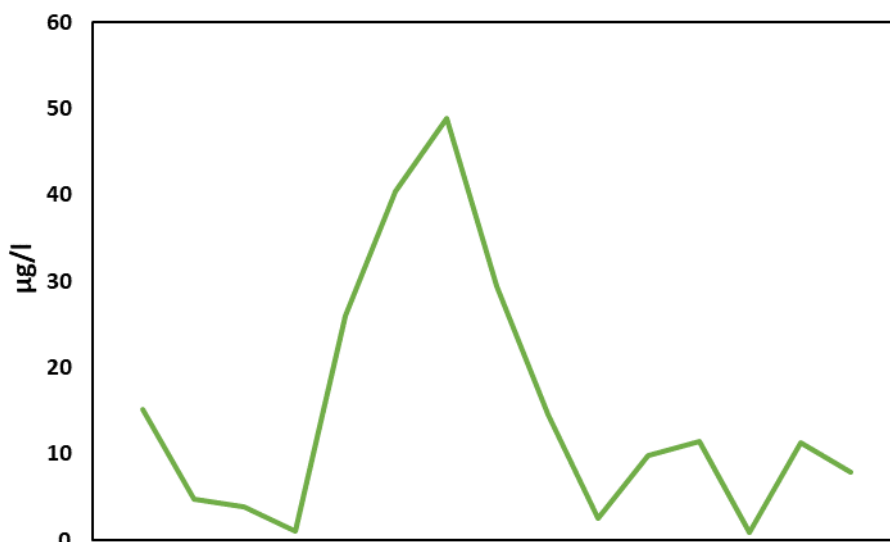


Figure 47 : évolution temporelle du fer sur la semaine de l'essai pour PF (données participants et suivi de site)

Les concentrations dans PF sont très difficiles à estimer du fait des dispersions observées. Pour GF, la concentration est de l'ordre de 0,7 µg/l ce qui est juste en dessous de la LQ réglementaire de 1 µg/l. On peut observer que dans GF, les résultats sont faibles montrant l'absence de fortes contaminations apportées par les pratiques des participants. Pour PF, la très forte augmentation des teneurs en milieu de semaine n'est pas expliquée mais elle est très certainement liée à la nature du tubage (métallique).

D'un point de vue de la compréhension des phénomènes de circulation d'eau sur le site et de la compréhension de la représentativité de l'eau échantillonnée, il est intéressant de remarquer que les 3 participants qui ont purgé les plus gros volumes sur PF (participants 2, 5 et 8) ont obtenu les résultats les plus faibles (respectivement 0,98, 2,6 et 1,11 µg/l), se rapprochant très fortement des concentrations observées sur GF que l'on pourrait considérer comme moins impacté par l'ouvrage lui-même et son état d'oxydation.

7.1.9. Lithium

Les dispersions sur les 2 ouvrages PF et GF sont respectivement de 5 et 3%. Les concentrations dans les 2 ouvrages sont proches de la LQ réglementaire de 2 µg/l. Elles sont significativement différentes mais la différence reste faible (Figure 48). Deux participants ont des résultats en écart pour PF :

- Participant 1 (z=-2,4) : ce participant a échantillonné à une profondeur faible sur cet ouvrage ce qui peut expliquer une moindre représentativité du résultat (cf cas des substances volatiles) ;

- Participant 8 ($z=2,6$) : pas d'explication à ce très léger dépassement (le lithium n'est pas un élément pour lequel des risques de contamination sont identifiés). Ce participant est celui qui a purgé le plus gros volume. Ce z-score n'est pas considéré comme significatif (cf cas du barium).

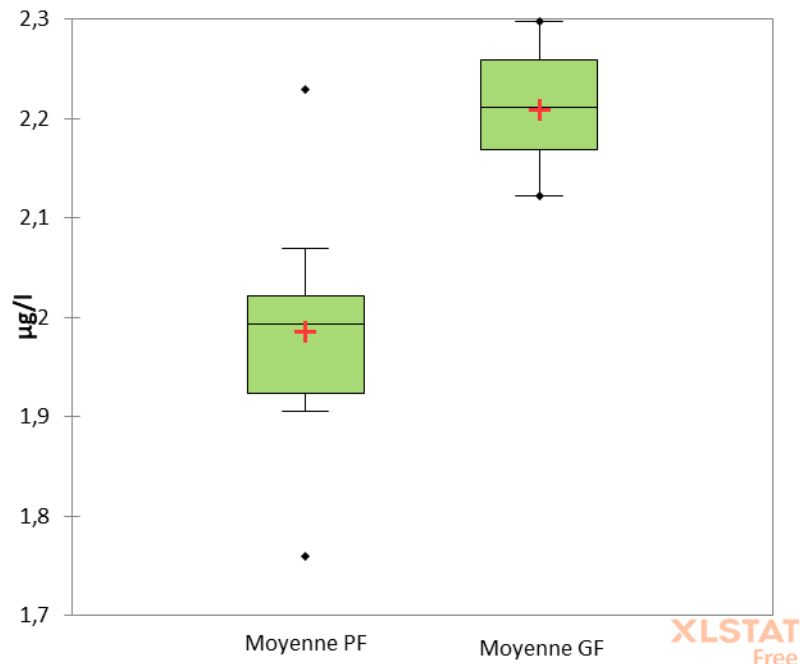


Figure 48 : synthèse des résultats pour le lithium en fonction de l'ouvrage. Les box plot présentent médiane (trait noir), moyenne (croix rouge), quartiles et données min et max

7.1.10. Manganèse.

Les résultats sont très voisins de ceux du fer (cf. 7.2.8 et Figure 49). Ils sont fournis bruts sans traitement statistique pour les mêmes raisons que pour Fe. Les concentrations pour GF sont 10 fois inférieures à la LQ réglementaire de 1 µg/l. L'évaluation de la concentration de PF est difficile compte tenu de la dispersion des résultats. Il faut cependant noter que comme pour Fe, les 3 résultats les plus faibles sont obtenus par les participants ayant purgé les plus gros volumes donc s'étant affranchi des contaminations locales du forage. La moyenne de ces 3 concentrations est de l'ordre de 0,5 µg/l. Aucune contamination notable (au-dessus de la LQ réglementaire) apportée par les pratiques des participants n'est visible.

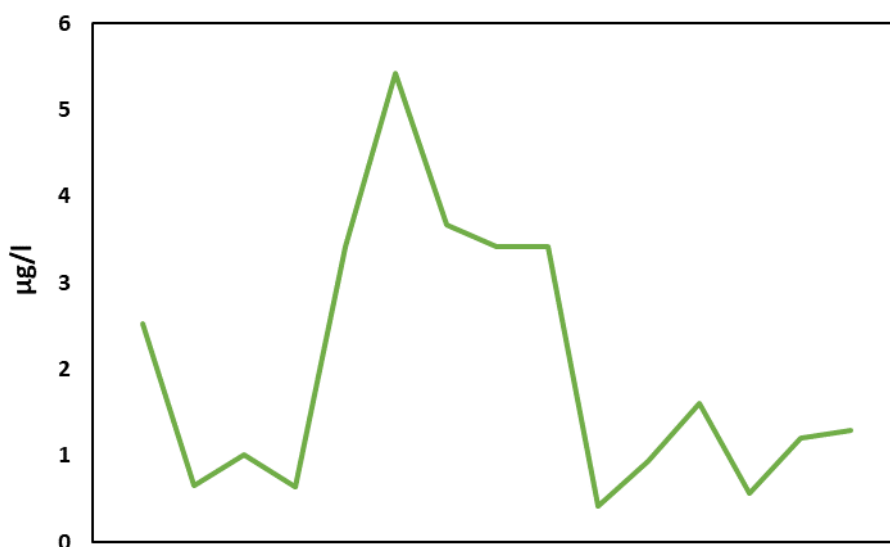


Figure 49 : évolution temporelle du manganèse sur la semaine de l'essai pour PF (données participants et suivi de site)

7.1.11. Molybdène

Les dispersions sur les 2 ouvrages PF et GF sont respectivement de 17 et 12%. Les concentrations sont en dessous de la LQ réglementaire de 1 µg/l. Tous les résultats des participants sont conformes.

7.1.12. Nickel

Les dispersions sur les 2 ouvrages PF et GF sont respectivement de 15 et 11%. Les concentrations sont de l'ordre de 2 µg/l juste au-dessus de la LQ réglementaire de 1 µg/l. Tous les résultats des participants sont conformes à l'exception des résultats du participant 1 (z=-2,3 - cf. cas du bore).

7.1.13. Sélénium

Les dispersions sur les 2 ouvrages PF et GF sont respectivement de 14 et 8%. Les concentrations de l'ordre de 3 µg/l au-dessus de la LQ réglementaire de 0,5 µg/l. Tous les résultats des participants sont conformes à l'exception des résultats

- Du participant 1 (z=-2,3 pour PF - cf. cas du bore) ;
- Du participant 10 (z=-2,1 pour GF).

7.1.14. Etain

Les concentrations observées sont très faibles. Elles sont toutes inférieures à 0,05 µg/l à part 3 résultats autour de 0,1 µg/l pour le participant 9 (1 sur PF et 2 sur GF). Ces valeurs restent très faibles puisque la LQ réglementaire est de 1 µg/l.

7.1.15. Uranium

Les dispersions sur les 2 ouvrages PF et GF sont respectivement de 4 et 3%. Les concentrations dans les 2 ouvrages sont de l'ordre de 0,8 µg/l au-dessus de la LQ réglementaire de 0,1 µg/l. Elles sont significativement différentes (Figure 50). Deux participants ont des résultats en écart pour PF :

- Participant 1 ($z=-3$) : ce participant a échantillonné à une profondeur faible sur cet ouvrage ce qui peut expliquer une moindre représentativité du résultat (cf cas des substances volatiles et d'autres métaux) ;
- Participant 8 ($Z=2,9$) : pas d'explication à ce très léger dépassement (l'uranium n'est pas un élément pour lequel des risques de contamination existent). Cependant ce participant est celui qui a purgé le plus gros volume (cf cas du barium par exemple et des substances volatiles). Le z-score pour ce participant n'est pas considéré comme significatif.

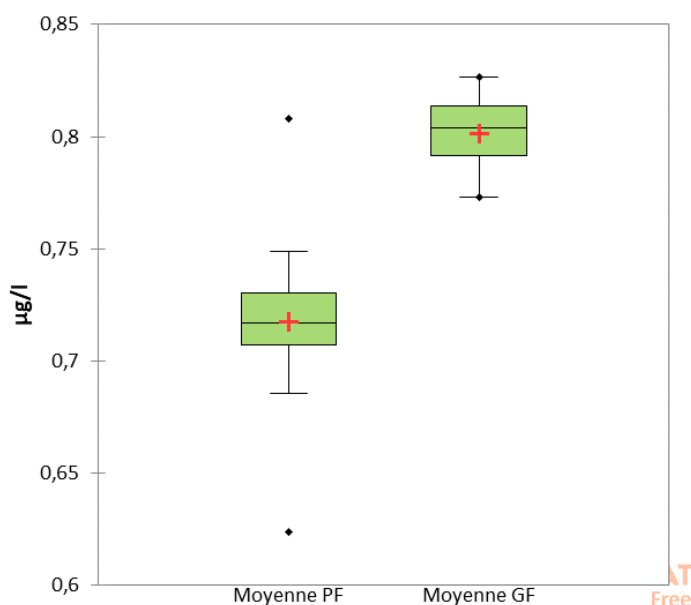


Figure 50 : synthèse des résultats pour l'uranium en fonction de l'ouvrage. Les box plot présentent médiane (trait noir), moyenne (croix rouge), quartiles et données min et max

7.1.16. Zinc

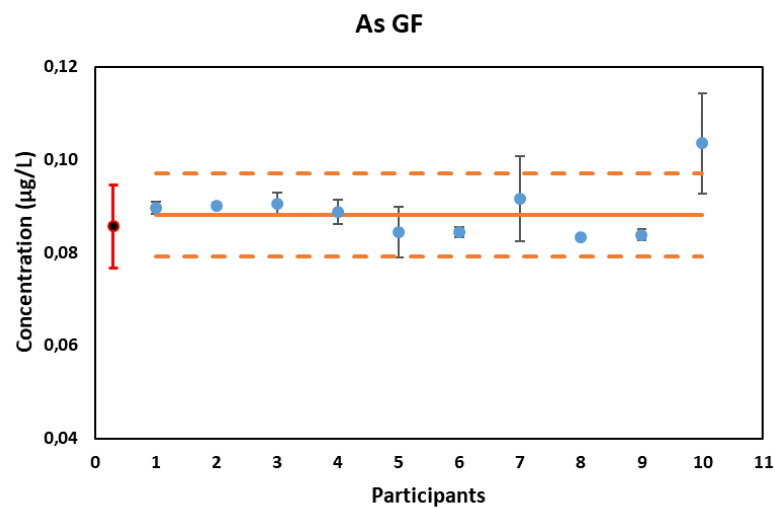
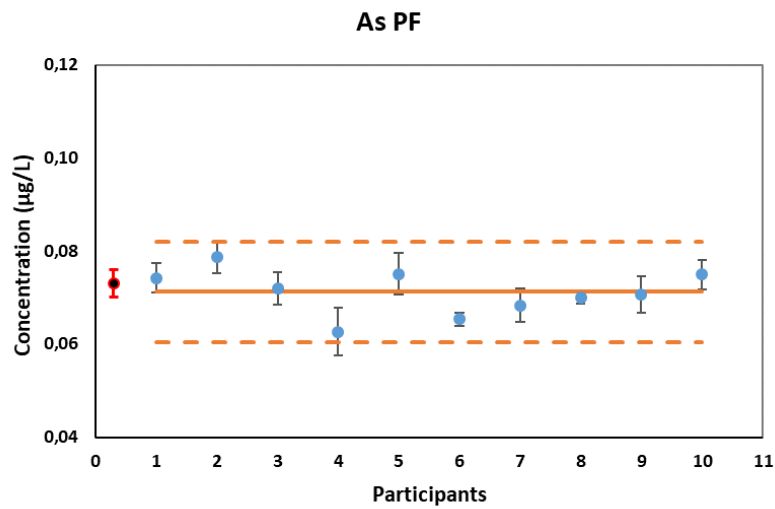
Les dispersions sur les 2 ouvrages PF et GF sont respectivement de 50 et 24%. Elles sont élevées. Elles sont liées à la fois à l'élément qui est à risque de contamination, aux teneurs qui sont faibles et également, pour PF, à la valeur particulièrement élevée pour un réplicat du participant 3 (cette valeur a été confirmée par le laboratoire). Ce réplicat est statistiquement aberrant et a été supprimé des calculs pour l'évaluation des moyennes et écarts-types de l'essai.

Les concentrations dans les 2 ouvrages sont de l'ordre de 3 µg/l au niveau de la LQ réglementaire de 2 µg/l. Outre le réplicat cité ci-dessus pour le participant 3, le participant 2 a deux résultats en écart ($z=2,9$ pour PF et $z=2,6$ pour GF). Il semble donc confirmé que la chaîne de pompage contamine en zinc d'une concentration de l'ordre de 2 µg/l pour ce participant.

7.2. SYNTHESE POUR LES MICROPOLLUANTS INORGANIQUES

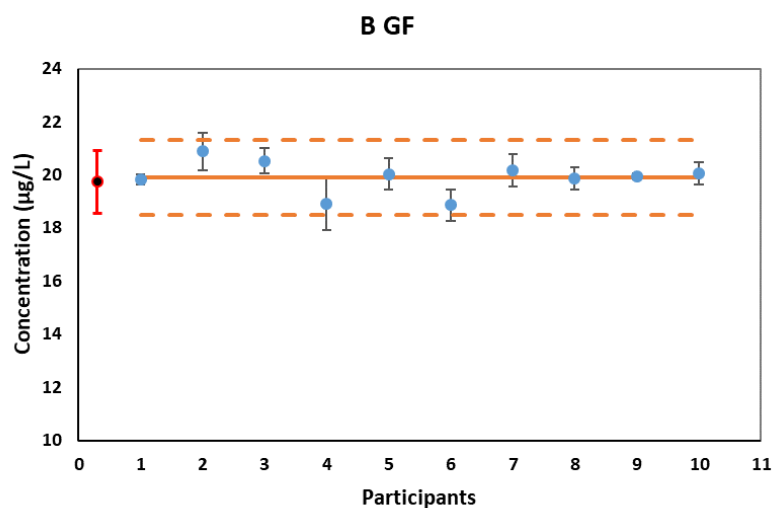
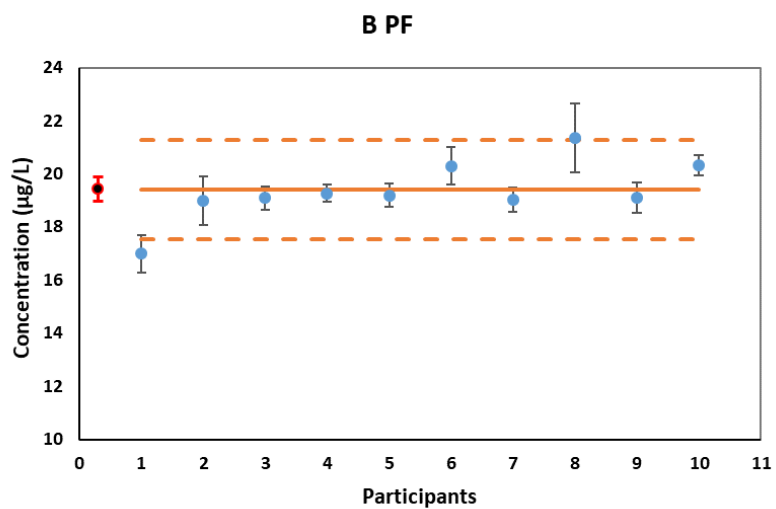
Pour les micropolluants inorganiques étudiés dans cet essai, les résultats montrent :

- De faibles contaminations de façon générale notamment par rapport aux résultats de l'essai identique organisé en 2009 [5]. Ces faibles contaminations concernent notamment les éléments à risque comme Zn Cu, Al, ... Quelques contaminations de faible intensité semblent identifiées pour Cr, Cu ;
- Des écarts sur quelques éléments pour le participant 1, en lien probablement avec la profondeur de pompage pour PF (ce participant, comme pour les volatils, a échantillonné à une profondeur faible, pour laquelle la représentativité se révèle insuffisante) ;
- Une difficulté d'interprétation des résultats pour le participant 8, de la même façon que pour les substances volatiles. Ce participant a mis en place des procédures de purge conséquentes qui lui ont permis de renouveler presque 3 fois le volume de la colonne d'eau et donc probablement d'accéder à une eau plus représentative que celle des autres participants.



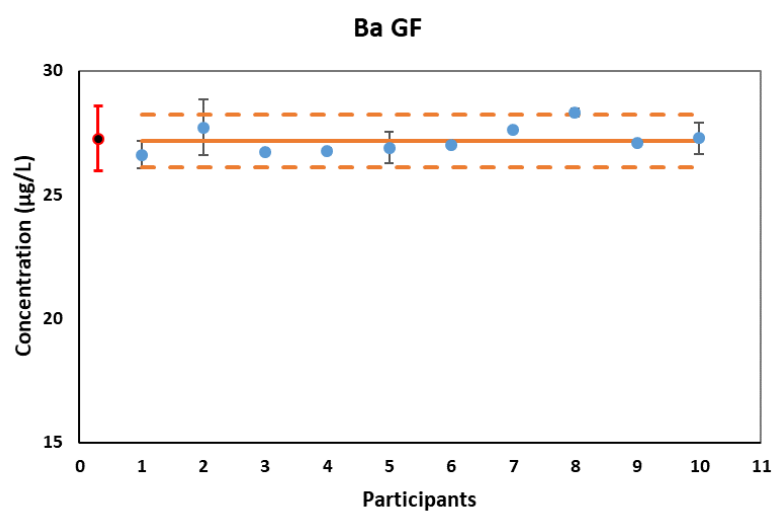
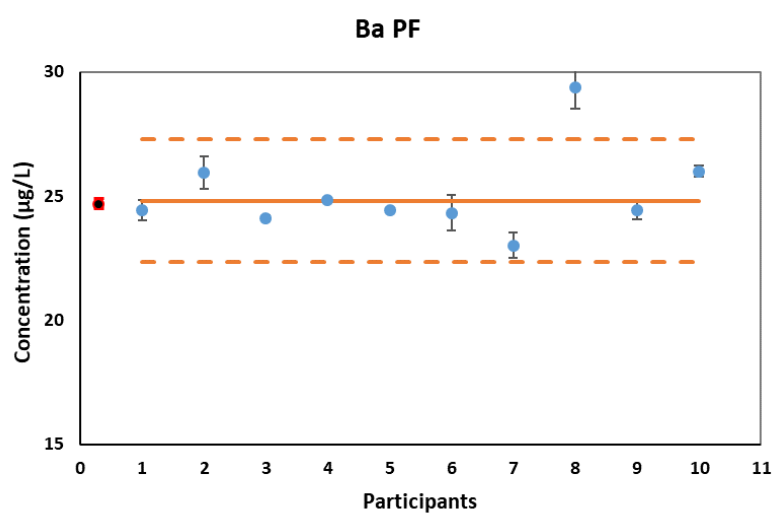
Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF	Z-score PF	Z-score GF
1	0,072	0,076	0,089	0,091	0,074	0,090	0,5	0,3
2	0,076	0,081	0,090	0,090	0,079	0,090	1,4	0,5
3	0,074	0,070	0,089	0,092	0,072	0,090	0,1	0,5
4	0,066	0,059	0,087	0,091	0,063	0,089	-1,6	0,2
5	0,072	0,078	0,088	0,081	0,075	0,084	0,7	-0,8
6	0,064	0,066	0,084	0,085	0,065	0,084	-1,1	-0,9
7	0,071	0,066	0,098	0,085	0,068	0,092	-0,5	0,8
8	0,069	0,071	0,083	0,084	0,070	0,083	-0,2	-1,1
9	0,068	0,074	0,085	0,083	0,071	0,084	-0,1	-1,0
10	0,073	0,077	0,096	0,111	0,075	0,103	0,7	3,4
Moyenne robuste					0,071	0,088		
σ (%)					8	5		

Figure 51 : résultats de l'essai pour l'arsenic



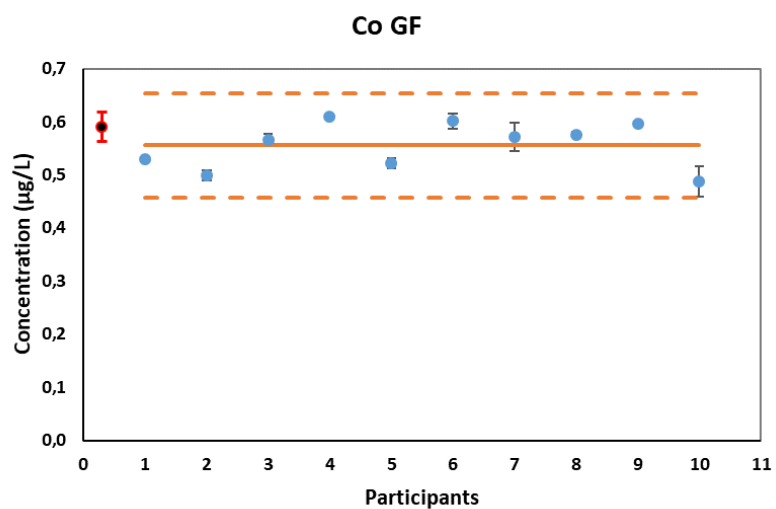
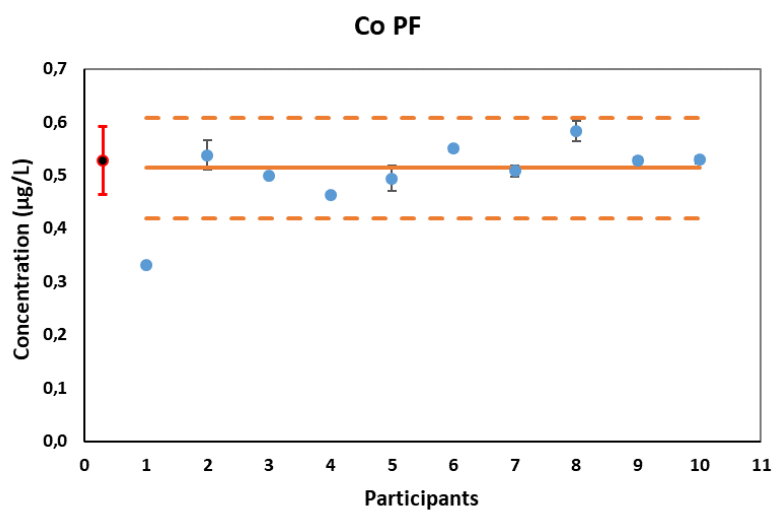
Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF	Z-score PF	Z-score GF
1	16,5	17,5	20,0	19,7	17,0	19,8	-2,6	-0,1
2	18,3	19,6	20,4	21,4	19,0	20,9	-0,4	1,4
3	18,8	19,4	20,2	20,9	19,1	20,5	-0,3	0,9
4	19,0	19,5	19,6	18,2	19,3	18,9	-0,2	-1,4
5	19,5	18,9	19,6	20,4	19,2	20,0	-0,2	0,2
6	19,8	20,8	19,3	18,4	20,3	18,9	0,9	-1,5
7	19,4	18,7	19,8	20,6	19,0	20,2	-0,4	0,4
8	20,4	22,3	19,6	20,2	21,3	19,9	(2,1) (1)	-0,1
9	19,5	18,7	19,9	20,0	19,1	20,0	-0,3	0,1
10	20,6	20,1	19,7	20,4	20,3	20,1	1,0	0,2
Moyenne robuste					19,4	19,9		
σ (%)					5	4		

Figure 52 : résultats de l'essai pour le bore (1 – cf texte)



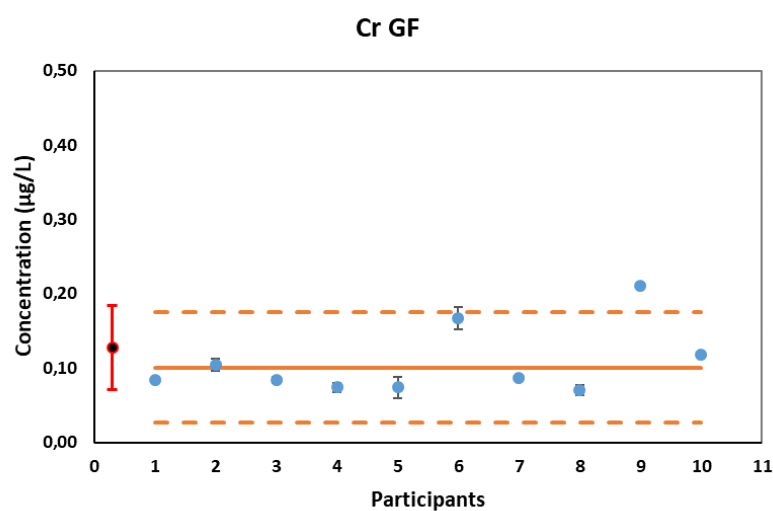
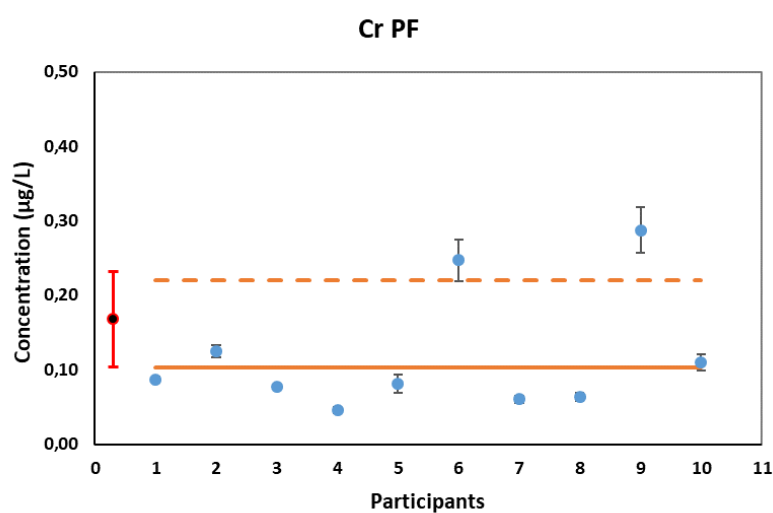
Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF	Z-score PF	Z-score GF
1	24,7	24,1	27,0	26,2	24,4	26,6	-0,3	-1,1
2	26,4	25,5	26,9	28,5	25,9	27,7	0,9	1,1
3	24,0	24,2	26,7	26,7	24,1	26,7	-0,6	-0,8
4	24,9	24,8	26,8	26,7	24,8	26,8	0,0	-0,8
5	24,4	24,5	26,5	27,3	24,4	26,9	-0,3	-0,5
6	23,8	24,8	27,0	27,0	24,3	27,0	-0,4	-0,3
7	23,4	22,7	27,7	27,6	23,0	27,6	-1,5	0,9
8	30,0	28,8	28,4	28,2	29,4	28,3	(3,7) (1)	(2,2) (1)
9	24,7	24,2	27,1	27,1	24,4	27,1	-0,3	-0,1
10	25,9	26,1	26,8	27,7	26,0	27,3	1,0	0,2
Moyenne robuste					24,8	27,2		
σ (%)					5	2		

Figure 53 : résultats de l'essai pour le barium (1 – cf texte)



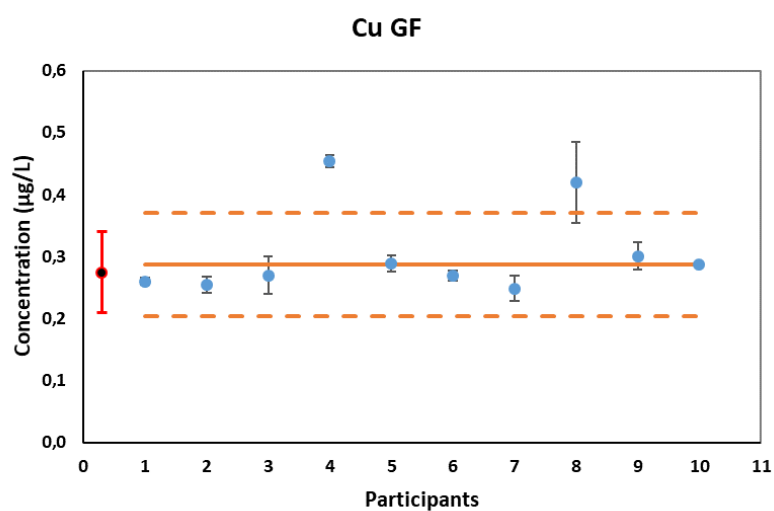
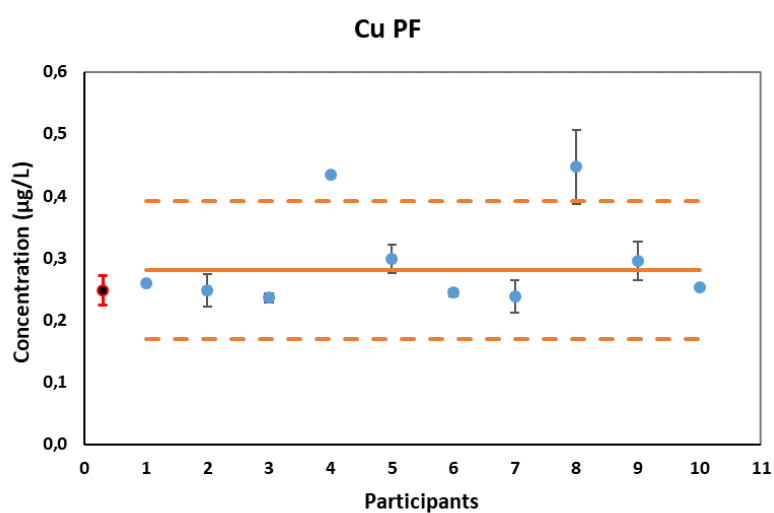
Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF	Z-score PF	Z-score GF
1	0,33	0,33	0,53	0,53	0,33	0,53	-3,9	-0,5
2	0,52	0,56	0,51	0,49	0,54	0,50	0,5	-1,1
3	0,50	0,50	0,56	0,57	0,50	0,57	-0,3	0,2
4	0,46	0,47	0,61	0,61	0,46	0,61	-1,1	1,1
5	0,48	0,51	0,53	0,51	0,49	0,52	-0,4	-0,7
6	0,55	0,55	0,59	0,61	0,55	0,60	0,8	0,9
7	0,52	0,50	0,59	0,55	0,51	0,57	-0,1	0,3
8	0,60	0,57	0,57	0,58	0,58	0,58	1,5	0,4
9	0,53	0,52	0,60	0,59	0,53	0,60	0,3	0,8
10	0,52	0,53	0,47	0,51	0,53	0,49	0,3	-1,4
Moyenne robuste					0,51	0,56		
σ (%)					9	9		

Figure 54 : résultats de l'essai pour le cobalt



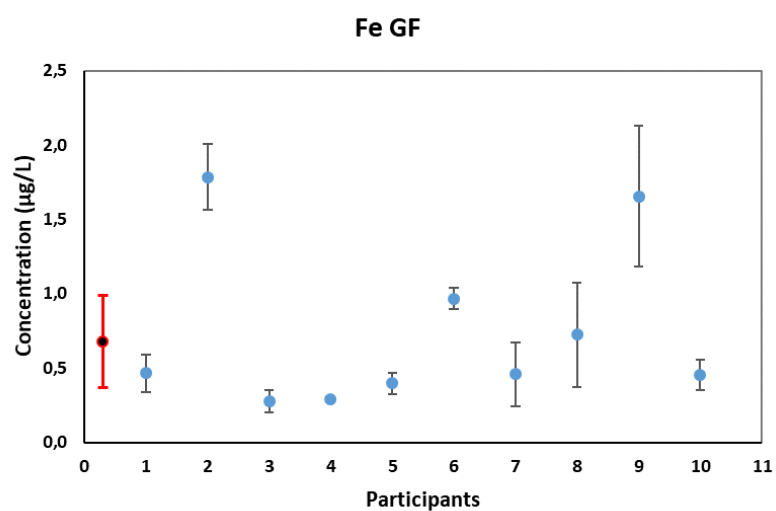
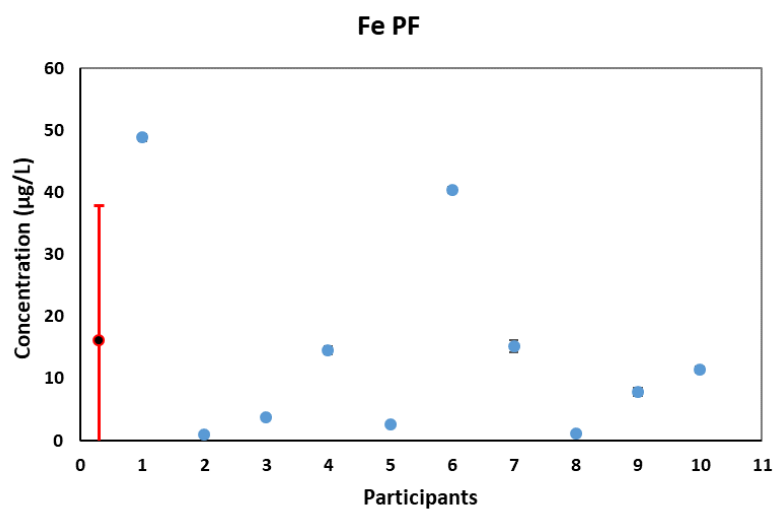
Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF	Z-score PF	Z-score GF
1	0,090	0,083	0,084	0,083	0,087	0,083	-0,3	-0,5
2	0,119	0,130	0,099	0,110	0,125	0,105	0,4	0,1
3	0,075	0,078	0,086	0,081	0,077	0,083	-0,5	-0,5
4	0,049	0,043	0,078	0,070	0,046	0,074	-1,0	-0,7
5	0,073	0,090	0,084	0,064	0,082	0,074	-0,4	-0,7
6	0,227	0,267	0,156	0,177	0,247	0,167	2,4	1,8
7	0,064	0,057	0,087	0,085	0,060	0,086	-0,7	-0,4
8	0,067	0,059	0,075	0,065	0,063	0,070	-0,7	-0,8
9	0,309	0,266	0,209	0,211	0,287	0,210	3,1	3,0
10	0,102	0,118	0,116	0,119	0,110	0,117	0,1	0,5
Moyenne robuste					0,103	0,101		
σ (%)					57	37		

Figure 55 : résultats de l'essai pour le chrome



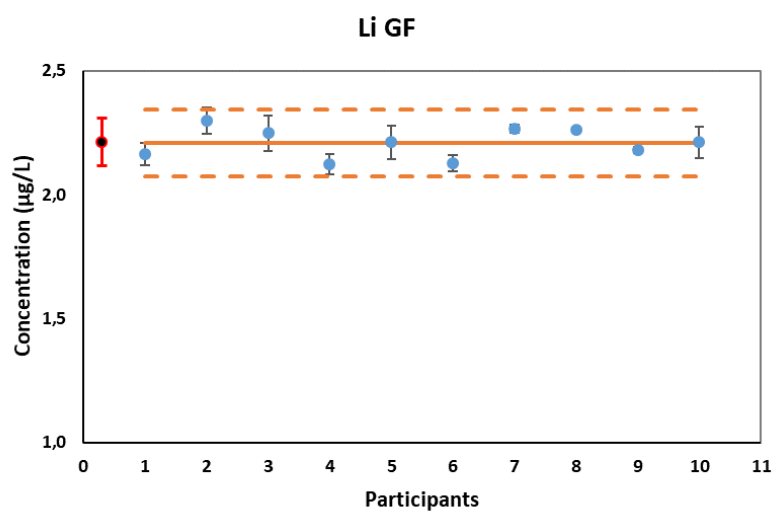
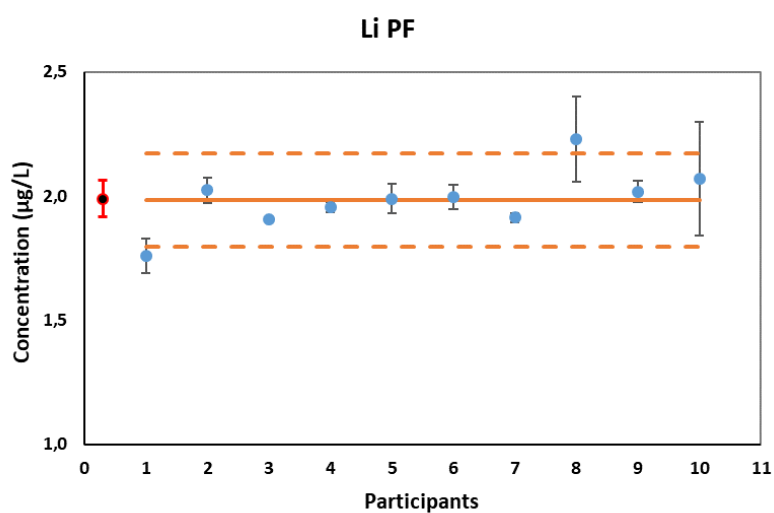
Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF	Z-score PF	Z-score GF
1	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	-0,4	-0,7
2	0,23	0,27	0,24	0,26	0,25	0,25	-0,6	-0,8
3	0,24	0,23	0,25	0,29	0,24	0,27	-0,8	-0,4
4	0,44	0,43	0,46	0,45	0,43	0,45	2,8	4,0
5	0,28	0,31	0,30	0,28	0,30	0,29	0,3	0,0
6	0,24	0,25	0,27	0,26	0,24	0,27	-0,6	-0,4
7	0,26	0,22	0,26	0,23	0,24	0,25	-0,8	-1,0
8	0,49	0,40	0,47	0,37	0,45	0,42	3,0	3,2
9	0,27	0,32	0,32	0,28	0,30	0,30	0,3	0,3
10	0,25	0,25	0,28	0,29	0,25	0,29	-0,5	0,0
Moyenne robuste					0,28	0,29		
σ (%)					20	14		

Figure 56 : résultats de l'essai pour le cuivre



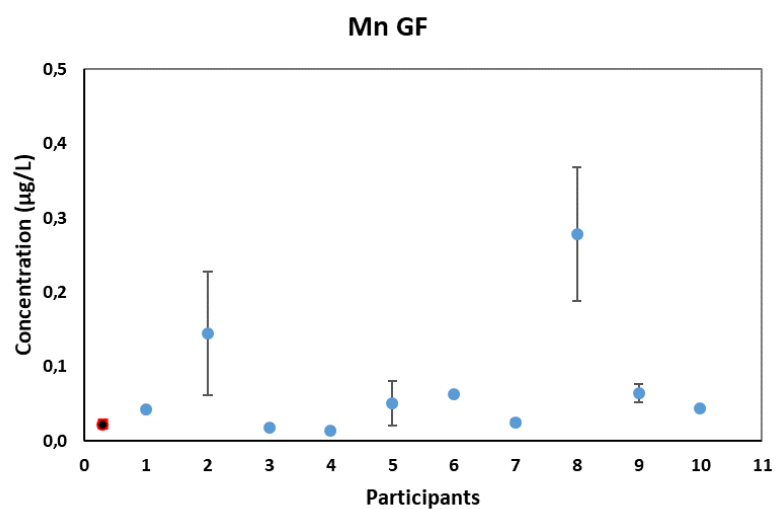
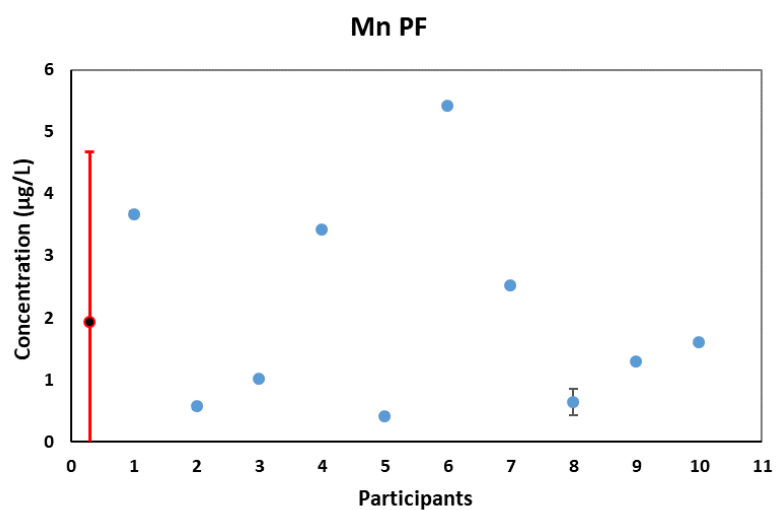
Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF
1	49,25	48,46	0,38	0,55	48,86	0,47
2	0,88	1,07	1,63	1,94	0,98	1,79
3	3,65	4,01	0,22	0,33	3,83	0,27
4	15,04	14,14	0,28	0,30	14,59	0,29
5	2,48	2,77	0,45	0,35	2,63	0,40
6	40,77	40,13	1,02	0,92	40,45	0,97
7	14,58	15,88	0,30	0,61	15,23	0,46
8	1,27	0,95	0,97	0,47	1,11	0,72
9	8,31	7,45	1,99	1,32	7,88	1,66
10	11,74	11,07	0,52	0,38	11,41	0,45

Figure 57 : résultats de l'essai pour le fer



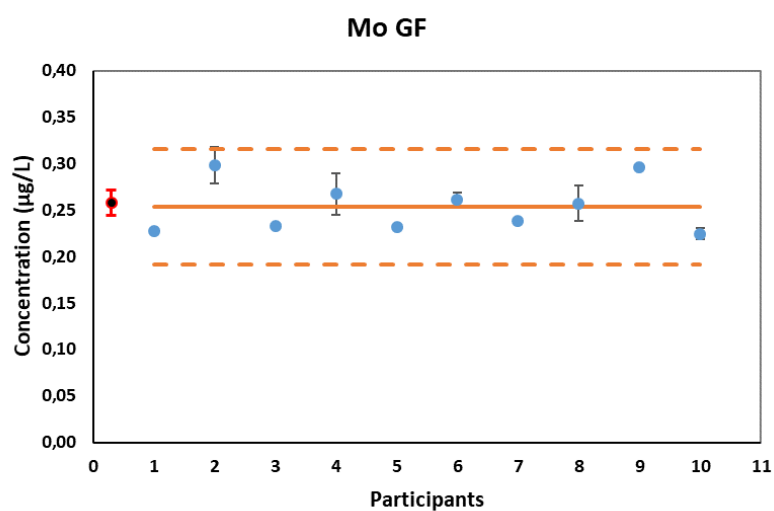
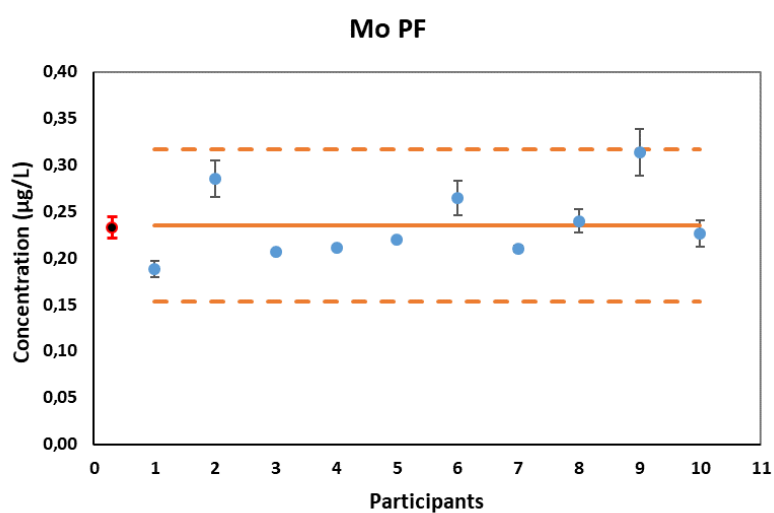
Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF	Z-score PF	Z-score GF
1	1,7	1,8	2,2	2,1	1,8	2,2	-2,4	-0,7
2	2,0	2,1	2,3	2,3	2,0	2,3	0,4	1,3
3	1,9	1,9	2,2	2,3	1,9	2,2	-0,8	0,6
4	1,9	2,0	2,2	2,1	2,0	2,1	-0,3	-1,3
5	2,0	1,9	2,2	2,3	2,0	2,2	0,1	0,0
6	2,0	2,0	2,2	2,1	2,0	2,1	0,1	-1,2
7	1,9	1,9	2,3	2,3	1,9	2,3	-0,7	0,8
8	2,1	2,3	2,3	2,3	2,2	2,3	(2,6) (1)	0,8
9	2,0	2,0	2,2	2,2	2,0	2,2	0,4	-0,4
10	2,2	1,9	2,3	2,2	2,1	2,2	0,9	0,0
Moyenne robuste					2,0	2,2		
σ (%)					5	3		

Figure 58 : résultats de l'essai pour le lithium (1 – cf. texte)



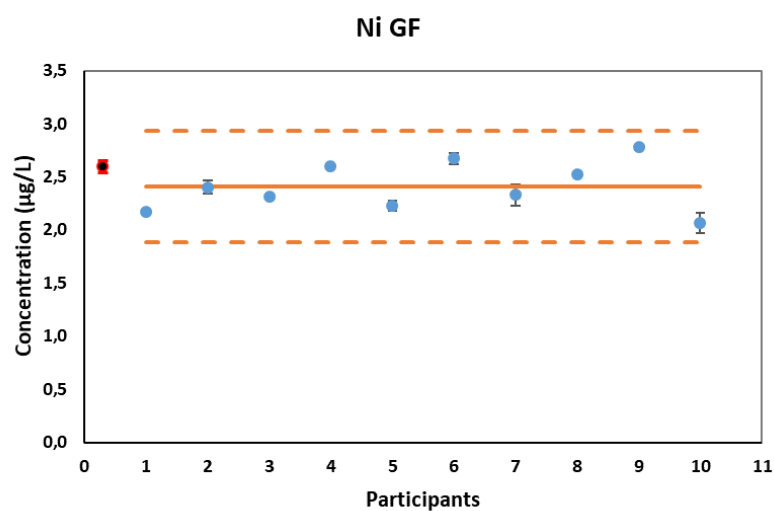
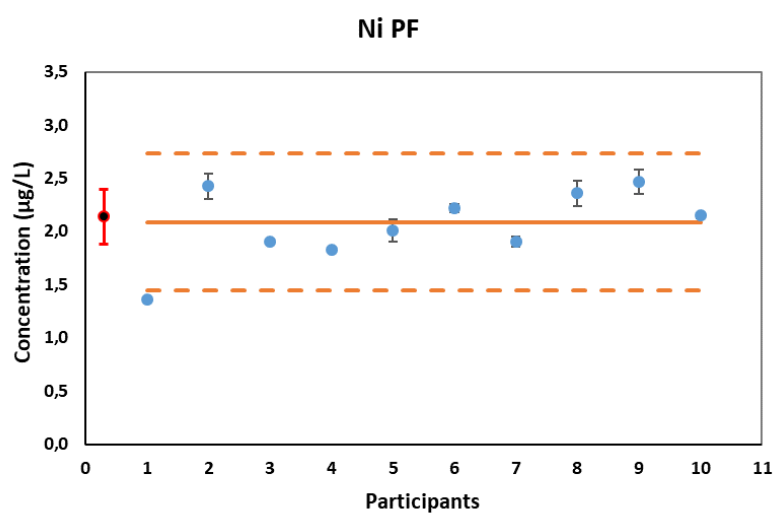
Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF
1	3,64	3,70	0,04	0,04	3,67	0,04
2	0,54	0,60	0,09	0,20	0,57	0,14
3	0,99	1,04	0,02	0,02	1,02	0,02
4	3,43	3,42	0,01	0,01	3,43	0,01
5	0,45	0,39	0,07	0,03	0,42	0,05
6	5,42	5,41	0,06	0,06	5,42	0,06
7	2,51	2,55	0,02	0,03	2,53	0,03
8	0,79	0,49	0,34	0,21	0,64	0,28
9	1,29	1,29	0,07	0,06	1,29	0,06
10	1,63	1,58	0,04	0,04	1,60	0,04

Figure 59 : résultats de l'essai pour le manganèse



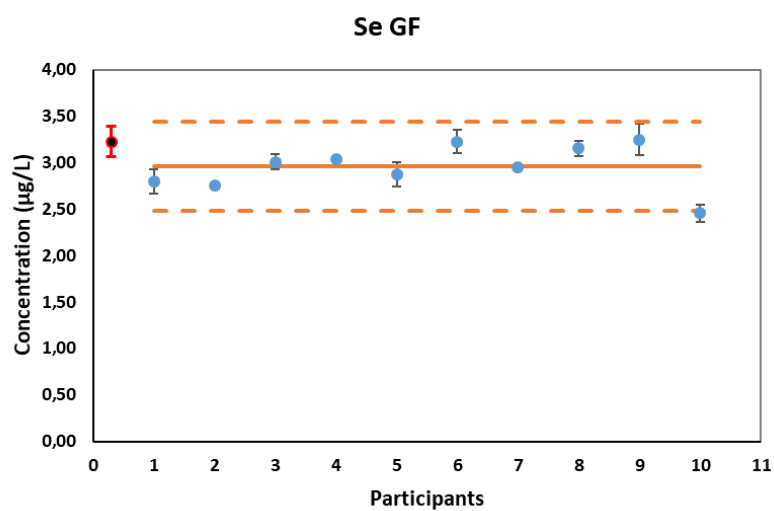
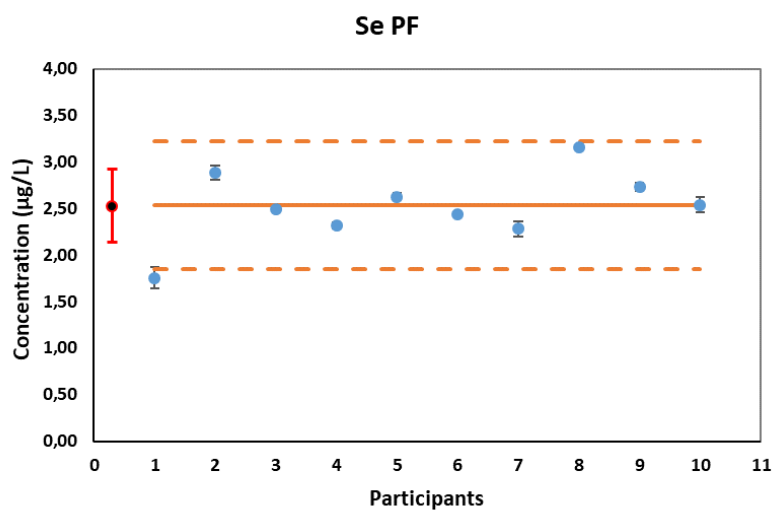
Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF	Z-score PF	Z-score GF
1	0,18	0,19	0,23	0,23	0,19	0,23	-1,1	-0,8
2	0,30	0,27	0,28	0,31	0,29	0,30	1,2	1,5
3	0,21	0,21	0,23	0,23	0,21	0,23	-0,7	-0,7
4	0,21	0,21	0,28	0,25	0,21	0,27	-0,6	0,4
5	0,22	0,22	0,23	0,23	0,22	0,23	-0,4	-0,7
6	0,25	0,28	0,27	0,26	0,26	0,26	0,7	0,2
7	0,21	0,21	0,24	0,24	0,21	0,24	-0,6	-0,5
8	0,23	0,25	0,27	0,24	0,24	0,26	0,1	0,1
9	0,33	0,30	0,30	0,29	0,31	0,30	1,9	1,4
10	0,24	0,22	0,23	0,22	0,23	0,22	-0,2	-0,9
Moyenne robuste					0,23	0,25		
σ (%)					17	12		

Figure 60 : résultats de l'essai pour le molybdène



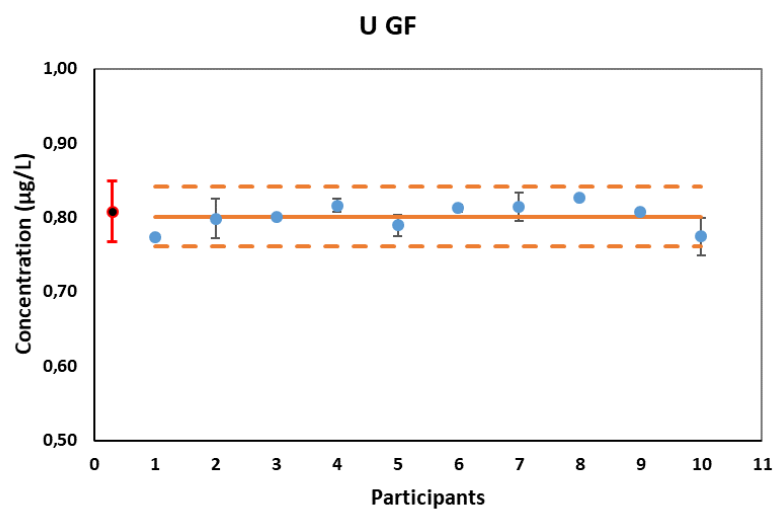
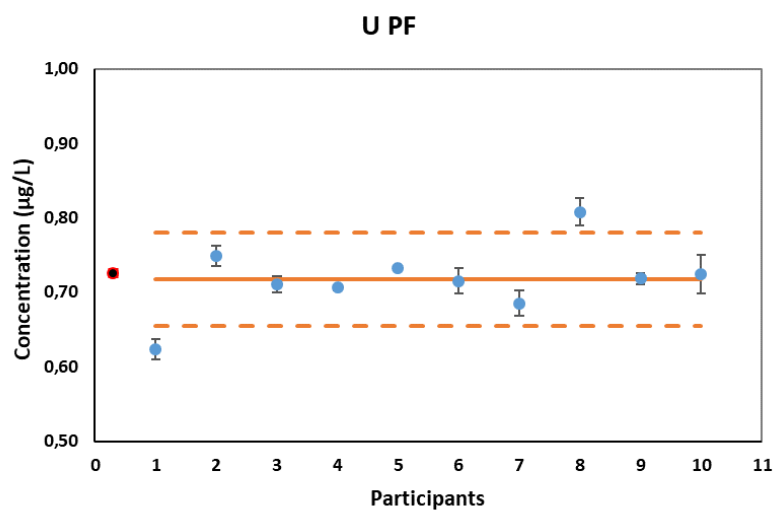
Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF	Z-score PF	Z-score GF
1	1,36	1,36	2,17	2,17	1,36	2,17	-2,3	-0,9
2	2,34	2,51	2,36	2,45	2,43	2,40	1,1	0,0
3	1,92	1,89	2,31	2,33	1,91	2,32	-0,6	-0,4
4	1,82	1,84	2,60	2,60	1,83	2,60	-0,8	0,7
5	1,93	2,08	2,27	2,20	2,01	2,23	-0,2	-0,7
6	2,19	2,24	2,63	2,71	2,22	2,67	0,4	1,0
7	1,94	1,87	2,40	2,26	1,91	2,33	-0,6	-0,3
8	2,45	2,28	2,52	2,53	2,36	2,52	0,8	0,4
9	2,55	2,39	2,79	2,76	2,47	2,78	1,2	1,4
10	2,13	2,17	2,00	2,14	2,15	2,07	0,2	-1,3
Moyenne robuste					2,09	2,41		
σ (%)					15	11		

Figure 61 : résultats de l'essai pour le nickel



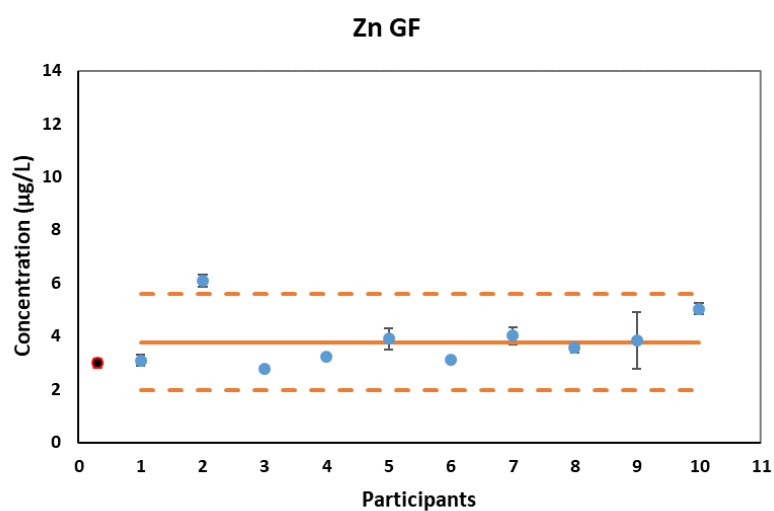
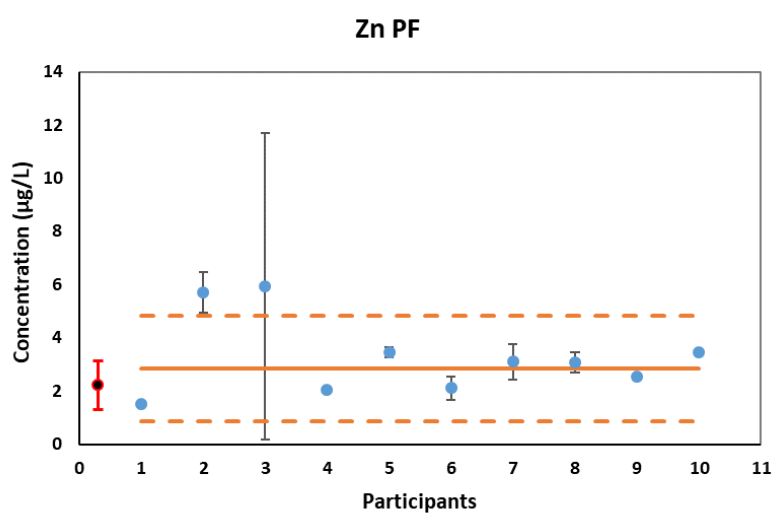
Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF	Z-score PF	Z-score GF
1	1,83	1,67	2,71	2,89	1,75	2,80	-2,3	-0,7
2	2,83	2,94	2,75	2,75	2,89	2,75	1,0	-0,9
3	2,51	2,48	3,06	2,95	2,50	3,01	-0,1	0,2
4	2,34	2,29	3,03	3,05	2,32	3,04	-0,6	0,3
5	2,65	2,60	2,78	2,97	2,63	2,87	0,3	-0,4
6	2,43	2,43	3,14	3,32	2,43	3,23	-0,3	1,1
7	2,34	2,23	2,95	2,95	2,28	2,95	-0,7	-0,1
8	3,16	3,15	3,10	3,21	3,15	3,15	1,8	0,8
9	2,76	2,70	3,37	3,13	2,73	3,25	0,6	1,2
10	2,48	2,60	2,52	2,39	2,54	2,46	0,0	-2,1
Moyenne robuste					2,54	2,97		
σ (%)					14	8		

Figure 62 : résultats de l'essai pour le sélénium



Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF	Z-score PF	Z-score GF
1	0,61	0,63	0,77	0,77	0,62	0,77	-3,0	-1,4
2	0,76	0,74	0,78	0,82	0,75	0,80	1,0	-0,1
3	0,72	0,70	0,80	0,80	0,71	0,80	-0,2	0,0
4	0,70	0,71	0,82	0,81	0,71	0,82	-0,4	0,7
5	0,73	0,73	0,78	0,80	0,73	0,79	0,5	-0,6
6	0,70	0,73	0,82	0,81	0,71	0,81	-0,1	0,6
7	0,70	0,67	0,83	0,80	0,69	0,81	-1,0	0,6
8	0,79	0,82	0,83	0,83	0,81	0,83	(2,9) (1)	1,3
9	0,72	0,71	0,81	0,81	0,72	0,81	0,0	0,3
10	0,74	0,71	0,76	0,79	0,72	0,77	0,2	-1,3
Moyenne robuste					0,72	0,80		
σ (%)					4	3		

Figure 63 : résultats de l'essai pour l'uranium (1 cf. texte)



Participant	PF1	PF2	GF1	GF2	Moyenne PF	Moyenne GF	Z-score PF	Z-score GF
1	1,51	1,52	3,23	2,95	1,52	3,09	-1,3	-0,7
2	5,16	6,24	5,93	6,26	5,70	6,09	2,9	2,6
3	1,86	10,02	2,70	2,81	5,94	2,75	3,1	-1,1
4	2,10	2,00	3,25	3,24	2,05	3,24	-0,8	-0,6
5	3,58	3,32	4,18	3,61	3,45	3,90	0,6	0,1
6	1,80	2,41	3,10	3,08	2,11	3,09	-0,7	-0,7
7	3,58	2,64	4,24	3,79	3,11	4,02	0,3	0,3
8	3,33	2,81	3,71	3,43	3,07	3,57	0,2	-0,2
9	2,57	2,48	4,61	3,09	2,52	3,85	-0,3	0,1
10	3,50	3,42	4,88	5,18	3,46	5,03	0,6	1,4
Moyenne robuste					2,85	3,77		
σ (%)					35	24		

Figure 64 : résultats de l'essai pour le zinc

8. Synthèse par participant

La Figure 65 présente la synthèse des résultats par participant, concernant les z-scores en écart et les contaminations soupçonnées. Les z-scores qui ont été considérés comme non représentatifs (sur lesquels il y a des doutes notamment concernant la valeur assignée de l'essai) ne sont pas repris dans ce tableau (il s'agit notamment de certains des résultats du participant 8).

Participant	Ecart sur les z-scores	Contamination soupçonnée
1	Chloroforme (PF) Trichloréthylène (PF) Tétrachloréthylène (PF) COT (PF), B (PF), Co (PF), Li (PF), Ni (PF), Se (PF) U (PF)	
2	Zn (PF/GF)	Zn, Acide sulfonique de perfluorooctane
3	Zn (PF)	Zn Toluène Phénanthrène Diisobutylphtalate
4	Cu (PF/GF)	Cu Caféine
5	Potentiel redox (GF)	Bisphénol S
6	pH (PF/GF) Température (GF) Cr (PF)	Cr Ethylbenzène O xylène MP Xylène Toluène
7		MP Xylène
8	Cu (PF/GF)	Cu 4 Nonylphénol O xylène MP Xylène Toluène
9	O2 dissous (GF) Cr (PF/GF)	Cr
10	As (GF) Se (GF)	MP Xylène - As (?)

Figure 65 : synthèse des résultats de l'essai par participant (écarts sur les z-scores et contaminations soupçonnées)

9. Conclusion et perspectives

Cet essai d'intercomparaison Aquaref sur l'échantillonnage en eau souterraine avait pour objectif d'évaluer les pratiques de 10 équipes de préleveurs et d'étudier l'impact de ces pratiques sur les résultats de surveillance d'environ 120 paramètres. L'exploitation de l'essai a été faite sur un plan qualitatif (pratiques d'échantillonnage) et sur un plan quantitatif (dispersion des résultats obtenus par les différentes équipes sur les mesures sur site et les paramètres chimiques).

Les deux ouvrages étudiés ont montré une stabilité satisfaisante pour que les données soient exploitées. L'évolution de quelques paramètres au cours de la semaine n'a cependant pas permis une exploitation fiable de tous les résultats. Il s'agit des paramètres suivants :

- Potentiel redox (PF) et turbidité (PF/GF) ;
- Déséthyl désisopropyl atrazine, simazine et hexazinone ;
- Fer et Manganèse.

Du point de vue des pratiques d'échantillonnage, l'essai a tout d'abord montré des données cohérentes sur le relevé des niveaux piézométriques effectués par les participants. Concernant l'étape importante de purge des ouvrages, il avait été précisé aux participants en amont de l'essai que compte tenu des contraintes spécifiques d'organisation d'un tel essai et des caractéristiques des ouvrages, le respect de certaines règles de purge ne pourrait sans doute pas être assuré. Les participants ont mis en œuvre des matériels très divers, et notamment pour certains des pompes de gros ou très gros débits afin d'assurer une purge suffisante. Un participant a déployé du matériel lui permettant de renouveler quasiment 3 fois le volume de la colonne d'eau pour les 2 ouvrages. Deux autres participants ont réussi à purger des volumes significatifs pour au moins un des deux ouvrages. Les autres volumes purgés ont été faibles ou très faibles. Les volumes de purge par rapport aux colonnes d'eau vont de 0,1 à 2,9 pour PF, et de 0,01 à 1,9 pour GF. Dans ce contexte, le principal critère qui a été pris en compte par les participants pour déclencher l'échantillonnage a été la stabilité des paramètres physico-chimiques. Ces différences très importantes de pratiques concernant la purge (facteur 200 sur les volumes de purge) n'ont eu aucun impact significatif sur les résultats pour l'ouvrage de plus gros volume (GF). A l'inverse pour l'autre ouvrage PF (ouvrage en moins bon état et ayant été très peu exploité, avec des crépines en partie obstruées) des difficultés d'exploitation des résultats pour quelques paramètres sont apparues pour le participant qui a mis en œuvre la purge la plus importante (substances volatiles à savoir chloroforme, tri et tétrachloréthylène, B, Li et U). Pour ces paramètres sur PF, les résultats de ce participant sont en écart par rapport aux résultats des 9 autres participants mais ils se sont révélés très proches des résultats obtenus sur GF qui, pour ces paramètres, sont significativement différents des concentrations de PF. Ces observations renvoient :

- A la difficulté de déterminer la « vraie » valeur de concentration de ces paramètres pour PF ;
- A l'hypothèse que, si la chimie de l'eau de la nappe est proche de celle de GF (à confirmer), ce participant soit le seul à avoir obtenu des résultats corrects.

Compte tenu de ces doutes, les Z-scores pour ce participant n'ont pas été considérés comme significatifs et ne doivent donc pas renvoyer des signaux d'anomalie des pratiques mises en œuvre.

Les profondeurs d'échantillonnage choisies par les participants ont été conformes aux exigences normatives et réglementaires à l'exception des profondeurs choisies par un participant. Pour ce participant les écarts significatifs sur quelques paramètres pour PF sont très certainement liés à ces profondeurs insuffisantes et donc au manque de représentativité de l'eau échantillonnée (paramètres : 3 composés volatils, COT, B, Co, Li, Ni, Se et U).

Les résultats des mesures sur site ont montré de façon générale (principalement pour pH, conductivité et O₂) des dispersions faibles et proches de dispersions observées dans le cadre d'essais d'intercomparaison pour lesquels les mesures sont réalisées dans des conditions de laboratoire. Ceci montre la faible dispersion supplémentaire apportée par une évaluation sur site de ces paramètres et donc la bonne maîtrise des matériels et de leur étalonnage y compris en conditions de terrain. Pour la température une partie des dispersions observées est sans doute liée au réchauffement des tuyaux de pompage en surface. Les résultats pour le potentiel redox montrent des dispersions de l'ordre de 15% qui sont plus élevées que pour les autres paramètres mesurés sur site et qui confirment la difficulté de mesure de ce paramètre notamment en raison des difficultés de stabilisation. Les résultats pour la turbidité n'ont pas pu être exploités en raison de dispersions trop importantes et du manque de stabilité de ce paramètre sur la semaine de l'essai. Les dispersions ont été fortement impactées par l'état oxydé du tubage métallique du forage PF (relargage de particules) et probablement par la prise en compte insuffisante par certains participants des phénomènes de condensation sur le flacon lors de la mesure, notamment du fait des fortes chaleurs durant l'essai.

Parmi les 74 micropolluants organiques qui n'ont été retrouvés dans aucun des échantillons, il est notable de constater l'absence de certaines substances ou familles de substances pour lesquelles des risques de contamination sur le terrain existent : la plupart des Alkylphénols et le bisphénol A, le diclofénac, le kétoprofène, les parabènes, la plupart des HAP, les organoétains, la plupart des composés perfluorés et des phtalates. Pour ces substances, les pratiques et les matériels des participants à l'essai étaient donc de qualité suffisante pour ne pas contaminer les échantillons (à des niveaux de performance analytique conformes aux exigences réglementaires).

A l'inverse, pour les paramètres suivants, des contaminations d'intensités variables ont été observées dans les échantillons de quelques participants :

- 4 Nonylphénols,
- Ethylbenzène,
- Xylène,
- Toluène,
- 1,1 dichloroéthane,
- Caféine,
- Galaxolide,
- Phénanthrène,
- Acide sulfonique de perfluorooctane,
- Diisobutylphtalate,
- Bisphénol S.

A l'exception des composés xylène, éthylbenzène, toluène, les contaminations sont rares et ne concernent en général qu'un faible nombre de participants. Malgré cela, ces composés et de façon plus large leur famille doivent rester des points d'attention à la fois pour les préleveurs

(substances à considérer en priorité dans le cadre de réalisation de contrôle qualité) et pour les gestionnaires et utilisateurs de données (risques possibles de faux positifs)

Pour les 3 paramètres de la famille des BTEX, 4 participants sont concernés et il est possible que des contaminations liées à la proximité de sources d'essence soient en cause. Ce type de contamination a déjà été observé dans un autre essai d'intercomparaison Aquaref [6].

Les contaminations observées sur les métaux sont globalement très faibles et de moindre intensité que les contaminations observées lors de l'essai organisé par Aquaref en 2009, montrant ainsi la forte amélioration des pratiques et l'apport des procédures de contrôle qualité sur l'échantillonnage (blancs). Cependant quelques rares contaminations de faible intensité ont été observées principalement pour Cr, Cu et Zn.

Cet essai a donc permis d'identifier des écarts de résultats liés aux opérations d'échantillonnage et plus spécifiquement à des contaminations d'échantillons et à un manque de représentativité (profondeur insuffisante d'échantillonnage).

Ces observations montrent le besoin de maintenir les exigences de réalisation régulière de contrôles qualité de type « blancs » (notamment suivant le fascicule AFNOR FD T90-524) même si les contaminations lors de cet essai se sont finalement révélées peu fréquentes (en termes de paramètres, de participants). Il est également nécessaire de rappeler les règles pour la détermination de la profondeur d'échantillonnage.

Le point le plus complexe concerne la purge avant échantillonnage. Sur le type d'ouvrage de cet essai, le respect des critères normatifs de purge en terme de renouvellement du volume de la colonne d'eau étaient difficiles à respecter compte tenu des volumes très importants à purger (ce type d'ouvrage est rare mais se rencontre dans les réseaux de surveillance nationaux). Les difficultés sont liées au besoin de disposer d'équipements lourds, d'extraire et évacuer des quantités très importantes d'eau, de passer beaucoup de temps sur le site. Sur un des ouvrages de cet essai (celui de plus gros volume faisant partie du réseau de surveillance), le respect ou pas de ces règles n'a montré aucune différence dans les résultats (sous réserve que la représentativité de la masse d'eau ait été atteinte avec les volumes purgés). Des efforts importants en terme de purge ne sont donc pas toujours nécessaires du point de vue de la qualité des résultats. Il reste que, sur l'un des ouvrages (celui de plus petit volume) et pour quelques paramètres, il est probable que le critère de stabilité des paramètres physico-chimiques n'ait pas été un critère suffisant et le participant qui a réussi à purger pratiquement 3 fois le volume de colonne d'eau a obtenu des résultats significativement différents de ceux des autres participants. L'hypothèse faite est que ces résultats sont potentiellement plus représentatifs de la masse d'eau. Ceci amène donc par défaut à maintenir le double critère de stabilité des paramètres et d'une purge suffisante. Dans un souci d'opérationnalité un critère définissant un volume maximal à purger pourrait être discuté. Ces discussions pourront avoir lieu au sein de la commission AFNOR T91E dans le cadre de la révision du fascicule de documentation FD T90-523-3 sur l'échantillonnage en eau souterraine. Enfin, les constats faits lors de cet essai confirment également les difficultés liées à ce type d'ouvrage et le besoin, lorsque cela est possible, de favoriser des stations plus adaptées à la surveillance physico-chimique.

10. Bibliographie

- [1] Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE) 2000/60/CE.
- [2] Directive 2006/118/CE du parlement européen et du conseil du 12 décembre 2006 sur la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration.
- [3] Arrêté du 17 octobre 2018 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement
- [4] Blanquet J.P., Chatellier N., Strub M.P., Lepot B. (2007) - Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses – Essai national sur site du 26 juin 2007- Rapport n°DRC-07-86076-16167B, (www.ineris.fr/eil/documents/R_07_16167B_MEDAD_Essai_National_Site.pdf)
- [5] Ghestem J.P., Fisicaro P., Champion R. (2009). Essai collaboratif sur l'échantillonnage en eau souterraine. BRGM/RP-57687-FR, 175 p.
- [6] Lepot B., Ferret C., Blanquet J.P. (2012). 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 - Rapport AQUAREF – 200 p.
- [7] Botta.F., Blanquet.J.P., Champion.R., Ferret.C, Guigues.N, Lazzarotto.J, Lepot.B – Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses – Essai inter comparaison sur le prélèvement en plan d'eau 2010 – Rapport AQUAREF 2010 – 122p
- [8] Lionard E., Dabrin A., Coquery M., Ghestem J-P., Botta F., Larrose A., Masson M. - Essai collaboratif sur l'échantillonnage des sédiments de rivière – Rapport AQUAREF - 2015 – 142 p
- [9] AFNOR FD T90-524 - Contrôle qualité —Contrôle qualité pour l'échantillonnage et la conservation des eaux
- [10] Ghestem JP (2009), Incertitudes liées à l'échantillonnage : exemples d'estimation sur eau de surface et eau souterraine, BRGM/RP-57922-FR, 81 p, 13 figures, 10 tableaux, 3 annexes.
- [11] Gal F., Ghestem J.P. (2020) – Investigations sur l'ancienne station de pompage de Gaye (02237X0020/P), Marne (51). Rapport final. BRGM/RP-70233-FR, 37 p.
- [12] Avis du 19/10/2029 relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques
- [13] NF ISO 13528 - Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaison interlaboratoires
- [14] AQUAREF - Opérations d'échantillonnage d'eau souterraine dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques – Edition 2017
- [15] AFNOR FD T90-523 Qualité de l'eau - Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement - Partie 3 : Prélèvement d'eau souterraine
- [16] Moreau P., Ghestem JP., Lalère B., Lepot B. (Aquaref), Charpentier R., Querio L., Guarini P. (AGLAE), Rosin C. (ANSES) – Surveillance réglementaire des eaux environnementales et sanitaires : évaluation de la dispersion analytique à partir des données d'essais interlaboratoires – Rapport AQUAREF 2019 – BRGM/RP-68705-FR

[17] Moreau P., Ghestem JP., Lepot B., Yari A. - Risques de contamination des échantillons lors des opérations d'échantillonnage : synthèse opérationnelle – Rapport AQUAREF 2016.

[18] Lepot B., Ferret C., Botta F. (2015) - Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur la qualité des données de surveillance des parabènes et des alkylphénols en eaux de surface – AQUAREF - INERIS-DRC-15-136902-11001A

[19] Ferret C. et Lepot B. – Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur la qualité des données de surveillance du diclofénac dans les eaux de surface – Rapport AQUAREF 2017 – 21p.

Annexe 1

Caractéristiques détaillées des ouvrages et suivi du site par diagraphie physico-chimique

A. Forage de reconnaissance (Petit Forage PF)

Si une coupe technique du puits anciennement utilisé pour l'alimentation en eau (GF) est disponible, aucune information ne l'est pour le forage de reconnaissance (PF) distant de quelques mètres du puits. Les reconnaissances opérées fin juin 2020 [11] avaient permis d'en proposer une coupe technique, avec un passage d'un tubage plein à un tubage crépiné aux alentours de 10 m de profondeur, sur la base des informations remontées par diagraphie physico-chimique.

Ces informations ont été confirmées par la réalisation d'un passage caméra le 13 juin 2021, avant la venue sur site des participants à l'essai. Une visualisation de l'intérieur du tubage est offerte par les Figure 66 (intervalle surface – 13 m de profondeur) et Figure 67 (intervalle 14 à 27 m de profondeur), et comparée à la coupe technique proposée en 2020. Les points suivants peuvent être mentionnés¹ :

1. Le tube métallique plein est, comme attendu, très corrodé dans sa partie interagissant avec l'air (0 à 3 m de profondeur) ;
2. Entre 3 et 10 m de profondeur : confirmation de la présence continue du tube métallique plein. Des particules sont en suspension dans l'eau, sans mouvement apparent, ce qui suggère qu'il n'y a pas de circulation verticale dans le tube plein. Des encroûtements sont visibles sur les parois du tubage, surtout à compter de 7 m de profondeur. Etant donné leur disposition (2 placages principaux du même côté du tube, il est possible que cette précipitation de phases minérales soit le résultat d'un défaut d'étanchéité du tube au niveau d'un raccord entre 2 sections²).
3. A partir de 10 m de profondeur, et jusqu'à la fin de l'ouvrage, le tube est crépiné. Entre 10 et 11 m de profondeur, la crépine est très peu visible, elle est presque intégralement recouverte d'encroûtements. A compter de 11 m, la crépine (fines stries verticales) est plus apparente, même si la présence d'encroûtements reste fréquente (par exemple vers 14, 16 ou 19 m). La crépine n'est vraiment bien apparente, et peu colmatée, qu'au fond du forage, à partir de 25 m de profondeur.
4. Des dépôts sédimentaires sont présents au-delà de 27 m de profondeur.

1 Les profondeurs indiquées sur les figures sont les profondeurs auxquelles se situe la caméra lors de la prise de vue ; il faut donc tenir compte d'un effet de champ (on voit ce qui est en-dessous de la profondeur indiquée).

2 L'éclairage de la caméra n'est pas suffisant pour confirmer visuellement cette hypothèse.

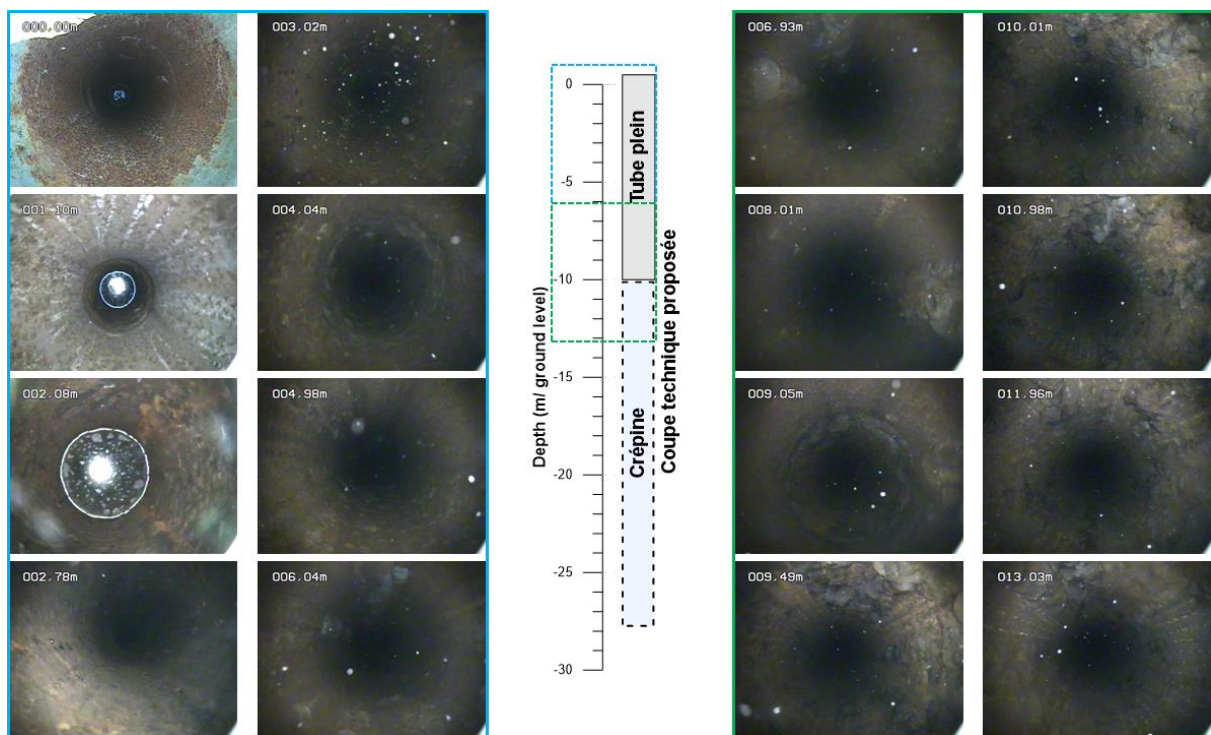


Figure 66 : passage caméra dans le forage de reconnaissance ; intervalle 0-13 m de profondeur.

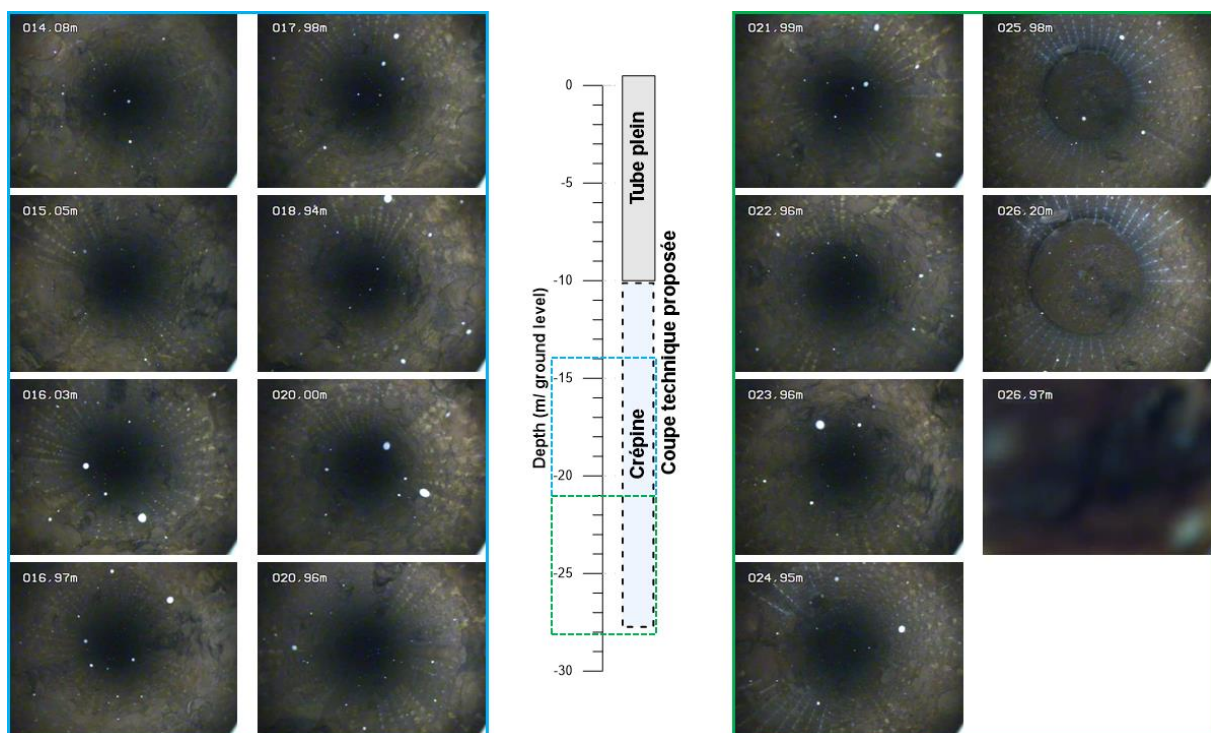


Figure 67 : passage caméra dans le forage de reconnaissance ; intervalle 14-27 m de profondeur.

B. Puits (Gros Forage GF)

Une coupe technique est disponible pour le puits ([11] et Figure 2). Le passage caméra réalisé le 13 Juin 2020 vise donc à s'assurer de l'intégrité de cet ouvrage. Les données sont reportées dans les Figure 68 (intervalle 0 à 14 m de profondeur) et Figure 69 (intervalle 15 à 27 m de profondeur). On peut distinguer :

5. De 0 à 8 m de profondeur, les parois du cuvelage béton, de large diamètre, sont en bon état, sans trace apparente d'encroûtements. Cette partie en béton a été directement coulée sur place (banchage avec des planches en bois). Le tube interne est bien visible, l'annulaire entre le cuvelage béton et ce tube est rempli de sédiment à granulométrie assez grossière, des plaques (nature indéterminée) sont tombées dans cet espace annulaire.
6. A compter de 8 m de profondeur, on rentre dans la partie interne (tube métallique en bon état). L'eau est très claire, permettant d'apercevoir quelques mètres plus bas le tube crépiné.
7. Une incertitude existait quant à la dénomination employée dans la coupe technique de l'ouvrage (« tube crépine »). Il semble donc que la crépine commence bien à 11 m de profondeur et se poursuive jusqu'à la base du puits. La crépine est ici formée par une multitude de trous de section carrée, uniquement interrompue au voisinage des raccords entre tubes (par exemple vers 13,5 m de profondeur).
8. La crépine est parfaitement visible sur toute sa hauteur, il n'y a pas de dépôts visibles.
9. Deux tuyaux, de quelques mètres de hauteur, sont présents entre 22 m de profondeur et le fond de l'ouvrage, d'abord plaqués sur la crépine puis venant s'appuyer en oblique sur le fond. Il s'agit sans doute de morceaux des gaines métalliques que l'on retrouve à l'extérieur du puits (Figure 70).
10. On atteint le fond de l'ouvrage un peu avant 26 m de profondeur ; le fond est constitué de dépôts sédimentaires assez grossiers, avec possiblement quelques débris métalliques.

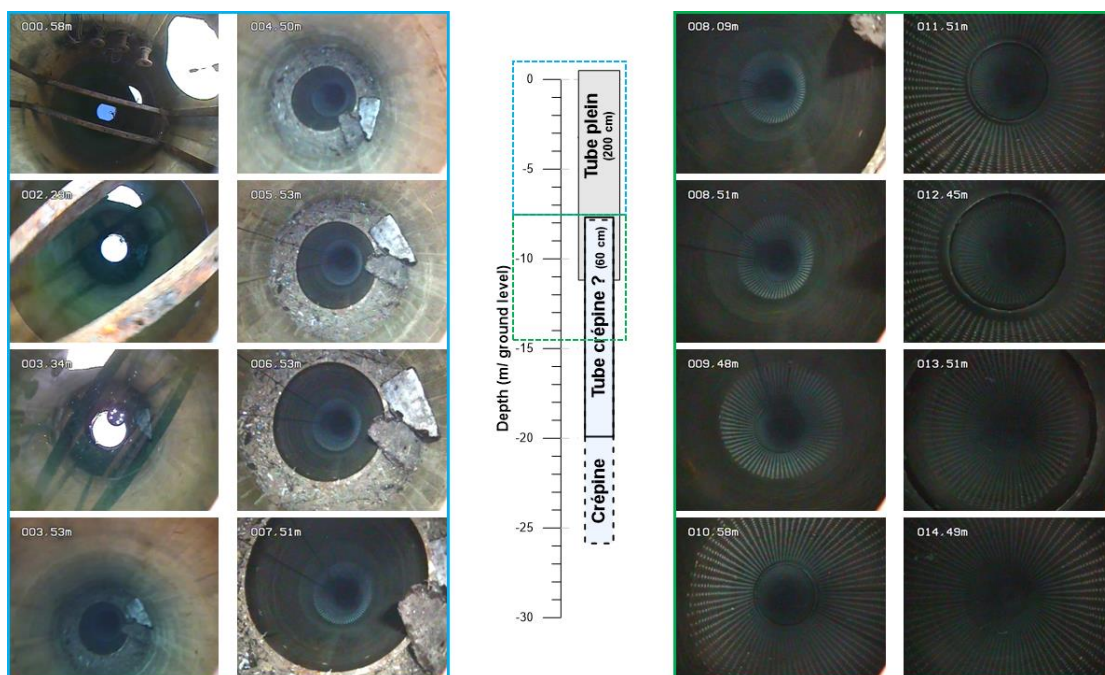


Figure 68 : passage caméra dans le puits ; intervalle 0-14 m de profondeur.

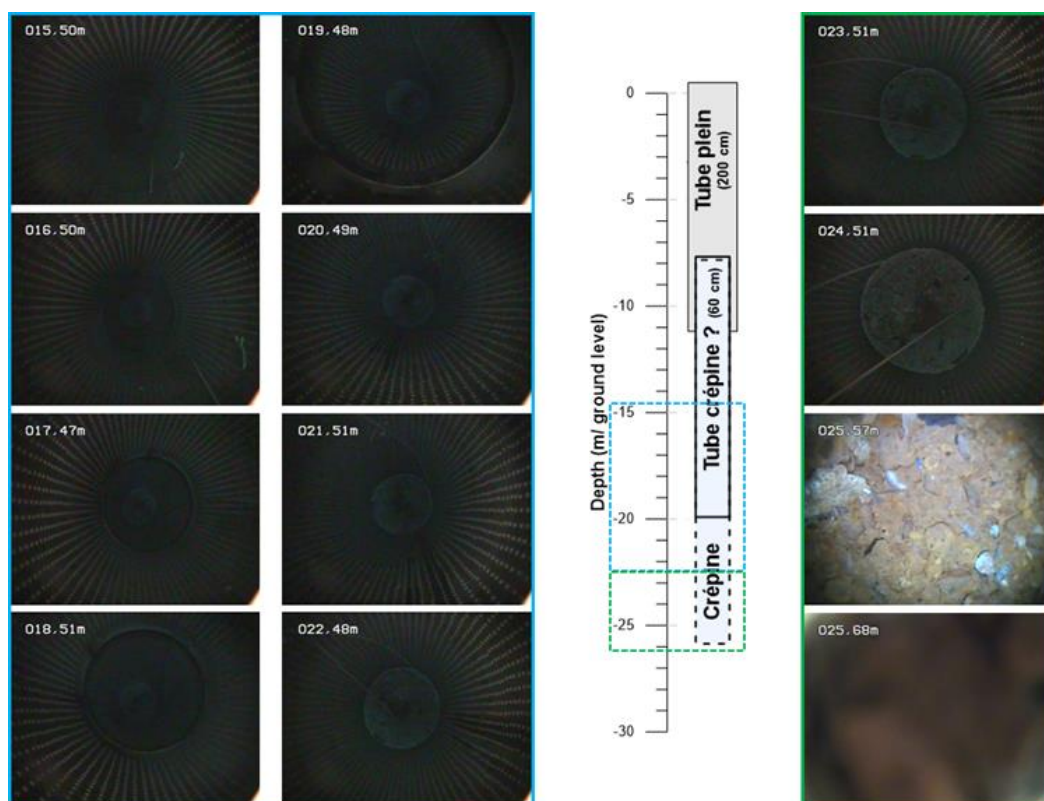


Figure 69 : passage caméra dans le puits ; intervalle 15-27 m de profondeur.



Figure 70 : aperçu des tubes présents à l'extérieur du puits.

C. Evolution des paramètres physico-chimiques entre 2020 et 2021

Afin de refaire un état zéro avant la réalisation de l'essai, des diagraphies physico-chimiques ont également été faites le 13 Juin 2021³ en complément de celles réalisées en 2020 [11].

Dans le forage de reconnaissance PF (Figure 71), on distingue toujours nettement l'interface vers 10 m de profondeur, qui correspond au passage tube plein – crépine.

Dans la partie crépinée, la conductivité électrique est invariante entre 11 m de profondeur et le fond de l'ouvrage, tout comme le potentiel redox. La saturation en oxygène dissous est stable entre 15 et 24 m de profondeur. Le profil de température est assez similaire entre 2020 et 2021. L'écart de température entre la base et le sommet de la crépine n'est que de 0,3°C, l'eau en base d'ouvrage étant légèrement plus fraîche, ce qui indique que l'ensemble de l'aquifère est encore sous l'influence des échanges thermiques avec l'atmosphère (pas d'influence du gradient géothermique terrestre dans cette gamme de profondeur).

En conséquence, pour PF, on s'attend à ce que des pompages réalisés entre 15 et 25 m de profondeur aient des caractéristiques physico-chimiques très proches, et donc une variabilité chimique assez limitée pour ce qui concerne les éléments majeurs (responsables de la réponse en conductivité électrique de l'eau). Pour des pompages pratiqués dans la crépine, au-dessus de 15 m ou en dessous de 25 m, de légères différences pourraient exister en physico-chimie (oxygène dissous notamment), mais sans doute pas en éléments majeurs. Enfin, des pompages pratiqués dans le tube plein auront une représentativité sans doute beaucoup plus aléatoire, qui sera fonction de la profondeur de déploiement de la pompe et de la quantité d'eau pompée⁴.

3 Le capteur pH de la sonde était défectueux ; il n'y a donc pas de suivi en pH par diagraphie.

4 Et donc du renouvellement de la colonne d'eau située entre la prise d'eau de la pompe et le sommet de la crépine.

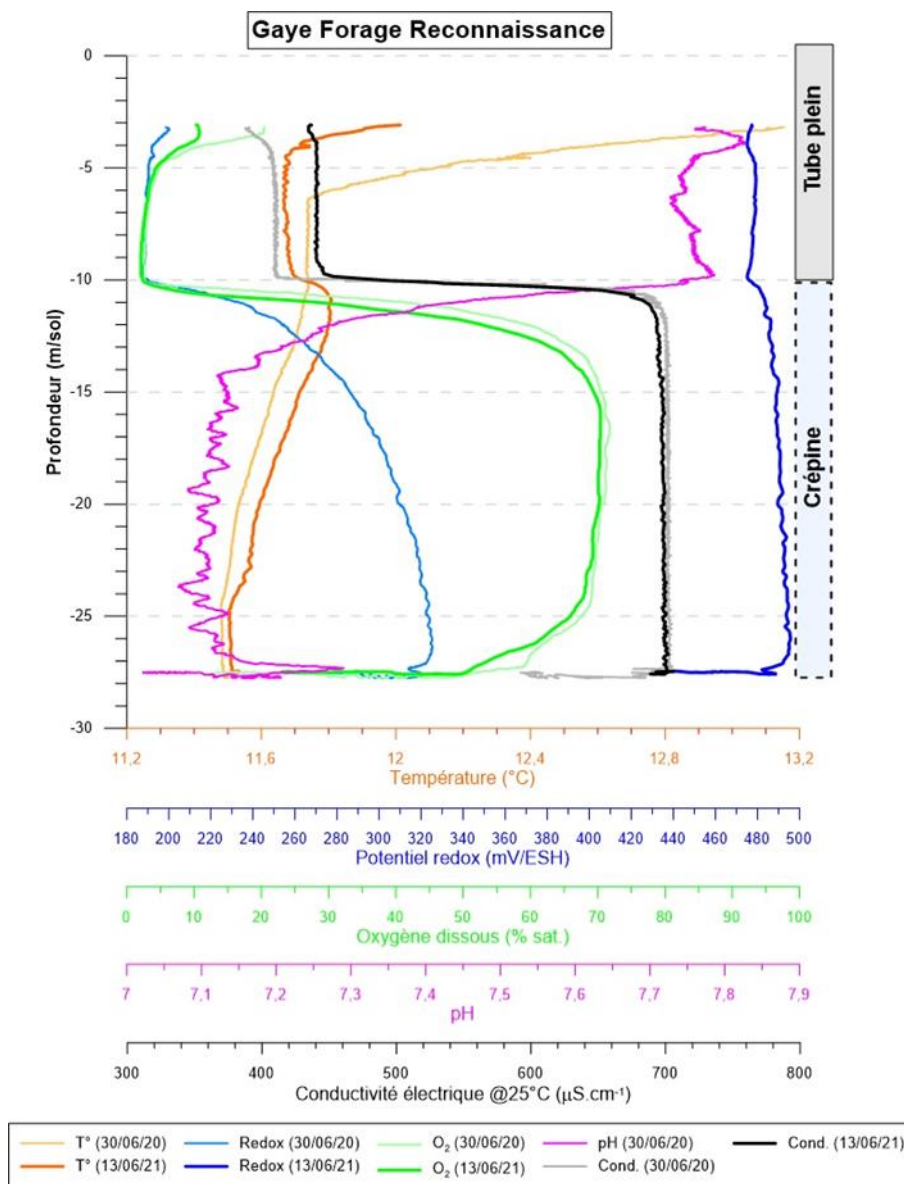


Figure 71 : diagraphies géochimiques sur le forage de reconnaissance PF ; données de juin 2020 et de juin 2021 avant la réalisation de l'essai.

Dans le puits GF (Figure 72), les profils des paramètres physico-chimiques sont également très stables entre 2020 et 2021. La conductivité électrique et l'oxygène dissous sont invariants sur toute la hauteur d'eau, que l'on soit dans la crépine ou dans le tube plein. Le potentiel redox augmente très légèrement en fonction de la profondeur (variation de 10 mV). Le profil de température marque un épaulement vers 15 m de profondeur, passant d'une valeur très stable en sommet de colonne d'eau à une valeur légèrement plus basse plus en profondeur. On retrouve là une caractéristique déjà présente dans le petit forage. Il se pourrait donc que la partie supérieure de la crépine n'ait pas la même productivité que la partie inférieure de la crépine, et un positionnement de la pompe à plus de 15 m de profondeur serait sans doute à privilégier.

Les écarts sont toutefois très faibles, et toute implantation de la pompe à une profondeur supérieure à 11 m semble susceptible de produire une eau avec des paramètres physico-chimiques assez semblables.

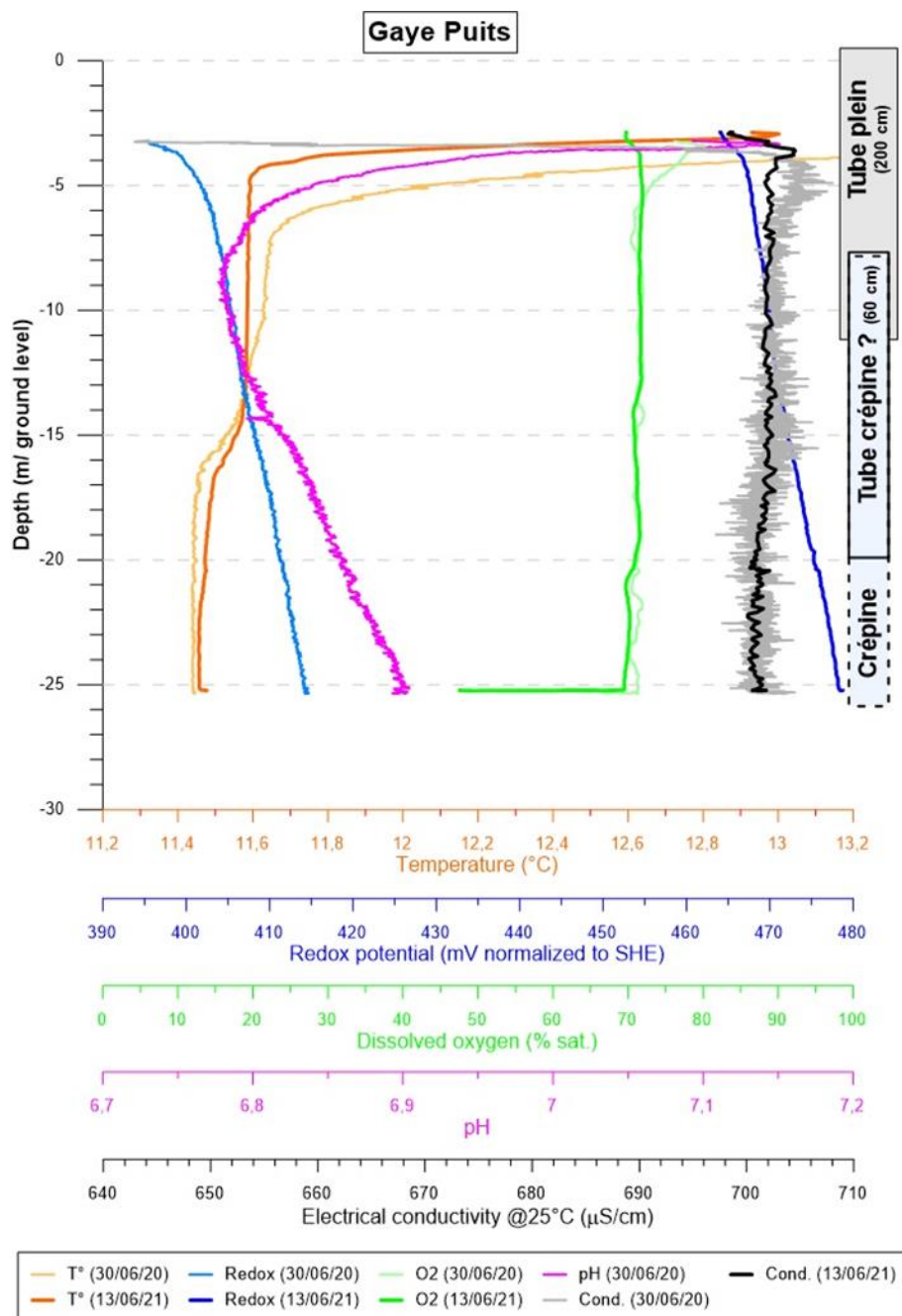


Figure 72 : diagraphies géochimiques sur le puits GF ; données de juin 2020 et de juin 2021 avant la réalisation de l'essai.

D. Forage de reconnaissance PF – évolution des profils physico-chimiques au cours de l'essai

L'évolution de la colonne d'eau au cours de l'essai est suivie par la réalisation de diagraphies à l'issue de chaque intervention d'un participant. On considère la mesure du 13 Juin comme la mesure de référence, qui donne la structure de la colonne d'eau en écoulement naturel.

Les évolutions de température sont reportées dans la Figure 73. Les profondeurs de pompage, ainsi que les volumes pompés, sont indiqués sur chaque graphique. La structure thermique de la colonne d'eau du petit forage est assez fortement influencée par la réalisation des pompages. De manière générale, sauf dans le cas d'un pompage de faible ampleur (14/06/21PM), la température de la colonne d'eau devient assez homogène entre la profondeur de pompage et le sommet de la crépine : c'est un effet d'homogénéisation de la colonne d'eau en résultat au pompage. La température tend alors vers une valeur inférieure ou égale à celle du pic de température mesurée vers 11 m de profondeur. Ceci peut avoir deux origines, et représenter soit un artefact soit une réalité. L'artefact pourrait être lié au passage de la pompe, d'un diamètre parfois assez conséquent, dans un tubage où la production d'eau se fait plutôt en base d'ouvrage : l'homogénéisation en température est alors le résultat d'un brassage de la colonne d'eau suite à la mise en place puis au retrait de la pompe. L'écoulement naturel n'a pas le temps de gommer cet artefact. Une origine naturelle du phénomène pourrait quant à elle suggérer que la production d'eau se fait plutôt dans la partie haute de la crépine, l'aquifère étant naturellement plus chaud dans sa partie haute.

En dessous de la pompe, on revient assez rapidement à un état thermique proche de celui déterminé avant l'essai⁵. Cela indique que le pompage ne sollicite pas les horizons implantés sous la pompe. Ce constat doit être nuancé dans le cas des pompages ayant extrait de gros volumes d'eau (par exemple 17/06/21 AM). En effet, ce pompage « remonte » jusque vers 18 m de profondeur une eau plus froide : le pompage a donc ici tendance à faire remonter de l'eau des horizons inférieurs par effet de piston dans le forage. Cet effet semble cependant non reproductible : le pompage du 15/06/21 AM, pourtant à débit encore supérieur, ne provoque pas une telle remontée d'interface thermique.

Si le but ici n'est pas de comprendre la perturbation sur la thermicité engendrée par le pompage, on retiendra cependant que tous les pompages engendrent une perturbation thermique dans la colonne d'eau, soit reflet des perturbations engendrées par la descente puis la remontée de la pompe, soit conséquence directe du pompage (mobilisation d'eau de profondeurs et donc températures différentes). A tout le moins, ces diagraphies illustrent que, même sur un petit ouvrage, les mesures de température effectuées à l'exhaure du pompage peuvent avoir une représentativité qui est différente de celle du milieu en dehors de la période de pompage. Seule une mesure (17/06 AM) se rapproche à moins de 0,15°C de la mesure dans le milieu. Les autres mesures diffèrent de 0,5 à 1,8°C.

5 Ceci entraîne l'existence d'un gradient thermique fortement négatif dans les 1 à 2 m de colonne d'eau sous la pompe.

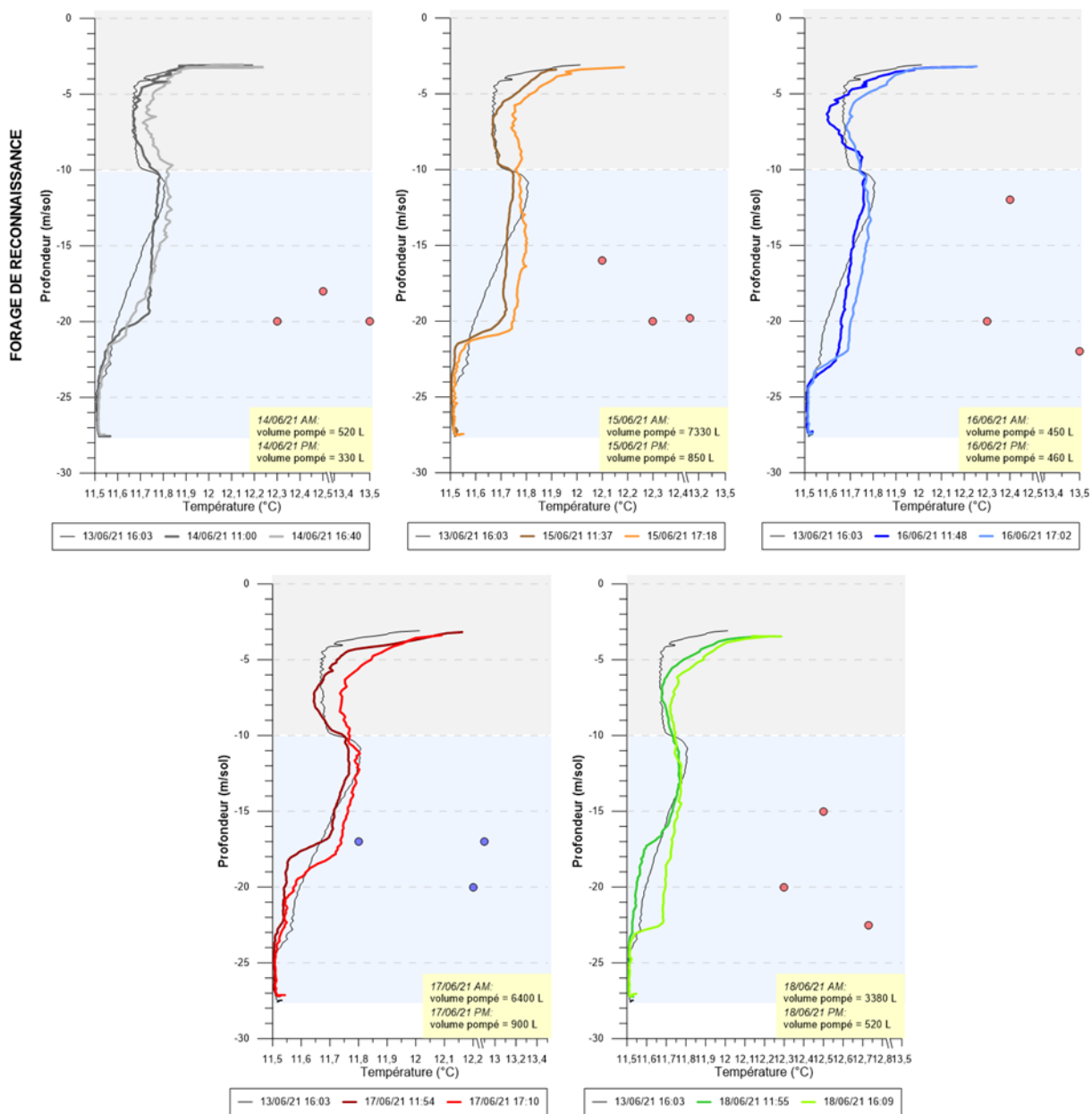


Figure 73 : évolution de la température dans le forage de reconnaissance PF au fur et à mesure du déroulé de l'essai (les points correspondent aux résultats de l'essai, participants et suivi du site)

Les profils de conductivité électrique dans le petit forage sont reportés dans la Figure 74. Ce paramètre étant normalisé à 25°C, les effets thermiques susmentionnés ne doivent pas avoir d'impact.

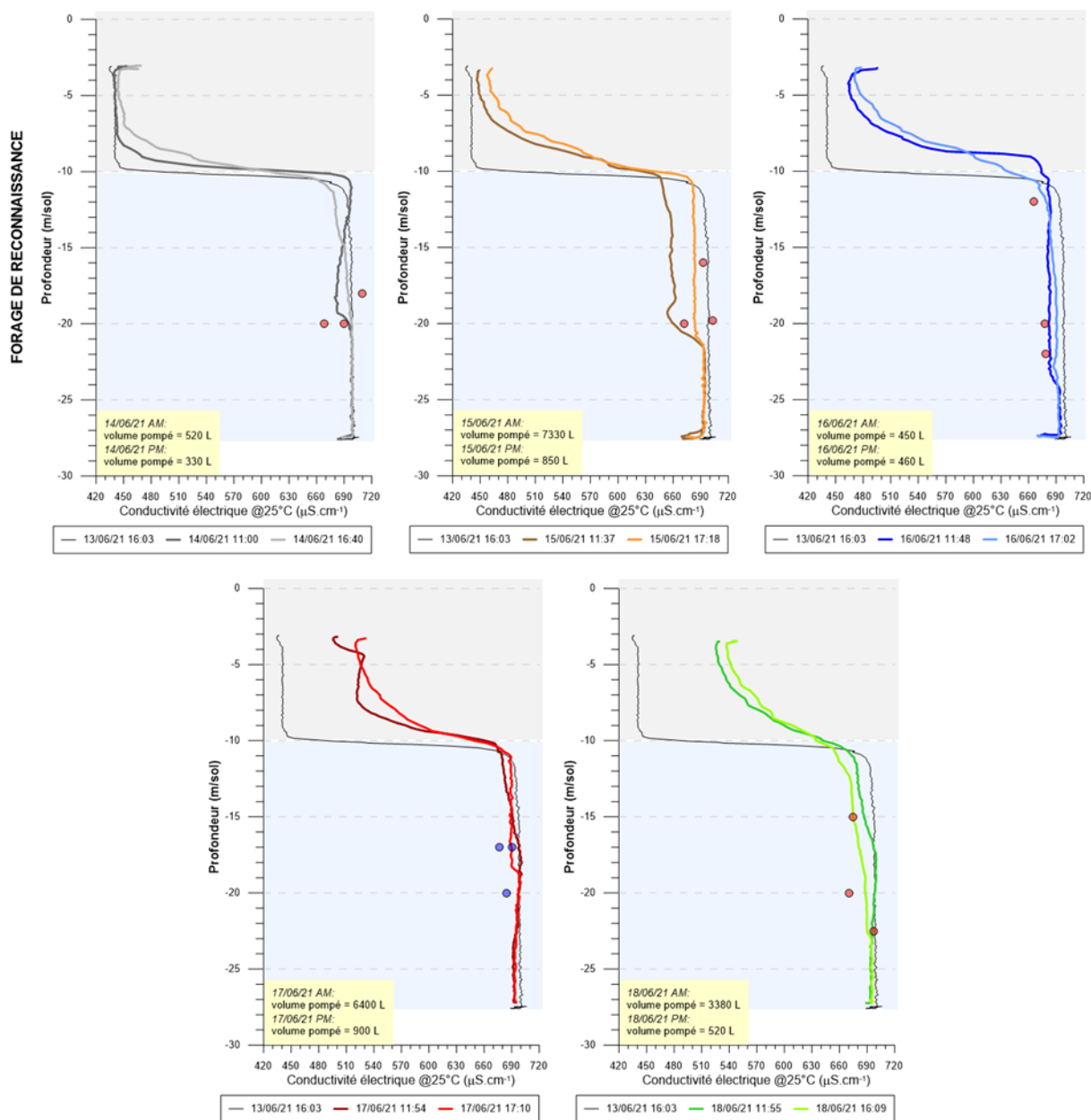


Figure 74 : évolution de la conductivité électrique dans le forage de reconnaissance au fur et à mesure du déroulé de l'essai (les points correspondent aux résultats de l'essai, participants et suivi du site).

Un premier constat, en lien avec le passage des pompes dans l'ouvrage, vient de l'examen des mesures dans la partie tube plein du forage⁶. Au fur et à mesure de l'avancement de l'essai, l'interface à 10 m de profondeur devient de moins en moins apparent. Ceci indique simplement

⁶ On rappelle que ces mesures n'ont aucune représentativité par rapport aux mesures faites en face de la crépine.

que la remontée des pompes amène de l'eau plus minéralisée dans le tube plein⁷. Comme il n'y a aucune circulation d'eau dans le tube plein, la minéralisation augmente de manière incrémentale dans tube plein, et ne diminuera qu'à la faveur de la précipitation d'espèces minérales.

Comme pour la température, les pompages n'ont pas d'influence sur la conductivité électrique dans la crépine, ce qui corrobore le constat de non sollicitation des horizons localisés sous la pompe. De manière générale, les pompages sollicitant un faible volume d'eau (moins de 1000 L) ont un impact très faible sur la structure de la colonne d'eau (moins de 3% de variabilité, la variation se faisant à la baisse). Seul le gros pompage du 15/06/21 AM entraîne une diminution un peu plus forte (4%), qui se propage également à des profondeurs supérieures à celle de la pompe. L'origine de cette légère baisse de conductivité électrique n'est pas claire.

L'écart entre mesure à l'exhaure du pompage et mesure in-situ n'excède jamais 3%.

Les pompages ont tous tendance à faire augmenter la concentration en oxygène dissous dans la crépine (Figure 75). De manière générale, cette hausse se marque dans toute la crépine jusqu'à la profondeur à laquelle la pompe est implantée. La hausse est généralement d'une dizaine de pourcent (de saturation). Il ne semble pas y avoir de relation avec le débit de pompage (et donc le volume pompé). Ceci peut suggérer qu'en écoulement naturel, un léger abattement des concentrations en oxygène dissous existe, possiblement lié à une réactivité sur le tubage (celui-ci est en métal). Les données mesurées à l'exhaure du pompage sont en assez bon accord avec les mesures *in situ*, sauf pour le cas où le pompage est pratiqué en sommet de crépine. Pour cette mesure, on peut soit supposer une baisse rapide par jeu d'interaction avec le tubage soit un effet d'entraînement d'une couche moins oxygénée lors de la remontée de la pompe, soit encore un décalage de l'électrode utilisée pour la mesure en surface.

7 Soit par effet de brassage et d'entraînement de l'eau vers le haut, soit par effet de vidange du tuyau lors de la remontée de la pompe, celle-ci n'étant généralement pas munie d'un clapet anti-retour.

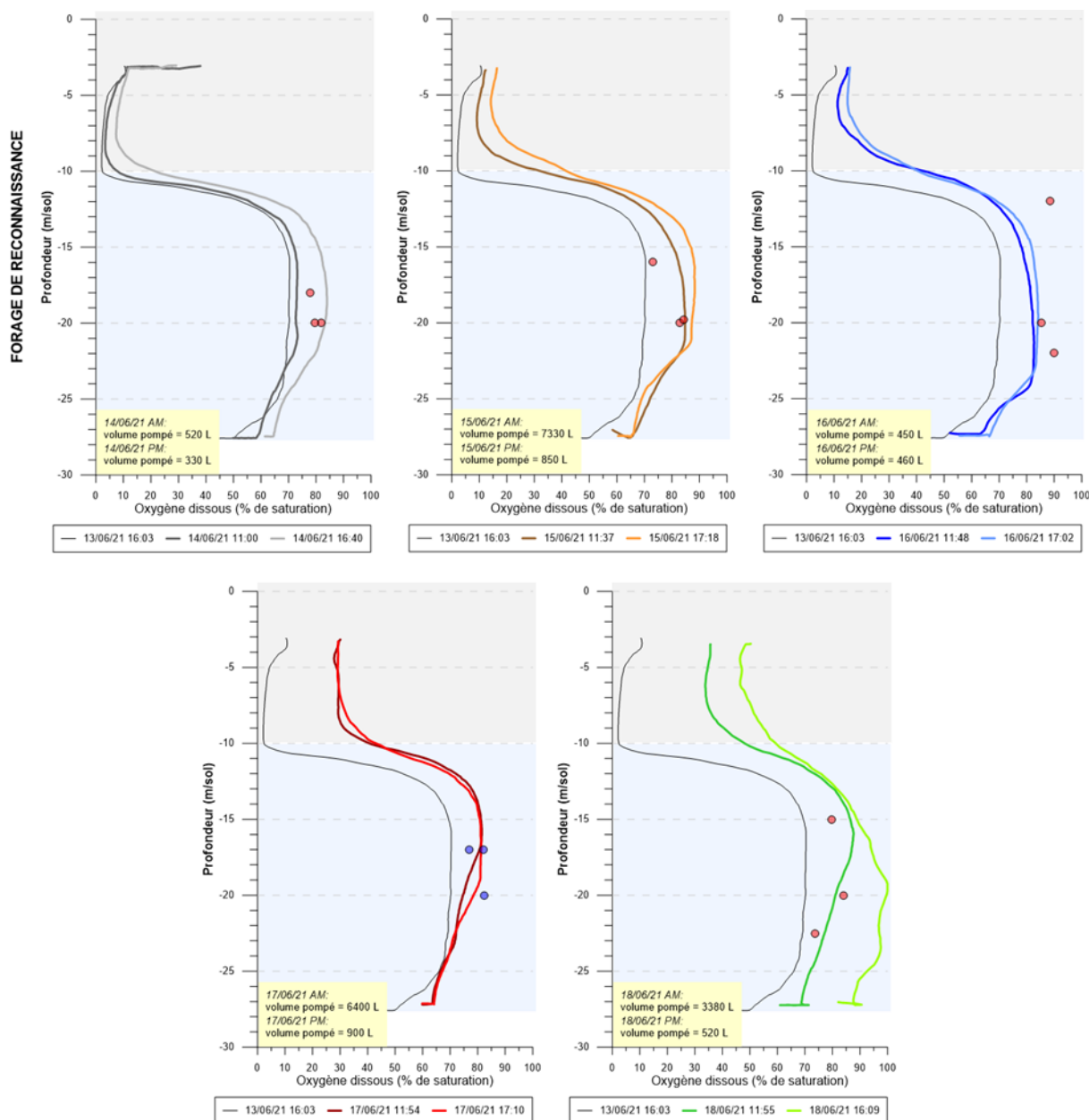


Figure 75 : évolution du taux d'oxygène dissous dans le forage de reconnaissance au fur et à mesure du déroulé de l'essai (les points correspondent aux résultats de l'essai, participants et suivi du site).

Les informations sur le potentiel redox sont reportées dans la Figure 76. Le premier point saillant est la variabilité de la mesure qui peut être très forte d'une diagraphie à l'autre, sans que l'allure du profil soit fortement modifiée. Ainsi a-t-on au minimum un écart de 40 mV entre les 2 profils réalisés le 14/06/21, et presque 100 mV avec celui réalisé la veille. A l'opposé, les profils réalisés le 17/06/21 sont pratiquement superposés. Les mesures en surface sont également fortement dispersées, l'écart minimum étant de 30 mV, l'écart maximum de 150 mV. L'écart extrême au point de contrôle est de 130 mV, ce qui montre toute la difficulté de mesure de ce paramètre dans des eaux naturelles.

Néanmoins, hormis pour la mesure du 14/06/21 AM, le fait que le profil redox soit pratiquement plat indique qu'il n'y a pas de forte variabilité des espèces redox le long de la colonne d'eau, et, qu'assez étonnamment, la présence d'un tube métallique plein ne semble pas avoir d'impact sur ce paramètre.

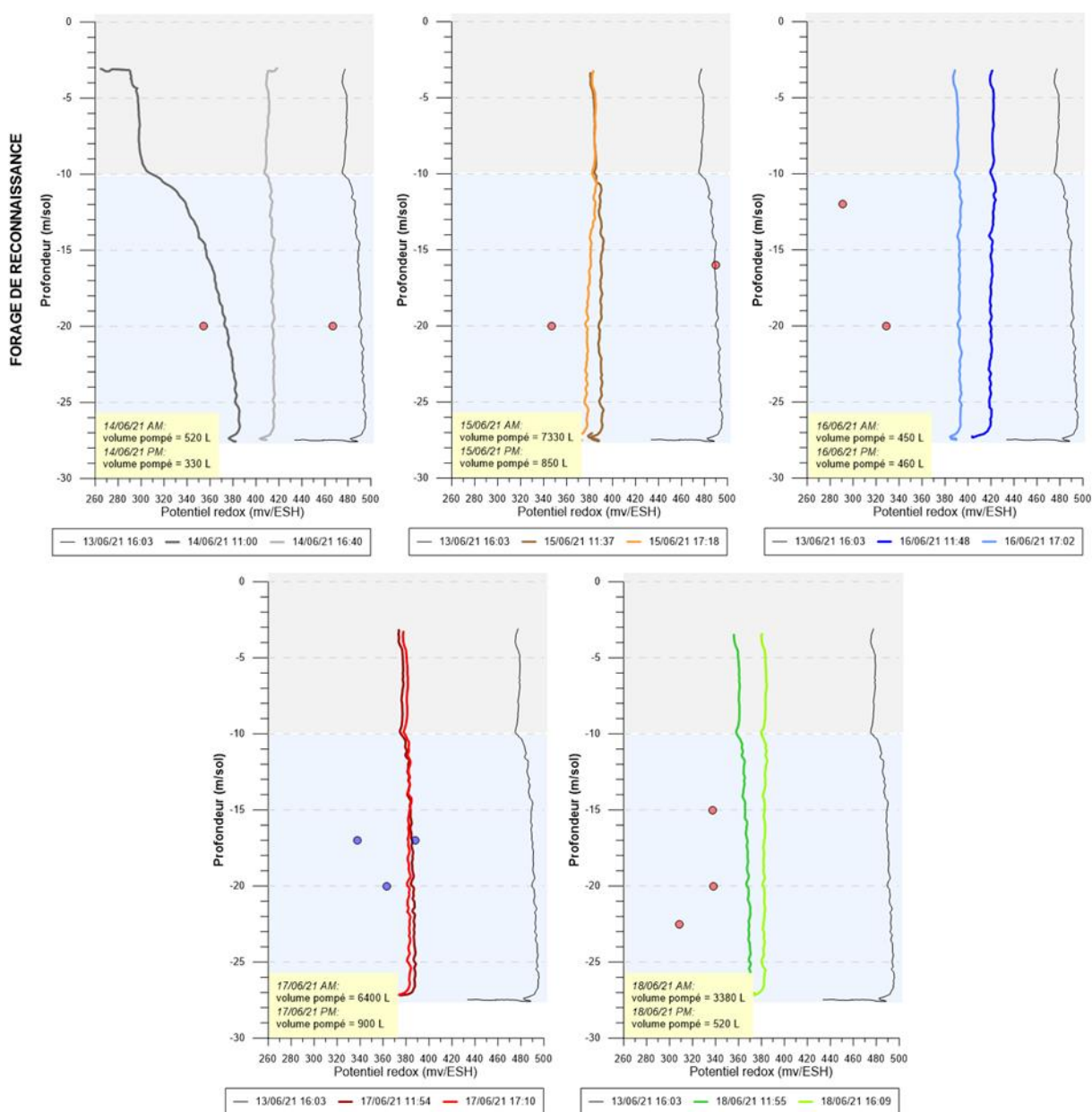


Figure 76 : évolution du potentiel redox dans le forage de reconnaissance au fur et à mesure du déroulé de l'essai (les points correspondent aux résultats de l'essai, participants et suivi du site).

E. Puits GF – évolution des profils physico-chimiques au cours de l'essai

Les profils de température pour le gros forage sont reportés dans la Figure 77. Ces profils sont nettement plus stables que ceux du petit forage, ce qui peut indiquer l'existence d'effets locaux, non représentatifs de la masse d'eau, dans le cas de ce petit forage⁸. L'effet des pompages sur le profil de température est très faible, de l'ordre de 0,1°C lorsqu'il existe. Les quelques changements qui sont constatés le sont au-dessus de 17 m de profondeur, aucune déviation n'est constatée plus bas, même lorsque le pompage y est réalisé. Les changements constatés entre 5 et 17 m de profondeur sont directement imputables au protocole de pompage utilisé (14 et 15/06/21, qui recourrait à une motopompe pour compléter la purge. L'utilisation d'une pompe à très fort débit draine vers le haut l'eau profonde, plus froide. Sur la base de ces pompages, on peut donc déterminer que l'alimentation en eau du puits se fait de manière prépondérante par les horizons implantés au-delà de 15 m de profondeur, juste en dessous de la déflexion de température visible en écoulement naturel. On notera par ailleurs que cette perturbation thermique se fait encore sentir un jour après (mesures du 16/06 influencées par celles du 15/06), mais qu'elle n'est plus visible 2 jours après.

Enfin, comme mentionné pour le petit forage, il existe toujours un net écart entre les mesures à l'exhaure du pompage et les mesures en forage, de 0,2°C au minimum et de pratiquement 2°C au maximum.

8 Cet ouvrage n'était pas destiné à une quelconque exploitation.

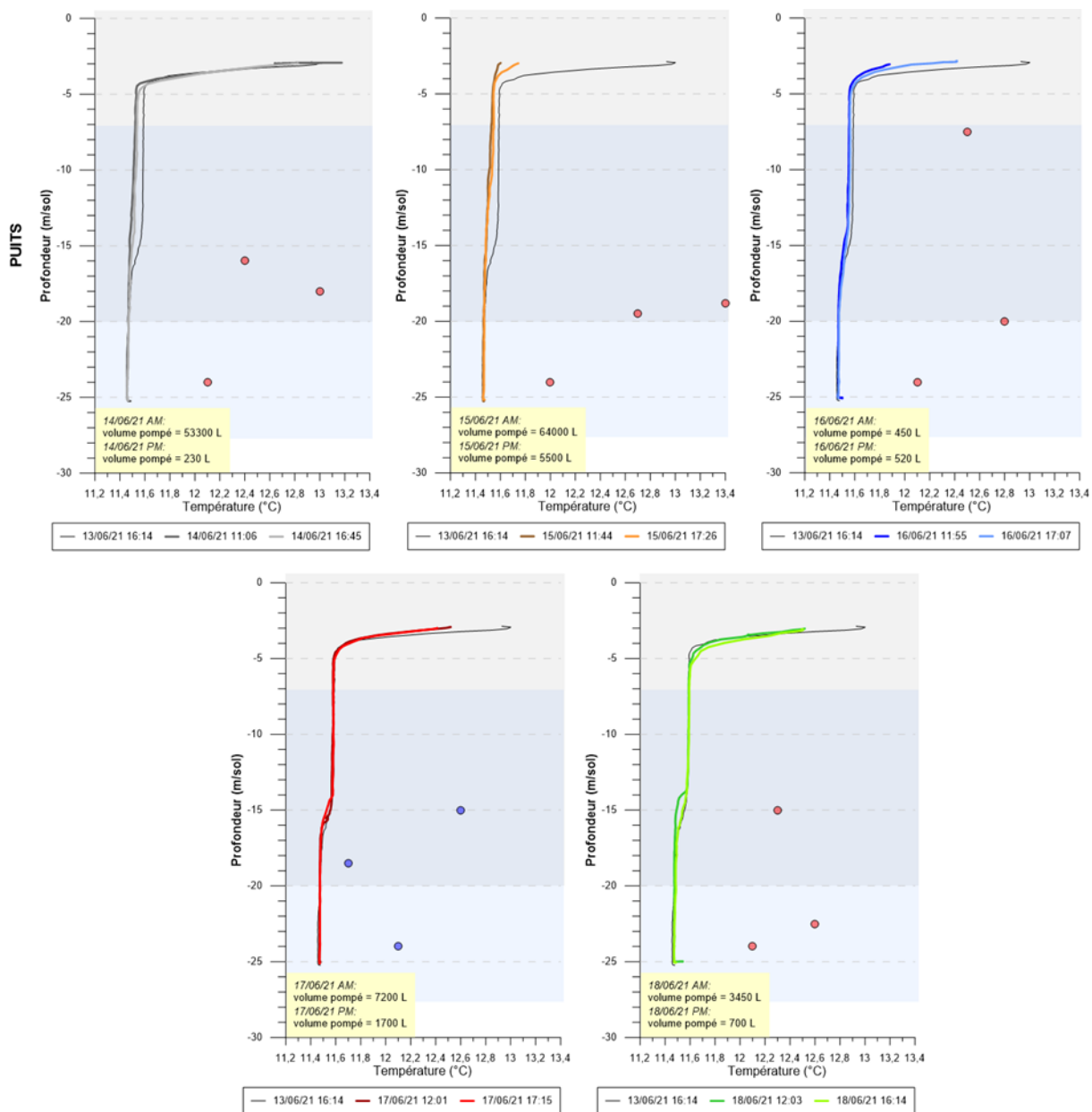


Figure 77 : évolution de la température dans le puits au fur et à mesure du déroulé de l'essai (les points correspondent aux résultats de l'essai, participants et suivi du site).

Les profils de conductivité électrique sont représentés en Figure 78. Le pompage n'a pratiquement aucun impact sur les profils, qui restent verticaux ; tout au plus peut-on constater une très légère diminution ($< 10 \mu\text{S/cm}$) en dessous de 15 m de profondeur, lorsque l'on sollicite ce qui constitue la venue d'eau principale. Les écarts entre les mesures en forage et les mesures à l'exhaure sont généralement de 1 à 2%, mais des écarts de plusieurs pourcents peuvent exister. Ces écarts ne peuvent pas être expliqués par la structure de la colonne d'eau.

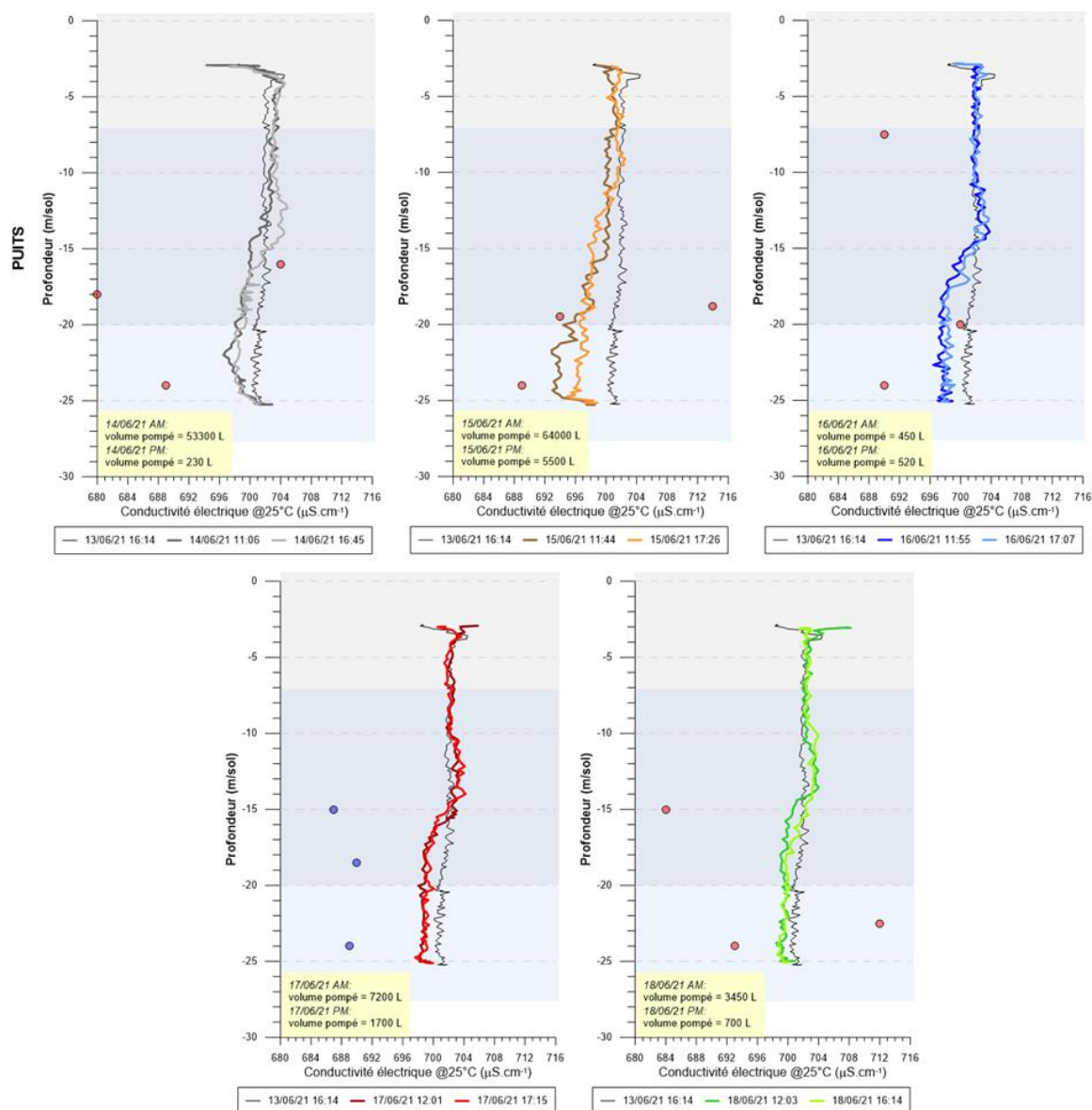


Figure 78 : évolution de la conductivité électrique dans le puits au fur et à mesure du déroulé de l'essai.

L'effet du pompage dans le gros forage sur les profils d'oxygène dissous (Figure 79) est identique à celui relevé dans le petit forage, à savoir une tendance à mesurer des eaux légèrement plus oxygénée. Ici, la hausse est un peu plus faible, de 5 à 10% de saturation. Les écarts semblent augmenter au fur et à mesure de la réalisation de l'essai ; il se pourrait que la succession de pompages, notamment de pompages à fort débit en début de semaine, ait participé à décolmater certains horizons de la crépine, ce qui pourrait amener à produire une eau qui interagit moins avec l'environnement immédiat du puits et soit donc plus représentative de l'état naturel de l'aquifère.

Les écarts entre mesure in-situ et mesure en surface sont en général très faibles, ce qui confirme le constat de hausse progressive de la teneur en oxygène dissous. Seules les mesures du dernier jour sont étonnamment plus basses (l'écart pour la mesure de contrôle est cependant limité).

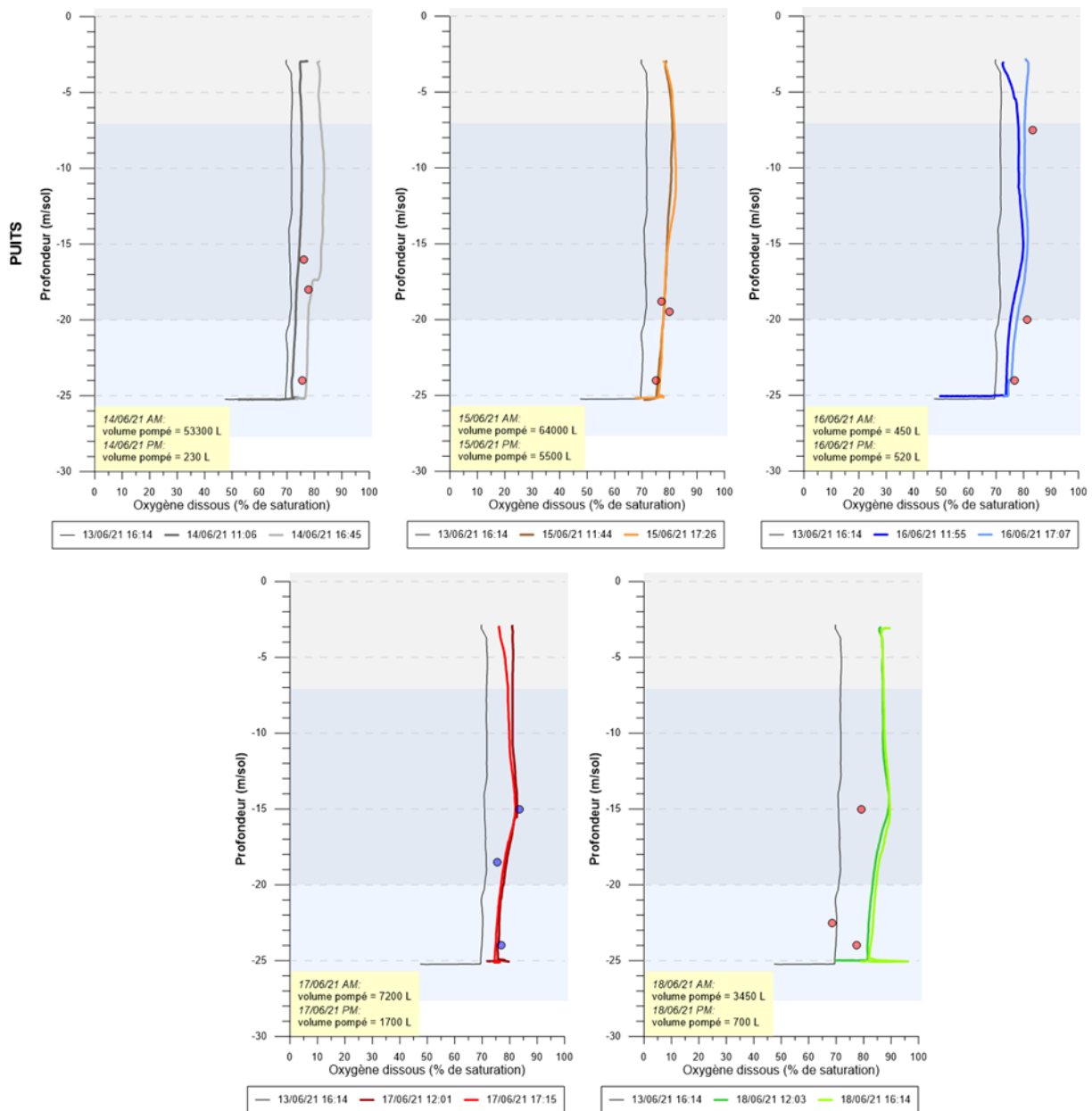


Figure 79 : évolution du taux d'oxygène dissous dans le puits au fur et à mesure du déroulé de l'essai.

Les profils de potentiels redox (Figure 80) restent invariants en fonction de la profondeur, sans que le pompage semble les influencer. Ceci avait déjà été constaté dans le petit forage. De manière similaire, les mesures sont très peu reproductibles entre elles et présentent une dispersion forte, que l'on compare les profils entre eux ou les mesures de surface entre elles.

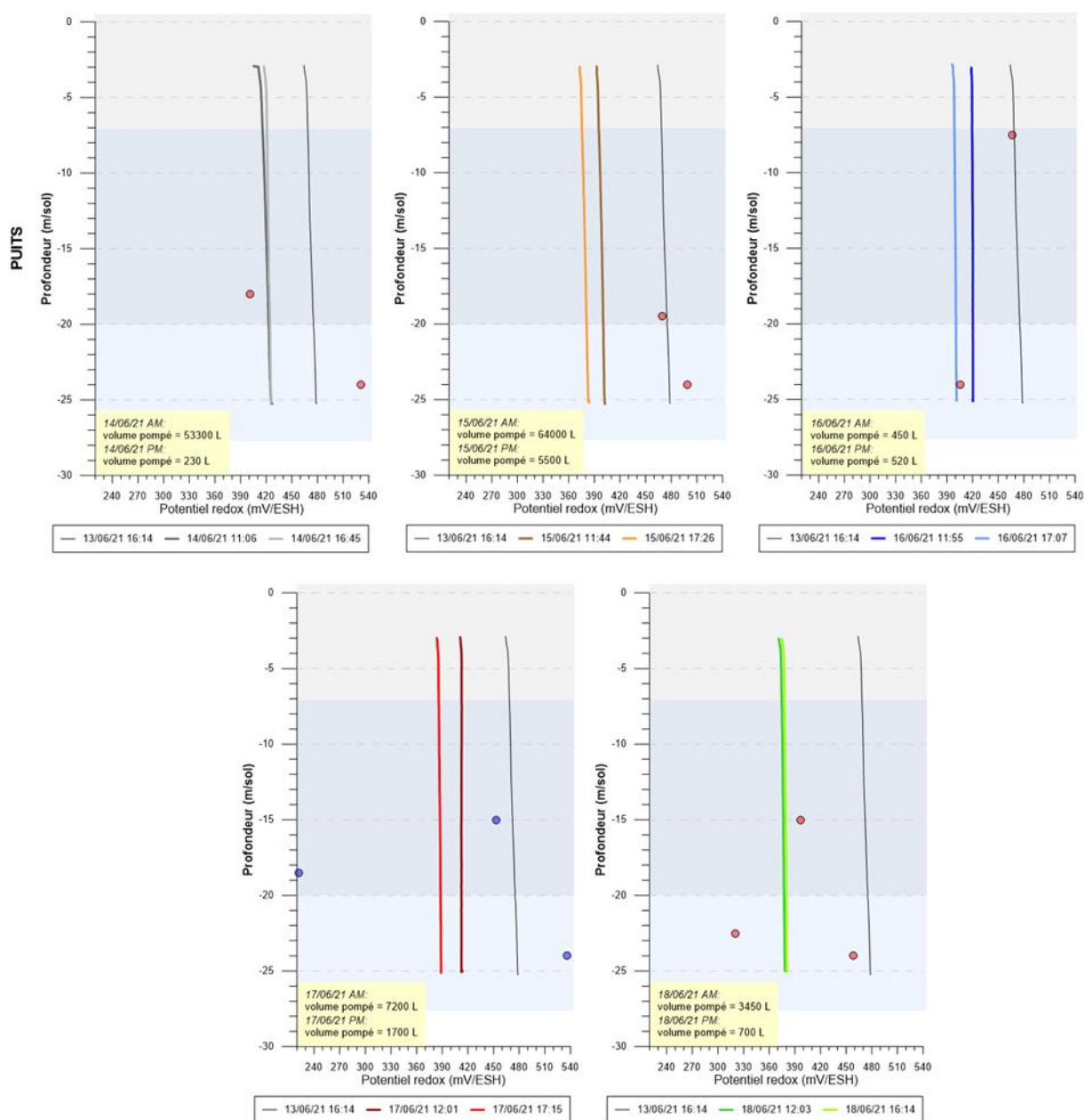


Figure 80 : évolution du potentiel redox dans le puits au fur et à mesure du déroulé de l'essai.



**RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE**

*Liberté
Égalité
Fraternité*

Centre scientifique et technique

3, avenue Claude-Guillemin

BP 36009

45060 – Orléans Cedex 2 – France

Tél. : 02 38 64 34 34



Géosciences pour une Terre durable

brgm

www.brgm.fr