

Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates, des alkylperfluorés et des alkylphénols en eau souterraine

Action C : Améliorer les opérations d'échantillonnage

P. Moreau
Avec la collaboration de J. P. Ghestem
Janvier 2015

Programme scientifique et technique
Année 2014

Document final

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2014.

Auteur (s) :

Pauline MOREAU
BRGM
p.moreau@brgm.fr

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

Vérification du document :

Frédéric GAL
BRGM
f.gal@brgm.fr

Fabrizio BOTTA
INERIS
Fabrizio.BOTTA@ineris.fr

Bénédicte LEPOT
INERIS
benedicte.lepot@ineris.fr

Les correspondants

Onema : Isabelle BARTHE FRANQUIN (isabelle.barthe-franquin@onema.fr)

Etablissement BRGM: Jean Philippe GHESTEM

Référence du document : Pauline Moreau - Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates, des alkylperfluorés et des alkylphénols en eau souterraine - Rapport AQUAREF 2014 - 58 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>

SOMMAIRE

1. Introduction	11
1.1. CONTEXTE	11
1.2. FAMILLE DE SUBSTANCES CIBLEES	11
1.3. RAPPELS DE RESULTATS OBTENUS LORS DES ETUDES REALISEES EN 2012 ET 2013	13
1.3.1. Etude réalisée en 2012 en eau souterraine	13
1.3.2. Etude réalisée en 2013 en eau de surface	13
1.4. OBJECTIFS DU PROGRAMME D'ECHANTILLONNAGE 2014	13
2. Matériel et Méthodes	15
2.1. METHODOLOGIE ANALYTIQUE	15
2.1.1. Protocole : phthalates	15
2.1.2. Protocole : Alkylperfluorés	15
2.1.3. Protocole : Alkylphénols	15
2.2. SITE CHOISI	16
2.3. METHODOLOGIE D'ECHANTILLONNAGE	16
2.4. MATERIEL D'ECHANTILLONNAGE	17
2.5. REALISATION DES ESSAIS	19
2.5.1. Réalisation des blancs : « eau embouteillée commerciale »	19
2.5.2. Réalisation des essais	19
3. Résultats	21
3.1. INFORMATIONS GENERALES RELATIVES AUX DEUX CAMPAGNES	21
3.1.1. Introduction	21
3.1.2. Informations concernant la campagne de juillet	22
3.1.1. Informations concernant la campagne de septembre	22
3.1.2. Liste des molécules non quantifiées au cours des deux campagnes de prélèvement	22
3.2. RESULTATS OBTENUS POUR LES BLANCS	23
3.3. RESULTATS OBTENUS POUR LES PRELEVEMENTS	24
3.3.1. Résultats bruts	24
3.3.2. Prélèvements « fin de purge » : comparaison avec les « valeurs limites retenues »	44
3.3.3. Remarques préliminaires	46
3.3.4. Discussion des résultats par substance et par famille	46
3.3.5. Comparaison avec les résultats obtenus en 2012 (phtalates uniquement)	53
4. Conclusion	55
5. Bibliographie	57

IMPACT DE LA NATURE DU MATERIEL D'ÉCHANTILLONNAGE SUR LES DONNÉES DE SURVEILLANCE DES PHTALATES, DES ALKYLPERFLUORÉS ET DES ALKYLPHÉNOLS EN EAU SOUTERRAINE
P. MOREAU, J. P. GHESTEM

RESUMÉ

Dans le cadre des programmes de surveillance environnementale, les opérations d'échantillonnage en eau souterraine nécessitent souvent des opérations de pompage qui impliquent un contact - plus ou moins prolongé - entre l'échantillon d'eau et différents matériels intermédiaires dont par exemple les tuyaux de pompage. Le travail présenté s'inscrit dans le programme d'action AQUAREF pour l'année 2014. Il est réalisé par le BRGM dans le cadre de conventions de partenariat avec l'ONEMA. Il a été réalisé sur le même principe qu'une précédente étude, menée en 2012 (Ghestem, 2012). L'objectif du travail présenté dans ce rapport est de consolider les conclusions établies lors de la précédente étude, mais également d'apporter des informations complémentaires sur d'autres familles chimiques d'intérêt.

Les essais ont eu pour principale action de rechercher les contaminations apportées par différents types de matériels utilisés lors du prélèvement (tuyaux de pompage essentiellement). Dans ce travail, trois familles de substances chimiques ont été suivies, soit 33 substances. Il s'agit de phtalates, alkylphénols et des alkylperfluorés, qui sont des substances utilisées dans de nombreuses applications industrielles, notamment les industries des plastiques et des polymères et qui sont susceptibles d'être présentes dans les matériaux utilisés pour les prélèvements. Certaines des substances retenues font partie des programmes de surveillance réglementaires, ou seront prochainement intégrées à ces programmes. Les résultats obtenus lors de la campagne exceptionnelle réalisée en 2011 (Lopez and Laurent, 2013) ont également mis en évidence la présence de ces substances à des concentrations pouvant dépasser 0,1 µg/L.

Pour ce travail, deux campagnes de prélèvements ont eu lieu sur un ouvrage de type piézomètre. Elles ont consisté à réaliser, suivant les bonnes pratiques d'échantillonnage en eau souterraine, des échantillonnages successifs avec différents types de tuyau. Pour cela, une pompe immergée, associée aux tuyaux à tester, a été utilisée et une purge de l'ouvrage a été réalisée avant le prélèvement.

Les résultats obtenus montrent que, dans le cadre des trois familles de substances ciblées, l'impact du matériel d'échantillonnage (composition et origine du tuyau de prélèvement) est faible. De plus, pour 85% des substances suivies dans ce travail, les concentrations mesurées sont faibles, en deçà des limites de quantification cibles pour la surveillance de ces substances, exception faite de DiBP, DEP et 4NP. Pour DiBP et DEP, des concentrations dépassant 200 ng/L ont été mesurées dans plusieurs échantillons, et les résultats obtenus au cours des deux campagnes présentent une variabilité importante. Pour 4NP, ces travaux montrent une réelle difficulté pour le respect d'une concentration à 30 ng/L dans le cadre de la surveillance des eaux souterraines, comme cela est prévu dans la révision de la réglementation. En effet, des contaminations au moment du prélèvement et/ou de l'analyse ont été observées dans ces travaux.

Egalement, malgré les précautions prises tout au long de la chaîne analytique, des contaminations ponctuelles au moment de l'échantillonnage et/ou de l'analyse ont pu avoir lieu. Enfin, une variabilité importante a pu être mise en évidence, dans certains cas, entre les deux échantillons prélevés en fin de purge, dans des conditions identiques. Cela montre la complexité de la chaîne analytique pour la surveillance de telles substances.

Mots clés (thématique et géographique) :

eau souterraine, échantillonnage, phtalates, alkylperfluorés, alkylphénols

IMPACT OF SAMPLING MATERIAL COMPOSITION ON THE MONITORING OF PHTHALATES, ALKYLPHENOLS, AND PERFLUOROALKYL COMPOUNDS
P. MOREAU, J.P. GHESTEM

ABSTRACTS

This report was prepared by BRGM for the program AQUAREF and the partnership between ONEMA and BRGM. The aim of this work is to study the impact of the composition of sampling material (pipes especially) during the sampling operations of underground water.

In the context of environmental monitoring programs, sampling operations of underground water require pumping operations involving a contact between the water sample and the sampling material, such as pumping pipes.

The experimentations consisted of searching potential contaminations brought by the sampling pipes. Three categories of substances were followed, in other words 33 substances. The substances were phthalates, alkylphenols and perfluoroalkyls. They are widely used in several industrial applications such as plastic and polymere industries. They are thus likely to be found in the plastic pipes used for sampling underground water. Some of the substances are already part of surveillance programs and some substances are closed to be added to the surveillance list. Moreover, the results obtained during the “exceptional campaign” which took place in 2012 showed the importance of analyzing these substances because they are likely to be found in the water as they are ubiquitous.

For this work, two sampling campaigns were realized, on a piezometer site. Samplings of underground water were done with different kind of pipes. A pump was immersed in the piezometer and a purge was done with all the tested pipes.

As a result, for all the analyzed substances, the composition of the pipes did not have a great impact on the measured concentration. Moreover 85% of the measured concentrations are low, or in other words, below the surveillance threshold, except for DiBP, DEP and 4NP. For DiBP and DEP, concentrations higher than 200 ng/L were measured in some samples. For 4NP, the target concentration of 30 ng/L, as mentioned for futures water surveillance programs, seems very difficult to achieve because of contamination during sampling or analysis.

For some substances, variability between two replicates was evidenced. In spite of the cautions during all the operations, some “one time” contaminations were also evidences. These contaminations could append during sampling or during analyze. The results show the complexity of the analytical network for surveillance of such substances. Finally, a contamination of the aquifer for some substances could be possible.

Key words (thematic and geographical area) :

Underground water, sampling, phthalates, alkylphenols, perfluoroalkyls



**Impact de la nature du matériel
d'échantillonnage sur les données de
surveillance des phtalates, des
alkylperfluorés et des alkylphénols en
eau souterraine**

Rapport final

BRGM/RP-64274-FR

Janvier 2015

Mots-clés : eau souterraine, échantillonnage, phtalates, alkylperfluorés, alkylphénols

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

GHESTEM JP., MOREAU P. (2015) – Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates, des alkylperfluorés et des alkylphénols en eau souterraine. Rapport final. BRGM/RP-64274-FR, 58 p., 25 ill.

© BRGM, 2012, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Dans le cadre des programmes de surveillance environnementale, les opérations d'échantillonnage en eau souterraine nécessitent souvent des opérations de pompage qui impliquent un contact - plus ou moins prolongé - entre l'échantillon d'eau et différents matériels intermédiaires dont par exemple les tuyaux de pompage. Le travail présenté s'inscrit dans le programme d'action AQUAREF pour l'année 2014. Il est réalisé par le BRGM dans le cadre de conventions de partenariat avec l'ONEMA. Il a été réalisé sur le même principe qu'une précédente étude, menée en 2012 [1]. L'objectif du travail présenté dans ce rapport est de consolider les conclusions établies lors de la précédente étude, mais également d'apporter des informations complémentaires sur d'autres familles chimiques d'intérêt.

Les essais ont eu pour principale action de rechercher les contaminations apportées par différents types de matériels utilisés lors du prélèvement (tuyaux de pompage essentiellement). Dans ce travail, trois familles de substances chimiques ont été suivies, soit 33 substances. Il s'agit de phtalates, alkylphénols et des alkylperfluorés, qui sont des substances utilisées dans de nombreuses applications industrielles, notamment les industries des plastiques et des polymères et qui sont susceptibles d'être présentes dans les matériaux utilisés pour les prélèvements. Certaines des substances retenues font partie des programmes de surveillance réglementaires, ou seront prochainement intégrées à ces programmes. Les résultats obtenus lors de la campagne exceptionnelle réalisée en 2011 [2] ont également mis en évidence la présence de ces substances à des concentrations pouvant dépasser 0,1 µg/L.

Pour ce travail, deux campagnes de prélèvements ont eu lieu sur un ouvrage de type piézomètre. Elles ont consisté à réaliser, suivant les bonnes pratiques d'échantillonnage en eau souterraine, des échantillonnages successifs avec différents types de tuyau. Pour cela, une pompe immergée, associée aux tuyaux à tester, a été utilisée et une purge de l'ouvrage a été réalisée avant le prélèvement.

Les résultats obtenus montrent que, dans le cadre des trois familles de substances ciblées, l'impact du matériel d'échantillonnage (composition et origine du tuyau de prélèvement) est faible. De plus, pour 85% des substances suivies dans ce travail, les concentrations mesurées sont faibles, en deçà des limites de quantification cibles pour la surveillance de ces substances, exception faite de DiBP, DEP et 4NP. Pour DiBP et DEP, des concentrations dépassant 200 ng/L ont été mesurées dans plusieurs échantillons, et les résultats obtenus au cours des deux campagnes présentent une variabilité importante. Pour 4NP, ces travaux montrent une réelle difficulté pour le respect d'une concentration à 30 ng/L dans le cadre de la surveillance des eaux souterraines, comme cela est prévu dans la révision de la réglementation. En effet, des contaminations au moment du prélèvement et/ou de l'analyse ont été observées dans ces travaux.

Egalement, malgré les précautions prises tout au long de la chaîne analytique, des contaminations ponctuelles au moment de l'échantillonnage et/ou de l'analyse ont pu avoir lieu. Enfin, une variabilité importante a pu être mise en évidence, dans certains cas, entre les deux échantillons prélevés en fin de purge, dans des conditions identiques. Cela montre la complexité de la chaîne analytique pour la surveillance de telles substances.

Sommaire

1. Introduction	11
1.1. CONTEXTE	11
1.2. FAMILLE DE SUBSTANCES CIBLEES	11
1.3. RAPPELS DE RESULTATS OBTENUS LORS DES ETUDES REALISEES EN 2012 ET 2013 13	
1.3.1. Etude réalisée en 2012 en eau souterraine.....	13
1.3.2. Etude réalisée en 2013 en eau de surface.....	13
1.4. OBJECTIFS DU PROGRAMME D'ECHANTILLONNAGE 2014.....	13
2. Matériel et Méthodes	15
2.1. METHODOLOGIE ANALYTIQUE	15
2.1.1. Protocole : phtalates	15
2.1.2. Protocole : Alkylperfluorés	15
2.1.3. Protocole : Alkylphénols.....	15
2.2. SITE CHOISI	16
2.3. METHODOLOGIE D'ECHANTILLONNAGE.....	16
2.4. MATERIEL D'ECHANTILLONNAGE	17
2.5. REALISATION DES ESSAIS	19
2.5.1. Réalisation des blancs : « eau embouteillée commerciale »	19
2.5.2. Réalisation des essais	19
3. Résultats	21
3.1. INFORMATIONS GENERALES RELATIVES AUX DEUX CAMPAGNES	21
3.1.1. Introduction	21
3.1.2. Informations concernant la campagne de juillet	22
3.1.1. Informations concernant la campagne de septembre.....	22
3.1.2. Liste des molécules non quantifiées au cours des deux campagnes de prélèvement.....	22
3.2. RESULTATS OBTENUS POUR LES BLANCS.....	23
3.3. RESULTATS OBTENUS POUR LES PRELEVEMENTS	24
3.3.1. Résultats bruts.....	24
3.3.2. Prélèvements « fin de purge » : comparaison avec les « valeurs limites retenues »	
44	
3.3.3. Remarques préliminaires	46
3.3.4. Discussion des résultats par substance et par famille	46

3.3.5. Comparaison avec les résultats obtenus en 2012 (phtalates uniquement) 53

4. Conclusion 55

5. Bibliographie 57

Liste des figures

Figure 1 : Concentrations mesurées pour la substance 4NP.....	26
Figure 2 : Concentrations mesurées pour la substance NP1EC.....	27
Figure 3 : Concentrations mesurées pour la substance NP1EO	28
Figure 4 : Concentrations mesurées pour la substance NP2EO	29
Figure 5 : Concentrations mesurées pour la substance OP1EO	30
Figure 6 : Concentrations mesurées pour la substance DEP	31
Figure 7 : Concentrations mesurées pour la substance DiBP	32
Figure 8 : Concentrations mesurées pour la substance DBP	33
Figure 9 : Concentrations mesurées pour la substance DEHP.....	34
Figure 10 : Concentrations mesurées pour la substance DMP.....	35
Figure 11 : Concentrations mesurées pour la substance PFHxA	36
Figure 12 : Concentrations mesurées pour la substance PFHxS	37
Figure 13 : Concentrations mesurées pour la substance PFBA	38
Figure 14 : Concentrations mesurées pour la substance PFBS	39
Figure 15 : Concentrations mesurées pour la substance PFOA.....	40
Figure 16 : Concentrations mesurées pour la substance PFOS.....	41
Figure 17 : Concentrations mesurées pour la substance PFPeA	42
Figure 18 : Concentrations mesurées pour la substance PFHpA	43

Liste des tableaux

Tableau 1 : Substances analysées lors des campagnes de prélèvements de juillet et septembre 2014 : nom de la substance, abréviation, code SANDRE, code CAS, limites de quantification obtenues lors des deux campagnes, performances demandées dans l'agrément du 21/01/2012 et performances ciblées pour la révision de la réglementation (horizon 2016-2019).....	12
Tableau 2 : Description des tuyaux utilisés pour les prélèvements au cours des deux campagnes – abréviations utilisées : QA : « qualité alimentaire », NM : « non mentionné », DU : « Déjà Utilisé »	18
Tableau 3: Composition chimique de l'eau du site sélectionné pour les essais.	19
Tableau 4 : Valeurs limites retenues pour les substances ou familles de substances retenues dans cette étude.	22
Tableau 5 : Liste des substances dont les concentrations sont inférieures à la limite de quantification du laboratoire (voir la valeur dans le Tableau 1) lors des campagnes de juillet et de septembre	23
Tableau 6 : Concentrations mesurées dans les blancs d'eau embouteillée commerciale lors des campagnes de juillet et de septembre, par substance, avec les limites de quantification du laboratoire.....	24
Tableau 7 : Comparaison des concentrations mesurées sur les prélèvements réalisés en fin de purge, pour les campagnes de juillet et septembre, avec les valeurs limite retenues. (vert signifie que la valeur mesurée est inférieure à la valeur limite retenue / orange signifie que la LQ du laboratoire était supérieure à la valeur limite retenue et que la valeur mesurée était inférieure à la LQ du laboratoire / rouge signifie que la valeur mesurée est supérieure à la valeur limite retenue	45

Liste des abréviations

PFC = alkylperfluorés

AkP = alkylphénols

Phta = phtalates

MES = matières en suspension

JUIL = juillet

SEPT = septembre

PVC = Polychlorure de Vinyle

QA = qualité alimentaire

1. Introduction

1.1. CONTEXTE

Lors des opérations d'échantillonnage en eau souterraine, notamment dans le cadre de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE), la pratique la plus courante consiste à utiliser une pompe immergée associée à un tuyau de prélèvement. Cela induit un contact entre l'eau échantillonnée et le matériel utilisé, qui pourrait conduire à une contamination de l'eau échantillonnée pour certaines substances recherchées. Compte tenu de la diversité des substances recherchées, des concentrations toujours plus basses auxquelles il est nécessaire de réaliser les analyses, et des conséquences financières, environnementales et sanitaires potentielles liées à l'acquisition de données erronées, il apparaît important de chercher à maîtriser l'intégralité de la chaîne d'acquisition de la donnée et donc également l'impact des opérations d'échantillonnage.

Ce rapport, rédigé dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2014 et de la convention de partenariat ONEMA BRGM 2014, a pour objectif de déterminer l'impact éventuel de la nature des tuyaux de pompage utilisés en échantillonnage d'eau souterraine sur les données de surveillance de substances d'origine industrielle. Il fait suite à la synthèse bibliographique rédigée en 2011 par le BRGM dans le cadre d'AQUAREF [3], et aux rapports d'études rédigés dans le cadre d'AQUAREF en 2012 [1] et en 2013 [4], afin de poursuivre l'action visant à améliorer la fiabilité des opérations de surveillance. Cette étude a porté sur les trois familles de substances, à savoir phtalates, alkylperfluorés et alkylphénols. Certaines substances de ces familles font partie des programmes de surveillance, ou seront ajoutées lors de la prochaine révision de la réglementation. De plus, les résultats obtenus lors de la campagne exceptionnelle réalisée en métropole en 2011 [2] ont mis en évidence des teneurs pouvant dépasser 0,1 µg/L pour certaines de ces substances industrielles. Les travaux de priorisation qui ont suivi cette étude [2] ont permis d'identifier ces substances comme pertinentes pour avoir un suivi plus large dans le prochain cycle de la DCE (2016-2021).

1.2. FAMILLE DE SUBSTANCES CIBLEES

Trois familles de substances d'origine industrielle ont été ciblées. Elles sont susceptibles d'entrer dans la fabrication des matériels utilisés lors des opérations de prélèvements en eau souterraine.

Les phtalates, dont la toxicité est aujourd'hui reconnue, sont des composés utilisés comme plastifiants et peuvent par exemple entrer dans la composition des tuyaux de pompage. Le DEHP a été inscrit comme substance prioritaire de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE) pour les eaux de surface [5]. La Norme de Qualité Environnementale (NQE) fixée pour cette substance est de 1,3 µg/l en moyenne annuelle.

Les alkylperfluorés (ou PFC) sont des composés utilisés dans de nombreuses applications industrielles (impermeabilisation des textiles, mousse anti incendie, semi-conducteurs...). Ils entrent en particulier dans la composition du téflon®. Ce sont des substances émergentes, persistantes et peu biodégradables. PFOA et PFOS sont classées comme substances dangereuses prioritaires selon la DCE pour les eaux de surface [5].

Les alkylphénols, sont (ou ont été) utilisés dans de nombreuses activités industrielles, notamment celle des détergents et résines phénoliques. Ce sont des substances ubiquitaires

d'origine anthropique. En particulier, les nonylphénols peuvent entrer dans la composition des plastiques. Les nonylphénols et les éthoxylats de nonylphénols sont aujourd'hui interdits d'utilisation et de mise sur le marché pour certaines applications [6]. Les 4-nonylphénols et 4-tert-octylphénols sont classés comme substances prioritaires dans les eaux de surface [5]. Les 4-nonylphénols sont classés comme substances dangereuses prioritaires.

Le Tableau 1 liste les 33 substances ciblées, ainsi que les performances du laboratoire d'analyse pour les deux campagnes de prélèvements (détails, voir 0). Les valeurs limites fournies dans ce tableau sont celles de l'agrément [7] et/ou des limites cibles prévues pour 2016.

Il est à noter que plusieurs valeurs de limites de quantification ont été augmentées entre les deux campagnes. En particulier cette augmentation de limite de quantification est particulièrement importante pour PFHpA.

Famille	Substance	Abrév.	CODE SANDRE	CODE CAS	LQ laboratoire campagne 1 (ng/L)	LQ laboratoire campagne 2 (ng/L)	valeur limite (agrément 21/01/2012) - (ng/L)	valeur limite provisoire (révision réglementation) - (ng/L)
Phtalates	Diethylphtalate	DEP	1527	84-66-2	45	45		
	Dipropylphtalate	DPP	2541	131-16-8	5	2		
	Diisobutylphtalate	DiBP	5325	84-69-5	50	50		
	Di-n-butylphtalate	DBP	1462	84-74-2	15	25		200
	Di-n-hexylphtalate	DHP	2539	84-75-3	5	10		
	Benzylbutylphtalate	BBP	1924	85-68-7	5	10		200
	Di (2-ethylhexyl) phtalate	DEHP	6616	117-81-7	15	7	400	200
	Diméthylphtalate	DMP	1489	131-11-3	10	25		
	Di-n-octylphtalate	DOP	3342	117-84-0	1	1		
	Di-isopropylphtalate	DIPP	5947	605-45-8	2	3		
	Dicyclohexyl phtalate	DCHP		84-61-7	1	1		
Dibenzyl phtalate	DBzP		523-31-9	5	10			
Alkylperfluorés	Acide Perfluorobutanoïque	PFBA	5980	375-22-4	0.25	1.7		
	Acide Perfluoropentanoïque	PFPeA	5979	2706-90-3	0.1	0.2		
	Acide Perfluorohexanoïque	PFHxA	5978	307-24-4	0.16	0.5		2
	Acide Perfluorobutane Sulfonique	PFBS	6025	375-73-5	0.05	0.2		
	Acide Perfluoroheptanoïque	PFHpA	5977	375-85-9	0.15	10.0		2
	Acide Perfluorooctanoïque	PFOA	5347	335-67-1	0.2	2.4		2
	Acide Perfluorohexane Sulfonique	PFHxS	6830	355-46-4	0.05	2.2		
	Acide Perfluorononanoïque	PFNA	6508	375-95-1	0.26	0.7		
	Acide Perfluorodécanoïque	PFDA	6509	335-76-2	0.2	0.3		
	Acide Perfluorooctane Sulfonique	PFOS	6561	45298-90-6	0.01	0.8		2
Acide Perfluorodécane Sulfonique	PFDS	6550	335-77-3	0.1	2.7		2	
Acide 6:2 fluorotélomère sulfonique	6:2 FTSA		27619-97-2	0.16	0.0			
alkylphénols	Bisphénol A	BPA	2766	80-05-7	20	20		50
	4-ter-Butylphénol	4-t-BP	2610	98-54-4	20	25		100
	4-ter-Octylphénol	4-t-OP	1959	140-66-9	3	3		30
	4 Nonylphénol ramifiés	4NP	1958	84852-15-3	20	15		30
	Nonylphénoxyacétic acid	NP1EC	7080	3115-49-9	4	3	30	
	4-Nonylphénol monoéthoxylate	NP1EO	6366	104-35-8	10	20		
	4-Nonylphénol diéthoxylate	NP2EO	6369	20427-84-3	3	3		
	4-Octylphénol monoéthoxylate	OP1EO	6370	2315-67-5	1	1		
4-Octylphénol diéthoxylate	OP2EO	6371	2315-61-9	1	1			

Tableau 1 : Substances analysées lors des campagnes de prélèvements de juillet et septembre 2014 : nom de la substance, abréviation, code SANDRE, code CAS, limites de quantification obtenues lors des deux campagnes, performances demandées dans l'agrément du 21/01/2012 et performances ciblées pour la révision de la réglementation (horizon 2016-2019)

1.3. RAPPELS DE RESULTATS OBTENUS LORS DES ETUDES REALISEES EN 2012 ET 2013

1.3.1. Etude réalisée en 2012 en eau souterraine

Lors de la campagne réalisée en 2012 [1], l'objectif était d'étudier l'impact du matériel de prélèvement sur la concentration en phtalates dans les eaux souterraines. Pour la campagne réalisée en 2012, quatre tuyaux de compositions différentes avaient été utilisés successivement pour échantillonner l'eau d'un piézomètre.

Les résultats obtenus en 2012 avaient montré, sous réserve du « rinçage » du tuyau au cours de la période de purge du piézomètre, un impact faible du type de tuyau utilisé pour la plupart des substances à l'exception de la substance DiBP pour laquelle les contaminations semblent plus élevées avec certains types de tuyau (PVC « jardin » notamment). Toutefois, dans tous les essais réalisés, les concentrations sont restées faibles en comparaison notamment de la NQE (lorsqu'elle existe) appliquée pour les eaux de surface et/ou de la « valeur limite provisoire pour la révision de la réglementation » (cf Tableau 1).

Du point de vue des consignes techniques à proposer dans le cadre des programmes de surveillance de type DCE, les résultats obtenus ne permettaient pas de préconiser de façon catégorique un type de tuyau pour améliorer la qualité des résultats sur les phtalates, sous réserve du respect des bonnes pratiques d'échantillonnage en eau souterraine et notamment des critères de purge des ouvrages. Seule la substance DiBP présente des concentrations supérieures à la limite de quantification pour certains prélèvements. D'autres investigations concernant cette substance seraient nécessaires pour conclure.

1.3.2. Etude réalisée en 2013 en eau de surface

Lors de la campagne réalisée en 2013 [4], l'objectif était de vérifier l'impact du matériel d'échantillonnage en téflon sur les données de surveillance de certaines substances de la DCE (phtalates et perfluorés) en eau de surface.

Les résultats de cette étude avaient permis de conforter les spécifications actuelles sur le choix du matériel en téflon sont, sous réserve du respect des bonnes pratiques d'échantillonnage en eau de surface et en eau de rejet. Il est à noter que la surveillance du diéthylphtalate (DÉP) et du diisobutylphtalate (DiBP), semblait poser des problèmes de contamination lors des opérations d'échantillonnage.

1.4. OBJECTIFS DU PROGRAMME D'ECHANTILLONNAGE 2014

Les essais ont eu pour principal objectif de rechercher les contaminations apportées par différents types de matériels utilisés lors du prélèvement (tuyaux de pompage essentiellement). Deux campagnes de prélèvements ont eu lieu sur un ouvrage de type piézomètre (même ouvrage pour les deux campagnes). Elles ont consisté à réaliser, suivant les bonnes pratiques d'échantillonnage en eau souterraine, des échantillonnages successifs avec des tuyaux de compositions différentes. Les échantillons prélevés ont été envoyés au laboratoire réalisant les analyses le jour du prélèvement. Les compositions des tuyaux testés en 2014 et la méthodologie mise en œuvre sont très similaires à ce qui avait été réalisés en 2012, mais les tuyaux ne sont physiquement pas les mêmes. Tous les détails des campagnes réalisées en 2014 seront donnés dans la partie 2.

2. Matériel et Méthodes

2.1. METHODOLOGIE ANALYTIQUE

Les analyses ont été réalisées par le laboratoire CDTA (Centre de Développement et de Transfert Analytique, LPTC) de Bordeaux. De façon plus détaillée, le laboratoire a fourni les informations suivantes concernant les protocoles mis en œuvre pour l'analyse des différentes substances.

2.1.1. Protocole : phtalates

Un protocole est mis en œuvre pour le dosage des résidus de phtalates dans l'échantillon d'eau. Une Micro-Extraction sur Phase Solide automatique est réalisée sur 15 mL d'échantillon d'eau (fibre SPME PDMS/DVB 65µm). Les analyses sont réalisées en ligne par couplage Chromatographie en Phase Gazeuse et Spectrométrie de Masse (SPME/GC/MS). Les composés sont identifiés selon 4 critères : le temps de rétention, un ion de quantification, un ion de confirmation et le rapport de ces deux ions. La quantification se fait par étalonnage externe et est basée sur l'ion qui donne la réponse la plus intense.

2.1.2. Protocole : Alkylperfluorés

Un protocole est mis en œuvre pour le dosage des résidus d'Alkylperfluorés dans l'échantillon d'eau. Après ajout en quantité connue des composés étalons internes (composés isotopiquement substitués) dans 500mL d'échantillon d'eau, une Extraction sur Phase Solide manuelle est réalisée (cartouche SPE STRATA X-AW, 200mg). Les analyses sont réalisées par couplage Chromatographie en Phase Liquide et Spectrométrie de Masse en tandem (LC/MS/MS). Les composés sont identifiés selon 4 critères : le temps de rétention, une transition MRM de quantification, une transition MRM de confirmation et le rapport de ces deux transitions. La quantification se fait par étalonnage interne et est basée sur la transition qui donne la réponse la plus intense.

2.1.3. Protocole : Alkylphénols

Trois protocoles sont mis en œuvre pour le dosage des résidus d'Alkylphénols dans l'échantillon d'eau.

4-Nonylphénol, 4-ter-Octylphénol-4-ter-Butylphénol

Après ajout en quantité connue des composés étalons internes (composés isotopiquement substitués) dans 10 mL d'échantillon d'eau, une Micro-Extraction sur Phase Solide automatique est mise en œuvre (fibre SPME PA 85µm, espace de tête). Les analyses sont réalisées en ligne par couplage Chromatographie en Phase Gazeuse et Spectrométrie de Masse (SPME/GC/MS). Les composés sont identifiés selon 4 critères : le temps de rétention, un ion de quantification, un ion de confirmation et le rapport de ces deux ions. La quantification se fait par étalonnage interne et est basée sur l'ion qui donne la réponse la plus intense.

Bisphénol A

Après ajout en quantité connue des composés étalons internes (composés isotopiquement substitués) dans 1mL d'échantillon d'eau, une Extraction sur Phase Solide en ligne est réalisée par couplage Chromatographie en Phase Liquide et Spectrométrie de Masse en tandem (SPE/LC/MS/MS). Les composés sont identifiés selon 4 critères : le temps de rétention, une transition MRM de quantification, une transition MRM de confirmation et le rapport de ces deux transitions. La quantification se fait par étalonnage interne et est basée sur la transition qui donne la réponse la plus intense.

Autres Alkylphénols

Après ajout en quantité connue des composés étalons internes (composés isotopiquement substitués) dans 300mL d'échantillon d'eau, une Extraction sur Phase Solide manuelle est mise en œuvre (cartouche Bond-Elut C18, 200mg). Les analyses sont réalisées par couplage Chromatographie en Phase Liquide et Spectrométrie de Masse en tandem (LC/MS/MS). Les composés sont identifiés selon 4 critères : le temps de rétention, une transition MRM de quantification, une transition MRM de confirmation et le rapport de ces deux transitions. La quantification se fait par étalonnage interne et est basée sur la transition qui donne la réponse la plus intense.

2.2. SITE CHOISI

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

- Profondeur : 50 m (positionnement de la pompe à 25 m à partir du haut de l'ouvrage)
- Zone crépinée : de 17 à 47 m
- Diamètre interne du tubage : 9 cm
- Tubage en PVC.
- Aquifère de type karstique

2.3. METHODOLOGIE D'ECHANTILLONNAGE

Les prélèvements ont été pratiqués conformément aux guides de bonne pratique (FD T 90523-3):

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

Les deux campagnes de prélèvements réalisées dans le cadre de ces essais ont eu lieu sur le même piézomètre avec le même personnel. Les paramètres physico-chimiques ont été suivis tout au long des pompages. La première campagne a eu lieu les 30/06/14 et 01/07/14 et la seconde campagne a eu lieu les 02 et 03/09/14.

Pour chaque type de tuyau testé, trois prises d'échantillon ont été réalisées :

- en tout début de purge (un échantillon, noté « début »)

- en milieu de purge (un échantillon, noté « milieu »)
- en fin de purge (deux échantillons, noté « fin 1 » et « fin 2 », considérés comme des répliqués)

Pour chaque type de tuyau, les échantillonnages correspondant à la fin de purge doivent être considérés comme les échantillons les plus représentatifs des conditions classiques d'échantillonnage dans le cadre des programmes de surveillance. Les autres échantillonnages sont effectués uniquement pour essayer de mieux comprendre les phénomènes et notamment les éventuels effets de rinçage des tuyaux lors de la purge.

Les concentrations en chacune des substances recherchées au sein de la station choisie ne sont pas connues. L'aquifère est considéré comme homogène et « infini » à l'emplacement du point de prélèvement (i.e. toute variabilité temporelle de court terme dans l'interprétation des données est exclue) La méthodologie décrite ci-dessus a pour principal objectif la détection relative, entre les différents types de matériels utilisés, de contaminations éventuelles. Pour cela, divers échantillonnages sont réalisés dans ce « réservoir ».

2.4. MATERIEL D'ÉCHANTILLONNAGE

Les essais ont été réalisés avec une pompe centrifuge immergée de type GRUNDFOS MP1 permettant une régulation du débit à $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Pour chaque campagne de prélèvements, quatre types de tuyaux, de compositions différentes, ont été utilisés successivement pour échantillonner l'eau du site. Les matériaux testés et les caractéristiques des tuyaux utilisés sont présentés dans le Tableau 2. Pour les deux campagnes, deux tuyaux PVC dits « de qualité alimentaire » (c'est-à-dire ayant un contenu en phtalates faible, notés PVC QA) ont été utilisés : un tuyau neuf et un tuyau ayant déjà servi pour d'autres applications. Les tuyaux PVC QA utilisés en juillet n'ont pas été réutilisés en septembre. Au total, 6 tuyaux ont donc été utilisés, dont deux PVC QA neufs.

L'eau utilisée pour la préparation des échantillons de « blancs » pour les contrôles qualité est de l'eau embouteillée commerciale dans des bouteilles en verre, théoriquement exempte des molécules recherchées.

Nom	type de tuyau	contenu en phtalates (totaux) - en %	contenu en DEHP - en %	neuf (N) ou déjà utilisé (DU) ?	utilisation pour la/les campagnes	longueur totale (m)	rincage spécifique avant la campagne de juillet?	rincage spécifique avant la campagne de juillet?
PVC QA Neuf	Tuyau renforcé en PVC souple transparent, de type alimentaire	< 0,6%	< 0,1 %	N	juillet	25	non	
PVC QA Neuf	Tuyau renforcé en PVC souple transparent, de type alimentaire	< 0,6%	< 0,1 %	N	septembre	25		non
PVC QA non neuf	Tuyau renforcé en PVC souple transparent, de type alimentaire	< 0,6%	< 0,1 %	DU	juillet	25	non	
PVC QA non neuf	Tuyau renforcé en PVC souple transparent, de type alimentaire	< 0,6%	< 0,1 %	DU	septembre	25		non
PVC jardin	Tuyau PVC Flexiplus acheté en grande surface (tuyau d'arrosage)	N M	N M	N	juillet et septembre	30	non	oui: eau du robinet (5 min), séchage, stockage au sec/abri lumière
Téflon	Tuyau Téflon (PTFE)	N M	N M	DU	juillet et septembre	31.5	non	oui: eau du robinet (5 min), séchage, stockage au sec/abri lumière

Tableau 2 : Description des tuyaux utilisés pour les prélèvements au cours des deux campagnes – abréviations utilisées : QA : « qualité alimentaire », NM : « non mentionné », DU : « Déjà Utilisé »

2.5. REALISATION DES ESSAIS

Les flacons utilisés pour les prélèvements sont ceux fournis par le laboratoire d'analyse, à savoir :

- Pour les alkylphénols : 2 flacons d'un litre en verre transparent remplis à 1 litre
- Pour les phtalates : 3 flacons en verre de 20 mL avec bouchon à septum, rempli au 2/3
- Pour les PFC : 1 flacon nalgène de 500 mL rempli à 500 mL.

2.5.1. Réalisation des blancs : « eau embouteillée commerciale »

Le blanc «eau embouteillée commerciale» a été réalisé de la façon suivante : l'eau embouteillée est directement transférée vers les flacons de prélèvements. Cet échantillon sert de point de référence pour l'ensemble des analyses.

2.5.2. Réalisation des essais

Les essais se sont déroulés du 30/06/14 au 01/07/14 pour la première campagne et du 02/09/14 au 03/09/14 pour la seconde.

Le niveau piézométrique était à 17.4 m par rapport au sommet du tubage. La pompe a été positionnée à 25 m. Cette profondeur n'est pas la profondeur qui aurait classiquement été choisie pour un échantillonnage sur ce site (tiers inférieur du tubage ou au milieu des crépines). Cette profondeur était imposée par la longueur de tuyaux disponible et notamment des tuyaux PVC de qualité alimentaire. En pratique lorsque les tuyaux sont trop courts, il est possible de coupler le tuyau à un second tuyau via des connecteurs en plastique ou en inox. Néanmoins, cela pourrait rajouter des incertitudes et des sources de contamination, ce qui n'est pas souhaitable dans ces essais.

Le débit de purge appliqué a été d'environ 1 m³/h. Compte tenu du contexte particulier de ces essais (nombreux pompages au cours d'une même journée), les paramètres physico chimiques ont été suivis au cours des essais, à chaque prélèvement.

Les résultats des mesures in situ sont les suivants :

- pH : 7,3
- Conductivité à 25°C : 424 µS/cm
- Température : 14,4 °C
- Oxygène dissous : 1 mg/L (9.9 % saturation)

Les analyses de la composition chimique de l'eau ont été réalisées au laboratoire d'analyse du BRGM à Orléans. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.

Paramètre	COD	Ca	Cl	K	Mg	NO ₃	Na	SO ₄	SiO ₂	HCO ₃	Balance Ionique
Résultat en mg/l	0.9	70	19	3.1	4	1.3	10.4	4.1	31.8	221	+1%

Tableau 3: Composition chimique de l'eau du site sélectionné pour les essais.

Avant la première campagne de prélèvement, aucun conditionnement, ni nettoyage spécifique, n'a été effectué sur les tuyaux, y compris sur les tuyaux qui avaient été utilisés pour d'autres campagnes de prélèvements (tuyaux « téflon » et « PVC QA non neuf »). En pratique, au BRGM, après une campagne de prélèvement, les tuyaux sont rincés et séchés avant stockage dans un local propre et sec.

C'est ce protocole qui a été appliqué entre les 2 campagnes de prélèvements. Les tuyaux « PVC jardin » et « téflon » ont été rincés à l'eau du robinet pendant 5 minutes puis vidés et mis en stockage dans une pièce sèche et obscure. Les tuyaux PVC QA neuf et non neufs utilisés pour la première campagne n'ont pas été réutilisés lors de la seconde campagne. Pour la seconde campagne un tuyau QA neuf a été utilisé, dont la référence est identique à celle utilisée au cours de la campagne de juillet. Pour les deux campagnes, les tuyaux « PVC QA non neuf » sont des tuyaux en cours d'utilisation au BRGM et ont été stockés dans un local propre et sec.

Pour chaque échantillonnage avec les tuyaux, les flacons fournis et conditionnés par le laboratoire d'analyse ont été rincés 2 fois avec l'eau du site prélevée en sortie du tuyau. Les flacons ont ensuite été placés dans une enceinte réfrigérée. Ils ont été envoyés au laboratoire le jour même et réceptionnés le lendemain.

3. Résultats

3.1. INFORMATIONS GENERALES RELATIVES AUX DEUX CAMPAGNES

3.1.1. Introduction

Les résultats obtenus seront présentés dans ce rapport sous différentes formes (résultats bruts sous forme d'histogrammes, tableaux comparatifs avec des valeurs limites, comparaison des 2 résultats obtenus sur les prélèvements réalisés en fin de purge ...) afin de faciliter les interprétations.

NOTE IMPORTANTE : ce rapport n'a pas pour objectif d'expliquer toutes les variations et toutes les tendances observées au cours des deux campagnes. Néanmoins, les questions principales posées et auxquelles les essais tentent d'apporter une réponse sont les suivantes :

- Les essais mettent-ils en évidence un impact du rinçage ? (c'est-à-dire une diminution de la concentration mesurée avec la durée de rinçage si l'effet du rinçage est favorable ou augmentation de la concentration mesurée en cas de relargage des tuyaux lors du rinçage)
- Y a-t-il un impact de la composition du tuyau ? (tuyau apportant plus ou moins de pollution que les autres ?)
- Les concentrations mesurées sont-elles compatibles avec les valeurs limites réglementaires en vigueur ou les valeurs limites provisoires établies dans la révision de la réglementation (*i.e.* : le tuyau testé peut-il convenir pour la surveillance du site ?) ?

Pour ces interprétations, on introduit la notion de « valeur limite retenue ». Il s'agit, si elle existe, de la valeur limite provisoire établie dans la révision de la réglementation. Néanmoins, il n'existe pas de « valeur limite » dans le projet de révision de la réglementation pour toutes les substances suivies dans ce travail. Aussi, lorsqu'il n'y a pas de valeur disponible, une valeur « extrapolée » sera utilisée, en cohérence avec les « valeurs limites » des molécules de la même famille. Le Tableau 4 récapitule les « valeurs limites retenues » utilisées dans ce document afin de comparer avec les concentrations mesurées, ce qui apporte un éclairage intéressant.

molécule	famille	valeurs limites retenues à titre de comparaison pour ce travail (ng/L)
4-nonylphenol (ramifiés)	AkP	30
4-tert-octylphenol	AkP	30
4-tert-butylphenol	AkP	100
Bisphenol A	AkP	50
autres AkP	AkP	30
tous PFC	PFC	2
tous Phta	Phta	200

Tableau 4 : Valeurs limites retenues pour les substances ou familles de substances retenues dans cette étude.

3.1.2. Informations concernant la campagne de juillet

Malgré les précautions prises pour l'envoi des échantillons, 3 flacons sont arrivés cassés lors de la première campagne, mais les analyses ont pu être réalisées en intégralité car des prélèvements supplémentaires de réserve avaient été réalisés.

Pendant la campagne de juillet, 16 échantillons ont été prélevés.

3.1.1. Informations concernant la campagne de septembre

Aucun flacon n'a été cassé lors du transport des échantillons entre le lieu de prélèvement et le laboratoire d'analyse au cours de cette seconde campagne.

Les 16 échantillons prélevés lors de cette campagne présentaient une quantité de matières en suspension plus importante que lors de la campagne de juillet 2014. Pour les analyses, les échantillons ont été décantés et seul le surnageant a été analysé. Des informations complémentaires concernant la prise en compte des matières en suspension sont mentionnées dans la partie 3.3.3.

3.1.2. Liste des molécules non quantifiées au cours des deux campagnes de prélèvement

Les concentrations des substances listées dans le Tableau 5 étaient inférieures aux limites de quantification lors des campagnes de juillet et septembre. Les limites de quantification par substances sont rappelées dans le Tableau 1. Ces substances ne seront plus évoquées dans la suite du rapport.

Sur les 12 PFC recherchés, 4 n'ont été quantifiés dans aucun des 32 échantillons analysés. Sur les 12 phtalates recherchés, 7 n'ont été quantifiés dans aucun des 32 échantillons analysés. Sur les 9 alkylphénols recherchés, 4 n'ont été quantifiés dans aucun des 32 échantillons analysés.

nom de la molécule	famille
PFNA	PFC
PFDA	PFC
6:2 FTSA	PFC
PFDS	PFC
Bisphénol A (BPA)	AkP
4-ter-Butylphénol (4-t-BP)	AkP
4-ter-Octylphénol (4-t-OP)	AkP
4-Octylphénol diéthoxylate (OP2EO)	AkP
Diisopropyl phthalate (DiPP)	Phta
Dipropyl phthalate (DPP)	Phta
Di-n-hexyl phthalate (DHP)	Phta
Dicyclohexyl phthalate (DCHP)	Phta
Di(1-octyl)phthalate (DOP)	Phta
Benzyl butyl phthalate (BBP)	Phta
Dibenzyl phthalate (DBzP)	Phta

Tableau 5 : Liste des substances dont les concentrations sont inférieures à la limite de quantification du laboratoire (voir la valeur dans le Tableau 1) lors des campagnes de juillet et de septembre

3.2. RESULTATS OBTENUS POUR LES BLANCS

Le Tableau 6 présente l'intégralité des résultats de mesure pour les deux échantillons de blancs d'eau embouteillée commerciale: l'un analysé lors de la campagne de juillet et l'autre pendant la campagne de septembre. Les échantillons ont été préparés comme détaillé dans la section 2.5.1. Pour ces échantillons, aucun contact avec les tuyaux n'a été réalisé.

Il est à noter que, malgré ce qui était supposé, l'eau eau embouteillée commerciale n'est pas exempte de l'intégralité des substances ciblées. Les concentrations obtenues sont cohérentes entre les 2 campagnes et inférieures aux valeurs limites retenues données dans le Tableau 5, excepté pour le DiBP.

Composé	SANDRE	LQ JUIL (ng/L)	LQ SEPT (ng/L)	blanc eau embouteillée commerciale JUIL (ng/L)	blanc eau embouteillée commerciale SEPT (ng/L)
BPA	2766	20	20	<LQ	<LQ
4-t-BP	2610	20	25	<LQ	<LQ
4-t-OP	1959	3	3	<LQ	<LQ
4NP	1958	20	15	31	23
NP1EC	7080	4	3	<LQ	<LQ
NP1EO	6366	10	20	<LQ	<LQ
NP2EO	6369	3	3	<LQ	4
OP1EO	6370	1	1	<LQ	2
OP2EO	6371	1	1	<LQ	<LQ
DMP	1489	10	25	<LQ	<LQ
DEP	1527	45	45	<LQ	65
DiPP	5947	2	3	<LQ	<LQ
DPP	2541	5	2	<LQ	<LQ
DiBP	5325	50	50	481	287
DBP	1462	15	25	38	51
DHP	2539	5	10	<LQ	<LQ
BBP	1924	5	10	<LQ	<LQ
DCHP		1	1	<LQ	<LQ
DEHP	6616	15	7	86	21
DOP	3342	1	1	<LQ	<LQ
DBzP		5	10	<LQ	<LQ
PFBA	5980	0.25	1.7	<LQ	<LQ
PFPeA	5979	0.10	0.2	<LQ	<LQ
PFHxA	5978	0.16	0.5	<LQ	<LQ
PFHpA	5977	0.15	10.0	<LQ	<LQ
PFOA	5347	0.20	2.4	<LQ	<LQ
PFNA	6508	0.26	0.7	<LQ	<LQ
PFDA	6509	0.20	0.3	<LQ	<LQ
PFBS	6025	0.05	0.2	<LQ	<LQ
PFHxS	6830	0.05	2.2	<LQ	<LQ
PFOS	6561	0.01	0.8	<LQ	<LQ
6:2 FTSA		0.16	0.05	<LQ	<LQ
PFDS	6550	0.10	2.7	<LQ	<LQ

Tableau 6 : Concentrations mesurées dans les blancs d'eau embouteillée commerciale lors des campagnes de juillet et de septembre, par substance, avec les limites de quantification du laboratoire

3.3. RESULTATS OBTENUS POUR LES PRELEVEMENTS

3.3.1. Résultats bruts

Les Figure 1 à Figure 18 récapitulent les résultats des mesures pour les campagnes de juillet et de septembre pour l'ensemble des substances dont les concentrations sont supérieures à la LQ du laboratoire. Afin de faciliter la comparaison entre les deux campagnes, les deux graphes ont

la même échelle. Les résultats sont présentés par substance. Sur chaque graphe sont indiquées les informations suivantes :

- Les concentrations mesurées lorsqu'elles sont supérieures à la LQ sous forme d'histogrammes. Remarque : l'absence d'un histogramme signifie que la valeur mesurée est inférieure à la LQ du laboratoire.
- la LQ du laboratoire en tracé rouge.
- la « valeur limite retenue » (voir Tableau 4) en tracé noir.

Afin d'alléger les graphiques, les légendes ne sont pas rappelées sur chaque graphique, mais en haut de chaque page.

Famille des alkylphénols

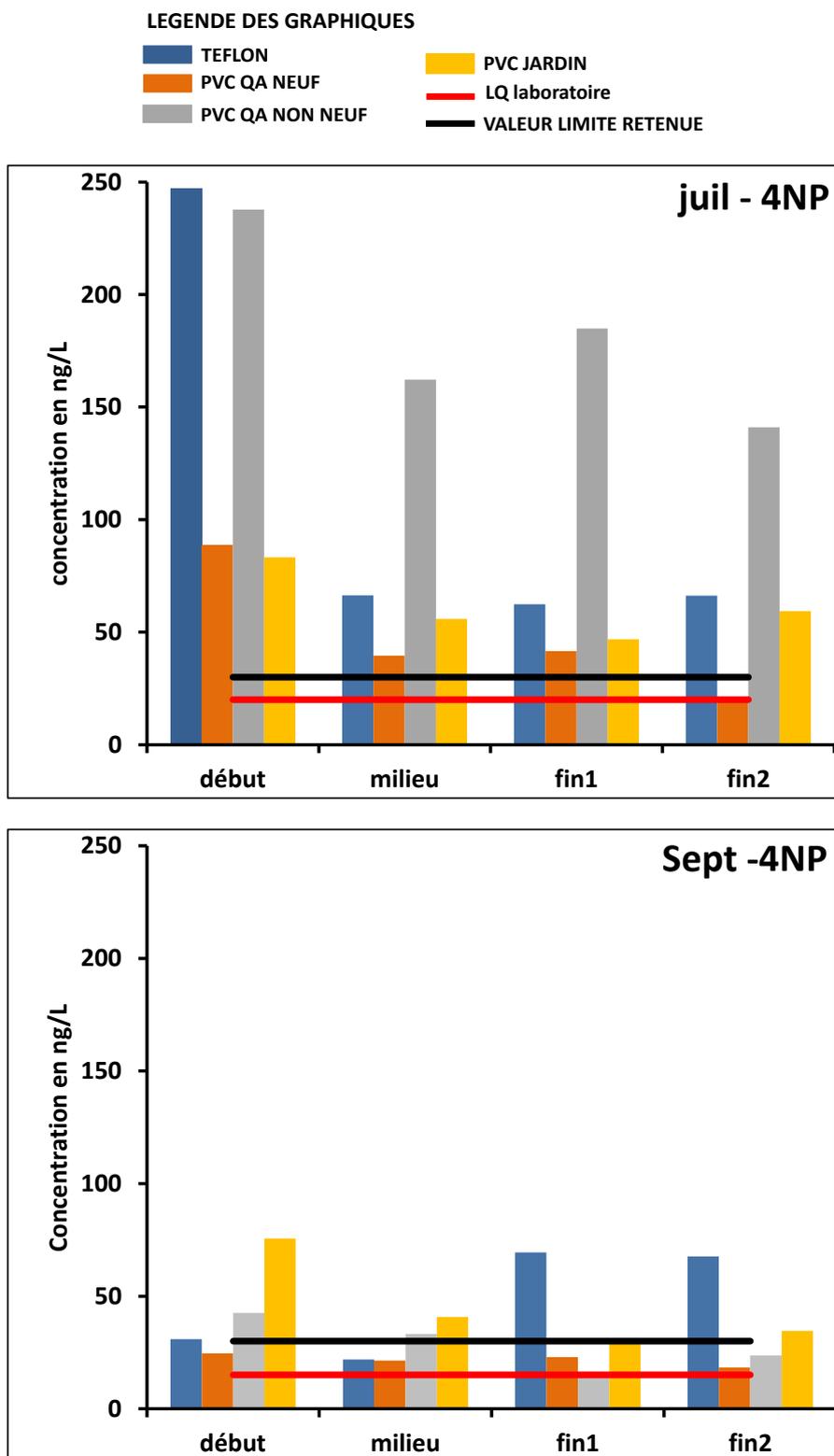


Figure 1 : Concentrations mesurées pour la substance 4NP

LEGENDE DES GRAPHIQUES

- TEFLON
- PVC QA NEUF
- PVC QA NON NEUF
- PVC JARDIN
- LQ laboratoire
- VALEUR LIMITE RETENUE

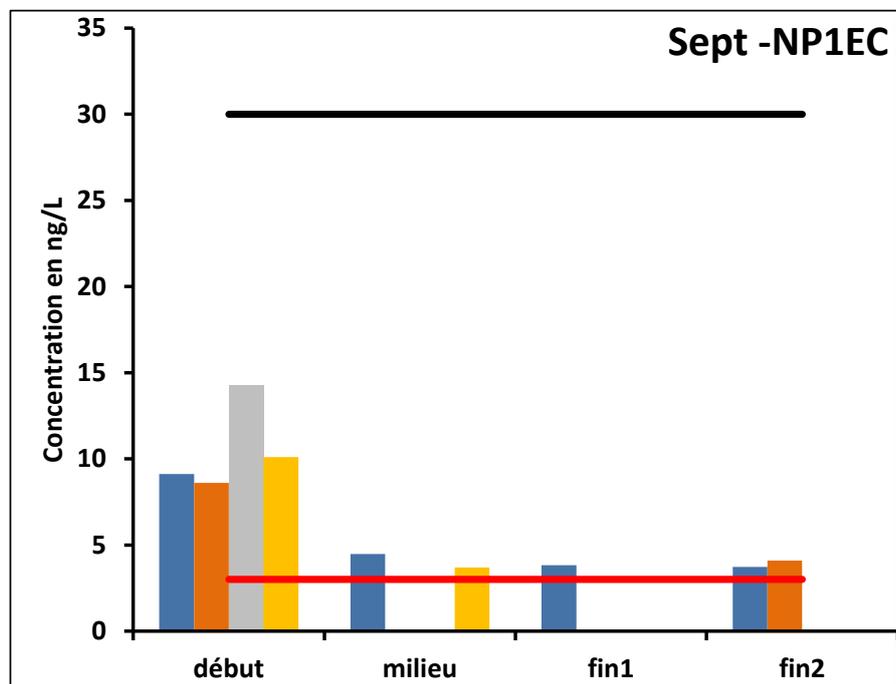
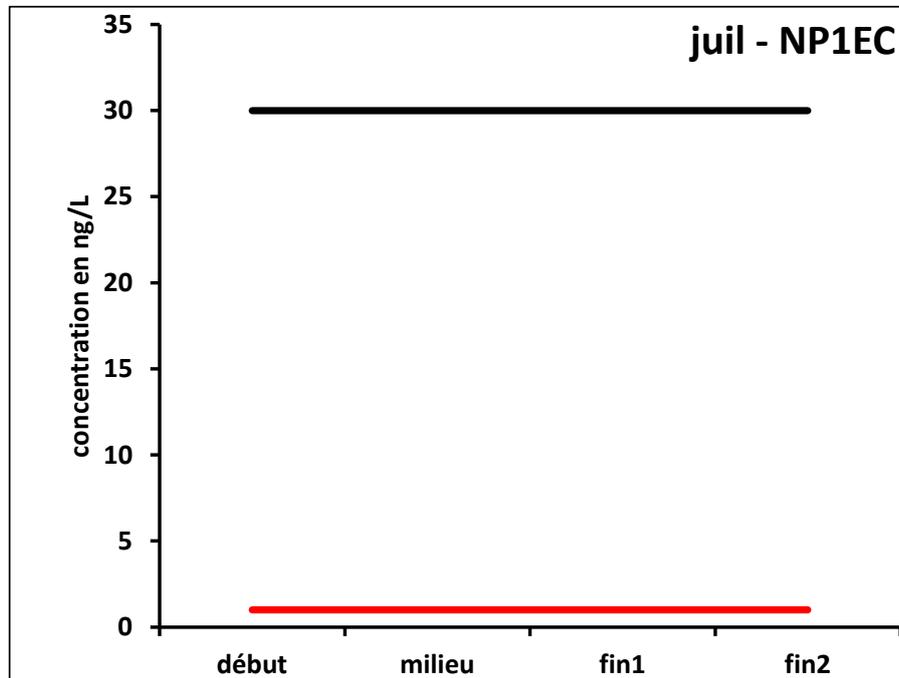


Figure 2 : Concentrations mesurées pour la substance NP1EC

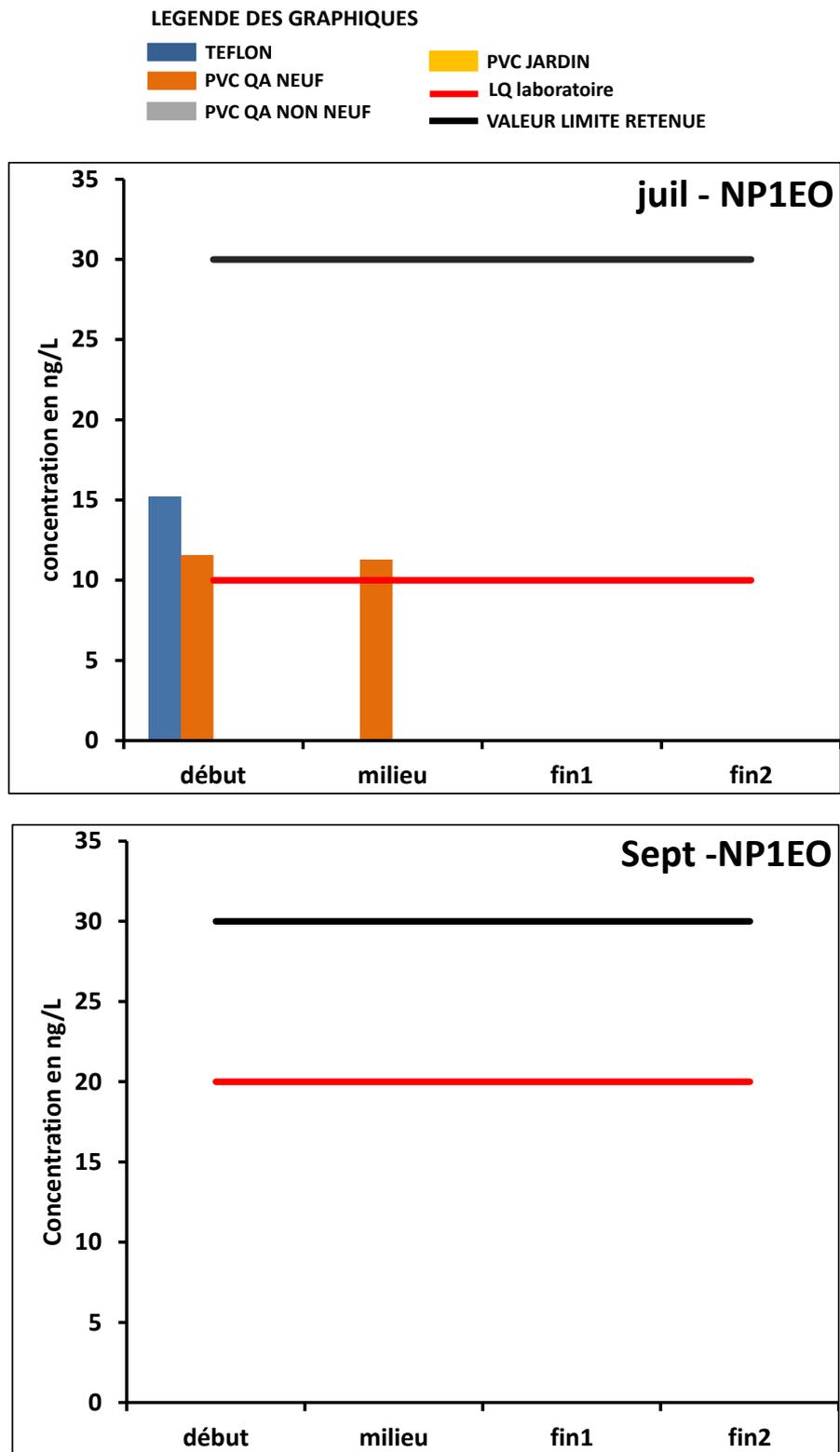


Figure 3 : Concentrations mesurées pour la substance NP1EO

LEGENDE DES GRAPHIQUES

- TEFLON
- PVC QA NEUF
- PVC QA NON NEUF
- PVC JARDIN
- LQ laboratoire
- VALEUR LIMITE RETENUE

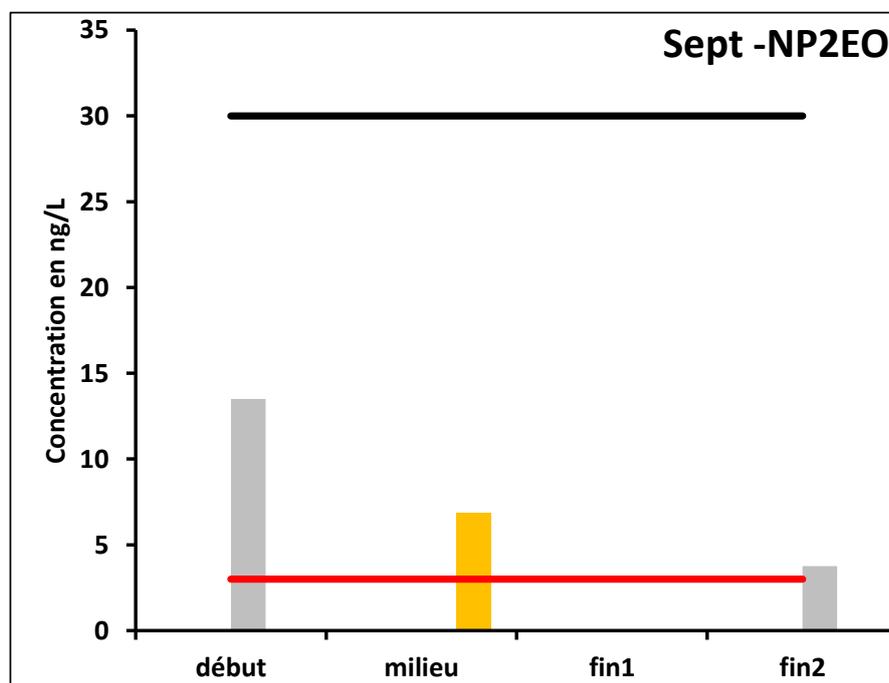
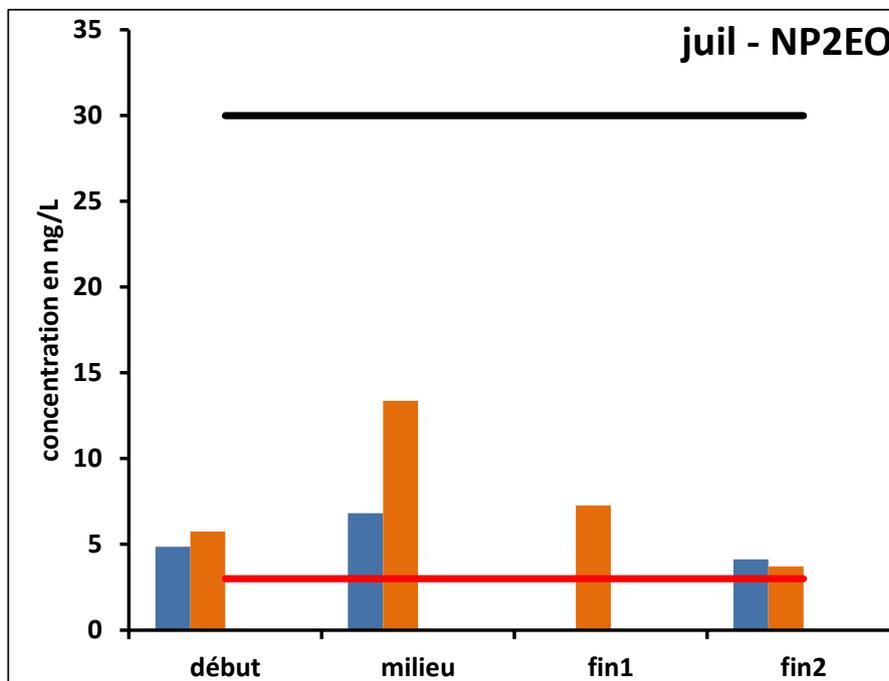


Figure 4 : Concentrations mesurées pour la substance NP2EO

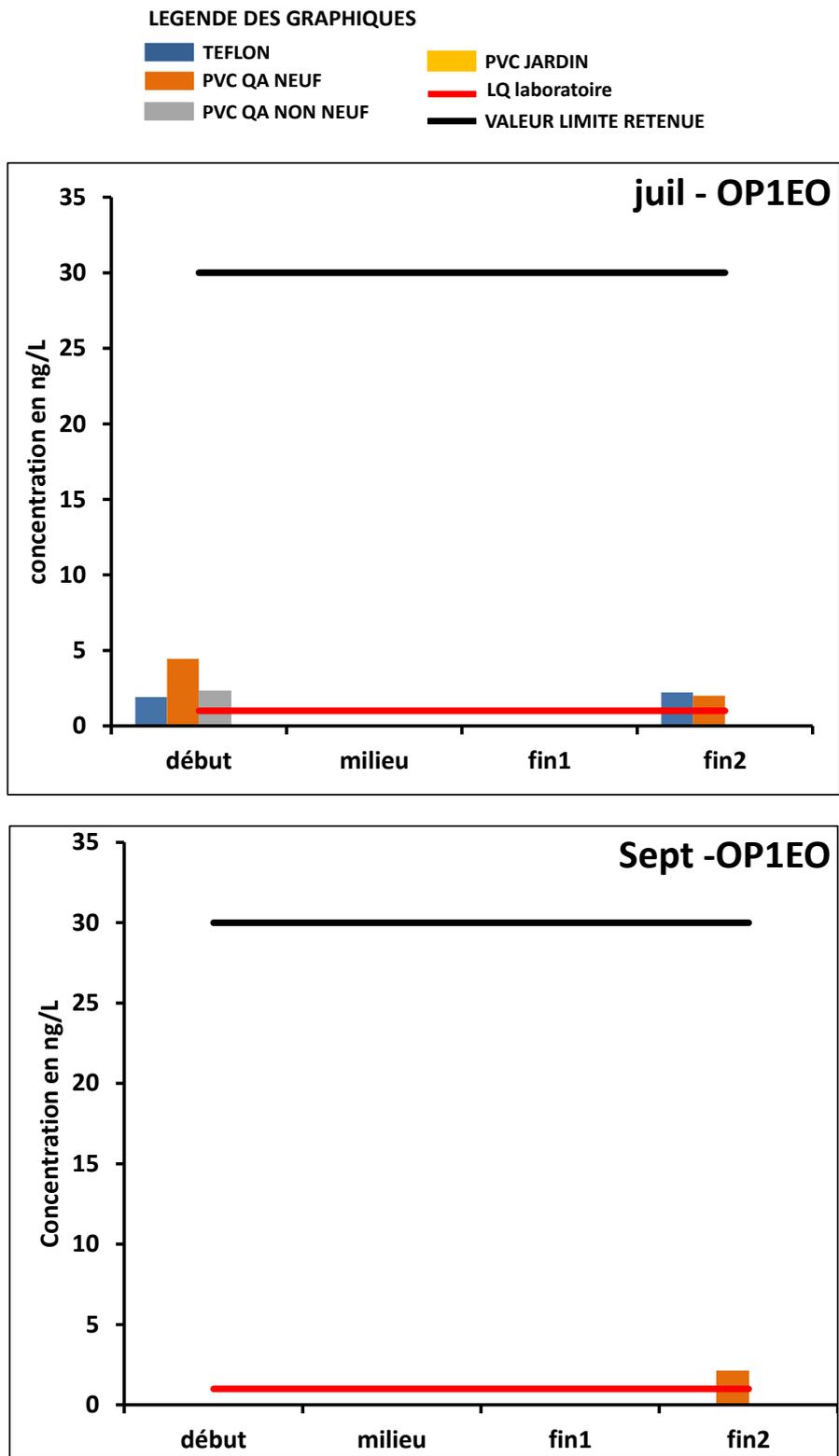


Figure 5 : Concentrations mesurées pour la substance OP1EO

Famille des phtalates

LEGENDE DES GRAPHIQUES

- TEFLON
- PVC QA NEUF
- PVC QA NON NEUF
- PVC JARDIN
- LQ laboratoire
- VALEUR LIMITE RETENUE

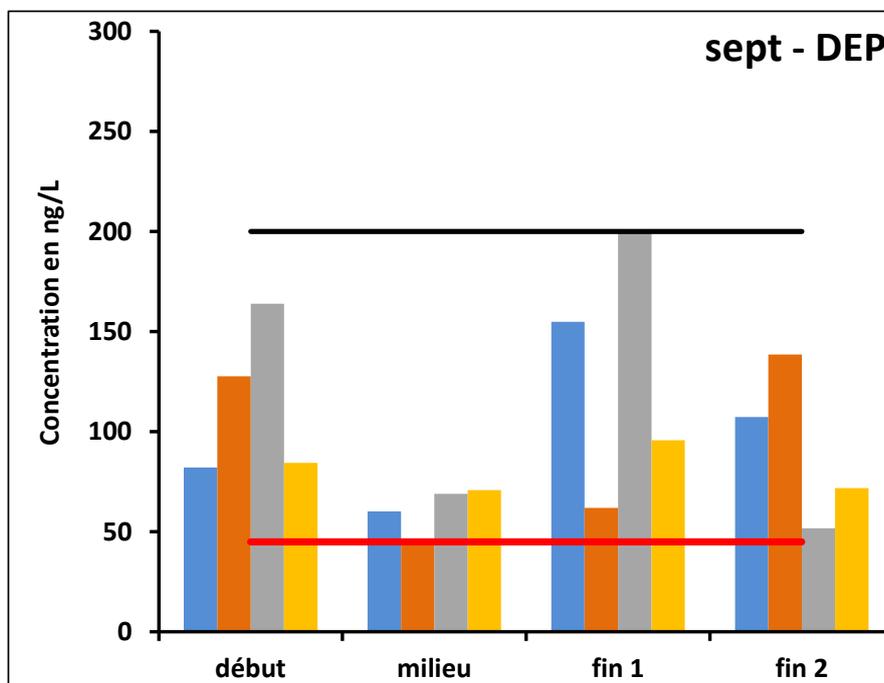
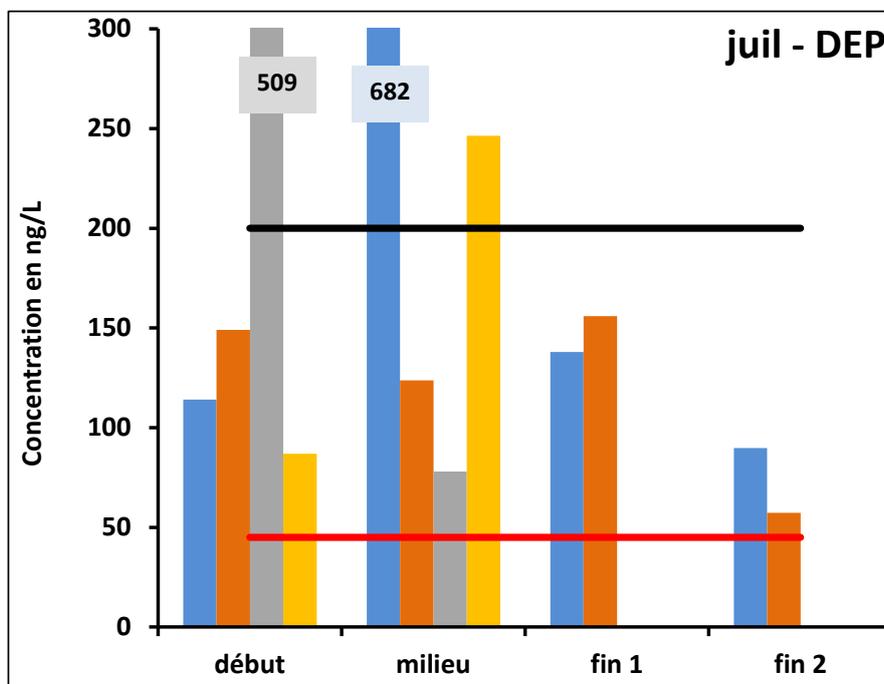


Figure 6 : Concentrations mesurées pour la substance DEP

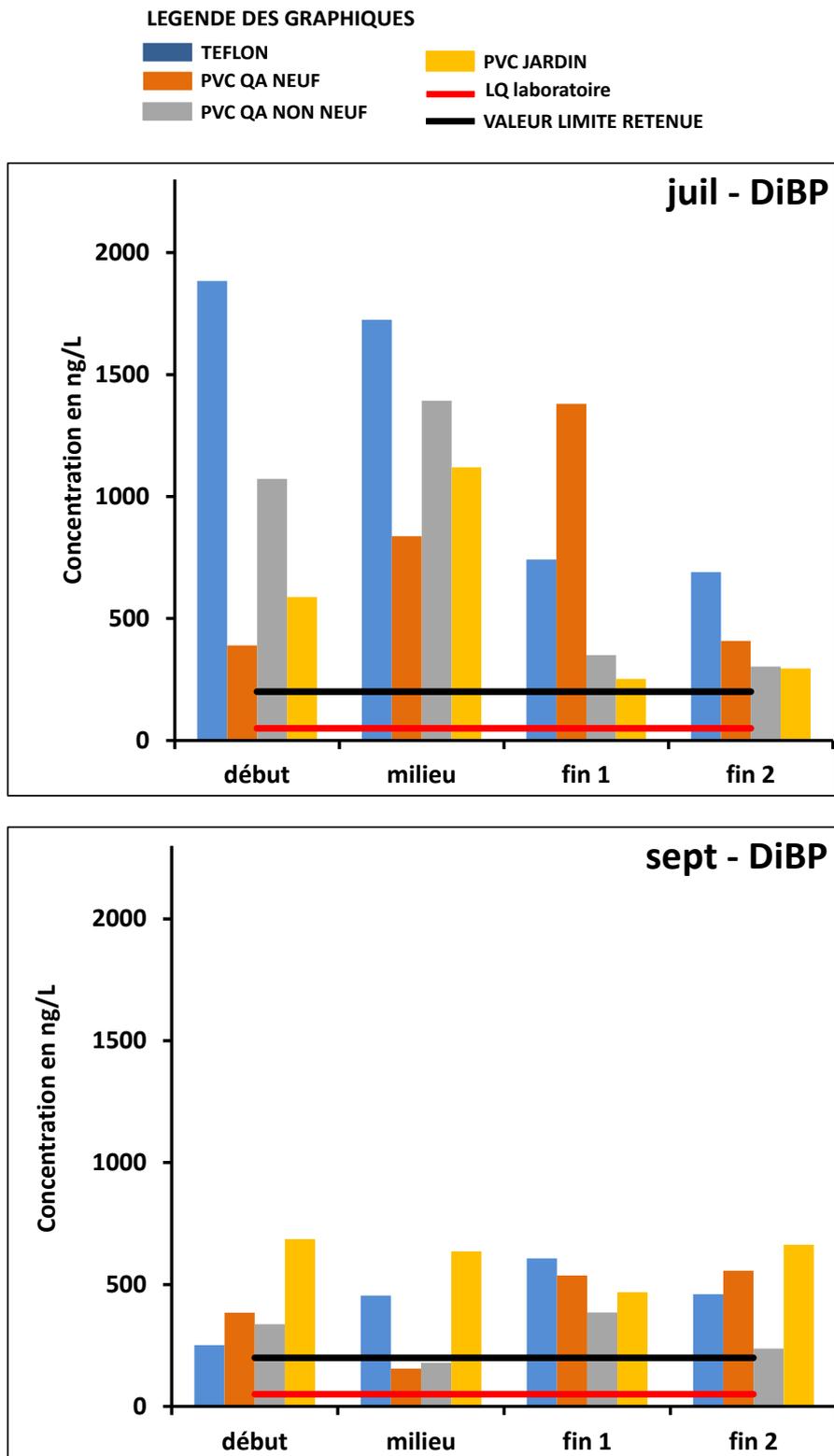


Figure 7 : Concentrations mesurées pour la substance DiBP

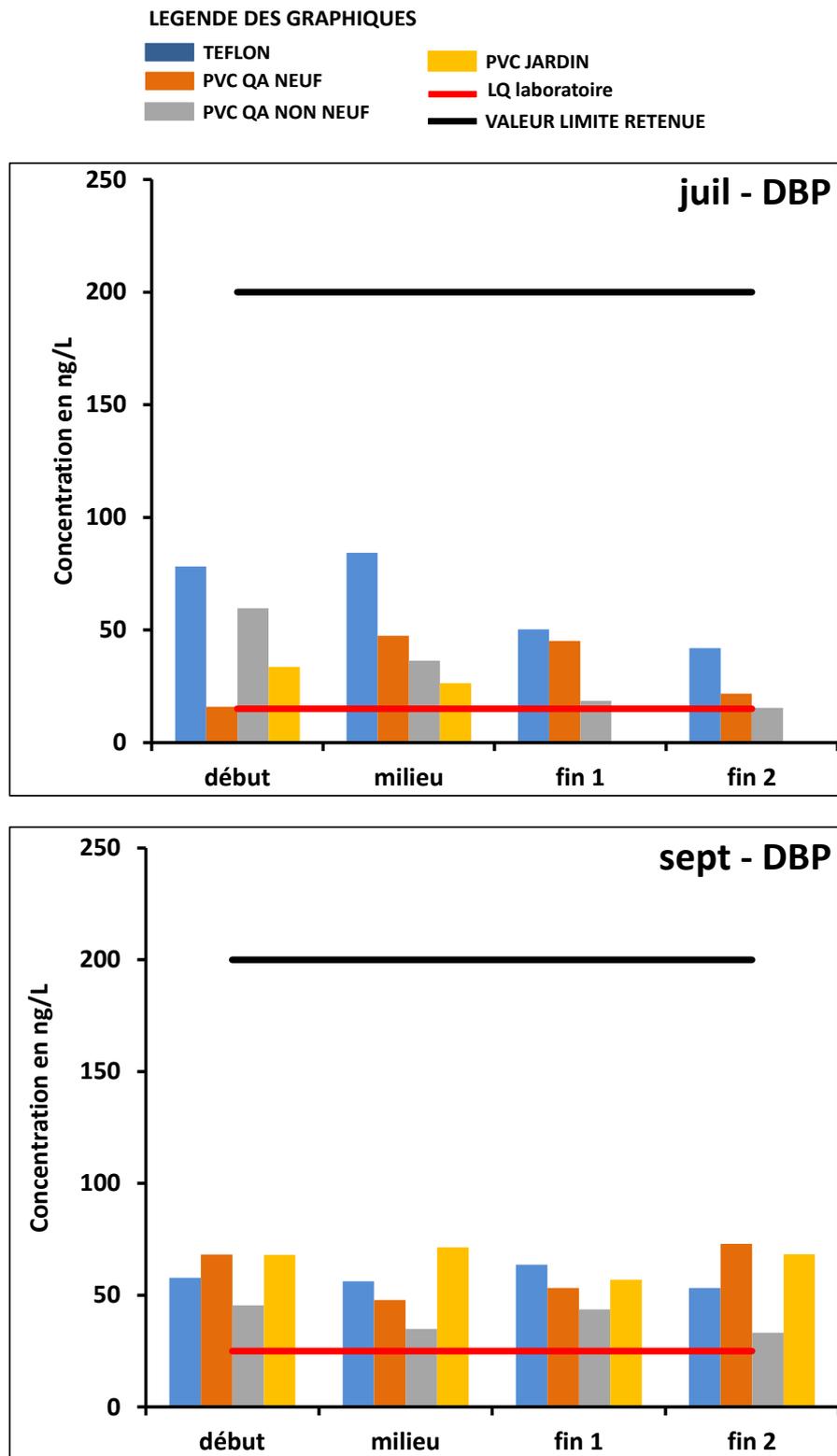


Figure 8 : Concentrations mesurées pour la substance DBP

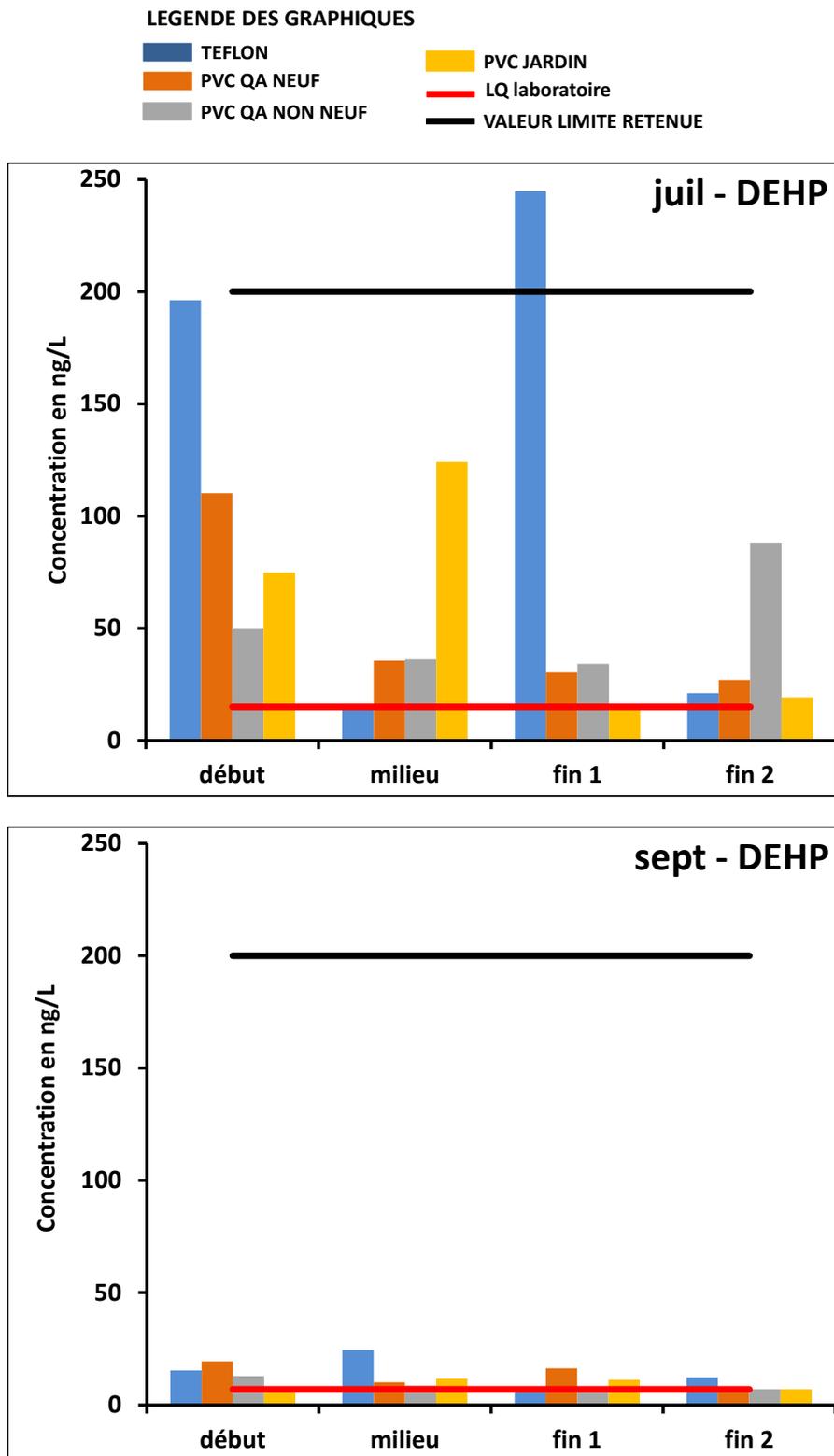


Figure 9 : Concentrations mesurées pour la substance DEHP

LEGENDE DES GRAPHIQUES

- TEFLON
- PVC QA NEUF
- PVC QA NON NEUF
- PVC JARDIN
- LQ laboratoire
- VALEUR LIMITE RETENUE

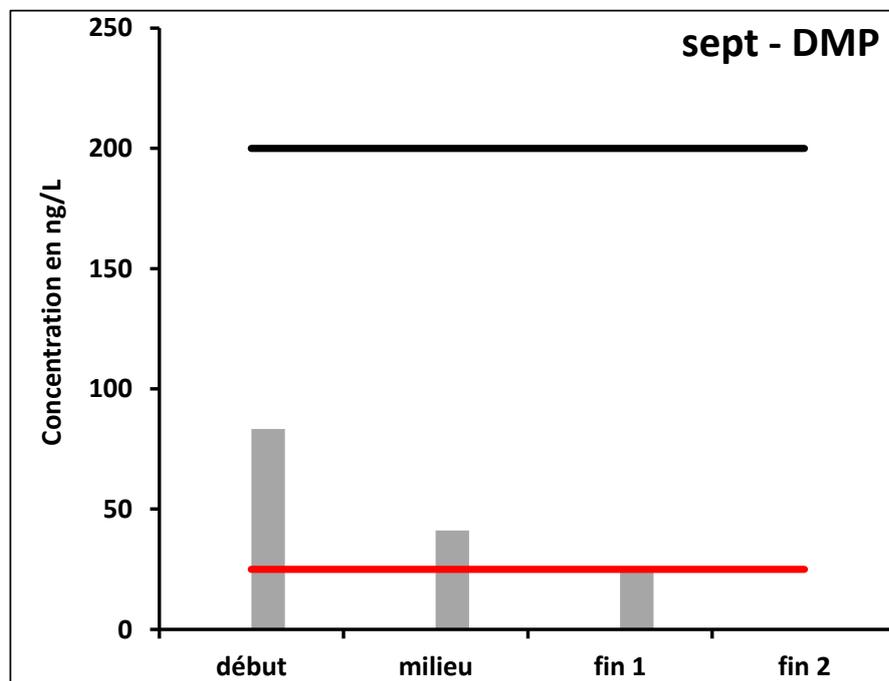
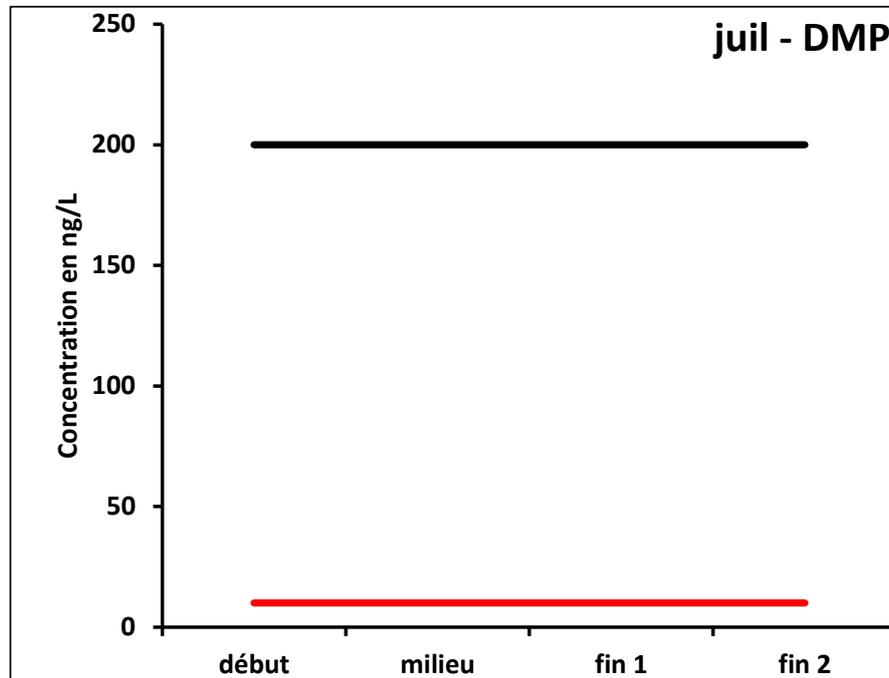


Figure 10 : Concentrations mesurées pour la substance DMP

Famille des alkylperfluorés (PFC)

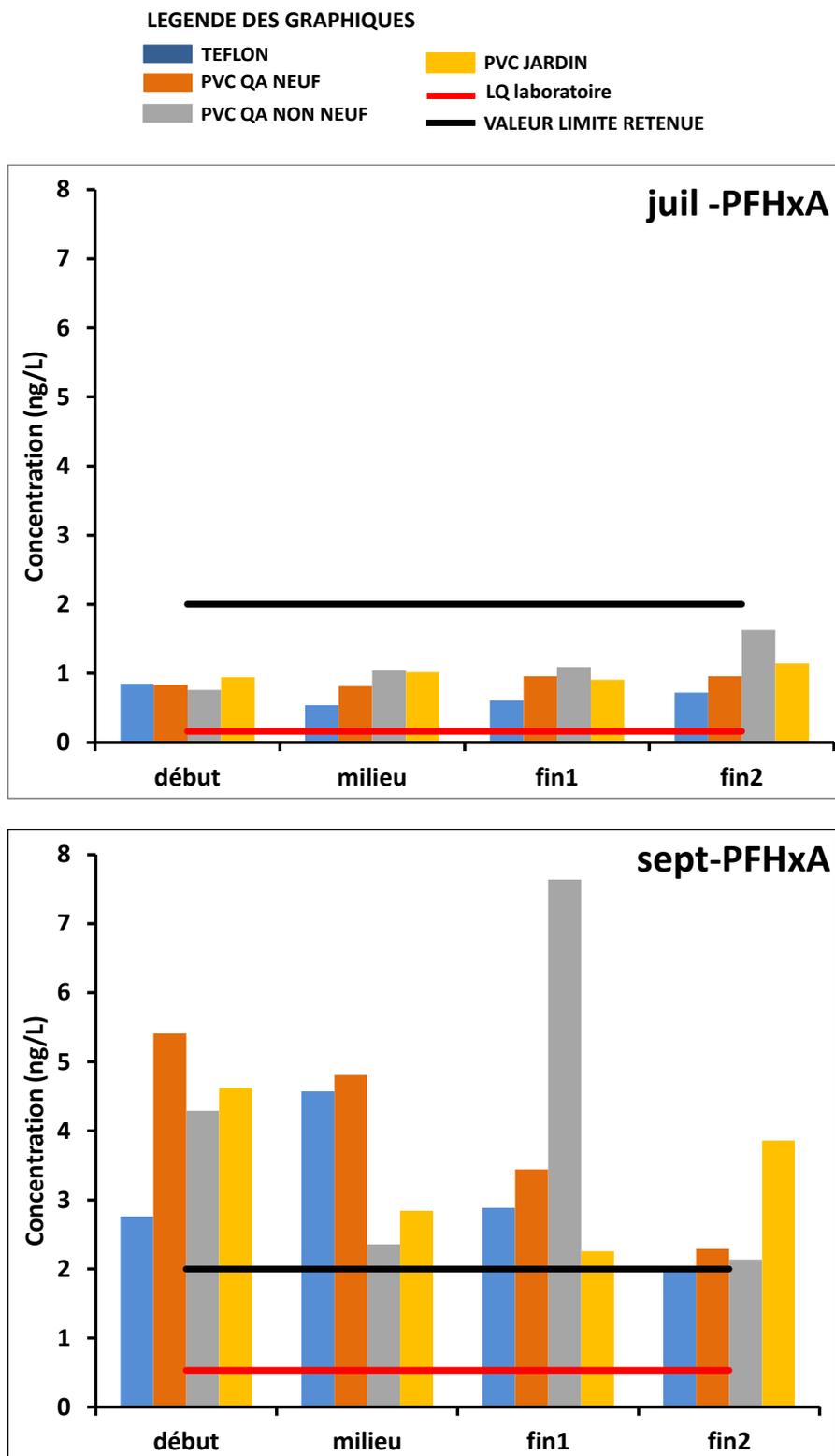


Figure 11 : Concentrations mesurées pour la substance PFHxA

LEGENDE DES GRAPHIQUES

- TEFLON
 - PVC QA NEUF
 - PVC QA NON NEUF
- PVC JARDIN
 - LQ laboratoire
 - VALEUR LIMITE RETENUE

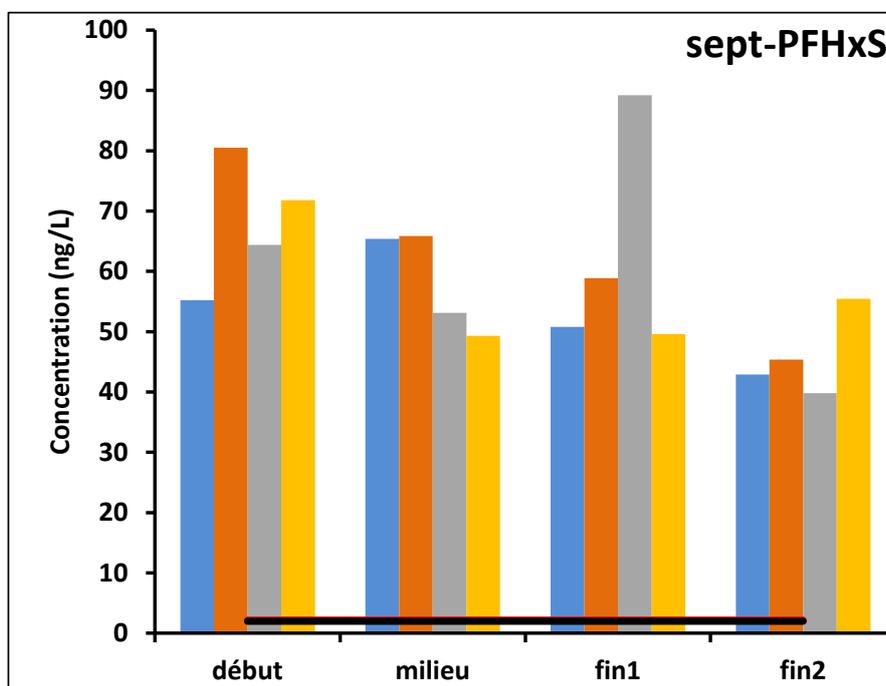
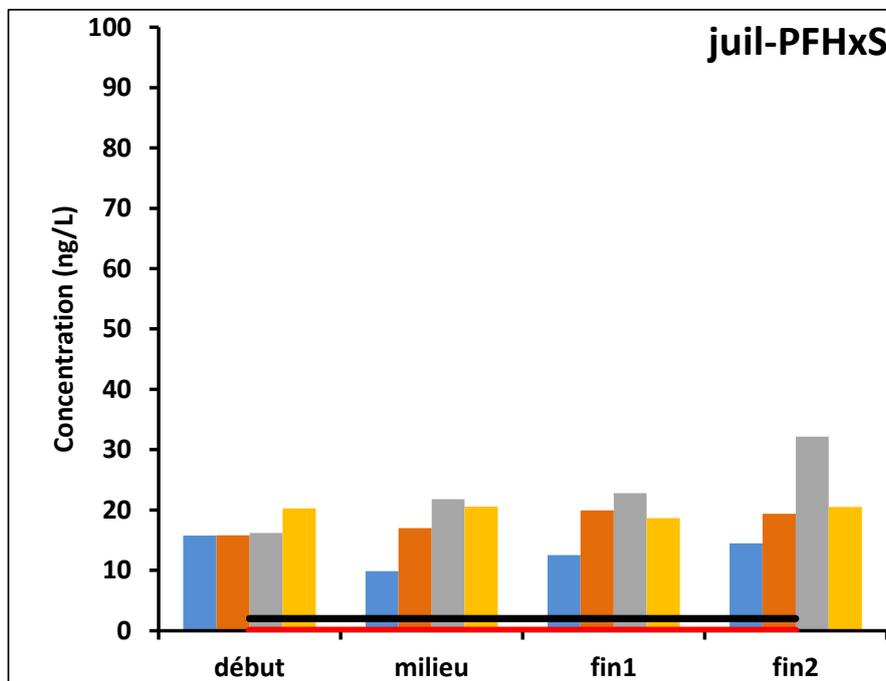


Figure 12 : Concentrations mesurées pour la substance PFHxS

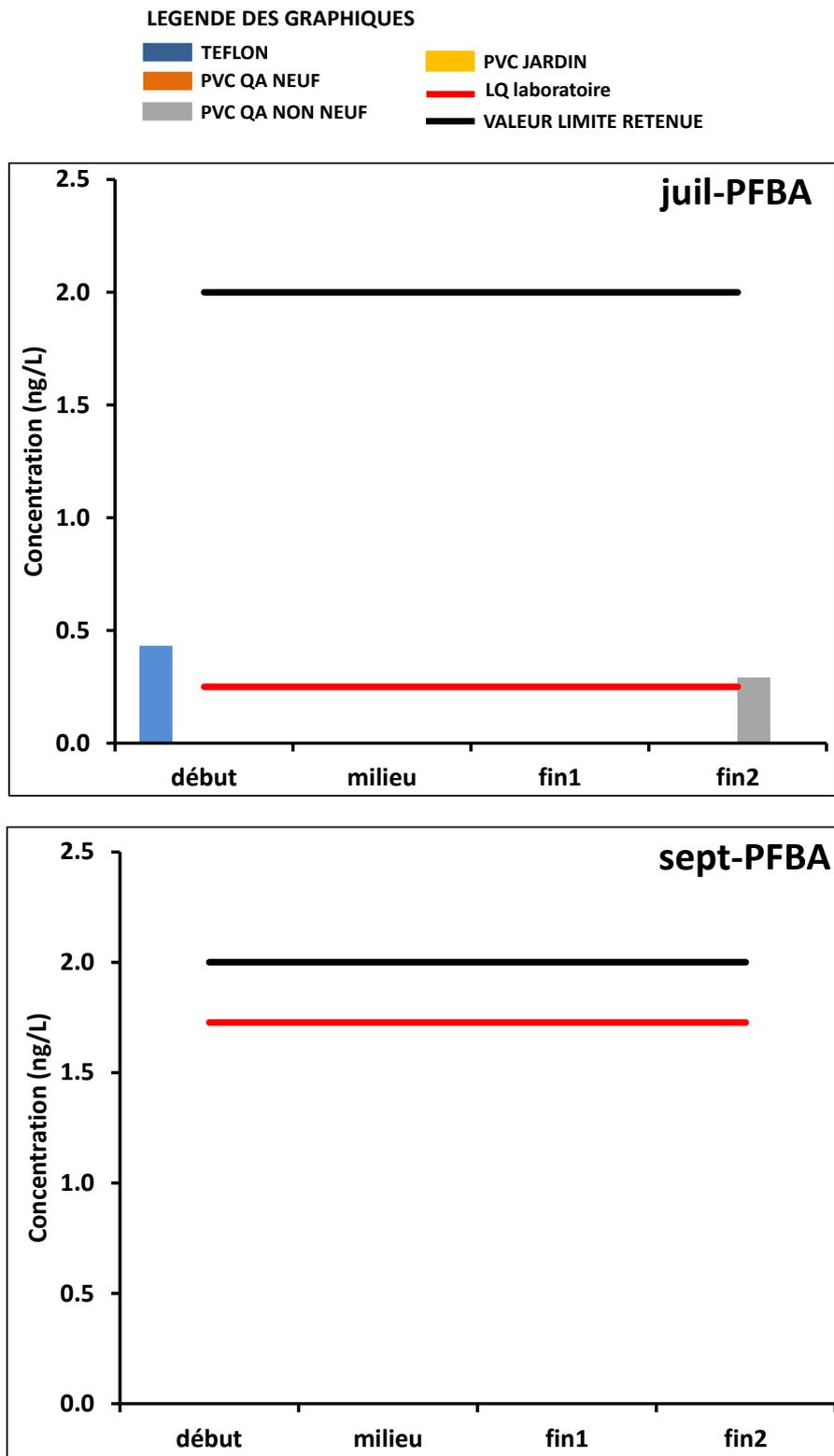


Figure 13 : Concentrations mesurées pour la substance PFBA

LEGENDE DES GRAPHIQUES

- TEFLON
 - PVC QA NEUF
 - PVC QA NON NEUF
- PVC JARDIN
 - LQ laboratoire
 - VALEUR LIMITE RETENUE

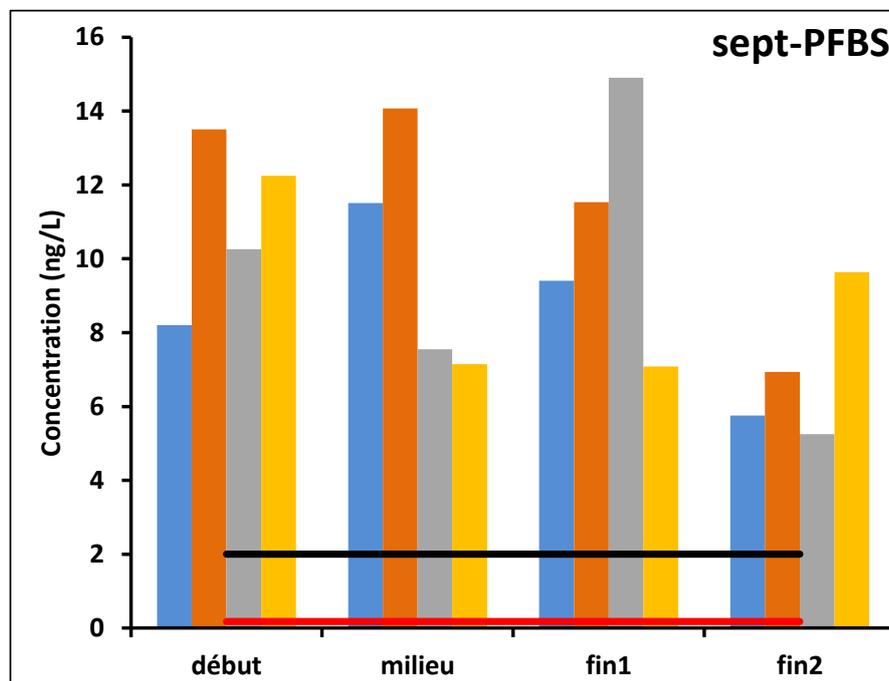
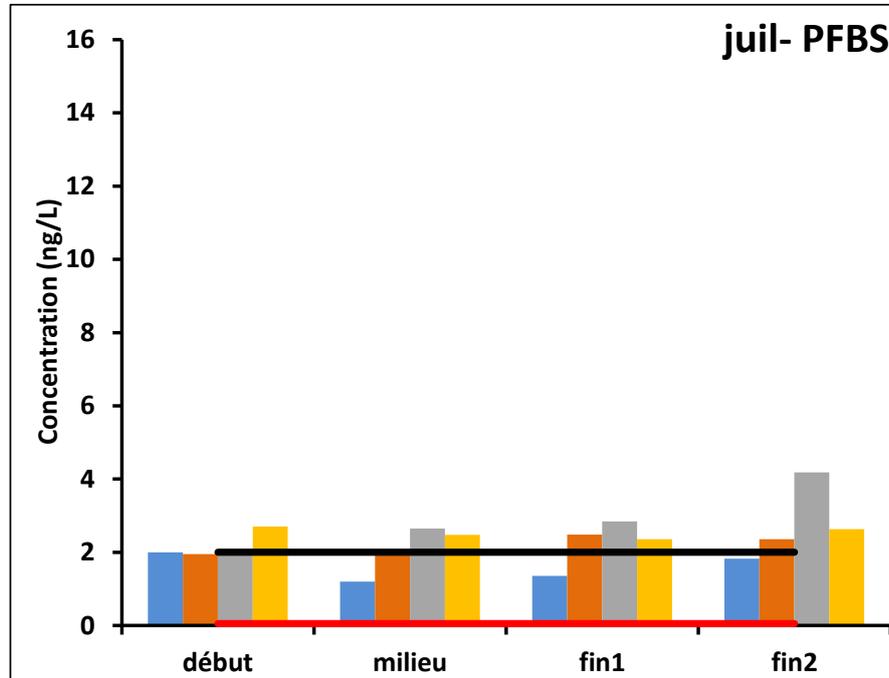


Figure 14 : Concentrations mesurées pour la substance PFBS

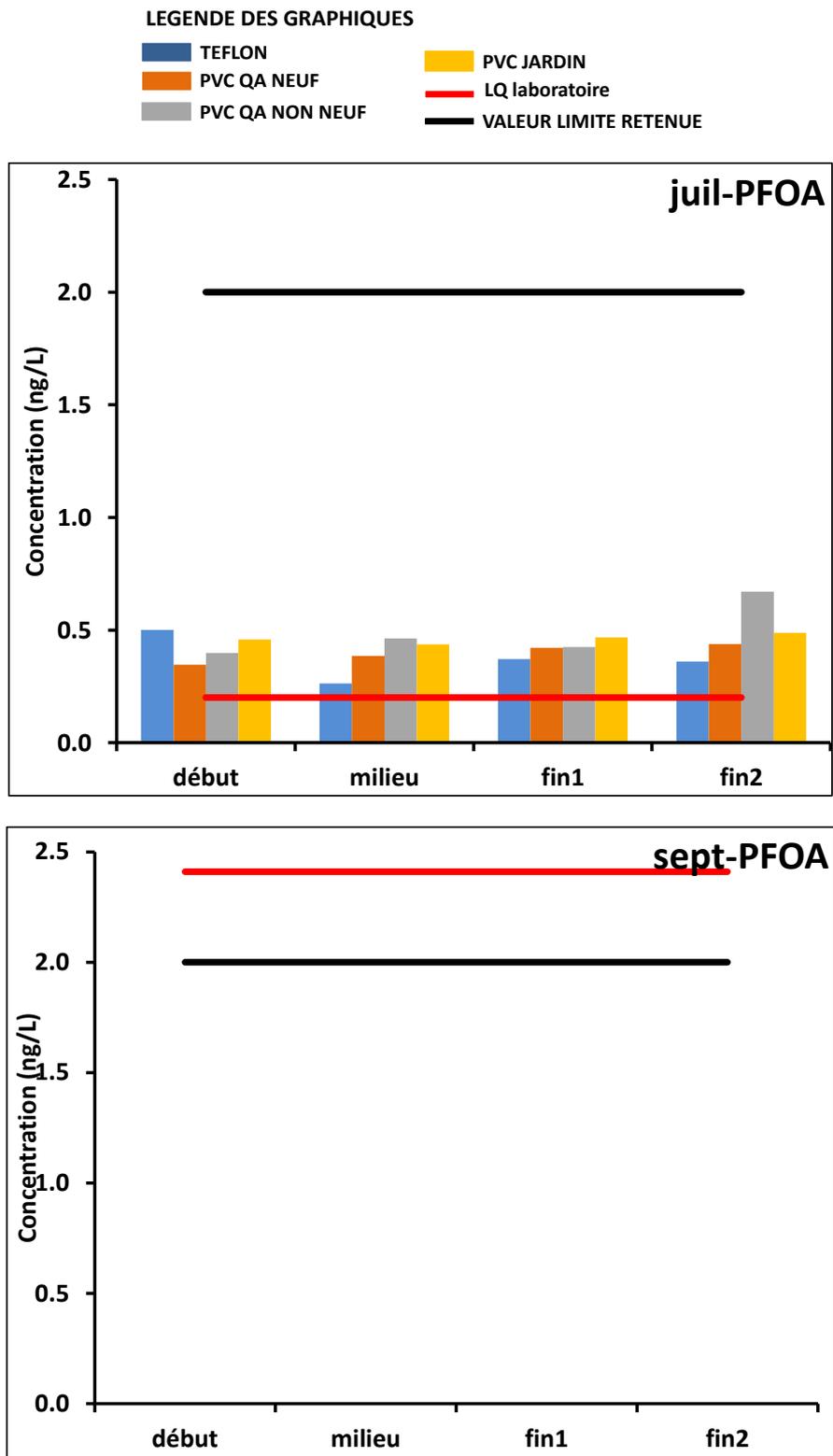


Figure 15 : Concentrations mesurées pour la substance PFOA

LEGENDE DES GRAPHIQUES

- TEFLON
 - PVC QA NEUF
 - PVC QA NON NEUF
- PVC JARDIN
 - LQ laboratoire
 - VALEUR LIMITE RETENUE

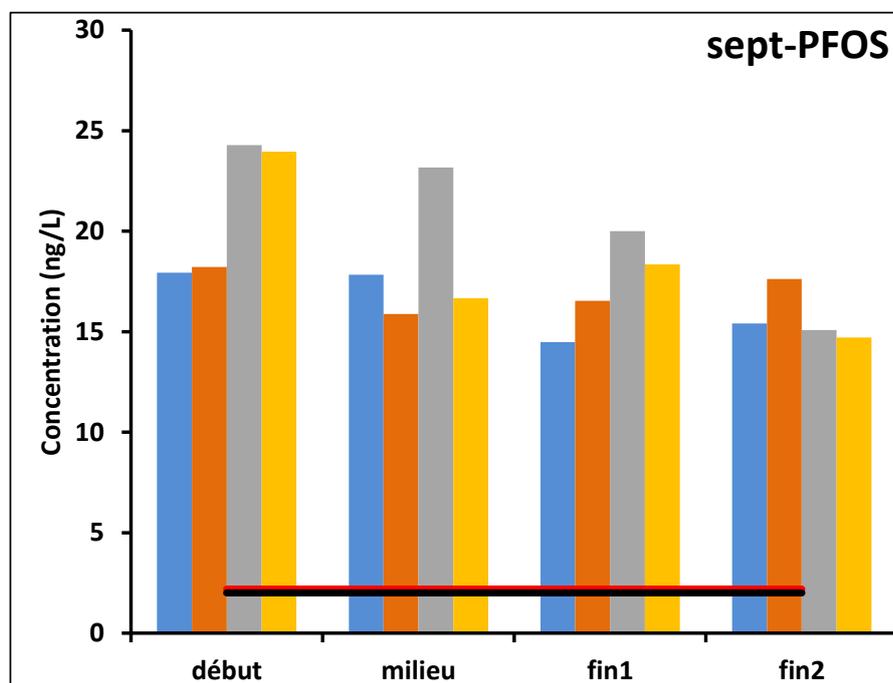
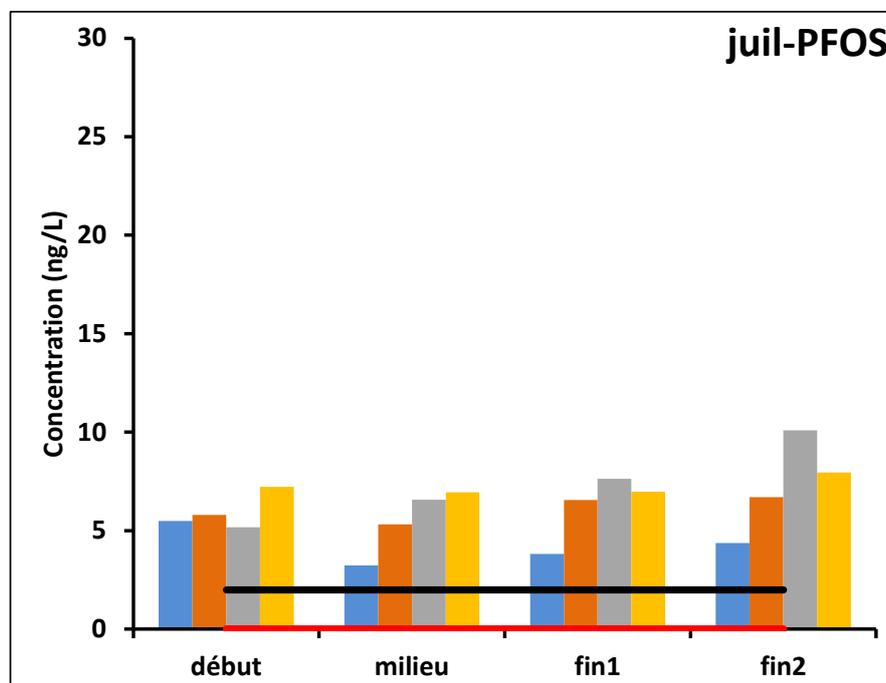


Figure 16 : Concentrations mesurées pour la substance PFOS

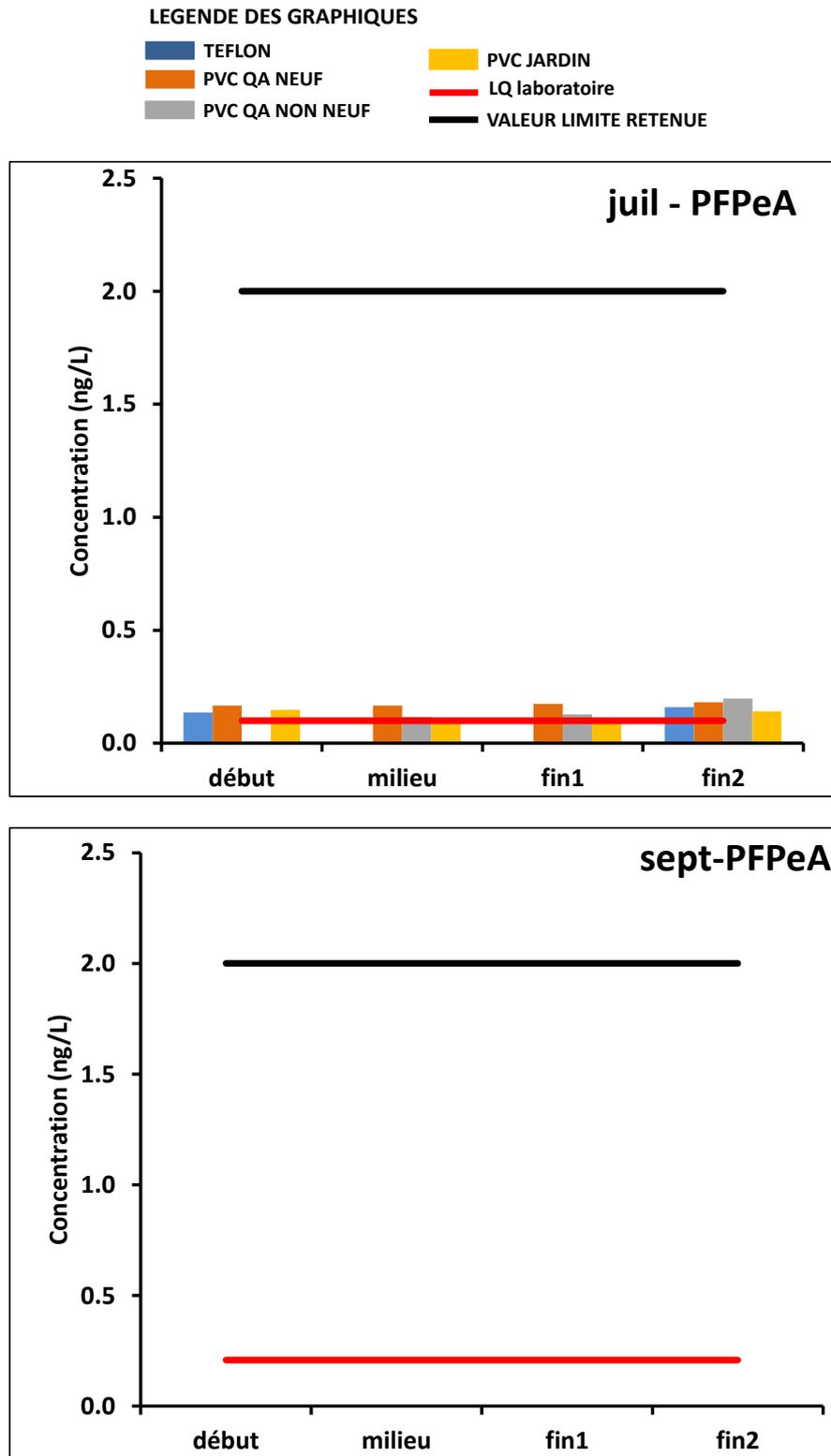


Figure 17 : Concentrations mesurées pour la substance PFPeA

LEGENDE DES GRAPHIQUES

- TEFLON
- PVC QA NEUF
- PVC QA NON NEUF
- PVC JARDIN
- LQ laboratoire
- VALEUR LIMITE RETENUE

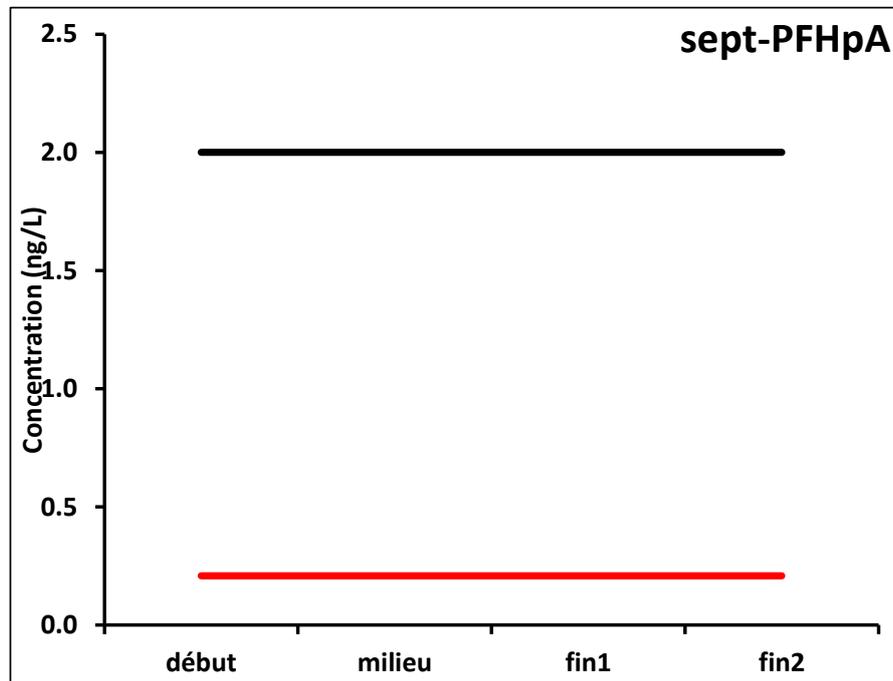
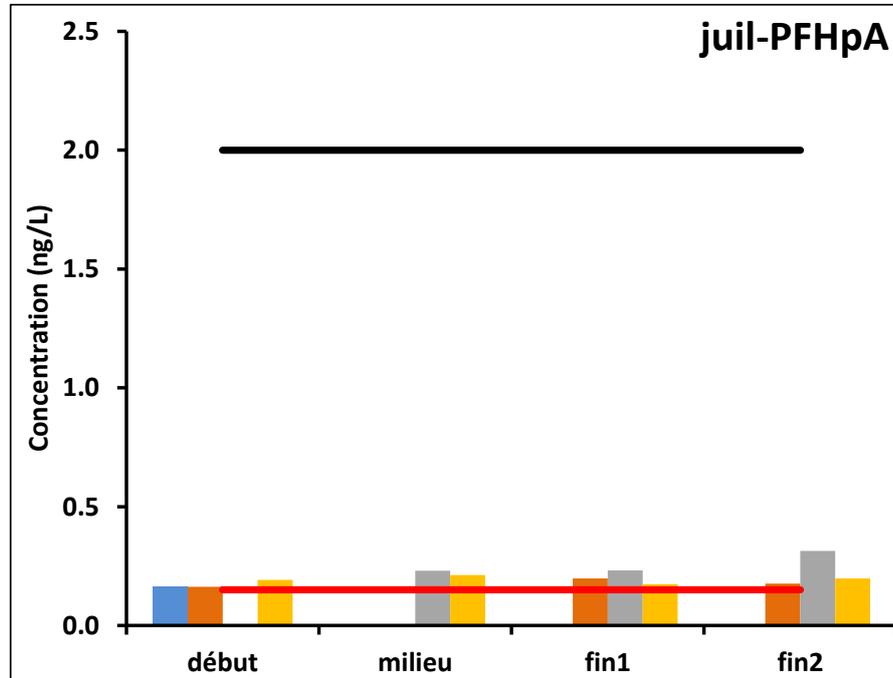


Figure 18 : Concentrations mesurées pour la substance PFHpA

Les résultats obtenus seront discutés par substance et par famille, de façon détaillée, dans la partie 3.3.4. De premiers constats généraux peuvent être établis :

- Les résultats obtenus lors de ces 2 campagnes de prélèvements ne permettent pas de mettre en évidence un effet dû au matériel utilisé lors du prélèvement : il ne semble pas y avoir un tuyau qui serait plus recommandable que les autres pour ce type de surveillance. En effet, les quatre tuyaux testés présentent des performances similaires pour le suivi des substances ciblées dans cette étude.
- Malgré l'application d'une purge correspondante à trois volumes de piézomètre, les concentrations de certaines substances ne diminuent pas significativement au cours de cette purge.
- Les résultats obtenus lors des deux prélèvements effectués en fin de purge (réplicats « fin 1 » et « fin 2 ») sont cohérents (sauf pour quelques cas qui seront détaillés dans les parties suivantes, notamment les phtalates)

3.3.2. Prélèvements « fin de purge » : comparaison avec les « valeurs limites retenues »

Le Tableau 7 permet de comparer les concentrations mesurées dans les échantillons prélevés en fin de purge avec les valeurs limites retenues. La couleur verte de la cellule indique que la concentration mesurée est inférieure à la valeur limite retenue (cf 3.1.1) tandis qu'une couleur rouge indique que la concentration mesurée est supérieure à la valeur limite retenue. Enfin, si la LQ du laboratoire est supérieure à la valeur limite retenue, cela est indiqué par une couleur orange de la cellule. Les résultats sont présentés pour les prélèvements réalisés en fin de purge seulement, puisque ce sont les seuls représentatifs de conditions réelles d'échantillonnage.

Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates, des alkylperfluorés et des alkylphénols en eau souterraine

	famille	LQ JUIL (ng/L)	LQ SEPT (ng/L)	valeur limite (ng/L)	eau emb commerciale JUILLET	JUILLET-Téflon - fin 1	JUILLET-Téflon - fin 2	JUILLET-pvc qual alim neuf - fin 1	JUILLET-pvc qual alim neuf - fin 2	JUILLET-pvc qual alim non neuf - fin 1	JUILLET-pvc qual alim non neuf - fin 2	JUILLET-PVC jardin - fin 1	JUILLET-PVC jardin - fin 2	eau emb commerciale SEPTEMBRE	SEPT-TEFLON-FIN 1	SEPT-TEFLON-FIN 2	SEPT - PVC qual alim neuf - fin 1	SEPT - PVC qual alim neuf - fin 2	SEPT - PVC qual alim non neuf - fin 1	SEPT - PVC qual alim non neuf - fin 2	SEPT-PVC jardin - fin 1	SEPT-PVC jardin - fin 2	
BPA	AkP	20	20	50																			
4-t-BP	AkP	20	25	100																			
4-t-OP	AkP	3	3	30																			
4NP	AkP	20	15	30																			
NP1EC	AkP	4	3	30																			
NP1EO	AkP	10	20	30																			
NP2EO	AkP	3	3	30																			
OP1EO	AkP	1	1	30																			
OP2EO	AkP	1	1	200																			
DMP	Phta	10	25	200																			
DEP	Phta	45	45	200																			
DiPP	Phta	2	3	200																			
DPP	Phta	5	2	200																			
DiBP	Phta	50	50	200																			
DBP	Phta	15	25	200																			
DHP	Phta	5	10	200																			
BBP	Phta	5	10	200																			
DCHP	Phta	1	1	200																			
DEHP	Phta	15	7	200																			
DOP	Phta	1	1	200																			
DBzP	Phta	5	10	200																			
PFBA	PFC	0.25	1.7	2																			
PFPeA	PFC	0.1	0.2	2																			
PFHxA	PFC	0.16	0.5	2																			
PFHpA	PFC	0.15	10.0	2																			
PFOA	PFC	0.2	2.4	2																			
PFNA	PFC	0.26	0.7	2																			
PFDA	PFC	0.2	0.3	2																			
PFBS	PFC	0.05	0.2	2																			
PFHxS	PFC	0.05	2.2	2																			
PFOS	PFC	0.01	0.8	2																			
6:2 FTSA	PFC	0.16	0.0	2																			
PFDS	PFC	0.10	2.7	2																			

Tableau 7 : Comparaison des concentrations mesurées sur les prélèvements réalisés en fin de purge, pour les campagnes de juillet et septembre, avec les valeurs limite retenues. (vert signifie que la valeur mesurée est inférieure à la valeur limite retenue / orange signifie que la LQ du laboratoire était supérieure à la valeur limite retenue et que la valeur mesurée était inférieure à la LQ du laboratoire / rouge signifie que la valeur mesurée est supérieure à la valeur limite retenue)

3.3.3. Remarques préliminaires

Influence de la teneur en MES

Une augmentation de la teneur en MES entre juillet et septembre a été observée. En conséquence, avant les analyses, pour la campagne de septembre, le laboratoire d'analyse a procédé à une décantation de l'échantillon. Les particules les plus grosses n'ont pas été analysées pendant cette campagne et les contaminants liés à celles-ci n'ont pas été quantifiés. En revanche, les colloïdes présents dans les échantillons sont restés en suspension et les substances sorbées sur ces colloïdes sont analysées. Or, les substances suivies dans cette étude ont une affinité importante pour les matières en suspension et les colloïdes.

Une augmentation de la teneur en MES, et par voie de conséquence de la teneur en colloïdes, peut conduire à une augmentation de la concentration totale en contaminant. C'est ce qui est observée pour certaines substances, entre les campagnes de juillet et de septembre, comme cela sera détaillé dans la suite du rapport.

Indications concernant une éventuelle contamination de la nappe

Pour certaines substances, plusieurs prélèvements mettent en évidence des concentrations supérieures à la limite de quantification du laboratoire et/ou de la valeur limite retenue. On considèrera que la nappe n'est pas contaminée (pendant la campagne considérée) dès lors qu'il y a, dans la campagne, au moins un prélèvement pour lequel la concentration est significativement inférieure à la valeur limite retenue. En effet, les concentrations les plus faibles mesurées au cours d'une campagne sont représentatives de la concentration réelle dans la nappe au moment du prélèvement. De plus, si l'opération de prélèvement peut augmenter la concentration de polluant par contamination, il est difficilement envisageable que cette opération diminue la concentration du polluant. Les substances concernées par cette remarque sont les alkylperfluorés suivants : PFOS, PFBS, PFHxS.

3.3.4. Discussion des résultats par substance et par famille

Famille des alkylphénols

- **4NP (cf Figure 1)**
 - Les résultats obtenus sur les 2 réplicats « fin de purge » sont cohérents pour tous les tuyaux, pour les 2 campagnes.
 - Plusieurs tuyaux semblent apporter des contaminations significatives en 4NP, en comparaison à la valeur limite retenue. (Sur les 16 échantillons prélevés en fin de purge, 9 présentent des concentrations supérieures à la valeur limite retenue)
 - En conséquence des détails donnés dans la section 3.3.3, et du fait qu'au moins un prélèvement dans chaque campagne présente une concentration inférieure à la valeur limite retenue, la nappe est considérée « non contaminée ». Aussi, les concentrations supérieures à la valeur limite retenue, mesurées pour cette substance sont dues à une contamination lors des opérations de prélèvements et/ou d'analyse.

- Il est à noter qu'un tuyau contaminé avant de commencer l'échantillonnage ne semble pas se décontaminer par une purge de 3 volumes de piézomètre. C'est le cas du tuyau PVC QA non neuf, lors de la campagne de juillet (cf Figure 1).
 - Dans le cas du tuyau téflon pendant la campagne de septembre, une augmentation de la concentration entre l'échantillon prélevé en début de purge et les deux réplicats prélevés en fin de purge est observée. Cette observation n'a pas été faite pour la campagne de juillet. Aucune raison ne semble pouvoir être avancée à ce jour pour l'expliquer. Il est à noter que les valeurs obtenues en fin de purge en septembre et en juillet sont les mêmes.
 - Ces travaux mettent en évidence une réelle difficulté pour le respect d'une LQ à 30ng/L dans le cadre de la surveillance des eaux souterraines, comme cela est prévu dans la révision de la réglementation en raison d'une contamination possible par le matériel de prélèvement.
- **NP1EC, NP1EO, NP2EO, OP1EO (cf Figure 2 à Figure 5)**
 - Les réplicats obtenus en fin de purge sont cohérents pour les quatre substances.
 - Quelques valeurs mesurées sur l'ensemble des deux campagnes sont légèrement supérieures à la limite de quantification du laboratoire, mais nettement en inférieures à la valeur limite retenue
 - Ces travaux montrent que le matériel d'échantillonnage n'apporte pas de contamination significative en ces quatre substances.
 - Ces travaux ne mettent pas en évidence un type, ou une composition, de tuyau plus adapté pour le suivi de cette substance.
 - **Conclusions, famille des alkylphénols**

Excepté pour 4NP, pour les deux campagnes, les concentrations de toutes les substances sont nettement en deçà de la valeur limite retenue. Quelques valeurs au-dessus de la limite de quantification du laboratoire ont pu être mises en évidence, mais cela ne remet pas en cause l'utilisation du matériel employé pour la surveillance de ces substances en eau souterraine.

Pour plus de la moitié des prélèvements réalisés en fin de purge, les concentrations en 4NP sont supérieures à la valeur limite retenue. C'est le cas en particulier lors de la campagne de juillet avec utilisation du tuyau PVC QA non neuf, qui présente une contamination antérieure à la campagne d'échantillonnage et cette contamination semble perdurer, même après la purge avec trois fois le volume du piézomètre. Cela met en évidence la nécessité d'utiliser un matériel particulièrement propre, voire neuf, pour le suivi de cette substance. Ces travaux montrent une réelle difficulté concernant 4NP, pour le respect d'une concentration à 30 ng/L dans le cadre de la surveillance des eaux souterraines, comme cela est prévu dans la révision de la réglementation. En effet, des contaminations des échantillons au moment du prélèvement, avec des concentrations pouvant dépasser la valeur provisoire donnée dans la révision de la réglementation (voir Tableau 1) ont été observées au cours de ces essais.

Famille des phtalates

- **DEP (cf Figure 6)**
 - Ces travaux mettent en évidence une variabilité importante sur l'ensemble des prélèvements réalisés au cours des deux campagnes. En effet, plusieurs réplicats de fin de purge, réalisés au cours des deux campagnes, ne sont pas cohérents. Il semble que la contamination apportée soit aléatoire et difficile à maîtriser.
 - Pour l'ensemble des essais, les concentrations mesurées sont inférieures à la valeur limite retenue. Les concentrations mesurées sont, pour la majorité des essais, supérieures à la LQ du laboratoire.
 - La nappe ne paraît pas contaminée, puisque lors des deux campagnes, au moins un des prélèvements présente une concentration significativement inférieure à la valeur limite retenue.
 - Un « effet de purge » peut être mis en évidence pour la campagne de juillet avec le tuyau PVC QA non neuf : la concentration en DEP diminue entre les prélèvements début, milieu puis fin de purge. Cet « effet de purge » n'est pas visible pour la campagne de septembre. Cela peut être dû au fait que les 2 tuyaux PVC QA non neufs utilisés en juillet et septembre ne sont physiquement pas les mêmes.
 - Ces travaux ne mettent pas en évidence un type, ou une composition de tuyau plus adapté pour le suivi de cette substance.

- **DiBP (cf Figure 7)**
 - Tous les prélèvements réalisés ont des concentrations supérieures à la valeur limite retenue. Il ne faudrait pas envisager une surveillance de cette substance avec la même valeur limite que pour les autres substances de la famille (200 ng/L). Une contamination systématique, au moment du prélèvement et/ou de l'analyse, qui est supérieure à cette valeur, semble être inévitable. L'origine de cette contamination n'est pas établie à ce jour.
 - Ces travaux mettent en évidence une variabilité importante puisque sur l'ensemble des prélèvements réalisés au cours des deux campagnes, les concentrations sont extrêmement variables, allant de 155 ng/L à 1883 ng/L. Il semble que la contamination apportée soit aléatoire et difficile à maîtriser. En particulier les réplicats de fin de purge réalisés en juillet pour les tuyaux téflon et PVC QA neuf ne sont pas cohérents.
 - Les teneurs mesurées au cours de la campagne de septembre sont moins dispersées que lors de la campagne de juillet
 - La question de la contamination de la nappe peut se poser pour la campagne de juillet, bien qu'un des prélèvements mette en évidence une concentration de l'ordre de la valeur limite retenue. Au cours de la campagne de juillet, la nappe ne paraît pas contaminée, puisqu'au moins un des prélèvements présente une concentration inférieure à la valeur limite retenue.
 - Une surveillance à 500 voire 1000 ng/L paraît plus réaliste que la valeur limite retenue de 200ng/L. Les blancs réalisés à l'aide d'eau embouteillée commerciale présentent également des concentrations importantes en DiBP (cf Tableau 6).
 - Ces travaux ne mettent pas en évidence un type, ou une composition de tuyau plus adapté pour le suivi de cette substance.

- **DBP (cf Figure 8)**

- Les réplicats de fin de purge sont cohérents.
- Ces travaux ne mettent pas en évidence un type, ou une composition de tuyau plus adapté pour le suivi de cette substance.
- Toutes les valeurs mesurées sont significativement inférieures à la valeur limite retenue.
- Ces travaux ne remettent pas en cause le suivi de la substance à une valeur de 200 ng/L dans le cadre de la surveillance des eaux souterraines, comme cela est prévu dans la révision de la réglementation.

- **DEHP (cf Figure 9)**

- Les réplicats de fin de purge correspondant aux tuyaux téflon et PVC QA non neuf lors de la campagne de juillet ne sont pas cohérents. Cela peut être dû à une contamination ponctuelle d'un des réplicats au moment de l'échantillonnage et/ou de l'analyse. En effet, aucune de ces contaminations n'est confirmée lors de la campagne de septembre.
- Les concentrations mesurées en septembre sont plus faibles que celles mesurées en juillet. Cela pourrait être dû à la présence de MES dans les échantillons de la campagne de septembre qui a conduit à une décantation des échantillons avant analyse (analyse de la seule phase surnageante). Le DEHP serait alors plutôt lié aux particules de MES de taille importantes, non analysées. D'autres études seraient nécessaires pour confirmer ce point.
- Ces travaux ne mettent pas en évidence un type de tuyau plus adapté pour le suivi de cette substance.
- Ces travaux ne remettent pas en cause le suivi de la substance à une valeur de 200 ng/L dans le cadre de la surveillance des eaux souterraines, comme cela est prévu dans la révision de la réglementation.

- **DMP (cf Figure 10)**

- Les réplicats obtenus en fin de purge sont cohérents pour les deux campagnes.
- Quelques valeurs mesurées sur l'ensemble des deux campagnes sont légèrement supérieures à la limite de quantification du laboratoire, mais nettement inférieures à la valeur limite retenue.
- Ces travaux montrent que le matériel d'échantillonnage n'apporte pas de contamination pour ces deux substances.
- Ces travaux ne mettent pas en évidence un type, ou une composition de tuyau plus adapté pour le suivi de cette substance.

- **Conclusions, famille phtalates**

En moyenne, les résultats obtenus lors des deux campagnes sont du même ordre de grandeur, et inférieurs à la valeur limite retenue, sauf pour le DiBP. Néanmoins, dans certains cas, les deux prélèvements réalisés en fin de purge, qui représentent le même échantillon, présentent des concentrations significativement différentes. Ces conclusions, relatives au prélèvement des échantillons en fin de purge mettent en évidence la complexité du processus

prélèvement/analyse pour ces substances. Ces travaux ne mettent pas en évidence de tuyau plus adapté pour le suivi des substances de cette famille.

Pour les substances concernées par la révision de la réglementation (cf Tableau 1), ces travaux ne remettent pas en cause le suivi des phtalates à une valeur guide de 200 ng/L dans le cadre de la surveillance des eaux souterraines, comme cela est prévu dans la révision de la réglementation.

Famille des alkylperfluorés

- **PFHxA (cf Figure 11)**

- Les réplicats obtenus en fin de purge sont cohérents excepté pour le tuyau PVC QA non neuf lors de la campagne de septembre. Cela peut être dû à une contamination d'un des deux réplicats au cours de l'échantillonnage et/ou de l'analyse.
- Les concentrations mesurées lors de la campagne de juillet sont inférieures à la valeur limite retenue mais supérieures à la limite de quantification du laboratoire.
- En revanche, les prélèvements réalisés en septembre présentent des concentrations au moins égales à la valeur limite retenue. Les raisons de cette augmentation pourraient être soit une contamination de la nappe entre juillet et septembre, soit l'augmentation de la teneur en MES, et donc en colloïdes. Il est en effet peu probable que tous les échantillons d'une même campagne (septembre) aient été contaminés de façon aussi importante.
- Ces travaux ne mettent pas en évidence un type ou une composition de tuyau plus adapté pour le suivi de cette substance.
- Pendant la campagne de septembre, ces travaux ont mis en évidence une réelle difficulté pour le respect d'une LQ à 2 ng/L dans le cadre de la surveillance des eaux souterraines, comme cela est prévu dans la révision de la réglementation.

- **PFHxS (cf Figure 12)**

- Tous les prélèvements réalisés ont des concentrations supérieures à la valeur limite retenue. Il ne faudrait pas envisager une surveillance de cette substance avec la même valeur limite que pour les autres substances de la famille. En effet, cette étude met en évidence une contamination systématique, au moment du prélèvement et/ou de l'analyse, qui est supérieure à cette valeur.
- Les réplicats obtenus en fin de purge pendant les deux campagnes sont cohérents, excepté pour le tuyau PVC QA non neuf lors de la campagne de septembre, ce qui peut être attribué à une contamination ponctuelle d'un des réplicats.
- Ces travaux mettent en évidence des différences entre les campagnes de juillet et septembre. La concentration moyenne lors de la campagne de juillet était de 20 ng/L tandis qu'elle était de 60 ng/L pour la campagne de septembre. Cette augmentation peut être attribuée à la présence d'une teneur importante de colloïdes lors de la campagne de septembre.
- Les blancs réalisés à l'aide d'eau embouteillée commerciale sont exempts de cette substance.
- Au cours des deux campagnes, aucun des échantillons ne présente de concentration inférieure à la valeur limite retenue. Ainsi, la question de la contamination de la nappe se pose.

- Ces travaux ne mettent pas en évidence un type ou une composition de tuyau plus adapté pour le suivi de cette substance.
- **PFBA et PFPeA (respectivement Figure 13 et Figure 17)**
 - Les réplicats obtenus en fin de purge sont cohérents pour les deux substances.
 - Quelques valeurs mesurées sur l'ensemble des deux campagnes sont légèrement supérieures à la limite de quantification du laboratoire, mais nettement inférieures à la valeur limite retenue.
 - Ces travaux montrent que le matériel d'échantillonnage n'apporte pas de contamination pour ces deux substances.
 - Ces travaux ne mettent pas en évidence un type de tuyau plus adapté pour le suivi de cette substance.
- **PFBS (cf Figure 14),**
 - Tous les prélèvements réalisés ont des concentrations supérieures à la valeur limite retenue. Il ne faudrait pas envisager une surveillance de cette substance avec la même valeur limite que pour les autres substances de la famille. En effet, de nombreux prélèvements réalisés au cours de cette étude ont conduit à des concentrations supérieures à la valeur limite retenue.
 - Pour la campagne de septembre, pour les quatre tuyaux, un manque de cohérence entre les réplicats peut être mentionné, mettant en évidence une variabilité importante. Il semble que la contamination apportée soit aléatoire et difficile à maîtriser.
 - Ces travaux montrent également des différences entre les campagnes de juillet et septembre, qui peuvent être attribuées à la teneur importante en MES et en colloïdes lors de la campagne de septembre. En effet, les concentrations mesurées dans les échantillons lors des 2 campagnes ne sont pas tout à fait identiques : autour de 3 ng/L pour la campagne de juillet et de 10 ng/L pour la campagne de septembre.
 - Cette substance n'a pas été quantifiée dans les blancs réalisée à l'aide d'eau embouteillée commerciale.
 - Plusieurs échantillons prélevés en juillet présentent des concentrations inférieures à la valeur limite retenue. Ainsi la contamination de la nappe pour la campagne de juillet n'est pas vérifiée. En revanche, aucun des échantillons de septembre ne présente de concentration inférieure à la valeur limite retenue. L'augmentation de la concentration entre juillet et septembre pourrait être due à une évolution du milieu entre juillet et septembre, ou bien à l'augmentation de la teneur en MES, donc en colloïdes.
 - Ces travaux ne mettent pas en évidence un type ou une composition de tuyau plus adapté pour le suivi de cette substance.
- **PFOA (cf et Figure 15)**
 - Les réplicats obtenus en fin de purge sont cohérents pour les deux substances.
 - Les résultats obtenus lors de la campagne de juillet sont systématiquement inférieurs à la valeur limite retenue (mais légèrement supérieurs à la limite de quantification du laboratoire). En revanche, il n'est pas possible de conclure sur les résultats de

septembre car la limite de quantification rendue par le laboratoire est supérieure à la valeur limite retenue.

- La LQ du laboratoire est 2.4 ng/L en septembre, ce qui est proche de la valeur limite retenue (2 ng/L). Les concentrations mesurées en septembre sont systématiquement inférieures à la LQ, pour les quatre tuyaux testés. On peut raisonnablement penser que les quatre tuyaux testés sont compatibles avec le suivi de PFOA, à la valeur de 2 ng/L.
- Ces travaux ne mettent pas en évidence un type ou une composition de tuyau plus adapté pour le suivi de cette substance.
- Ces travaux ne remettent pas en cause le suivi de la substance à une valeur de 2 ng/L dans le cadre de la surveillance des eaux souterraines, comme cela est prévu dans la révision de la réglementation.

- **PFOS (cf Figure 16)**

- Les réplicats obtenus en fin de purge sont cohérents.
- Tous les prélèvements réalisés au cours des deux campagnes ont des concentrations supérieures à la valeur limite retenue. De plus, les concentrations mesurées lors de la campagne de septembre sont environ trois fois plus importantes que celles mesurées lors de la campagne de juillet.
- Pour cette substance, la question de la contamination de la nappe se pose car aucun prélèvement réalisé lors des deux campagnes ne présente une concentration inférieure à la valeur limite retenue.
- Une évolution de la nappe entre juillet et septembre est également possible car, pour tous les prélèvements, une augmentation de la concentration entre les deux campagnes est observée. Cette augmentation pourrait également être due à l'augmentation de la teneur en MES, et donc en colloïdes.
- Ces travaux ne mettent pas en évidence un type ou une composition de tuyau plus adapté pour le suivi de cette substance.
- Ces travaux mettent en évidence une réelle difficulté pour le respect d'une LQ à 2 ng/L dans le cadre de la surveillance des eaux souterraines, comme cela est prévu dans la révision de la réglementation.

- **PFHpA (cf Figure 18)**

- Les réplicats obtenus en fin de purge sont cohérents.
- Il est à noter que la LQ du laboratoire est passée de 0,15 à 10 ng/L entre les deux campagnes.
- Les résultats obtenus lors de la campagne de juillet sont systématiquement inférieurs à la valeur limite retenue (mais légèrement supérieurs à la limite de quantification du laboratoire). En revanche, il n'est pas possible de conclure sur les résultats de septembre car la limite de quantification rendue par le laboratoire est supérieure à la valeur limite retenue.
- La LQ du laboratoire pour la campagne de septembre est de 10 ng/L, alors que la valeur limite retenue est de 2 ng/L. Étant donné qu'il y a un facteur 5 entre les deux valeurs, il n'est donc pas possible d'aller plus loin dans l'interprétation des résultats de septembre pour cette substance.
- Ces travaux montrent que le matériel d'échantillonnage n'apporte pas de contamination en PFHpA. Le suivi de cette substance à une valeur de 2 ng/L dans le cadre de la

surveillance des eaux souterraines, comme cela est prévu dans la révision de la réglementation paraît cohérente. Cependant en raison de la présence de MES et de colloïdes lors de la campagne de septembre, la LQ a été augmentée. Cela complique l'exploitation des résultats et met en évidence des difficultés liées à la présence de MES dans les échantillons

- Ces travaux ne mettent pas en évidence un type ou une composition de tuyau plus adapté pour le suivi de cette substance.

- **PFDS**

Pour cette substance, il n'y a pas de figure associée car toutes les valeurs mesurées sont inférieures à la LQ du laboratoire.

- Les résultats obtenus lors de la campagne de juillet sont systématiquement inférieurs à la LQ du laboratoire et à la valeur limite retenue.
- Les résultats obtenus lors de la campagne de septembre sont inférieurs à la LQ du laboratoire. Cependant, il n'est pas possible de conclure sur les résultats de cette campagne car la limite de quantification du laboratoire (2.7 ng/L) est supérieure à la valeur limite retenue (2 ng/L). Ces deux valeurs sont proches.
- Les quatre tuyaux testés semblent compatibles avec le suivi de PFDS à cette teneur.

- **Conclusions, famille des alkylperfluorés**

De façon générale, les concentrations mesurées en septembre sont significativement plus importantes que celles mesurées en juillet. La tendance étant observée pour toutes les substances suivies de la famille, on pourrait envisager une évolution du milieu entre juillet et septembre ou bien attribuer cette variation à la présence de MES lors de la campagne de septembre.

Les répliqués obtenus en fin de purge sont cohérents, exception faite de ceux obtenus avec le tuyau QA non neuf lors de la campagne de septembre. En effet, pour 3 substances de la famille des PFC (PFHxA, PFHxS, PFBS), une différence d'un facteur deux entre les deux campagnes peut être mise en évidence. Elle peut être attribuée à une contamination au moment du prélèvement et/ou de l'analyse.

3.3.5. Comparaison avec les résultats obtenus en 2012 (phtalates uniquement)

Les phtalates quantifiés en 2012 sont sensiblement les mêmes qu'en 2014. En revanche, les concentrations déterminées lors des 2 campagnes de 2014 sont plus importantes que celles mesurées en 2012, pourtant les essais ont été effectués à la même période de l'année en 2012 et 2014 (échantillonnages réalisés le 29 août en 2012 et début juillet et début septembre en 2014). Les concentrations mesurées en 2012 et 2014 restent globalement faibles par rapport aux valeurs limites retenues. Aucune raison évidente de cette augmentation ne peut être donnée à ce jour. D'autres études sont nécessaires pour apporter des informations complémentaires sur ce point.

4. Conclusion

Ces travaux montrent que les quatre types de tuyaux testés conduisent à des résultats très similaires pour réaliser le suivi de certaines substances de la famille des phtalates, des alkylperfluorés et des alkylphénols. A ce stade, il n'est pas possible de préconiser un matériau plutôt qu'un autre, ni de proscrire un type de matériaux pour ces applications.

Ces travaux mettent néanmoins en évidence les difficultés liées à des contaminations, soit au cours de la phase d'échantillonnage, soit lors de l'analyse. En particulier, des contaminations significatives ont été observées en 4NP, DiBP, PFHxA et dans une moindre mesure en DEP. Pour ces substances, la maîtrise de l'intégralité de la chaîne d'échantillonnage et d'analyse est complexe. Malgré les précautions prises pour ces travaux, l'utilisation de matériel neuf et dédié, des contaminations ponctuelles (au moment de l'échantillonnage et/ou de l'analyse) ont été mises en évidence. Cela peut se traduire par des incohérences entre deux réplicats, ou par des valeurs supérieures aux limites de quantification retenues pour la surveillance de cette substance.

La présence dans la nappe de certaines substances est suspectée pour PFHxS, PFBS, PFOS. De plus, pour les substances PFHxA, PFHxS, PFBS et PFOS, les deux campagnes sont difficilement comparables, en raison d'une augmentation importante des concentrations. Cela peut être dû à une évolution du milieu dans lequel ont eu lieu les prélèvements, ou bien à une augmentation de la teneur en MES, et donc en colloïdes lors de la campagne de septembre.

L'utilisation de matériel spécifique et correctement conditionné reste un prérequis pour le suivi de telles substances dans le milieu naturel. Les origines de ces substances étant multiples, les contaminations possibles sont nombreuses et difficiles à maîtriser. En particulier, ces travaux ont montré que certaines contaminations peuvent être durables, malgré un temps de purge correspondant aux bonnes pratiques d'échantillonnage. En particulier, un tuyau contaminé en 4NP avant l'échantillonnage n'a pas été décontaminé par une purge équivalente à trois volumes de piézomètre.

Pour certaines substances, notamment pour le DiBP et le DEP, une très grande variabilité des résultats sur les deux campagnes et des concentrations dépassant régulièrement la « valeur limite retenue » de 200 ng/l ont été observées. Aucun effet systématique du matériel n'a été mis en évidence. Ainsi, au vu des données disponibles, une surveillance à des teneurs inférieures à 500 voire 1000 ng/l semble peu réaliste à l'heure actuelle pour ces 2 composés (la chaîne analytique dans son ensemble semble insuffisamment maîtrisée).

Des réflexions portant sur la réalisation de blancs de terrain et/ou blanc de matériel représentent une perspective pour ce travail. Il pourrait également être envisagé de réaliser des trempages d'une partie des tuyaux afin de confirmer / infirmer, en conditions défavorables, un relargage par ces tuyaux. D'autres essais, portant sur d'autres substances sujettes à la contamination des échantillons au moment du prélèvement, pourraient également être envisagés.

5. Bibliographie

- [1] J.-P. Ghestem, Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates en eau souterraine. rapport final, 2012, pp. 30.
- [2] B. Lopez, and A. Laurent, Campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines de métropoles, 2013.
- [3] F. Gal, Nature des tuyaux utilisés en échantillonnage d'eau souterraine: impact sur la qualité des données de surveillance de substances chimiques, 2011.
- [4] C. Ferret, and B. Lepot, Matériel d'échantillonnage en téflon: impact sur les données de surveillance de phtalates et de composés perfluorés dans les eaux, 2013.
- [5] Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil du 12 août 2013, 2013/39/UE, 2013/39/UE.
- [6] Directive 2003/53/CE du parlement européen et du conseil du 18 juin 2003, 2003/53/CE, 2003/53/CE.
- [7] Avis relatif aux limites de quantification des couples "paramètres-matrice" de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques, avis du 21 janvier 2012, avis du 21 janvier 2012.



Centre scientifique et technique
Direction des Laboratoires
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr