

Recommandations techniques

*Opérations d'analyse physico-chimique
des eaux et des sédiments en milieu continental
dans le cadre des programmes
de surveillance DCE*

Contexte de programmation et de réalisation

Ce guide a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2022-2023, thème D « Amélioration des opérations d'analyse physico-chimique » - Action D2a « Guide de recommandations techniques ».

Auteurs

Laurence AMALRIC (BRGM)
Jean-Philippe GHESTEM (BRGM)
Sophie LARDY-FONTAN (LNE)
Béatrice LALERE (LNE)
Azziz ASSOUMANI (INERIS)
Marina COQUERY (INRAE)

Guide rédigé avec la contribution de

Anne GROUHEL (IFREMER)
Nathalie GUIGUES (LNE)

Contact principal

Azziz ASSOUMANI (azziz.assoumani@ineris.fr)

Référence du document

AQUAREF - Opérations d'analyse physico-chimique des eaux et des sédiments en milieu continental dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques – Édition 2024

Droits d'usage

Accès public

Avec le soutien de



Évolutions 2018 → 2024

Le 30/03/2024

Éditoriales

- Modification du préambule
- Déplacement ou suppression de certains paragraphes pour améliorer la cohérence et la lisibilité du guide
- Ajout d'une barre bleue verticale dans la marge pour mettre en avant les nouveautés

Techniques

- Mise à jour par rapport aux évolutions des parties communes du Guide des opérations d'analyse physico-chimique du biote en milieu continental et du Guide des opérations d'analyse physico-chimique des eaux résiduaires urbaines et industrielles
- Lien avec les derniers documents et travaux AQUAREF sur la stabilité
- Ajout de références de normes dans la partie *Généralités*
- Mise à jour de la partie *Flaconnage destiné à l'échantillonnage d'eau*
- Mise à jour de la partie *Délais de mise en analyse*
- Mise à jour des parties *Recommandations générales pour assurer la fiabilité des analyses* et *Recommandation vis-à-vis des risques de contamination*
- Ajout de préconisations dans la partie *Cas de substances problématiques* (Substances non recommandées pour la surveillance, alkylphénols, acide acétylsalicylique, œstrogènes, biocides et surfactants, antibiotiques)

TABLE DES MATIÈRES

1	Généralités	8
2	Démarche qualité	9
3	Responsabilités du laboratoire en matière d'échantillonnage	10
3.1	Responsabilité organisationnelle	10
3.2	Matériel à la charge du laboratoire et consignes associées	10
3.2.1	Flaconnage destiné à l'échantillonnage d'eau	11
3.2.2	Flaconnage destiné à l'échantillonnage de sédiment	12
4	Conditionnement et transport	12
4.1	Antibiotiques	12
4.2	Hormones	12
4.3	Biocides et surfactants	12
5	Responsabilités du laboratoire en matière de réception des échantillons	13
5.1	Contrôles à réception	13
5.2	Délais de mise en analyse (eaux et sédiments)	13
5.2.1	Échantillons d'eau interstitielle des sédiments de plan d'eau	14
5.2.2	Échantillons de sédiment	14
6	Analyse	15
6.1	Recommandations générales pour assurer la fiabilité des analyses	15
6.2	Recommandation vis-à-vis des risques de contamination	16
6.3	Cas de substances problématiques	17
6.3.1	Substances non recommandées pour la surveillance	17
6.3.2	Alkylphénols	21
6.3.3	Acide acétylsalicylique (ou aspirine)	21
6.3.4	Dithiocarbamates	22
6.3.5	Parabènes	22
6.3.6	Estrogènes	22
6.3.7	Biocides et surfactants	23
6.3.7	Antibiotiques	23
6.4	Recommandations pour l'analyse des eaux	23
6.4.1	Homogénéisation des échantillons	23
6.4.2	Analyse des métaux	23
6.4.3	Chlorophylle a et phéopigments	24
6.4.4	Teneur en matières minérales	24
6.5	Recommandation pour l'analyse des sédiments	27
6.5.1	Pré-traitement des sédiments	27
6.5.2	Caractérisation granulométrique	27
6.5.3	Caractérisation du taux de matière sèche	28
6.5.4	Carbone Organique Total (COT)	29
6.5.5	Métaux et métalloïdes	29

6.5.6 Substances organiques	29
6.5.6 Cas particulier des sédiments des plans d'eaux	30
7 Expression des résultats et métadonnées	30
7.1 Résultats analytiques	30
7.1.1 Rendu des résultats pour les substances dont les étalons sont sous forme de sels	30
7.1.2 Rendu des résultats dans le cadre d'une somme de paramètres.....	30
7.1.3 Rendu des résultats pour les sédiments.....	31
7.2 Validation des résultats avant transmission	31
8 Références.....	33
9 Liste des annexes	36

Préambule

Les guides AQUAREF regroupent les recommandations techniques d'AQUAREF pour la réalisation des opérations d'échantillonnage et d'analyse dans les programmes de surveillance chimique liés à la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) et la directive-cadre « stratégie pour le milieu marin » (DCSMM). Ils portent sur les eaux superficielles (eau, sédiment, biote) continentales et marines, les eaux souterraines et les eaux résiduaires urbaines et industrielles. Ils intègrent les dispositions de l'arrêté « surveillance » du 26 avril 2022, de l'arrêté « agrément des laboratoires » du 26 juin 2023, de l'avis « limites de quantification » associé à celui-ci, et les textes relatifs à la surveillance des eaux résiduaires. Ils peuvent également être utilisés dans d'autres contextes de surveillance ou de diagnostic des milieux.

Les guides AQUAREF s'adressent aux opérateurs d'échantillonnage et d'analyse ainsi qu'aux maîtres d'ouvrages de prestations (demandeur) qui pourront utiliser les recommandations techniques pour élaborer leurs cahiers des charges. Les guides AQUAREF ne se substituent pas aux guides ministériels^{1,2} mais proposent des aspects techniques complémentaires ou des évolutions possibles par rapport à celui-ci.

Les recommandations techniques formulées sont basées sur l'état de l'art disponible à la date de rédaction, dont les retours d'expériences et les résultats des études AQUAREF. Elles visent à concilier l'objectif de fiabilité des données et la faisabilité opérationnelle de mise en œuvre. Les recommandations de ce guide s'appuient sur les textes réglementaires en vigueur au moment de sa rédaction. Il est conseillé aux laboratoires et aux demandeurs de veiller à disposer des dernières versions en vigueur de ces textes.

Les termes « recommande », « doit » ou « recommandation » utilisés dans les guides AQUAREF indiquent que les pratiques décrites sont indispensables pour la qualité des données *in fine*. Des pratiques alternatives peuvent être mises en œuvre s'il est démontré que celles-ci conduisent à des résultats équivalents à la pratique recommandée. Les termes « propose » ou « proposition » sont utilisés pour des préconisations complémentaires, non indispensables, visant à répondre à des exigences qualitatives accrues/renforcées.

Pour les dispositions techniques non indiquées dans ses guides, AQUAREF recommande de s'appuyer sur les normes et documents techniques de référence en vigueur.

Certaines données techniques concernant les substances intégrées récemment dans les programmes de surveillance (arrêté du 26 avril 2022) ne sont pas disponibles ou consolidées. Pour ces substances, les recommandations d'AQUAREF sont basées sur les bonnes pratiques génériques et sont susceptibles d'évoluer.

Les guides AQUAREF n'ont pas de valeur réglementaire. Leur utilisation, intégrale ou partielle, est faite sous la seule et entière responsabilité de l'utilisateur.

Les concepts et les définitions nécessaires à la lecture des guides sont regroupés dans un document unique « Opérations d'échantillonnages et d'analyses physico-chimiques pour la surveillance des milieux aquatiques – Définitions ».

http://www.aquaref.fr/system/files/Definitions_echantillonnage_analyse_VF.pdf

Les codes Sandre indiqués sont applicables à la date de publication, mais susceptibles d'évolution ultérieure. Il appartient à l'utilisateur de vérifier leur actualisation :

<http://www.sandre.eaufrance.fr/Rechercher-une-donnee-d-un-jeu>

Chaque guide est référencé par son année de mise à jour. La dernière version annule et remplace les versions précédentes.

¹ Guide pour la demande de prestation d'échantillonnage et d'analyse physicochimique dans le cadre de la surveillance DCE, Ministère de la Transition écologique et solidaire, 2018

² Guide de mise en œuvre de la réglementation applicable aux ICPE en matière de rejets de substances dangereuses dans l'eau, Ministère de la Transition écologique et solidaire, 2018

Guides AQUAREF disponibles :

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

Guides échantillonnage « milieu »

- Guide des opérations d'échantillonnage d'eau en eau souterraine
- Guide des opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau
- Guide des opérations d'échantillonnage d'eau en plan d'eau
- Guide des opérations d'échantillonnage de sédiments en milieu continental
- Guide des opérations d'échantillonnage en milieu marin (eau, sédiment, biote)

Guide conditionnement transport « biote »

- Conditionnement et transport des échantillons biote (poisson) en milieu continental (cours d'eau – plan d'eau)

Guides analyse « milieu »

- Guide des opérations d'analyse physico-chimique des eaux et des sédiments en milieu continental
- Guide des opérations d'analyse physico-chimique du biote en milieu continental
- Guide des opérations d'analyse physico-chimique des sédiments et du biote en milieu marin

Spécificité DROM

- Opérations d'échantillonnage d'eau pour la surveillance des milieux aquatiques - Module spécifique DROM

Guides eaux résiduares

- Guide technique opérationnel des pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel
- Guide des opérations d'analyse physico-chimique des eaux résiduares urbaines et industrielles dans le cadre des programmes de surveillance

Guides Échantillonneurs intégratifs passifs

- Opérations d'échantillonnage par échantillonneurs intégratifs passifs en cours d'eau et eau littorale dans le cadre des programmes de surveillance DCE
- Opérations d'analyse physico-chimique sur échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) en cours d'eau et eau littorale dans le cadre des programmes de surveillance DCE

1 Généralités

La surveillance réglementaire des contaminants chimiques dans les eaux continentales est spécifiquement définie par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) ainsi que par les dispositions de l'arrêté « surveillance » du 26 avril 2022, de l'arrêté « agrément des laboratoires » du 26 juin 2023 et de l'avis « limites de quantification » qui lui est associé.

Le présent guide formule différentes recommandations en matière d'opérations d'analyse des eaux (superficielles et souterraines) et des sédiments dans ce contexte. Il peut être appliqué dans le cadre d'une analyse réglementaire et dans une optique d'étude prospective. Il est à noter que ce guide ne s'applique pas aux bioessais, et notamment la mesure de l'activité œstrogénique, bien que cités dans l'arrêté surveillance. Les bioessais feront l'objet de recommandations spécifiques.

Comme pour l'échantillonnage, la bonne pratique de l'analyse conditionne en très grande partie la fiabilité, la comparabilité des données de mesure et donc l'interprétation qui peut en être faite. Il est donc indispensable de prendre toutes les dispositions pour assurer la représentativité des échantillons lors du processus d'analyse au laboratoire depuis leur prise en charge jusqu'au rendu des résultats.

Une bonne coordination entre le préleveur et le laboratoire³ est indispensable pour la qualité des données notamment pour les étapes suivantes : respect des délais entre échantillonnage et analyse, respect des consignes relatives au flaconnage, conditionnement, conservation, transport, ...

Le présent guide formule différentes recommandations en matière d'opérations d'analyse. En raison de leur diversité, ce guide ne peut prétendre à un caractère exhaustif. AQUAREF recommande que pour les dispositions non indiquées dans ce guide, notamment relatives à la validation des méthodes analytiques, les opérateurs d'analyses prennent comme référence les normes et guides en vigueur :

- la norme NF T 90-210 « Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire » ;
- la norme NF ISO 11352 « Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité » ;
- la norme NF ISO 21253-1 « Qualité de l'eau-Méthodes d'analyse de composés multi-classes - Partie 1 : critères pour l'identification des composés cibles par chromatographie en phase gazeuse et liquide et spectrométrie de masse » ;
- la norme NF ISO 21253-2 « Qualité de l'eau - Méthodes d'analyse de composés multi-classes - Partie 2 : critères pour la détermination quantitative de composés organiques avec une méthode d'analyse de composés multi-classes » ;
- la norme XP X31-131 « Méthodes d'essais pour la caractérisation environnementale des matrices solides - Caractérisation des méthodes d'analyses - Guide pour la validation de méthodes d'analyses physico-chimiques sur les matrices sols, sédiments et boues et pour le choix des échantillons d'essai ;
- le fascicule FD T 90-240 « Qualité de l'eau - Lignes directrices pour la conduite et la validation d'études de stabilité de paramètres physico-chimiques dans le domaine de l'eau » ;
- la norme XP CEN/TS 16800 « Lignes directrices pour la validation des méthodes d'analyse physico-chimiques ».

³ Pour l'intégralité du guide, le terme laboratoire désigne le laboratoire en charge des analyses

Les documents en cours de révision ou d'élaboration à la date de rédaction de ce guide ont également été considérés :

- ISO 5667-3:2024 Qualité de l'eau -- Échantillonnage -- Partie 3: Conservation et manipulation des échantillons d'eau.

Les indications relatives à l'échantillonnage des milieux eaux et sédiments continentaux sont disponibles dans les guides AQUAREF correspondant :

- Guide des opérations d'échantillonnage d'eau en eau souterraine
- Guide des opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau
- Guide des opérations d'échantillonnage d'eau en plan d'eau
- Guide des opérations d'échantillonnage de sédiments en milieu continental.

Pour les DROM, des recommandations particulières concernant le transport et l'acheminement des échantillons sont présentées dans le document référencé « AQUAREF - Opérations d'échantillonnage d'eau pour la surveillance des milieux aquatiques - Module spécifique DOM - Recommandations techniques ».

2 Démarche qualité

Le demandeur des opérations s'assure que le laboratoire applique un système de gestion de la qualité conforme à la norme NF EN ISO/CEI 17025 ou à toute autre norme équivalente reconnue à l'échelle internationale (l'équivalence éventuelle est à justifier par le laboratoire). L'accréditation par un organisme national d'accréditation répond à cette exigence.

Si les paramètres entrent dans le champ de l'agrément, le laboratoire et ses éventuels sous-traitants et co-traitants doivent disposer de cet agrément.

Le système de gestion de la qualité inclut l'habilitation du personnel aux opérations d'analyse. Dans le cas d'une utilisation liée à une relation contractuelle entre un demandeur et un prestataire, AQUAREF recommande que le prestataire apporte la preuve de la lecture de ce document et de tout autre document technique de référence attaché au programme de surveillance concerné (attestation de lecture par exemple).

Dans le cas où, pour un paramètre donné, le laboratoire se réclame d'un système d'assurance qualité (accréditation par exemple), les résultats pour ce paramètre doivent, sauf exception dûment justifiée et acceptée par le demandeur, être remis sous couvert de ce système qualité. Dans son offre remise au demandeur, le laboratoire devra préciser les critères d'exception qui conduisent à la remise d'un résultat hors accréditation (délais de réception, température...).

Le laboratoire rédige un plan d'assurance qualité. Ce document précise notamment les moyens que l'organisme (ainsi que sous-traitant et co-traitant) met à disposition pour assurer la réalisation des analyses dans les meilleures conditions et la responsabilité des différentes parties. Il liste notamment les documents de référence à respecter et propose un synoptique des organismes intervenants en précisant leur rôle et responsabilité dans le processus. Le plan d'assurance qualité détaille également les modalités de mise en œuvre des présentes recommandations techniques qui ne seraient pas prises en compte par le système d'assurance qualité du laboratoire.

La traçabilité documentaire des opérations doit être assurée à toutes les étapes de la préparation de la campagne jusqu'à la restitution des résultats. Une attention particulière est à porter à l'exactitude et à la validation des informations contenues dans les fichiers informatiques de rendu des résultats (par exemple, fraction analysée, méthode, LQ...).

3 Responsabilités du laboratoire en matière d'échantillonnage

3.1 Responsabilité organisationnelle

Un responsable chargé d'assurer la bonne coordination entre les opérations d'échantillonnage et les analyses de laboratoire doit être identifié. Cette coordination est particulièrement importante pour les étapes suivantes :

- respect des délais entre échantillonnage et analyse,
- respect des consignes relatives au flaconnage, conditionnement, conservation, transport, etc...

Le laboratoire est responsable :

- du choix technique du matériel cité en 3.2,
- de l'approvisionnement et de la vérification de l'absence de contamination de celui-ci,
- de la transmission des consignes d'utilisation du flaconnage, de conditionnement et de transport des échantillons.

3.2 Matériel à la charge du laboratoire et consignes associées

Le laboratoire doit :

- mettre à la disposition des opérateurs d'échantillonnage les flacons (les flacons à large ouverture sont à privilégier pour les eaux de surface et les sédiments), les réactifs, les systèmes de filtration sur site (seringues, filtres, autres), et le matériel nécessaire au conditionnement et transport des échantillons (glacières, blocs eutectiques, enregistreurs de température,...). Ce dernier doit avoir la capacité de maintenir une température de transport de 5 ± 3 °C. Pour le suivi de la température, plusieurs moyens peuvent être mis en œuvre : pastilles, thermomètre flacon, enregistreur...^[1]. La méthodologie retenue pour satisfaire cette exigence et sa performance doit être décrite ;
- s'assurer que le matériel fourni est exempt de contamination (réalisation régulière de blancs de flaconnage par exemple selon NF X06-021 : Application de la statistique – Principes du contrôle statistique de lots^[2], réactifs, matériel, ...) ;
- s'assurer que les volumes prélevés sont compatibles avec la réalisation de l'analyse de l'ensemble des paramètres ;
- identifier clairement les flacons vis-à-vis de l'analyse à réaliser ;
- fournir aux opérateurs d'échantillonnage, avant le début de la campagne d'échantillonnage, les consignes liées au flaconnage (nature, volume, mode de remplissage et de manipulation), à l'étiquetage, au conditionnement des échantillons sur site, les éventuelles consignes de rinçage des flacons, et les consignes liées aux conditions de transport. AQUAREF recommande que les dispositions des normes en vigueur et notamment de la norme NF EN ISO 5667-3^[3] constituent la base de ces consignes. AQUAREF recommande de rincer 3 fois les flacons avec l'eau du site. Si le laboratoire préconise de ne pas rincer, il devra justifier cette pratique ;
- fournir le cas échéant le matériel nécessaire à la réalisation de contrôle qualité échantillonnage (flaconnage supplémentaire, eau de blanc,...).

AQUAREF recommande de ne pas pratiquer de pré-conditionnement des flacons quelle que soit la substance. Dans le cas contraire, le laboratoire devra disposer de la preuve (documentaire ou

expérimentale) que la pratique de pré-conditionnement des flacons n'a pas d'impact sur la fiabilité des analyses. Le laboratoire devra garantir une identification claire des flacons contenant un agent de conservation.

Ces éléments doivent être envoyés suffisamment à l'avance afin que les opérateurs d'échantillonnage puissent organiser la campagne dans les bonnes conditions (par exemple, respecter les durées de mise au froid des blocs eutectiques).

Pour éviter la casse des flacons en verre, l'utilisation de systèmes de calage est nécessaire.

3.2.1 Flaconnage destiné à l'échantillonnage d'eau

La norme NF EN ISO 5667-3 et les normes spécifiques d'analyse émettent des recommandations sur le flaconnage en vue de l'analyse de certains métaux et composés organiques. En l'absence de préconisations spécifiques, le Tableau 1 présente les flaconnages qu'il est possible d'employer pour les opérations d'échantillonnage d'eau. AQUAREF recommande l'usage de flacons à col large afin de faciliter les opérations de sous-échantillonnage.

Tableau 1 : Propositions en termes de flaconnage pour la matrice eau

Paramètres	Type de flacon	Type de bouchon
Métaux (hormis le mercure)	Plastique (PE, PP, téflon de type FEP ou PFA)	Bouchons en matériaux similaires non pigmentés* inertes
Mercure	En verre borosilicaté, en quartz, ou téflon (FEP, PFA)	Bouchons en matériaux similaires non pigmentés* inertes
COV/COHV	En verre borosilicaté	Opercules sertis type pénicilline ou Flacons type "espace de tête" à vis, septum PTFE
Substances organiques (hormis exceptions listées ci-dessous)	En verre borosilicaté teinté pour les substances photosensibles, En verre borosilicaté pour les substances non photosensibles Dans tous les cas : flacons non pelliculés	Bouchons inertes (avec capsule téflon)
Glyphosate, AMPA, aminotriazole	Plastique (PE, PP, téflon de type FEP ou PFA)	Bouchons inertes (PE, PP, PTFE)
Composés perfluorés (PFAS)	Plastique (PE, PP, PS, à l'exclusion du téflon type PTFE, PFA, FEP)	Bouchons inertes (PE, PP)
Antibiotiques (macrolides et quinolones)	Verre silanisé, PEHD	Bouchons inertes (avec capsule téflon)

* : non colorés, afin d'éviter le relargage de sels métalliques

Légende : PP : Polypropylène, PE : Polyéthylène (incluant PEBD : Polyéthylène basse densité, PEHD : Polyéthylène haute densité), PTFE : Polytétrafluoroéthylène, PS : Polystyrène, FEP : Ethylène-propylène fluorés, PFA : Perfluoroalkoxy.

La liste des paramètres pour lesquels des spécifications sont fournies dans le Tableau 1 est non-exhaustive. Si le laboratoire utilise un matériel différent à celui indiqué dans le Tableau 1, AQUAREF recommande que le demandeur dispose de preuves (documentaire ou expérimentale) de la part du laboratoire que cela n'impacte pas la fiabilité des données.

Dans tous les cas, le laboratoire doit vérifier que les flacons choisis pour l'échantillonnage d'eau sont compatibles avec l'analyse du paramètre analysé (réalisation de blancs flaconnage...).

Pour les paramètres indiciaires, se référer aux normes spécifiques indiquées en 6.4.5.

Le laboratoire doit fournir le nombre de flacons nécessaires selon les paramètres à analyser. Pour l'analyse des COV/COHV, AQUAREF recommande de dupliquer le flaconnage afin d'avoir la possibilité de réaliser une deuxième détermination en tant que de besoin.

3.2.2 Flaconnage destiné à l'échantillonnage de sédiment

Le laboratoire doit :

- fournir le nombre de flacons nécessaires selon les paramètres à analyser. Ces flacons doivent être de volume adapté pour permettre l'échantillonnage du sédiment en quantité suffisante ;
- fournir deux types de flacons clairement identifiés selon les familles de polluants et autres paramètres à analyser^{[4][5]}
 - verre teinté ou inox pour les composés organiques et les mesures complémentaires de caractérisation du sédiment,
 - polyéthylène, polypropylène, téflon, polystyrène cristal ou verre teinté pour les métaux.
- fournir des flacons à col large.

4 Conditionnement et transport

Des informations et recommandations relatives au conditionnement et au transport des échantillons, applicables de façon générale, sont disponibles dans les guides échantillonnage AQUAREF. Pour quelques cas particuliers de certaines substances ou familles de substances, des informations sont fournies dans les paragraphes suivants.

4.1 Antibiotiques

En fonction de leurs propriétés physicochimiques, certains antibiotiques peuvent présenter des difficultés lors de l'échantillonnage des eaux. Ainsi les tétracyclines se lient fortement avec les protéines et les silanols. La verrerie utilisée pour l'analyse des tétracyclines dans les eaux naturelles doit donc être désactivée avant le prélèvement, sans quoi leur fixation sur le verre affectera fortement l'analyse de ces composés. De plus, de nombreuses études préconisent l'ajout d'EDTA dès le prélèvement afin de limiter cette fixation sur le verre^[6].

4.2 Hormones

Plusieurs processus (adsorption, biodégradation, hydrolyse...) peuvent modifier la concentration des hormones dans les échantillons d'eaux naturelles. Aussi, l'ajout d'acide dans les échantillons d'eau au laboratoire et après filtration peut permettre de stabiliser les concentrations des hormones^[7].

4.3 Biocides et surfactants

L'arrêté du 26 avril 2022 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux a intégré de nouvelles substances biocides et surfactants parmi les substances à surveiller. La majeure partie de ces substances est classée en catégorie C dans cet arrêté, c'est-à-dire que leur surveillance n'est prévue qu'à partir de

2025. Ces substances ont été priorisées à l'issue d'une campagne nationale prospective de recherche de substances d'intérêt émergent (EMNAT) réalisée en 2018. Pour cette campagne les analyses ont été réalisées par l'Institut des Sciences Analytiques (UMR ISA) et l'équipe de Physico- et Toxico-Chimie de l'environnement (LPTC) de l'université de Bordeaux qui ont développé et validé les méthodes⁴ ; ces méthodes ont ensuite été mises en œuvre pour analyser des échantillons d'eaux de surface, d'eaux de rejets, de boues liquides d'épuration, de matières en suspension et de sédiments. L'ISA et le LPTC ont conduit des études de stabilité de ces substances dans l'eau, et il apparaît que les concentrations de certaines d'entre elles (par exemple, la famille des isothiazolinones et les stépanquat GA 90) ne sont pas stables au-delà de 24 h. Des travaux complémentaires AQUAREF sont prévus sur la stabilité de ces substances dans les eaux.

5 Responsabilités du laboratoire en matière de réception des échantillons

5.1 Contrôles à réception

Le laboratoire doit effectuer un contrôle des échantillons à réception lors de l'enregistrement. Ce contrôle porte sur l'intégrité des échantillons, la conformité de l'identification, du nombre de flacons, du délai entre l'échantillonnage et la réception et de la température de l'enceinte frigorifique (5 ± 3 °C). Ce contrôle doit être enregistré.

En cas de non-respect du délai entre échantillonnage et analyse (cf. 5.2) et/ou de la température de l'enceinte (supérieure à 8 °C ou inférieure à 2 °C), le laboratoire avertira le demandeur immédiatement et des actions correctives seront engagées. L'admission des échantillons doit être reconsidérée et faire l'objet d'un accord entre le laboratoire et le demandeur.

5.2 Délais de mise en analyse (eaux et sédiments)

Le délai de mise en analyse correspond au délai maximal acceptable entre la fin du processus d'échantillonnage et les étapes analytiques destinées à éviter l'évolution de l'échantillon (par exemple, l'extraction, la congélation, la filtration et/ou la stabilisation). Le laboratoire doit respecter des délais de mise en analyse compatibles avec les prescriptions des normes en vigueur. Un délai de mise en analyse plus long peut être accepté sous réserve que la stabilité du paramètre soit démontrée (preuve documentaire⁵ ou expérimentale) et que ce délai n'ait pas d'autres impacts sur la fiabilité des analyses. Le laboratoire doit communiquer ces délais au demandeur. En l'absence d'information en matière de stabilité, AQUAREF recommande de démarrer la mise en analyse au plus tard le lendemain de l'échantillonnage.

Des données de stabilité des substances organiques dans l'eau sont disponibles dans des documents spécifiques^{[7]-[14]}.

⁴ Les fiches méthodes sont disponibles à titre indicatif sur le site AQUAREF : <https://www.aquaref.fr/fiches-methodes-analyse-biocides-surfactants-inclus-arrete-26-avril-2022-etablissant-programme-surve>

⁵ Textes de référence, Travaux AQUAREF^{[7]-[14]}, etc.

Dans le cas d'une réception de l'échantillon au-delà du délai de mise en analyse ou de non-respect des consignes de conditionnement, la mise en analyse de l'échantillon doit être reconsidérée et faire l'objet d'un accord entre le laboratoire et le demandeur.

AQUAREF recommande de consigner cette information dans le champ « Date d'analyse ».

Cette date peut correspondre en fonction du couple paramètre/matrice :

- à la date d'analyse pour les paramètres ne pouvant être stabilisés et/ou analysés sans extraction,
- à la date de stabilisation de l'échantillon (acidification après filtration pour les métaux...),
- à la date de congélation,
- à la date d'extraction.

5.2.1 Échantillons d'eau interstitielle des sédiments de plan d'eau

En l'absence d'étape de conservation, le laboratoire doit démarrer les analyses au plus tard le lendemain de l'échantillonnage pour les paramètres suivants :

- Orthophosphates (PO₄₃₋) (code Sandre 1433),
- Phosphore total (P_{tot}) (code Sandre 1350),
- Azote ammoniacal (NH₄⁺) (code Sandre 1335).

5.2.2 Échantillons de sédiment

Pour les échantillons de sédiment, l'étape analytique critique destinée à éviter l'évolution de l'échantillon pour le paramètre considéré est le séchage de l'échantillon. Le séchage doit être précédé d'une étape de tamisage.

Il est recommandé d'effectuer le tamisage sur sédiment humide au plus tard 24 h après la réception de l'échantillon au laboratoire, l'échantillon ayant été conservé à 3 ± 2 °C. Ce tamisage est réalisé avant toute autre étape de prétraitement, y compris de congélation. La congélation peut servir à la conservation et à la lyophilisation de l'échantillon.

Le tamisage ne s'applique pas à l'analyse des composés volatils (pas de prétraitement dans ce cas).

6 Analyse

6.1 Recommandations générales pour assurer la fiabilité des analyses

Les limites de quantification et les incertitudes de mesure revendiquées par paramètre par le laboratoire doivent respecter la version en vigueur de l'arrêté portant sur les modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement^[15] et de l'avis^[16].

Afin de garantir la qualité des données de mesure, AQUAREF recommande que :

- Le laboratoire s'engage à réaliser les analyses dans le respect des prescriptions des normes NF, EN ou ISO lorsqu'elles existent et répondent aux performances analytiques décrites dans l'avis associé à l'arrêté d'agrément^[16]. Les méthodes d'analyse utilisées par le laboratoire devront être (par ordre décroissant de priorité) :
 - des méthodes pour lesquelles le laboratoire d'analyses est agréé,
 - des méthodes pour lesquelles le laboratoire d'analyses est accrédité selon le référentiel NF EN ISO 17025 (ou référentiel équivalent – l'équivalence devra être précisément argumentée dans l'offre si cette option est choisie),
 - en l'absence d'accréditation, des méthodes validées pour le domaine d'application considéré (matrice et gamme de concentration) suivant les exigences de la norme NF EN ISO 17025 (ou référentiel équivalent – l'équivalence devra être précisément argumentée dans l'offre). Le référentiel technique de caractérisation de performances des méthodes d'analyse des eaux est la norme NF T 90-210. Pour les sédiments, le référentiel technique est la norme XP X31-131^[17]. Un référentiel équivalent, tel que le document XP CEN/TS 16800 (spécifiquement sur la détermination de la LQ vérifiée (§ 8.2)) et les référentiels NF EN ISO 21253-1 et -2 pour les substances organiques peuvent également être considérés.
- Les incertitudes soient établies suivant la norme NF ISO 11352^[18] préférentiellement ;
- Le laboratoire tienne à disposition du demandeur la justification du choix des méthodes utilisées. Leur traçabilité documentaire doit donc être assurée par le laboratoire y compris le contrôle en routine des performances ;
- Le laboratoire présente dans un document synthétique les performances des méthodes proposées ; il précise sa politique quant à la prise en compte :
 - des blancs : un document spécifique a été publié par AQUAREF sur la problématique des blancs^[19]. Il vise à fournir des lignes directrices et des recommandations pour l'utilisation des blancs afin d'harmoniser les pratiques. Différentes solutions ont été proposées selon les catégories de blancs (ceux qui sont quantifiés et font l'objet de suivi par une carte de contrôle, et les blancs dits « exceptionnels ») ;
 - du rendement d'extraction : le protocole d'analyse d'un échantillon peut induire un biais systématique. Le laboratoire doit, lors de la validation de sa méthode, caractériser ce biais avant d'établir l'acceptabilité ou non par rapport à l'objectif fixé. Si ce biais n'est pas acceptable, le laboratoire doit, soit modifier sa méthode en employant ou changeant par exemple un étalon interne, soit déterminer un facteur correctif à appliquer. Dans tous les cas, il importe que le laboratoire annonce clairement sa politique concernant l'application ou pas de facteur correctif dans le mode opératoire de la méthode considérée.
- Le laboratoire signale au demandeur préalablement à la campagne d'analyse concernée toute modification, notamment celles concernant les méthodes d'analyse ou leurs performances ;

- Au moins une fois par série d'analyse et si besoin par une procédure simplifiée, le laboratoire s'engage à vérifier expérimentalement qu'il respecte toujours les performances analytiques déclarées en termes de limites de quantification, de rendement d'extraction et de blancs de méthode (i.e., vérification sur une matrice représentative, par exemple celles décrites dans la norme FD T90-230^[20], avec mise en œuvre de l'ensemble de la méthode d'analyse, vérification des rendements...). En cas de modifications de ces performances, le laboratoire doit avertir le demandeur immédiatement et des actions correctives seront engagées ;
- Lors de la série d'analyse, dans le cas où une ou des limites de quantification seraient exceptionnellement relevées, le laboratoire fournit un argumentaire analytique détaillé concernant les raisons de ces augmentations (chromatogrammes, composition chimique de l'eau à préciser, type d'interférences...) ;
- Le laboratoire doit apporter une attention particulière à la qualité des étalons analytiques (titre, pureté, traçabilité). Cela concerne notamment les produits de transformation ou métabolites. En effet, pour ces substances, il y a peu de recul quant à la qualité (nature, titre et pureté) des étalons analytiques commercialement disponibles. Il n'est en outre pas toujours possible de procéder à des analyses croisées du fait du faible nombre de sources d'approvisionnement possibles et parfois du coût. Lorsqu'ils existent, le laboratoire doit utiliser des matériaux de référence certifiés (MRC) étalon (poudre ou solution) afin de vérifier la justesse des étalonnages⁶. Pour les substances sous formes de sels, le laboratoire doit s'assurer que la concentration indiquée correspond à la forme suivie, s'il a recours à des solutions commerciales.
- Le contrôle des effets de matrices dans la procédure analytique doit être réalisé, par exemple, à travers l'utilisation de cartes de contrôle sur les étalons internes ou traceurs, ou des ajouts dosés.

Pour les substances pour lesquelles des comparaisons interlaboratoires de type essais d'aptitude ne sont pas disponibles, il est recommandé que le laboratoire mette en œuvre des contrôles qualité supplémentaires : analyse en routine à une fréquence déterminée sur des matrices réelles ou sur matériaux de référence (certifiés), comparaison interlaboratoires autre qu'essais d'aptitude, autre méthode d'analyse... Les résultats de ces contrôles doivent être tenus à la disposition du demandeur.

6.2 Recommandation vis-à-vis des risques de contamination

Le laboratoire veille au respect de l'intégrité de l'échantillon tout au long du processus de mesure. Les risques de contamination de l'échantillon par les opérateurs (usage de produits de soin corporels, médicaments, cigarette, etc.) ou par les environnements et matériels (stockage, laboratoire, mauvais usage des équipements de protection individuelle (EPI), etc.) sont importants et dépendent des paramètres.

La réalisation de blancs méthodes (englobant l'ensemble du processus de mesure) doit être effectuée pour tous les paramètres à une fréquence adaptée aux risques de contamination. Une vigilance particulière doit être apportée aux paramètres suivants : HAP, PCB, dioxines, polybromodiphényléthers (PBDE) et retardateurs de flamme bromés apparentés, alkylphénols et bisphénol A, phtalates, parabènes, caféine, nicotine, cotinine, triclosan, composés perfluorés (PFAS), composés organostanniques (OTC), métaux (plus particulièrement cuivre, zinc, fer, cadmium, plomb et mercure), détergents (LAS, etc.), les œstrogènes, le galaxolide. Cette liste est non-exhaustive et évolutive.

L'opérateur doit être sensibilisé aux risques de contamination suite à l'utilisation de produits de soins corporels ou pharmaceutiques (ex : diclofénac présent dans des pommades anti-inflammatoires, muscs

⁶ La liste de MRC étalons disponibles pour les substances de la surveillance est disponible sous : <https://www.aquaref.fr/inventaire-mrc-disponibles-substances-prioritaires-dce>

et parabènes présents dans des crèmes à raser, gels douche, biocides pour les gels désinfectants pour les mains, etc.). Des risques de contamination via l'opérateur sont également possibles par d'autres voies comme le café ou le tabac (ex : caféine, nicotine, HAP), ou l'utilisation de produits d'hygiène ou désinfectants.

6.3 Cas de substances problématiques

6.3.1 Substances non recommandées pour la surveillance

AQUAREF recommande que les paramètres listés dans le Tableau 2 ne soient pas inclus dans des programmes de surveillance de routine. En effet, pour certains de ces paramètres, de très grandes difficultés analytiques ne permettent pas le rendu de résultats fiables, comparables, bancarisables et *in fine* interprétables. Plusieurs paramètres ne peuvent pas être analysés car ils sont soit sous forme saline non analysable dans l'eau, soit ce sont des formes isomères, ou ils sont trop instables (dans ce dernier cas, il faut s'intéresser aux métabolites éventuels). Pour d'autres paramètres, le code Sandre a été gelé à la suite d'un changement de méthode.

Si certains de ces paramètres sont néanmoins maintenus dans des études de surveillance, AQUAREF recommande d'être très vigilant sur l'interprétation des résultats.

Cette liste n'est pas exhaustive et sera mise à jour avec l'amélioration des connaissances

Tableau 2 : Liste des substances non recommandées pour la surveillance du fait des difficultés liées à leur analyse ou de changement de code paramètre

Code Sandre	Motif de non-recommandation	Paramètre	Commentaire
1211	Absence de méthode spécifique	Mancozèbe	
1705	Absence de méthode spécifique	Manèbe	
1721	Absence de méthode spécifique	Zinèbe	
1722	Absence de méthode spécifique	Zirame	
2021	Absence de méthode spécifique	Ferbame	
2067	Absence de méthode spécifique	Métirame	
2962	Divers	Hydrocarbures dissous	Utiliser le code 7007 : Indice hydrocarbure
6396	Divers	ST-DCO	Ce code a été gelé. Il a été considéré que les données DCO et ST DCO étaient comparables. Les résultats DCO et ST DCO doivent être bancarisés sous le code 1314. Il est impératif que la norme appliquée soit bancarisée dans le champ "méthode"
1769	Forme saline	Dichlorure de dibutylétain	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 7074 (dibutylétain cation)
1770	Forme saline	Oxyde de dibutylétain	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 7074 (dibutylétain cation)
1773	Forme saline	Oxyde de tributylétain	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 2879 (tributylétain cation)
1777	Forme saline	Chlorure de triphénylétain	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 6372 (triphénylétain cation)
1975	Forme saline	Fosetyl-aluminium	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 1816 (Fosetyl)
2089	Forme saline	Mépiquat chlorure	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 1969 (mépiquat)
2091	Forme saline	Fentine hydroxyde	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 6372 (triphénylétain cation)
2092	Forme saline	Fentine acetate	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 6372 (triphénylétain cation)
2097	Forme saline	Chloroméquat chlorure	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 5554 (chlorméquat)
2979	Forme saline	Hydroxyde de tricyclohexylétain	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 2885 (tricyclohexylétain cation)
2988	Forme saline	Propamocarbe hydrochloride	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 6398 (propamocarbe)
5543	Forme saline	Bentazone-sodium	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 1113 (bentazone)
5574	Forme saline	2,4-MCPB sodium	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 1213 (MCPB)
5592	Forme saline	Asulam-sodium	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 1965 (asulame)
5596	Forme saline	Dalapon-sodium	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 2094 (dalapon)

Code Sandre	Motif de non-recommandation	Paramètre	Commentaire
5599	Forme saline	Dicamba-sodium	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 1480 (dicamba)
5621	Forme saline	Diquat dibromide	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 1699 (diquat)
5661	Forme saline	Paraquat dichloride	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 1522 (paraquat)
5664	Forme saline	Picloram-potassium	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 1708 (piclorame)
5667	Forme saline	Prochloraze manganese (4:1)	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 1253 (prochloraze)
5668	Forme saline	Prohexadione-calcium	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 7498 (prohexadione)
6698	Forme saline	Semduramicin sodium	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 6697 (semduramicin)
6703	Forme saline	Colistine sulfate	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 6704 (colistine)
6777	Forme saline	Cefquinome sulfate	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 6776 (cefquinome)
7581	Forme saline	Tetracycline hydrochloride	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 6750 (Tetracycline)
7741	Forme saline	Formetanate hydrochloride	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code 1703 (Formétanate)
6708	Forme saline	Amprolium hydrochloride	Forme saline non analysable dans l'eau - utiliser le code amprolium 6707
6831	Forme saline	tris(2-carboxyethyl)phosphine hydrochloride	Forme saline non analysable dans l'eau -utiliser le code 7523 (Tris(2-carboxyethyl)phosphine)
6551	Forme saline	2,4-D triisopropanolamine sel	Forme saline non analysable dans l'eau -utiliser le code 1141 (2,4 D)
6570	Forme saline	Chlorhydrate de lincomycine	Forme saline non analysable dans l'eau -utiliser le code 7843 (lincomycine)
6850	Forme saline	Oxytetracycline anhydre	Forme saline non analysable dans l'eau -utiliser le code 6532 (oxytétracycline)
2077	Forme saline	Sulfosate	Forme saline non analysable dans l'eau -utiliser le code 1506 (glyphosate)
6483	Forme saline	Iodosulfuron-methyl-sodium	Forme saline non analysable dans l'eau -utiliser le code 2563 (Iodosulfuron-méthyl)
1404	Formes isomères (énantiomères, isomères de constitution, ...)	Fluazifop-P-butyl	Utiliser le code 1825 (fluazifop butyl) (ou le code 1404 si la méthode permet une analyse spécifique de la forme -p et si la surveillance de cette forme est nécessaire)
1812	Formes isomères (énantiomères, isomères de constitution, ...)	Alpha-cyperméthrine	Privilégier le code 1140 cypermethrine
1909	Formes isomères (énantiomères, isomères de constitution, ...)	Haloxypop-P-methyl	Utiliser le code 7783 (haloxypop methyl)(ou le code 1909 si la méthode permet une analyse spécifique de la forme p et si la surveillance de cette forme est nécessaire)
2084	Formes isomères (énantiomères, isomères de constitution, ...)	Mécoprop-P	Utiliser le code mécoprop 1214 (ou le code 2084 si la méthode permet une analyse spécifique de la forme p et si la surveillance de cette forme est nécessaire)

Code Sandre	Motif de non-recommandation	Paramètre	Commentaire
2544	Formes isomères (énantiomères, isomères de constitution, ...)	Dichlorprop-P	Utiliser le code dichlorprop 1169 (ou le code 2544 si la méthode permet une analyse spécifique de la forme p et si la surveillance de cette forme est nécessaire)
2974	Formes isomères (énantiomères, isomères de constitution, ...)	S métolachlore	Utiliser le code métolachlore total 1221 (ou dans des cas particuliers et si la méthode d'analyse le permet, le code 8070 : métolachlore énantiomère S)
1128	Substance fortement instable	Captane	Substances pour lesquelles un consensus confirme l'instabilité forte. Pour ces substances une perte d'au moins 50 % en 24 h est observée. Pour phosmet et dithianon, une acidification pourrait améliorer la stabilité et permettre une analyse en laboratoire mais la question de la pertinence du suivi de ces substances se pose étant donnée leur instabilité forte dans l'eau. Le suivi des éventuels produits de transformation de ces substances est indispensable.
1192	Substance fortement instable	Folpel	
1869	Substance fortement instable	Dazomet	
1966	Substance fortement instable	Dithianon	
1971	Substance fortement instable	Phosmet	

Pour les substances du Tableau 3, des instabilités significatives existent. Ces paramètres peuvent être ajoutés dans des listes de surveillance mais il y a lieu d'interpréter les résultats avec précaution et dans la mesure du possible d'ajouter les éventuels métabolites dans les listes de surveillance.

Tableau 3 : Liste des substances pour lesquels les résultats doivent être interprétés avec précaution

Code Sandre	Paramètre	Commentaire
1127	Captafol	Substances qui peuvent présenter une instabilité mais qui ne semble pas aussi importante qu'une perte de 50 % en 24 h, ou pour lesquelles le nombre de données ne permet pas pour l'instant de les classer comme ayant une « instabilité forte ». Si certains de ces paramètres sont maintenus dans des études de surveillance, la surveillance de leurs produits de transformation est nécessaire.
1236	Phenmédiphame	
1308	Amitraze	
1407	Bénomyl	
1516	Naled	
1864	Carbosulfan	
2980	Desmedipham	
1329	Bendiocarbe	
5545	Bifenazate	
2020	Famoxadone	
1718	Thirame	
1719	Tolyfluanide	
1287	Trichlorfon	

6.3.2 Alkylphénols

Un mémo⁷ AQUAREF présentant un regroupement synthétique des informations et recommandations techniques pour l'analyse des alkylphénols a été publié sur le site AQUAREF en 2016 et mis à jour en 2018. Au regard des retours recueillis dernièrement sur la nomenclature des alkylphénols, notamment lors d'une journée thématique AQUAREF, les définitions des nonylphénols monoéthoxylés (code Sandre 6366) et des nonylphénols diéthoxylés (codes Sandre 6369), sur leurs fiches Sandre, sont à modifier afin de garantir que l'ensemble des formes (isomères) des molécules pertinentes à surveiller soit pris en compte et également afin de garantir la comparabilité des résultats. Le mémo AQUAREF sera mis à jour avec ces nouvelles informations.

6.3.3 Acide acétylsalicylique (ou aspirine)

L'acide acétylsalicylique (code Sandre 6735) s'hydrolyse en acide salicylique. Cette dégradation dépend :

- de la température : la dégradation augmente quand la température augmente ;
- du pH : la dégradation augmente en conditions basiques, compatibles avec des gammes de pH retrouvées dans les milieux naturels.

L'aspirine et l'acide salicylique sont des composés polaires, leur rétention par des colonnes conventionnelles (C18, C8, phényl) est faible. La séparation chromatographique complète de ces formes est indispensable. En effet, l'aspirine subit une fragmentation dans la source et forme de l'acide salicylique.

Dans le cas d'une séparation partielle, le niveau de concentration très supérieur d'acide salicylique par rapport à celui de l'aspirine peut engendrer, lors de l'analyse par spectrométrie de masse, des phénomènes de compétition à l'ionisation et une extinction de signal (complète ou partielle) de l'aspirine.

⁷ <https://www.aquaref.fr/memos-techniques>

Pour ces raisons, lorsque l'aspirine est analysée par LC-MS/MS dans des méthodes dites multi-résidus, elle ne peut être distinguée, ni par la masse, ni par le temps de rétention, de son produit de dégradation, l'acide salicylique. En conséquence, il convient d'avoir une très grande vigilance à chacune des étapes du processus de mesure depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse finale.

Le laboratoire devra confirmer qu'il est en mesure d'analyser la forme acide acétylsalicylique (code Sandre 6735) et non les formes acide salicylique (5355) ou salicylate (5313).

6.3.4 Dithiocarbamates

La famille des dithiocarbamates (DTC) est une famille de pesticides comportant plus de 20 substances. Les DTC ont une instabilité assez forte due à des processus d'hydrolyse et photolyse avec un temps de demi-vie inférieur à 24 h pour la majorité des composés.

La qualité des données de surveillance des DTC soulève de nombreuses questions quant à leur pertinence étant donné leur instabilité dans les eaux, les méthodes d'analyse « globale » utilisées par les laboratoires, l'absence de norme pour la matrice eau et les pratiques de bancarisation des données. Compte tenu de ces difficultés, les DTC ne sont pas mentionnés dans l'arrêté surveillance du 26 avril 2022.

Un rapport AQUAREF traite de la problématique de la surveillance des DTC dans les eaux environnementales^[21].

6.3.5 Parabènes

Pour des pH au-dessus de 7, une hydrolyse des parabènes se produit, aboutissant à la formation d'acide parahydroxybenzoïque (PHBA) et à l'alcool correspondant à la longueur de la chaîne alkyle. Par exemple, dans le cas du méthylparabène, on obtient la formation de méthanol. Le taux de l'hydrolyse dépend du pH (il s'accroît avec l'augmentation du pH). Le taux de dégradation est inversement proportionnel à la longueur de la chaîne alkyle avec le méthylparabène, paramètre le plus instable^[12].

L'acidification des échantillons permet de stopper la dégradation des parabènes. Des essais ont montré que l'ajout d'acide nitrique (de façon à obtenir un pH = 3) permet d'éviter la dégradation des parabènes pour une durée d'au moins 7 jours^[12]. En revanche, l'utilisation d'acide ascorbique ne semble pas suffisamment efficace avec une baisse de 66 % en méthylparabène constatée au bout de 7 jours.

6.3.6 Estrogènes

La famille des estrogènes naturels et synthétiques est extrêmement complexe à analyser au regard des limites de quantification très faible à atteindre et également du manque de stabilité de certaines d'entre elles (notamment la 17-bêta-estradiol). Plusieurs fiches méthodes AQUAREF sont disponibles selon les besoins et contexte de mise en œuvre (MA-12, MA-64 et MA-68, MA-86).

Les recommandations suivantes sont formulées pour fiabiliser la qualité des mesures et atteindre les limites de quantification requises pour certaines hormones (17-bêta-estradiol, 17-α-éthinyloestradiol notamment) :

- mise en place d'une méthode spécifique à l'analyse de cette classe de substances ;
- recours à la dilution isotopique (utilisation de l'analogue marqué de chacune des substances considérées) ;
- mise en œuvre d'étapes d'extraction et de reconcentration permettant d'atteindre un facteur d'enrichissement important (>1000) ;
- mise en place d'une étape de purification afin de s'affranchir des effets de matrice.

6.3.7 Biocides et surfactants

Comme indiqué au paragraphe 4.3, les biocides et surfactants qui ont nouvellement été ajoutés à la liste des substances pertinentes à surveiller dans les eaux de surface de l'arrêté du 26 avril 2022 ont été priorisés à l'issue de la campagne nationale prospective EMNAT⁸. Dans le cadre de cette campagne, l'ISA et le LPTC ont développé et appliqué des méthodes d'analyses sur la fraction dissoute des échantillons d'eau. Les fiches méthodes correspondantes sont disponibles sur le site AQUAREF⁹. Pour ces substances, il est indiqué dans l'arrêté du 26 avril 2022 que, dans l'attente de données complémentaires, l'exigence de la réalisation de la mesure sur l'eau brute ne s'applique pas. La mesure sur la fraction dissoute selon le code Sandre 3 ou sur la fraction brute suivant le code Sandre 23 est autorisée. Des informations concernant les codes CAS et codes Sandre de ces substances, ainsi que sur la disponibilité des étalons sont fournies dans un rapport AQUAREF¹⁰.

6.3.7 Antibiotiques

Certains groupes d'antibiotiques comme les pénicillines, les céphalosporines et les tétracyclines sont connus pour être très instables. AQUAREF a étudié la stabilité des antibiotiques en solution étalon lors des opérations d'analyse^[22]. Les résultats de cette étude ont conduit à recommander l'aliquotage des solutions mères d'antibiotiques pour éviter les phases de décongélation/congélation successives, et de préférence dans des flacons en polypropylène. De plus, il est préconisé de réaliser, pour tous les antibiotiques testés dans cette étude, les solutions filles et gammes étalons le jour de l'analyse et de ne pas les conserver en solutions diluées (< 500 µg/L dans l'eau).

6.4 Recommandations pour l'analyse des eaux

6.4.1 Homogénéisation des échantillons

En raison de leur charge en matières en suspension (MES), certains échantillons (bouchons vaseux, crue...) peuvent présenter une très forte hétérogénéité. Il est donc impératif de mettre en place un protocole permettant de garantir l'homogénéité des échantillons lors du sous-échantillonnage et/ou lors de prise d'essai.

6.4.2 Analyse des métaux

L'arrêté « surveillance » du 26 avril 2022 demande que les métaux soient analysés sur la fraction dissoute pour les eaux de surface et les eaux souterraines. Afin de garantir la qualité des résultats, AQUAREF recommande :

- de réaliser la filtration sur site pour les échantillons prélevés en plans d'eau et eaux souterraines (cf. guides AQUAREF - Opérations d'échantillonnage d'eau souterraine dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques et AQUAREF - Opérations

⁸<https://www.ineris.fr/fr/campagne-emergents-nationaux-2018-emnat-2018-resultats-recherche-contaminants-emergents-eaux>

⁹<https://www.aquaref.fr/fiches-methodes-analyse-biocides-surfactants-inclus-arrete-26-avril-2022-etablissant-programme-surve>

¹⁰<https://www.aquaref.fr/recueil-informations-appui-mise-oeuvre-operationnelle-surveillance-surfactants-biocides-eaux-surface>

d'échantillonnage d'eau en plan d'eau dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques) ;

- pour les eaux prélevées en cours d'eau, d'autoriser la filtration à réception par le laboratoire, et en tout état de cause au plus tard le lendemain des opérations d'échantillonnage ;
- dans tous les cas, de réaliser un blanc de filtration, soit sur le terrain (cf. FD T 90-524^[23]), soit au laboratoire. La fréquence de réalisation de ces blancs doit être définie par le laboratoire en concertation avec l'organisme d'échantillonnage.

6.4.3 Chlorophylle a et phéopigments

Pour l'analyse de la chlorophylle a et des phéopigments (code Sandre 1439) dans les eaux, AQUAREF recommande la filtration de préférence sur site ou à défaut au laboratoire dans les 24 heures après le prélèvement^[24] :

- pour la filtration sur site : conservation du filtre à 5 ± 3 °C et à l'obscurité jusqu'au laboratoire. L'extraction au laboratoire est réalisée dans les 24 h après la filtration ou au plus tard 24 h après l'échantillonnage ou mise en congélation du filtre sec à une température de -20 °C pendant une durée maximale d'un mois.
Le filtre sec peut également être envoyé congelé (à -20 °C) et à l'obscurité au laboratoire sous réserve de maîtrise de cette pratique.
- pour la filtration au laboratoire : l'échantillon est transporté à 5 ± 3 °C et à l'obscurité. La filtration doit s'effectuer dans les 24h suivant l'échantillonnage. L'extraction est réalisée dans les 12h après la filtration ou bien le filtre sec peut être conservé à une température d'environ -20 °C pendant une durée maximale d'un mois.

Pour l'analyse de la chlorophylle a et des phéopigments, qui sont des paramètres indiciaires, AQUAREF recommande l'application de la norme NF T 90-117.

6.4.4 Teneur en matières minérales

AQUAREF recommande de considérer la teneur en matières minérales (code Sandre 6048) comme le résultat du traitement à 550 °C des matières en suspension de l'échantillon d'eau considéré.

6.4.5 Paramètres indiciaires

Pour les paramètres indiciaires, AQUAREF recommande l'application des méthodes d'analyse listées dans le Tableau 4. Cela est justifié par le fait que ces paramètres sont des indicateurs globaux dont la valeur est définie par le protocole de mesure lui-même.

Tableau 4 : Liste des paramètres indiciaires et des méthodes associées

Code Sandre	Paramètre à analyser	Norme de référence
1841	Carbone organique	NF EN 1484 ou NF EN ISO 20236
1313	Demande biochimique en oxygène en 5 jours (DBO5)	NF EN ISO 5815-1 ou NF EN ISO 1899-2
1319	Azote Kjeldahl	NF EN 25663
1305	Matières en suspension (MES)	NF EN 872 (ou NF T90-105-2 en cas de colmatage)
1955	C10-C13-Chloroalcanes	NF EN ISO 12010 ISO 18635 (MES)
1309	Couleur	NF EN ISO 7887
7007	Indice hydrocarbure	NF EN ISO 9377-2
1106	AOX	NF EN ISO 9562
1314	Demande chimique en oxygène (DCO)	NF T90-101
	Indice ST DCO	ISO 15705
7006	Indice hydrocarbure volatil	XP T90-124
1440	Indice phénol	XP T90 109 ou NF EN ISO 14402
1439	Chlorophylle a	NF T90-117
1436	Phéopigments	
1084	Cyanures libres*	NF EN ISO 14403-2
1390	Cyanures totaux	NF EN ISO 14403-2

* : selon la norme NF EN ISO 14403-2, les cyanures libres sont les cyanures aisément libérables, c'est-à-dire la somme des ions cyanure et des cyanures liés sous forme de complexes cyanures métalliques faibles, qui libèrent du HCN à pH 3,8

6.4.6. Cas des substances organiques

6.3.6.1 Préconisations générales pour l'analyse des substances organiques

La DCE et l'arrêté surveillance exigent que l'analyse des substances organiques soit réalisée sur l'eau brute (code Sandre 23), c'est-à-dire incluant la phase dissoute et de la phase particulaire. Cependant certains documents d'application de la directive (document guide n° 19^[25]) autorisent les états membres à ne considérer que la fraction dissoute pour les substances polaires et très solubles dans l'eau. Par ailleurs, de façon transitoire, l'arrêté surveillance autorise pour un certain nombre de substances (substances pertinentes à surveiller de catégorie C citées dans l'arrêté surveillance du 26 avril 2022) l'analyse de la phase dissoute.

Les propriétés intrinsèques d'une molécule contribuent à sa partition/distribution dans l'environnement. Pour les substances organiques, les paramètres les plus pertinents pour rendre compte des mécanismes de partition dans l'environnement sont la solubilité dans l'eau, le coefficient de partage octanol-eau ($\log K_{ow}$ et/ou $\log D$), la constante de Henry, la constante de dissociation, le coefficient de partage entre carbone organique et l'eau dans les sols ou sédiments (K_{oc}), le coefficient sur le rapport entre la concentration en éléments adsorbés et la concentration à l'état dissous à l'équilibre (K_d).

En conséquence, AQUAREF a distingué différentes catégories selon les propriétés physico-chimiques des molécules et le niveau de connaissances actuel pour identifier si l'analyse de la fraction dissoute peut être considérée comme équivalente à l'analyse de l'eau brute en vue de simplifier les étapes analytiques et améliorer la qualité et la comparabilité des mesures.

Le Tableau 5 comprend 5 catégories de paramètres organiques :

Tableau 5 : Recommandations pour l'analyse des substances organiques

Catégorie	Paramètres	Analyse	Caractéristiques physico-chimiques
Catégorie 1	Paramètres « Volatils »	Eau Brute (code Sandre 23) non filtrée	
Catégorie 2	Paramètres pour lesquels le résultat de l'analyse de la fraction dissoute est jugé équivalent au résultat de l'analyse sur eau brute	Eau brute (code Sandre 23) ou phase aqueuse de l'eau (code Sandre 3)	$\log K_{ow}$ et $\log D < 2,5$
Catégorie 3	Paramètres « Eau brute » L'analyse doit être conduite sur eau brute, c'est-à-dire incluant la prise en compte des matières en suspension. La filtration n'est autorisée que si elle est suivie de l'analyse des 2 phases séparées.	Eau brute (code Sandre 23)	$\log K_{ow}$ et $\log D > 3,5$
Catégorie 4	Paramètres pour lesquels AQUAREF n'a pas suffisamment d'informations consolidées pour se prononcer sur le classement en catégorie 2 ou 3. Par défaut, l'analyse doit être conduite sur eau brute (incluant la prise en compte des matières en suspension)	Eau brute (code Sandre 23)	$2,5 < \log K_{ow} < 3,5$ et molécules ioniques ou ionisables
Catégorie 5	Substances pertinentes à surveiller de catégorie C citées dans l'arrêté surveillance du 26/04/2022 (en l'absence d'informations consolidées sur la répartition de ces substances entre les fractions et pour leur premier cycle de surveillance, l'analyse sur fraction dissoute a été autorisée)	Eau brute (code Sandre 23) ou phase aqueuse de l'eau (code Sandre 3)	

La liste des substances classées en catégorie 2 pour lesquelles le résultat de l'analyse de la fraction dissoute est jugé équivalent au résultat de l'analyse sur eau brute est fournie en annexe 1.

Pour les eaux souterraines, compte tenu de la très faible quantité de MES présente, le résultat de l'analyse de la fraction dissoute est jugé équivalent au résultat de l'analyse sur eau brute.

Les méthodes d'injection directe, de SPE en ligne utilisées sans préparation préalable de l'échantillon (ajout de solvant par exemple) ou de SPME, SBSE ne sont pas considérées comme compatibles avec la prise en compte des matières en suspension de l'échantillon. En conséquence, AQUAREF recommande que dans le cadre des échanges EDILABO, de telles méthodes ne soient pas associées au code fraction Sandre « Eau Brute » (code 23). Elles doivent être uniquement associées au code « Phase aqueuse de l'eau » (code 3) même si l'analyse par ces méthodes peut correspondre pour certaines substances à la mesure de la totalité de la substance considérée (cas des substances les plus hydrophiles).

6.5. Recommandation pour l'analyse des sédiments

6.5.1 Pré-traitement des sédiments

AQUAREF recommande de procéder à l'analyse de l'échantillon de sédiment sans prétraitement si des analyses de composés volatils sont demandées.

Pour les analyses de composés non-volatils :

L'homogénéisation :

Il est nécessaire de réaliser une homogénéisation de l'échantillon de sédiment, en particulier s'il est prévu de réaliser des opérations de sous-échantillonnage. Le protocole d'homogénéisation doit être connu et maîtrisé ; en particulier, le laboratoire doit s'assurer que le matériel utilisé (spatules et autres outils d'homogénéisation, récipients...) pour l'homogénéisation n'est pas source de contamination vis-à-vis des paramètres recherchés.

- Utilisation de matériel en plastique pour l'analyse des métaux ;
- Utilisation de matériel en inox ou en verre pour l'analyse des substances organiques.

Le tamisage :

Effectuer un tamisage humide < 2 mm (code Sandre fraction 3) avant l'analyse, de préférence sur site si le personnel a suivi une formation adéquate ou, à défaut, au laboratoire d'analyse au plus tard le lendemain de l'échantillonnage. Le tamisage doit être réalisé avant tout autre pré-traitement, y compris le séchage des sédiments. Si le séchage des échantillons de sédiment est effectué par lyophilisation, qui requiert une étape de congélation, le tamisage doit être réalisé avant cette étape de congélation.

Le séchage et le broyage :

Sécher l'échantillon tamisé suivant les normes analytiques en vigueur en fonction des substances à analyser : séchage à l'étuve à 40°C, lyophilisation... (NF ISO 11464^[26], NF EN 16179^[27], NF ISO 14507^[28]). Vérifier que le protocole mis en œuvre ne conduit pas à la perte des substances partiellement volatiles (ex : mercure, HAP).

Le laboratoire dispose d'une procédure permettant de vérifier que l'outil de broyage n'est pas contaminant vis-à-vis des paramètres analysés.

Broyer l'échantillon pour obtenir une granulométrie < 250 µm en utilisant par exemple les matériels suivants :

- Substances inorganiques : mortier en agate ou broyeur à billes avec bol et billes de broyage en agate.
- Substances organiques : mortier en agate ou broyeur à billes en agate ou à couteau avec lames en acier inoxydable.

Le laboratoire d'analyse n'utilise pas de détergent pour le lavage du broyeur. Des propositions de consignes de nettoyage sont détaillées en annexe 3.

6.5.2 Caractérisation granulométrique

La **caractérisation granulométrique de l'échantillon** doit être effectuée sur du sédiment humide tamisé < 2 mm (code Sandre 32) de préférence par granulométrie laser selon la norme ISO 13320^[29]. Les

paramètres cités ci-dessous sont utilisés notamment pour déterminer la fraction de particules < 63 µm (fraction limoneuse et argileuse) (code Sandre 3047) :

- code Sandre 6228 (particules < 20 µm, correspondant à la fraction de particules inférieure à 20 µm) ;
- code Sandre 3054 (particules entre [20,63[µm, correspondant à la fraction de particules de 20 à 63 µm) ;
- code Sandre 3047 (teneur en fraction de particules inférieure à 63 µm) ;
- code Sandre 7042 (particules entre [63,150[µm, correspondant à la fraction de particules de 63 à 150 µm) ;
- code Sandre 7043 (particules entre [150,200[µm, correspondant à la fraction de particules de 150 à 200 µm) ;
- code Sandre 7044 (particules ≥ 200 µm, correspondant à la fraction de particules supérieure ou égale à 200 µm).

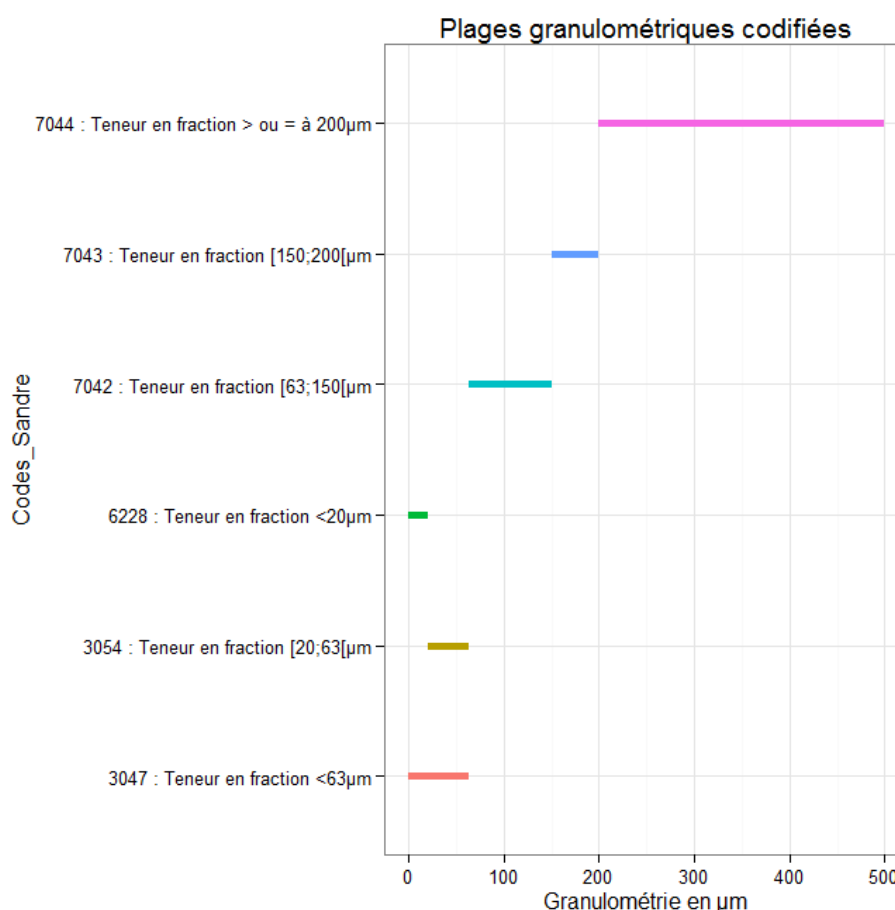


Figure 1 : Représentation des plages granulométriques des paramètres de caractérisation des sédiments

Il est recommandé de bancariser les données de granulométrie (profil granulométrique ou, à défaut, les fractions) pour assurer la comparaison des résultats.

6.5.3 Caractérisation du taux de matière sèche

Sur un sous-échantillon dédié, réaliser l'analyse du taux de matière sèche (code Sandre 1307) suivant les normes en vigueur NF EN 15934^[30] ou NF ISO 11465^[31], ou NF EN 12880^[32].

6.5.4 Carbone Organique Total (COT)

Le carbone organique total (COT) (code Sandre 1841) permet d'obtenir un résultat plus précis que la perte au feu ; AQUAREF recommande donc que la mesure de COT soit effectuée. Néanmoins, s'il est nécessaire de comparer de nouvelles données avec d'autres antérieures, où seule la perte au feu (code Sandre 6578) était demandée, la mesure de perte au feu peut être réalisée en complément.

6.5.5 Métaux et métalloïdes

Ce guide se place dans un objectif de surveillance de la fraction « mobile » des métaux dans les sédiments. Afin d'assurer la comparabilité des données de surveillance sur la minéralisation à mettre en œuvre pour l'analyse des métaux, AQUAREF recommande la minéralisation à l'eau régale selon l'une des normes suivantes : NF EN ISO 54321^[33] ou ISO 11466^[34]. AQUAREF propose de recourir préférentiellement à la mise en solution par micro-ondes.

Pour le mercure, AQUAREF recommande que soient autorisées, en plus des méthodes de minéralisation par eau régale, des méthodes spécifiques de type « Décomposition Thermique - Amalgamation » suivies d'une méthode de détection adaptée (comme le protocole décrit dans la fiche méthode AQUAREF MA-02).

6.5.6 Substances organiques

La DCE demande aux États Membres de réaliser « l'analyse tendancielle à long terme des concentrations des substances prioritaires » hydrophobes et de prendre les mesures nécessaires afin que ces concentrations « n'augmentent pas de manière significative ». Le Tableau 6 présente la liste des substances organiques à analyser en tendance dans les sédiments et les fiches méthodes AQUAREF ou normes disponibles au jour de la rédaction de ce guide.

Tableau 6 : Liste des substances organiques à analyser en tendance dans les sédiments et fiches méthodes AQUAREF et normes disponibles

Code Sandre	Substance	Fiche Méthode AQUAREF
1458	Anthracène	NF EN 17503*
7705	Diphényléthers bromés	MA-49
1955	Chloroalcane C10-C13	NF EN ISO 18635
6616	Di(2-éthyl hexyl)phtalate (DEHP)	
1191	Fluoranthène	NF EN 17503*
1199	Hexachlorobenzène	MA-49
1652	Hexachlorobutadiène	MA-49
5537	Hexachlorocyclohexane	MA-49
1888	Pentachlorobenzène	MA-49
1115	Benzo(a)pyrène	NF EN 17503*
1116	Benzo(b)fluoranthène	NF EN 17503*
1117	Benzo(k)fluoranthène	NF EN 17503*
1118	Benzo(g,h,i)perylène	NF EN 17503*
1204	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	NF EN 17503*
2879	Tributylétain cation	MA-39
1172	Dicofol	
6561	Acide perfluorooctane sulfonique	
2028	Quinoxylène	
7707	Dioxines et composés de type dioxine	
7128	Hexabromocyclododécane	
7706	Heptachlore et époxyde d'heptachlore	

*la norme NF EN 17503 concerne les sols, les boues, les biodéchets traités et les déchets

6.5.6 Cas particulier des sédiments des plans d'eaux

Les paramètres supplémentaires suivants sont à mesurer dans le cas des plans d'eau :

- **Sur eau interstitielle : orthophosphates (PO_4^{3-}) (Code Sandre 1433), P_{tot} (Code Sandre 1350) et azote ammoniacal (NH_4^+) (Code Sandre 1335)**

Les mesures sur l'eau interstitielle doivent être réalisées après décantation d'un échantillon prélevé dans un flacon rempli à ras-bord. Dans le cas où le surnageant n'est pas présent en quantité suffisante, une centrifugation doit être réalisée au préalable. Le surnageant obtenu est filtré à l'aide d'un filtre seringue de diamètre de pore équivalent à 0,45 μm . Lors de ces étapes de prétraitement, il faut s'assurer que l'échantillon ne soit pas oxydé.

Si le filtrat doit être conservé avant analyse, il doit être acidifié (acide sulfurique ou nitrique, $\text{pH} < 2$ pour le phosphore et l'azote ammoniacal ; acide nitrique pour les orthophosphates) immédiatement après la filtration, afin d'éviter la formation de complexes entre le phosphore et le calcium ou les matières humiques, ou encore son adsorption sur d'éventuels précipités ferreux.

- **Sur les sédiments : azote de Kjeldahl (Code Sandre 1315) et phosphore total (P_{tot}) (Code Sandre 1350)**

AQUAREF recommande d'utiliser les normes NF EN 16169^[35] ou NF EN 13342^[36] pour la détermination de l'azote de Kjeldahl.

7 Expression des résultats et métadonnées

7.1 Résultats analytiques

7.1.1 Rendu des résultats pour les substances dont les étalons sont sous forme de sels

Certains étalons analytiques, notamment de composés pharmaceutiques ou de composés ioniques, comprennent des groupes acide ou basique et peuvent être commercialement disponibles sous formes de sels. Dans l'environnement, les formes pertinentes présentes et mesurées de ces substances sont sous forme acide ou basique, le sel se dissociant en milieux aqueux. Ainsi, lors de la préparation des solutions d'étalonnage, AQUAREF recommande de ramener la concentration à la forme acide ou basique et d'exprimer le résultat sous la forme acide ou basique.

Le Tableau 2 du paragraphe 6.3.1 regroupe les paramètres sous forme saline qu'AQUAREF recommande de ne pas surveiller car non pertinents.

7.1.2 Rendu des résultats dans le cadre d'une somme de paramètres

AQUAREF a rédigé des propositions pour la gestion des sommes de paramètres dans un contexte de surveillance^[37]. Ces propositions sont en cours de discussion avec les gestionnaires des programmes nationaux de surveillance. En particulier, les règles suivantes sont en cours de réflexion :

- Pour une somme, ne pas définir de limite de quantification mais une information « de type LQ » associée au résultat et qui permet de caractériser les performances analytiques (LQ) des méthodes utilisées pour les composés de la somme
- Si au moins un des résultats est quantifié, réaliser la somme de ces résultats, restituer cette somme comme résultat et considérer la LQ max des résultats quantifiés comme information « type LQ » associée au résultat

- Si aucun résultat n'est quantifié, retenir la LQ max des éléments de la somme comme information « type LQ » associée au résultat.

Ces règles sont en cours de discussion et de validation.

7.1.3 Rendu des résultats pour les sédiments

Tous les résultats d'analyse des paramètres organiques et inorganiques sont exprimés en µg/kg matière sèche (µg/kg MS) (Code Sandre 132) et en mg/kg matière sèche (mg/kg MS) (Code Sandre 160) pour le P_{Tot} .

La mesure du taux de matière sèche à 105 °C est effectuée selon les recommandations émises au § 6.5.3.

Pour la comparaison (temporelle et/ou spatiale) des résultats, il est très important de bancariser le maximum d'informations sur les mesures de la granulométrie (dont le profil granulométrique, si possible), et de l'aluminium, du lithium, du fer, du manganèse et du COT.

7.2 Validation des résultats avant transmission

Tout résultat douteux doit systématiquement être confirmé. La restitution des données doit être accompagnée d'un document présentant les valeurs initialement mesurées ainsi que les valeurs mesurées à titre de confirmation.

Sauf exception, le format de restitution imposé est EDILABO, et les fichiers de résultats doivent être conformes au contexte d'échange commanditaire-laboratoire 1 défini par le Sandre (« demande de prestations » version 1.0 et « envoi de résultats » version 1.1) et respecter le code de la demande, les codes d'échantillonnage, les fractions analysées et les unités par paramètre spécifiés et imposés dans la demande.

Outre les informations obligatoires définies par le Sandre, les informations suivantes, respectant les codifications du Sandre, doivent être transmises pour chaque paramètre dans le fichier EDILABO de résultats :

- l'identification de l'échantillon comprenant :
 - la date et l'heure d'échantillonnage, arrondie à la dizaine de minutes ;
 - la référence de l'échantillon au laboratoire ;
 - la date et l'heure de réception des échantillons au laboratoire ;
 - la température de l'enceinte à réception au laboratoire ;
- le support ;
- la fraction analysée¹¹;
- la date et heure de filtration de l'échantillon (cas des métaux et métalloïdes, chlorophylle a) ;
- la date de mise en analyse (cf. paragraphe 5.2).

¹¹ Pour les molécules de la catégorie 2 analysées dans la fraction dissoute, dans le cadre des échanges EDILABO, de telles méthodes ne doivent pas pouvoir être associées au code fraction Sandre « Eau Brute » (Code Sandre 23). Elles doivent être uniquement associées au code « Phase aqueuse de l'eau » (Code Sandre 3) même si l'analyse par ces méthodes peut correspondre pour certaines substances à la mesure de la totalité de la substance considérée (cas des substances les plus hydrophiles).

- la méthode d'analyse (utiliser les codes Sandre pour les méthodes normalisées, et pour les paramètres organiques, se référer aux codes Sandre génériques¹² (Annexe 4)).
- la référence à l'accréditation et à l'agrément ;
- les commentaires (indiquer les difficultés analytiques rencontrées, interférences, etc.) ;
- le résultat de l'analyse ;
- l'incertitude sur le résultat (avec un facteur d'élargissement $k = 2$) ;
- l'unité du résultat (pour les paramètres cités dans l'avis agrément, utiliser la même unité que celle de l'avis) ;
- le code remarque. Sauf pour des études particulières, AQUAREF recommande l'utilisation des codes remarques 0, 1 et 10 exclusivement ;
- la limite de quantification (exprimée dans la même unité que le résultat) ;
- toute réserve émise au sujet du résultat de l'analyse (non-respect du délai de mise en analyse, des consignes de conditionnement, etc.) ;
- la mention « Analyse confirmée », le cas échéant ;
- le code du laboratoire ayant réalisé l'analyse (balise <Analyse/Laboratoire>), si l'analyse a été confiée à un sous-traitant. Conformément au référentiel Sandre, le code remarque 0 sera réservé aux analyses qui ne seront pas réalisées. Pour les analyses en attente de résultats, la balise <Analyse> sera absente du fichier.

¹² Afin d'éviter la création de multiples codes Sandre pour des méthodes internes de laboratoires et d'éviter l'utilisation de codes méthodes non exploitables (méthode inconnue, méthode spécifique...), AQUAREF a proposé au Sandre la création d'un jeu de codes permettant de couvrir une grande partie des pratiques actuelles des laboratoires. Si des méthodes ne sont pas couvertes, il est proposé aux laboratoires, soit de demander au Sandre la création de nouveaux codes, soit de contacter AQUAREF. Le modèle de ces codes et d'éventuels nouveaux codes est le suivant : Extraction-Séparation-Détection (exemple code Sandre 1321 : ELL-LC-MSMS)

8 Références

Les documents ci-dessous sont à prendre en considération.

Les fiches méthodes AQUAREF, dénommées dans le document sous forme MA-XX (XX = numéro de la fiche), sont disponibles sur le site AQUAREF : https://www.aquaref.fr/methodes_validees

Référence	Libellé	Accessible sous
[1]	État des lieux sur les outils existants pour contrôler la température des échantillons depuis le prélèvement jusqu'à la réception au laboratoire – Rapport AQUAREF 2010 - INERIS- DRC-11-112048-00070A	http://www.aquaref.fr/
[2]	NF X06-021 : 1991 : Application de la statistique - Principes du contrôle statistique de lots	AFNOR
[3]	ISO 5667-3:2018 Qualité de l'eau -- Échantillonnage -- Partie 3: Conservation et manipulation des échantillons d'eau	AFNOR
[4]	ISO 5667-15, Qualité de l'eau -- Échantillonnage -- Partie 15 : Lignes directrices pour la conservation et le traitement des échantillons de boues et de sédiments	AFNOR
[5]	Common implementation strategy for the water framework directive (2000/60/EC)- Guidance document no. 25 on chemical monitoring of sediment and biota under the water framework directive	http://ec.europa.eu/
[6]	A. Togola, M. Desforges - Substances pharmaceutiques à usage vétérinaire dans les effluents agricoles : synthèse bibliographique - Rapport AQUAREF 2009 - BRGM/RP-58021-FR	http://www.aquaref.fr
[7]	S. Mompelat, A. Jaffrezic, E. Jarde, B. Le Bot - Stabilité des résidus pharmaceutiques dans les échantillons d'eaux naturelles	https://professionnels.ofb.fr
[8]	P. Moreau, J.-P. Ghestem, F. Botta, B. Lepot – Délais de mise en analyse de paramètres surveillés dans les eaux naturelles continentales : synthèse documentaire et premières recommandations opérationnelles – Rapport AQUAREF 2015 – BRGM/RP-65507-FR	http://www.aquaref.fr
[9]	P. Moreau, A. Yari, J.P. Ghestem - Etude de stabilité de 46 pesticides dans des échantillons d'eau de surface – Rapport AQUAREF BRGM 2015	http://www.aquaref.fr
[10]	P. Moreau, J.P. Ghestem - Etude de la stabilité de 11 substances pertinentes à surveiller (SPAS) dans des échantillons d'eau de surface - rapport AQUAREF BRGM 2016	http://www.aquaref.fr
[11]	S. Ngo, B. Lepot, S. Lardy-Fontan - Etude de la stabilité de 17 HAP dans des échantillons d'eau de surface - rapport AQUAREF INERIS 2016	http://www.aquaref.fr
[12]	A. Assoumani, J. Beaumont, J.-P. Blanquet, A. El-Masri – Etude de stabilité de 4 parabènes et 7 composés perfluorés dans des échantillons d'eau de surface – Rapport AQUAREF 2018 – 27 p.	http://www.aquaref.fr

Référence	Libellé	Accessible sous
[13]	P. Moreau, J.P. Ghestem – Etude de la stabilité de sotalol, béflubutamide, N-butylbenzènesulfonamide (NBBS) et N,N-diméthyl-N'-p-tolylsulphamide (DMST) dans des échantillons d'eau de surface. Rapport AQUAREF BRGM 2017	http://www.aquaref.fr
[14]	Moreau P., Ghestem JP., Lardy-Fontan S., Rosin C. - Délais de conservation avant analyse des échantillons d'eau - Restitution de l'enquête AQUAREF-Anses - Rapport AQUAREF BRGM 2021	http://www.aquaref.fr
[15]	A la date de validation du présent guide : Arrêté du 26 juin 2023 octobre portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement NOR : TREL2305071A	http://www.legifrance.gouv.fr
[16]	Avis 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 – NOR : DEVL1525745V	http://www.legifrance.gouv.fr
[17]	XP X31-131 : Méthodes d'essais pour la caractérisation environnementale des matrices solides - Caractérisation des méthodes d'analyses - Guide pour la validation de méthodes d'analyses physico-chimiques sur les matrices sols, sédiments et boues et pour le choix des échantillons d'essai	AFNOR
[18]	NF ISO 11352:2012 : Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité	AFNOR
[19]	Béatrice Lalère – Recommandations sur la problématique des blancs : de la définition à l'utilisation – AQUAREF 2018 - 19p	http://www.aquaref.fr
[20]	FD T 90-230:2015 : Qualité de l'eau — Caractérisation des méthodes d'analyses — Guide pour la sélection d'une matrice représentative d'un domaine d'application, annexe A, Caractéristiques des eaux naturelles de ressource, de consommation et minérales françaises, synthèse des données de contrôle sanitaire des eaux exercé par les Agences régionales de santé et colligées sur la base nationale SISE-Eaux du Ministère	AFNOR
[21]	S. Bristeau, J.P. Ghestem - Synthèse sur la problématique de la surveillance des dithiocarbamates dans les eaux environnementales. Rapport AQUAREF BRGM 2018	http://www.aquaref.fr
[22]	C. Guillemain, M. Philippe., P. Boutet, A. Daval, C. Margoum - Etude de la stabilité des étalons analytiques pour la surveillance des milieux aquatiques – Cas des antibiotiques. Rapport AQUAREF	http://www.aquaref.fr
[23]	FD T90-524 : 2015 - Contrôle qualité - Contrôle qualité pour l'échantillonnage et la conservation des eaux	AFNOR
[24]	B. Lepot, N. Guigues, C. Ferret, S. Raveau, S. Lardy-Fontan - Etude de la stabilité de la chlorophylle a entre l'échantillonnage et la filtration en vue de l'analyse au laboratoire. Rapport AQUAREF	http://www.aquaref.fr
[25]	Common implementation strategy for the water framework directive (2000/60/EC) - guidance document no. 19: "guidance on surface water chemical monitoring under the water framework directive"	http://ec.europa.eu/

Référence	Libellé	Accessible sous
[26]	NF ISO 11464 : Qualité du sol - Prétraitement des échantillons pour analyses physico-chimiques	AFNOR
[27]	NF EN 16179 : Boues, bio-déchets traités et sols - Lignes directrices pour le prétraitement des échantillons	AFNOR
[28]	NF ISO 14507 : Qualité du sol - Prétraitement des échantillons pour la détermination des contaminants organiques	AFNOR
[29]	ISO 13320 :2009 : Analyse granulométrique - Méthodes par diffraction laser - Principes généraux - Tirage 2 (2009-12-01)	AFNOR
[30]	NF EN 15934 : Boues, bio-déchets traités, sols et déchets - Calcul de la teneur en matière sèche par détermination du résidu sec ou de la teneur en eau	AFNOR
[31]	NF ISO 11465 : Qualité du sol - Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau - Méthode gravimétrique.	AFNOR
[32]	NF EN 12880 : Caractérisation des boues - Détermination de la teneur en matière sèche et de la teneur en eau	AFNOR
[33]	NF EN ISO 54321 : Sols, biodéchets traités, boues et déchets — Digestion des éléments solubles dans l'eau régale	AFNOR
[34]	NF ISO 11466 Qualité du sol - Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale,	AFNOR
[35]	NF EN 16169 :2012 : Boues, biodéchets traités et sols - Détermination de l'azote Kjeldahl	AFNOR
[36]	NF EN 13342 : 2000 : Caractérisation des boues - Détermination de l'azote Kjeldahl	AFNOR
[37]	JP Ghestem, P Moreau, S. Lardy-fontan, B. Lalere, F. Lestremau, A Yari, A. Grouhel – Réalisation de sommes de résultats dans un contexte de surveillance environnementale DCE et de surveillance des rejets – Rapport AQUAREF 2017 – 7 p.	http://www.aquaref.fr

9 Liste des annexes

Annexe	Libellé
1	Liste des substances classées en catégorie 2 pour lesquelles le résultat de l'analyse de la fraction dissoute est jugé équivalent au résultat de l'analyse sur eau brute Liste des substances classées en catégorie 5 pour lesquelles l'analyse de la fraction dissoute est autorisée durant le premier cycle de surveillance
2	Schéma de suivi de l'échantillonnage des sédiments sur un même site et destinés à différentes analyses au laboratoire
3	Proposition de consignes de nettoyage du matériel de préparation des échantillons de sédiment
4	Codes Sandre – méthodes d'analyses

ANNEXE 1

Liste des substances classées en catégorie 2 (Tableau 5) pour lesquelles le résultat de l'analyse de la fraction dissoute est jugé équivalent au résultat de l'analyse sur eau brute

Code Sandre	Paramètre	Famille chimique Sandre
1101	Alachlore	Divers (autres organiques)
1105	Aminotriazole	Divers (autres organiques)
1107	Atrazine	Triazines et métabolites
1108	Atrazine déséthyl	Triazines et métabolites
1109	Atrazine déisopropyl	Triazines et métabolites
1113	Bentazone	Divers (autres organiques)
1129	Carbendazime	Carbamates
1136	Chlortoluron	Urées et métabolites
1170	Dichlorvos	Organophosphorés
1175	Diméthoate	Organophosphorés
1177	Diuron	Urées et métabolites
1208	Isoproturon	Urées et métabolites
1209	Linuron	Urées et métabolites
1210	Malathion	Organophosphorés
1230	Ométhoate	Organophosphorés
1263	Simazine	Triazines et métabolites
1406	Lénacile	Divers (autres organiques)
1528	Pirimicarbe	Carbamates
1577	Dinitrotoluène-2,6	Benzène et dérivés
1578	Dinitrotoluène-2,4	Benzène et dérivés
1638	Méthylphénol-4	Autres phénols
1640	Méthylphénol-2	Autres phénols
1650	Chlorophénol-4	Autres phénols
1670	Métazachlore	Organochlorés
1678	Diméthénamide	Organochlorés
1713	Thiabendazole	Divers (autres organiques)
1796	Métaldéhyde	Divers (autres organiques)
1830	Atrazine déisopropyl déséthyl	Triazines et métabolites
1877	Imidaclopride	Divers (autres organiques)
1882	Nicosulfuron	Urées et métabolites
1935	Cybutryne	Triazines et métabolites
1945	Isoxaflutole	Divers (autres organiques)
1951	Azoxystrobine	Divers (autres organiques)
2023	Flumioxazine	Divers (autres organiques)
2614	Nitrobenzène	Benzène et dérivés

Code Sandre	Paramètre	Famille chimique Sandre
3159	Atrazine 2-hydroxy-déséthyl	Triazines et métabolites
5296	Carbamazépine	Divers (autres organiques)
5354	Paracétamol	Divers (autres organiques)
5372	Diazépam	Divers (autres organiques)
5374	Lorazépam	Divers (autres organiques)
5375	Oxazépam	Divers (autres organiques)
6725	Carbamazépine époxyde	Divers (autres organiques)
6733	Cyclophosphamide	Divers (autres organiques)
6853	Métolachlor OXA	Divers (autres organiques)
6854	Métolachlor ESA	Divers (autres organiques)
7136	Acétazolamide	Divers (autres organiques)
7141	1,3,5-Benzène triol	Divers (autres organiques)
7594	Bisphénol S	Divers (autres organiques)

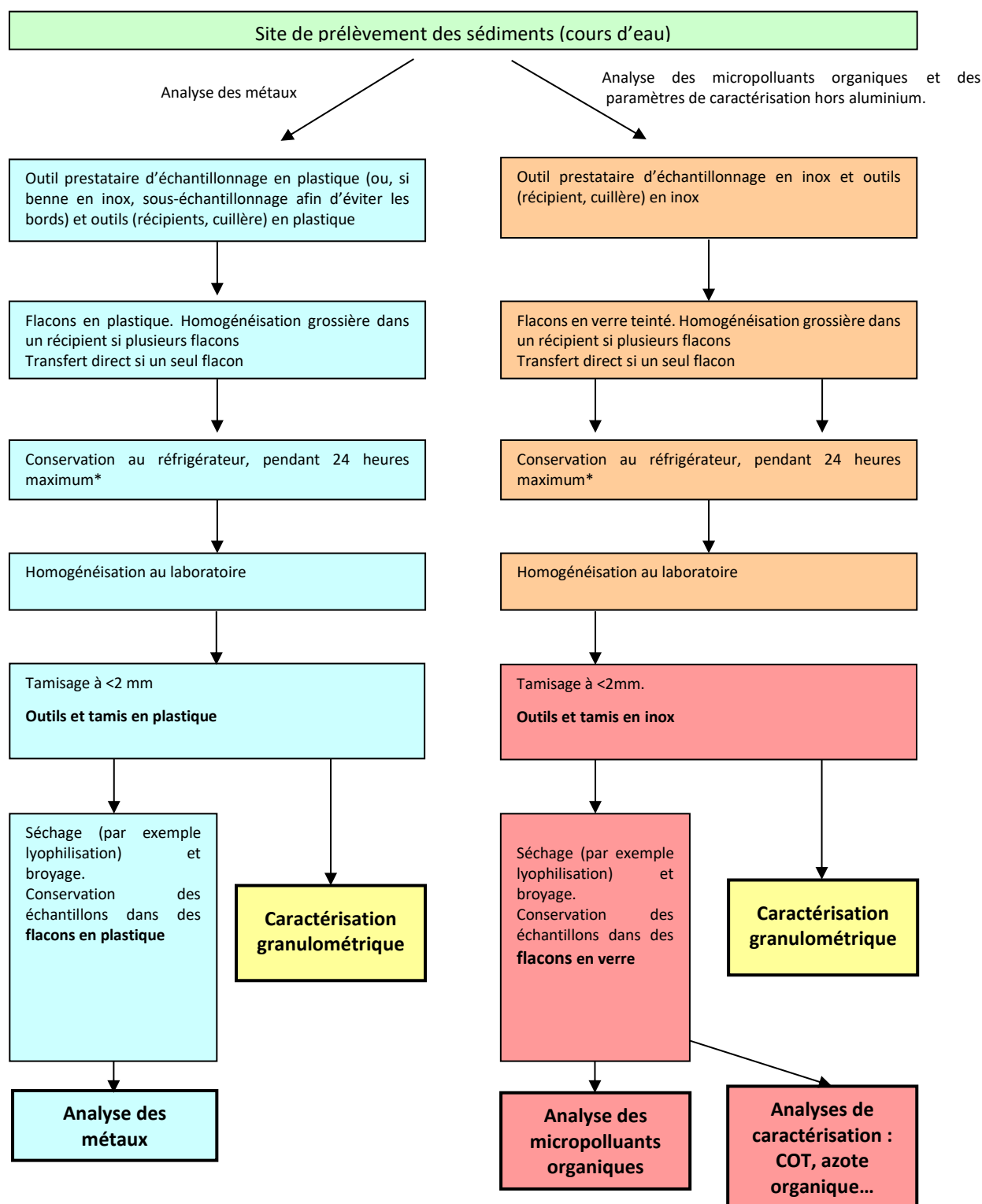
Liste des substances classées en catégorie 5 (Tableau 5) pour lesquelles l'analyse de la fraction dissoute est autorisée durant leur premier cycle de surveillance

Code Sandre	Paramètre	Famille chimique Sandre
8306	Benzisothiazolinone	Aldéhydes et cétones
8325	N-(2-hydroxyéthyl)dodécanamide (Comperlan 100)	Divers (autres organiques)
5797	N,N-Diéthyl-m-toluamide (DEET)	Amides (hors acétamides)
6636	Didécyl diméthyl ammonium	Divers (autres organiques)
8297	Dodécyl diméthyl benzyl ammonium	Divers (autres organiques)
8327	2-éthylhexyl sulfate	Divers (autres organiques)
2009	Fipronil	Divers (autres organiques)
8326	N-[3-(diméthylamino)propyl]octadécanamide (Incromine sd)	Divers (autres organiques)
8321	LAS C10C14	Divers (autres organiques)
5282	Lauryl sulfate	Divers (autres organiques)
8252	Méthylchloroisothiazolinone	Divers (autres organiques)
8253	Méthylisothiazolinone	Divers (autres organiques)
8302	Octylisothiazolinone	Aldéhydes et cétones
8328	Stepanquat GA 90 (C16)	Divers (autres organiques)
8329	Stepanquat GA 90 (C18)	Divers (autres organiques)
6649	Surfynol 104	Alcools et polyols
8298	Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium	Divers (autres organiques)
8322	Triton X-100	Alkylphénols, nonylphénols et bisphénols A

ANNEXE 2

Schéma de suivi de l'échantillonnage des sédiments sur un même site et destinés à différentes analyses au laboratoire

Cette annexe est donnée à titre d'exemple, dans le cas où le sédiment est prélevé dans un cours d'eau pour l'analyse des polluants organiques **non volatils**, des métaux et des paramètres de caractérisation du sédiment.



*Il est recommandé de procéder au prétraitement de l'échantillon dans les 24 heures suivant la réception au laboratoire. Dans le cas contraire, l'échantillon doit être conservé au congélateur en vue d'un prétraitement ultérieur.

ANNEXE 3

Proposition de consignes de nettoyage du matériel de préparation des échantillons de sédiment

Ces consignes sont issues de la référence « Lavage du matériel de préparation des échantillons - INFOSOL -RMQS – I 13 Version 4 Date : 09.05.2011

Les plateaux de séchage et fonds de tamis sont à :

1. Laver avec une éponge non abrasive RECTO et VERSO à l'eau claire
2. Rincer à l'eau déminéralisée
3. Faire sécher avant utilisation

Les tamis sont à :

1. Nettoyer à l'eau claire avec une éponge
2. Passer systématiquement aux ultrasons après le nettoyage à l'eau claire
3. Laver à l'eau déminéralisée avec une éponge de manière à enlever ce qui a été décollé par les ultrasons
4. Rincer à l'eau déminéralisée
5. Faire sécher avant utilisation

Les mortiers neufs : les laver à l'éponge côté non abrasif afin de ne pas les abîmer, bien frotter avant de les rincer à l'eau déminéralisée et de les mettre dans le bac à ultrason.

Les mortiers usagés : les laver soigneusement à l'aide d'une brosse ou de l'éponge (coté abrasif), rincer à l'eau déminéralisée, avant de les passer au bac ultrasons.

1. Passer systématiquement aux ultrasons après le nettoyage à l'eau claire
2. Laver à l'eau déminéralisée avec une éponge de manière à enlever ce qui a été décollé par les ultrasons
3. Rincer à l'eau déminéralisée
4. Faire sécher avant utilisation

ANNEXE 4

Codes Sandre – méthodes d'analyses

Code de la méthode	Nom de la méthode
1267	PFE-GC-ECD
1268	SPE-GC-ECD
1269	Espace de tête dynamique-GC-ECD
1270	Espace de tête statique-GC-ECD
1271	SBSE-GC-ECD
1272	Soxhlet-GC-ECD
1273	Extraction Solvant à froid-GC-ECD
1274	PFE-GC-FID
1275	ELL-GC-FID
1276	SPE-GC-FID
1277	Espace de tête dynamique-GC-FID
1278	Espace de tête statique-GC-FID
1279	Soxhlet-GC-FID
1280	Extraction Solvant à froid-GC-FID
1281	ELL-LC-Fluo
1282	SPE-LC-Fluo
1283	SPE en ligne-LC-Fluo
1284	Dérivation_SPE en ligne-LC-Fluo
1285	Extraction Solvant à froid-LC-Fluo
1286	Dérivation_ ELL-GC-FPD
1287	ELL-GC-HRMS (IE)
1288	ELL-GC-HRMS (IC)
1289	ELL-LC-HRMS (ESI-)
1290	ELL-LC-HRMS (ESI+)
1291	ID-LC-HRMS (ESI-)
1292	ID-LC-HRMS (ESI+)
1293	SPE-LC-HRMS (ESI-)
1294	PFE-LC-HRMS (ESI-)
1295	SPE-GC-HRMS (IE)
1296	SPE-GC-HRMS (IC)
1297	PFE-GC-MS
1298	PFE-LC-MS
1299	ELL-GC-MS
1300	ELL-LC-MS
1301	SPE-GC-MS
1302	SPE-LC-MS
1303	SPE en ligne -LC-MS
1304	Dérivation_SPE en ligne-LC-MS
1305	Dérivation_ ELL-GC-MS
1306	Espace de tête dynamique-GC-MS
1307	Espace de tête statique-GC-MS

Code de la méthode	Nom de la méthode
1308	ID-LC-MS
1309	Dérivation_ID-LC-MS
1310	ID-IC-MS
1311	Dérivation_ID-IC-MS
1312	SBSE-LC-MS
1313	SBSE-GC-MS
1314	Soxhlet-LC-MS
1315	Soxhlet-GC-MS
1316	SPME-GC-MS
1317	Extraction Solvant à froid-GC-MS
1318	Extraction Solvant à froid-LC-MS
1319	PFE-GC-MSMS
1320	PFE-LC-MSMS
1321	ELL-LC-MSMS
1322	SPE-GC-MSMS
1323	SPE-LC-MSMS
1324	SPE en ligne-LC-MSMS
1325	Dérivation_SPE en ligne-LC-MSMS
1326	Dérivation_ELL-GC-MSMS
1327	Espace de tête dynamique-GC-MSMS
1328	Espace de tête statique-GC-MSMS
1329	ID-LC-MSMS
1330	Dérivation_ID-LC-MSMS
1331	ID-IC-MSMS
1332	Dérivation_ID-IC-MSMS
1333	SBSE-LC-MSMS
1334	SBSE-GC-MSMS
1335	Soxhlet-LC-MSMS
1336	Soxhlet-GC-MSMS
1337	SPME-GC-MSMS
1338	Extraction Solvant à froid-GC-MSMS
1339	Extraction Solvant à froid-LC-MSMS
1340	PFE-GC-NPD
1341	ELL-GC-NPD
1342	SPE-GC-NPD
1343	Soxhlet-GC-NPD
1344	Extraction Solvant à froid-GC-NPD
1345	ELL-GC-PFPD
1346	SPE-GC-PFPD
1347	Dérivation_ELL-GC-PFPD
1348	Extraction Solvant à froid-GC-PFPD
1349	ELL-LC-UV
1350	SPE-LC-UV
1351	SPE en ligne -LC-UV
1352	Dérivation_SPE en ligne-LC-UV
1353	Extraction Solvant à froid-LC-UV

Code de la méthode	Nom de la méthode
1354	ELL-LC-UV DAD
1355	SPE-LC-UV DAD
1356	SPE en ligne -LC-UV DAD
1357	Dérivation_ SPE en ligne-LC-UV DAD
1358	Extraction Solvant à froid-LC-UV DAD
1359	PFE-GC-HRMS (IE)
1360	PFE-GC-HRMS (IC)
1361	SPE-LC-HRMS (ESI+)
1362	PFE-LC-HRMS (ESI+)
1363	MicroOnde-GC-ECD
1364	MicroOnde-GC-FID
1365	MicroOnde-GC-FPD
1366	MicroOnde-GC-HRMS (IE)
1367	MicroOnde-GC-HRMS (IC)
1368	MicroOnde-GC-MS
1369	MicroOnde-GC-MSMS
1370	MicroOnde-GC-NPD
1371	MicroOnde-GC-PFPD
1372	MicroOnde-LC-Fluo
1373	MicroOnde-LC-HRMS (ESI-)
1374	MicroOnde-LC-HRMS (ESI+)
1375	MicroOnde-LC-MS
1376	MicroOnde-LC-MSMS
1377	MicroOnde-LC-UV
1378	MicroOnde-LC-UV DAD
1379	Observation visuelle des gonades
1412	ELL-GC-ECD
1413	ELL-GC-MSMS

www.aquaref.fr

