Délais de mise en analyse de paramètres surveillés dans les eaux naturelles continentales : synthèse documentaire et recommandations

Version 2017

P. Moreau, J.P. Ghestem, B. Lepot

Mai 2018

Document final

En partenariat avec

Avec le soutien de :
AGENCE FRANÇAISE POUR LA BIODIVERSITÉ
ÉTABLISSEMENT PUBLIC DE L'ÉTAT
Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
MINISTÈRE DE LA TRANSITION ÉCOLOGIQUE ET SOLIDAIRE

Contexte de programmation et de réalisation

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

Auteur (s) :

Pauline MOREAU
BRGM
p.moreau@brgm.fr

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

Bénédicte LEPOT
INERIS
benedicte.lepot@ineris.fr

Vérification du document :

Sophie LARDY-FONTAN
LNE
sophie.lardy-fontan@lne.fr

Christelle MARGOUM
IRSTEA
christelle.margoum@irstea.fr

Les correspondants

AFB : François Hissel, francois.hissel@afbiodiversite.fr
Gaelle Deronzier, gaelle.deronzier@afbiodiversite.fr

BRGM : Jean Philippe GHESTEM

Référence du document : Moreau P., Ghestem JP., Lepot B. – Délais de mise en analyse de paramètres surveillés dans les eaux naturelles continentales : synthèse documentaire et recommandations - Version 2017– Rapport AQUAREF 2017 – BRGM/RP 68012--FR - 80 p

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

DELAIS DE MISE EN ANALYSE DE PARAMETRES SURVEILLES DANS LES EAUX NATURELLES CONTINENTALES : SYNTHESE DOCUMENTAIRE ET RECOMMANDATIONS - VERSION 2017

Moreau P., Ghestem JP., Lepot B.

Ce rapport a été rédigé pour le programme d'activité AQUAREF pour l'année 2017 dans le cadre de conventions de partenariat avec l'AFB, par le BRGM et l'INERIS. Il reprend et complète le travail réalisé en 2015 et présenté dans le rapport « Moreau P., Ghestem JP., Botta F., Lepot B. – 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 - 74 p ».
La fiabilité des résultats d'analyse d'échantillons d'eau douce est fortement conditionnée par les conditions de transport et le délai entre le prélèvement et la mise en analyse. Pour cela, les exigences normatives et celles transcrites dans les appels d'offres sont fortes. En pratique, des difficultés d'application des textes réglementaires et normatifs ont été soulevées. Cela concerne à la fois le respect d'une température de 5°C ± 3°C lors du transport des échantillons, mais également le respect du Délai Maximal Acceptable avant Analyse (DMAA). Ce DMAA est défini dans ce document comme le délai entre l'échantillonnage et le démarrage des étapes critiques en laboratoire destinées à éviter l'évolution de l'échantillon. Si ces contraintes sont bien maitrisées en métropole, le cas des échantillons prélevés dans les DOM est plus complexe. En effet, d'une part les températures dans les DOM sont élevées, et d'autre part, en raison de l'éloignement, les durées de transport sont plus importantes. Pour certaines substances, les textes normatifs conseillent de réaliser l'analyse dans les 48h. Or, de nombreux prélèvements réalisés dans les DOM parviennent dans les laboratoires d'analyse métropolitains entre 48 et 72h après le prélèvement. Une tolérance sur le DMAA est donc accordée dans certains cas pour les échantillons prélevés dans les DOM, mais sans argument technique précis. Cela met en évidence un besoin d'harmonisation entre les exigences pour les DOM et la métropole.

De plus, pour certaines substances surveillées, aucun DMAA n'est mentionné dans les normes et les données relatives à la stabilité sont peu nombreuses. Cela rend difficile l'établissement de guides techniques et de cahiers des charges pour la surveillance.

Ce travail porte sur la matrice eau douce et sur environ 450 substances actuellement dans la réglementation (substances prioritaires de l'état chimique, polluants spécifiques de l'état écologique, substances pertinentes eau de surface et eau souterraine, substances de l'avis d'agrément du 08/11/2015, ou substances demandées spécifiquement par les Offices de l'Eau ou DEAL). Il a pour but de faire un état des lieux sur les données de stabilité et les DMAA. Il a été réalisé par consultation de documents normatifs et bibliographiques, et par exploitation d'études de stabilité réalisées dans le cadre d'Aquaref. Le but est d'apporter une réponse aux questions suivantes pour chaque substance :

- Existe-t-il des données sur la stabilité de la substance, permettant d'établir des consignes en termes de DMAA ?
- La substance doit-elle être analysée sur place dans les 24h suivant l'échantillonnage ou peut-elle supporter un trajet en métropole ?
- Y a-t-il une étape de stabilisation indispensable à réaliser au moment du prélèvement ?

A l'issue de ce travail, une conclusion objective a été établie pour chaque substance, afin de qualifier sa stabilité en s'appuyant sur les connaissances disponibles au moment de la rédaction de ce document. Elle ne porte que sur les données disponibles au moment de la rédaction de ce document et est établie au moyen d'outils permettant de qualifier la confiance apportée à chaque information bibliographique. Les conclusions ont ensuite été traduites en recommandations Aquaref, lorsque cela a été possible. En effet, lorsque le niveau de connaissance n'est pas suffisant, aucune recommandation Aquaref n'est émise. Un tableau synthétisant l'ensemble des informations pour chaque substance (substance, code sandre, famille chimique, conclusion, recommandation Aquaref) est disponible en téléchargement sur le site Aquaref.fr.
Des informations supplémentaires sont fournies concernant les dispositions à prendre pour le transport des stabilisants (acides ou bases pures) ainsi que des échantillons stabilisés, en particulier, les précautions à prendre concernant l'emballage des bouteilles. Egalement l'étiquetage à réaliser et les documents à fournir sont listés.

En ce qui concerne la température de consigne de 5°C ± 3°C lors du transport des échantillons, des précautions supplémentaires à l'attention des laboratoires d'analyse et des organismes de prélèvement, sont mentionnées dans ce document. Enfin, des filières alternatives sont présentées dans ce rapport, comme par exemple l'extraction déportée sur phase solide (SPE ou SBSE).

INFORMATION IMPORTANTE : les conclusions apportées dans ce rapport ont été établies à partir des informations disponibles au moment de la rédaction. Elles pourront être complétées par réalisation de nouvelles études de stabilité.

Mots clés (thématique et géographique) : stabilité, eau douce, substance, micropolluant organique, micropolluant inorganique, délai Maximal Acceptable avant analyse

MAXIMUM ALLOWABLE TIME BEFORE ANALYSIS (MTBA) FOR MONITORED SUBSTANCES IN CONTINENTAL WATER SAMPLES : REVIEW RECOMMENDATIONS – 2017 EDITION

PAULINE MOREAU, JEAN-PHILIPPE GHESTEM (BRGM), BÉNÉDICTE LEPOT (INERIS)

This report was prepared by BRGM and INERIS for the Aquaref program and the partnership between ONEMA and both BRGM and INERIS. It is based on the 2015 report: "Moreau P., Ghestem JP., Botta F., Lepot B. – Reasonnable period before analysis for watched substances analyzed in continental water samples: review and first operational recommendations – Rapport Aquaref 2015 – BRGM/RP-65507-FR - 74 p". The present report completes the 2015 report. The aim of this work is to give recommendations about the reasonable period before analysis and the preservation conditions of water samples. These parameters are critical in terms of reliability.

During transportation, samples should be maintained at the normative temperature of 5°C ± 3°C and the period between sampling and analysis should not exceed the "Maximum allowable time before analysis (MATBA)". These constraints are well controlled in mainland France. But some difficulties have been raised concerning overseas departments (DOM). Indeed, because of the higher ambient temperatures, it is hard to achieve the 5°C ± 3°C during transportation between DOM sampling sites and mainland France analysis laboratories. In addition, because of the remoteness of the sampling sites, the travel period for the samples to reach the analysis laboratories is 48h to 72h. This duration is larger than the MATBA for a lot of substances. This is why, in certain circumstances, a tolerance in terms of MATBA is given for samples from DOM. This, however, shows the need for workflow harmonization between DOM and mainland France.

Moreover, for some substances currently under regulation, or close to be, no MATBA is mentioned in the normative documents and it is very difficult to find data concerning stability for these substances. This makes it difficult the establishment of specifications for the ordering institutions.

This work focused on 450 substances currently under regulation. An assessment was made using normative and bibliographic documents. This work is summarized in a table and the aim was to answer the following questions:

- For a particular substance, are some stability data available? This could help to give instructions in terms of MATBA.
- Should the substance be analyzed in the sampling area or can it bear the travel duration from DOM to homeland?
- Is there a need to stabilize the sample just after the sampling operation?

Gathering available data, a "conclusion" was established. This qualifies the stability of the substance at the time this document was written. It is based on bibliographic data, and on stability studies performed by Aquaref and takes into account a "confidence" assessment. Then, when possible, the conclusions were expressed as a "recommendation" from Aquaref consortium. For some substances, the knowledge is not enough to express a recommendation and more data are necessary. All the results are given in a table available online on the Aquaref website (substance, SANDRE code, scoring, conclusion, recommendation).

Concerning transportation of acids and bases (to stabilize samples) or of stabilized water samples, some recommendations are given to properly pack the bottles and indicate the content of the box.

In terms of transportation temperature, additional measures are given in this document to achieve the goal of 5°C ± 3°C during the whole transportation duration. These measures both concern sampling organizations and analysis laboratories.

Moreover, some alternative analytical procedures are presented such as "on site extraction" with SPE or SBSE techniques.

The results given in this document are temporary and subject to change with new data. The conclusions have been established with the currently available data. Other stability tests could give extra information to this work. In particular, data in the table enclosed are to be updated.

Key words (thematic and geographical area): **Stability, fresh water, substance, organic micropollutant, inorganic micropollutant, Maximum allowable time before analysis (MATBA).**

Document public

Délais de mise en analyse de paramètres surveillés dans les eaux naturelles continentales : synthèse documentaire recommandations

Version 2017

Rapport final

BRGM/RP-68012-FR
Mai 2018

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Document public

Délais de mise en analyse de paramètres surveillés dans les eaux naturelles continentales : synthèse documentaire recommandations

Version 2017

Rapport final

BRGM/RP-68012-FR
Mai 2018

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

P. Moreau
Avec la collaboration de
J.P. Ghestem et B. Lepot (INERIS)

Vérificateur :	Approbateur :
Nom : AMALRIC Laurence	Nom : GABORIAU Herve'
Fonction : responsable d'unité	Fonction Directeur
Date : 18/07/2018	Date : 17/08/2018
Signature :	Signature :

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

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Mots-clés : : stabilité, eau douce, substance, micropolluant organique, micropolluant inorganique, délai Maximal Acceptable avant analyse

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

Moreau P., Ghestem JP., Lepot B. (2017) – Délais de mise en analyse de paramètres surveillés dans les eaux naturelles continentales : synthèse documentaire et recommandations - Version 2017– Rapport AQUAREF 2017 – BRGM/RP 68012--FR - 80 p

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

Synthèse

Ce rapport a été rédigé pour le programme d'activité AQUAREF pour l'année 2017 dans le cadre de conventions de partenariat avec l'AFB, par le BRGM et l'INERIS. Il reprend et complète le travail réalisé en 2015 et présenté dans le rapport « Moreau P., Ghestem JP., Botta F., Lepot B. – 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 - 74 p ».

La fiabilité des résultats d'analyse d'échantillons d'eau douce est fortement conditionnée par les conditions de transport et le délai entre le prélèvement et la mise en analyse. Pour cela, les exigences normatives et celles transcrites dans les appels d'offres sont fortes. En pratique, des difficultés d'application des textes réglementaires et normatifs ont été soulevées. Cela concerne à la fois le respect d'une température de 5°C ± 3°C lors du transport des échantillons, mais également le respect du Délai Maximal Acceptable avant Analyse (DMAA). Ce DMAA est défini dans ce document comme le délai entre l'échantillonnage et le démarrage des étapes critiques en laboratoire destinées à éviter l'évolution de l'échantillon. Si ces contraintes sont bien maitrisées en métropole, le cas des échantillons prélevés dans les DOM est plus complexe. En effet, d'une part les températures dans les DOM sont élevées, et d'autre part, en raison de l'éloignement, les durées de transport sont plus importantes. Pour certaines substances, les textes normatifs conseillent de réaliser l'analyse dans les 48h. Or, de nombreux prélèvements réalisés dans les DOM parviennent dans les laboratoires d'analyse métropolitains entre 48 et 72h après le prélèvement. Une tolérance sur le DMAA est donc accordée dans certains cas pour les échantillons prélevés dans les DOM, mais sans argument technique précis. Cela met en évidence un besoin d'harmonisation entre les exigences pour les DOM et la métropole.

De plus, pour certaines substances surveillées, aucun DMAA n'est mentionné dans les normes et les données relatives à la stabilité sont peu nombreuses. Cela rend difficile l'établissement de guides techniques et de cahiers des charges pour la surveillance.

Ce travail porte sur la matrice eau douce et sur environ 450 substances actuellement dans la réglementation (substances prioritaires de l'état chimique, polluants spécifiques de l'état écologique, substances pertinentes eau de surface et eau souterraine, substances de l'avis d'agrément du 08/11/2015, ou substances demandées spécifiquement par les Offices de l'Eau ou DEAL). Il a pour but de faire un état des lieux sur les données de stabilité et les DMAA. Il a été réalisé par consultation de documents normatifs et bibliographiques, et par exploitation d'études de stabilité réalisées dans le cadre d'Aquaref. Le but est d'apporter une réponse aux questions suivantes pour chaque substance :

- Existe-t-il des données sur la stabilité de la substance, permettant d'établir des consignes en termes de DMAA ?

- La substance doit-elle être analysée sur place dans les 24h suivant l'échantillonnage ou peut-elle supporter un trajet en métropole ?

- Y a-t-il une étape de stabilisation indispensable à réaliser au moment du prélèvement ?

A l'issue de ce travail, une conclusion objective a été établie pour chaque substance, afin de qualifier sa stabilité en s'appuyant sur les connaissances disponibles au moment de la rédaction de ce document. Elle ne porte que sur les données disponibles au moment de la rédaction de ce document et est établie au moyen d'outils permettant de qualifier la confiance apportée à chaque

information bibliographique. Les conclusions ont ensuite été traduites en recommandations Aquaref, lorsque cela a été possible. En effet, lorsque le niveau de connaissance n'est pas suffisant, aucune recommandation Aquaref n'est émise. Un tableau synthétisant l'ensemble des informations pour chaque substance (substance, code sandre, famille chimique, conclusion, recommandation Aquaref) est disponible en téléchargement sur le site Aquaref.fr.

Des informations supplémentaires sont fournies concernant les dispositions à prendre pour le transport des stabilisants (acides ou bases pures) ainsi que des échantillons stabilisés, en particulier, les précautions à prendre concernant l'emballage des bouteilles. Egalement l'étiquetage à réaliser et les documents à fournir sont listés.

En ce qui concerne la température de consigne de 5°C ± 3°C lors du transport des échantillons, des précautions supplémentaires à l'attention des laboratoires d'analyse et des organismes de prélèvement, sont mentionnées dans ce document. Enfin, des filières alternatives sont présentées dans ce rapport, comme par exemple l'extraction déportée sur phase solide (SPE ou SBSE).

INFORMATION IMPORTANTE : les conclusions apportées dans ce rapport ont été établies à partir des informations disponibles au moment de la rédaction. Elles pourront être complétées par réalisation de nouvelles études de stabilité.

Sommaire

Délais de mise en analyse de paramètres surveillés dans les eaux naturelles continentales : synthèse documentaire et recommandations 3

Version 2017 3

1. Contexte et objectifs 17

2. Méthodologie 19

2.1. INTRODUCTION 19

2.2. DOCUMENTS ETUDIES 19

2.2.1. Documents normatifs, rapports et fiches méthodes Aquaref 19

2.2.2. Exemples d'incohérences relevées dans la norme NF EN ISO 5667-3 20

2.2.3. Résultats des essais de stabilité de l'étude prospective de 2012 (CAMPEX 2012) 22

2.2.4. Données issues de Bases de données 22

2.2.5. Données de stabilité des organisateurs de comparaisons interlaboratoires (OCIL) 23

2.3. ETABLISSEMENT DES CONCLUSIONS 23

2.3.1. Outils utilisés 23

2.3.2. Réalisation d'un bilan par substance 25

2.3.3. Conclusion de la synthèse documentaire pour chaque substance 26

2.4. ETABLISSEMENT DES RECOMMANDATIONS PAR AQUAREF 29

3. Résultats et données présentées 31

4. Autres problématiques liées au transport des échantillons entre les DOM et la métropole 33

4.1. STABILISATION DES ECHANTILLONS 33

4.1.1. Rappels sur les consignes pour la stabilisation des échantillons 33

4.1.2. Aspects réglementaires sur le transport de stabilisant (acide ou base), par la route ou par les airs 34

4.1.3. Aspects réglementaires sur le transport d'échantillons stabilisé entre les DOM et la métropole 38

4.1.4. Solutions envisagées 38

4.2. TEMPERATURE DE TRANSPORT ET DELAI DE RECEPTION DES ECHANTILLONS 40

4.2.1. Impact du transport d'échantillons en conditions dégradées (température ou délai maximal avant analyse) 40

4.2.2. Dispositions à mettre en place pour améliorer les conditions de transport .. 41

4.3. FIABILITE DES RESULTATS LORSQUE LES CONDITIONS DE TRANSPORT DES ECHANTILLONS NE SONT PAS OPTIMALES 43

4.4. FILIERES ANALYTIQUES ET SUPPORTS ALTERNATIFS 44
4.4.1. Exemples d'application de la SBSE et de la SPE déportées 44
4.4.2. Exemples d'application des échantillonneurs passifs 45

5. Conclusion 47

6. Bibliographie 49

Liste des figures

Figure 1 : extrait de NF EN ISO 5667-3 [1], page 39 20
Figure 2 : extrait de NF EN ISO 5667-3 [1], page 12 21
Figure 3 : extrait de NF EN ISO 5667-3 [1], page 28 21
Figure 4 : Etiquetage (règlement CLP) – Pictogrammes de danger en fonction du réactif utilisé ... 38

Liste des annexes

Annexe 1 Document de transport « Déclaration de substances dangereuses » IATA – Document ne pouvant être délivré que par des personnes habilitées IATA 53
Annexe 2 Document de transport « Formule cadre pour le transport multimodal de marchandises dangereuses » pré-rempli pour le transport d'acide et de base en très faible quantité 57
Annexe 3 Fiche de données sécurité pour un échantillon d'eau stabilisé à pH 1 (version française et version anglaise) 65

1. Contexte et objectifs

Dans ce travail, on appelle « Délai Maximal Acceptable avant analyse » ou DMAA, le délai entre l'échantillonnage et le démarrage des étapes critiques en laboratoire destinées à éviter l'évolution de l'échantillon. Dans le cadre de la surveillance des milieux aquatiques, de nombreux échantillons prélevés dans les DOM sont analysés en métropole. Après échanges avec les Offices de l'Eau, deux constats ont été établis.

- D'une part, la température à réception des enceintes contenant les échantillons peut être hors de la limite normative ou contractuelle de 5°C ± 3°C, en raison des températures élevées dans les départements concernés. En effet, les températures du milieu échantillonné et de l'air ambiant peuvent être élevées et le matériel utilisé pour la chaine du froid n'est pas toujours adéquat. De plus, le coût engendré pour le transport des échantillons doit rester raisonnable.
- D'autre part, en termes de délai, les missions Aquaref dans les DOM en 2012 et 2013 ont permis d'établir que la très grande majorité des échantillons prélevés dans les DOM sont réceptionnés dans les laboratoires d'analyse de métropole dans les 48h ou 72h suivant le prélèvement. Cela concerne plus particulièrement les échantillons prélevés à la Martinique, en Guadeloupe et à la Réunion qui parviennent dans les laboratoires métropolitains dans les 48h après le prélèvement. En revanche, les conditions de transport pouvant être plus difficiles à Mayotte et en Guyane, les échantillons peuvent être réceptionnés entre 48h et 72h après le prélèvement. En particulier, depuis Mayotte, les vols peuvent transiter par la Réunion, ce qui augmente les durées de transport. En Guyane, des échantillonnages de sites très compliqués d'accès rendent difficile une réception dans un délai de 72h. Pour certains paramètres, ces délais sont supérieurs au DMAA, et la question de la fiabilité des résultats obtenus peut se poser.

Ainsi, en raison de ces contraintes, une tolérance existe pour les DMAA des échantillons prélevés dans les DOM par rapport à ceux prélevés en métropole. Néanmoins, les donneurs d'ordre posent la question de la fiabilité des résultats lorsque le DMAA est dépassé et/ou lorsque les conditions de températures ne sont pas celles requises dans les normes. Il apparait donc nécessaire de préciser à la fois quelles sont les substances pour lesquelles un transport en métropole risque d'altérer la fiabilité des résultats, et également de veiller à la cohérence des exigences entre les DOM et la métropole.

Une difficulté supplémentaire pour l'établissement des appels d'offre porte sur les informations disponibles dans les textes normatifs, notamment dans la principale norme disponible : la norme NF EN ISO 5667-3 [1]. En effet, pour certaines substances actuellement dans la réglementation, plusieurs délais sont cités dans cette norme. A l'inverse, certaines substances sont absentes de ce document.

Ce travail a pour objectif de préciser les recommandations Aquaref relatives au conditionnement et au transport des échantillons d'eau et de donner des informations guides sur le « délai de mise en analyse » pour chaque substance, en lien avec les stabilisations qui peuvent être nécessaires de réaliser pour assurer ce DMAA. Il porte sur 450 substances actuellement dans la réglementation ou pour lesquelles des questions spécifiques de la part des Offices de l'Eau ou DEAL ont été posées. Les conclusions établies dans ce travail seront reprises dans les guides rédigés par Aquaref pour l'« échantillonnage » [2-5] et l'« analyse » [6]. Ce travail apportera un soutien aux donneurs d'ordre concernant les exigences à inscrire dans les appels d'offre, en particulier pour distinguer les paramètres qu'il est impératif d'analyser sans délai de ceux pour lesquels l'envoi en métropole est possible. Les résultats de cette étude pourront également

donner aux laboratoires d'analyse situés dans les DOM une vision plus précise des substances pour lesquelles les délais de mise en analyse sont courts et donc des analyses qu'il serait nécessaire de proposer dans leurs offres analytiques. D'autres aspects sont également évoqués. Il s'agit de points susceptibles d'avoir un impact sur la stabilité des substances : chaîne du froid, agents de conservation…, et également des filières analytiques alternatives dans le cas où il y aurait des problèmes de stabilité. La réalisation de l'analyse localement, c'est-à-dire le plus près possible géographiquement du lieu d'échantillonnage, constitue la meilleure solution analytique, puisqu'elle évite tout transport de longue durée, réduisant ainsi les problématiques liées à la température, à la durée et aux coûts de transport.

En complément à ce travail, Aquaref mène différentes actions. Un rapport comprenant une synthèse bibliographique de recommandations des normes, des résultats issus d'essais d'intercomparaison et des essais spécifiques et ciblés sur une famille de contaminants organiques a été réalisé en 2011 [7]. Ce travail a mis en exergue la complexité de l'étude de stabilité des contaminants organiques traces aux caractéristiques physico-chimiques variées et dans les matrices aqueuses de différentes origines. Ainsi, afin d'acquérir des données supplémentaires, Aquaref réalise depuis 2015 des études de stabilité sur des substances organiques, en eau douce, en conditions optimales [8-10] et en conditions dégradées (température plus élevée) [9, 11]. Dans le but d'harmoniser les protocoles pour la mise en œuvre des études de stabilité, Aquaref a également rédigé un guide [12] pour la conduite et l'exploitation de telles études, qui est actuellement porté en normalisation et en cours de discussion dans les commissions AFNOR et ISO.

Cette action est réalisée par le BRGM et l'INERIS dans le cadre de conventions de partenariat avec l'AFB.

2. Méthodologie

2.1. INTRODUCTION

Ce travail documentaire porte sur une liste de 450 substances appartenant aux listes suivantes :

- substances prioritaires mentionnées dans la directive établissant des normes de qualité environnementales dans le domaine de l'eau [13]
- substances pertinentes pour les eaux de surface et les eaux souterraines [14]
- substances spécifiques de l'état écologique [14]
- substances mentionnées dans l'avis d'agrément du 08/11/2015 [15]
- substances mentionnées par les Offices de l'Eau et DEAL.

Il s'agit de contaminants organiques et inorganiques et de paramètres physico-chimiques constituants la matrice. Les matrices considérées sont les eaux de surface continentales et les eaux souterraines.

Pour ce travail, une durée maximale de transport de 72h a été considérée, en accord avec les constats réalisés lors des missions Aquaref dans les DOM. Ainsi, pour être considérée stable, dans le cadre de ce travail, une substance doit pouvoir supporter cette durée de transport.

Il est à noter que des études récentes [7] sur la stabilité des substances émergentes ont montré des hétérogénéités au sein d'une même « famille chimique ». C'est-à-dire qu'il existe des différences de comportements entre deux molécules a priori proches et appartenant à la même famille chimique. Ainsi, il n'est pas évident de généraliser à toute une famille chimique les conditions de conservation ou le DMAA. Néanmoins, une logique d'analyse doit être conservée au sein d'une même famille chimique, c'est-à-dire que, tant que possible, les molécules d'une même famille chimique sont analysées en simultanée. C'est pourquoi, au sein d'une famille chimique, la molécule ayant les conditions de conservation les plus exigeantes impose ses conditions / conclusions pour l'ensemble de la famille. Ainsi, même si une conclusion molécule par molécule est donnée, les recommandations opérationnelles ont été établies, autant que possible, par « famille chimique ». C'est alors le DMAA le plus contraignant qui est pris.

Les préconisations relatives aux conditions de conservation qui sont fournies dans ce document sont celles permettant de limiter le plus possible l'évolution de l'échantillon durant le transport (conditions optimum de transport). Les étapes de stabilisation ou de filtration à réaliser au moment du prélèvement sont mentionnées chaque fois que cela est indispensable ou conseillé. Le respect de la température de 5 ± 3 °C est un pré-requis pour l'ensemble des substances. Il sera question du respect de cette température dans la partie 4.

Il est important de noter que les conclusions apportées dans ce rapport ont été établies à partir des informations disponibles au moment de la rédaction. Elles pourront être complétées par réalisation de nouvelles études de stabilité.

2.2. DOCUMENTS ETUDIES

2.2.1. Documents normatifs, rapports et fiches méthodes Aquaref

La seule norme disponible pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau est une norme internationale reprise aux niveaux européen et français. Il s'agit de la norme NF EN ISO

5667-3 [1]. Elle regroupe les exigences mentionnées dans les documents normatifs mais s'appuie également sur des essais réalisés par des laboratoires hollandais. Ainsi, pour chaque composé, ou par famille de composés, elle mentionne les DMAA, les normes d'analyse, les stabilisations à réaliser et le flaconnage à employer.

Néanmoins, cette norme ne permet pas de disposer d'un DMAA pour toutes les substances ciblées dans ce travail. En effet, d'une part, elle comporte plusieurs incohérences, voire erreurs, dont certaines sont détaillées en 2.2.2. D'autre part, selon les cas, les informations contenues dans cette norme sont données sous forme de listes finies de substances ou bien par familles de substances.

Cette norme ne traite pas de toutes les molécules ciblées dans cette étude, aussi, d'autres documents ont été utilisés : normes analytiques, fiches méthodes Aquaref, (disponibles sur le site internet d'Aquaref), rapports édités par Aquaref [7-10, 16, 17]et articles scientifiques [18-25].

2.2.2. Exemples d'incohérences relevées dans la norme NF EN ISO 5667-3

« Composés organiques volatils / Hydrocarbures halogénés volatils, hydrocarbures aromatiques monocycliques et autres composés organiques assimilés à des solvants » (page 39, NF EN ISO 5667-3)

Pour ce paramètre, un extrait de la norme est donné sur la Figure 1.

Analytes à étudier	Norme internationale de référence	Type de récipients	Conditions de conservation et de stockage en complément des Articles 8 et 11	Durées maximales de stockage	Pratique validée ou recommandée
Composés organiques volatils Hydrocarbures halogénés volatils, hydrocarbures aromatiques monocycliques et autres composés organiques assimilés à des solvants		Verre, avec couvercle en PTFE ou flacons avec couvercle en PTFE (espace de tête)	Acidifier à un pH compris entre 1 et 2 avec HCl (5.2.3), HNO_3 (5.2.4). ou H_2SO_4 (5.2.5)[c]. Si les échantillons sont chlorés, la note c s'applique. Pour le dégazage par espace de tête dynamique, HCl (5.2.3) est un interférent.	7 jours	Validée[70][79][83]
	ISO 15680:2003[44] Se réfère normativement à la présente partie de l'ISO 5667			5 jours	Pratique recommandée
	ISO 11423-1:1997[31] Aucune référence à la présente partie de l'ISO 5667			2 jours	Pratique recommandée
	ISO 11423-2:1997[32] Aucune référence à la présente partie de l'ISO 5667			2 jours	Pratique recommandée
				1 jour	Pratique recommandée

Figure 1 : extrait de NF EN ISO 5667-3 [1], page 39

Cette section comporte donc 5 lignes :

- Les 3 lignes centrales font référence à 3 normes citées en « pratique recommandée » : ISO 15680 :2003, ISO 11423-3 : 1997, et ISO 11423-2 :1997. Les DMAA sont respectivement 5, 2 et 2 jours pour les 3 normes.
- La dernière ligne ne fait référence à aucune norme ni à aucune étude, et mentionne un DMAA de 1 jour, en « pratique recommandée ».
- La première ligne fait référence à 3 documents : il s'agit des références [70], [79] et [83]. Le DMAA sur cette ligne est 7 jours, en pratique « validée ». Les 3 documents cités ne couvrent cependant pas tout le champ d'application :
    - La référence [70] porte uniquement sur la matrice « eaux résiduaires ». Il est à noter qu'il y a une erreur dans la référence de ce document à la page 53 de la norme NF EN ISO 5667-3. En effet, le mot hollandais « afvalwater » est traduit par « eau de surface » alors que cela signifie « eau résiduaire » - dans cette référence, il est question de plusieurs molécules d'intérêt, appartenant à la famille des

composés organiques volatils. Elle n'est donc pas utilisée pour notre étude car la matrice « eau résiduaire » ne fait pas partie de cette étude.

- La référence [79] n'est pas du tout appropriée pour la famille des composés organiques volatils puisqu'elle traite des organophosphorés.
- La référence [83] traite de l'analyse de molécules organochlorées en eau souterraine selon la norme ISO 6468. Quatre molécules appartenant à la famille des volatils sont mentionnées. Il s'agit des trichlorobenzènes et de l'hexachlorobutadiène. Ils peuvent être analysés avec « les composés organiques volatils » mais sont parmi les moins volatils. Les 27 autres molécules étudiées dans la référence [83] ne sont pas analysées avec les « composés organiques volatils ».

« Acidité et alcalinité » (Page 12, NF EN ISO 5667-3)

Pour ce paramètre, un extrait de la norme est donné sur la Figure 2.

Analytes à étudier	Norme internationale de référence	Type de récipients	Conditions de conservation et de stockage en complément des Articles 8 et 11	Durées maximales de stockage	Pratique validée ou recommandée
Acidité et alcalinité		Plastiques ou verre	Pour les échantillons riches en gaz dissous, réaliser l'analyse de préférence sur site. La réduction et l'oxydation pendant le stockage peuvent modifier l'échantillon.	14 jours	Pratique recommandée
	ISO 9963-1:1994[18] Aucune référence à la présente partie de l'ISO 5667	PE, verre borosilicate	Pour les échantillons riches en gaz dissous, réaliser l'analyse de préférence sur site.		

Figure 2 : extrait de NF EN ISO 5667-3 [1], page 12

Cette section comporte 2 lignes pour lesquelles le DMAA est le même : 14 jours, en « pratique recommandée » :

- La 1ère ligne ne fait référence à aucune norme ni aucun document et indique « Pour les échantillons riches en gaz dissous, réaliser l'analyse de préférence sur site. La réduction et l'oxydation pendant le stockage peuvent modifier l'échantillon ».
- La seconde ligne fait référence à la norme NF EN ISO 9963-1. Dans cette norme il est indiqué « L´idéal est d´analyser immédiatement après le prélèvement. ». A aucun moment il n'est fait allusion à un DMAA de 14 jours pour ce paramètre dans cette norme. La référence à ce DMAA de 14 jours sur cette ligne est une erreur.

Il est donc légitime de se poser la question : « quelle est l'origine de ce DMAA de 14 jours pour ce paramètre ? ».

« Composés organostanniques » (page 28, NF EN ISO 5667-3)

Pour ce paramètre, un extrait de la norme est donné sur la Figure 3.

Analytes à étudier	Norme internationale de référence	Type de récipients	Conditions de conservation et de stockage en complément des Articles 8 et 11	Durées maximales de stockage	Pratique validée ou recommandée
Composés organostanniques	ISO 17353:2004[52] Se réfère normativement à la présente partie de l'ISO 5667	Verre	Conserver les échantillons à l'abri de la lumière ou utiliser des flacons ambrés.	1 jour	Pratique recommandée
		Verre		7 jours	Pratique recommandée

Figure 3 : extrait de NF EN ISO 5667-3 [1], page 28

Cette section comporte 2 lignes :

- La 1ère ligne fait référence la norme ISO 17353, pour laquelle le DMAA est 1 jour. Il s'agit d'une pratique recommandée.
- La seconde ligne ne fait référence à aucune norme mais annonce un délai de 7 jours, en pratique recommandée, sans explication supplémentaire.

Il est donc légitime de se poser la question « quelle est l'origine de ce DMAA de 7 jours pour les organostanniques ? ».

2.2.3. Résultats des essais de stabilité de l'étude prospective de 2012 (CAMPEX 2012)

Pour certaines molécules organiques, des données de stabilité issues de « l'étude prospective 2012 » ont été exploitées. Ces études de stabilité [26] ont été réalisées avant la campagne par les laboratoires de recherche en charge des analyses. Le protocole pour les études de stabilité consistait en l'analyse d'un échantillon dopé d'eau (de surface ou souterraine selon le type d'échantillon que devait recevoir le laboratoire) après différents jours afin d'estimer le délai raisonnable d'analyse pendant la campagne et les instabilités notables (substances ciblées des familles phytosanitaires, médicaments, pesticides, hormones...).

Pour ce rapport, le DMAA est défini par une perte maximale (arbitraire) de 20%. Cette perte maximale de 20% a été fixée en cohérence avec les performances analytiques des laboratoires. En effet, considérant les performances d'exactitude des méthodes mises en œuvre pour certaines de ces substances, il est en effet délicat de conclure sur une perte de moins de 20%.

2.2.4. Données issues de Bases de données

Les bases de données publiques suivantes ont été consultées pour l'obtention de données physico-chimiques intrinsèques des substances et notamment la demi-vie ($T_{1/2}$), durée au bout de laquelle la moitié de la quantité présente initialement a été dégradée en milieu aqueux. Ces bases de données recensent à la fois des données modélisées et des données expérimentales.

- portail substances chimiques INERIS, accessible depuis http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/422
  (conditions de détermination de $T_{1/2}$: eau douce). Les $T_{1/2}$ sont exprimées en jours.
- SIRIS, accessible depuis http://www.ineris.fr/siris-pesticides/bdd_siris_pesticides.
  La stabilité d'une substance est évaluée dans ce cas par l'hydrolyse, dans l'eau à pH 7. Dans la base de données, elle est décrite par une appréciation qualitative : « instable », « stable » ou « très stable ».
- AGRITOX, accessible depuis http://www.agritox.anses.fr/
  La valeur rendue est la durée nécessaire (en jours ou en heures) à la disparition de 50% de la quantité initiale de substance active dans la phase eau, dans des conditions de pH et température spécifiées. Pour cette étude, seules les conditions aérobies et l'obscurité ont été considérées.
- base de données PPDB (http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/index.htm).
  Des données sur l'hydrolyse, la photolyse et la DT50 dans la « phase eau » sont fournies, ainsi que les références de ces données.

Dans ce rapport, une substance pour laquelle la $T_{1/2}$ est inférieure à 7 jours est considérée comme « non stable ». Cette valeur est obtenue en considérant le cas d'une dégradation linéaire de la substance, un temps de trajet maximal de 72h et une perte maximale tolérée à réception de 20% environ.

2.2.5. Données de stabilité des organisateurs de comparaisons interlaboratoires (OCIL)

Les comparaisons interlaboratoires (CIL) sont des sources importantes de données de stabilité, puisque pour chaque essai, des études préliminaires portant sur la stabilité et une étude de stabilité au cours de l'essai sont réalisées. Il existe en outre une quantité importante de données chez les OCIL français, en particulier AGLAE et BIPEA. Dans ce travail, certaines données des CIL ont été utilisées.

2.3. ETABLISSEMENT DES CONCLUSIONS

2.3.1. Outils utilisés

En raison de la quantité importante de données à gérer, différents outils ont été mis en place afin de formuler, pour chaque substance, une conclusion objective.

Diversité des sources et indice de confiance (IC, ICT)

Il ne serait pas fiable de conclure sur la stabilité d'une substance en ne disposant que d'une seule information. Il est alors nécessaire d'avoir plusieurs sources indépendantes concordantes. C'est pourquoi, dans ce travail, une importance particulière est donnée à la prise en compte du plus grand nombre de sources indépendantes possibles. En effet, une conclusion sera d'autant plus robuste qu'elle sera issue de sources de différentes origines. Et la confiance apportée à la conclusion sera d'autant plus importante.

Afin de pondérer les données capitalisées, chaque étude de stabilité est caractérisée par d'un « indice de confiance ». Il s'agit de distinguer les études pour lesquelles seule la conclusion est fournie (faible indice de confiance) des études pour lesquelles un protocole complet, robuste et pertinent est fourni avec la conclusion (indice de confiance élevé).

Pour être qualifié de « pertinente » et « complète », une étude de stabilité doit comporter les informations suivantes :

- Type d'eau utilisée
- Température de stockage
- Concentration du composé
- Nombre de réplicats pour chaque condition
- Evolution de la concentration avec le temps (pour estimer le DMAA).

Il est rappelé que pour ce travail, une substance sera qualifiée de « stable » lorsqu'un DMAA de 3 jours minimum (à une température de 5 ± 3 °C) peut être assumé.

Ainsi, pour ce travail, on distingue plusieurs « types de source de données», avec les indices de confiance associés de « 0,5 », « 1 » ou « 2 », dont certains exemples sont détaillés dans le Tableau 1

Type de source	Signification / description	Indice de confiance par document (IC)
NF EN ISO 5667-3, paramètre cité, statut VALIDE	Le paramètre est explicitement cité dans la norme NF EN ISO 5667-3, avec un statut « validé » (par opposition au statut « pratique recommandée »). La référence citée dans la norme NF EN ISO 5667-3 a été consultée, le paramètre considéré est explicitement cité dans la référence et les données principales relatives aux études de stabilité mentionnées sont prises en compte.	2
Information fournie par OCIL	Un organisateur de comparaisons interlaboratoires a transmis les conditions et les résultats d'une étude de stabilité pour le paramètre	2
Etude Aquaref (étude stabilité particulière)	Une étude Aquaref a été réalisée mettant en œuvre un protocole pertinent. L'ensemble de l'étude est consultable pour le paramètre	2
Bibliographie : protocole fiable et consultable	Un organisme national ou international a réalisé une étude de stabilité selon un protocole pertinent et fiable. L'ensemble de l'étude est consultable dans un article scientifique. Cette étude a été réalisée hors du cadre d'Aquaref.	1 ou 2 (selon le niveau de détails accessibles)
CAMPEX 2012 : étude stabilité préalable	Avant le lancement de la campagne exceptionnelle de 2012, les laboratoires en charge des analyses ont réalisé des études de stabilité portant sur les substances qu'ils devaient analyser. Les protocoles et les résultats de ces études de stabilité ont été consultés.	1 ou 2 (selon adéquation des matrices)
Bibliographie : protocole incomplet	Certains articles traitent d'étude de stabilité MAIS les protocoles sont incomplets ou manquent de pertinence. Les données disponibles sont capitalisées, ainsi que les informations manquantes.	1
NF EN ISO 5667-3, paramètre cité, pratique RECOMMANDEE	Le paramètre est explicitement cité dans la norme NF EN ISO 5667-3, avec un statut « pratique recommandée ». Une famille de molécules est citée dans la norme NF EN ISO 5667-3. Dans ce cas, la norme d'analyse citée dans NF EN ISO 5667-3 est consultée pour connaitre la liste finie des molécules concernées.	1
Norme autre : paramètre cité	Une norme non citée dans la NF EN ISO 5667-3 traite de l'analyse du paramètre étudié et ce paramètre est explicitement cité dans la norme	1
Norme : paramètre non cité mais appartenant à une famille qui l'est	Une norme (citée ou non dans NF EN ISO 5667-3) traite de l'analyse d'une famille de substances, sans détailler de liste finie de substances concernées, ou bien le paramètre concerné fait partie d'une famille qui est analysée selon une norme, mais ce paramètre n'est pas explicitement cité dans cette norme.	0.5
Base de données	Les informations capitalisées grâce aux bases de données sont traduites en terme de stabilité comme détaillé en 2.2.3	0.5
Autre information	Les informations n'entrant dans aucune des catégories précédemment citées.	0.5

Tableau 1 : description des types de sources et des indices de confiance associés

A ce stade, il est important de souligner que les informations relatives à la stabilité issues des normes d'analyse ne sont pas nécessairement des données robustes et validées issues d'études de stabilité spécifiques. C'est pourquoi les DMAA présents dans les normes ne bénéficient pas d'un indice de confiance de 2. De plus, dans le domaine de l'eau, les normes d'analyse sont le plus souvent applicables à plusieurs matrices : eau douce et eau résiduaire. Ainsi, certains DMAA courts peuvent être liés à la matrice « eau résiduaire » et généralisés à la matrice « eau douce ». Egalement, dans certains cas, les normes traitent de l'analyse d'une famille chimique, au sein de laquelle une des molécules est moins stable. C'est le DMAA de cette molécule qui peut dicter le DMAA à appliquer à l'ensemble de la famille.

Indice de stabilité (IS, IST)

Les « sources » précédemment décrites apportent chacune une conclusion de type : « la substance est stable » ou « la substance n'est pas stable ». Cela est traduit par un « point de stabilité »:

- +1 si la substance est stable
- -1 si la substance n'est pas stable

Pour chaque substance, « l'indice de stabilité total » est obtenu en additionnant tous les « points de stabilité » déduits des différentes sources d'information.

Compilation de données pour chaque substance

Avec les indices précédemment définis (indices de « confiance » et de « stabilité »), pour chaque substance, le Tableau 2 est renseigné.

Paramètre: substance X				
Type de source	**Commentaires**	**Nombre de documents**	**Indice de stabilité**	**ICT**
NF EN ISO 5667-3, paramètre cité, statut VALIDE	/	0		
Information fournie par OCIL	/	0		
Etude Aquaref (étude stabilité particulière)	Une étude aquaref dont le protocole est complet et accessible conclut à la stabilité de la substance	1 étude aquaref	1	2
Bibliographie : protocole fiable et consultable	/	0		
CAMPEX 2012 : étude stabilité préalable	Une étude de stabilité réalisée dans le cadre de la campagne exceptionnelle de 2012 conclut que la substance n'est pas stable 3 jours	1 étude	-1	1
Bibliographie : protocole incomplet	/	0		
NF EN ISO 5667-3, paramètre cité, pratique RECOMMANDEE	Le paramètre est cité dans NF EN ISO 5667-3, avec la mention « pratique recommandée », le DMA est de 4 jours	1 norme	1	1
Norme autre : paramètre cité	/	0		
Norme : paramètre non cité mais appartenant à une famille qui l'est	/	0		
Base de données	Le paramètre est cité dans 2 bases de données, il est stable dans les 2 cas	2 bases de données	1+1	0.5+0.5
Autre information	/	0		
Total		5	3	5

Tableau 2 : exemple de tableau rempli pour la « substance X », comportant 4 « types de sources » : Etude Aquaref (étude stabilité particulière), Campex 2012 : études de stabilité préalables, NF EN ISO 5667-3 [1], paramètre cité, pratique RECOMMANDEE, Base de données et 5 documents (« nombre de documents ») puisqu'il y a 2 bases de données.

Pour chaque substance, on calcule donc « l'indice total de stabilité » comme la somme de tous les indices de stabilité de la substance (3 points dans cet exemple), et « l'indice total de confiance » comme la somme de tous les indices de confiance de la substance (5 points dans cet exemple).

2.3.2. Réalisation d'un bilan par substance

A l'issue de la capitalisation de toutes les données disponibles pour chaque substance et du remplissage d'un tableau identique à celui présenté en Tableau 2, les indicateurs suivants sont renseignés :

- Nombre de type de sources (NB type sources)
- Nombre de documents (NB doc)
- Indice de stabilité total (IST)
- Indice de confiance total (ICT)

Ces quatre informations constituent le bilan des données disponibles au moment de la rédaction du document. Ce bilan permet de statuer, de façon objective et purement mathématique, sur la stabilité de la substance ou sur la nécessité de réaliser d'autres études ou de poursuivre les recherches. En effet, par exemple, une substance pour laquelle plusieurs types de sources sont disponibles, plusieurs documents consultables, avec de bons indices de stabilité et de confiance pourra être considérée comme stable. En revanche, si une substance présente un indice de confiance trop faible, cela signifie qu'il manque des informations pour conclure.

2.3.3. Conclusion de la synthèse documentaire pour chaque substance

Pour différencier les substances « stables » des substances « non stables » et de celles pour lesquelles « d'autres études sont nécessaires », plusieurs catégories de conclusions sont établies. Le Tableau 3 présente les critères employés qui amènent à chacune des conclusions.

Conclusion de la synthèse documentaire	Nb types sources	Nb Doc	IST	ICT	Commentaire
STABLE	≥ 3	≥ 3	≥ 3	≥ 3	Au moins 3 types de sources sont disponibles, au moins 3 documents sont consultables, et les conclusions des différents documents sont cohérentes puisque les indices de stabilité et de confiance sont élevés
STABLE (STABILISATION)	≥ 3	≥ 3	≥ 3	≥ 3	Identique à la conclusion « STABLE » mais une étape de stabilisation est nécessaire (ajout de stabilisant et/ou filtration)
NON STABLE	≥ 3	≥ 3	≤ -3	≥ 3	Au moins 3 types de sources sont disponibles, au moins 3 documents sont consultables, et les conclusions des documents sont cohérentes puisque les indices de stabilité et de confiance sont élevés en valeur absolue.
CONFIRMATION NECESSAIRE => STABLE			≥ 1	≥ 1	Une ou plusieurs informations sont disponibles. Elles sont concordantes et une tendance se dégage, mais l'indice de stabilité n'est pas suffisant pour conclure à une stabilité. D'autres études sont nécessaires pour confirmer la tendance et conclure
CONFIRMATION NECESSAIRE => NON STABLE			≤ -1	≥ 1	Similaire à la conclusion « CONFIRMATION NECESSAIRE => STABLE » : une ou plusieurs informations sont disponibles. Elles sont concordantes et une tendance se dégage, mais l'indice de stabilité n'est pas suffisant pour conclure que la substance n'est pas stable. D'autres études sont nécessaires pour confirmer la tendance et conclure
CONFIRMATION NECESSAIRE		comparer « Nb doc » et « IS »			Plusieurs documents sont disponibles mais les conclusions ne permettent pas de dégager une tendance. Elles sont contradictoires en termes de stabilité. Par exemple, si 1 document indique la stabilité et l'autre l'instabilité, ou si 2 documents indiquent la stabilité et 1 l'instabilité … etc
DONNEES A RECHERCHER				≤ 0,5	L'indice de confiance est très faible. Cela signifie qu'aucune étude de stabilité n'est disponible. La recherche documentaire réalisée au moment de la rédaction n'a pas permis de trouver d'informations concernant la stabilité de la substance

Tableau 3 : catégories et critères de conclusions – Nb type sources » = nombre de types de sources, « Nb doc »= nombre de documents, « IST »= indice de stabilité total, « ICT » =indice de confiance total

2.4. ETABLISSEMENT DES RECOMMANDATIONS PAR AQUAREF

Cette étape constitue une prise de position de la part du consortium Aquaref. Il s'agit d'une recommandation opérationnelle sur la possibilité pour chaque substance de supporter ou non un DMAA de 3 jours. Ces recommandations sont élaborées, d'une part, à l'aide des conclusions de la synthèse documentaire établies selon le principe expliqué en 2.3, et d'autre part avec la prise en compte de la disponibilité des méthodes dans les laboratoires et la famille chimique / filière analytique.

Les recommandations Aquaref sont de 3 natures :

- « DMAA 3 jours ok » : la substance peut supporter un délai de 3 jours avant analyse, en utilisant le flaconnage adapté, sans traitement supplémentaire particulier (c'est à dire sans ajout de stabilisant ni filtration).
- « DMAA 3 jours SI STABILISATION » : la substance peut supporter un délai de 3 jours avant analyse, moyennant une stabilisation le jour du prélèvement, c'est-à-dire un ajout de stabilisant et/ou une filtration. Cela implique qu'en cas de non réalisation de l'étape de stabilisation, l'analyse est à réaliser localement. Pour rappel, lorsqu'elle est disponible, une analyse locale est à privilégier puisqu'elle permet de limiter les problématiques de stabilité des échantillons (température et DMAA).
- « ANALYSES IMMEDIATES » : la substance doit être analysée dans les 24h suivant le prélèvement. Un DMAA de 3 jours n'est pas possible.

Les recommandations sont établies essentiellement en se basant sur les résultats de l'étude documentaire (colonne « conclusion 2015 »). Néanmoins, d'autres critères sont également pris en compte, par exemple la logique d'analyse par famille, ou un argument opérationnel. Ainsi, dans certains cas, les « recommandations Aquaref » peuvent différer de la conclusion de la synthèse documentaire. Pour chaque recommandation, un argument est donné pour tracer les décisions prises.

Il est à noter que les recommandations émises sont susceptibles d'avoir des conséquences assez fortes. En particulier, une recommandation erronée pourrait impacter l'organisation actuelle des programmes de surveillance des Agences et Offices de l'Eau et/ ou impacter également les investissements réalisés par les laboratoires.

Lorsqu'aucune recommandation ne peut être formulée, c'est-à-dire lorsque les indices de stabilité, de confiance et/ou le nombre de document sont insuffisants, Aquaref conseille par défaut, de maintenir la même filière analytique que celle qui est en place actuellement.

3. Résultats et données présentées

Ce travail de synthèse normative et documentaire est synthétisé sous forme de tableau, qui résume les informations issues de chacun des documents consultés. Ce tableau présente également les conclusions de la synthèse bibliographique établies selon les règles présentées en 2.3 et les recommandations Aquaref.

Remarque importante : les conclusions apportées dans ce rapport ont été établies à partir des informations disponibles au moment de la rédaction. Elles pourront être complétées par réalisation de nouvelles études de stabilité.

Ce tableau est disponible en cliquant sur le lien suivant : Données de stabilité - Bibliographie 2017.

Il regroupe les données disponibles pour l'ensemble des substances étudiées au cours de ce travail. Dans ce tableau, les substances sont triées par famille chimique. Pour chaque substance, les informations suivantes sont mentionnées, en colonne :

- Nom de la substance
- « code SANDRE » de la substance
- « famille chimique SANDRE »
- Les 4 colonnes BILAN, comme présenté en 2.3.2, à savoir :
  - Nombre de type de sources (NB type sources)
  - Nombre de documents (nb doc)
  - Indice de stabilité total (IST)
  - Indice de confiance total (ICT)
- La CONCLUSION qui résulte du BILAN
- La recommandation Aquaref qui en découle
- L'argument qui a permis d'établir la recommandation Aquaref
- La stabilisation à réaliser si nécessaire

Dans ce tableau, il n'est pas question de la température de transport. La température à respecter est celle donnée dans la norme NF EN ISO 5667-3 [1], à savoir 5°C ± 3°C.

Il est important de préciser que dans ce travail, l'ajout de thiosulfate de sodium en cas de présence de chlore libre dans l'échantillon n'apparait nulle part comme consigne de stabilisation. Cela est dû au fait qu'il s'agit d'une consigne générique, relative à de nombreuses substances organiques. Cet ajout est néanmoins à réaliser lorsque nécessaire, c'est-à-dire en présence de procédé de chloration de l'eau en amont du point d'échantillonnage, en concertation avec le laboratoire d'analyse, comme cela est mentionné dans les guides Aquaref portant sur les opérations d'échantillonnage [2-5]. De plus, les consignes de flaconnage ne sont pas mentionnées dans ce document. Elles peuvent être établies à l'aide des guides Aquaref, et en concertation avec le laboratoire qui réalise les analyses.

4. Autres problématiques liées au transport des échantillons entre les DOM et la métropole

Il est rappelé que l'objectif principal de ce rapport concerne les aspects relatifs aux délais de stabilité des substances. Ceux-ci étant fortement dépendants des consignes, pratiques de conditionnement, chaîne du froid, etc., certains aspects relatifs à ces problématiques sont donc discutés dans cette partie. Par ailleurs, quelques filières analytiques alternatives d'analyse sont également évoquées, elles pourraient répondre dans le futur aux difficultés de respect de certaines exigences liées aux délais.

4.1. STABILISATION DES ECHANTILLONS

4.1.1. Rappels sur les consignes pour la stabilisation des échantillons

Dans certains cas, une étape de stabilisation permet d'augmenter sensiblement le délai de conservation d'une substance. L'étape de stabilisation peut être un ajout de réactif (acide, thiosulfate en cas de présence de chlore libre…), un ajustement du pH à une valeur donnée... La stabilisation doit être réalisée au moment du prélèvement ou au plus tôt après le prélèvement, comme cela est proposé dans la norme NF EN ISO 5667-3 [20].

Les stabilisants étudiés dans ce document sont les réactifs les plus souvent utilisés lors de la stabilisation et identifiés dans la norme NF EN ISO 5667-3. Il s'agit des acides et des bases suivantes :

- Acide nitrique : utilisation possible pour stabiliser par exemple les échantillons pour lesquels la recherche des métaux dissous est demandée
- Acide sulfurique : utilisation possible pour stabiliser par exemple les échantillons pour lesquels la recherche du COT est demandée
- Soude : utilisation possible pour stabiliser par exemple les échantillons pour lesquels la recherche des cyanures est demandée.

Toutefois, la mise en place de cette étape de stabilisation sur le terrain et plus particulièrement dans les DOM exige en amont une réflexion afin de mettre en avant les difficultés liées à ces pratiques et les solutions pouvant être envisagées.

Les difficultés liées à ces pratiques sont les suivantes :

- La sélection des réactifs :

La diversité des produits chimiques (acide, base…), la composition et la pureté variable pour un même réactif (par exemple acide pour analyses, acide normapur®, acide technique…), les faibles quantités à commander (environ 1 litre par an), les moyens de stockage associés ainsi que les exigences en termes de sécurité peuvent rendre la mise en place de ces pratiques de stabilisation sur le terrain laborieuses. **La gestion des réactifs peut donc vite devenir complexe pour un organisme de prélèvement non habitué à les utiliser**.

- La formation des opérateurs :

Pour réaliser cette étape de stabilisation sur le terrain, il est indispensable de former les opérateurs d'échantillonnage sur les risques liés à l'utilisation de réactifs, les moyens de protection à déployer (gants nitrile, lunettes de protection), les risques liés au transport de ces réactifs dans le véhicule et aux risques éventuels de déversement dans l'environnement.

- La réglementation sur le transport de réactifs concentrés :

Pour chaque réactif, en fonction de sa dangerosité, des modalités particulières pour le transport peuvent être exigées. Ces modalités peuvent être différentes selon le mode de transport (aérien ou routier). Ces aspects seront détaillés dans la suite de cette partie.

- L'acheminement des échantillons stabilisés vers le laboratoire d'analyse :

Des modalités de transport (routier et aérien) pour les échantillons stabilisés peuvent être différentes de celles existantes lorsque l'on expédie des échantillons non stabilisés. Ces aspects seront détaillés dans la suite de cette partie.

4.1.2. Aspects réglementaires sur le transport de stabilisant (acide ou base), par la route ou par les airs

Transport de stabilisant (acide ou base) de métropole vers les DOM

En matière de transport aérien, c'est la réglementation IATA[1] qui s'applique. Elle contient une liste détaillée des marchandises dangereuses et indique pour chacune son acceptabilité pour le transport aérien et les conditions dans lesquelles le transport peut s'effectuer.

L'emballage est une composante essentielle pour garantir un transport en toute sécurité. Des instructions définissent pour chaque marchandise dangereuse les types d'emballages autorisés ainsi que les quantités maximales qu'ils peuvent contenir. Pour définir le degré de danger qu'une marchandise présente pour le transport, on emploie le terme « groupe d'emballage » (de I à III du plus dangereux au moins dangereux). Ce qui signifie que chaque flacon devra être placé dans un emballage homologué. A cela s'ajoute un étiquetage spécifique qui devra y figurer. L'étiquetage devra être en anglais. L'étiquetage des colis devra être complété par l'apposition du N°ONU précédé des lettres UN concernant la réglementation ADR et en plus de la désignation officielle de transport pour le IATA. Concernant les stabilisants visés, le groupe d'emballage et l'étiquetage de transport sont présentés dans le Tableau 4. L'ensemble de ces informations doivent figurer dans la fiche de données de sécurité du produit en rubrique 14.

[1] International Air Transport Association (en français, Association internationale du transport aérien).

Exemples de noms de produits	**Acide nitrique 65% Suprapur®**	**Acide sulfurique 98% pour analyse EMSURE®**	**Acide chlorhydrique fumant 37% pour analyse EMSURE® ACS, ISO, Reag. Ph Eur**	**Hydroxyde de sodium, pur®**
Date de révision	13/11/2012	27/01/2014	21/01/2013	14/07/2014
Version	14.5	18.0	17.16	8.7
Transport aérien (IATA)				
14.1 Numéro ONU	UN 2031	UN 1830	UN 1789	UN 1823
14.2 Nom d'expédition des nations unies	NITRIC ACID	SULPHURIC ACID	HYDROCHLORIC ACID	SODIUM HYDROXYDE, SOLID
14.3 Classe	8 (5.1)	8	8	8
14.4 Groupe d'emballage	II	II	II	II
14.5 Dangereux pour l'environnement	--	--	--	--
14.6 Précautions particulières à prendre par l'utilisateur	oui	non	non	non
	N'est pas autorisé au transport	/	/	/
Etiquetage transport				

Tableau 4 : Rubrique 14 de la fiche de données de sécurité - Informations relatives aux stabilisants visés en vue d'un transport aérien (IATA)

Pour que la réglementation soit pleinement appliquée, des documents seront à joindre. Les documents en version anglaise à fournir seront :

- la fiche de données sécurité du stabilisant ;
- le document de « déclaration de substances dangereuses » (cf annexe 1).

Ce dernier ne peut être délivré et signé que par des personnes habilitées IATA ou une société habilitée IATA, c'est à dire uniquement par des personnes ayant reçu une formation initiale et continue adaptée. La formation doit être suivie d'une épreuve obligatoire destinée à vérifier la bonne compréhension de la réglementation.

Transport de stabilisant (acide ou base) lors des opérations d'échantillonnage

Le transport de matières dangereuses est régi par l'arrêté du 29 mai 2009 relatif aux transports de marchandises dangereuses par voies terrestres. Il règlemente lesdits transports sur le territoire national. Ce dernier a été modifié en dernier lieu par l'arrêté du 1er juillet 2015 paru au JO du 3

juillet 2015 consécutivement aux travaux de la Commission Interministérielle du Transport des Marchandises Dangereuses (CITMD) du 11 mars 2015.

En matière de transport routier, c'est la réglementation ADR[2] qui s'applique. Cet accord définit les règles à respecter pour les marchandises dangereuses, notamment pour leur emballage, leur étiquetage et la circulation du véhicule transportant les marchandises en cause.

Chaque matière dangereuse est classée en fonction du degré de son danger, et ce conformément à la classification adoptée à l'échelle mondiale. La classification des matières dangereuses permet de fixer les précautions nécessaires pour garantir leur transport dans des conditions de sécurité maximale. Chaque matière dangereuse au transport est codifiée. En plus de sa désignation officielle (nom non commercial), un numéro d'identification international lui est attribué : il s'agit du numéro ONU. Ce numéro est complété des points suivants qui représentent la carte d'identité de la marchandise dangereuse :

- La classe de danger et les éventuels risques subsidiaires supplémentaires,
- Le code de classification : il correspond au sein de chaque classe de danger à une catégorisation de produits effectuée selon leurs caractéristiques physiques et chimiques,
- Le groupe d'emballage : il définit le degré de danger que la marchandise présente pour le transport,
- Les dispositions générales : elles viennent compléter les règles générales d'application de l'ADR,
- Le code de restriction en tunnel : il définit les autorisations de circulation dans les tunnels.

L'ensemble de ces informations utiles doit figurer dans la fiche de données de sécurité du produit dans la rubrique 14.

Les informations concernant les réactifs (acide nitrique, acide sulfurique et soude) sont regroupées dans le Tableau 5.

[2] Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route.

Exemples de noms de produits	**Acide nitrique 65% Suprapur®**	**Acide sulfurique 98% pour analyse EMSURE®**	**Acide chlorhydrique fumant 37% pour analyse EMSURE® ACS,ISO,Reag. Ph Eur**	**Hydroxyde de sodium suprapur®**
Date de révision	13/11/2012	27/01/2014	21/01/2013	14/07/2014
Version	14.5	18.0	17.16	8.7
14.1 Numéro ONU	UN 2031	UN 1830	UN 1789	UN 1823
14.2 Nom d'expédition des nations unies	Acide nitrique	Acide sulfurique	Acide chlorhydrique	Hydroxyde de sodium solide
14.3 Classe	8 (5.1)	8	8	8
14.4 Groupe d'emballage	II	II	II	II
14.5 Dangereux pour l'environnement	--	--	--	--
14.6 Précautions particulières à prendre par l'utilisateur	oui	oui	oui	oui
Code de restriction en tunnels	E	E	E	E

Tableau 5 : Rubrique 14 de la fiche de données de sécurité – Informations relatives au transport par route (ADR/RID)

Plusieurs régimes d'exemptions totales ou partielles aux prescriptions de l'ADR (chapitre 1.1.3, en partie 1 de l'ADR) sont prévus par la réglementation ADR.

Le transport d'acide ou de base en faible quantité (de l'ordre de 50 à 100 mL) par les organismes de prélèvement en vue de stabiliser sur le terrain est exempté des prescriptions de l'ADR (chapitre 1.1.3.1 c). Ces exemptions sont liées à la nature de l'opération de transport effectué par des entreprises, accessoirement à leur activité principale, de marchandises en quantités ne dépassant pas 450 litres par emballage ni les quantités maximales totales spécifiées au chapitre 1.1.3.6 de l'ADR.

Toutefois, l'opérateur d'échantillonnage devra avoir à disposition dans son véhicule le document de transport rose [3] dument renseigné qui précisera en item 1 : « selon le chapitre 1.1.3.1 c) exemption totale liée à la nature de l'opération de transport ». Un modèle pré-rempli du document de transport rose est présenté en annexe 2.

De même, afin d'assurer un transport en toute sécurité, les réactifs devront être transportés dans un double emballage hermétique et ceux-ci devront être étiquetés (Figure 4). L'étiquette apposée sur les emballages correspond aux étiquettes réglementaires exigées par le règlement CLP (Classification, Labelling, Packaging)[4].

[3] Formule cadre pour le transport multimodal de marchandises dangereuses. Réf.2013/360N – FORM-EDIT

[4] Règlement CLP : règlement (CE) n° 1272/2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances chimiques et des mélanges.

Acide nitrique 65% Suprapur®	Acide sulfurique 98% pour analyse EMSURE®	Acide chlorhydrique fumant 37% pour analyse EMSURE® ACS,ISO,Reag. Ph Eur	Hydroxyde de sodium suprapur®

Figure 4 : Etiquetage (règlement CLP) – Pictogrammes de danger en fonction du réactif utilisé

4.1.3. Aspects réglementaires sur le transport d'échantillons stabilisé entre les DOM et la métropole

Les échantillons stabilisés sur le terrain sont généralement des échantillons d'eau faiblement acides ou basiques. Les volumes prélevés sont généralement faibles (de l'ordre de 100 mL à 1 litre) par site. Mais, du fait d'un envoi groupé journalier, les quantités d'échantillons stabilisés transportées peuvent être importantes (jusqu'à une dizaine de litres). Le transport des échantillons stabilisés doit respecter les règles IATA ainsi que les règles relatives au transport de matières dangereuses de l'OACI. Toutefois, au regard des quelques gouttes d'acide ou de base ajoutées au sein d'un échantillon d'eau, le transport de ces échantillons est exempté de la réglementation IATA. Ces échantillons voyageront dans les mêmes conditions que les échantillons d'eau non stabilisés. Comme pour les échantillons d'eau non stabilisés, une déclaration de transport de produits non dangereux est à joindre au colis (cf annexe 3).

La fiche de données de sécurité réalisée pour un échantillon d'eau stabilisé à pH 1 atteste la non dangerosité de l'échantillon lors du transport routier et aérien (cf annexe 4).). Il est toutefois recommandé de prévoir un double emballage hermétique et d'accoler sur le flacon le pictogramme de danger spécifique au réactif ajouté à l'échantillon (Figure 4).

4.1.4. Solutions envisagées

Sélection des réactifs

Il est préférable que la sélection et l'achat des réactifs soient à la charge du laboratoire d'analyse. De même, afin de limiter la contamination et les quantités importantes de réactifs dans le véhicule, il serait préférable que les réactifs soient fournis en petite quantité (50 à 100 mL) dans un flacon inerte (par exemple dans un compte-goutte en PTFE) à l'opérateur en charge de l'échantillonnage. Celui-ci devra le conserver dans une boite étanche et isotherme afin d'éviter tout déversement malencontreux et toute évolution.

La quantité de réactifs à ajouter dans un échantillon devra être définie par le laboratoire d'analyse en fonction du pH des eaux prélevées, de la finalité de l'échantillon et du volume prélevé. Cela consistera à définir le nombre de gouttes de réactifs à ajouter dans les échantillons prélevés au regard du volume prélevé et de la composition des eaux.

Formation des opérateurs

La formation pourrait être organisée par le laboratoire d'analyse ou à défaut par l'Office de l'eau. Elle porterait sur les risques liés à l'utilisation de réactifs, les moyens à utiliser pour se protéger ainsi que les risques éventuels de contamination.

Transport de stabilisant pour utilisation dans les DOM

Trois cas de figures peuvent être proposés :

- Le laboratoire d'analyse basé dans les DOM commande, auprès d'un fournisseur de produits chimiques, les réactifs (acide, base) sélectionnés. Ce qui implique que la logistique et la réglementation liée à l'expédition des produits chimiques n'est pas à la charge du laboratoire mais au fournisseur qui du fait de son secteur d'activité dispose de personnes habilitées IATA ou s'appuie sur une société agréée IATA pour la signature du document de déclaration de substances dangereuses (annexe 1). Dès réception, le laboratoire d'analyse basé dans les DOM conditionne les réactifs dans des flacons inertes en vue de les fournir aux organismes de prélèvement.

- Le laboratoire d'analyse de métropole commande, auprès d'un fournisseur de produits chimiques, les réactifs (acide, base) sélectionnés et indique l'adresse de livraison de l'organisme de prélèvement ou du laboratoire d'analyse basé dans les DOM. Ce qui implique que la logistique et la réglementation liée à l'expédition des produits chimiques n'est pas à la charge du laboratoire mais au fournisseur qui du fait de son secteur d'activité dispose de personnes habilitées IATA ou s'appuie sur une société agréée IATA pour la signature des divers papiers à renseigner (annexe 1). Par contre si l'adresse de livraison est à destination du laboratoire d'analyse de métropole, l'étape de conditionnement des réactifs devra être maîtrisée. Une sensibilisation des risques liés au conditionnement des réactifs et des moyens de protection associés devra être prévue.

- Le laboratoire d'analyse de métropole envoie directement pour chaque campagne de prélèvement les quantités adéquates (50 à 100 mL) de réactifs purs à l'organisme de prélèvement. Dans ce cas de figure, l'étape de conditionnement des réactifs dans des flacons inertes de petit volume sera maîtrisée mais les aspects liés à l'expédition seront à la charge du laboratoire d'analyse. Pour cela, il devra se rapprocher d'une société de transport agréée IATA pour l'élaboration des divers documents à moins que le laboratoire dispose en interne de personnes habilitées IATA. Seules les personnes habilitées IATA pourront signer le document de déclaration de substances dangereuses (annexe 1). A ce document, le laboratoire d'analyse devra joindre pour chaque réactif, la fiche de données sécurité en version anglaise. Chaque flacon devra être placé dans un emballage homologué et étiqueté. L'étiquetage devra être en anglais. L'étiquetage des colis devra être complété par l'apposition du N°ONU précédé des lettres UN concernant l'ADR et en plus de la désignation officielle de transport pour le IATA.

Transport de stabilisant lors des opérations d'échantillonnage

Du fait de l'exemption totale aux prescriptions de l'ADR, le transport de stabilisant lors des opérations d'échantillonnage peut s'effectuer sans difficulté. Toutefois, l'opérateur d'échantillonnage devra avoir à sa disposition dans son véhicule le document de transport rose – annexe 2 - dument renseigné qui précisera en item 14 « selon le chapitre 1.1.3.1 c) exemption totale liée à la nature de l'opération de transport ». De même afin d'assurer un transport en toute

sécurité, les réactifs devront être transportés dans un double emballage hermétique et ceux-ci devront être étiquetés (§0). L'étiquette apposée sur les emballages correspond aux étiquettes réglementaires exigées par le règlement CLP (Classification, Labelling, Packaging).

Transport d'échantillons d'eau stabilisés entre les DOM et la métropole

Les échantillons d'eau stabilisés sont exemptés de la réglementation IATA. De ce fait, les échantillons d'eau stabilisés suivront le même circuit que les échantillons d'eau non stabilisés (mêmes conditions de transport). Toutefois, il est recommandé de prévoir un double emballage hermétique et d'accoler sur le flacon le pictogramme de danger spécifique au réactif ajouté à l'échantillon.

4.2. TEMPERATURE DE TRANSPORT ET DELAI DE RECEPTION DES ECHANTILLONS

Le respect d'une température de 5°C ± 3°C pendant tout le transport des échantillons est prescrit par la norme NF EN ISO 5667-3 [1] et dans plusieurs normes françaises liées à l'échantillonnage (FDT 90-523-1 [27]; FDT 90-523-2 [28] et FDT 90-523-3 [29]). Cette consigne peut s'avérer exigeante pour des échantillons prélevés sur certaines stations situées dans les DOM, en raison de l'éloignement géographique ou de la saisonnalité. En effet, il peut arriver que certaines stations soient très éloignées les unes des autres et qu'un trajet de plusieurs jours soit nécessaire pour y accéder. En travaillant dans des conditions de températures élevées (température extérieure et/ou température du milieu à prélever), il peut s'avérer difficile de ramener la température de l'enceinte contenant l'échantillon à 5 ± 3°C sur le terrain, avec uniquement l'utilisation de glacières et blocs eutectiques. Afin de garantir les meilleures conditions pour le transport des échantillons, des dispositions supplémentaires sont présentées dans la partie 4.2.2.

Dans certains cas, la congélation pourrait augmenter les DMAA. Néanmoins, les conditions pratiques dans les DOM ne permettent pas de garantir une congélation de l'échantillon au moment du prélèvement et jusqu'à réception au laboratoire d'analyse. La piste de la congélation des échantillons d'eau n'est donc pas discutée dans ce rapport.

4.2.1. Impact du transport d'échantillons en conditions dégradées (température ou délai maximal avant analyse)

Dans l'état actuel des connaissances, il est très délicat de déterminer l'impact du non-respect de la température de consigne au cours du transport ou d'une durée de transport dépassant le DMAA sur toutes les substances de cette étude. En effet, les DMAA n'ont pas nécessairement été établis suite à des études de stabilité, mais plus généralement par des exigences normatives « standardisées » et des principes de précaution du fait que les campagnes incluent des paramètres très divers. Cela peut engendrer des DMAA contraignants, qu'il n'est actuellement pas possible de réviser.

Les conséquences d'un transport à température trop élevée ou d'une durée trop longue dépendent à la fois de la substance considérée, des caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon et des conditions de transport. A ce jour, peu de données sur ce sujet sont disponibles.

On peut toutefois citer une étude, menée en 2012 par le Joint Research Center [22] qui vise à étudier la stabilité de certains contaminants organiques polaires dans des échantillons d'eaux (eau de rivière ou du robinet) dans des conditions de températures élevées (20°C et 40°C, par

rapport à la référence de 4°C), sur des durées allant de 1 à 4 semaines. Les auteurs mettent en évidence une bonne stabilité pour certains paramètres dans les conditions étudiées (par exemple PFOA, PFOS et caféine). Ils montrent également qu'à 20°C, les substances étudiées sont stables à l'exception de l'ibuprofène (les auteurs ont observé une dégradation d'environ 20 à 25% en une semaine à température ambiante sur deux eaux de rivière dopées). Les auteurs précisent également que pour certains paramètres, les propriétés physico-chimiques de la matrice affectent la stabilité. En général, les données fluctuent de façon plus importante lors des essais menés sur une eau de rivière que sur une eau du robinet en raison de la présence de matières en suspension et/ou de matière organique. Les stockages à température plus élevée (40°C) mettent en évidence une dégradation importante pour de nombreuses substances de familles différentes (mécoprop, simazine, carbamazépine et atrazine par exemple). Néanmoins, il est difficile de généraliser les résultats à d'autres substances ou à d'autres matrices.

Aquaref réalise également des études portant sur la stabilité de substances organiques dans des conditions dégradées, c'est-à-dire à température plus élevées [9, 11]. En particulier, certaines molécules apparaissent stables à 5°C, mais instables à 20°C. C'est le cas par exemple de la cyperméhtrine et la deltaméthrine, dans des échantillons d'eau de surface.

La réalisation de telles études de façon ponctuelle est envisageable, mais employer une procédure similaire pour chaque laboratoire et pour tous les paramètres à surveiller, n'est pas possible. D'autant que cette procédure serait à appliquer sur différentes matrices, ayant des propriétés physico-chimiques différentes, afin d'être représentative d'un maximum de conditions réelles. En revanche, la mise en place d'une procédure harmonisée pour la réalisation des études de stabilité pourrait permettre une répartition du travail puis une mutualisation et un partage des résultats. Cette problématique sur la stabilité des échantillons est valable pour les DOM mais également pour la métropole. Ainsi, Aquaref a publié un guide [4] pour la réalisation et l'exploitation de telles études de stabilité. Il est actuellement porté en normalisation et en cours de discussion dans les commissions AFNOR et ISO.

La température cible de l'enceinte de transport pour tous les échantillons reste donc 5 ± 3 °C en attente d'éventuelles autres informations. Il s'agit de la consigne à respecter pour tous les échantillons y compris dans les conditions difficiles. La partie 4.2.2 présente quelques dispositions que les laboratoires et les organismes de prélèvement peuvent mettre en œuvre pour améliorer les conditions de transport.

4.2.2. Dispositions à mettre en place pour améliorer les conditions de transport

Les recommandations Aquaref en matière d'échantillonnage et de transport des échantillons sont rappelées dans les guides Aquaref [2-5].

Discussion technique sur le matériel

Différents types de matériels sont commercialement disponibles pour le maintien des échantillons au froid : glacières et blocs eutectiques. L'acquisition de ce matériel doit passer par l'élaboration d'un cahier des charges précisant les performances techniques attendues en termes de température intérieure de l'enceinte, température extérieure, température des échantillons... Ce matériel ne doit pas être considéré comme du consommable.

L'étude Aquaref «Etude de conditions de préservation d'échantillons pendant le transport » [30], dont les objectifs étaient d'évaluer différentes enceintes réfrigérées exposées à des cycles climatiques, continentaux ou représentatifs des conditions des DOM et de mesurer l'impact du positionnement de l'enregistreur de température dans l'enceinte, émet quelques

recommandations sur les conditions de conservation des échantillons pendant le transport. Cette étude montre que seules les enceintes dont les performances thermiques ont été démontrées en conditions DOM selon la norme NF S99-700 [31] par le fournisseur seraient en capacité d'atteindre la température de consigne et de la maintenir pendant toute la durée du trajet. C'est ce type de matériel qui a été utilisé lors de l'étude prospective pour la recherche de substances émergentes dans les DOM qui s'est déroulée en 2012.

Les blocs eutectiques disponibles dans le commerce n'ont également pas tous les mêmes performances. Par exemple, certains fournisseurs proposent différents types de gels eutectiques :

- Bleu, pour une température comprise entre +2/+8°C et +2/+25°C.
- Rose pour une température jusqu'à -18°C.
- Blanc pour une température comprise entre -15 et -5°C.

Leur conditionnement avant utilisation est primordial [30]. L'utilisation de carboglace pourrait également être envisagée mais les contraintes liées à son acheminement sur les lieux de prélèvements rendent son utilisation très compliquée.

Pour le suivi de la température de la glacière au cours du transport, l'utilisation d'une puce de suivi de température est recommandée. Dans ce cas, la position de la puce dans le glacière a une importance, comme cela est détaillé dans le rapport Aquaref [30]. En particulier, lors de la confection de la glacière et lors du transport la puce ne doit pas être mise au contact d'un bloc eutectique ni d'un flacon d'échantillon.

Le transport des échantillons dans de bonnes conditions relève d'une étroite collaboration entre le laboratoire d'analyse et l'organisme de prélèvement, mais implique également fortement le prestataire de transport. Aussi, un axe d'amélioration serait l'utilisation de chambres froides pour le stockage des glacières lors des phases de transit. Certains prestataires de transport proposent ce type de prestation en aérien et certains laboratoires proposent des transports réfrigérés dès la réception à l'aéroport en métropole.

D'un point de vue logistique, une coordination est nécessaire entre l'organisme de prélèvement et le laboratoire réalisant les analyses, par exemple, pour veiller à ce que l'arrivée des échantillons au laboratoire se fasse pendant les plages d'ouverture du laboratoire, en particulier pour les laboratoires n'assurant pas de réception les week-ends. Il faut noter néanmoins que la réception et la mise en analyse des échantillons durant les week-ends (le samedi) par les laboratoires d'analyse est une pratique qui s'est largement répandue ces dernières années.

Dispositions opérationnelles pouvant être mises en place par le laboratoire d'analyse

Afin d'assurer une température optimale pendant les 48-72h de transport, le laboratoire d'analyse pourra mettre en place les dispositions suivantes :

- Sélectionner du matériel (glacières + blocs eutectiques) dont les performances thermiques auront été démontrées par exemple selon la norme NF S99-700 [31] par les fournisseurs professionnels, répondant aux conditions de températures rencontrées dans les DOM (température extérieure et température de l'eau prélevée).

- Vérifier à réception que les performances du matériel correspondent au cahier des charges. Pour cela, des contrôles sur la glacière ou le lot de glacières devront être réalisés

en prenant en compte les conditions de transport habituellement mises en œuvre (saison, durée de transport).

- Fournir à l'organisme de prélèvement les consignes à respecter (durée de mise au froid des blocs eutectiques, nombre et disposition des blocs eutectiques en fonction du volume d'échantillon collecté, niveau de remplissage des flacons)

- Le matériel doit être envoyé suffisamment en avance afin que les organismes de prélèvement puissent respecter les durées de mise au froid des blocs eutectiques.

Afin de respecter la température de consigne pendant toute la durée du transport, le laboratoire d'analyse doit fournir à l'organisme de prélèvement du matériel approprié. Les glacières et blocs eutectiques doivent être performants pour assurer une température de 5 ± 3 °C pendant les 48 à 72h de transport.

En particulier, une possibilité pour l'amélioration des conditions de transport serait l'utilisation de matériel dédié pour ce type de campagne et une adaptation du matériel envoyé à la saisonnalité. Par exemple, le nombre et la capacité de refroidissement des blocs eutectiques (nature du liquide réfrigérant) peuvent être adaptés en fonction de la saison.

Dispositions opérationnelles pouvant être mises en place par les organismes de prélèvements

Certaines consignes supplémentaires à l'attention des organismes de prélèvements dans les DOM pourraient contribuer à améliorer les conditions de transport :

- Réfrigérer les glacières avec des blocs eutectiques quelques heures avant le début du prélèvement pour que les échantillons soient déposés immédiatement dans une enceinte réfrigérée à 5 ± 3 °C. Cela accélère en particulier la diminution de la température des échantillons en cas de températures extérieures élevées.

- Changer les blocs eutectiques juste avant l'envoi des échantillons en métropole, afin d'assurer une température de 5 ± 3 °C dans la glacière jusqu'à réception par le laboratoire métropolitain

- Garder les échantillons au réfrigérateur quelques heures (selon les cas, une nuit maximum) avant envoi en métropole. Si les contraintes le nécessitent, il semble préférable de privilégier une température garantie à réception plutôt qu'une durée de transport plus courte.

4.3. FIABILITE DES RESULTATS LORSQUE LES CONDITIONS DE TRANSPORT DES ECHANTILLONS NE SONT PAS OPTIMALES

Actuellement, en raison des difficultés précédemment citées, certaines analyses sont réalisées alors que la température des enceintes contenant les échantillons est supérieure à la température de consigne (5 ± 3°C) ou pour lesquels les délais d'analyse sont dépassés (délais issus des exigences normatives ou des cahiers des charges). La question de la fiabilité des résultats obtenus dans ces conditions se pose alors. Comme cela est détaillé dans la partie 4.2.1, les conséquences d'un transport en conditions dégradées dépendent de nombreux paramètres et une généralisation à l'ensemble des substances de ce travail n'est pas possible. La solution la

plus radicale serait de demander de nouveaux prélèvements lorsque les conditions de transport ne sont pas optimales (durée de transport supérieure au DMAA et/ou température dans la glacière hors de la plage 5 ± 3 °C). Néanmoins, les coûts engendrés par cette solution peuvent être importants. Une solution moins exigeante consisterait à poursuivre l'analyse quelles que soient les conditions de transport, avec indication sur le rapport d'essai fourni par le laboratoire de la date et de la température de réception de l'échantillon. Néanmoins, dans certains cas, le donneur d'ordre pourrait demander un nouveau prélèvement.

D'autres réflexions sont actuellement en cours pour trouver un moyen de transcrire dans les rapports d'essais la fiabilité du résultat rendu.

Enfin, pour certaines substances, il est possible de congeler l'échantillon avant l'analyse pour augmenter le délai de mise en analyse. Il pourrait être envisagé de congeler les échantillons au moment de prélèvement et de les envoyer congelés. Néanmoins, la congélation n'est pas recommandée pour tous les paramètres puisque certaines molécules sont dégradées par les changements de phase. De plus, cela nécessite une très grande vigilance notamment sur les points suivants :

- Nature des flacons : le niveau de remplissage doit prendre en compte l'expansion de l'eau au moment de la congélation.
- Chaine du froid : la contrainte de température est plus importante que lors du transport d'échantillons simplement réfrigérés et la chaine du froid ne doit pas être rompue.

Pour conclure, la congélation des échantillons d'eau prélevés pour les campagnes de surveillance dans les DOM doit être évitée.

4.4. FILIERES ANALYTIQUES ET SUPPORTS ALTERNATIFS

Des filières alternatives d'analyse existent aujourd'hui, pour certaines molécules. Il s'agit notamment de l'extraction en phase solide (Solid Phase Extraction, SPE) et de l'extraction sur barreau (Stir Bar Sorptive Extraction, SBSE) déportées, et des échantillonneurs passifs. Les champs d'application et les résultats obtenus par ces trois techniques ne sont pas identiques. Lorsqu'elles sont appliquées sur site, ces techniques ne sont pour le moment pas accréditées et non autorisées pour la surveillance réglementaire.

Les utilisations de la SBSE et de la SPE déportées, dans le cas où l'organisme réalisant le prélèvement et celui réalisant l'analyse sont différents, nécessitent une formation de pointe pour le personnel réalisant l'échantillonnage, mais également une organisation pratique exigeante entre les deux partenaires. En effet, se posent entre autres, des questions liées à l'approvisionnement et au stockage de produits chimiques et étalons. Ces dispositions pratiques concernent en particulier l'ajout d'un étalon interne au moment de l'extraction, le raccordement métrologique du matériel, mais également les contrôles qualité, la maitrise des blancs et des contaminations qui pourraient se produire au moment du prélèvement. L'accréditation de telles méthodes, lorsqu'elles sont utilisées sur le site de prélèvement, n'est pas possible actuellement.

4.4.1. Exemples d'application de la SBSE et de la SPE déportées

Le principe consiste à réaliser l'extraction des échantillons par SPE ou SBSE rapidement après le prélèvement puis à envoyer les cartouches ou les barreaux au laboratoire d'analyse. Comme pour les échantillons d'eau, les cartouches et barreaux chargés doivent être envoyés en conditions réfrigérées. Il est à noter que le poids des colis est alors nettement réduit par rapport à l'envoi d'échantillons d'eau. Du point de vue de l'accréditation, cette pratique présente

l'inconvénient de ne pas être reconnue par le COFRAC, du fait que les étapes d'extraction et d'analyse ne sont pas réalisées sur le même site et/ou par le même organisme.

Des essais réalisés dans le cadre des études Aquaref sur des extractions par SPE en Guyane puis envois des cartouches en métropole [16] sont encourageants. Les performances sont proches de celles obtenues lors de l'analyse du même échantillon en métropole. Néanmoins, cette technique est difficilement généralisable à des familles de molécules entières sans réalisation d'un dossier de validation. Egalement, l'extraction déportée par utilisation de SPE est adaptée pour les molécules polaires ou moyennement polaires mais rarement pour les molécules apolaires.

Une étude Aquaref « Applicabilité de solutions analytiques alternatives pour l'analyse de polluants organiques dans le cadre des programmes de surveillance DCE dans les DOM »[32] a porté sur l'influence du transport des cartouches SPE et des barreaux SBSE chargés (charge des substrats en métropole, trajet aller-retour dans les DOM et analyse en métropole). La stabilité de certaines molécules est affectée lors du transport des barreaux SBSE, mais une généralisation n'est pas possible à ce stade, puisque les différences observées varient d'un composé à l'autre.

4.4.2. Exemples d'application des échantillonneurs passifs

Le principe des échantillonneurs passifs est une accumulation des polluants sur un dispositif immergé dans l'eau. Ces dispositifs permettent de travailler sur des substances organiques ou inorganiques selon le type d'outils (phase stationnaire d'accumulation). Cette technique présente l'avantage de pré-concentrer les polluants in situ et de fournir une image plus représentative de la qualité chimique de l'eau en estimant une concentration moyenne intégrée en polluant au cours du temps d'exposition. L'utilisation des échantillonneurs passifs pourrait être envisagée pour les stations très éloignées pour lesquelles le délai de mise en analyse est difficile à respecter. Ainsi, ces dispositifs pourraient permettre l'acquisition de données de surveillance sur des durées définies. De nombreuses études sur le développement de ces dispositifs sont en cours, notamment dans le cadre des actions Aquaref (étude de démonstration 2017 – 2018 sur l'applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre du Réseau de Surveillance Prospective). Il faut préciser cependant que l'information obtenue n'est pas identique à celle obtenue dans le cas d'un prélèvement ponctuel. Enfin, ces outils ne bénéficient pas encore du même environnement en termes d'assurance qualité que les méthodes d'analyses « classiques ».

5. Conclusion

L'objectif du travail présenté dans ce rapport est de réaliser une synthèse de documents bibliographiques et normatifs afin de préciser les exigences relatives au délai de mise en analyse d'échantillons d'eau, ainsi qu'aux stabilisations à réaliser au moment du prélèvement. Ce travail a porté sur environ 450 substances apparaissant dans les listes de surveillance (état écologique, état chimique, substances pertinentes, avis d'agrément du 08/11/2015) ou explicitement citées par les Offices de l'Eau et DEAL. Une seconde problématique est abordée dans ce document. Il s'agit des difficultés liées au respect de la température de 5°C ± 3°C lors du transport des échantillons.

La réalisation de l'analyse localement, c'est-à-dire le plus près possible géographiquement du lieu d'échantillonnage, constitue la meilleure solution analytique, puisqu'elle évite tout transport de longue durée, réduisant ainsi que les problématiques liées à la température, à la durée et aux coûts de transport.

Les informations relatives aux délais de mise en analyse (DMAA) et aux stabilisations à réaliser au moment du prélèvement issues de tous les documents consultés ont été résumées dans différents tableaux. Ces informations ont été caractérisées par un indice de stabilité et de fiabilité qui a permis d'établir une conclusion objective calculatoire pour chaque substance.

De plus, des précisions relatives au transport des stabilisants (acides et soude) et des échantillons stabilisés sont fournies dans ce document. En particulier, les dispositions à mettre en œuvre pour l'envoi des stabilisants et des échantillons sont détaillées. Concernant la température de consigne pendant le transport des échantillons, des propositions sont énoncées afin de garantir un transport dans de bonnes conditions et à un coût raisonnable. Elles concernent à la fois les organismes de prélèvements et les laboratoires d'analyses. Il est important de souligner que la communication entre les différents acteurs est un point clé pour une bonne coordination des opérations de l'échantillonnage à l'analyse.

Dans le cadre de ce travail de synthèse documentaire, toute nouvelle étude de stabilité pourra apporter de nouvelles informations, faire évoluer les conclusions énoncées puis les recommandations qui en découlent. En complément à ce travail, Aquaref mène différentes actions. Notamment, pour d'acquérir des données supplémentaires, Aquaref réalise des études de stabilité sur des substances organiques, en eau douce, en conditions optimales [8-10] et en conditions dégradées (température plus élevée) [3]. Dans le but d'harmoniser les protocoles pour la mise en œuvre des études de stabilité, Aquaref a rédigé un guide [4] pour la conduite et l'exploitation de telles études, qui est actuellement porté en normalisation et en discussion dans les commissions AFNOR et ISO. Egalement, pour poursuivre la compilation de données, il pourrait être envisagé de solliciter les laboratoires d'analyses et les OCIL français et étrangers, et de voir dans quelles mesures et sous quelles formes ils pourraient diffuser leurs données, relatives à la stabilité de certaines substances.

Il est important de rappeler que les conclusions et recommandations apportées dans ce rapport ont été établies à partir des informations disponibles au moment de la rédaction. Elles pourront être complétées par réalisation de nouvelles études de stabilité.

6. Bibliographie

1. "NF EN ISO 5667-3 - Qualité de l'eau - Echantillonnage - Partie 3: Conservation et manipulation des échantillons d'eau - AFNOR - 3 mai 2013", (2013).

2. **AQUAREF**, "Opération d'échantillonnage en eau souterraine dans le cadre des programmes de surveillance DCE -Recommandations techniques - Edition 2017", (2017).

3. **AQUAREF**, "Opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques - Edition 2017", (2017).

4. **AQUAREF**, "Opérations d'échantillonnage d'eau en plan d'eau dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques - Edition 2017", (2017).

5. **AQUAREF**, "Opérations d'échantillonnage d'eau pour la surveillance des milieux aquatiques - Module spécifique DOM - Recommandations techniques - Edition 2017", (2017).

6. **AQUAREF**, "Opérations d'analyses physico-chimiques des eaux et des sédiments en milieu continental dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques - Edition 2015", (2015).

7. **C. Margoum, C. Guillemain, H. Biaudet, and B. Lepot**, "Stabilité des substances organiques dans les échantillons d'eau entre le prélèvement et la prise en charge analytique. Etat de l'art et exemples d'études. - Cemagref /INERIS - AQUAREF", (2011), p. 43.

8. **Moreau P. and Ghestem J.P.**, "Etude de la stabilité de 11 substances pertinentes à surveiller (SPAS) dans des échantillons d'eau de surface - rapport AQUAREF 2016 - BRGM/RP-66632-FR - 54p", (2016).

9. **P. Moreau, A. Yari, and J. P. Ghestem**, "Etude de stabilité de 46 pesticides dans des échantillons d'eau de surface - AQUAREF 2015 - BRGM/RP-64034-FR", (2015).

10. **S. Ngo, B. Lepot, and S. Lardy-Fontan**, "Etude de la stabilité de 17 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans des échantillons d'eau de surface - rapport AQUAREF 2016 - 62p", (2016).

11. **P. Moreau and J.-P. Ghestem**, "Etude de la stabilité de sotalol, béflubutamide, Nbutylbenzènesulfonamide (NBBS) et N,N-diméthyl-N'-p-tolylsulphamide (DMST) dans des échantillons d'eau de surface. Rapport final AQUAREF 2017 - BRGM/RP-67510-FR, 40p.", (2017).

12. **S. Lardy-Fontan and B. Lalere**, "Lignes directrice pour la conduite et la validation d'études de stabilité des paramètres physico-chimiques dans le domaine de l'eau - rapport AQUAREF LNE 2016", (2016).

13. "Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil du 12 aout 2013", in *2013/39/UE* (2013/39/UE).

14. "Arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement".

15. "Avis relatif aux limites de quantification des couples "paramètres-matrice' de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques du 8 novembre 2015".

16. **A. Togola**, "Tests d'extraction sur place: Application aux Départements d'outre mer - AQUAREF - BRGM/RP-62171-FR", (2012), p. 31.

17. **S. Bristeau**, "Surveillance des résidus de médicaments :stabilité dans les échantillons d'eau et distribution entre fractions dissoute et particulaire - AQUAREF - BRGM/RP-60558-FR", (2011), p. 53.

18. **B. J. Vanderford, D. B. Mawhinney, R. A. Trenholm, J. C. Zeigler-Holady, and S. A. Snyder**, Analytical and Bioanalytical Chemistry, **399**, 6, 2227-2234 (2011).

19. **K. Starner, K. M. Kuivila, B. Jennings, and E. Moon**, "Degradation rates of six pesticides in water from the sacramento river, California", (U.S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program - Proceedings of the Technical Meeting, Charleston, South Carolina, March 8 - 12, 1999, v2, 1999).

20. **C. Crescenzi, A. Dicorcia, M. D. Madbouly, and R. Samperi**, Environmental Science & Technology, **29**, 9, 2185-2190 (1995).

21. **S. B. Lartiges and P. P. Garrigues**, Environmental Science & Technology, **29**, 5, 1246-1254 (1995).

22. **B. M. Gawlik, R. Loos, G. Bidoglio, G. Fauler, X. Guo, E. Lankmayr, and T. Linsinger**, Trac-Trends in Analytical Chemistry, **36**, 36-46 (2012).

23. **M. Farre, M. Petrovic, M. Gros, T. Kosjek, E. Martinez, E. Heath, P. Osvald, R. Loos, K. Le Menach, H. Budzinski, F. De Alencastro, J. Mueller, T. Knepper, G. Fink, T. A. Ternes, E. Zuccato, P. Kormali, O. Gans, R. Rodil, J. B. Quintana, F. Pastori, A. Gentili, and D. Barcelo**, Talanta, **76**, 3, 580-590 (2008).

24. **M. Lyytikainen, J. V. K. Kukkonen, and M. J. Lydy**, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, **44**, 4, 437-444 (2003).

25. **V. Casas, M. Llompart, C. Garcia-Jares, R. Cela, and T. Dagnac**, Analytical and Bioanalytical Chemistry, **387**, 5, 1841-1849 (2007).

26. **F. Lestremeau, M. P. Strub, and F. Botta**, "Prescriptions techniques relatives aux analyses réalisées dans le cadre de l'étude prospective 2012 - AQUAREF - INERIS - DRC-12-127333-02248A", (2012).

27. "FD T 90-523-1 - Qualité de l'eau - Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement - partie 1: prélèvement d'eau superficielle - AFNOR - février 2008", (2008).

28. "FD T 90-523-2 - Qualité de l'eau - Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement - Partie 2: prélèvement d'eau résiduaire - AFNOR - février 2008", (2008).

29. "FD T 90-523-3 - Qualité de l'eau - Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement - Partie 3 : prélèvement d'eau souterraine - AFNOR - janvier 2009", (2009).

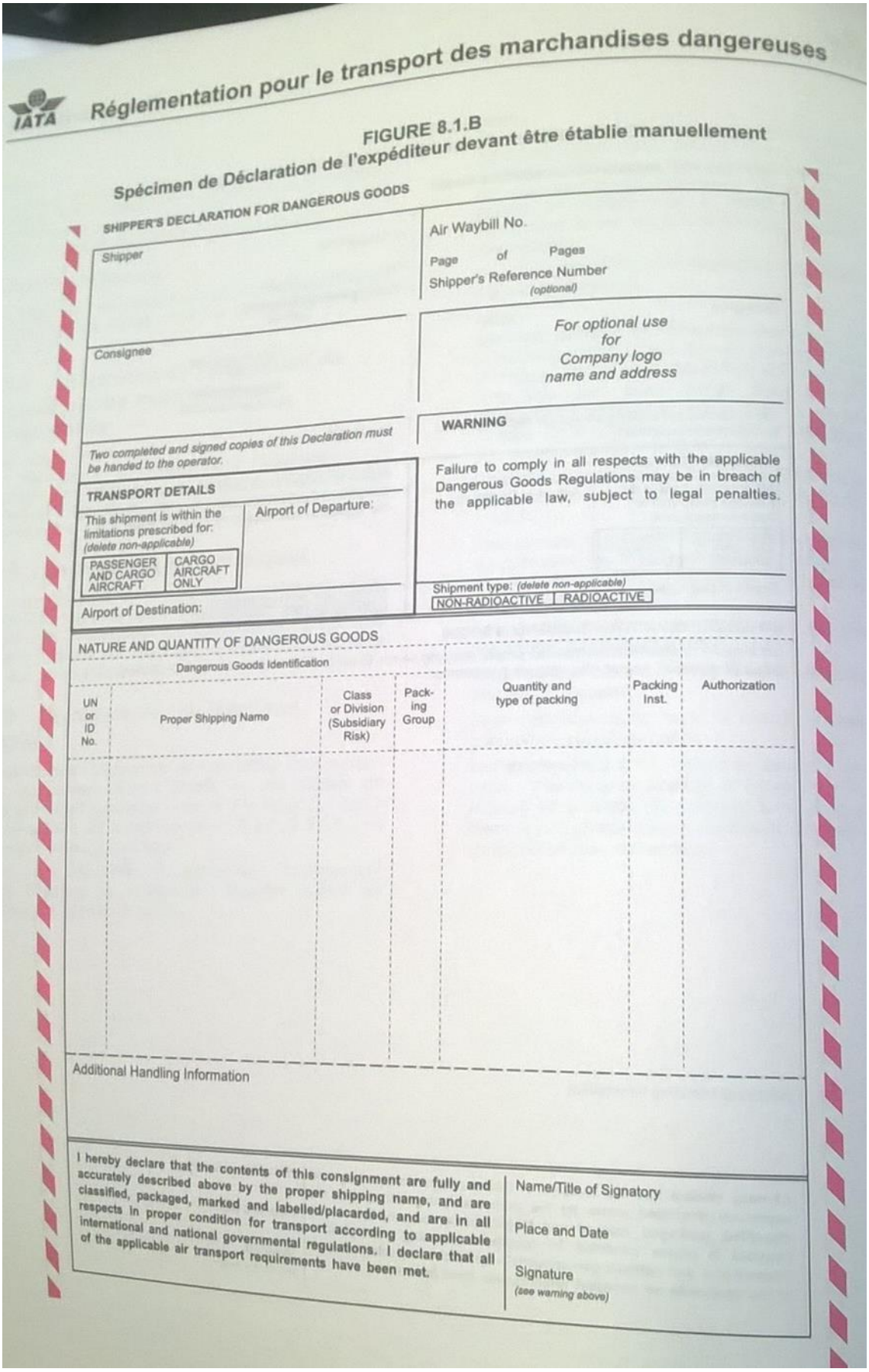
30. **C. Ferret and B. Lepot**, "Etude de conditions de préservation d'échantillons pendant le transport - AQUAREF - INERIS-DRC-12-126816-13691A", (2012), p. 55.

31. "NF S99-700 - Emballage isothermes et emballages réfrigérants pour produits de santé - Méthode de quantification des performances thermiques - AFNOR - octobre 2010", (2010).

32. **E. Mathon, A. Togola, L. Amalric, J.-P. Ghestem, C. Guillemain, and C. Margoum**, "Applicabilité de solutions analytiques alternatives pour l'analyse de polluants organiques dans le cadre des programmes de surveillance DCE dans les DOM - AQUAREF -BRGM/RP-60415-FR - 38p", (2011).

Annexe 1

Document de transport « Déclaration de substances dangereuses » IATA – Document ne pouvant être délivré que par des personnes habilitées IATA



Réglementation pour le transport des marchandises dangereuses

FIGURE 8.1.B

Spécimen de Déclaration de l'expéditeur devant être établie manuellement

SHIPPER'S DECLARATION FOR DANGEROUS GOODS

Shipper

Air Waybill No.

Page of Pages

Shipper's Reference Number (optional)

Consignee

For optional use for Company logo name and address

Two completed and signed copies of this Declaration must be handed to the operator.

WARNING

Failure to comply in all respects with the applicable Dangerous Goods Regulations may be in breach of the applicable law, subject to legal penalties.

TRANSPORT DETAILS

This shipment is within the limitations prescribed for: (delete non-applicable)

PASSENGER AND CARGO AIRCRAFT | CARGO AIRCRAFT ONLY

Airport of Departure:

Airport of Destination:

Shipment type: (delete non-applicable)

NON-RADIOACTIVE | RADIOACTIVE

NATURE AND QUANTITY OF DANGEROUS GOODS

Dangerous Goods Identification				Quantity and type of packing	Packing Inst.	Authorization
UN or ID No.	Proper Shipping Name	Class or Division (Subsidiary Risk)	Packing Group			

Additional Handling Information

I hereby declare that the contents of this consignment are fully and accurately described above by the proper shipping name, and are classified, packaged, marked and labelled/placarded, and are in all respects in proper condition for transport according to applicable international and national governmental regulations. I declare that all of the applicable air transport requirements have been met.

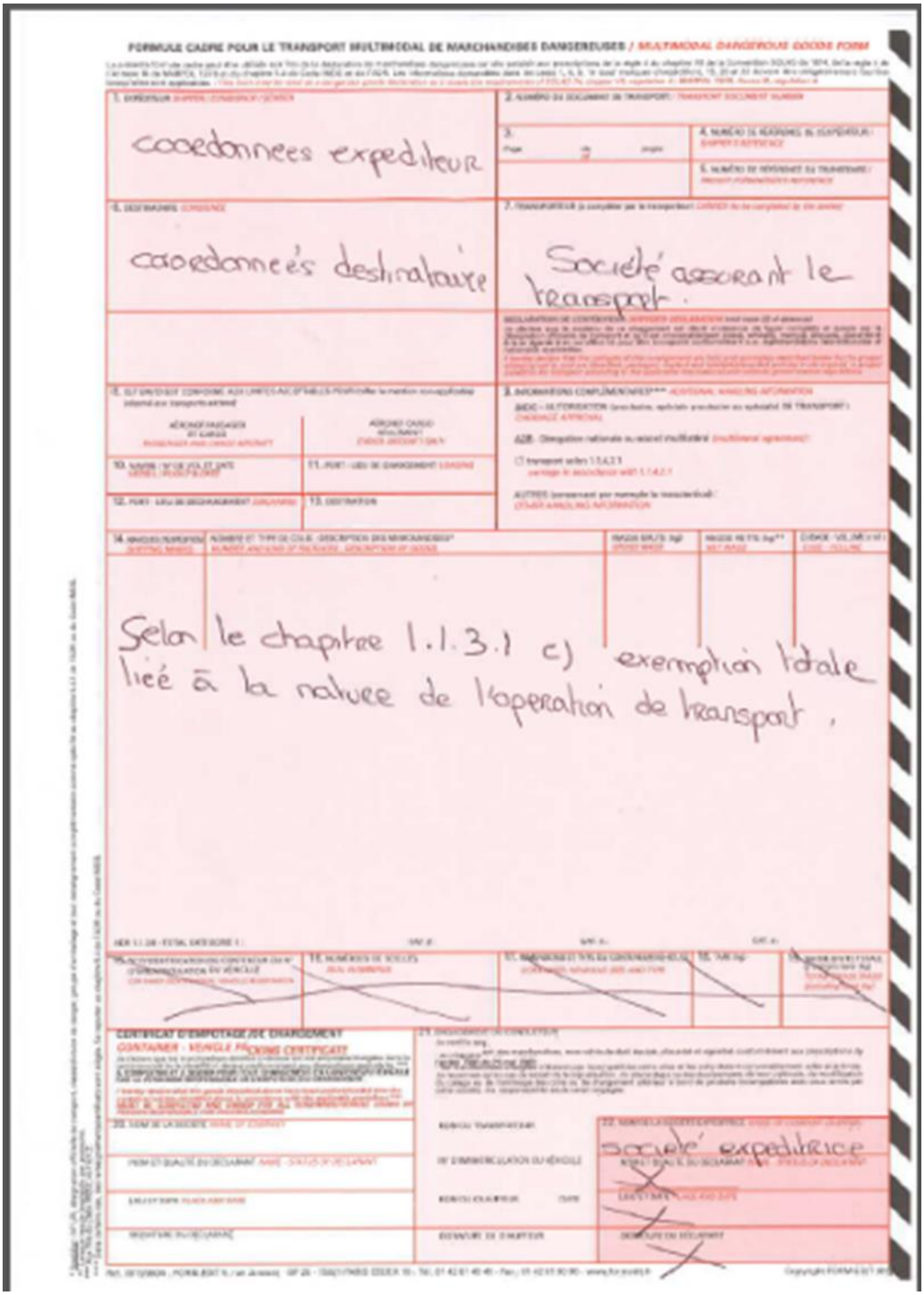
Name/Title of Signatory

Place and Date

Signature (see warning above)

Annexe 2

Document de transport « Formule cadre pour le transport multimodal de marchandises dangereuses » pré-rempli pour le transport d'acide et de base en très faible quantité


FORMULE CADRE POUR LE TRANSPORT MULTIMODAL DE MARCHANDISES DANGEREUSES / MULTIMODAL DANGEROUS GOODS FORM
coordonnees expediteur
coordonnees destinataire
Société assurant le transport.
Selon le chapitre 1.1.3.1 c) exemption totale liée à la nature de l'operation de transport.
Société expéditrice

Annexe 3

Déclaration de transport de produits non dangereux – transport aérien

SHIPPER'S DECLARATION FOR NON-DANGEROUS GOODS

To,

,

,

Place:
Date:_____

Dear Sir,

Subject: Nature Of Goods.

I/We hereby confirm that the shipment under air waybill number _____ dated _____ do not contain any dangerous goods as per the current IATA Dangerous Goods Regulations., ADR IMDG Dangerous goods regulation.

I/We also confirm that it is safe for carriage by air. I/We understand that I/We will be liable for any damage caused by goods due to inadequate packing and/or inaccurate declaration of nature of goods. To provide a clearer idea, I/we are giving more specific details on the attached sheet which is true and accurate according to my/our knowledge.

Yours faithfully, _____

Air Waybill Nbr: _____ Destination: _____ Date: _____

Description of Goods: _____

Purpose of Goods (used for): _____

Relationship with goods: _____
(eg: Owner / Trader / Transporting Co. / Forwarder / Manufacturer / Agent / Bailee / Other (Specify)).

Solids : _____ Kgs

Liquids : _____ Kgs Flashpoint above: _____ °C

Gas : _____ Kgs

These do not pose any danger of:

Eplosion	☐	Flammability	☐	Poisoning	☐
Corrosion	☐	Radiation	☐	Magnetic effect	☐

While transported by air.

Consignee Name: _____
Address: _____

_____

Signature: _____
Name: _____

Company seal: _____

Annexe 4

Fiche de données de sécurité pour un échantillon d'eau stabilisé à pH 1 (version française et version anglaise)

Echantillon d'eau stabilisée

Fiche de données de sécurité
conforme au Règlement (CE) n° 453/2010

Date d'émission: 15/06/2015 Date de révision: : Version: 1.0

SECTION 1: Identification de la substance/du mélange et de la société/l'entreprise

1.1. Identificateur de produit

Forme du produit : Mélange

Nom du produit. : Echantillon d'eau stabilisée

1.2. Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées

1.2.1. Utilisations identifiées pertinentes

Catégorie d'usage principal : Utilisation professionnelle

1.2.2. Usages déconseillés

Pas d'informations complémentaires disponibles

1.3. Renseignements concernant le fournisseur de la fiche de données de sécurité

INERIS
Parc technologique ALATA
F-60550 Verneuil en Halatte
T 33(0)3 44 55 62 96

1.4. Numéro d'appel d'urgence

Pays	Organisme/Société	Adresse	Numéro d'urgence
FRANCE	Centre Antipoison et de Toxicovigilance de Nancy Hôpital Central	29 avenue du Maréchal de Lattre-deTassigny F-54035Nancy Cedex	+33 3 8332 3636
FRANCE	Centre Antipoison et de Toxicovigilance de Paris Hôpital Fernand Widal	200 rue du Faubourg Saint-Denis 75475Paris Cedex 10	+33 1 40 05 48 48
FRANCE	ORFILA		+33 1 45 42 59 59

SECTION 2: Identification des dangers

2.1. Classification de la substance ou du mélange

Classification selon le règlement (CE) N° 1272/2008 [CLP]Afficher les informations CLP + la classification DPD dans la section 2.1

Skin Irrit. 2 H315
Eye Dam. 1 H318
Texte complet des phrases H: voir section 16

Effets néfastes physicochimiques, pour la santé humaine et pour l'environnement

Pas d'informations complémentaires disponibles

Echantillon d'eau stabilisée

Fiche de données de sécurité

conforme au Règlement (CE) n° 453/2010

13/12/2014 FR (français) 1/6

2.2. Éléments d'étiquetage

Etiquetage selon le règlement (CE) N° 1272/2008 [CLP]

Pictogrammes de danger (CLP) :

GHS05

Mention d'avertissement (CLP) : Danger

Composants dangereux : Acide nitrique

Mentions de danger (CLP) : H315 - Provoque une irritation cutanée
H318 - Provoque des lésions oculaires graves

Conseils de prudence (CLP) : P264 - Se laver les mains soigneusement après manipulation
P280 - Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage.
P305 + P351 + P338 - EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer
P332 + P313 - En cas d'irritation cutanée: consulter un médecin
P362 - Enlever les vêtements contaminés et les laver avant réutilisation

2.3. Autres dangers

Pas d'informations complémentaires disponibles

SECTION 3: Composition/informations sur les composants

3.1. Substances

Non applicable

3.2. Mélange

Nom	Identificateur de produit	%	Classification selon le règlement (CE) N° 1272/2008 [CLP]
Acide nitrique	(n° CAS)7697-37-2 (Numéro CE)231-714-2 (Numéro index)007-004-00-1 (N° REACH)01-2119487297-23	<= 0,1	Ox. Liq. 3, H272 Acute Tox. 1 (Oral), H300 Skin Corr. 1A, H314

Nom	Identificateur de produit	Limites de concentration spécifiques
Acide nitrique	(n° CAS)7697-37-2 (Numéro CE)231-714-2 (Numéro index)007-004-00-1 (N° REACH)01-2119487297-23	(5 =< C < 20) Skin Corr. 1B, H314 (C >= 20) Skin Corr. 1A, H314 (C >= 65) Ox. Liq. 3, H272

Textes des phrases R-,H- et EUH: voir section 16

SECTION 4: Premiers secours

4.1. Description des premiers secours

Premiers soins général : Enlever les vêtements contaminés.

Premiers soins après inhalation : Emmener la victime à l'air frais.

Premiers soins après contact avec la peau : Laver avec précaution et abondamment à l'eau et au savon.

Premiers soins après contact oculaire : Rincer immédiatement avec beaucoup d'eau pendant 15 min. Emmener la victime chez un ophtalmologue. Ne pas utiliser de produits neutralisants.

Premiers soins après ingestion : Rincer la bouche à l'eau. Ne pas faire vomir. Ne pas administrer d'antidote chimique.

4.2. Principaux symptômes et effets, aigus et différés

Symptômes/lésions : Aucune donnée disponible.

Symptômes/lésions après inhalation : Aucune donnée disponible.

Symptômes/lésions après contact avec la peau : Irritation de la peau.

Symptômes/lésions après contact oculaire : Peut provoquer une grave irritation.

Symptômes/lésions après ingestion : Aucune donnée disponible.

Symptômes/lésions après administration : Aucune donnée disponible.

Symptômes chroniques : Aucune donnée disponible.

4.3. Indication des éventuels soins médicaux immédiats et traitements particuliers nécessaires

Pas d'informations complémentaires disponibles

13/12/2014 FR (français) 2/7

Echantillon d'eau stabilisée

Fiche de données de sécurité

conforme au Règlement (CE) n° 453/2010

SECTION 5: Mesures de lutte contre l'incendie

5.1. Moyens d'extinction

moyen(s) d'extinction approprié(s) : Adapter les agents d'extinction à l'environnement. Non combustible.

5.2. Dangers particuliers résultant de la substance ou du mélange

Danger d'incendie : Non combustible.

Danger d'explosion : Sans objet.

5.3. Conseils aux pompiers

Pas d'informations complémentaires disponibles

SECTION 6: Mesures à prendre en cas de déversement accidentel

6.1. Précautions individuelles, équipement de protection et procédures d'urgence

Mesures générales : Délimiter la zone de danger. Empêcher la pollution du sol et de l'eau. Empêcher toute propagation dans les égouts. Nettoyer les vêtements contaminés.

6.1.1. Pour les non-secouristes

Equipement de protection : Gants. Écran facial. Vêtements de protection.

6.1.2. Pour les secouristes

Equipement de protection : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage.

6.2. Précautions pour la protection de l'environnement

Éviter le rejet dans l'environnement.

6.3. Méthodes et matériel de confinement et de nettoyage

Pour la rétention : Endiguer le liquide répandu.

Procédés de nettoyage : Mettre le produit absorbé dans un récipient qui se referme. Absorber le liquide répandu dans un matériau inerte.

6.4. Référence à d'autres sections

Voir Rubrique 8.

SECTION 7: Manipulation et stockage

7.1. Précautions à prendre pour une manipulation sans danger

Dangers supplémentaires lors du traitement : Aucune donnée disponible.

7.2. Conditions nécessaires pour assurer la sécurité du stockage, tenant compte d'éventuelles incompatibilités

Mesures techniques : Aucune donnée disponible.

Conditions de stockage : Conserver à température ambiante normale.

Produits incompatibles : Bases fortes.

Matières incompatibles : métaux.

7.3. Utilisation(s) finale(s) particulière(s)

Pas d'informations complémentaires disponibles

SECTION 8: Contrôles de l'exposition/protection individuelle

8.1. Paramètres de contrôle

Acide nitrique (7697-37-2)		
France	VME (mg/m³)	5 mg/m³ 8h

8.2. Contrôles de l'exposition

Equipement de protection individuelle : Lunettes de sécurité. Gants. Vêtements résistant à la corrosion.

Protection des mains : Gants néoprène (polychloroprene).

Protection oculaire : Lunettes de sécurité.

Protection de la peau et du corps : Vêtements de protection à manches longues.

Protection des voies respiratoires	: aucune dans les condition normale d'utilisation.

SECTION 9: Propriétés physiques et chimiques

9.1. Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles

État physique	: Liquide
Couleur	: Variable.
Odeur	: Aucune donnée disponible
Seuil olfactif	: Aucune donnée disponible
pH	: ≈ 1,84
Vitesse d'évaporation relative (l'acétate butylique=1)	: Aucune donnée disponible
Point de fusion	: Aucune donnée disponible
Point de congélation	: Aucune donnée disponible
Point d'ébullition	: Aucune donnée disponible
Point d'éclair	: Aucune donnée disponible
Température d'auto-inflammation	: Aucune donnée disponible
Température de décomposition	: Aucune donnée disponible
Inflammabilité (solide, gaz)	: Aucune donnée disponible
Pression de la vapeur	: Aucune donnée disponible
Densité relative de la vapeur à 20 °C	: Aucune donnée disponible
Densité relative	: ≈ 1
Solubilité	: Aucune donnée disponible
Log Pow	: Aucune donnée disponible
Viscosité, cinématique	: Aucune donnée disponible
Viscosité, dynamique	: Aucune donnée disponible
Propriétés explosives	: Aucune donnée disponible
Propriétés comburantes	: Aucune donnée disponible
Limites d'explosivité	: Aucune donnée disponible

9.2. Autres informations

Pas d'informations complémentaires disponibles

SECTION 10: Stabilité et réactivité

10.1. Réactivité

Réaction exothermique avec les bases (fortes).

10.2. Stabilité chimique

Stable dans les conditions normales.

10.3. Possibilité de réactions dangereuses

Réagit avec les bases (fortes).

10.4. Conditions à éviter

Pas d'informations complémentaires disponibles

10.5. Matières incompatibles

Pas d'informations complémentaires disponibles

10.6. Produits de décomposition dangereux

Pas d'informations complémentaires disponibles

Echantillon d'eau stabilisée

Fiche de données de sécurité

conforme au Règlement (CE) n° 453/2010

SECTION 11: Informations toxicologiques

11.1. Informations sur les effets toxicologiques

Toxicité aiguë : Non classé

Acide nitrique (7697-37-2)	
DL50 orale rat	0,8 mg/kg
CL50 inhalation rat (mg/l)	1h 7 mg/l
ATE oral	0,800 mg/kg de poids corporel

Corrosion cutanée/irritation cutanée : Provoque une irritation cutanée. pH: ≈ 1,84

Lésions oculaires graves/irritation oculaire : Provoque des lésions oculaires graves. pH: ≈ 1,84

Sensibilisation respiratoire ou cutanée : Non classé

Mutagénicité sur les cellules germinales : Non classé

Cancérogénicité : Non classé

Toxicité pour la reproduction : Non classé

Toxicité spécifique pour certains organes cibles (exposition unique) : Non classé

Toxicité spécifique pour certains organes cibles (exposition répétée) : Non classé

Danger par aspiration : Non classé

SECTION 12: Informations écologiques

12.1. Toxicité

Acide nitrique (7697-37-2)	
CL50 poissons 1	72 mg/l

12.2. Persistance et dégradabilité

Pas d'informations complémentaires disponibles

12.3. Potentiel de bioaccumulation

Pas d'informations complémentaires disponibles

12.4. Mobilité dans le sol

Pas d'informations complémentaires disponibles

12.5. Résultats des évaluations PBT et VPVB

Pas d'informations complémentaires disponibles

12.6. Autres effets néfastes

Pas d'informations complémentaires disponibles

SECTION 13: Considérations relatives à l'élimination

13.1. Méthodes de traitement des déchets

Pas d'informations complémentaires disponibles

SECTION 14: Informations relatives au transport

Conformément aux exigences de ADR / RID / ADNR / IMDG / ICAO / IATA

14.1. Numéro ONU

Le produit n'est pas un produit dangereux selon les règlements applicables au transport

14.2. Nom d'expédition des Nations unies

Non applicable

14.3. Classe(s) de danger pour le transport

Non applicable

14.4. Groupe d'emballage

Non applicable

FR (français) 5/7

13/12/2014

14.5. Dangers pour l'environnement

Dangereux pour l'environnement : Non

Polluant marin : Non

Autres informations : Pas d'informations supplémentaires disponibles.

14.6. Précautions particulières à prendre par l'utilisateur

14.6.1. Transport par voie terrestre

Pas d'informations complémentaires disponibles

14.6.2. Transport maritime

Pas d'informations complémentaires disponibles

14.6.3. Transport aérien

Pas d'informations complémentaires disponibles

14.6.4. Transport par voie fluviale

Transport interdit (ADN) : Non

14.7. Transport en vrac conformément à l'annexe II de la convention MARPOL 73/78 et au recueil IBC

Non applicable

SECTION 15: Informations réglementaires

15.1. Réglementations/législation particulières à la substance ou au mélange en matière de sécurité, de santé et d'environnement

15.1.1. Réglementations EU

Pas de restrictions selon l'annexe XVII de REACH
Ne contient pas de substance candidate REACH

Seveso Information :

15.1.2. Directives nationales

Pas d'informations complémentaires disponibles

15.2. Évaluation de la sécurité chimique

Pas d'informations complémentaires disponibles

SECTION 16: Autres informations

Textes des phrases R-,H- et EUH::

Acute Tox. 1 (Oral)	Toxicité aiguë (par voie orale), Catégorie 1
Eye Dam. 1	Lésions oculaires graves/irritation oculaire, Catégorie 1
Ox. Liq. 3	Liquides comburants, Catégorie 3
Skin Corr. 1A	Corrosif/irritant pour la peau, Catégorie 1A
Skin Irrit. 2	Corrosif/irritant pour la peau, Catégorie 2
H272	Peut aggraver un incendie; comburant
H300	Mortel en cas d'ingestion
H314	Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves
H315	Provoque une irritation cutanée
H318	Provoque des lésions oculaires graves
R35	Provoque de graves brûlures
R38	Irritant pour la peau
R41	Risque de lésions oculaires graves
R8	Favorise l'inflammation des matières combustibles
C	Corrosif
O	Comburant
Xi	Irritant

FDS UE (Annexe II REACH) Itekem

Echantillon d'eau stabilisée

Fiche de données de sécurité

conforme au Règlement (CE) n° 453/2010

Ces informations sont basées sur nos connaissances actuelles et décrivent le produit pour les seuls besoins de la santé, de la sécurité et de l'environnement. Elles ne devraient donc pas être interprétées comme garantissant une quelconque propriété spécifique du produit

13/12/2014

Water stabilized sample

Safety Data Sheet
according to Regulation (EC) No. 453/2010

Date of issue: 05/12/2014 Revision date: : Version: 1.0

SECTION 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

1.1. Product identifier

Product form : Mixture

Product name. : Water stabilized sample

1.2. Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

1.2.1. Relevant identified uses

: Professional use

Main use category

1.2.2. Uses advised against

No additional information available

1.3. Details of the supplier of the safety data sheet

INERIS
Parc technologique ALATA
F-60550 Verneuil en Halatte
T 33(0)3 44 55 62 96

1.4. Emergency telephone number

No additional information available

SECTION 2: Hazards identification

2.1. Classification of the substance or mixture

Classification according to Regulation (EC) No. 1272/2008 [CLP]Show CLP information + DPD classification in section 2.1

Skin Irrit. 2 H315
Eye Dam. 1 H318
Full text of H-phrases: see section 16

Adverse physicochemical, human health and environmental effects

No additional information available

2.2. Label elements

Labelling according to Regulation (EC) No. 1272/2008 : **[CLP]**

Hazard pictograms (CLP)

GHS05

Signal word (CLP) : Danger

Hazardous ingredients : Nitric acid

Hazard statements (CLP) : H315 - Causes skin irritation
H318 - Causes serious eye damage

Precautionary statements (CLP) : P264 - Wash hands thoroughly after handling
P280 - Wear protective gloves/protective clothing/eye protection/face protection
P305 + P351 + P338 - IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing
P332 + P313 - If skin irritation occurs: Get medical advice/attention
P362 - Take off contaminated clothing and wash before reuse

2.3. Other hazards

No additional information available

Water stabilized sample

Safety Data Sheet

according to Regulation (EC) No. 453/2010

SECTION 3: Composition/information on ingredients

3.1. Substances

Not applicable

3.2. Mixture

Name	Product identifier	%	Classification according to Regulation (EC) No. 1272/2008 [CLP]
Nitric acid	(CAS No)7697-37-2 (EC no)231-714-2 (EC index no)007-004-00-1 (REACH-no)01-2119487297-23	<= 0,1	Ox. Liq. 3, H272 Acute Tox. 1 (Oral), H300 Skin Corr. 1A, H314

Name	Product identifier	Specific concentration limits
Nitric acid	(CAS No)7697-37-2 (EC no)231-714-2 (EC index no)007-004-00-1 (REACH-no)01-2119487297-23	(5 =< C < 20) Skin Corr. 1B, H314 (C >= 20) Skin Corr. 1A, H314 (C >= 65) Ox. Liq. 3, H272

Full text of R-, H- and EUH-phrases: see section 16

SECTION 4: First aid measures

4.1. Description of first aid measures

First-aid measures general : Remove the soaked clothes.

First-aid measures after inhalation : Remove the victim into fresh air.

First-aid measures after skin contact : Gently wash with plenty of soap and water.

First-aid measures after eye contact : Rinse immediately with plenty of water for 15 minutes. Take victim to an ophthalmologist. Do not apply neutralizing agents.

First-aid measures after ingestion : Rinse mouth with water. Do not induce vomiting. Do not give chemical antidote.

4.2. Most important symptoms and effects, both acute and delayed

Symptoms/injuries : No data available.

Symptoms/injuries after inhalation : No data available.

Symptoms/injuries after skin contact : Skin irritation.

Symptoms/injuries after eye contact : May cause severe irritation.

Symptoms/injuries after ingestion : No data available.

Symptoms/injuries upon intravenous administration : No data available.

Chronic symptoms : No data available.

4.3. Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

No additional information available

SECTION 5: Firefighting measures

5.1.

Extinguishing media suitable extinguishing media : Adapt extinguishing media to the environment. Non combustible.

5.2. Special hazards arising from the substance or mixture

Fire hazard : Non combustible.

Explosion hazard : Not applicable.

5.3. Advice for firefighters

No additional information available

SECTION 6: Accidental release measures

6.1. Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

General measures : Mark the danger area. Prevent soil and water pollution. Prevent spreading in sewers. Wash contaminated clothes.

6.1.1. For non-emergency personnel

Protective equipment : Gloves. Face-shield. Protective clothing.

6.1.2. For emergency responders

Protective equipment : Wear protective gloves/protective clothing/eye protection/face protection.

6.2. Environmental precautions

Avoid release to the environment.

6.3. Methods and material for containment and cleaning up

For containment : Dam up the liquid spill.

Methods for cleaning up : Scoop absorbed substance into closing containers. Take up liquid spill into inert absorbent material.

6.4. Reference to other sections

See Heading 8.

SECTION 7: Handling and storage

7.1. Precautions for safe handling

Additional hazards when processed : No data available.

7.2. Conditions for safe storage, including any incompatibilities

Technical measures : No data available.

Storage conditions : Store at room temperature.

Incompatible products : Strong bases.

Incompatible materials : metals.

7.3. Specific end use(s)

No additional information available

SECTION 8: Exposure controls/personal protection

8.1. Control parameters

Nitric acid (7697-37-2)		
France	VME (mg/m³)	5 mg/m³ 8h

8.2. Exposure controls

Personal protective equipment : Safety glasses. Gloves. Corrosionproof clothing.

Hand protection : Gants neoprene (polychloroprene).

Eye protection : Safety glasses.

Skin and body protection : Long-sleeved protective clothing.

Respiratory protection : None under normal use.

SECTION 9: Physical and chemical properties

9.1. Information on basic physical and chemical properties

Physical state : Liquid

Colour : Variable.

Odour : No data available

Odour threshold : No data available

pH	: ≈ 1,84
Relative evaporation rate (butylacetate=1)	: No data available
Melting point	: No data available
Freezing point	: No data available
Boiling point	: No data available
Flash point	: No data available
Self ignition temperature	: No data available
Decomposition temperature	: No data available
Flammability (solid, gas)	: No data available
Vapour pressure	: No data available
Relative vapour density at 20 °C	: No data available
Relative density	: ≈ 1
Solubility	: No data available
Log Pow	: No data available
Viscosity, kinematic	: No data available
Viscosity, dynamic	: No data available
Explosive properties	: No data available
Oxidising properties	: No data available
Explosion limits	: No data available

9.2. Other information

No additional information available

SECTION 10: Stability and reactivity

10.1. Reactivity

Reacts exothermically with (strong) bases.

10.2. Chemical stability

Stable under normal conditions.

10.3. Possibility of hazardous reactions

Reacts with (strong) bases.

10.4. Conditions to avoid

No additional information available

10.5. Incompatible materials

No additional information available

10.6. Hazardous decomposition products

No additional information available

SECTION 11: Toxicological information

11.1. Information on toxicological effects

Acute toxicity : Not classified

Nitric acid (7697-37-2)	
LD50 oral rat	0,8 mg/kg

LC50 inhalation rat (mg/l)	1h 7 mg/l
ATE oral	0,800 mg/kg bodyweight

Skin corrosion/irritation : Causes skin irritation.
pH: ≈ 1,84

Serious eye damage/irritation : Causes serious eye damage. pH: ≈ 1,84

Respiratory or skin sensitisation : Not classified

Germ cell mutagenicity : Not classified

Carcinogenicity : Not classified

Reproductive toxicity : Not classified

Specific target organ toxicity (single exposure) : Not classified

Specific target organ toxicity (repeated exposure) : Not classified

Aspiration hazard : Not classified

SECTION 12: Ecological information

12.1. Toxicity

Nitric acid (7697-37-2)	
LC50 fishes 1	72 mg/l

12.2. Persistence and degradability

No additional information available

12.3. Bioaccumulative potential

No additional information available

12.4. Mobility in soil

No additional information available

12.5. Results of PBT and vPvB assessment

No additional information available

12.6. Other adverse effects

No additional information available

SECTION 13: Disposal considerations

13.1. Waste treatment methods

No additional information available

SECTION 14: Transport information

In accordance with ADR / RID / ADNR / IMDG / ICAO / IATA

14.1. UN number

No dangerous good in sense of transport regulations

14.2. UN proper shipping name

Not applicable

14.3. Transport hazard class(es)

Not applicable

14.4. Packing group

Not applicable

14.5. Environmental hazards

Dangerous for the environment : No

Marine pollutant : No

Other information : No supplementary information available.

14.6. Special precautions for user

14.6.1. Overland transport

No additional information available

14.6.2. Transport by sea

No additional information available

14.6.3. Air transport

No additional information available

14.6.4. Inland waterway transport

Carriage prohibited (ADN) : No

14.7. Transport in bulk according to Annex II of MARPOL 73/78 and the IBC Code

Not applicable

SECTION 15: Regulatory information

15.1. Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture

15.1.1. EU-Regulations

No REACH Annex XVII restrictions

Contains no REACH candidate substance

Seveso Information

15.1.2. National regulations

No additional information available

:

15.2. Chemical safety assessment

No additional information available

SECTION 16: Other information

Full text of R-, H- and EUH-phrases::

Acute Tox. 1 (Oral)	Acute toxicity (oral), Category 1
Eye Dam. 1	Serious eye damage/eye irritation, Category 1
Ox. Liq. 3	Oxidising Liquids, Category 3
Skin Corr. 1A	Skin corrosion/irritation, Category 1A
Skin Irrit. 2	Skin corrosion/irritation, Category 2
H272	May intensify fire; oxidizer
H300	Fatal if swallowed
H314	Causes severe skin burns and eye damage
H315	Causes skin irritation
H318	Causes serious eye damage
R35	Causes severe burns
R38	Irritating to skin
R41	Risk of serious damage to eyes
R8	Contact with combustible material may cause fire
C	Corrosive
O	Oxidising
Xi	Irritant

This information is based on our current knowledge and is intended to describe the product for the purposes of health, safety and environmental requirements only. It should not therefore be construed as guaranteeing any specific property of the product

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