



Cahier des charges pour la réalisation d'un essai intercomparaison sur le prélèvement en eau souterraine

Rapport intermédiaire

BRGM/RP-56902-FR
Décembre 2008



Cahier des charges pour la réalisation d'un essai intercomparaison sur le prélèvement en eau souterraine

Rapport intermédiaire

BRGM/RP-56902-FR

Étude réalisée dans le cadre des projets
de Service public du BRGM 2008

JP GHESTEM (BRGM), P FISICARO (LNE)

Vérificateur :

Nom : S ROY

Date : 12/12/08

Signature :

Approbateur :

Nom : G HERVOUET

Date : 18/12/08

Signature :



En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.



Mots clés : eau ; prélèvement ; échantillonnage ; intercomparaison ; qualité ; essai sur site ; préleveurs ;

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

GHESTEM J.P., FISICARO P., (2008) - Cahier des charges pour la réalisation d'un essai intercomparaison sur le prélèvement en eau souterraine. BRGM/RP-56902-FR, 45 p.

Synthèse

La qualité des données acquises dans le cadre des programmes de surveillance environnementaux (notamment ceux de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau) est un enjeu majeur pour des prises de décision fiables sur les mesures à prendre afin d'atteindre le bon état chimique et écologique des masses d'eau.

L'acquisition d'une donnée environnementale passe la plupart du temps par une étape de prélèvement d'un échantillon représentatif du milieu étudié. Cette étape capitale dans la chaîne analytique conditionne fortement la qualité du résultat final.

Dans les laboratoires d'analyses, les exercices d'intercomparaison (ou essais d'aptitude) sont des outils très utilisés et efficaces qui permettent aux participants d'évaluer leurs performances. Ils permettent aussi d'estimer pour un groupe de laboratoires, la variabilité des résultats que l'on peut attendre pour l'analyse d'un même échantillon. Ce type d'essai est très rare voire inexistant pour les activités d'échantillonnage.

L'essai envisagé, dans le cadre du programme AQUAREF 2008 et des conventions de partenariat ONEMA-BRGM et ONEMA-LNE 2008, est un essai d'intercomparaison sur le prélèvement en eau souterraine. Ce n'est pas un essai d'aptitude. Il a trois objectifs :

- Observer et évaluer les pratiques de prélèvement en eau souterraine.
- Evaluer l'impact des opérations de prélèvement sur la variabilité des résultats.
- Etudier l'exactitude des analyses effectuées sur le terrain (pH, conductivité, oxygène dissous, température).

Pour cet essai prévu en 2009, il est envisagé de regrouper sur un site pendant une période limitée (environ une semaine), 8 à 10 équipes de préleveurs sélectionnés parmi les prestataires réguliers des agences de l'eau. Chaque participant devra réaliser des prélèvements en double en vue d'analyser des paramètres bien définis. Les échantillons seront pris en charge par le BRGM qui réalisera les analyses. Pendant l'essai, le LNE testera l'exactitude des analyses physico-chimiques de terrain.

Après exploitation des résultats, l'objectif est d'identifier les variabilités liées à l'analyse, au prélèvement et l'effet lié au préleveur et à la méthode de prélèvement.

Un site dans la banlieue de Troyes a été étudié. Il présente de bonnes caractéristiques pour l'essai (accessibilité, présence de polluants, faible rabattement, historique connu, ...). Les principaux polluants visés sont : nitrates, triazines, métaux, tétrachloréthylène.

Le présent rapport est le cahier des charges de cet essai d'intercomparaison.

Sommaire

1. Introduction	7
2. Contexte	9
2.1. DIRECTIVE CADRE EUROPEENNE SUR L'EAU	9
2.2. AUTRES ESSAIS DU MEME TYPE	10
2.3. ORGANISATION DE L'ESSAI	10
2.4. TEXTES DE REFERENCE.....	11
3. Objectifs	13
3.1. OBSERVATION ET EVALUATION DES PRATIQUES DE PRELEVEMENTS EN EAU SOUTERRAINE.....	13
3.2. IMPACT DES OPERATIONS DE PRELEVEMENT SUR LA VARIABILITE DES RESULTATS.....	13
3.3. ETUDE DE L'EXACTITUDE DES ANALYSES EFFECTUEES SUR LE TERRAIN (PH, CONDUCTIVITE, OXYGENE, TEMPERATURE).....	13
4. Méthodologie	15
4.1. CONCEPTION GENERALE DE L'ESSAI	15
4.2. CONCEPTS STATISTIQUES	15
4.3. OBSERVATION DES PRATIQUES.....	16
4.4. IMPACT DES OPERATIONS DE PRELEVEMENT SUR LA VARIABILITE DES RESULTATS.....	17
4.5. EXACTITUDE DES ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DE TERRAIN	18
5. Conditions pratiques de l'essai	21
5.1. PRESTATAIRES CONCERNES.....	21
5.2. ORGANISATION D'UNE JOURNEE TYPE.....	21
5.3. CHOIX DU SITE	22

5.4. PARAMETRES.....	23
5.5. FLACONNAGE.....	24
5.6. ANALYSES	25
5.7. PLANNING PREVISIONNEL	25
6. Conclusion.....	27
7. Bibliographie	29
SITES PROPOSES.....	36
VISITE ET ESSAIS SUR SITE.....	37
CONCLUSIONS.....	38

Liste des illustrations

Tableau 1 : schéma envisagé d'un journée type de l'essai.....	22
Tableau 2 : méthodes utilisées pour les analyses des échantillons de l'essai.....	25

Liste des annexes

Annexe 1 Composition du groupe de pilotage « essai eau souterraine ».....	31
Annexe 2 Choix et caractéristiques du site	35
Annexe 3 Paramètres sélectionnés pour l'essai	39
Annexe 4 Planning de préparation de l'essai en 2009.....	43

1. Introduction

Ce rapport a été élaboré dans le cadre du programme d'activité d'AQUAREF pour l'année 2008 et dans le cadre des conventions de partenariat ONEMA-BRGM et ONEMA-LNE 2008. Il a été rédigé en collaboration par le BRGM et le LNE.

Il a pour objectif d'établir un cahier des charges pour la réalisation d'un essai d'intercomparaison sur le prélèvement en eau souterraine. Cet essai doit avoir lieu en 2009.

Ce rapport est un rapport intermédiaire avant validation définitive par le groupe prélèvement début 2009.

2. Contexte

2.1. DIRECTIVE CADRE EUROPEENNE SUR L'EAU

La directive 2000/60/CE du 23 Octobre 2000 ([1]) fixe des objectifs à atteindre pour l'ensemble des milieux aquatiques européens, eaux souterraines comprises (bon état des eaux en 2015, réduction ou suppression des rejets de substances prioritaires, non détérioration de l'état des eaux).

La directive fille sur la protection des eaux souterraines contre la pollution, adoptée le 12 décembre 2006 ([4]) précise les objectifs fixés par le DCE et notamment la notion de bon état chimique. Elle fixe des normes de qualité pour les nitrates et les pesticides et impose aux états membres de déterminer les valeurs seuils pour les autres paramètres. Elle précise également que les états membres doivent identifier les tendances à la hausse significatives et durables des concentrations de polluants.

En France, les circulaires DCE 2006/18 du 21/12/2006 et DCE 2005/12 relatives à la définition du « bon état » des eaux souterraines et à leur surveillance fixent, pour certains de façon provisoire, les éléments suivants : liste de paramètres, valeurs seuils provisoires, consignes pour la localisation des points de prélèvements, fréquences d'échantillonnage, ...

A l'intérieur de ce cadre réglementaire, la qualité et la maîtrise des données acquises ont une importance capitale non seulement pour comparer des résultats à des valeurs seuils mais également pour identifier avec un degré de confiance suffisant les tendances à la hausse des concentrations en polluants.

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

De telles campagnes prenant en compte les aspects liés au prélèvement sont pour l'instant très rares. Ce manque a été notamment identifié dans le projet européen EAQC WISE (mise en place d'un système sur l'assurance et le contrôle qualité dans le cadre de la DCE).

L'organisation de cet essai a donc pour objectif de participer au développement des essais d'intercomparaison sur site prenant en compte les opérations de prélèvement.

De façon plus générale, il devrait contribuer à l'amélioration de la qualité des opérations de prélèvement et d'échantillonnage en apportant des données objectives.

2.2. AUTRES ESSAIS DU MEME TYPE

Depuis environ 5 ans se développent au niveau européen et français des exercices d'intercomparaison semblables à celui décrit dans ce document. Parmi ces essais on peut citer :

- Essai sur le prélèvement en eau de surface organisé par l'INERIS en Juin 2007 à EPONE (Yvelines). Cet essai regroupait 14 préleveurs. Il était basé sur la réalisation de prélèvements suivant un protocole libre et un protocole imposé. Les paramètres ciblés étaient MES, NO₂, PO₄, COHV (trichloréthylène, tétrachloréthylène), Ba et DEHP (www.ineris.fr/eil/documents/R_07_16167B_MEDAD_Essai_National_Site.pdf).
- Essai organisé par le JRC (Joint Research Center) dans le cadre du CMA (Chemical Monitoring Activity). Cet essai a regroupé 7 préleveurs / laboratoires en Octobre 2006 à Ferrara en Italie sur le Po. Les méthodologies de prélèvement et d'analyses étaient libres et les paramètres ciblés étaient : PBDE, HAP, Octyl et Nonylphénols.
- Un nouvel essai organisé par le JRC dans le cadre du CMA (Chemical Monitoring Activity) s'est déroulé les 17 et 18 Septembre à Budapest sur le Danube. Il a réuni une quinzaine de participants dont le BRGM et l'INERIS. L'objectif de cet essai était pour chaque participant de prélever suivant son propre protocole un échantillon d'eau du Danube et de faire les analyses de HAP, alkylphénols et PBDE. L'exploitation des résultats n'est pas encore réalisée.
- Essai collaboratif de prélèvement sur site dans le contexte des programmes de surveillance allemand en Mer du Nord et Mer Baltique (Michael Gluschke, *Accred Qual Assur* (2008), 13 : 101-107).
- Essai inter comparaison de prélèvement pour l'estimation de l'incertitude sur la mesure de gaz de décharge – Squire & al, *J Envir. Monit.*, 2001, 3, 288-294. Cet essai bien que réalisé sur une matrice différente est très proche dans sa conception et dans sa réalisation de l'essai eau souterraine décrit dans ce document.

2.3. ORGANISATION DE L'ESSAI

Cet essai est organisé et financé dans le cadre du Laboratoire national de référence de l'eau et des milieux aquatiques AQUAREF. Dans le programme de travail 2008, la rédaction du cahier des charges pour la réalisation de cet essai est inscrite dans le

thème « Développement et optimisation des méthodes de prélèvements » et dans l'action traitant de « l'amélioration des conditions de prélèvement ».

Le présent rapport correspond au cahier des charges décrivant les conditions de réalisation de l'essai. L'essai sera organisé en 2009.

La réalisation de cet essai est coordonnée par le BRGM en collaboration avec le LNE qui assure entre autre la mise en place de la partie liée aux analyses physico chimiques de terrain. Les autres partenaires d'AQUAREF ont également participé à travers les réunions du groupe national « Prélèvement ».

Ce groupe a été constitué à la fin de l'année 2006. Il implique les services de l'état commanditaires de prélèvements (Agences de l'Eau), les DIREN, l'ONEMA, le MEEDDAT, des acteurs de la réalisation des prélèvements et des analyses ASLAE, ALCESE, COPREC (Confédération des organisations professionnelles de prévention et de contrôle) et les représentants d'AQUAREF. Ce projet d'essai d'intercomparaison a été présenté à ce groupe le 07/07/2008. Un groupe restreint souhaitant s'impliquer dans le pilotage de cet essai est constitué suite à cette réunion (cf. Annexe 1).

2.4. TEXTES DE REFERENCE

Les textes de référence sur le prélèvement en eau souterraine sont les suivants :

- **FD X31-615** (01/12/2000) : Qualité du sol - Méthodes de détection et de caractérisation des pollutions - Prélèvements et échantillonnage des eaux souterraines dans un forage.
- **ISO 5667-18:2001** (15/04/2001) Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 18 : lignes directrices pour l'échantillonnage des eaux souterraines sur des sites contaminés.
- **ISO 5667-11:1993** (15/03/1993) en cours de révision - Qualité de l'eau. Échantillonnage. Partie 11 : guide général pour l'échantillonnage des eaux souterraines.
- Projet de fascicule **FDT90523-3** – Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement – Partie 3 – Prélèvement d'eau souterraine.

3. Objectifs

Cet essai d'intercomparaison n'est pas un essai d'aptitude destiné à évaluer spécifiquement chaque préleveur. Il s'agit plutôt d'un essai collaboratif dont les objectifs sont décrits ci dessous.

3.1. OBSERVATION ET EVALUATION DES PRATIQUES DE PRELEVEMENTS EN EAU SOUTERRAINE

L'organisation de cet essai doit permettre de faire un état des lieux des pratiques de prélèvement en eau souterraine d'opérateurs participant régulièrement aux programmes de surveillance DCE. Ces pratiques seront évaluées en référence aux documents normatifs existants. L'exploitation des observations des pratiques (et des données quantitatives de l'essai lui-même) devrait permettre de mettre en relief les bonnes pratiques de prélèvement, et d'identifier les pratiques divergentes afin de renforcer dans l'avenir les consignes aux préleveurs et/ou les documents normatifs. Une enquête sera également réalisée auprès des préleveurs sur leurs pratiques afin de compléter les informations recueillies pendant l'essai lui-même.

3.2. IMPACT DES OPERATIONS DE PRELEVEMENT SUR LA VARIABILITE DES RESULTATS

Cet essai a également pour objectif l'estimation de l'impact des opérations de prélèvement sur la variabilité des résultats de concentrations de quelques polluants. Les facteurs pris en compte dans « opérations de prélèvement » vont de la technique de prélèvement mise en œuvre jusqu'au conditionnement de l'échantillon avant le transport au laboratoire. Les effets liés au transport, à la conservation et à l'analyse seront minimisés (opérateur unique) afin de mieux caractériser les effets « terrain ».

Cet essai est un exercice de démonstration. Il n'a pas pour objectif de généraliser les résultats obtenus à l'ensemble des opérations de prélèvement effectuées au niveau national.

3.3. ETUDE DE L'EXACTITUDE DES ANALYSES EFFECTUEES SUR LE TERRAIN (PH, CONDUCTIVITE, OXYGENE, TEMPERATURE).

Les paramètres pH, conductivité, oxygène dissous, température sont des paramètres non conservatifs et ils sont analysés de préférence sur le terrain. Ils ne bénéficient donc pas des contrôles qualité de type essais interlaboratoires. L'étude de l'exactitude des analyses effectuées sur site pour ces paramètres permettra de faire un bilan des pratiques d'étalonnage et des procédures appliquées par les opérateurs sur le terrain.

4. Méthodologie

4.1. CONCEPTION GENERALE DE L'ESSAI

Contrairement à l'essai prélèvement sur eau de surface organisé en 2007, cet essai sur eau souterraine ne pourra se dérouler sur une seule journée en raison du temps nécessaire à chaque opérateur pour effectuer ses prélèvements. De la même façon, il sera nécessaire de tenir compte des caractéristiques du piézomètre considéré et notamment de sa capacité de recharge. Le site sera choisi en conséquence.

Il est donc envisagé que l'essai ait lieu sur une durée d'une semaine pour 8 à 10 préleveurs maximum. Deux équipes de préleveurs pourraient intervenir par journée.

La difficulté de maîtriser la stabilité du milieu au cours de la semaine et notamment entre deux prélèvements successifs nécessitera des contrôles réguliers effectués par les techniciens du BRGM. Le nombre et la fréquence des prélèvements de contrôle envisagés sont précisés dans le Tableau 1.

Les consignes données aux préleveurs seront les plus proches possibles des consignes données lors des campagnes habituelles de surveillance réalisées par les agences de l'eau. En cas de différences importantes entre agences pour ces consignes, des consignes minimales seront données.

Il n'est pas prévu d'imposer un mode opératoire aux préleveurs lors de cet essai. Il sera demandé aux préleveurs de respecter leur protocole habituel et notamment d'utiliser leur propre matériel de prélèvement (pompes, tuyaux, ...).

4.2. CONCEPTS STATISTIQUES

De façon simplifiée, la variabilité des résultats qui sera obtenue à l'issue de l'essai peut se décomposer de la façon suivante.

$$S^2_{\text{total}} = S^2_{\text{geochim}} + S^2_{\text{préleveur}} + S^2_{\text{prélèvement}} + S^2_{\text{analyse}}$$

La variance globale des résultats comprend donc:

S^2_{geochim}	la variance liée à l'hétérogénéité spatiale ou temporelle du milieu pendant la durée de l'essai.
$S^2_{\text{préleveur}}$	la variance liée à l'effet préleveur – méthode de prélèvement.
$S^2_{\text{prélèvement}}$	la variance liée au prélèvement (répétabilité de l'opération pour un même participant – les paramètres pris en compte seront décrits plus loin).

s^2_{analyse} la variance analytique (si possible évaluée par la répétabilité analytique).

Le site retenu a été choisi de façon à minimiser la variabilité liée au milieu mais celle-ci sera dans tous les cas incluse dans la variabilité globale des résultats. Une estimation de cette variabilité sera obtenue par des prélèvements et analyses de contrôle effectués par le BRGM de façon identique tout au long de l'essai.

L'objectif principal de l'essai est donc d'estimer en fonction des polluants, les paramètres $s^2_{\text{prélèvement}}$ et $s^2_{\text{prélèvement}}$.

4.3. OBSERVATION DES PRATIQUES

Un groupe « observateurs » sera créé à partir notamment des membres du groupe prélèvement ayant déclaré leur intérêt pour l'essai. Il aura pour mission de préparer une grille d'observations des pratiques des participants et de la compléter lors de l'essai.

L'objectif sera atteint grâce aux étapes suivantes.

- Envoi d'un questionnaire aux participants afin de recueillir un maximum de renseignements documentaires (administratifs, techniques, ...). Une partie du questionnaire sera envoyée avant l'essai et une autre après l'essai. Il sera notamment demandé aux participants des renseignements sur la procédure de prélèvement qui sera appliquée lors de l'essai car celle-ci peut avoir des implications sur la préparation de l'essai.
- Exploitation des données issues du questionnaire.
- Préparation de la grille d'observation des pratiques le jour de l'essai.
- Remplissage de la grille par les « observateurs » le jour de l'essai.

Ces observations serviront à interpréter les résultats quantitatifs de l'essai (valeur aberrante, forte variabilité des résultats, ...).

Elles seront également exploitées de façon qualitative en les comparant aux différentes consignes des référentiels existants. L'objectif est de :

- Vérifier la prise en compte dans la pratique de ces référentiels
- Identifier les éventuels manques ou imprécisions de ces référentiels afin de les compléter dans l'avenir.

4.4. IMPACT DES OPERATIONS DE PRELEVEMENT SUR LA VARIABILITE DES RESULTATS

Il sera demandé à chaque préleveur de réaliser suivant des indications fournies au préalable un prélèvement en double pour chaque paramètre à analyser (répétitions indépendantes de l'ensemble des opérations de prélèvements).

Le transport sera assuré par le BRGM ou par un transporteur en glacières réfrigérées.

Afin de minimiser la variance analytique, les analyses pour un même paramètre seront réalisées dans un seul laboratoire et dans des conditions de répétabilité. Les analyses seront réalisées en double sur chaque prélèvement.

Les sources de variabilité prises en compte dans le traitement des données en ce qui concerne l'aspect « terrain » seront donc les suivantes :

- Technique de prélèvement (purge, profondeur, débits, ...).
- Matériel (pompe, ...).
- Effet opérateur.
- Variabilité éventuelle du milieu pendant la durée de l'essai.

La variabilité liée au flaconnage ne sera pas prise en compte (cf. § 5.5).

Le traitement statistique envisagé est de type « Analyse de Variance » ou ANOVA. L'exploitation effectuée à partir d'un plan d'expérience du type de celui présenté ci-dessous devrait aboutir aux informations suivantes :

- La variabilité analytique (estimée si possible par la répétabilité sur les doubles « analyses »).
- La variabilité liée à la répétition par un même opérateur des opérations de prélèvement.
- La variabilité liée à l'application des différents protocoles de prélèvement (« effet préleveur »). A cette variabilité s'ajoutera la variabilité géochimique liée à l'hétérogénéité spatiale et temporelle. L'objectif est de minimiser cette dernière variabilité de façon à bien mettre en évidence l'« effet préleveur » mais cet objectif est dépendant des conditions du terrain pendant la période de l'essai.

L'exploitation des résultats se fera de façon anonyme.

Cet essai n'est pas un essai d'aptitude. Cependant, afin de donner une information personnalisée aux participants, un calcul de zscore est prévu (écart des résultats de chaque participant par rapport à la moyenne de l'essai).

Une des difficultés de l'essai est d'assurer à tous les préleveurs qu'ils seront placés dans les mêmes conditions au moment de leur prélèvement. Le paramètre de variation du milieu pendant la durée de l'essai est indépendant de l'organisation de l'essai. Par contre, afin de garantir un minimum d'homogénéité pour les participants, il est envisagé d'effectuer par le BRGM des pompages de contrôle avant chaque intervention des préleveurs participant. Ces pompages donneraient également lieu à des prélèvements afin de suivre la variabilité du milieu. Le temps d'attente entre chaque pompage BRGM et le début de pompage de chaque participant serait identique.

4.5. EXACTITUDE DES ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DE TERRAIN

Les caractéristiques des mesures sur les paramètres physico-chimiques seront :

- L'oxygène dissous : mesure en % et en mg/L, résultat à donner avec 1 chiffre après la virgule.
- La température : résultat à donner avec 1 chiffre après la virgule.
- La conductivité : en $\mu\text{S}/\text{cm}$, résultat à donner avec 1 chiffre après la virgule.
- Le pH : en unité pH, résultat à donner avec 2 chiffres après la virgule.

Le LNE se propose de fournir :

- Les solutions tampons de pH Cofrac (2 points correspondants aux valeurs des étalonnages + 1 point intermédiaire).
- Une solution étalon de conductivité qui pourra être certifiée directement sur le banc primaire.
- Une solution « pseudo étalon » pour l'oxygène dissous.

Les appareillages de terrain et les pratiques doivent être identiques à ce qui est utilisé habituellement sur le terrain par les préleveurs. L'étalonnage et la vérification des appareillages devront être réalisés avant l'opération selon le protocole habituel.

Les mesures doivent être effectuées dans des conditions de routine, selon un protocole propre à chaque participant. Les évolutions des paramètres seront suivies pendant le pompage précédant les prélèvements. Les préleveurs devront fournir trois valeurs pour chaque paramètre.

Des solutions étalons certifiées (pour pH et conductivité) seront données aux préleveurs pour analyse afin de mettre en évidence des écarts entre leur étalonnage et

une solution étalon de référence pour les mesures de pH et de conductivité. Ce contrôle métrologique sera effectué après le prélèvement.

Pour les mesures d'oxygène dissous, le LNE peut également fournir si possible une solution « pseudo-étalon » qui aura été préparée au laboratoire et conservée à une température donnée. Cette solution pourrait être mesurée sur site par chacun des préleveurs et en même temps par le LNE. Le LNE devra faire une étude de stabilité et de reproductibilité des mesures sur ce type de solution, notamment en fonction de la température.

Le LNE effectuera les mesures en même temps que les autres participants avec un appareil dont toutes les grandeurs seront raccordées Cofrac si possible. Pour l'oxygène dissous, une étude de linéarité sur l'appareil aura été préalablement effectuée au laboratoire, selon les normes ISO 5813 et ISO 5814.

Le LNE se propose d'obtenir des informations concernant l'étalonnage des appareils et l'évaluation des incertitudes de mesure des laboratoires par le biais du questionnaire.

5. Conditions pratiques de l'essai

5.1. PRESTATAIRES CONCERNES

L'essai sur site s'adresse aux préleveurs sans activité analytique ainsi qu'aux laboratoires possédant au sein de leur entité un pôle de prélèvement, travaillant dans le cadre du réseau national de bassin. Une représentation des préleveurs par bassin est souhaitable afin d'assurer une image nationale. Néanmoins, le nombre maximum de participants est limité à 10 en raison des contingences logistiques.

Il incombera à chaque agence de l'eau d'informer les préleveurs de cet essai sur site.

Aucune participation financière ne sera demandée aux participants pour l'inscription à cet essai.

Un financement des participants (forfait déplacement sur site) sera envisagé par chaque agence de l'eau.

Chaque agence de l'eau devra fournir au BRGM la liste des participants potentiels à cette opération ainsi que leurs coordonnées **pour le 15 Janvier 2009**.

Les prestataires travaillant sur plusieurs bassins ne pourront être sélectionnés qu'une seule fois, sauf si le nombre de 8-10 équipes n'est pas atteint. Une même société pourra alors être représentée par deux préleveurs travaillant sur des bassins différents.

Une fois, la liste des participants validée, une information sera effectuée auprès des préleveurs qui inclura une demande de déclaration d'intention. La première partie de l'enquête sera distribuée.

Par la suite, les préleveurs seront contactés pour fixer la date de l'essai (environ 3 mois avant l'essai).

5.2. ORGANISATION D'UNE JOURNEE TYPE

Le schéma envisagé d'acquisition des résultats pour une journée pour chaque paramètre (ou groupe de paramètres) est donné dans le Tableau 1. Cette journée type serait répétée 4 ou 5 fois en fonction du nombre de participants (par défaut 4 fois pour 8 préleveurs).

Jour i			
	Pompage	Prélèvement	Analyses
8h-9h	Pompage BRGM	1 prélèvement	2 analyses par prélèvement
9h-10h	Arrêt pompage		
10h-12h	Participant 1	2 prélèvements indépendants	2 analyses par prélèvement
13h-14h	Pompage BRGM	1 prélèvement	2 analyses par prélèvement
14h-15h	Arrêt pompage		
15h-17h	Participant 2	2 prélèvements indépendants	2 analyses par prélèvement

Tableau 1 : schéma envisagé d'une journée type de l'essai.

5.3. CHOIX DU SITE

Les critères de choix du site ont été discutés lors de la réunion du groupe « prélèvement » le 7/07/08.

Trois catégories de sites sont envisageables pour l'essai :

- Forage équipé.
- Forage non équipé.
- Source.

Pour les agences de l'eau RMC et SN, le pourcentage de forages équipés est de l'ordre de 60 à 80 %.

Afin de privilégier les sites nécessitant une intervention importante des opérateurs (matériel, méthodologie) et également des sites orientés plus spécialement vers une problématique environnementale, le choix du groupe « prélèvement » se porte cependant vers un forage non équipé.

Les autres critères de choix du site étaient les suivants :

- Présence de polluants (NO₃, pesticides, métaux, volatils, ...).
- Recharge rapide après pompage (retour niveau initial de la nappe en approximativement une heure).
- Historique connu.
- Peu influencé par les conditions extérieures.
- Facilement accessible.
- Central géographiquement (si possible).

Le site devrait si possible être issu d'un réseau de surveillance DCE.

Compte tenu de ce cahier des charges, 3 sites ont été proposés par les agences de l'eau et un site par le BRGM.

Le choix du site se porte vers un piézomètre situé dans la banlieue de Troyes (site proposé par le BRGM). Les caractéristiques de ce site ainsi que les raisons du choix sont décrites dans l'annexe 2.

5.4. PARAMETRES

Le choix des paramètres est contraint en partie par le choix du site. Compte tenu du site choisi, les paramètres suivants sont proposés pour l'essai (avec leurs concentrations approximatives) :

- NO₃ (70 mg/l).
- Pesticides : atrazine (300 ng/l), atrazine deséthyl (400 ng/l), atrazine désisopropyl (50 ng/l), deséthylterbutylazine (20 ng/l), simazine (100 ng/l), terbutylazine (20 ng/l).
- Eléments trace : les éléments qui présentent les teneurs les plus élevées sont B (environ 40 µg/l), Ba (environ 30 µg/l), Cu (environ 0.3 µg/l). Ces éléments seront plus particulièrement ciblés pour l'essai car les résultats devraient être interprétables. Compte tenu de la technique d'analyse multi élémentaire utilisée (ICPMS), les autres éléments suivants seront également analysés mais les résultats seront sans doute plus qualitatifs compte tenu des valeurs faibles trouvées sur le site : Al, As, Co, Cr, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, Ti, U, V, Pb, Zn. Les limites de quantification qui seront précisées aux participants seront fixées à 1/3 de la NQEp de la circulaire du 7 Mai 2007. L'objectif est l'analyse des éléments trace dissous après filtration à 0.45µm.
- Tétrachloréthylène (environ 2µg/l).

Autres paramètres suivis (à partir des mêmes flaconnages que les flaconnages NO3 et métaux) :

- Ca, Mg, Na, K, Fe, SiO2, Cl, SO4, F.

L'annexe 3 récapitule ces paramètres avec les codes SANDRE associés, les teneurs probables et les limites de quantification ciblées.

5.5. FLACONNAGE

La question de la fourniture du flaconnage a été longuement débattue lors de la réunion du groupe prélèvement du 7/07/08. Deux hypothèses ont été envisagées :

- fourniture des flaconnages par les participants comme cela s'est déroulé dans le protocole libre de l'essai eau de surface. Cette hypothèse aura comme conséquence d'inclure la variabilité liée au flaconnage et au conditionnement de l'échantillon dans les résultats de l'essai.
- fourniture des flacons par l'organisateur de l'essai (BRGM) comme cela s'est déroulé. Cette hypothèse aura comme conséquence de minimiser l'éventuelle variabilité liée au flaconnage dans les résultats de l'essai.

Afin de faciliter le traitement des résultats et de répondre spécifiquement à l'objectif de détermination de la variabilité des résultats liée à la méthode de prélèvement, le BRGM propose de fournir les flaconnages. Ceci aura pour conséquence d'éliminer cette source de variabilité du champ de l'essai.

Toutefois, il est proposé que pour les métaux, un double flaconnage soit réalisé : flaconnage fourni par le BRGM et flaconnage fourni par les participants.

Le schéma suivant est envisagé pour les métaux. Il devra être validé par le groupe « prélèvement ».

- Flaconnage, filtre et seringue fournis par le BRGM aux participants. Filtration sur le terrain par les participants. Acidification sur le terrain par le BRGM.
- Flaconnage fourni par les participants. Le choix sera laissé aux participants de filtrer/acidifier ou pas sur le terrain suivant leurs pratiques habituelles. Si la filtration n'a pas été réalisée, elle sera effectuée au laboratoire.

Note : le BRGM profitera de cet essai pour acquérir des données sur l'influence de la filtration ou pas sur site pour les métaux. Les prélèvements de contrôle BRGM seront effectués en double : un filtré et acidifié sur site et l'autre filtré et acidifié à réception au laboratoire.

5.6. ANALYSES

Les analyses seront pour la plupart réalisées dans les laboratoires du BRGM. Les analyses de composés volatils seront réalisées dans un laboratoire sous traitant. Afin de minimiser la variabilité liée aux analyses, l'objectif est de traiter les échantillons dans des conditions de répétabilité. Pour les composés organiques, l'extraction se fera dans les 24 h après le prélèvement.

Dans ces conditions, la variabilité analytique sera donnée par l'écart-type de répétabilité. Celle-ci sera évaluée par une analyse réalisée en double sur chaque flacon prélevé.

Les méthodes qui seront utilisées sont décrites dans le Tableau 2.

Paramètre	Laboratoire	Méthode
NO3 (et anions)	BRGM	NF EN ISO 10-304-1 (Chromatographie ionique)
Triazines	BRGM	LC MS MS
Eléments traces	BRGM	NF EN ISO 17294-2 (ICPMS)
Tétrachloréthylène	Autre laboratoire	NF EN ISO 10301 (GC ECD)
Ca, Mg, Na, K, Si, Fe	BRGM	NF EN ISO 11885 (ICPAES)

Tableau 2 : méthodes utilisées pour les analyses des échantillons de l'essai

5.7. PLANNING PREVISIONNEL

Un planning prévisionnel des tâches à réaliser pour la préparation concrète de l'essai au début 2009 est proposé à l'annexe 4.

6. Conclusion

Ce cahier des charges décrit les conditions d'organisation d'un essai d'intercomparaison sur le prélèvement en eau souterraine. Cet essai national doit avoir lieu en 2009. Il sera organisé par le BRGM et le LNE dans le cadre d'AQUAREF. Il est également organisé dans le cadre du groupe national « prélèvement ».

Cet essai a pour objectif d'observer et d'évaluer les pratiques des opérateurs sur le prélèvement en eau souterraine, d'évaluer l'impact de ces pratiques sur la variabilité des résultats et d'évaluer l'exactitude des analyses physico chimiques de terrain.

Cet essai doit avoir lieu (sous réserve des autorisations officielles) dans la banlieue de Troyes. Il devrait regrouper entre 8 et 10 participants sur une durée d'une semaine. Deux participants devraient intervenir par journée. Des prélèvements et analyses de contrôle seront effectués par le BRGM. Le LNE testera l'exactitude des analyses physico chimiques de terrain. Chaque participant sera invité à effectuer, en appliquant son propre protocole, deux prélèvements indépendants afin d'analyser NO₃, triazines, éléments trace, tétrachloréthylène. Les échantillons seront analysés en double au BRGM et dans un laboratoire sous traitant pour le COV. Le traitement statistique des données sera de type ANOVA. Une exploitation sous la forme de zscore est aussi prévue mais ne constitue pas l'objectif principal de l'essai.

7. Bibliographie

- [1] Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE) 2000/60/CE.
- [2] Circulaire DCE n° 2005-12 du 28 juillet 2005 relative à la définition du « bon état » et à la constitution des référentiels pour les eaux douces de surface (cours d'eau, plans d'eau).
- [3] Circulaire 2006/18 : définition du bon état des eaux souterraines
- [4] Directive 2006/118/CE du parlement européen et du conseil du 12 décembre 2006 sur la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration.
- [5] EURACHEM/CITAC Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Second Edition (2000), Editors: S L R Ellison (LGC, UK) M Rosslein (EMPA, Switzerland) A Williams (UK).
- [6] Gluschke M. (2008), Collaborative Sampling Trial in the context of quality Assurance in the german marine monitoring programme for the North sea and the Baltic Sea, Accred Qual Assur, 13: 101-107.
- [7] S Squire and M Ramsey (2001), Inter-organisational sampling trials for the uncertainty estimation of landfill gas measurements, J. Environ. Monit., 3: 288-294.

Annexe 1

Composition du groupe de pilotage « essai eau souterraine »

Liste provisoire des membres du groupe « essai eau souterraine »

Organisme	NOM / Prénom	email	Téléphone
Agence de l'eau Seine Normandie	SARRAZA Manuel	sarraza.manuel@aesn.fr	01 41 20 18 42
ONEMA	JOURDAN Christian	christian.jourdan@onema.fr	01 45 14 07 32
BRGM	GHESTEM JP	jp.ghestim@brgm.fr	02 38 64 30 74
BRGM	ROY S	s.roy@brgm.fr	02 38 64 33 26
COPREC	CIRCAL Jean Philippe	Jean-Philippe.Circal@sgs.com	
ASLAE	GALINIE Anne Marie LDA 81	anne-marie.galinie@cg81.fr	05 63 47 71 72
ASLAE	SELVE Michèle	mselfe@cg19.fr	05 55 26 77 00
ASLAE	LADSOUS Djamila	djamila.ladsous@cg77.fr	01 64 14 76 24
ALCESE	BOSSERT Emmanuelle	bossert@car-analyse.com	03 88 65 37 28
INERIS	LEPOT Bénédicte	benedicte.lepot@ineris.fr	03 44 55 68 14
INERIS	BLANQUET Jean-Pierre	jean-pierre.blanquet@ineris.fr	03.44.55.68.12
Agence de l'eau Adour Garonne	FOURNIER Isabelle	isabelle.fournier@eau-adour-garonne.fr	
Agence de l'eau Artois Picardie	VALLEE Karine	k.vallee@eau-artois-picardie.fr	03 27 99 90 00
Agence de l'eau Loire Bretagne	RATHEAU David	david.ratheau@eau-loire-bretagne.fr	02 38 51 73 24
Agence de l'eau Rhin Meuse	MARCHETTO Magali	Marchetto@eau-rhin-meuse.fr	03 87 34 46 15
Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse	RETHORE Virginie	virginie.rethore@eurmc.fr	04 72 71 26 65
Agence de l'eau Seine Normandie	HEBERT Arnaud	hebert.arnaud@aesn.fr	01 41 20 19 78
LNE	FISICARO Paola	paola.fisicaro@lne.fr	01 40 43 37 59
LNE	LACHENAL Jacques	Jacques.Lachenal@lne.fr	01 40 43 39 39

Annexe 2

Choix et caractéristiques du site

SITES PROPOSES

Trois sites ont été proposés par les agences de l'eau et un site a été proposé par le BRGM. L'étude de ces propositions s'est focalisée essentiellement sur les polluants présents, leurs concentrations et leur stabilité dans le temps.

	Site	Proposé par	Caractéristiques
1	Piézomètre localisé dans la nappe des alluvions fluvio-glaciaires de l'est lyonnais (69299 - Colombier-Saugnieu)	AERMC	Piézomètre intégré depuis 2005 au réseau de surveillance qualité des nappes de l'est lyonnais (MO CG69) et depuis 2008 au Contrôle opérationnel (CO) Etat chimique des eaux souterraines du district Rhône-Méditerranée. Il présente une contamination en nitrates, pesticides et solvants chlorés.
2	Un piézomètre localisé dans la nappe alluviale de la Saône (71305 – Montbellet)	AERMC	Piézomètre intégré au CO en 2008 - Historique de données disponibles limité - Suivi nitrates et pesticides uniquement. Accès libre. Site par ailleurs très bien connu (coupes géologique et technique disponible, résultats d'essai de pompage sur puits AEP situé à proximité, étude hydrogéologique existante sur le site...).
3	Puits abandonné à Farges en Septaine (Cher)	AELB	Puits abandonné sans équipement de pompage Pollution NO ₃ , triazines
4	Piézomètre la Chapelle-Saint-Luc (banlieue de Troyes).	BRGM	Piézomètre de contrôle en amont de captages AEP. Forte capacité de recharge-Historique connu depuis 2003. Présence NO ₃ , pesticides, tétrachloréthylène, quelques éléments trace.

Après consultation de la base ADES et parmi les polluants ciblés pour l'essai, des résultats positifs sont obtenus pour les paramètres suivants :

Site 1:

- Tétrachloréthylène : 0.7 µg/l en 03/08 mais rien en 2007.
- Nitrates : environ 30 mg/l (stable sur plusieurs prélèvements).

- Bromacil : environ 2 ppb en 2008 et régulièrement depuis 4 ans.
- Barium : 50 µg/l.

Site 2

- Nitrates : environ 30 mg/l.
- Atrazine et Atrazine deséthyl : 0.03 µg/l en 2008.

Site 3

- Nitrates : environ 40 mg/l.
- Atrazine deséthyl : 0.07 µg/l en 2007. Relativement stable sur plusieurs années.

Site 4

- Nitrates : environ 70 mg/l.
- Atrazine et atrazine deséthyl : stables sur plusieurs années à environ 0.3 µg/l.
- Simazine : 0.08 µg/l (relativement stable sur les dernières années).
- Tétrachloréthylène : environ 2 µg/l stable sur plusieurs années.
- Barium : environ 40 µg/l.

Compte tenu des polluants présents et des teneurs, le choix s'est orienté vers le site situé dans la banlieue de Troyes (plus de polluants, concentrations plus importantes et relativement stables sur plusieurs années).

VISITE ET ESSAIS SUR SITE

Afin de s'assurer de la faisabilité de l'essai sur ce site, deux journées de tests ont été effectuées par les équipes du BRGM en Octobre 2008. Cette visite et ces tests avaient pour objectif :

- De s'assurer de l'accessibilité au site dans l'objectif de l'essai.
- De vérifier la présence des polluants mentionnés par l'historique du site.
- De tester le rabattement de nappe.
- De tester également la méthodologie envisagée pour l'essai (tester sur 1.5 jours le déroulement d'une journée type telle que décrite en Tableau 1).

Ces tests ont été très concluants.

Le site est facilement accessible et permettrait d'accueillir dans de bonnes conditions de sécurité une vingtaine de personnes par jour sur une durée d'une semaine.

Les polluants identifiés par l'historique de ce site ont été retrouvés (Annexe 3). Les concentrations sont relativement stables en fonction du temps et sont pour la plupart suffisantes (nettement supérieures aux limites de quantification) pour minimiser la variabilité analytique et permettre ainsi une meilleure estimation des variabilités liées aux opérations de terrain.

Le rabattement de la nappe a été très faible lors des tests de pompage. Ceci permet d'envisager des pompages successifs au cours d'une journée au cours de la semaine de l'essai. L'impact d'un prélèvement sur le prélèvement suivant sera ainsi minimisé. Cet impact sera également minimisé par un pompage de contrôle systématique du BRGM environ une heure avant le pompage de chaque participant.

Le déroulement d'une journée type (Tableau 1) a été testé. A la fois d'un point de vue pratique mais aussi sur le plan des prélèvements et pompage à réaliser pendant l'essai par le BRGM et les participants, ce déroulement type envisagé semble tout à fait réalisable et n'a pas posé de problèmes d'organisation.

CONCLUSIONS

Bien que ne faisant pas partie d'un réseau DCE, ce site a été pour l'instant retenu pour les raisons suivantes :

- Présence de plusieurs familles de polluants et concentrations stables dans le temps.
- Très bonne capacité de recharge.
- Bonne accessibilité.
- Non équipé.
- Relativement central géographiquement.

Annexe 3

Paramètres sélectionnés pour l'essai

Le tableau ci-dessous récapitule les paramètres ciblés pour l'essai (soulignés) ainsi que les paramètres complémentaires qui seront aussi analysés dans les mêmes séquences analytiques que les paramètres ciblés. Les résultats seront traités pour l'ensemble de ces paramètres. Les teneurs attendues sur le site sélectionné sont également indiquées ainsi que les limites de quantification des méthodes qui seront utilisées pour analyser les échantillons de l'essai.

Paramètre	Code SANDRE	Concentration attendue	Limite de quantification
<u>NO3</u>	1340	70 mg/l	0.1 mg/l
<u>Atrazine</u>	1107	0.3 µg/l	0.005 µg/l
<u>Déséthylatrazine</u>	1108	0.4 µg/l	0.005 µg/l
<u>Déisopropylatrazine</u>	1109	0.05 µg/l	0.005 µg/l
<u>Desethylterbutylazine</u>	5750	0.02 µg/l	0.005 µg/l
<u>Simazine</u>	1263	0.1 µg/l	0.005 µg/l
<u>Terbutylazine</u>	1268	0.02 µg/l	0.005 µg/l
<u>Tétrachloréthylène</u>	1272	2 µg/l	0.5 µg/l
<u>Ba</u>	1396	30 µg/l	1 µg/l
<u>B</u>	1362	40 µg/l	1 µg/l
<u>Cu</u>	1392	0.3 µg/l	0.1 µg/l
Al	1370		1 µg/l
As	1369	0.06 µg/l	0.05 µg/l
Cd	1388		0.025 µg/l
Co	1379	0.08 µg/l	0.05 µg/l
Cr	1389	0.17 µg/l	0.1 µg/l
Mo	1395		0.1 µg/l

Paramètre	Code SANDRE	Concentration attendue	Limite de quantification ($\mu\text{g/l}$)
Ni	1386		0.5 $\mu\text{g/l}$
Sb	1376		0.1 $\mu\text{g/l}$
Se	1385	0.3 $\mu\text{g/l}$	0.3 $\mu\text{g/l}$
Sn	1380		0.5 $\mu\text{g/l}$
Ti	1373		0.5 $\mu\text{g/l}$
U	1361	0.29 $\mu\text{g/l}$	0.01 $\mu\text{g/l}$
V	1384	0.12 $\mu\text{g/l}$	0.1 $\mu\text{g/l}$
Pb	1382		0.1 $\mu\text{g/l}$
Zn	1383		0.5 $\mu\text{g/l}$
Ca	1374	120 mg/l	0.5 mg/l
Mg	1372	2 mg/l	0.5 mg/l
Na	1375	18 mg/l	0.5 mg/l
K	1367	1 mg/l	0.5 mg/l
Cl	1337	30 mg/l	0.1 mg/l
SO ₄	1338	35 mg/l	0.1 mg/l
SiO ₂	1348	8 mg/l	0.5 mg/l
Fe	1393		10 $\mu\text{g/l}$
F	1391	100 $\mu\text{g/l}$	20 $\mu\text{g/l}$

Annexe 4

Planning de préparation de l'essai en 2009

	Formalités site	Cahier des charges	Participants	Préparation
12/08	Demandes d'autorisation de principe pour la réalisation de l'essai.			
09/01		Diffusion cahier des charges au groupe prélèvement		
15/01			Liste participants potentiels agences (AE)	
30/01			Finalisation liste participants	
31/01		Retour commentaire cahier des charges		
05/02			Envoi par les AE d'une déclaration d'intérêt aux participants avec présentation de l'essai à fournir par le BRGM	
15/02		Finalisation cahier des charges	En retour déclaration d'intérêt, envoi questionnaire et proposition de dates pour l'essai	
10/03	Date définitive essai			
Mars-Avril	Problématique des rejets		Envoi convocation aux préleveurs (avec un descriptif des prélèvements à réaliser et de la station)	Appel à participation pour le groupe observateurs et préparation de la grille d'observation
Février-Mai				Préparation pratique de l'essai : sécurité, repas, flaconnage, tente, laboratoire sous traitant, transporteur, ...
Avril-Mai				Visite préalable sur site
Mai	Information aux riverains et autres contacts locaux			
Juin (à confirmer)	ESSAI INTERCOMPARAISON			



Centre scientifique et technique
Service Métérologie, Monitoring, Analyse
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34