



Impact des opérations de prélèvements en plan d'eau sur la variabilité des résultats d'analyses des pesticides

Fabrizio Botta, Olivier Diago, Jean-Pierre Blanquet, Eva Leoz, Anne Morin, Bénédicte Lepot

► To cite this version:

Fabrizio Botta, Olivier Diago, Jean-Pierre Blanquet, Eva Leoz, Anne Morin, et al.. Impact des opérations de prélèvements en plan d'eau sur la variabilité des résultats d'analyses des pesticides. 41. Congrès du Groupe Français des Pesticides (GFP) "Les pesticides: de la recherche à la gestion des bassins versants", May 2011, Orléans, France. <ineris-00973617>

HAL Id: ineris-00973617

<https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-00973617>

Submitted on 4 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Impact des opérations de prélèvements en plan d'eau sur la variabilité des résultats d'analyses des pesticides

Fabrizio Botta ^(1,2), Olivier Diago ^(1,2), Jean-Pierre Blanquet ^(1,2), Eva Leoz ⁽¹⁾,
Anne Morin ^(1,2), Bénédicte Lepot ^(1,2)

(1) INERIS, parc ALATA, 60550 Verneuil en Halatte – fabrizio.botta@ineris.fr

(2) AQUAREF, laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques (BRGM, CEMAGREF, IFREMER, INERIS, LNE) anne.morin@ineris.fr

I. ABSTRACT

La qualité et la maîtrise des données acquises dans le cadre de la directive 2000/60/CE [1] 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. De telles campagnes prenant en compte les aspects liés au prélèvement sont pour l'instant encore rares. Un essai a été organisé le 22 et 23 juin 2010, sur le lac de Paladru (Isère), dans le cadre du programme de travail AQUAREF. Il s'agit d'un essai collaboratif sur l'échantillonnage en plan d'eau. Les paramètres chimiques de l'essai étaient les anions et les cations majeurs, deux pesticides (atrazine et terbutylazine) et leurs métabolites (déséthylatrazine, déséthylterbutylazine). 10 équipes de préleveurs ont participé à cet essai. Ils ont été sélectionnés en partenariat avec les agences de l'eau, en donnant priorité aux préleveurs travaillant dans le cadre du réseau de surveillance des plans d'eau. Durant les deux jours de l'essai, ils ont réalisé, selon leur procédure habituelle, des prélèvements en double en vue d'analyser les paramètres chimiques ci-dessus. Les effets liés au flaconnage, au transport, à la conservation et à l'analyse ont été minimisés (opérateur unique : INERIS) afin de mieux caractériser les effets liés au « terrain ». Les échantillons ont été analysés par injection en direct sur extraction phase solide en ligne couplée à une chromatographie liquide avec un détecteur de spectrométrie de masse/masse (LC/SPE on line/MS/MS), marque Waters TQD. Dans le cadre de cet essai, les valeurs quantifiées en déséthylatrazine et en déséthylterbutylazine sont très faibles et voisines des limites de quantification. Par contre l'atrazine et la terbutylazine n'ont pas été détectés dans les échantillons. L'incertitude globale (échantillonnage + analyse) pour la déséthylatrazine est relativement faible, de l'ordre de 20%, quelque soit le type de prélèvement réalisé. Par contre, pour la déséthylterbutylazine elle est plus importante pour le prélèvement intégré (39,2%). Pour ces deux substances, la part de l'incertitude « échantillonnage » est prépondérante par rapport à celle de l'incertitude analytique pour le prélèvement intégré. Il apparaît nécessaire d'élaborer des prescriptions techniques synthétisant les bonnes pratiques à mettre en place pour les opérations de prélèvement afin d'harmoniser les pratiques et d'améliorer la comparabilité des données au niveau national sur ces paramètres.

I.1 Introduction

A l'intérieur du cadre réglementaire français et surtout européen, 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 analytiques 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 encore rares. Des exercices d'intercomparaison semblables à celui décrit dans ce document se développent au niveau français et européen, depuis environ 5 ans. Parmi ces essais on peut citer :

- Essai organisé par le JRC (Joint Research Center) dans le cadre du CMA (Chemical Monitoring Activity) [2] [3]. 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 autre

essai organisé par le JRC dans le cadre du CMA (Chemical Monitoring Activity) s'est déroulé les 17 et 18 septembre 2008 à Budapest sur le Danube. Les deux essais avaient pour objectif d'estimer l'ensemble de la chaîne.

- Essai sur le prélèvement en eau de surface organisé par l'INERIS en juin 2007 à EPONE (Yvelines) [4]. 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. L'objectif était d'estimer la variabilité des opérations de prélèvements par rapport à celle de l'analyse.
- Essai collaboratif de prélèvement sur site dans le contexte des programmes de surveillance allemand en Mer du Nord et Mer Baltique [5]. Les paramètres suivants ont été pris en compte : NO₂, NO₃, NH₄, PO₄ et SiO₄.
- Essai sur le prélèvement en eau souterraine organisé par le BRGM et le LNE en juin 2009 à Chapelle Saint Luc en banlieue de Troyes (Aube) [6]. Cet essai regroupait 9 préleveurs. Il était basé sur la réalisation de prélèvements selon leur procédure habituelle et pendant une demi-journée, des prélèvements en double en vue d'analyser des paramètres chimiques bien définis. Les paramètres ciblés étaient six pesticides (atrazine, simazine, DIA, DEA, terbutylazine, déséthylterbutylazine) et d'autres paramètres. L'objectif était identique à celui effectué en 2007 [4]. Un autre type d'eau superficielle a été testé en 2010.

De façon plus générale, cet essai avait pour objectif d'estimer l'impact des opérations d'échantillonnage sur les résultats de mesure en apportant des données chiffrées.

Le présent papier dresse le bilan de l'essai national sur l'échantillonnage d'eau en plan d'eau qui a été organisé conjointement par l'INERIS et le LNE et dont l'objectif principal était d'étudier l'impact des opérations d'échantillonnage sur la qualité des résultats d'analyse. Cet essai d'inter-comparaison n'était pas un essai d'aptitude destiné à évaluer spécifiquement chaque préleveur. Il s'agissait d'un essai collaboratif dont les objectifs tels que décrits dans le cahier des charges de l'essai sont rappelés ci-dessous. Cet essai a permis de faire un état des lieux des pratiques de prélèvement d'opérateurs participant régulièrement aux programmes de surveillance DCE en plan d'eau. Lors de l'essai, chaque préleveur était accompagné d'un observateur chargé de recueillir des informations sur les techniques d'échantillonnages mises en œuvre, ainsi que les relevés de terrain des préleveurs. Ces pratiques ont été évaluées en se référant aux documents normatifs existants. L'exploitation des observations des pratiques (et des données quantitatives de l'essai lui-même) doit 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 réalisée auprès des préleveurs sur leurs pratiques a complété les informations recueillies pendant l'essai lui-même. Estimer la part de variabilité des résultats liée aux opérations de prélèvement. Cet essai a également pour objectif l'estimation de l'impact des opérations de prélèvement sur la variabilité des résultats d'analyse de polluants. Les facteurs pris en compte dans les «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 liés au «terrain». Cet essai est un exercice de démonstration sur un site bien précis. Les résultats n'ont pas vocation à être généralisés dans l'immédiat à toutes les opérations de prélèvement effectuées au niveau national. Les résultats devront cependant être pris en compte par la suite afin d'améliorer les pratiques et les connaissances sur la qualité des données de surveillance.

Plusieurs paramètres ont été recherchés mais seulement les pesticides seront présentés ici.

I.2 Matériels et méthodes

Suite à une campagne exploratoire conduite en 2009, le Groupe Prélèvement a sélectionné le lac de Paladru situé en région Rhône-Alpes au Nord Ouest du massif de la Chartreuse, dans le département de l'Isère (38) pour l'organisation de l'essai lac 2010. 10 équipes de préleveurs ont participé à cet essai. Ils ont été sélectionnés en partenariat avec les agences de l'eau, en donnant priorité aux préleveurs travaillant dans le cadre du réseau de surveillance des plans d'eau. Une représentation des préleveurs par bassin a été privilégiée afin d'assurer une image nationale. En raison des contingences logistiques, le numéro de participants a été limité à 10. Durant les deux jours de l'essai, ils ont réalisé, selon leur procédure habituelle et pendant une demi-journée, des prélèvements en double en vue d'analyser des paramètres chimiques bien définis. Le flaconnage ainsi que les étiquettes d'identification des flacons ont été fournis par l'organisateur. L'ensemble des flacons a été conditionné en laboratoire. Un blanc de flaconnage (flacon + bouchon) a été réalisé par l'organisateur afin de vérifier que celui-ci n'apporte aucune contamination lors des prélèvements réalisés sur site. Les flacons ont été distribués aux participants lors de l'embarquement. Les échantillons ont été ensuite pris en charge par l'INERIS qui a réalisé les analyses.

- Signature de différents documents (acte d'engagement, plan de prévention entre préleveur et observateur) ; Attribution à chaque préleveur d'un observateur et d'un numéro de bouée (figure 1) : les bouées rouges

destinées aux participants et les bouées bleues disposées entre les deux lignes de bouées rouges destinées aux organisateurs ;

- Embarquement du matériel de prélèvement et déplacement au point attribué ;
- Observation des pratiques et échantillonnage au point le plus profond

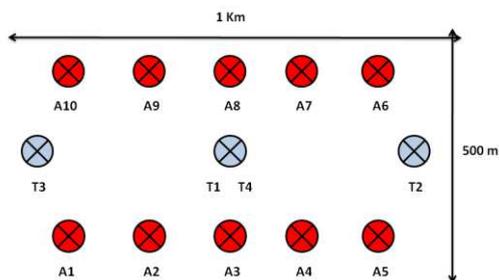


Figure 1 : Disposition spatiale des participants sur le lac pendant l'essai

Afin de tenir compte d'une éventuelle variabilité du milieu, le suivi spatial et temporel du plan d'eau a été réalisé par l'organisateur (INRA) pendant l'essai pour l'ensemble des paramètres. Les prélèvements T1 T2 T3 T4 n'ont pas été effectués en parallèle avec ceux des participants, mais se sont déroulés avant le début des opérations de prélèvements (T1), pendant les opérations de prélèvements des préleveurs (T2, T3) et après la fin des opérations de prélèvements (T4).

- Un échantillonnage effectué à 1 m du fond (figure 2).
- Un échantillonnage « intégré » sur une colonne d'eau de hauteur égale à 2,5 fois la profondeur de disparition du disque de Secchi.



Figure 2 : Exemple de bouteille pour le prélèvement intégré et pour le prélèvement du fond

Les échantillons ont été conservés par les participants jusqu'à la fin de la demi-journée. Les échantillons ont ensuite été remis à l'INERIS qui s'est chargé du regroupement et du transport au laboratoire, en glacières réfrigérées. Des enregistreurs de suivi de la température ont été placés aléatoirement dans 5 colis. Les échantillons destinés à être analysés par le laboratoire de l'INERIS ont été récupérés par un transporteur privé le 22 juin à 17h00 au local de la société privée du lac de Paladru. Tous les échantillons expédiés par transporteur ont été reçus le lendemain matin dans de bonnes conditions (absence de casse). Le suivi de température réalisé aléatoirement sur 5 colis montre que la température de l'enceinte réfrigérée est constante et située autour de 5 °C durant le transport.

I.3 Mesures analytiques

Les échantillons ont été analysés dans les laboratoires de l'INERIS les 23 et 24 juin 2010. Les échantillons d'eau ont été injectés en direct sur extraction phase solide en ligne couplée à une chromatographie liquide avec un détecteur de spectrométrie de masse/masse (LC/SPE on line/MS/MS). Le spectromètre de masse utilisé est de marque Waters TQD. Un étalon interne de trietazine a été rajouté au processus analytique. Les échantillons ont été répartis aléatoirement dans la séquence d'analyse.

II. RESULTATS ET DISCUSSIONS

II.1 L'atrazine et la terbutylazine

Pour l'atrazine et la terbutylazine, tous les résultats sont inférieurs à la limite de quantification. Aucune contamination par le système de prélèvement n'est donc détectée pour ces substances. Ces deux pesticides, herbicides de la famille des triazines sont interdits d'utilisation depuis 2003.

II.2 Les métabolites

II.2.1. déséthylatrazine

La moyenne calculée sur les 20 prélèvements est de 17,65 ng.L⁻¹ pour le prélèvement intégré et de 20,05 ng.L⁻¹ pour le prélèvement de fond (Figure 3). Les écarts types sont respectivement de 1,74 ng.L⁻¹ (CVR : 9,8%) et de 2,59 ng.L⁻¹ (CVR : 12,9%). Les concentrations et les écarts types sont du même ordre de grandeur sur toute la colonne d'eau du lac de Paladru. La moyenne calculée sur les 4 suivis pour le prélèvement intégré est de 16,50 ng.L⁻¹ (CVR : 7,8%) et pour le prélèvement de fond de 20,50 ng.L⁻¹ (CVR : 10,2%). Le suivi met en évidence que la zone étudiée était stable et homogène pour la déséthylatrazine.

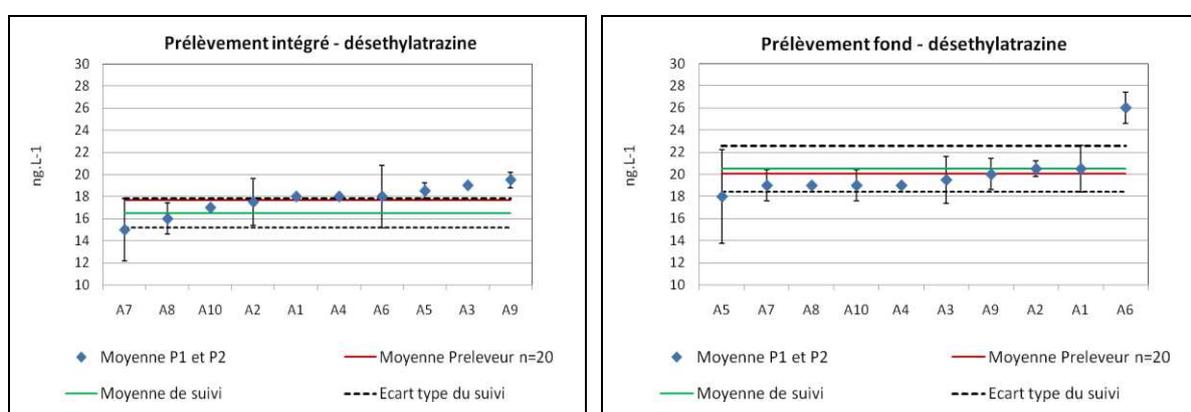


Figure 3 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour paramètre déséthylatrazine

Les observations principales sont les suivantes :

- Les valeurs retrouvées dans le suivi du plan d'eau sont en accord avec celles retrouvées par l'ensemble des participants.
- Les valeurs obtenues par le préleveur A6 lors du prélèvement de fond sont considérées aberrantes par le Test de Grubbs (problème de justesse). Le préleveur A6 a réalisé ses deux prélèvements à l'aide d'une bouteille verticale suivie d'une homogénéisation dans un seau en inox et d'un remplissage des flacons destinés à l'analyse à l'aide d'un entonnoir inox. L'inox n'est pas reconnu comme pouvant relarguer des pesticides. L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 effectuée avec le logiciel Analyse statistique version 3.0 développé à l'INERIS et l'incertitude analytique obtenue selon la Norme XP T90-220 (avec k=2) pour la déséthylatrazine permet la répartition suivante de l'incertitude liée à l'analyse et à l'échantillonnage. Le détail de l'obtention de l'incertitude analytique pour la déséthylatrazine est précisé dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour la déséthylatrazine

Prélèvement intégré				
Pesticides	Incrtitude Globale (k=2)	Incrtitude analytique (k=2)	Incrtitude* échantillonnage (k=2)	Part incrtitude échantillonnage en %
déséthylatrazine	20,3%	4,6%	19,8%	94,9%
déséthylatrazine				
Pesticides	Incrtitude Globale (k=2)	Incrtitude analytique (k=2)	Incrtitude* échantillonnage (k=2)	Part incrtitude échantillonnage en %
déséthylatrazine	18,1%	4,6%	17,5%	93,5%

*obtenue par la somme quadratique : $(\text{Incrtitude globale})^2 = (\text{incrtitude échantillonnage})^2 + (\text{incrtitude analytique})^2$

L'incertitude globale observée sur l'ensemble des résultats est relativement faible pour ce type de micropolluants organiques. Elle est du même ordre de grandeur quelque soit le type de prélèvement réalisé : 20,3% (intégré), 18,1% (fond).

La part relative à l'effet « échantillonnage » est plus importante (> 93,5%) que la part relative à l'analyse. En d'autres termes, dans le cadre de cet essai, les diverses pratiques des participants ont influencé de façon significative les résultats de la déséthylterbutylazine. C'est l'incertitude échantillonnage qui est majoritaire.

II.2.2. déséthylterbutylazine

Pour le paramètre déséthylterbutylazine, La moyenne calculée sur les 20 prélèvements est de 15,80 ng.L⁻¹ pour le prélèvement intégré et de 17,75 ng.L⁻¹ pour le prélèvement de fond (Figure 4). Les écarts types sont respectivement de 2,77 ng.L⁻¹ (CVR : 17,5%) et de 2,55 ng.L⁻¹ (CVR : 14,4%). Les concentrations et les écarts types sont du même ordre de grandeur sur toute la colonne d'eau du lac de Paladru. La moyenne calculée sur les 4 suivis pour le prélèvement intégré est de 15,00 ng.L⁻¹ (CVR : 12,2%) et pour le prélèvement de fond de 17,00 ng.L⁻¹ (CVR : 19,2%). Le suivi met en évidence que la zone étudiée était stable et homogène pour la déséthylterbutylazine.

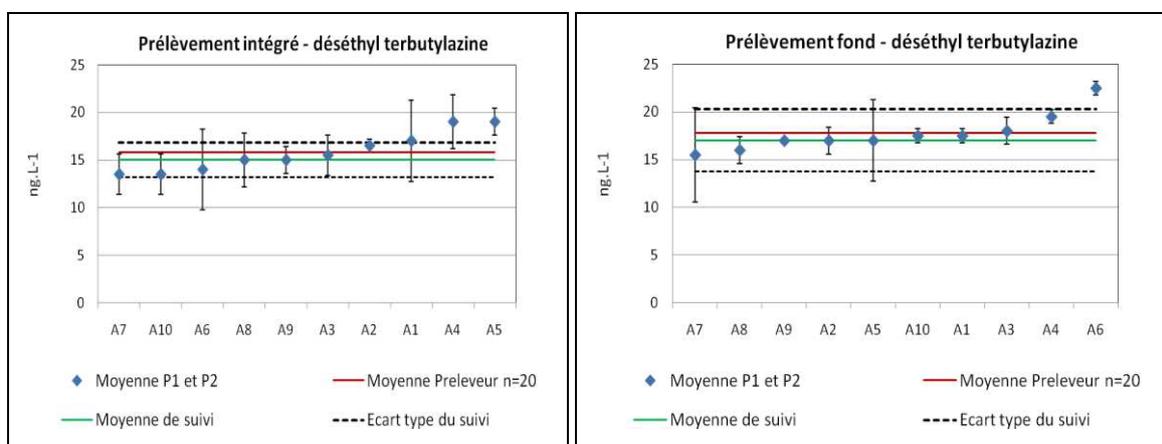


Figure 4 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour paramètre déséthyl terbutylazine

Les observations principales sont les suivantes :

- Les valeurs retrouvées dans le suivi du plan d'eau sont en accord avec celles retrouvées par l'ensemble des participants.
- Les valeurs obtenues par le préleveur A6 lors du prélèvement de fond sont considérées douteuses par le Test de Grubbs (problème de justesse). Le préleveur A6 a réalisé ses deux prélèvements à l'aide d'une bouteille verticale suivie d'une homogénéisation dans un seau (inox) et d'un remplissage des flacons destinés à l'analyse à l'aide d'un entonnoir inox. Il pourrait aussi s'agir d'une dérive du bateau par rapport à la bouée (enregistré dans ce cas par l'observateur).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 effectuée avec le logiciel Analyse statistique version 3.0 développé à l'INERIS et l'incertitude analytique obtenue selon la Norme XP T90-220 (avec k=2) pour la déséthylterbutylazine permet la répartition suivante de l'incertitude liée à l'analyse et à l'échantillonnage. Le détail de l'obtention de l'incertitude analytique pour la déséthylterbutylazine est précisé dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour la déséthylterbutylazine

Prélèvement intégré				
Pesticides	Incrtitude Globale (k=2)	Incrtitude analytique (k=2)	Incrtitude* échantillonnage (k=2)	Part incrtitude échantillonnage en %
déséthyl terbutylazine	39,2%	17,9%	34,9%	79,1%
Prélèvement de fond				
Pesticides	Incrtitude Globale (k=2)	Incrtitude analytique (k=2)	Incrtitude* échantillonnage (k=2)	Part incrtitude échantillonnage en %

déséthyl terbutylazine	22,1%	17,9%	12,9%	34,3%
------------------------	-------	-------	-------	-------

*obtenue par la somme quadratique : $(\text{Incertitude globale})^2 = (\text{incertitude échantillonnage})^2 + (\text{incertitude analytique})^2$

L'incertitude globale observée sur l'ensemble des résultats de la déséthylterbutylazine est plus importante que celle observée pour la déséthylatrazine. Dans le cadre de cet essai, elle dépend du type de prélèvement réalisé. Elle est plus importante pour le prélèvement intégré (39,2%) que pour le prélèvement de fond (22,1%).

Pour le prélèvement intégré, la part relative à l'effet « échantillonnage » est plus importante (79,1%) que la part relative à l'analyse. Ce constat n'est pas observé pour le prélèvement de fond. Les diverses pratiques des participants semblent influencer uniquement les résultats de la déséthylterbutylazine pour le prélèvement intégré.

III. CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Dans le cadre de cet essai, les valeurs quantifiées en déséthylatrazine et en déséthylterbutylazine sont très faibles et voisines des limites de quantification. L'incertitude globale (échantillonnage + analyse) pour la déséthylatrazine est relativement faible, de l'ordre de 20%, quelque soit le type de prélèvement réalisé. Par contre, pour la déséthylterbutylazine elle est plus importante pour le prélèvement intégré (39,2%). Pour ces deux substances, la part de l'incertitude « échantillonnage » est prépondérante par rapport à celle de l'incertitude analytique pour le prélèvement intégré.

Compte tenu des résultats obtenus pour les pesticides et pour les paramètres inorganiques (métaux), l'essai permet déjà d'émettre quelques recommandations aux organismes de :

- Limiter au maximum le nombre de récipients ou matériel intermédiaire entre le système de prélèvement et le flaconnage ;
- Rincer le système de prélèvement avant prélèvement et de nettoyer après la fin de la journée de l'échantillonnage l'ensemble du matériel ;
- Limiter les raccords en métal (inox, laiton), en PVC pour l'analyse des polluants organiques ;
- Porter des gants nitrile pour les étapes d'homogénéisation et remplissage des flacons destinés aux laboratoires.

IV. Remerciements

Les organisateurs tiennent tout particulièrement à remercier pour leur appui technique dans la préparation et la réalisation de l'essai l'ONEMA. La société privée du lac de Paladru pour la fourniture des chroniques de concentrations de polluants dans le lac, l'autorisation de naviguer sur le lac, Monsieur LOVATO, garde du lac, pour sa disponibilité lors des essais préliminaires et de l'essai final ; les agences de l'eau pour leur participation au montage de l'essai

V. Bibliographie

[1] Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE) 2000/60/CE.

[2] Georg Hanke, Jan Wollgast, Robert Loos, Javier Castro Jiménez, Gunther Umlauf, Giulio Mariani, Anne Müller, Tania Huber, Eugen H. Christoph, Giovanni Locoro, José Manuel Zaldívar and Giovanni Bidoglio –(2007).

Comparison of Monitoring Approaches for Selected Priority Pollutants in Surface Water - An Initiative in support to the Water Framework Directive Chemical Monitoring Activity - EUR 22922 EN

[3] Georg Hanke, Jan Wollgast, Giulio Mariani, Tania Huber, Helle Skejød, Giovanni Locoro, Serafino Contini and Giovanni Bidoglio (2009). Comparison of Monitoring Approaches for Selected Priority Pollutants in Surface Water CMA on-site 2 - EUR 24081 EN

[4] JP Blanquet, N Chatellier, MP Strub, B Lepot (2007) - Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses – Essai national sur site du 26 juin 2007- Rapport n°DRC-07-86076-16167B, (www.ineris.fr/eil/documents/R_07_16167B_MEDAD_Essai_National_Site.pdf)

[5] 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.

[6] Ghestem J.P., Fisticaro P., Champion R. (2009) – Essai collaboratif sur l'échantillonnage en eau souterraine. BRGM/RP-57687-FR, 175 p. ; 20 tableaux. ; 63 figures. ; 10 annexes