



Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques

Echantillonnage et analyse des micropolluants dans les rejets canalisés

Résumé des activités des sous-groupes techniques (SGT)

M. Coquery, J.M. Choubert (Cemagref)
B. Lepot (INERIS)



Contexte

- ✓ Circulaire du 5 janvier 2009 « Poursuite de l'action RSDE » qui fixe les modalités de la surveillance des substances **dangereuses** dans les rejets industriels est accompagnée de **prescriptions techniques** (annexe 5) applicables aux opérations de prélèvements et d'analyses
- ✓ Circulaire STEU... recommandations analogues pour les stations d'épuration domestiques (en cours)
- ✓ Des guides existent (ISO 5667-10 et 5667-3, FDT 90-523-2)
... Mais **lacunes** ou **informations contradictoires**
- ✓ **Prescriptions peu explicites pour :**
 - Le **conditionnement** : protocole d'homogénéisation non défini
 - Les **blancs** de prélèvement / vérification : protocole non défini
 - La **nature du flaconnage** de collecte pour une recherche simultanée de différentes substances : non défini
 - La **conservation** des échantillons avant analyse : techniques alternatives à la réfrigération ?

Création d'un espace d'échanges

Pratiques d'échantillonnage en assainissement pour la mesure des micropolluants

- **1^{er} séminaire technique (nov. 2008)** → 36 participants

- **Création des SGT** → 35 réponses positives pour participer
 - ✓ Organismes de recherche
 - ✓ Laboratoires
 - ✓ Agence de l'Eau, Onema, Grand Lyon
 - ✓ Industriels

Règles consensuelles de bonne pratique

échantillonnage
conditionnement
transport

SOURCES D'ERREUR	SOLUTIONS PREVENTIVES
Stratégie inadaptée	Visite préliminaire. Echantillonnage représentatif de la masse d'eau ciblée. Connaissance du rythme des apports, du temps de séjour dans le procédé d'épuration. Cibler le temps approprié (temps sec ou de pluie selon l'objectif). Vérifier la position du point de prélèvement en entrée (avant retour en tête) ;
Technique inadaptée : a) <i>masse d'échantillon trop faible</i> b) <i>modification par adsorption, volatilisation</i> c) <i>contamination</i>	Echantillonneur automatique réfrigéré. Récipients collecteur et tuyaux propres ; Nature des matériaux spécifique aux substances recherchées : a) <i>Prévoir le volume d'échantillons nécessaire aux analyses avant le démarrage de l'échantillonnage ;</i> b) <i>Stockage à l'abri de la lumière 24 h au plus (ex. adsorption des métaux, photodégradation de certaines hormones) ; Prévoir un mode de prélèvement spécifique pour les substances volatiles ;</i> c) <i>Utilisation du matériel de nature spécifique ayant impérativement subi un lavage approprié ; contamination détectée en réalisant régulièrement des blancs du système de prélèvement/échantillonnage.</i>
Flaconnage (volume, nature)	Flacons fournis par les laboratoires d'analyses selon plan d'échantillonnage (nombre de points de prélèvements, nombre d'échantillons par point) ; ne pas interchanger les bouchons entre flacons ;
Echantillons non homogène	Utilisation systématique d'un système d'homogénéisation mécanique ne modifiant pas l'échantillon. Vérifier l'efficacité de la procédure.
Contamination (contact, atmosphère, ligne conditionnement)	Ne pas toucher l'échantillon (même avec des gants), ne pas fumer ; Contrôle de la contamination en réalisant régulièrement des blancs du système de prélèvement/échantillonnage.
Conditions	Caisses isothermes fermées avec accumulateurs de froid ; Efficacité du maintien de la température par mesure de la température des échantillons à la réception.
Durée	Transporteur express ;
Casse	Emballer les flacons de verre. Bien fermer les bouchons des flacons et les disposer verticalement. Limiter les mouvements horizontaux et verticaux dans les caisses isothermes.

REFERENCES

ISO 5667-10 (1992). Partie 10 : Guide pour l'échantillonnage des eaux résiduaires. 20 p.

INERIS-DRC-CHEN-25580-P06-MbxD2.0603 (2002). Cahier des charges technique des opérations de prélèvements et d'analyses des rejets de substances dangereuses dans l'eau en application de la circulaire du MAIE (NOR : ALEU210066L) du 4 février 2002 relative à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées

Delatre, C., Galhaut, S., Humbel, X., Jandin, P., Lazzarotto, P., Schneider, K. (2004). Substances prioritaires de la directive cadre européenne. Vers une meilleure maîtrise des prélèvements d'effluents. Techniques Sciences et Méthodes 11 p. 23-31

FD T 90523-2 sur le prélèvement d'eau résiduaire

NF EN ISO 5667-3 (2004). Partie 3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau. 36 p.

US Geological Survey (2005). Handbooks for Water-Resources Investigations. National field manual for the collection of water-quality data. Techniques of Water-Resources Investigations, Livre n°9. Chapitres A.1 à A.6.

NF EN ISO 19458 (2006). Echantillonnage pour analyse microbiologique. 29 p.

FD T90-523-2 (2008). Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement. Partie 2 : Prélèvement d'eau résiduaire. Norme AFNOR. 21 p.

Annexe 5 de la circulaire Post-RSDE (2009). Prescriptions techniques applicables aux opérations de prélèvements et d'analyses. 25 p.

Choubert J.-M., Martin-Ruel S., Coquery M. (2009). Prélèvement et échantillonnage des substances prioritaires et émergentes dans les eaux usées. Les prescriptions techniques du projet de recherche AMPERES. Techniques Sciences et Méthodes n°4, pp. 88-101.

(nov. 08)

Les besoins complémentaires

Groupes de travail nationaux sur méthodologie terrain/labo (AQUAREF 2010)

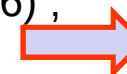
✓ des éléments nouveaux doivent être apportés sur :

- L'homogénéisation lors du conditionnement (SGT 1) ;
- Les blancs de prélèvement et les procédures de vérification? Les perturbations induites par les systèmes de prélèvement en place en permanence sur STEP (SGT 2) ;
- Le choix de la nature du matériel et de la procédure de nettoyage (SGT 3) ;
- La conservation des échantillons avant analyse (SGT 4) .



2009/2010

- Les incertitudes liées aux échantillonneurs automatiques (SGT 5) ;
- La faisabilité des prétraitements des échantillons sur site (SGT 6) ;



2010/2011

✓ **Transfert aux opérateurs :**

- La formation des opérateurs de terrain. Elaboration d'un support de cours (SGT 7) ;
- **Séminaires : (2) techniques d'analyses** et (3) calculs de performances de STEP (8&9)

Fin 2009 : démarrage des 4 premiers SGT

	SGT_1	SGT_2	SGT_3	SGT_4
Sous-groupe thématique	L'homogénéisation lors du conditionnement ;	Les blancs de prélèvement et les procédures de vérification (cas préleveur apporté ou préleveur présent sur site);	Le choix de la nature du matériel et de la procédure de nettoyage du matériel de prélèvement ; Compromis si recherche de plusieurs familles	La conservation des échantillons avant analyse.
Objectif	Elaboration d'un protocole pour tests ultérieurs (2010)	Elaboration d'un protocole pour tests ultérieurs (2010)	tableau famille de substances vs. nature flaconnage et procédure de nettoyage	tableau de synthèse
façon de procéder	mise en commun des pratiques et contraintes	mise en commun des pratiques et contraintes	Mise en commun des pratiques + synthèse	mise en commun pratique des analystes
Temps à y consacrer	1 journée de réunion + 1/2 journée de rédaction	2 réunions + 1 journée de rédaction	2 réunions + 1 journée de rédaction	1 réunion + échanges de mails
Réunion réalisée	4 janv. 2010	7 déc. 2009	7 déc. 2009	4 janv. 2010
Nombre d'inscrits (% du total)	11 (34 %)	12 (38 %)	15 (47 %)	10 (31 %)
Animateur	Ineris (B. Lepot)	Cemagref (J.-M. Choubert)	Cemagref (M. Coquery)	Ineris (B. Lepot)

Principes de fonctionnement

- ✓ ouvert à tous
- ✓ implication basée sur volontariat
- ✓ différents niveaux d'implication
 - réunion, relecture, ...
 - fournisseur de connaissances ou aussi de données, rédaction
- ✓ 1 à 2 réunions par an par SGT
- ✓ 1 rapport par an, mis en relecture par l'animateur à tous les participants
- ✓ Pour participer, contacter =
 - jean-marc.choubert@cemagref.fr
 - ou Bénédicte Lepot (INERIS)

Extraits des travaux en cours

Lors de l'échantillonnage (STEP, filière Eau)

Flacon collecteur (échantillonneur automatique) :

Flaconnage verre (10 L à 20 L), Assigné au point de prélèvement

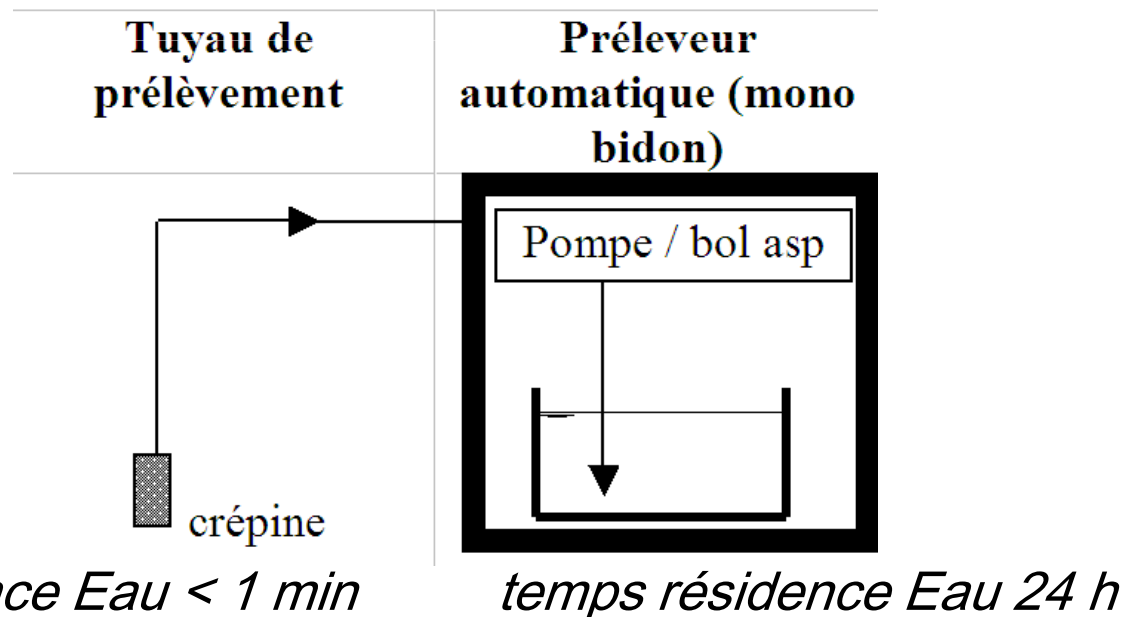
Tuyau d'aspiration en Téflon

Prélèvement par pompage ou bien par dépression

Bol en verre recommandé mais non obligatoire

échantillon moyen 24 h
asservi au débit

Automatique
Réfrigéré



Réflexion en cours (SGT3)

- **Définition d'une procédure de nettoyage des différents organes de l'échantillonneur pour :**
 - Les réactifs (Détergent + eau acidifiée + solvant + rinçage à l'eau)
 - Les conditions d'application :Volume, Temps de contact, fréquence
 - non changées (bol, bras...)
 - Gestion pour que le matériel soit dédié au site, et au point de prélèvement

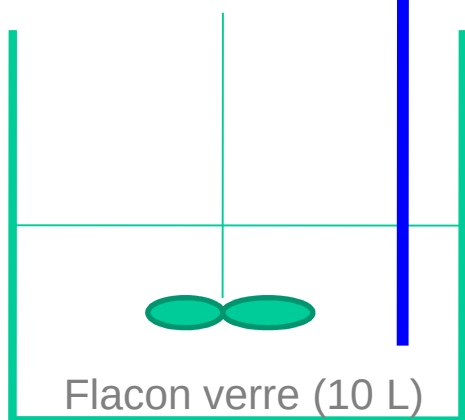
Lors du conditionnement... (SGT1)



Système homogénéisation mécanique :

Nature (téflon, inox) ?

Forme de la pâle ?

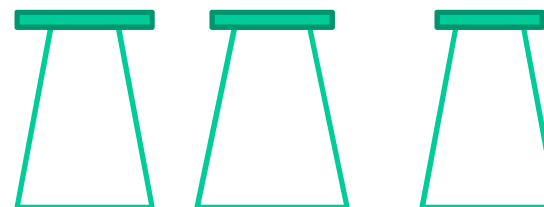


Flacon verre (10 L)

continue ou séquentielle ?

Attention : ce système ne doit pas contaminer l'échantillon

Essais sur effluents à différents pH (acide, neutre, basique)



Mise en flacon :

par système de pompe ?

entonnoir de répartition ?

Mode de remplissage ?

Les blancs du système de prélèvement (SGT2)

Définition de l'Annexe 5 (RSDE2)

Le blanc de système de prélèvement = moyen de vérifier l'absence de contamination due aux matériaux (flacons, tuyaux) ou contamination croisée entre STEP successives.

Il appartient au préleveur de les mettre en œuvre, 3 h minimum, réalisable en laboratoire en faisant circuler de l'eau exempte de micropolluants dans le système de prélèvement.

informations restant à préciser :

Nature de l'eau « exempte de micropolluants »: Eau robinet ? Eau déminéralisée ? Evian ? ... (conditions pH)

Domaine d'application : matériel de prélèvement ayant subi une étape de lavage

Durée de l'essai ?, et y a t il un rinçage avant "Mise en route" prélèvements automatiques avant essai (mini 10 litres)

Mesures des substances volatiles (SGT2)

Pour les substances volatiles (COHVs et HAP légers), les prélèvements par échantillonneurs automatiques sont ils à proscrire ?

Tests à mener pour évaluer les pertes

- *Perte lors du prélèvement ?*
- *Perte lors de l'homogénéisation ?*
- *Perte lors du stockage ?*



→ Comparaison échantillonneurs à pompe péristaltique et à système à dépression (sur 24h)

Conservation des échantillons (SGT4) (entre le conditionnement et l'analyse)

Trame de synthèse en cours d'élaboration

Paramètres	Flaconnage	Particularités	Conservation durant transport	Délai entre fin de prélèvement et réception au labo	Conservation laboratoire	Délai avant étape de préparation	autre
HAP	Verre brun, Capsule téflon ou feuille de papier aluminium calcinée	À l'obscurité	Entre 2 et 8°C , contrôle par enregistreurs température	24 H maximum	Réfrigération entre 1 et 5°C		Mesure des MES en parallèle pour définir si analyse particulair e et aqueuse

Quels agents de conservation ?

SGT qui ont démarré en 2010

	SGT 5	SGT 6
Sous-groupe thématique	Les incertitudes liées aux échantillonneurs automatiques : (volume prise d'essais, type de pompage, diamètre tuyaux, présence crépine, ...)	La faisabilité des prétraitements (filtration, extraction éventuelle) des échantillons sur site.
Objectif	essai avec plusieurs préleveurs -automatique > meme échantillons ? Et meme résultats d'analyses ?	protocole
façon de procéder	plan d'échantillonnage (2010) et essais à planifier (aquaref 2011)	mise en commun des pratiques des analystes
Temps à y consacrer	2 réunions 2010 + 1 essai (2011)	1 réunion + échanges de mails
Réunion réalisée	fin 2010 (plan d'échantillonnage)	fin 2010
Nombre d'inscrits (% du total)	11 (34 %)	10 (31 %)
Animateur	LNE (J. Lachenal)	LEESU (J. Gasperi)

SGT 7
La formation des opérateurs de terrain. Elaboration d'un support de cours. Guide technique.
transfert et diffusion des acquis (onema, paraclay)
synthèse des acquis pour faire un support de cours
3 réunions + rédaction
fin 2010
13 (41 %)
Agence de l'Eau Loire Bretagne (F. Eymery)

Perspectives

- **Fin 2010 :**
 - Documents écrits : 1^{ère} version du guide technique ;
Protocoles pour tests ultérieurs, résultats d'essais expérimentaux et synthèse de données
 - SGT 8 : journée d'échanges sur les méthodes d'analyses des micropolluants dans les rejets canalisés => 17 janvier 2011
- **2011 – 2012 : poursuite des essais et synthèse globale**
 - SGT 7 : Transfert aux opérationnels par document technique et support de formation
 - Essais inter-laboratoires en rejets canalisés organisé en 2011
 - SGT 9 : journée d'échanges sur les méthodologies pour calculs flux et rendements des STEP



Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques

Merci de votre attention !



« Analyse des micropolluants dans les rejets canalisés » - AQUAREF - 17 janvier 2011 – Paris (LNE)