

Apports méthodologiques du projet AMPERES sur l'analyse des substances ciblées

Concentrations en micropolluants dans les eaux usées et les boues de stations d'épuration

M. Coquery, A. Bruchet

J.-M. Choubert, C. Miège, M. Esperanza, H. Budzinski,
S. Martin-Ruel

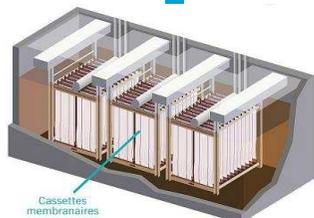


Objectifs

- Mesurer les concentrations et les flux de micropolluants générés par les rejets de STEP domestiques (eaux et boues)
- Développer des méthodes d'analyse robustes et validées pour les micropolluants prioritaires et émergents dans les eaux usées et les boues
- S'assurer de la validité de la chaîne de prélèvement et d'analyse pour les eaux usées : blancs de préleveurs (adsorption/désorption) ; expériences de conservation des échantillons



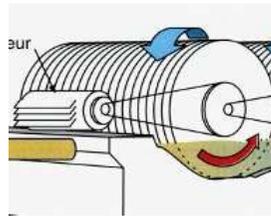
B.A.



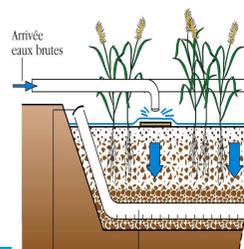
BRM



Biofiltre



Biodisques

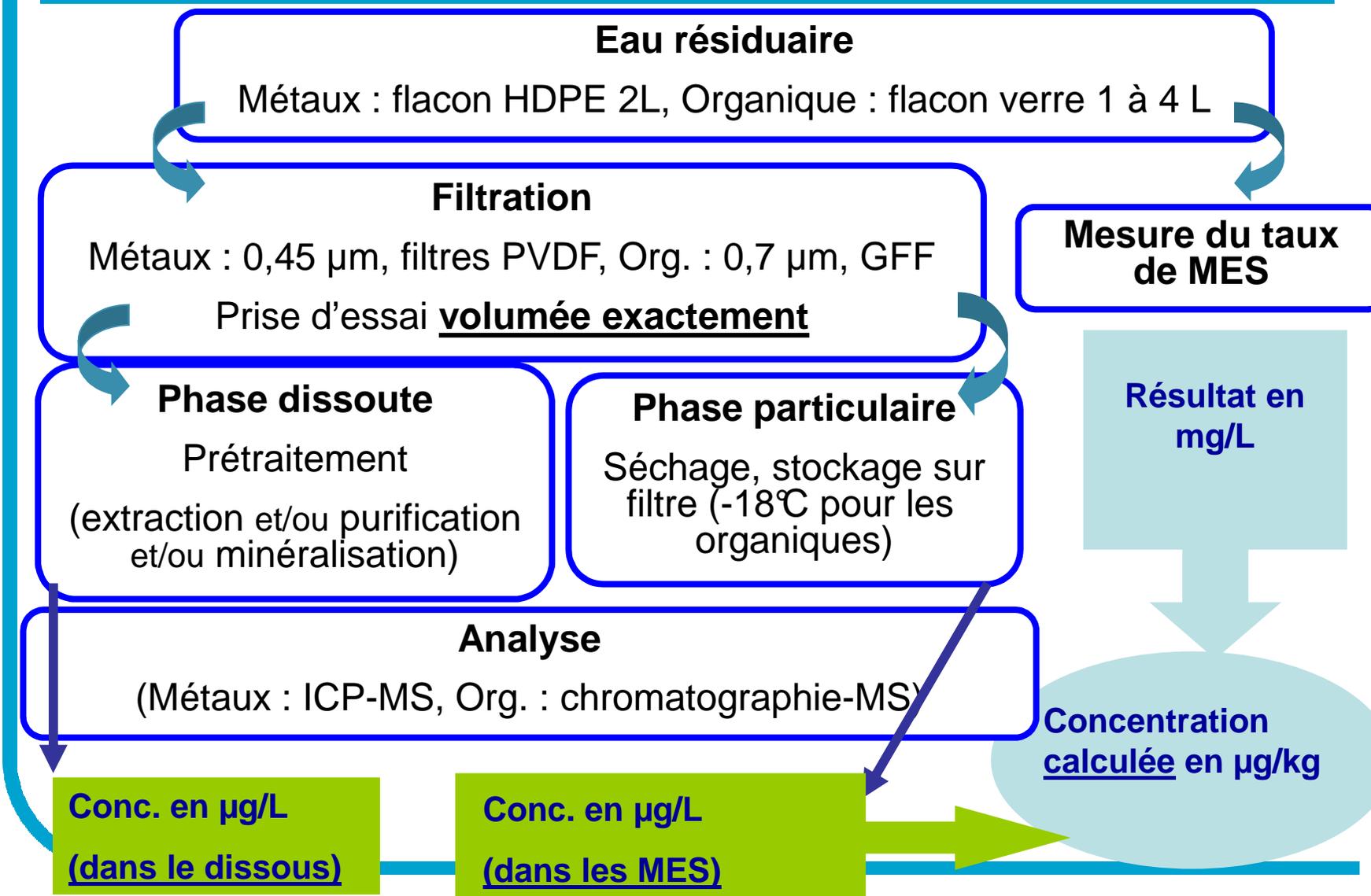


FPR

Partition entre phase dissoute et phase particulaire (MES) des eaux résiduaires

- ✓ Etude des eaux résiduaires :
 - brutes (entrée de STEP)
 - après traitement secondaire (sortie de STEP)
- ✓ Échantillonnage sur 2 ou 3 jours consécutifs
- ✓ 15 stations d'épuration de type biologique
- ✓ 127 substances étudiées, mais des substances non recherchées dans les MES :
 - COV, glyphosate, AMPA, bisphénol A, chloro et bromophénols, ibuprofène, ketoprofène, naproxène, aspirine, diclofénac, gemfibrozil
- ☛ **103 substances recherchées dans les MES** (matières en suspension)

Méthode d'étude de la partition - protocole



Méthode d'étude de la partition - calcul

Concentration en $\mu\text{g/L}$
dans les MES (C_{MES})

Concentration en $\mu\text{g/L}$
dans la phase dissoute (C_{diss})

$$f_{\text{diss}} = C_{\text{diss}} / (C_{\text{MES}} + C_{\text{diss}})$$

f_{diss} exprimée en %

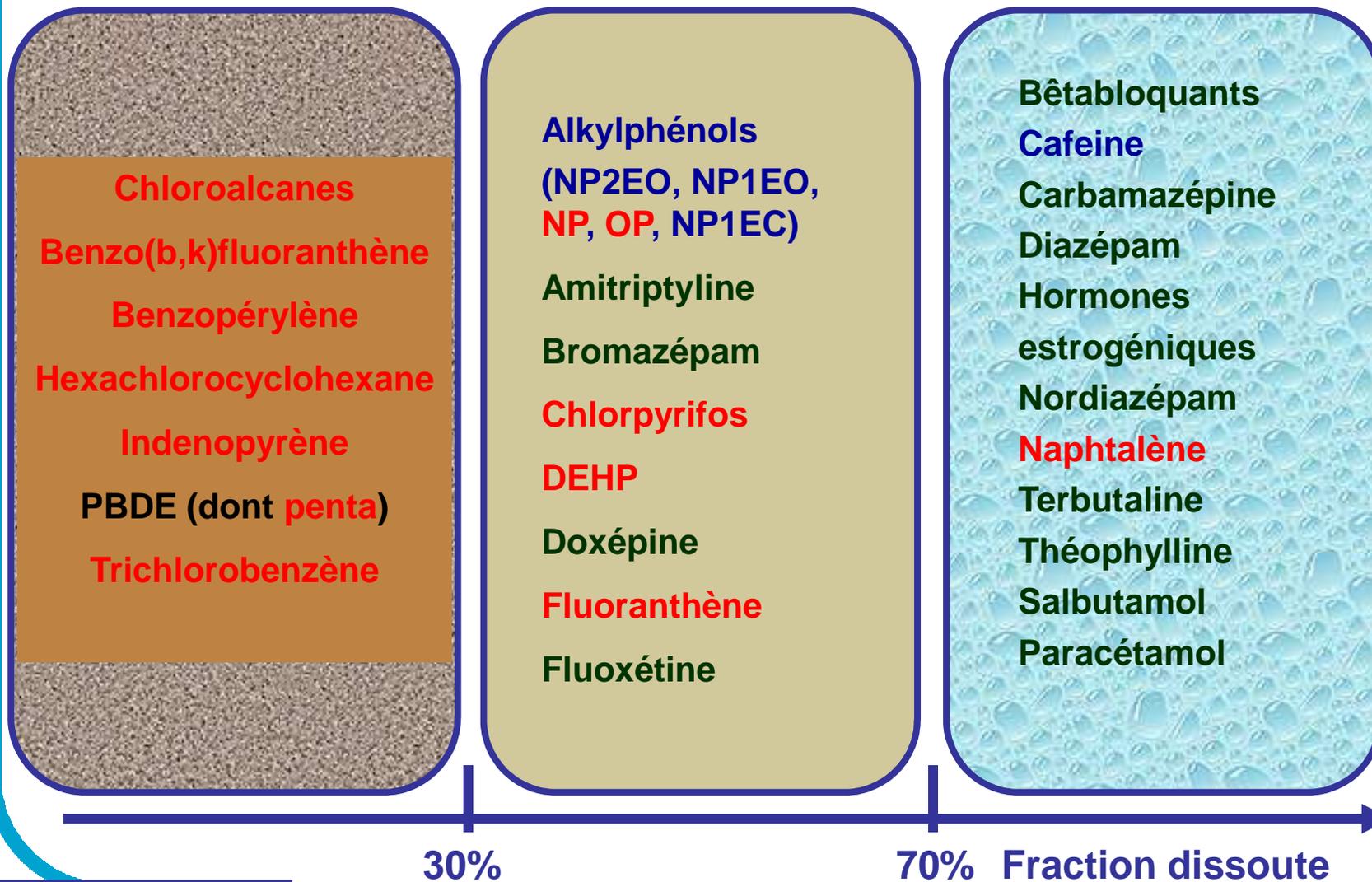
1/ Si $C_{\text{diss}} < \text{LQ}$, alors on prend $C_{\text{diss}} = \text{LQ}_{\text{diss}}$

2/ Si $C_{\text{MES}} < \text{LQ}$, alors pas de calcul pour f_{diss}

☛ Difficulté analytique liée :

- ✓ à l'hétérogénéité des échantillons d'eaux, surtout en entrée de station d'épuration
- ✓ à la faible prise d'essai, surtout dans les eaux résiduaires de sortie, et en particulier pour les substances hydrophiles

Partition des organiques – eaux résiduaires brutes

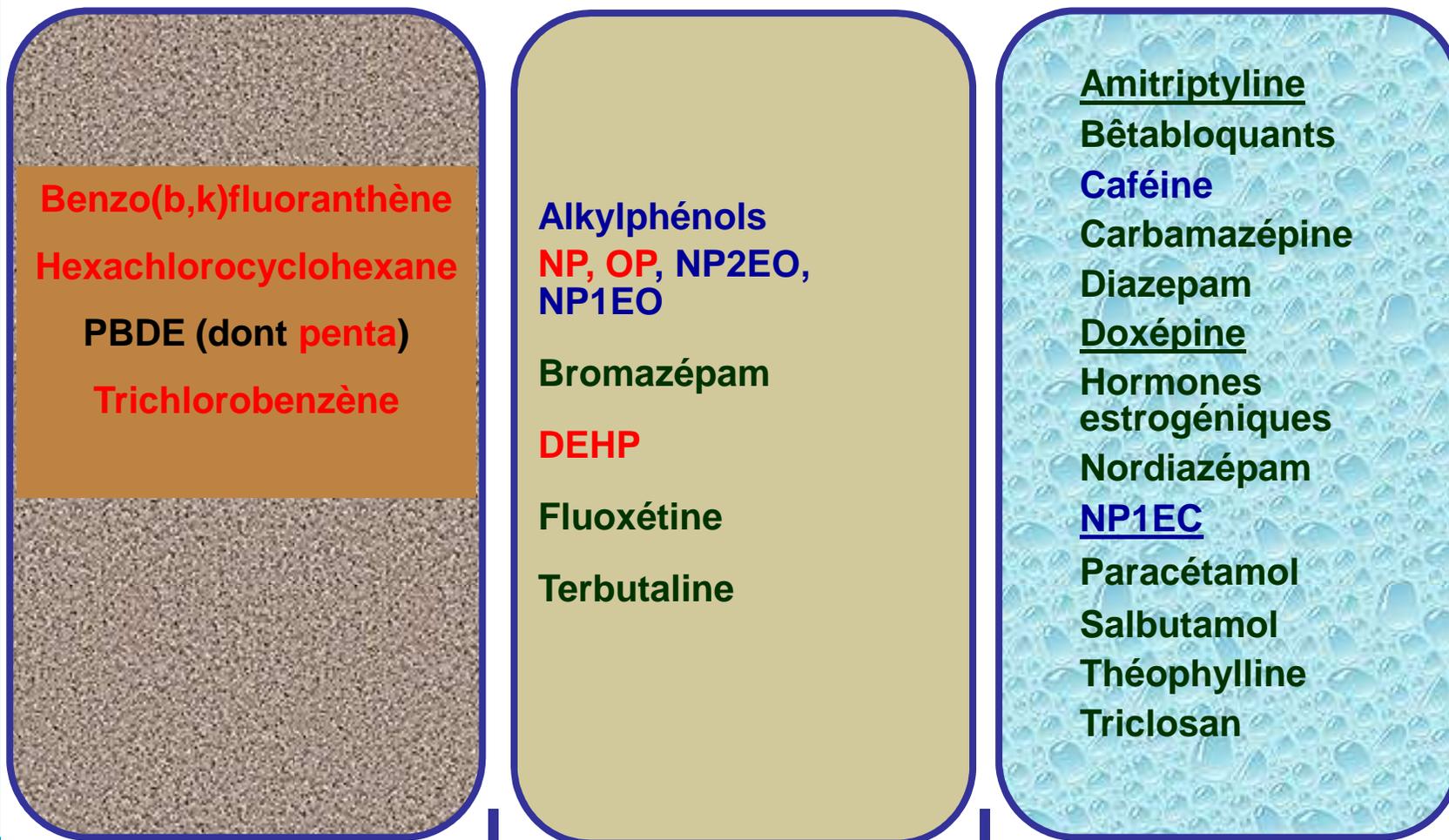


Médicaments

Substances prioritaires

+ les pesticides hydrophiles dans la fraction dissoute

Partition des organiques – eaux résiduaires traitées



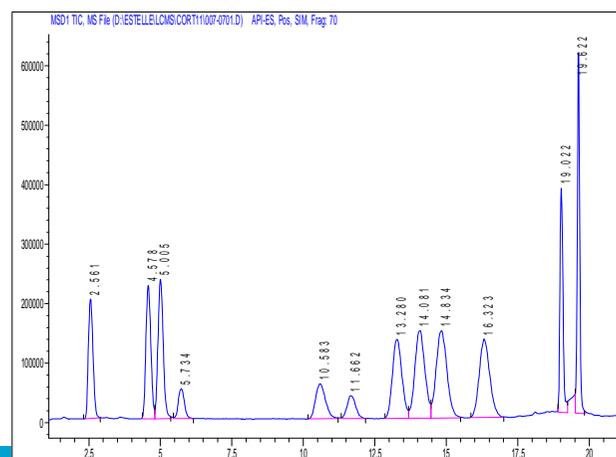
Médicaments
Substances prioritaires
Sont passés en phase
dissoute

30% 70% Fraction dissoute
+ les pesticides hydrophiles dans la fraction dissoute

Les protocoles analytiques

Des techniques chromatographiques couplées à MS pour les molécules organiques

- Un protocole développé par famille de molécules
- Un protocole à développer et valider par type de matrice : eaux de surface, eaux usées d'entrée/sortie, matières en suspension, boues



Validation des méthodes d'analyse et assurance qualité (molécules organiques)

Échantillonnage : « blancs préleveurs »

Préparation des échantillons

- Blanc d'analyse (1 par campagne)
- Triplicats d'analyse
- Traceurs deutérés

Analyse

- Blanc de phase mobile
- Contrôle étalons
- 2 transitions (quantification, confirmation)
- Traceur d'injection

➤ Vérification des LQ

➤ Vérification des rendements

Méthodes d'analyses

Eaux usées brutes et traitées ; matrices solides (MES, boues)

Famille de composés	Limite de quantification		Méthode d'analyse employée	Laboratoire en charge
	Dissous (ng/L)	Boue (µg/g MS)		
Volatils	100	-	Purge and Trap GC-MS	Cirsee
Semi-volatils (HAP, pesticides, DEHP, ...)	20 à 1000	0.02 à 1	Multi-résidus ELL-GC-MS	Cirsee
Chlorophénols	50 à 150	-	SPME-GC-MS	Cirsee
Antibiotiques et pesticides hydrophiles	1 à 2	0.02 à 20	SPE extraction- HPLC-MS-MS	Cirsee
Glyphosate, AMPA	100	-	LC-ESI(+) MS-MS	Cirsee
PBDE, bisphénol A , triclosan	1 à 100	0.004 à 0.05	SBSE-TD-GC-MS	Cirsee
C10-C13 chloroalcanes	500	1	SBSE-TD-GC-ECD	Cirsee
Métaux (24 éléments)	10 à 5000	0.2 à 3	ICP-MS	Cemagref
Mercure	0.5	0.01	Préconcentration AFS/ AAS	Cemagref
Alkylphénol-polyéthoxylés	1 à 10	0.01 à 0.1	SPE extraction- UPLC-MS-MS	LPTC
Hormones (libres et totales, après déconjugaison)	0.5 à 5	0.001 à 0.005	SPE extraction LC-ESI(-) MS-MS	Cemagref
Bétabloquants	1 à 10	0.0005 à 0.005	SPE extraction LC-ESI(+) MS-MS	Cemagref
Analgésiques, anti-inflammatoires, hypolipémiant, bronchodilatateurs, antidépresseurs	0.5 à 5	0.001 à 0.01	SPE extraction RRLC-MS-MS ; GC-MS (ESI-)	LPTC

Résultats sur les blancs de préleveurs

➤ Substances pharmaceutiques, alkylphénols

Pas de phénomènes d'adsorption /désorption : différences mesurées non significative ou << aux échantillons d'eaux usées traitées

➤ Problèmes observés au démarrage du projet pour benzothiazole, t-butylphénol et DEHP

- Relargage de benzothiazole et t-butylphénol par les préleveurs après passage d'eau résiduaire. Niveaux comparables à eau résiduaire traitée

- Contamination de t-butylphénol et DEHP dans les blancs de laboratoire à des niveaux similaires à eau résiduaire traitée

- Contamination de phénol et p-cresol pour la méthode des "chlorophénols"

➤ Métaux (phase dissoute)

- pas de contamination observée pour la majorité des métaux

- contamination non systématique pour : Fe, Ni, Cu, Zn, Pb (résultats à surveiller pour eaux traitées pour Fe, Cu et Zn)

Tests de conservation des eaux usées avant analyse - exemples

➤ Test sur hormones dans les eaux résiduaires brutes :

Échantillons filtrés stockés 1, 3, 6 jours à 4°C

- Diminution de 5% par jour

=> En pratique, extraction dans les 24 h

➤ Test sur métaux dans les eaux résiduaires brutes :

Échantillons stockés 1, 2, 3 jours à 4°C

Filtration à J0, J+24h, J+48h

- Différence <10% sur Li, Al, Ti, Ni, Co, Cu, As, Se, Rb, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba et U

- Différence 10-16% sur B, Cr, Fe, Zn et Pb (après 48h)

- Diminution significative pour V dès 24h

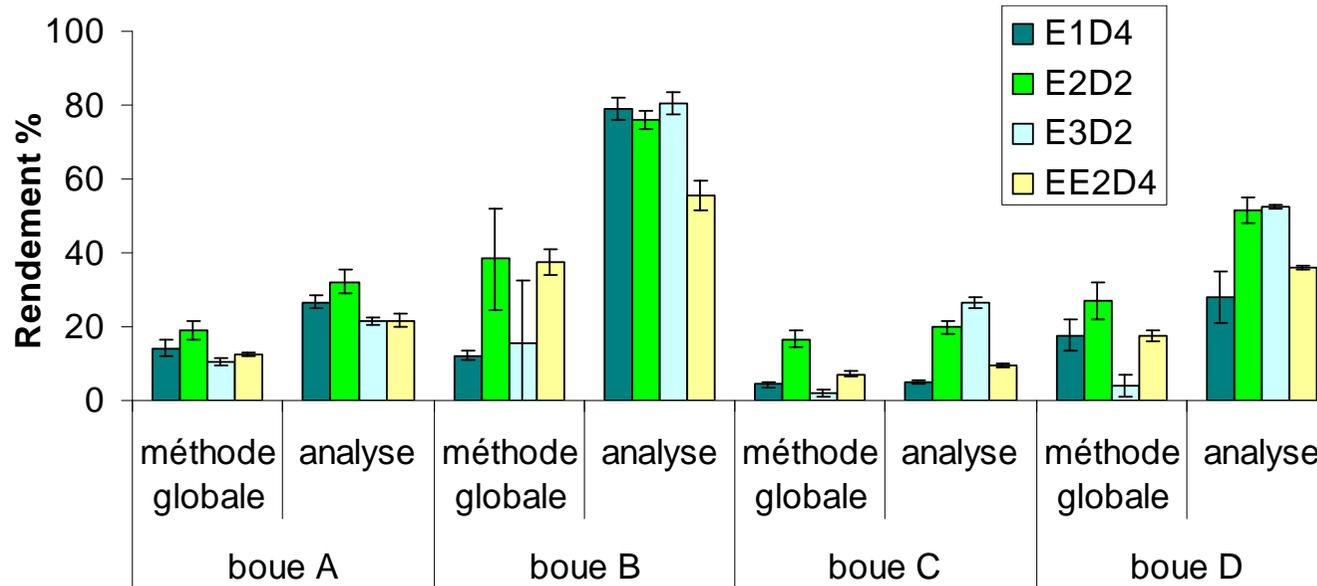
=> En pratique, filtration dans les 24 h

Observation des effets matrice

Evaluation des effets matrice dans 4 échantillons de boue de natures différentes (rendements deutérés) pour l'analyse des hormones

- Rendements de la méthode globale
- Rendements liés à l'analyse

(Gabet-Giraud et al., Anal. Bioanal. Chem. 2010)



➤ Forts effets matrice qui perturbent l'analyse LC-MSMS

➤ Pertes de 20 à 90% du signal des estrogènes dans les extraits de boue

➤ Effet matrice présent dans toutes les boues testées mais très variables en fonction de l'échantillon

Schéma analytique: multiresidue

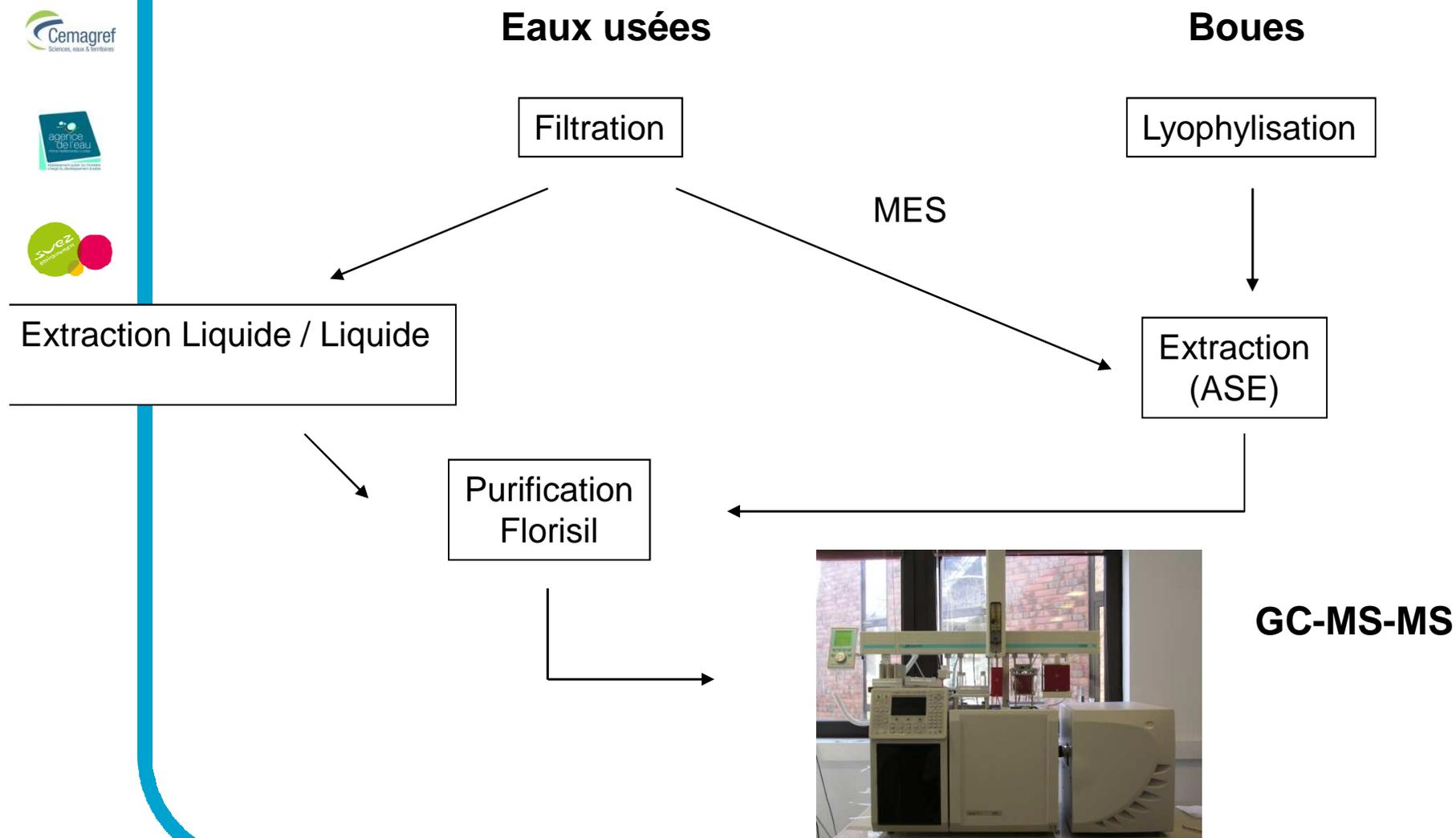


Schéma analytique: Herbicides & antibiotiques

Eaux usées

Filtration

Boues

Lyophilisation

Extraction
SPE Oasis HBL

Extraction
(ASE)

HPLC-MS-MS



1 série analytique CG/SM

- Injection d'extrait chargé (2)
 - Blanc solvant
 - Etalons (6)
 - Blanc d'eau Evian extrait avec étalons internes
 - Extrait d'eau de sortie
 - Extrait d'eau intermédiaire
 - Extrait d'eau d'entrée
 - Extrait d'eau dopée à 50 ng/l
 - QC 50
 - Extraits
 - ...
 - QC50
-
- **Changement liner et coupure tête de colonne tous les 20 échantillons maximum**

Conclusions

✓ Etude dans la phase particulaire originale mais délicate car difficulté analytique plus grande que dans les eaux (phase dissoute)

✓ Effets de matrice importants sur eaux brutes et boues.
Rendements variables d'un échantillon à l'autre, souvent <60%

⇒ Correction par étalonnage interne

⇒ Dopages systématiques sur chaque site

⇒ Contrôle qualité par site probablement plus important que validation ab initio

⇒ Problèmes moins importants sur eaux traitées mais effets matrices néanmoins visibles en GC.