

JOURNÉE D'ÉCHANGES SUR L'ANALYSE DES MICROPOLLUANTS DANS LES REJETS

17 JANVIER 2011

AQUAREF I-B-02 : Appui aux donneurs d'ordre, surveillance rejets

M.P. Strub
février 2011

Programme scientifique et technique
Année 2010

Document final

En partenariat avec  Cemagref
Sciences, eaux & territoires

Avec l'approbation et le soutien de

et le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2010 dans le cadre du partenariat DEB - INERIS 2010 DRC02, au titre de l'opération A.

Auteur(s) :

Marie-pierre Strub
INERIS
Marie-pierre.strub@ineris.fr

Vérification du document :
Marina Coquery
Cemagref
Marina.coquery@cemagref.fr

Marine Colin
DGPR
marine.colin@developpement-durable.gouv.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@onema.fr

Référence du document : Marie-Pierre Strub - Journée d'échanges sur l'analyse des micropolluants dans les rejets - Rapport AQUAREF - 19p.

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>National</i>
Niveau géographique :	
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

1. CONTEXTE.....	8
2. LE CONTEXTE REGLEMENTAIRE ET LES ACTIONS NATIONALES EN COURS	8
2.1 Circulaire RSDE (M. Colin, DGPR).....	8
2.2 Circulaire STEU (V. Ferstler, DEB).....	9
3. CONSOLIDATION DES CONNAISSANCES	10
3.1 Projet de recherche AMPERES (M. Coquery – Cemagref et A.Bruchet - Ondeo CIRCEE, Lyonnaise des eaux)	10
3.2 Présentation des questions récurrentes posées au webmaster RSDE (M.P. Strub et B. Lepot - INERIS)	10
4. TEMOIGNAGES ET RETOURS D'EXPERIENCE DE LABORATOIRES D'ANALYSE DE MICROPOLLUANTS DANS LES REJETS.....	11
4.1 Les matières en suspension MES	11
4.1.1 intervention de H. Cousin, A. Franco - -Laboratoire de Rouen	11
4.1.2 Questions/réponses	11
4.2 Établissement des LQ	13
4.2.1 Intervention de G. Leroy- Veolia	13
4.2.2 Questions/réponses	13
4.3 Analyse des alkyphénols	15
4.3.1 intervention de F David (SGS Rouen).....	15
4.3.2 Questions/réponses	15
4.4 DCO vs ST-DCO (MP Strub – INERIS).....	16
5. TEMPERATURE.....	16
6. CONCLUSION	17
7. LISTE DES ANNEXES	19

Liste des annexes :

-
- Annexe 1 : Programme de la journée,
 - Annexe 2 : Liste des participants,
 - Annexe 3 : Présentation 1 : Résumé des activités des sous-groupes techniques (SGT),
 - Annexe 4 : Présentation 2 : Circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des ICPE,
 - Annexe 5 : Présentation 3 : Surveillance de l'émission de micropolluants par les stations de traitement des eaux usées : Circulaire du 29 septembre 2010,
 - Annexe 6 : Présentation 4 : Apports méthodologiques du projet AMPERES sur l'analyse des substances ciblées,
 - Annexe 7 : Présentation 5 à 7 : Exploitation des questions au webmaster RSDE,
 - Annexe 8 : Présentation 8 : Prise en compte des MES et méthodes compatibles,
 - Annexe 9 : Présentation 9 : Les MES : On en fait quoi ?,
 - Annexe 10 : Présentation 10 : Établissement de limites de quantification sur les eaux de rejets,
 - Annexe 11 : Présentation 11 : Analyse des alkyphénols et de leurs éthoxylats,
 - Annexe 12 : Présentation 12 : Caractérisation de la teneur globale en matière organique,
 - Annexe 13 : Enquête de satisfaction et exploitation.

AQUAREF mène depuis plusieurs années des travaux en vue d'améliorer les connaissances sur la contamination des rejets de stations d'épuration urbaines (STEU) et industrielles (ICPE) par les substances dangereuses et les substances prioritaires et émergentes, et de disposer d'outils de mesure harmonisés et validés pour leur évaluation dans les rejets.

L'animation de groupes de travail thématique par AQUAREF sur la « Mesure des contaminants dans les systèmes d'assainissement » a démarré en 2009, et a donné lieu à l'organisation d'une première journée technique d'échanges sur les techniques de prélèvements. Dans le cadre des travaux 2010, une 2ème journée centrée sur les questions d'analyse des substances portant sur les techniques d'analyses des substances s'est déroulée le 17 janvier 2011. Les premiers résultats, les difficultés observées par les laboratoires en termes de prélèvements et d'analyses sur la mise en place de la circulaire RSDE II ont été abordés au cours de cette journée d'échange, et les principales avancées et actions à entreprendre dégagées des conclusions de la journée et de l'enquête de satisfaction réalisée au cours de la semaine suivant la réunion.

Mots clés (thématique et géographique) : rejets, analyse, RSDE, STEU, ICPE

MEETING ON ANALYSIS OF MICROPOLLUTANTS IN WASTEWATER -JANUARY 17, 2011

M-P. STRUB

For several years, AQUAREF has conducted studies to improve the knowledge on contamination of discharges of urban wastewater (UWWTP) and industrial (IWWTP) treatment plants by dangerous substances, priority dangerous substances and emerging substances, and prepare harmonized and validated measurement tools for their assessment. Organisation of thematic AQUAREF groups on the "extent of contaminants in sanitation systems" has started in 2009, and gave rise to the organization of a first technical exchange on sampling techniques. In the 2010 program, a 2nd meeting centred on the analysis of substances techniques and tools took place on January 17, 2011. The first results, the difficulties observed by the laboratories in terms of sampling and analysis on the implementation of the RSDE II regulation have been addressed, and the main advances and actions to undertake derived from the conclusion of the meeting and from the survey conducted in the following week.

Key words (thematic and geographical area): discharge water, waste water, RSDE regulation, WWTP

PRÉAMBULE


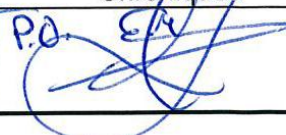

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Marie-Pierre STRUB	Bénédicte LEPOT	Nicolas ALSAC
Qualité	Ingénieur au Pôle « Caractérisation de l'Environnement » Direction des Risques Chroniques	Ingénieur à l'Unité « Chimie, Métrologie, Essais » Direction des Risques Chroniques	Responsable du Pôle « Caractérisation de l'Environnement » Direction des Risques Chroniques
Visa			

1. CONTEXTE

AQUAREF mène depuis plusieurs années des travaux en vue :

- d'améliorer les connaissances sur la contamination des rejets de stations d'épuration urbaines (STEU) par les substances prioritaires et émergentes et de substances dangereuses dans les installations industrielles (ICPE),
- de disposer d'outils de mesure harmonisés et validés, et de favoriser le transfert aux opérateurs des meilleures méthodologies disponibles pour l'évaluation des rejets de substances prioritaires et émergentes dans les rejets.

L'animation de groupes de travail¹ thématique par AQUAREF sur la « Mesure des contaminants dans les systèmes d'assainissement » a démarré en 2009, et a donné lieu à l'organisation d'une première journée technique d'échanges sur les techniques de prélèvements.

Dans le cadre des travaux 2010, une 2^{ème} journée centrée sur les questions d'analyse des substances portant sur les techniques d'analyses des substances (précautions et choix techniques, limites, éléments d'interprétation pour l'analyse critique de résultats fournis, contrainte liée à l'analyse du dissous en matrices complexes telles que les effluents canalisés, les eaux de rejets et eaux de sortie de station d'épuration) s'est déroulée le 17 janvier 2011. Les premiers résultats, les difficultés observées par les laboratoires en termes de prélèvements et d'analyses sur la mise en place de la circulaire RSDE II ont été abordés au cours de cette journée d'échange, suivant le programme présenté en annexe 1.

2. LE CONTEXTE REGLEMENTAIRE ET LES ACTIONS NATIONALES EN COURS

Après la présentation du contexte des travaux relatifs aux rejets canalisés dans AQUAREF par M. Coquery, Cemagref (présentation 1), les textes réglementaires relatifs à ces rejets sont commentés (présentations 2 et 3). Un bref temps d'échange a lieu à la suite de ces présentations.

2.1 CIRCULAIRE RSDE (M. COLIN, DGPR)

La Directive IPPC (directive sur la prévention et la réduction intégrées de la pollution) sera remplacée le 6 janvier 2013 par la directive IED (Directive sur les émissions industrielles).

La circulaire RSDE II du 5 janvier 2009 s'inscrit dans le Plan national contre la pollution par les micropolluants et s'articule autour de deux étapes : la

¹ Structure des groupe de travail : voir annexe 3

surveillance initiale, qui débouchera sur la surveillance pérenne, conduisant elle-même à une déclaration annuelle. Pour sa mise en œuvre, des arrêtés complémentaires viendront s'ajouter aux arrêtés préfectoraux des établissements concernés.

Moins de 2000 arrêtés complémentaires ont été signés jusqu'à aujourd'hui, et il reste difficile de quantifier précisément le nombre total d'installations qui seront concernées à terme, ce chiffre étant compris entre 3600 et 6000.

2.2 CIRCULAIRE STEU (V. FERSTLER, DEB)

Cette circulaire² vise les installations de traitement des eaux usées urbaines ou mixtes, gérées par les collectivités locales, en vue de la réduction des micropolluants à la source.

Elle conduira notamment à la modification de l'arrêté du 22 juin 2007 pour tenir compte du débit d'étiage de référence.

Au cours du temps d'échange subséquent, il apparaît que tous les laboratoires présents rencontrent des difficultés pour s'engager sur des limites de détection (LD). Cette notion métrologique a été abandonnée par la profession depuis plusieurs années, car mal définie sur le plan technique et en général uniquement associée à la performance instrumentale sur solution ou matrice synthétique.

Elle a été réintroduite par la DGPR à l'occasion du RSDE II (Cf. circulaire du 5 janvier 2009), afin d'associer un critère à l'arrêt des mesures sur un polluant en cas d'« absence du polluant lors de 3 mesures consécutives ». Une réunion de toutes les parties est vivement souhaitée par les laboratoires pour envisager de revenir sur cette disposition de la circulaire du 23 mars 2010.

En raison du calendrier très rapide de la consultation menée en mars 2010 sur l'annexe technique de la circulaire STEU du 29 septembre 2010, les laboratoires sont convaincus que les limites de quantification (LQ) de la circulaire STEU n'ont pas été décidées de la même manière que celles de la circulaire RSDE II du 23 mars 2010 (ie, groupe de travail avec association des laboratoires), mais à dire d'expert. **F.Leymarie (IPL)** se fait l'interprète de plusieurs laboratoires au sujet de la LQ du méthanol qu'il juge trop faible d'un facteur 1 000 (microgramme vs. milligramme).

V. Ferstler invite les participants à lui faire remonter les difficultés analytiques liées à cette circulaire STEU.

² Circulaire du 29 septembre 2010 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées

3. CONSOLIDATION DES CONNAISSANCES

Après ce premier temps consacré au contexte réglementaire, une deuxième partie de la réunion est consacrée aux programmes de recherche et de surveillance relatifs à l'analyse des rejets canalisés, et aux questions les plus fréquemment posées sur le site RSDE.

3.1 PROJET DE RECHERCHE AMPERES (M. COQUERY – CEMAGREF ET A.BRUCHET - ONDEO CIRCEE, LYONNAISE DES EAUX)

Le projet de recherche AMPERES, consacré à l'étude de l'efficacité d'élimination des micropolluants par les stations d'épuration des eaux usées urbaines et mixtes, a nécessité le développement de méthodologies analytiques destinées à l'analyse des micropolluants dans les rejets (eaux d'entrées, eaux intermédiaires et eaux traitées, boues). Des protocoles d'analyse (phases dissoute et particulaire), mais aussi de prélèvement et de conservation des échantillons ont été optimisés.

À titre d'exemple, les études relatives à la conservation des échantillons destinés à l'analyse des métaux ont montré que la teneur en Vanadium subi des pertes dès 24 heures de stockage ; tandis que les autres métaux étudiés sont stables pour cette durée. De plus, les résultats sont différents selon la nature des eaux résiduaires, rendant la définition des meilleures pratiques encore plus difficile. Ces nouvelles connaissances sont partagées et disséminées au cours des réunions des sous-groupes de travail 1 à 4 d'AQUAREF animés par le Cemagref et l'INERIS.

Concernant l'analyse des micropolluants organiques dans les eaux brutes et les boues, A. Bruchet souligne les difficultés analytiques croissantes en fonction de la complexité des matrices. En particulier, il faut accepter un rendement d'extraction faible, rarement supérieur à 60 %, qui exige l'utilisation d'étalons internes.

La complexité des matrices est très liée à chaque installation, et une adaptation et des procédures de contrôle qualité site à site sont plus importantes que la validation *ab initio* des méthodes.

Enfin, au cours du projet AMPERES, l'atteinte des LQ réglementaires a souvent posé problème : sont-elles trop basses, malgré la nécessité de tendre à la protection des milieux ?

3.2 PRESENTATION DES QUESTIONS RECURRENTES POSEES AU WEBMASTER RSDE (M.P. STRUB ET B. LEPOT - INERIS)

Les principales questions récurrentes concernent :

- L'accréditation des laboratoires étrangers, qui est bien bornée par les accords de reconnaissance multilatérale consultables sur le site du COFRAC. Le critère à expliciter spécifiquement reste le mode d'établissement de la LQ, qui peut être différent d'un pays à l'autre ;
- La définition de la notion de LD ;

- Les alkyphénols et éthoxylats à mesurer ;
- L'influence des MES, pour lesquelles les limites réglementaires de 50 et 250 mg/L dérivent de négociations entre les parties prenantes. Les travaux AQUAREF 2010, à paraître prochainement, montrent que l'affinité des micropolluants (principalement organiques) pour le particulaire dépend de la matrice, de sa concentration en carbone organique total (COT), et des caractéristiques de chaque polluant. Il est de ce fait difficile de préjuger de l'affinité des substances entre les phases dissoute et particulaire.

Les trois dernières notions sont reprises ci-après sous la forme de témoignages de laboratoires, et les échanges les concernant sont organisés à l'issue des témoignages.

4. TEMOIGNAGES ET RETOURS D'EXPERIENCE DE LABORATOIRES D'ANALYSE DE MICROPOLLUANTS DANS LES REJETS

4.1 LES MATIERES EN SUSPENSION MES

4.1.1 INTERVENTION DE H. COUSIN, A. FRANCO - -LABORATOIRE DE ROUEN

Le Laboratoire de Rouen, filiale de l'AIR LIQUIDE, compte 120 collaborateurs à Rouen. Ses clients doivent conjuguer qualité avec contrainte économique, mais ces contraintes économiques de plus en plus fortes, ne doivent pas impacter le devoir de qualité.

H. Cousin souligne la variabilité importante du type de MES dans les eaux résiduaires industrielles, qui met en exergue la problématique de l'eau résiduaire de référence pour la caractérisation de performance des méthodes. Pour les HAP et organoétains par exemple, le laboratoire procède à un dopage avec un sédiment certifié suivie d'une période d'incubation de 4 jours pour stabiliser.

Le naphtalène est néanmoins un HAP atypique du fait de sa volatilité qui nécessiterait plutôt un dosage sur l'échantillon brut et non pas sur « dissous + particulaire ».

Les essais menés pour étudier la partition des analytes montrent qu'il est difficile de s'affranchir des MES. Les résultats sur dissous sont insuffisants pour refléter l'analyse de l'eau totale.

4.1.2 QUESTIONS/REPONSES

P. Thomas (IPL) s'interroge sur le protocole de dopage avec des sédiments : Il aurait été plus représentatif de doper avec des matériaux de référence type boues de station.

H. Cousin précise que si les MES sont encore plus organiques que des sédiments de référence, il est encore plus nécessaire de traiter l'intégralité de séparer l'échantillon avant analyse.

F.Massat (LA DRÔME LABORATOIRE) : s'inquiète de l'hétérogénéité des MES, et du problème de l'échantillonnage, influant sur la représentativité des échantillons arrivant au laboratoire.

H. Cousin souligne la nécessité de formation des équipes. M. Coquery confirme la justesse du questionnement et renvoie sur les travaux du SGT 1 (AQUAREF).

F.Massat (LA DRÔME LABORATOIRE) revient sur les aspects métrologiques liés à la présence de MES, en particulier sur la gestion des étalons internes (Cf. présentation AMPERES).

H.Cousin indique que des étalons internes sont ajoutés en début de protocole et à chaque étape sensible.

Le Laboratoire de Rouen s'interroge par ailleurs sur la limite spécifique de 50 mg/L en MES pour l'analyse des PBDE : si 40 mg sont très pollués, on rate de l'information par rapport à 50 mg peu pollués. **La Drôme Laboratoire** a trouvé des PBDE dans la phase dissoute et souhaite qu'une analyse sur eau brute remplace les prescriptions actuelles (sur MES si > 50 mg/L).

M. Coquery tempère ces opinions tranchées : sans nier la présence conjointe de PBDE dans le dissous et les MES quand les rejets contiennent la substance, elle indique que la part majoritaire est dans le particulaire. Les prescriptions actuelles, qui constituent une approximation, sont une simplification de l'exercice pour les exploitants et les laboratoires, priorité donnée par les meneurs de l'action.

M. Colin, pour la DGPR, indique qu'il est possible d'amender cette disposition pour la surveillance pérenne des installations classées (IC).

V.Ferstler, pour la DEB, est plus circonspect : une STEP en fonctionnement non dégradé rejette moins de 35 mg/L de MES, donc pour l'instant, la circulaire STEU à paraître ne demande pas cette analyse : quel serait l'impact sur le prélèvement, la séparation, le coût de surveillance etc.... si elle était prescrite ?

Enfin, certains laboratoires rencontrent des difficultés à déclarer les résultats dans la base RSDE lorsque $MES > 250$ mg/l. Il manquerait selon eux un code sandre spécifique « fraction eau brute recalculée ». **B. Lepot** indique qu'il suffit de commenter les résultats pour qu'ils soient acceptés. **A.Morin** propose d'examiner l'opportunité de créer un code « brut recalculé ».

Une mise à jour de l'annexe 5 de la circulaire RSDE II du 5 janvier 2010 serait utile suite aux mesures faites et aux travaux des laboratoires. Des précisions pourraient être apportées sur les meilleures méthodes à utiliser selon les teneurs en MES.

Enfin, le COFRAC est sollicité pour étendre les conditions de l'accréditation « analyse des eaux résiduaires » aux techniques et spécificités nécessaires à la mise en œuvre de l'opération RSDE II (et dans l'avenir pour la surveillance pérenne). L'opération de séparation de la phase particulaire et l'analyse séparée de la phase dissoute ne sont en effet pas accréditables pour l'instant.

A. Bruchet, ONDEO (LABEAU) et S. Mourette (La Drôme Laboratoire), font état de substances, telles que les HAP, qui n'appartiennent pas l'annexe de la circulaire et qui sont pourtant très fréquemment retrouvées à des teneurs importantes. Ils souhaiteraient pouvoir remonter ces informations.

M. Colin, pour la DGPR, précise que les listes de substances prédéfinies fixent le cadre général de l'action en tenant compte des connaissances acquises lors de la 1ère campagne, et qu'on ne réalise pas de screening en cours de 2ème ° campagne car les intrants sont en théorie connus et maîtrisés.

V. Ferstler ajoute que pour les STEU, un processus itératif permet de recalculer la liste tous les 3 ans pour tenir compte de l'évolution des raccordements.

4.2 ÉTABLISSEMENT DES LQ

4.2.1 INTERVENTION DE G. LEROY- VEOLIA

G. Leroy, en charge du développement des méthodes au sein de la structure de recherche du groupe VEOLIA, expose le protocole de développement et validation de méthode sur eaux résiduaires du groupe, comportant une validation restreinte d'aptitude générale à l'emploi de chaque méthode, et une caractérisation plus étendue après son adaptation dans chaque site de déploiement.

Les LQ sont à vérifier sur des matrices non reproductibles dans un même site, et des échantillons à caractéristiques différentes d'un site à l'autre, ce qui rend l'exercice particulièrement difficile sur les eaux industrielles. La meilleure stratégie évaluée serait un dopage sur chaque échantillon mais le coût n'est pas envisageable en routine.

4.2.2 QUESTIONS/REPONSES

De l'avis général, il serait utile de définir les caractéristiques des eaux résiduaires sur lesquelles les LQ devraient être atteintes en amont de la révision de l'agrément. Ceci ne garantira pas l'atteinte des LQ dans toutes les matrices mais permettra au moins de comparer les laboratoires sur une même base.

MP Strub signale que lors de discussions dans d'autres contextes, il est apparu à plusieurs reprises que les laboratoires qui avaient établi des LQ selon des protocoles antérieurs à NF T90-210 (2009) s'interrogeaient sur la nécessité de révision de ces valeurs. Une communication du COFRAC sur ce sujet serait un élément de clarification. **M. Coquery et G. Leroy,** s'appuyant sur des essais réalisés dans leurs laboratoires respectifs, ont constaté que les LQ établies selon XP T90-210, § 5.3.3.3. et selon NF T90-210 sont généralement concordantes.

A.Franco (Laboratoire de Rouen) s'interroge sur la possibilité d'être accrédité en eaux de rejets alors que les LQ ne sont pas atteintes ou pas constantes?

L.LEY(Laboratoire de la Dordogne) perçoit comme une difficulté importante de valider une LQ sur des paramètres pour lesquels on ne dispose pas de blancs.

F.Massat (La Drôme Laboratoire) estime que la norme NF T90-210 n'est pas adaptée à l'évaluation de la LQ dans les rejets et qu'il est nécessaire de développer un protocole complémentaire spécifique en prenant en compte par exemple le guide SANCO³ qui précise les caractéristiques des matrices à tester⁴. Par ailleurs, le temps passé à valider est considérable.

Il conteste par ailleurs la méthodologie employée par VEOLIA et le CAE pour déterminer la LQ, qui ne lui semble applicable qu'aux paramètres minéraux pour lesquels la mise en œuvre lui semble plus rapide et économiquement acceptable. **G.Leroy** précise que le CAE multiplie les matrices pour assurer une meilleure représentativité. Les étalons internes retrouvés sécurisent la validité de la méthode. Si le rendement de récupération des étalons internes n'est pas satisfaisant, il faut se résoudre à dégrader les LQ. Son expérience l'amène à retravailler la méthode en permanence. Elle ajoute qu'un tel protocole nécessite des appareils plus sensibles qui sont moins robustes.

A.Morin rappelle que les LQ ne peuvent être simplement constatées et doivent être fixées pour ne pas alimenter les bases de données avec des chiffres inexploitable.

En effet, comme le souligne le **laboratoire de la Dordogne**, en l'absence de LQ consensuelles, il y a un risque fort, observé par le passé, d'une dispersion importante des LQ pour un même secteur d'activité : un industriel qui choisirait un laboratoire avec une LQ plus faible serait alors pénalisé par rapport à un autre.

M.Selve (LDA Haute Garonne) estime la circulaire STEU perfectible car les LQ très basses qui y figurent semblent difficilement applicables. **V.Ferstler** explicite le processus d'établissement des LQ, préconisées à dire d'expert. Les difficultés lui semblent principalement focalisées sur les stations industrielles, alors que les STEP urbaines produisent des rejets relativement propres.

O.Farot (VEOLIA), également soucieux des LQ, commente le choix des molécules : le chlordécone en métropole ne paraît pas pertinent.

VEOLIA, et **ONDEO** signalent également que les LIMS ne sont pas capables de gérer deux types de limites, LQ et LD, par rapport à un résultat. En outre, le gain financier possible pour l'arrêt de la surveillance d'une substance « <LD > » est minime en raison de l'organisation des analyses par famille.

Ni les laboratoires, ni **AQUAREF** ne sont favorables à la pérennisation de l'emploi de la notion de LD. En effet, le concept de LQ vérifiée sur matrice réelle a été difficile à faire accepter et long à mettre en place. Il serait dommageable de revenir en arrière maintenant qu'il est intégrée dans le traitement des laboratoires.

³ Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed - document n° sanco/2007/3131 - 31/october/2007

⁴ Des travaux actuellement en cours sur ce sujet à l'AFNOR dans le cadre de la commission de normalisation T90Q sont signalés à l'assemblée, et chacun est invité à y prendre part.

Cependant, AQUAREF maintient qu'un laboratoire doit être capable de rendre une LD en prenant un risque et que ceci peut effectivement coûter plus cher

4.3 ANALYSE DES ALKYLPHENOLS

4.3.1 INTERVENTION DE F DAVID (SGS ROUEN)

François David expose le retour d'expérience du laboratoire SGS de Rouen quant à l'analyse des nonylphénols et de leurs éthoxylats dans le cadre de l'opération RSDE II. Les méthodes employées ont été développées à partir des méthodes normalisées existantes, NF EN ISO 18857-1 et ISO 18857-2, cette dernière préconisant l'emploi de l'extraction sur phase solide pour des eaux non filtrées. Les alkylphénols éthoxylés étant ubiquitaires, la maîtrise des blancs est particulièrement importante mais difficile à cause d'une qualité fluctuante des supports commerciaux. La méthode doit en outre être réservée aux échantillons à MES <50 mg/L. L'extraction liquide/liquide est mise en œuvre dans tous les autres cas.

4.3.2 QUESTIONS/REPONSES

P. Thomas (IPL) demande à l'orateur son sentiment sur la méthode d'extraction à privilégier. **F. David** rappelle la limite d'application de la SPE à 50 mg/L, et réfléchit à généraliser l'extraction liquide/liquide à tous les échantillons pour améliorer la maîtrise des blancs.

F. Massat (La Drôme Laboratoire) témoigne de blancs entachés de doute à cause de la présence d'ions de dégorgement de colonne interférents. **F. David** a constaté le même phénomène et signale qu'une colonne plus longue peut être utilisée pour lever le doute, également sur les échantillons car la prise en compte des ions caractéristiques de la colonne rend la quantification très critique.

N. Le Calvez (CERECO) rapporte que la comparaison entre méthode par GC et méthode par LC semble montrer une minoration systématique en LC. **F. David**, qui a mis les deux méthodes simultanément en œuvre au moment de l'essai inter laboratoires PT-WFD, a constaté des résultats sensiblement équivalents.

G. Leroy (Veolia) a constaté que les éthoxylats de référence disponibles commercialement présentent de n° CAS variables pour une même composition revendiquée : peut-on les utiliser indifféremment ou cela pourrait-il induire des biais de quantification ? **F. David** déconseille la substitution : leur fractionnement est différent.

Enfin, plusieurs laboratoires interrogent la DGPR et l'INERIS sur l'opportunité de conserver le rendu en code Sandre de 1957 et 1958. Même si le code Sandre 6598, correspondant à la somme indifférenciée des deux codes précédents, répond à la demande réglementaire, il peut être utile, quand cela est techniquement possible, de conserver la traçabilité de chacun des codes.

4.4 DCO vs ST-DCO (MP STRUB – INERIS)

MP Strub fait le bilan des informations disponibles concernant l'application de ces deux méthodes d'analyse de la DCO à un même échantillon, et le degré de corrélation qui semble s'en dégager. La connaissance des cas d'équivalence et de non équivalence ayant considérablement progressé ces dernières années, il serait opportun de donner une existence officielle à ces informations. Une demande en ce sens sera très prochainement faite auprès de la commission de normalisation T91B, qui est en charge des travaux sur ce paramètre en France, et de la communication avec les instances internationales (CEN et ISO) correspondantes.

Les laboratoires considèrent la ST-DCO comme une méthode de substitution pertinente pour diminuer l'exposition des techniciens de laboratoire aux réactifs.

Au cours des échanges qui suivent, **M.Coquery (Cemagref)** précise que, pour les STEP, des travaux menés au Cemagref sur l'emploi du COT et de la DCO montrent que le COT est un paramètre plus descriptif que la DCO, et précise que dans une optique européenne, la surveillance devrait sans doute basculer vers la mesure du COT, la DCO étant spécifique à la France. **M.Colin (DGPR)** l'interroge sur le degré de corrélation connu entre DCO et COT à ce jour. De l'avis général, un facteur de conversion de 2,5 est applicable de manière fiable dans le cas des rejets de STEP.

Pour la poursuite de l'opération RSDE-II, il est rappelé que la DCO est utilisée pour qualifier le jour de réalisation des prélèvements en tant que jour de fonctionnement normal de l'installation concernée. C'est pourquoi, dans ce contexte, il importe que la DCO soit mesurée de la même façon que celle utilisée pour établir les valeurs d'autosurveillance.

ML.Wolf (DREAL Hte Normandie) souhaiterait pouvoir accéder à des études sur la représentativité de la DCO en milieu saumâtre. Aucune réponse ne peut lui être apportée en séance, l'IFREMER sera sollicité dans le cadre d'AQUAREF.

5. TEMPERATURE

Un échange se développe en dehors du programme prévu concernant le retour d'expérience sur la préservation des échantillons lors du transport, particulièrement dans le cadre de l'opération RSDE II, pour laquelle des prescriptions précises ont été élaborées, avec contrôle de la température à l'arrivée au laboratoire. La température maximale doit être de 8 C. Il a été constaté pour les données actuellement disponibles que cette limite était plutôt respectée :

- Prélèvements ponctuels : 73 % conformes,
- Prélèvements automatique asservi : 86 % à température conforme.

F.Massat (LA DRÔME LABORATOIRE) suggère qu'on impose le transport réfrigéré.

6. CONCLUSION

Les principales avancées et actions à entreprendre à l'issue de la journée sont résumées par A. Morin (AQUAREF) :

1- La mesure des BDE uniquement sur phase particulaire est assez mal comprise par les laboratoires. La mesure dans le dissous n'avait pas été jugée prioritaire lors de la préparation de l'annexe 5 de la circulaire RSDE II. Il y aura lieu d'envisager la possibilité de prescrire, dans le cadre du RSDE, sur la mesure des DBE dans l'eau « totale » lorsque MES <50 mg/l, ce qui est possible techniquement.

2- Compte tenu des difficultés inhérentes à la détermination d'une LQ typique pour les rejets, en particulier dans le cas des rejets industriels (hétérogènes), il y a lieu d'associer une caractérisation de l'eau considérée (avec par exemple, pH, MES et DCO ou COT).

De ce fait, fixer des valeurs de LQ dans l'agrément pour les substances réglementées en France dans les rejets de STEP ou ICPE est particulièrement délicat.

Les laboratoires sont invités à participer au chantier actuellement en cours au sein de l'AFNOR (commission T90Q) sur la définition d'une eau résiduaire type.

Ces difficultés seront exposées au groupe de travail en charge de la révision de l'agrément.

3- Certaines LQ fixées pour la surveillance des substances dans les STEU sont considérées comme trop difficiles à atteindre par les laboratoires.

Toutes les informations sur les listes de substances ou sur les niveaux requis doivent être remontées au plus vite à AQUAREF (anne.morin@ineris.fr), avant la mise en place de la surveillance.

4- Des travaux sur la température et l'évolution de la concentration des micropolluants dans les échantillons devront être menés à terme en vue de limiter le nombre de données rejetées à cause d'une température supérieure à 8°C. Il est rappelé cependant que le laboratoire peut en commentaire dans la base RSDE expliquer les raisons pour lesquelles, bien que la température soit considérée comme hors limites, les résultats d'analyse peuvent être néanmoins recevables et que l'inspection des IC ne doit pas en faire un critère de rejet systématique.

5- La réintroduction de la limite de détection comme critère d'abandon de la surveillance initiale pose un problème notable aux laboratoires qui travaillent depuis plusieurs années uniquement avec les limites de quantification. Si en théorie, un laboratoire doit être en mesure de prendre le risque de donner la limite de détection, c'est-à-dire affirmer être en présence ou non du polluant, en pratique, selon les matrices analysées, cette détermination peut s'avérer très complexe et engendrer des coûts importants. Les laboratoires demandent unanimement à abandonner cette notion.

Une enquête de satisfaction a été distribuée par voie électronique à tous les participants ayant émargé, avec un taux de retour de 26%. Son exploitation fait

l'objet de l'annexe 14. Elle permet d'élargir les conclusions ci-dessus pour un travail à plus long terme sur 4 thématiques :

- L'analyse physico-chimique,
- Le prélèvement et la préservation des échantillons,
- L'information sur les évolutions réglementaires,
- La définition d'un mode de participation collaboratif à la préparation des futurs textes.

7. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Programme de la journée	2
Annexe 2	Liste des participants	
Annexe 3	Présentation 1 : Résumé des activités des sous-groupes techniques (SGT)	17
Annexe 4	Présentation 2 : Circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des ICPE	8
Annexe 5	Présentation 3 : Surveillance de l'émission de micropolluants par les stations de traitement des eaux usées : Circulaire du 29 septembre 2010	5
Annexe 6	Présentation 4 : Apports méthodologiques du projet AMPERES sur l'analyse des substances ciblées	17
Annexe 7	Présentation 5 à 7 : Exploitation des questions au webmaster RSDE	28
Annexe 8	Présentation 8 : Prise en compte des MES et méthodes compatibles	15
Annexe 9	Présentation 9 : Les MES : On en fait quoi?	46
Annexe 10	Présentation 10 : Établissement de limites de quantification sur les eaux de rejets	32
Annexe 11	Présentation 11 : Analyse des alkylphénols et de leurs éthoxylats	31
Annexe 12	Présentation 12 : Caractérisation de la teneur globale en matière organique	13
Annexe 13	Enquête de satisfaction et exploitation	4