

Vérification de l'efficacité d'une procédure de nettoyage sur du matériel déployé en entrée d'une station de traitement d'eaux usées pour l'analyse des micropolluants

PROCEDURE DE LA NOTE TECHNIQUE MINISTERIELLE DU 12 AOUT 2016 RELATIVE A LA RECHERCHE DE MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX BRUTES ET DANS LES EAUX USEES DE STATIONS DE TRAITEMENT DES EAUX USEES ET A LEUR REDUCTION

C. Ferret et B. Lepot

Décembre 2018

Document final

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2018, au titre de l'action « C1a1 » « Améliorer les opérations d'échantillonnage ».

Auteur (s) :

Céline Ferret
INERIS
celine.ferret@ineris.fr

Bénédicte Lepot
INERIS
benedicte.lepot@ineris.fr

Vérification du document :

Pauline Moreau
BRGM
p.moreau@brgm.fr

Marina Coquery
Irstea
Marina.coquery@irstea.fr

Nathalie Guigues
LNE
nathalie.guigues@lne.fr

Les correspondants

AFB : Nicolas Gaury, nicolas.gaury@afbiodiversite.fr

Gaëlle Deronzier, gaelle.deronzier@afbbiodiversite.fr

INERIS : Bénédicte Lepot, benedicte.lepot@ineris.fr

REFERENCE DU DOCUMENT : Céline Ferret, Bénédicte Lepot - Vérification de l'efficacité d'une procédure de nettoyage sur du matériel déployé en entrée d'une station de traitement d'eaux usées - Procédure de la note technique ministérielle du 12 août 2016, relative à la recherche de micropolluants dans les eaux brutes et dans les eaux usées de stations de traitement des eaux usées et à leur réduction - Rapport AQUAREF 2018- 25 p.

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

1. CONTEXTE	10
2. OBJECTIF	10
3. PROTOCOLE GENERAL	11
4. SUBSTANCES ETUDIEES	11
5. METHODE D'ANALYSE	12
6. CONCEPTION - DEROULEMENT DES DIFFERENTES ETAPES	12
6.1 Matériel mis en œuvre.....	12
6.2 Nettoyage.....	13
6.3 Contrôles qualité : réalisation des blancs de matériel d'échantillonnage - avant contamination	13
6.3.1 Eau de blanc	13
6.3.2 Matériel d'échantillonnage	14
6.3.3 Mode opératoire	14
6.4 Contamination volontaire des échantillonneurs - Echantillonnage 24 heures	14
6.4.1 Lieu de réalisation de l'échantillonnage	14
6.4.2 Programmation	14
6.4.3 Confection des échantillons	15
6.5 Nettoyage.....	16
6.6 Contrôles qualité : réalisation des blancs de matériel d'échantillonnage - après contamination	16
7. RESULTATS	16
7.1 Substances quantifiées différemment dans les échantillons « contamination - matrices réelles »	18
7.2 Substances quantifiées dans les 2 échantillons « contamination - matrices réelles »	18
7.3 Substances non quantifiées dans les échantillons « contamination - matrices réelles »	20
8. CONCLUSION.....	22
9. BIBLIOGRAPHIE.....	23

Liste des annexes :

Annexe 1	Liste des substances recherchées
Annexe 2	Substances pour lesquelles la LQ_{Note} n'a pas pu être respectée par le laboratoire d'analyse (LQ labo > LQ note)

RESUME

En décembre 2017, AQUAREF a organisé une journée technique « Echantillonnage des rejets canalisés » à destination des acteurs de la surveillance. Lors de cette journée, de nombreuses questions ont été posées sur la procédure de nettoyage du matériel d'échantillonnage, définie dans la note technique ministérielle du 12 août 2016, relative à la recherche de micropolluants dans les eaux brutes et dans les eaux usées traitées de station de traitement des eaux usées et à leur réduction. Ces questionnements ont porté notamment sur son efficacité vis-à-vis des eaux d'entrée de station d'épuration. Dans ce contexte, il est apparu important de tester cette procédure de nettoyage et son efficacité sur ce type d'eaux.

Une étude spécifique a été conduite en 2018 par l'INERIS dans le cadre d'Aquaref. L'objectif de cette étude était de déterminer si la procédure de nettoyage décrite dans le guide technique opérationnel AQUAREF, et reprise dans la note technique ministérielle du 12 août 2016 relative à la recherche de micropolluants dans les eaux brutes et dans les eaux traitées de stations de traitement des eaux usées et à leur réduction (annexe VII), est adaptée pour la recherche des micropolluants dans les eaux d'entrée de stations de traitement des eaux usées. L'étude s'est déroulée en 5 étapes : i) nettoyage des matériels d'échantillonnage, ii) réalisation de contrôles qualités type blanc (blancs de matériels et d'eau de blanc), iii) contamination volontaire des échantillonneurs par la réalisation d'un échantillonnage sur une eau d'entrée de station), iiiii) nettoyage des matériels d'échantillonnage après prélèvement, iiiiii) réalisation de contrôles qualités type blanc (blancs de matériels). Les essais ont été réalisés en s'appuyant sur la norme FDT 90-524 et le guide technique opérationnel d'Aquaref. Les échantillons ont été analysés par un laboratoire accrédité selon la norme NF EN ISO/CEI 17025 pour la matrice eaux résiduaires et les substances recherchées.

Les substances concernées par cette étude sont celles citées dans la note technique ministérielle du 12 août 2016 relative à la recherche de micropolluants dans les eaux brutes et dans les eaux traitées de stations de traitement des eaux usées et à leur réduction. Il s'agit de 92 substances regroupant 10 métaux, 79 composés organiques et 3 paramètres de base (St-DCO, MES, DBO5).

Les essais réalisés permettent de conclure que la **procédure de nettoyage est efficace pour la décontamination des 33 substances** quantifiées dans les échantillons d'eaux d'entrée d'une station de traitement des eaux usées particulièrement chargées. Ces 33 substances regroupent les paramètres de base (MES, St-DCO, DBO5), les métaux (chrome, cuivre, mercure, nickel, plomb, titane et zinc), le toluène, quelques HAP (anthracène, fluoranthène et naphthalène) et pesticides (chlorprophame, diclorvos, diuron, cyperméthrine, AMPA, diflufenicanil, glyphosate et imidaclopride), certains alkylphénols (4-nonylphénols, 4-nonylphénol diéthoxylate, 4-nonylphénol monoéthoxylate, 4-ter-octylphénol monoéthoxylate) et des substances autres (DEHP, phosphate de tributyle, biphenyle).

Pour les 59 substances restantes non quantifiées, cet essai ne permet pas de conclure sur l'efficacité de la procédure de nettoyage.

Mots clés (thématique et géographique) : procédure de nettoyage, contrôle qualité, eau d'entrée, station de traitement des eaux usées.

CHECKING OF THE EFFECTIVENESS OF A CLEANING PROCEDURE ON EQUIPMENT DEPLOYED IN THE INFLUENT OF WASTE WATER TREATMENT PLANT - PROCEDURE OF THE MINISTERIAL TECHNICAL NOTE OF 12 AUGUST 2016 ON THE RESEARCH OF MICROPOLLUTANTS IN RAW AND TREATED WATERS OF WASTEWATER TREATMENT PLANTS AND THEIR REDUCTION.
Céline Ferret, Bénédicte Lepot

ABSTRACT

In December 2017, AQUAREF organized a technical day "Sampling of waste water" for monitoring stakeholders. During this day, many questions were asked about the cleaning procedure of the sampling equipment, defined in the ministerial technical note of the 12th August of 2016, on its efficiency on the influent of station of treatment. In this context, it appeared important to test this cleaning procedure and its effectiveness on this type of water.

A specific study was conducted in 2018 by INERIS within the framework of Aquaref. The objective of this study was to determine whether the cleaning procedure described in the AQUAREF operational technical guide and included in the ministerial technical note of 12 August 2016 on the research of micropollutants in raw and treated waters of wastewater treatment plants and their reduction (Annex VII), is suitable for the investigation of micropollutants in the influent of waste water treatment plants. The study was carried out in 5 steps: i) cleaning of the sampling equipment, ii) carrying out quality controls (blanks of material and blank water), iii) voluntary contamination of the samplers by sampling, iii) cleaning of sampling equipment after sampling, iiiii) carrying out quality controls (material blanks). The tests were carried out based on the FD T 90-524 and Aquaref operational technical guide. The samples were analysed by an accredited laboratory according to the NF EN ISO / IEC 17025 for the waste water matrix and the desired substances.

The substances concerned by this study are those mentioned in the ministerial technical note of the 12th August of 2016. They are 92 substances containing 10 metals, 79 organic compounds and 3 basic parameters (St-COD, MES, BOD).

The tests conclude that the cleaning procedure is effective for **the decontamination of the 33 quantified substances** in the influent samples. These 33 substances include the basic parameters (MES, St-COD, BOD5), metals (chromium, copper, mercury, nickel, lead, titanium and zinc), toluene, some PAHs (anthracene, fluoranthene and naphthalene) and pesticides (chlorpropham, diclorvos, diuron, cypermethrin, AMPA, diflufenicanil, glyphosate and imidacloprid), some alkylphenols (4-nonylphenols, 4-nonylphenol diethoxylate, 4-nonylphenol monoethoxylate, 4-ter-octylphenol monoethoxylate) and other substances (DEHP, phosphate tributyl, biphenyl).

For the remaining 59 unquantified substances, this test does not allow to conclude to the effectiveness of the cleaning procedure.

Key words (thematic and geographical area): cleaning procedure, quality control, influent, waste water treatment plant

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 équivalents 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	Céline FERRET	Caroline MARCHAND	Marc DURIF
Qualité	Ingénieur à l'Unité « Accompagnement à la SURveillance de la qualité de l'air et des eaux de surfaces » Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité « Accompagnement à la SURveillance de la qualité de l'air et des eaux de surfaces » Direction des Risques Chroniques	Responsable de Pôle « Caractérisation de l'Environnement » Direction des Risques Chroniques
Visa			

1. CONTEXTE

Lors des opérations d'échantillonnage d'eaux résiduaires pour l'analyse des polluants, il est primordial de nettoyer correctement l'ensemble du matériel utilisé. Ce nettoyage permet d'éviter de contaminer l'échantillon collecté via le matériel (phénomène de relargage) ou via un précédent échantillon (contamination croisée).

Dès fin 2008, AQUAREF a engagé des actions sur les pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants émergents et prioritaires en assainissement. Ces travaux ont conduit, entre autres, à définir un protocole de nettoyage pour les matériels utilisés lors d'échantillonnages d'eaux résiduaires, qui est décrit dans le guide technique opérationnel AQUAREF de 2011 [1]. A cette époque, la circulaire du 29 septembre 2010 [2] était en vigueur, et recommandait la surveillance des micropolluants uniquement dans les eaux de rejets de station d'épuration.

A ce jour, la note technique ministérielle du 12 août 2016, relative à la recherche de micropolluants dans les eaux brutes et dans les eaux traitées de stations de traitement des eaux usées et à leur réduction [3], qui tient compte de l'évolution des connaissances (ex : nouvelles substances dangereuses prioritaires) est applicable et recommande de rechercher les micropolluants à la fois dans les eaux d'entrée et de sortie des stations de traitement des eaux usées. La particularité des eaux d'entrée est qu'elles sont très chargées en matières en suspension, graisses et composés organiques. Cela nécessite d'appliquer des modes opératoires adaptés, afin de pouvoir rechercher les micropolluants ciblés, généralement présents à l'état de traces, dans une matrice complexe.

AQUAREF a organisé une journée technique « Echantillonnage des rejets canalisés » en décembre 2017 à destination des acteurs de la surveillance (organismes de prélèvement, laboratoires, industriels, exploitants) [4]. Lors de cette journée, de nombreuses questions ont été posées sur la procédure de nettoyage du matériel d'échantillonnage, définie dans la note technique ministérielle du 12 août 2016, notamment sur son efficacité vis-à-vis des eaux d'entrée de station d'épuration.

Dans ce contexte, il est apparu important de tester cette procédure de nettoyage et son efficacité sur ce type d'eaux.

2. OBJECTIF

L'objectif de cette étude était de déterminer si la procédure de nettoyage décrite dans le guide technique opérationnel AQUAREF [1], et reprise dans la note technique ministérielle du 12 août 2016 (annexe VII) [3], est adaptée pour la recherche des micropolluants, cités dans cette note, dans les eaux d'entrée de stations de traitement des eaux usées.

3. PROTOCOLE GENERAL

Pour pouvoir valider la procédure de nettoyage, il est nécessaire de travailler avec une matrice réelle ou une eau chargée en substances. Deux options ont été envisagées :

- dopage d'une eau avec l'ensemble des substances à étudier ;
- utilisation d'une matrice réelle sans dopage, dont la composition chimique en substances n'est pas maîtrisée.

Afin d'être le plus représentatif des pratiques mises en œuvre sur le terrain, l'option matrice réelle sans dopage a été retenue. Pour cela, des échantillonnages sur 24 heures ont été réalisés en entrée de station de traitement d'eaux usées. On parlera alors de « contamination volontaire » du matériel et non d'échantillonnage. Les principales étapes de l'étude sont décrites dans la **Figure 1**.

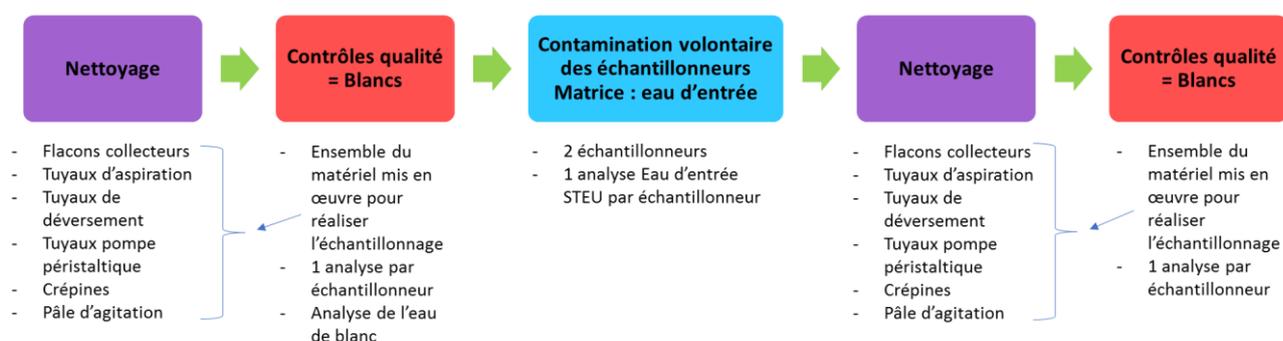


Figure 1 : Principales étapes mises en œuvre

Afin d'évaluer la procédure de nettoyage, il a été décidé de se placer dans les conditions habituelles des organismes de prélèvement et d'appliquer les recommandations émises dans la note technique ministérielle du 12 août 2016 [3] et le guide technique opérationnel [1].

L'INERIS a réalisé les opérations de nettoyage, d'échantillonnage (contamination volontaire) et de contrôles qualité (blancs).

Le laboratoire EUROFINs a fourni les glacières équipées de pains de glace, les flacons, la prestation de transport et a réalisé les analyses des substances étudiées.

4. SUBSTANCES ETUDIÉES

Les substances étudiées dans le cadre de cette étude sont les polluants spécifiques de l'état écologique (PSEE) de la note technique ministérielle du 12 août 2016 [3].

La liste des substances recherchées est présentée en Annexe 1. Elle est constituée de 92 substances regroupant 10 métaux, 79 composés organiques et 3 paramètres de base (St-DCO, MES, DBO5).

5. METHODE D'ANALYSE

Les analyses ont été réalisées sous accréditation selon la norme NF EN ISO/CEI 17025 pour la matrice eaux résiduaires.

Pour les deux échantillons d'eaux d'entrée, la concentration en matières en suspension était supérieure à 250 mg/L, les analyses des micropolluants ont été réalisées sur les deux phases (phase aqueuse, phase particulaire) sauf pour les paramètres de base, les métaux et les composés volatils.

La majorité des méthodes mises en œuvre pour les substances organiques sont des méthodes internes basées sur la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse tandem ou sur la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse tandem.

Pour les autres paramètres, le laboratoire applique les normes de référence (MES, St-DCO, chloroalcanes) ou les normes en vigueur (métaux, composés volatils et BTEX). Le Tableau 1 présente les méthodes d'analyses mises en œuvre en fonction des familles de paramètres recherchées.

Tableau 1 : Méthodes d'analyses mises en œuvre selon les familles de paramètres

Familles de paramètres	Méthodes d'analyse
Métaux	NF EN ISO 15587-1 [5] + NF EN ISO 17294-2 [6]
Composés volatils	NF EN ISO 10301 [7]
BTEX	NF ISO 11423-1 [8]

6. CONCEPTION - DEROULEMENT DES DIFFERENTES ETAPES

6.1 MATERIEL MIS EN ŒUVRE

Afin de respecter les exigences de la note technique ministérielle du 12 août 2016 [3] et du guide technique opérationnel [1] en termes de nature de matériel, les équipements suivants ont été utilisés pour l'étude :

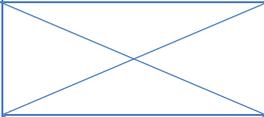
- deux échantillonneurs automatiques à pompes péristaltiques réfrigérés équipés chacun de :
 - o 1 flacon collecteur en verre ;
 - o 1 tuyau d'aspiration et de déversement en téflon® ;
 - o 1 tuyau pompe péristaltique en silicone ;
 - o 1 crépine.
- pour l'étape d'homogénéisation des échantillons :
 - o 1 agitateur de laboratoire ;
 - o 1 pâle d'agitation de type quadripale rectangulaire à flux axial en inox.

Il est à noter que pour la réalisation des blancs, deux flacons collecteurs en verre ont été nécessaires pour chaque échantillonneur : le premier servant de réservoir de stockage de l'eau de blanc (qui n'est pas utilisé lors de l'échantillonnage) et le second assurant sa fonction de flacon collecteur.

6.2 NETTOYAGE

Les différents matériels ont été nettoyés en appliquant la méthodologie décrite dans la note technique ministérielle du 12 août 2016 [3]. Selon la nature des matériels, l'ensemble des étapes de nettoyage ou une partie seulement a été mis(e) en œuvre, ce qui est synthétisé dans le Tableau 2. Sous le terme lavage, il faut entendre l'utilisation d'une éponge ou d'un goupillon afin d'atteindre toutes les parties des flacons collecteurs, crépines et pâle d'agitation.

Tableau 2 : Etapes de nettoyage mises en œuvre en fonction de la nature des matériaux

Etapes de nettoyage	Polluants éliminés	Matériels concernés	
Lavage à l'eau du robinet	Paramètres de base	Tuyaux pompe péristaltique (silicone)	Flacons collecteurs en verre ; Tuyaux d'aspiration et de déversement en téflon® ; Crépines ; Pâle d'agitation.
Lavage à l'eau chaude puis lavage à l'aide d'une solution diluée de détergent alcalin sans phosphate			
Lavage à l'eau acidifiée (acide acétique 80%, dilué au ¼)	Métaux		
3 Rinçages à l'eau déminéralisée			
2 Rinçages à l'acétone ultrapure	Micropolluants organiques		
3 Rinçages à l'eau déminéralisée			

6.3 CONTROLES QUALITE : REALISATION DES BLANCS DE MATERIEL D'ECHANTILLONNAGE - AVANT CONTAMINATION

6.3.1 EAU DE BLANC

L'eau utilisée pour la réalisation des contrôles qualité est l'eau d'Evian®. Elle a été analysée une seule fois lors des contrôles qualités réalisés avant contamination afin de vérifier l'absence de contamination au sein du processus analytique du laboratoire.

6.3.2 MATERIEL D'ÉCHANTILLONNAGE

Le FD T 90-524 [9] définit sous le terme « matériel d'échantillonnage » l'ensemble des matériels mis en œuvre pour réaliser le prélèvement c'est-à-dire le système de prélèvement, les systèmes d'agitation, les systèmes de distribution, etc. Il s'agit de l'ensemble des matériels précédemment nettoyés, listés au §6.1.

6.3.3 MODE OPERATOIRE

La méthodologie qui a été mise en œuvre pour la réalisation des blancs de matériel d'échantillonnage est celle décrite dans le guide technique opérationnel Aquaref [1] et la norme AFNOR FD T 90-524 [9] à savoir :

- remplir un flacon collecteur en verre propre avec de l'eau d'Evian® et plonger le tuyau d'aspiration préalablement lavé à l'intérieur et dont l'extérieur aura été nettoyé sur la longueur prévue pour être plongée dans l'eau à prélever ;
- placer un flacon collecteur en verre propre dans l'échantillonneur automatique et y placer le tuyau de déversement ;
- déclencher un cycle de prélèvements automatiques de façon à disposer d'un volume déversé suffisant pour les analyses chimiques et le rinçage des flacons à remplir pendant une durée de 3 heures minimum ;
- en fin de cycle de prélèvement, dans le flacon collecteur rempli, placer la pale d'agitation ainsi que le tuyau permettant le remplissage des flacons destinés aux laboratoires d'analyses ;
- procéder au remplissage des flacons en utilisant le mode « purge » de l'échantillonneur automatique ;
- envoyer les échantillons à 5 ± 3 °C au laboratoire d'analyses.

6.4 CONTAMINATION VOLONTAIRE DES ÉCHANTILLONNEURS - ÉCHANTILLONNAGE 24 HEURES

6.4.1 LIEU DE RÉALISATION DE L'ÉCHANTILLONNAGE

Les essais ont été réalisés à la station de traitement des eaux usées (STEU) de Montataire (60). Cette station, d'une capacité nominale de 110 000 E.H, est de type mixte, c'est-à-dire qu'elle reçoit des eaux résiduaires domestiques et des eaux résiduaires industrielles.

Les deux échantillonneurs ont été installés le même jour en entrée de la station, en amont des dégrilleurs.

6.4.2 PROGRAMMATION

L'échantillonneur a été asservit au temps, du fait que l'objectif de l'étude est d'évaluer l'efficacité de la procédure de nettoyage et en aucun cas de caractériser l'effluent journalier entrant dans la station.

Après contrôle métrologique, chaque échantillonneur a été programmé spécifiquement pour fonctionner pendant 24 heures. Le déclenchement des deux échantillonneurs a été décalé dans le temps (environ 1 heure de décalage entre les deux échantillonneurs, temps nécessaire aux vérifications). Il s'agit donc de deux échantillonnages indépendants.

6.4.3 CONFECTION DES ECHANTILLONS

Au bout de 24 heures, les échantillons contenus dans les flacons collecteurs des deux échantillonneurs ont été récupérés et traités de la manière suivante, conformément aux préconisations du guide technique opérationnel [1], à savoir :

- **homogénéisation** (Figure 2) :
 - installation du flacon collecteur et de l'agitateur de laboratoire équipé de sa pale d'agitation ;
 - réglage de la hauteur et de l'inclinaison de l'hélice :
 - hauteur : 1/5 de la hauteur par rapport à l'interface eau/air ;
 - inclinaison : homogénéisation optimale limitant l'effet vortex ;
 - les deux échantillonneurs étant équipés de pompes péristaltiques pouvant fonctionner dans les deux sens (aspiration - purge), mise en place de la ligne d'aspiration dans le flacon collecteur
 - mise sous agitation de l'hélice et fonctionnement de l'ensemble pendant quelques minutes pour stabiliser le mélange ;
- **distribution** dans les flacons destinés à l'analyse (Figure 2) :
 - en maintenant l'agitation dans le flacon collecteur ;
 - distribution flacon par flacon en commençant par les flacons destinés à la recherche de paramètres volatils ;
 - remplissage des flacons conformément aux consignes du laboratoire : au ras bord, sauf si présence d'agent de conservation dans le flacon en fonction du paramètre recherché.

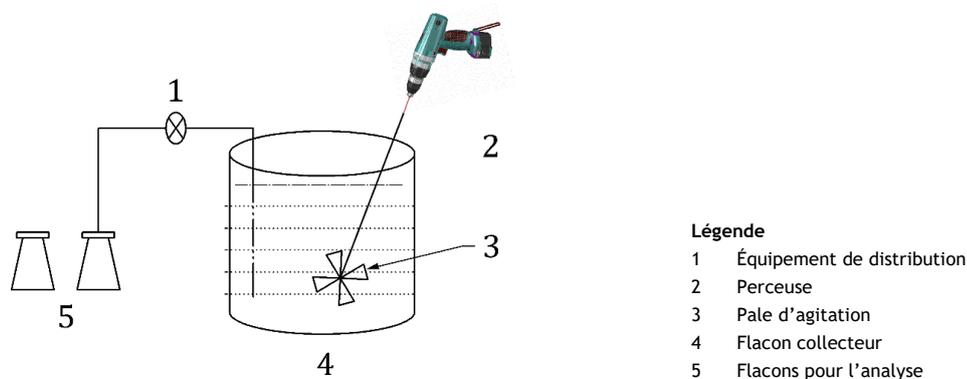


Figure 2 : Etape d'homogénéisation et de répartition dans les différents flacons destinés à l'analyse

- **conservation et transport** :

- mise en place des flacons dans des pochettes de protection ;
- remplissage des glacières avec les flacons et les pains de glaces préalablement congelés de façon à maintenir une température de $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$ à l'intérieur de l'enceinte réfrigérée pendant le transport ;
- expédition et prise en charge au laboratoire dans les 24 heures suivant la fin de l'échantillonnage.

6.5 NETTOYAGE

Une fois les échantillons constitués et envoyés au laboratoire pour analyse, les matériels décrits au § 6.1 ont été nettoyés à nouveau selon le protocole décrit au § 6.2.

6.6 CONTROLES QUALITE : REALISATION DES BLANCS DE MATERIEL D'ECHANTILLONNAGE - APRES CONTAMINATION

Une fois nettoyés, les matériels ont été mis en œuvre afin de réaliser à nouveau un blanc de matériel d'échantillonnage comme décrit au § 6.3.

7. RESULTATS

Les échantillons ont été expédiés et réceptionnés par le laboratoire en moins de 24 heures après la fin de l'échantillonnage. La température de l'enceinte réfrigérée durant les opérations d'échantillonnage et de transport a été maintenue à $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$.

Il est important de rappeler que ces essais ont été réalisés en double, à l'aide de deux échantillonneurs, mais sur une seule matrice eau d'entrée ayant des caractéristiques physico-chimiques propres. Les conclusions sur l'efficacité de la procédure de nettoyage sont spécifiques à ces conditions (présence et niveaux de concentration des micropolluants, composition de la matrice). Elles ne sont pas forcément généralisables à l'ensemble des matrices pouvant être étudiées.

Au total, 33 substances sur 92 ont été quantifiées dans les échantillons « contamination - matrices réelles » (dans l'un ou les deux), qui correspondent aux eaux d'entrée de la station. Ces 33 substances appartiennent à 8 familles de paramètres qui sont les paramètres de base, les métaux, les BTEX, les HAP, les pesticides, les alkylphénols et les autres.

Au total, 5 substances sur 92 ont été quantifiées dans les blancs (avant ou après contamination) et dans l'eau d'Evian® (eau de blanc). Ces 5 substances sont la St-DCO, le cuivre, le nickel, le zinc et le monobutylétain cation. Le monobutylétain cation n'est quantifié que dans les blancs (avant, après et eau d'Evian®).

A noter toutefois, que pour certaines substances, les LQ laboratoire pour les blancs sont plus faibles que les LQ annoncées pour la matrice réelle (eau résiduaire).

Le tableau 3 ci-après présente les résultats obtenus pour l'ensemble des substances pour lesquelles il y a eu une quantification.

Tableau 3 : Résultats obtenus pour l'ensemble des échantillons

Paramètres	Unités	Contamination - matrices réelles		Blanc « système d'échantillonnage » avant		Blanc « système d'échantillonnage » après		Eau d'Evian®
		Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 1	Echantillon 2	
Paramètres de Base								
Demande biochimique en oxygène (DBO5)	mg/L	660	360	<3	<3			<3
Matières en suspension (MES)	mg/L	650	440	<2	<2			<2
Demande chimique en oxygène (ST-DCO)	mg O ₂ /L	1250	1080	6	8			8
Métaux totaux								
Chrome	mg/L	0,015	0,007		<0,005			<0,005
Cuivre	mg/L	0,152	0,121		<0,005			0,024
Mercuré	µg/L	0,33	0,20		<0,05			<0,05
Nickel	mg/L	0,032	0,008		0,029			<0,005
Plomb	mg/L	0,029	0,021		<0,002			<0,002
Titane	mg/L	0,032	0,029		<0,005			<0,005
Zinc	mg/L	0,563	0,427		0,006			<0,005
BTEX								
Toluène	µg/L	3,2	2,9					
HAP								
Anthracène	µg/L	0,119	0,310					
Benzo(a)pyrène	µg/L	<0,055	0,054					
Benzo(k)fluoranthène	µg/L	<0,055	0,072					
Fluoranthène	µg/L	0,222	0,214					
Naphtalène	µg/L	0,160	0,319					
Pesticides								
Chlorprophame	µg/L	0,111	0,116					
Dichlorvos	µg/L	0,066	0,072					
Diuron	µg/L	3,40	3,50					
Nicosulfuron	µg/L	0,066	<0,100					
Cyperméthrine	µg/L	5,68	3,35					
Aminotriazole	µg/L	<0,20	0,14					
AMPA	µg/L	2,3	2,1					
Diflufenicanil	µg/L	0,117	0,132					
Glyphosate	µg/L	0,38	0,64					
Imidaclopride	µg/L	0,093	0,138					
Autres								
Biphényle	µg/L	0,259	0,291					
Phosphate de tributyle	µg/L	0,7	0,3					
Di(2-ethylhexyl)phtalate (DEHP)	µg/L	19	51					
Alkylphénols								
4-Nonylphenols	µg/L	1,2	0,88					
4-nonylphénol diethoxylate (NP2OE)	µg/L	0,51	0,46					
4-nonylphénol monoethoxylate (NP1OE)	µg/L	1,0	0,93					
4-tert-octylphénol monoethoxylate (OP1OE)	µg/L	0,13	0,12					
Organoétains								
Monobutylétain cation	µg/L	<0,12	<0,12	0,06	<0,02	0,07	0,02	0,09

Les sigles indiquent que les concentrations mesurées sont inférieures à la LQ.

7.1 SUBSTANCES QUANTIFIEES DIFFEREMMENT DANS LES ECHANTILLONS « CONTAMINATION - MATRICES REELLES »

Le Tableau 3 met en évidence des différences entre les échantillons « contamination - matrices réelles » pour les 4 substances suivantes : le benzo(a)pyrène, le benzo(k)fluoranthène, le nicosulfuron et l'aminotriazole. En effet, la quantification de ces substances n'est pas systématique dans les 2 échantillons (elles sont soit quantifiées, soit inférieures à la LQ). Toutefois, les valeurs quantifiées sont très proches de la LQ ou les LQ ont été réévaluées (ex : benzo(a)pyrène, benzo k fluoranthène).

Ces substances n'ont pas été retrouvées ni dans l'eau d'Evian®, ni dans les blancs avant contamination, ni dans ceux après contamination.

La procédure de nettoyage est efficace pour ces 4 substances dans le cas étudié.

7.2 SUBSTANCES QUANTIFIEES DANS LES 2 ECHANTILLONS « CONTAMINATION - MATRICES REELLES »

PARAMETRES DE BASE :

Concernant les paramètres de base, 3 substances ont été quantifiées : la DBO5, les MES et la St-DCO (Tableau 3).

La St-DCO a été quantifiée dans les blancs avant contamination (échantillons 1 et 2), à des teneurs respectives de 6 et 8 mg O₂/L, ce qui est inférieur à la LQ Agrément [10] (LQ Agrément 10 mg/L). Or, la St-DCO a également été quantifiée à cette teneur dans l'eau Evian. Ainsi, ces valeurs sont conformes au regard de la note technique ministérielle du 12 août 2016 [3].

Les autres paramètres (DBO5 et MES) n'ont pas été retrouvés dans l'eau d'Evian®, ni dans les blancs avant contamination, ni dans ceux après contamination.

La procédure de nettoyage du matériel est efficace pour la décontamination des paramètres de base (DBO5, St-DCO, MES), d'autant plus que ces eaux d'entrée de station de traitement d'eaux usées sont particulièrement chargées (MES oscillant entre 440 et 650 mg/L et St-DCO oscillant entre 1080 et 1250 mg/L).

METAUX TOTAUX :

Sept métaux sur 8 ont été quantifiés dans les échantillons de STEP. Il s'agit du chrome, du cuivre, du mercure, du nickel, du plomb, du titane et du zinc. Ils sont quantifiés à des concentrations comprises entre 0,007 et 0,563 mg/L, sauf pour le mercure qui est quantifié à environ 0,25 µg/L (tableau 3). Seul l'arsenic n'a jamais été quantifié.

Deux de ces métaux sont quantifiés dans un des blancs avant « contamination » (échantillon 2) : le zinc et le nickel. Le zinc est quantifié à une concentration de 0,006 mg/L, valeur très proche de la LQ_{Note}¹ (LQ_{Note} 0,005 mg/L). Compte tenu de l'incertitude analytique du laboratoire (35% au niveau de la LQ), il peut être considéré que cette valeur n'est pas significativement différente de la LQ_{Note}. En revanche, le nickel est retrouvé à une concentration de 0,029 mg/L. Les échantillons ayant subi la même procédure de nettoyage, il est difficile d'expliquer l'origine de cette contamination. Néanmoins, aucun métal n'est retrouvé dans les blancs après contamination, ce qui peut laisser penser à une contamination ponctuelle lors du processus analytique.

De plus, le laboratoire a quantifié du cuivre (0,024 mg/L) dans l'eau d'Evian®. Etant donné que la bouteille fournie n'a pas été manipulée, ni ouverte, que le cuivre n'est retrouvé dans aucun autre blanc et du fait du caractère ubiquiste de ce composé, il est suspecté une contamination ponctuelle au niveau du laboratoire.

Pour conclure, au regard de ces constats, la procédure de nettoyage est jugée efficace pour la décontamination des 7 métaux à ces niveaux de concentration.

BTEX :

Concernant les BTEX, un seul paramètre a été quantifié, le toluène, retrouvé à une concentration de l'ordre de 3 µg/L dans les échantillons 1 et 2 « contamination - matrices réelles ». Le toluène n'a pas été quantifié dans l'eau d'Evian®, ni dans les blancs avant contamination, ni dans ceux après contamination.

La procédure de nettoyage du matériel est efficace pour la décontamination du toluène à ce niveau de concentration.

HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES :

Concernant les HAP, 3 paramètres ont été quantifiés : l'anthracène, le fluoranthène et le naphthalène. Ces substances n'ont pas été quantifiées ni dans l'eau d'Evian®, ni dans les blancs avant contamination, ni dans ceux après contamination.

La procédure de nettoyage est efficace pour ces 3 HAP à ces niveaux de concentration.

PESTICIDES :

Concernant les pesticides, 8 paramètres ont été quantifiés, il s'agit du chlorprophame, du dichlorvos, du diuron, de la cyperméthrine, de l'AMPA, du diflufenicanil, du glyphosate et de l'imidaclopride. Ces paramètres n'ont pas été quantifiés ni dans l'eau d'Evian®, ni dans les blancs avant contamination, ni dans ceux après contamination.

La procédure de nettoyage est efficace pour ces 8 pesticides à ces niveaux de concentration.

¹ LQ imposée aux laboratoires pour la mise en œuvre des campagnes de mesure RSDE/STEU.

« AUTRES » :

Concernant la famille « autres », 3 paramètres ont été quantifiés, il s'agit du biphényle, du phosphate de tributyle et du di(2-ethylhexyl)phtalate (DEHP). Ces substances n'ont pas été quantifiées ni dans l'eau d'Evian®, ni dans les blancs avant contamination, ni dans ceux après contamination.

La procédure de nettoyage est efficace pour ces 3 paramètres, à ces niveaux de concentration.

ALKYLPHENOLS :

Concernant les alkylphénols, 4 paramètres ont été quantifiés : le 4-nonylphénol, le 4-nonylphénol diéthoxylate (NP2OE), le 4-nonylphénol monoéthoxylate (NP1OE) et le 4-tert-octylphénol monoéthoxylate (OP1OE). Les concentrations retrouvées dans les échantillons 1 et 2 « contamination - matrices réelles » sont du même ordre de grandeur, comprises entre 0,12 et 1,2 µg/L en fonction du paramètre.

Ces alkylphénols n'ont pas été quantifiés dans l'eau d'Evian®, ni dans les blancs avant contamination, ni dans ceux après contamination.

La procédure de nettoyage est efficace pour la décontamination de ces alkylphénols, à ces niveaux de concentration.

7.3 SUBSTANCES NON QUANTIFIEES DANS LES ECHANTILLONS « CONTAMINATION - MATRICES REELLES »

LQ_{LABORATOIRE} > LQ_{NOTE} POUR LES ECHANTILLONS « CONTAMINATION - MATRICES REELLES » :

Pour certaines substances (15 environ dont la liste est présentée en Annexe 2), les LQ_{Note} n'ont pas pu être respectées pour les échantillons, du fait de la complexité de la matrice. De ce fait, la LQ_{Laboratoire} a été augmentée. Toutefois, hormis pour le monobutylétain cation, les résultats obtenus sur l'eau d'Evian®, les blancs avant et après contamination, sont systématiquement inférieurs à la LQ_{Note}. Dans ce cas, l'efficacité de la procédure ne peut pas être validée du fait que l'on ignore si les substances étaient présentes ou non dans les eaux d'entrée au regard de la LQ_{Note}.

Cas particulier du monobutylétain cation :

Ce composé n'a pas été quantifié dans les échantillons « contamination - Matrices réelles » ($LQ_{Laboratoire} > 3 \times LQ_{Note}$). Cependant, il a été quantifié dans 4 échantillons (Eau d'Evian®, blanc avant contamination 1 et blanc après contamination 1 et 2) à des concentrations comprises entre 0,02 et 0,09 µg/L. Ainsi, les résultats rendus sont inférieurs à la LQ_{Laboratoire} pour les échantillons « contamination - Matrices réelles » mais cela ne signifie pas forcément la non-présence de monobutylétain cation dans l'effluent, aux faibles concentrations citées précédemment. Reconnu comme difficilement analysable et sensible aux contaminations, les concentrations retrouvées ne sont pas forcément imputables aux opérations d'échantillonnage.

RESPECT DE LA LQ_{NOTE} POUR LES ECHANTILLONS « CONTAMINATION - MATRICES REELLES » :

Pour les 58 substances restantes, elles n'ont été quantifiées ni dans les échantillons « contamination - Matrices réelles », ni dans les blancs, ni dans l'eau d'Evian®, avec une LQ_{Laboratoire} respectant la LQ_{Note} pour tous les échantillons.

Dans ce cas précis, il n'a pas été possible d'évaluer l'efficacité de la procédure de nettoyage pour ces substances étant donné qu'il n'y a pas eu contamination des appareillages utilisés (absence des substances dans l'eau d'entrée de la station de traitement des eaux usées).

8. CONCLUSION

Suite à la sollicitation des organismes de prélèvement lors de la journée technique échantillonnage du 5 décembre 2017, Aquaref a initié une étude afin de vérifier l'efficacité de la procédure de nettoyage décrite dans la note technique ministérielle du 12 août 2016 [3] sur le matériel d'échantillonnage déployé sur les eaux d'entrée de stations de traitement des eaux usées.

Les essais ont été réalisés au laboratoire et sur une station d'épuration. Les opérations d'échantillonnage et de contrôle qualité mises en œuvre ont respecté les référentiels normatifs et le guide technique opérationnel Aquaref [1] [9]. L'étude a porté sur l'ensemble des substances de la note technique ministérielle du 12 août 2016 [3].

Les essais réalisés permettent de conclure que la procédure de nettoyage est efficace pour la décontamination des 33 substances quantifiées dans les échantillons d'eaux d'entrée d'une station de traitement des eaux usées particulièrement chargées en paramètres de base.

Ces 33 substances regroupent les paramètres de base (MES, St-DCO, DBO5), les métaux (chrome, cuivre, mercure, nickel, plomb, titane et zinc), le toluène, quelques HAP (anthracène, fluoranthène et naphthalène) et pesticides (chlorprophame, diclorvos, diuron, cyperméthrine, AMPA, diflufenicanil, glyphosate et imidaclopride), certains alkylphénols (4-nonylphénols, 4-nonylphénol diéthoxylate, 4-nonylphénol monoéthoxylate, 4-ter-octylphénol monoéthoxylate) et des substances autres (DEHP, phosphate de tributyle, biphényle).

Pour les 59 substances restantes non quantifiées, cet essai ne permet pas de conclure sur l'efficacité de la procédure de nettoyage. Ceci montre les limites de l'étude. En effet il est difficile de trouver une matrice réelle contaminée par toutes les substances citées dans la note technique ministérielle du 12 août 2016 [3]. L'approche dopage d'une matrice pourrait être envisagée mais serait moins représentative.

Il est important de rappeler que ces essais ont été réalisés, en double à l'aide de deux échantillonneurs et sur une seule matrice eau d'entrée de station de traitement d'eaux usées ayant des caractéristiques physico-chimiques propres. Les conclusions de cette étude sur l'efficacité de la procédure de nettoyage sont spécifiques à ces conditions (niveau de concentration, composition de la matrice). Elles ne sont pas forcément généralisables à l'ensemble des matrices pouvant être étudiées.

9. BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Eymery, J.-M. Choubert, B. Lepot, J. Gasperi, J. Lachenal, M. Coquery (2011). Guide technique opérationnel : Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel. Aquaref, 85 p.
- [2] Circulaire du Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du développement durable et de la mer, 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 (abrogée).
- [3] Note technique ministérielle du 12 août 2016 relative à la recherche de micropolluants dans les eaux brutes et dans les eaux usées traitées de station de traitement des eaux usées et à leur réduction - Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer.
- [4] Programme, Présentations et bilan de la journée accessibles sous <https://www.aquaref.fr/journee-technique-risques-contamination-lors-operations-echantillonnage>
- [5] AFNOR, NF EN ISO 15587-1 (2002) Qualité de l'eau -- Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau -- Partie 1 : Digestion à l'eau régale
- [6] AFNOR, NF EN ISO 17294-2 (2016) Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage des éléments sélectionnés y compris les isotopes d'uranium.
- [7] AFNOR, NF EN ISO 10301 (1997) Qualité de l'eau -- Dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils -- Méthodes par chromatographie en phase gazeuse
- [8] AFNOR, NF ISO 11423-1 (1997) Qualité de l'eau - Détermination du benzène et de certains dérivés benzéniques - Partie 1 : méthode par chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête.
- [9] AFNOR, FD T 90-524 (2015) Contrôle qualité - Contrôle qualité pour l'échantillonnage et la conservation des eaux »
- [10] Avis au journal officiel du 14 avril 2018 relatif aux limites de quantification des couples paramètres-matrices de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques.

Annexe 1 : Liste des 92 substances recherchées dans les eaux de STEP et les blancs « Système d'échantillonnage »

Familles	Paramètres	Code sandre	Familles	Paramètres	Code sandre
Paramètre de base	DBO5	1313	Organétains	Triphénylétaïn cation	6372
Paramètre de base	MES	1305	PBDE	BDE 028	2920
Paramètre de base	St-DCO	6396	PBDE	BDE 047	2919
Alkylphénols	Nonylphénols	1958	PBDE	BDE 099	2916
Alkylphénols	NP10E	6366	PBDE	BDE 100	2915
Alkylphénols	NP20E	6369	PBDE	BDE 153	2912
Alkylphénols	Octylphénols	1959	PBDE	BDE 154	2911
Alkylphénols	OP10E	6370	PBDE	BDE 183	2910
Alkylphénols	OP20E	6371	PBDE	BDE 209 (décarbomodiphényl oxyde)	1815
Autres	Biphényle	1584	Pesticides	2,4 D	1141
Autres	Chloroalcanes C10-C13	1955	Pesticides	2,4 MCPA	1212
Autres	Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)	6616	Pesticides	Aclonifene	1688
Autres	Hexabromocyclododecane (HBCDD)	7128	Pesticides	Aminotriazole	1105
Autres	Phosphate de tributyle (TBP)	1847	Pesticides	AMPA (Acide aminométhylphosphonique)	1907
Autres	Sulfonate de perfluorooctane (PFOS)	6560	Pesticides	Azoxystrobine	1951
BTEX	Benzène	1114	Pesticides	Bentazone	1113
BTEX	Ethylbenzène	1497	Pesticides	Bifenox	1119
BTEX	Toluène	1278	Pesticides	Boscalid	5526
BTEX	Xylènes (Somme o,m,p)	1780	Pesticides	Chlorprophame	1474
Chlorobenzènes	Hexachlorobenzène	1199	Pesticides	Chlortoluron	1136
Chlorobenzènes	Pentachlorobenzène	1888	Pesticides	Cybutrine	1935
Chlorophénols	Pentachlorophénol	1235	Pesticides	Cyperméthrine	1140
COHV	1,2 dichloroéthane	1161	Pesticides	Cyprodinil	1359
COHV	Dichlorométhane	1168	Pesticides	Dichlorvos	1170
COHV	Tétrachloroéthylène	1272	Pesticides	Dicofol	1172
COHV	Tétrachlorure de carbone	1276	Pesticides	Diflufenicanil	1814
COHV	Trichloroéthylène	1286	Pesticides	Diuron	1177
COHV	Trichlorométhane (chloroforme)	1135	Pesticides	Glyphosate	1506
COHV ou autres	Hexachlorobutadiène	1652	Pesticides	Heptachlore	1197
HAP	Anthracène	1458	Pesticides	Heptachlore epoxide (exo)	1748
HAP	Benzo (a) Pyrène	1115	Pesticides	Imidaclopride	1877
HAP	Benzo (b) Fluoranthène	1116	Pesticides	Iprodione	1206
HAP	Benzo (g,h,i) Pérylène	1118	Pesticides	Isoproturon	1208
HAP	Benzo (k) Fluoranthène	1117	Pesticides	Métaldéhyde	1796
HAP	Fluoranthène	1191	Pesticides	Métazachlore	1670
HAP	Indeno (1,2,3-cd) Pyrène	1204	Pesticides	Nicosulfuron	1882
HAP	Naphtalène	1517	Pesticides	Oxadiazon	1667
Métaux	Arsenic (métal total)	1369	Pesticides	Pendiméthaline	1234
Métaux	Cadmium (métal total)	1388	Pesticides	Quinoxyfène	2028
Métaux	Chrome (métal total)	1389	Pesticides	Tebuconazole	1694
Métaux	Cobalt	1379	Pesticides	Terbutryne	1269
Métaux	Cuivre (métal total)	1392	Pesticides	Thiabendazole	1713
Métaux	Mercure (métal total)	1387			
Métaux	Nickel (métal total)	1386			
Métaux	Plomb (métal total)	1382			
Métaux	Titane (métal total)	1373			
Métaux	Zinc (métal total)	1383			
Organétains	Dibutylétaïn cation	7074			
Organétains	Monobutylétaïn cation	2542			
Organétains	Tributylétaïn cation	2879			

Annexe 2 : Substances pour lesquelles la LQ_{Note} n'a pas pu être respectée par le laboratoire d'analyse (LQ labo > LQ note)

Contamination - Matrices réelles	
Echantillon 1	Echantillon 2
Benzo(a)pyrène	Benzo(b)fluoranthène
Benzo(b)fluoranthène	Benzo(g,h,i)pérylène
Benzo(g,h,i)pérylène	Indéno(1,2,3,cd)pyrène
Benzo(k)fluoranthène	PCB28
Indéno(1,2,3,cd)pyrène	PCB52
PCB28	PCB101
PCB52	PCB118
PCB101	PCB138
PCB118	PCB153
PCB138	PCB180
PCB153	BDE28
PCB180	Dibutylétain cation
BDE28	Tributylétain cation
Dibutylétain cation	Monobutylétain cation
Tributylétain cation	Triphénylétain cation
Monobutylétain cation	
Triphénylétain cation	