



Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants émergents et prioritaires en assainissement collectif et industriel

## **Présentation du contexte et l'indispensable maîtrise de la qualité de l'étape de prélèvement**

Marina Coquery  
Cemagref



Journée de restitution et d'échange Aquaref  
- AELB - 11 nov 2011





## Contexte

✓ Depuis l'adoption de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE, 2000), plusieurs actions s'attachent à la mesure de substances chimiques prioritaires présentes en très faible concentration dans les matrices environnementales de nature complexe : eaux de rejets ICPE, STEP etc.

✓ Circulaire du 5 janvier 2009 « Poursuite de l'action RSDE » qui fixe les modalités de la surveillance des **substances dangereuses** dans les rejets industriels ; elle englobe de **prescriptions techniques** applicables aux opérations de prélèvements et d'analyses (annexe 5) **Ces prescriptions ne sont pas assez explicites pour les préleveurs (ex: protocoles non défini pour l'homogénéisation de l'échantillon, choix du flaconnage de collecte pour une recherche simultanée de différentes substances, etc.)**

✓ Circulaire « STEU » du 29 septembre 2010 : recommandations analogues pour la « surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées »



## Contexte

✓ Des guides existent (ISO 5667-10 et 5667-3, FDT 90-523-2)  
... Mais lacunes ou informations contradictoires

✓ **Prescriptions peu explicites pour :**

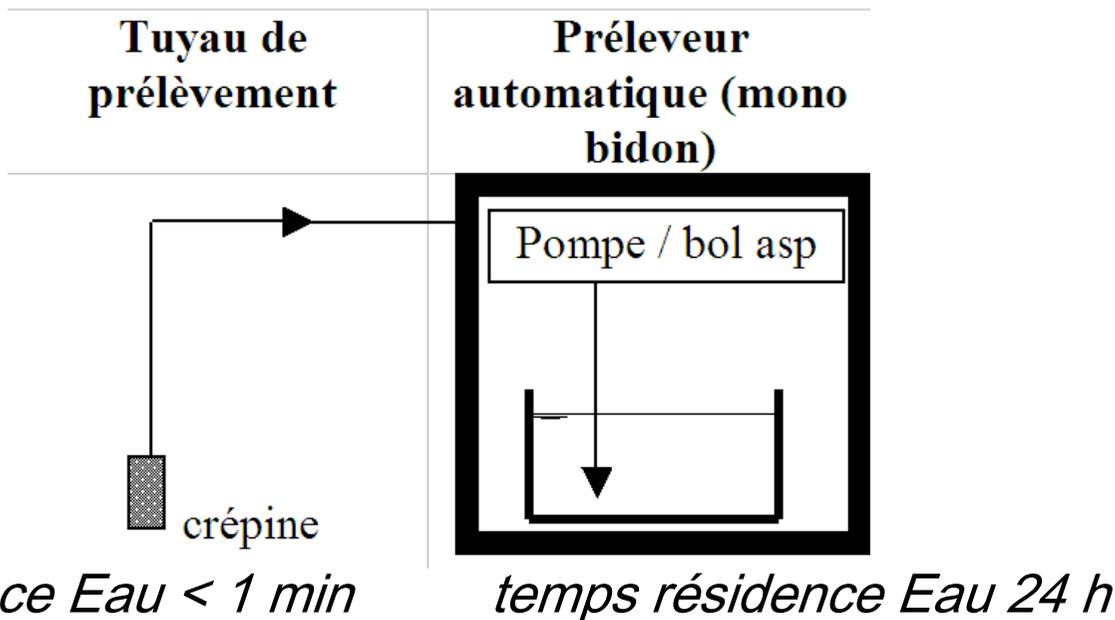
- Le **conditionnement** : protocole d'homogénéisation non défini
- Les **blancs** de prélèvement / vérification : protocole non défini
- La **nature du flaconnage** de collecte pour une recherche simultanée de différentes substances : non défini
- La **conservation** des échantillons avant analyse : techniques alternatives à la réfrigération ?

# Etape 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





## Contrôles qualité pour l'échantillonnage

Les bases de la fiabilité des opérations d'échantillonnage doivent être des pratiques d'assurance qualité cohérentes et adaptées. Les contrôles qualité ne remplacent bien sûr pas le respect des règles de base de ce système. Ils doivent s'y intégrer et venir le conforter.

Ces règles sont par exemple :

- **La formation et l'habilitation des personnes en charge des prélèvements**
- **Le respect des guides techniques et normes existant**
- **La réalisation d'un échantillonnage respectant les exigences du client en charge de la campagne (respect des points géographiques précis identifiés, des périodes d'échantillonnage, des protocoles spécifiques indiqués)**
- **La documentation**

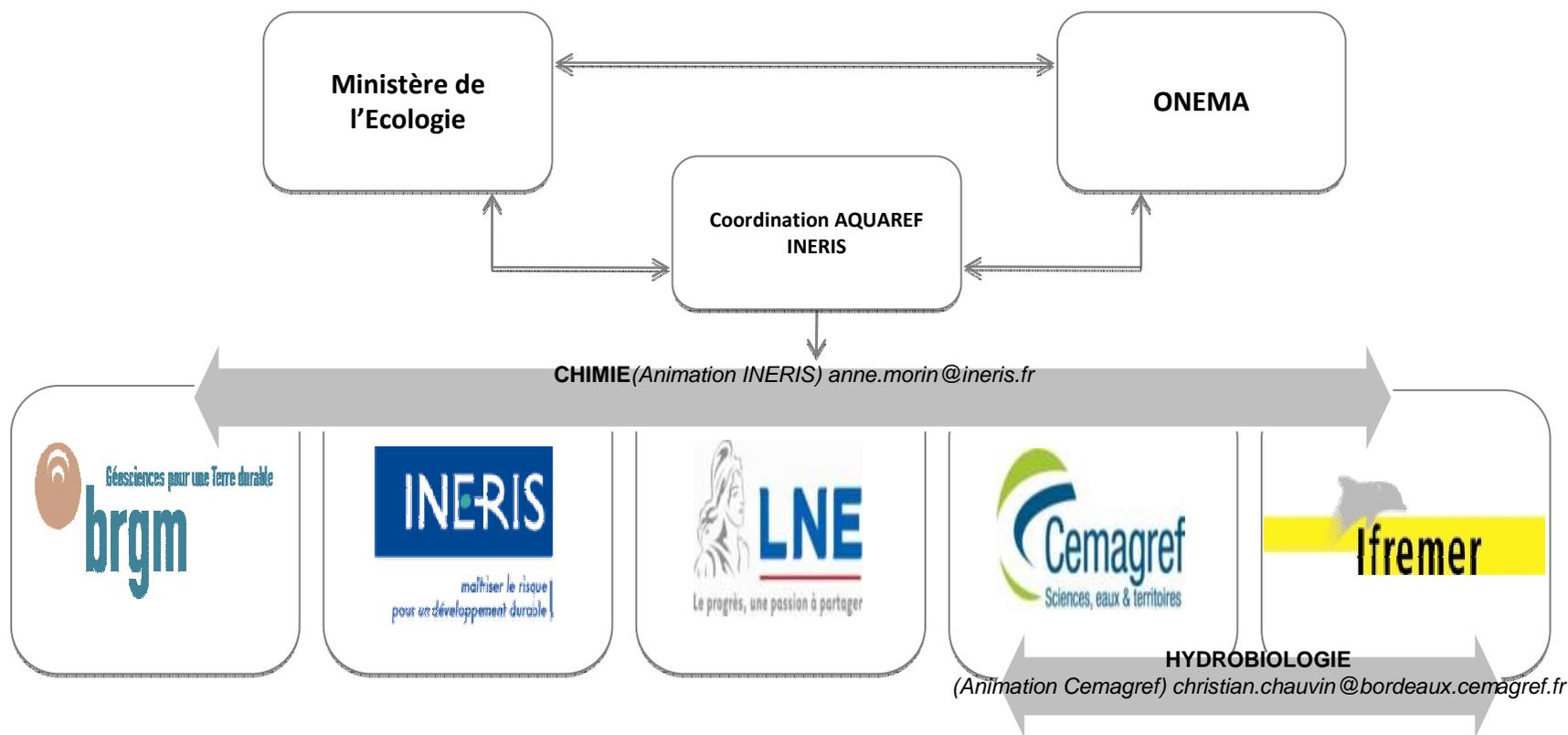


## **Création d'un espace d'échanges** **Pratiques d'échantillonnage en** **assainissement pour la mesure des micropolluants**

- **1<sup>er</sup> séminaire technique (nov. 2008)** → 36 participants  
=> démontre l'intérêt de préciser les conditions de réalisation de certaines méthodologies
- **Création des SGT** → 35 réponses positives pour participer
  - ✓ Organismes de recherche
  - ✓ Laboratoires
  - ✓ Agence de l'Eau, Onema, Grand Lyon
  - ✓ Industriels (traiteurs d'eau)
- Travaux réalisés dans le cadre **du programme d'activité AQUAREF, soutenu par l'ONEMA**, au titre de l'action intitulée « Développement et optimisation des méthodes physico-chimiques »,



# Laboratoire national de référence sur la surveillance des milieux aquatiques



Programme et activités à consulter sur le site : [www.aquaref.fr](http://www.aquaref.fr)



Journée de restitution et d'échange Aquaref  
- AELB - 11 nov 2011

- ✓ **Etat de l'art des connaissances** (mars-09)
  - Pratique existante (solutions préventives et curatives)
  - Identification des points restant à éclaircir
  
- ✓ **Lancement d'une consultation** (juin-09)
  - Questionnaire
    - *participants au séminaire de nov-08*
    - *membres du groupe AFNOR-T91E (Qual. eaux - échantillonnage)*
  
- ✓ **Constitution de groupes de travail thématiques (SGT)**
  - Traitement des données du questionnaire
  - Recherche d'un animateur pour chacun (sept-09)Et appel à participation
  - Réunion de démarrage des SGT 1 à 4 (déc-09)

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-Mv02.0603 (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)

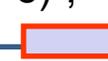
✓ des **éléments nouveaux** doivent être apportés sur :

- 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

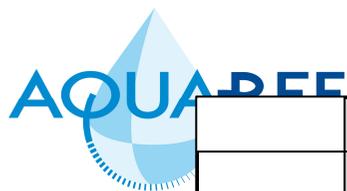
✓ **Transfert aux opérateurs :**

- La formation des opérateurs de terrain. Elaboration d'un Guide technique (SGT 7) ;
- **Séminaires : techniques d'analyses** et calculs de performances de STEP (SGT 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)

# SGT qui ont démarré en 2010 :



	SGT 5	SGT 6	SGT 7
<b>Sous-groupe thématique</b>	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.	La formation des opérateurs de terrain. Elaboration d'un support de cours. Guide technique.
<b>Objectif</b>	essai avec plusieurs préleveurs -automatique > meme échantillons ? Et meme résultats d'analyses ?	protocole	transfert et diffusion des acquis (onema, paraclay)
<b>façon de procéder</b>	plan d'échantillonnage (2010) et essais à planifier (aquaref 2011)	mise en commun des pratiques des analystes	synthèse des acquis pour faire un support de cours
<b>Temps à y consacrer</b>	2 réunions 2010 + 1 essai (2011)	1 réunion + échanges de mails	3 réunions + rédaction
<b>Réunion réalisée</b>	fin 2010 (plan d'échantillonnage)	fin 2010	fin 2010
<b>Nombre d'inscrits (% du total)</b>	11 ( 34 % )	10 ( 31 % )	13 ( 41 % )
<b>Animateur</b>	LNE (J. Lachenal)	LEESU (J. Gasperi)	Agence de l'Eau Loire Bretagne (F. Eymery)

échange  
y 2011





## Principes de fonctionnement

- ✓ ouvert à tous
- ✓ implication basée sur le 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



## Travaux réalisés - perspectives

- Documents écrits : 1<sup>ère</sup> version du guide technique fin 2010 ;  
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
  - ⇒ 2<sup>ème</sup> version du guide technique opérationnel fin 2011
  - Essais inter-laboratoires en rejets canalisés organisés en 2011
  - SGT 9 : journée d'échanges sur les méthodologies pour calculs flux et rendements des STEP (2012)



## Prochains évènements Aquaref

- Journée sur les incertitudes de mesure en chimie et hydrobiologie - 7 décembre au LNE, Paris
- Journée sur les échantillonneurs passifs - 24 novembre à l'IFREMER, Nantes

Actualités à consulter sur le site : [www.aquaref.fr](http://www.aquaref.fr)