

FAQ "Surveiller les rejets et le milieu"

Avril 2020

Surveillance des Stations d'Épuration des Eaux Usées (STEU)

Cette FAQ a pour objectif d'apporter des éléments complémentaires aux notes RSDE/STEU du 12 Août 2016 et du 29 janvier 2018.

Échantillonnage

A quelle fréquence l'organisme de prélèvement doit-il réaliser des blancs de matériels ?

Point d'éclaircissement §1.6 « Echantillonnage continu sur 24 heures à température contrôlée ».

Avant le lancement de toute campagne RSDE/STEU, le laboratoire doit prouver que sa méthode de nettoyage est performante au regard de l'ensemble des substances de la note. Pour cela, il doit donc fournir la preuve, ce qui revient à fournir au client les valeurs du blanc matériel, pour l'ensemble des substances, avant le début de la campagne, pour les points A4 et A3. Ces éléments peuvent être transmis au moment de la phase de sélection du laboratoire.

Une fois l'organisme de prélèvement sélectionné, celui-ci devra pour chaque STEU concernée :

- Réaliser a minima 1 blanc matériel pour les 12 prélèvements réalisés (c'est-à-dire 1 blanc par campagne RSDE/STEU) en tout début de campagne (soit au moment du 1er prélèvement) ;
- Préférentiellement sur le matériel utilisé sur les eaux d'entrée.

La procédure de nettoyage définie dans les notes RSDE/STEU est-elle efficace sur la matrice « eau d'entrée » et les nouvelles substances ?

Des travaux ont été engagés par AQUAREF en 2018 afin de vérifier l'efficacité de la méthode de nettoyage/décontamination stipulée dans la note RSDE/STEU au regard des nouvelles substances et matrices (eau d'entrée) à surveiller.

Ces essais ont été conduits sur l'eau d'entrée d'une station d'épuration mixte. Les matériels testés ont été identiques à ceux mis en œuvre par des organismes de prélèvement (échantillonneurs à pompe péristaltique, système d'agitation mécanique, flacon collecteur verre et tuyau téflon pour la ligne d'aspiration).

Le protocole de nettoyage testé correspond au protocole défini dans la note RSDE/STEU, configuration en absence de moyens de protection (Annexe VII, tableau du §1.6 Echantillonnage continu sur 24 heures à température contrôlée).

L'analyse de l'ensemble des substances de la note RSDE/STEU du 12 août 2016 a été réalisée par un laboratoire français répondant aux exigences de la note RSDE/STEU (accréditation, respect des LQ).

Sur les quelques essais réalisés, les blancs de matériels réalisés après échantillonnage d'eau d'entrée et décontamination selon le protocole présentent des concentrations inférieures aux LQ imposées.

Pour de plus amples renseignements, voir les résultats disponibles sur le site AQUAREF :

<https://www.aquaref.fr/verification-efficacite-procedure-nettoyage-materiel-depoye-entree-station-traitement-eaux-usees-an>

Capacité des flacons collecteurs de l'échantillonneur au regard des exigences en termes de volume nécessaire pour réaliser l'analyse de l'ensemble des substances ?

Le volume nécessaire pour réaliser l'analyse des substances de la note RSDE/STEU dépend des techniques analytiques mises en œuvre par le laboratoire sélectionné. Les laboratoires d'analyse sont invités à optimiser la quantité nécessaire d'échantillons tout en respectant les LQ imposées.

La capacité des flacons collecteurs des échantillonneurs est en général de 15 litres. Si des volumes plus importants sont requis ou demandés par le laboratoire d'analyse, des fournisseurs tels que les verriers, les cavistes proposent des bonbonnes en verre de 20/25 litres pouvant s'intégrer / s'adapter aux échantillonneurs.

Que faire si l'opération d'échantillonnage avec asservissement au débit n'est pas techniquement réalisable au niveau des eaux d'entrée de la station d'épuration (par exemple : absence de canal venturi, poste de relevage équipé de plusieurs pompes à débit variable) ?

Si exceptionnellement et uniquement pour des raisons techniques justifiées, l'organisme de prélèvement ne peut installer un débitmètre au niveau du point réglementaire A3 (eau d'entrée), alors il pourra, afin d'avoir un échantillonnage représentatif des eaux entrant dans la station d'épuration, asservir son échantillonneur automatique au débitmètre de l'exploitant installé sur la station. Dans ce cas, l'organisme de prélèvement s'assurera que des contrôles métrologiques sur ce débitmètre soient réalisés régulièrement par l'exploitant (plusieurs fois par an) et que les résultats des vérifications respectent les critères définis a minima par l'exploitant. Si ce n'est pas le cas, un commentaire devra être stipulé lors de la restitution de la mesure de débit.

Les opérations d'échantillonnage, dans ce cas, ne pourront pas être rendues sous accréditation. Lors de la bancarisation des résultats (autostep), les raisons techniques de non installation de débitmètre en entrée de la station (point réglementaire A3) par l'organisme de prélèvement devront être indiquées dans le champ commentaires.

Lors de la qualification des données par les Agences de l'Eau, si les raisons techniques annoncées sont jugées pertinentes, les données seront qualifiées incertaines (c'est-à-dire données ne respectant pas toutes les exigences de la note technique, mais impact faible sur les résultats analytiques) : ces données seront prises en compte par la Police de l'Eau et seront utilisées lors de l'exploitation nationale.

Analyse

Homogénéisation des échantillons avant prise d'essai

En raison de leur matrice complexe et de la présence de matières en suspension (MES), les échantillons d'eaux résiduaux peuvent présenter une très forte hétérogénéité. AQUAREF recommande de mettre en place un protocole permettant de garantir l'homogénéité des échantillons lors du sous-échantillonnage et/ou lors de la prise d'essai. Des préconisations sont formulées dans le guide technique opérationnel AQUAREF sur les pratiques d'échantillonnage et de conditionnement. Certains documents normatifs mentionnent également des exigences d'utilisation de dispositifs d'homogénéisation dans le cas d'échantillons à forte charge en MES (par exemple, ISO 15681, ISO 20236).

Validation initiale des performances de la méthode

Matrices représentatives lors de la validation de méthode

La validation, incluant la détermination de la limite de quantification, doit être effectuée pour chaque fraction concernée (eau brute, phase aqueuse et phase particulaire) avec une ou plusieurs matrices représentatives des secteurs d'activités (STEU, ICPE) et de la diversité physico-chimique attendue dans les échantillons à analyser.

Pour l'eau brute, la FD T 90-230 propose des recommandations sur le choix et la caractérisation des matrices (pH ; composition ionique/conductivité ; COD/COT ; teneur en MES ; ...) utilisées et la norme FDT 90-210 propose des plans d'essais, et des exigences sur les classes de matrice à tester. AQUAREF recommande leur utilisation.

Lorsque les matrices des STEU sont systématiquement contaminées en analytes d'intérêt, les essais pour les niveaux de concentrations proches de la LQ peuvent être effectués soit sur des matrices synthétiques (FD T90-230 ou kits de préparation d'eaux résiduelles commercialement disponibles), soit sur des matrices simplifiées (soit diluées, soit des eaux de source). La FD T90-230 propose en annexe B des exemples de matrices synthétiques qui peuvent être utilisées dans le cadre de l'analyse d'échantillons provenant d'ICPE ou de STEU.

Pour les substances pour lesquelles les matrices des STEU ne sont pas systématiquement contaminées, et donc avec une éventualité de rendre des résultats < LQ, le laboratoire doit valider la LQ sur des échantillons réels exempts de ces substances.

Pour les méthodes d'analyse des eaux d'entrée, l'étape de validation devrait inclure :

- des échantillons avec une concentration de MES juste en dessous de 250 mg/L, et d'au moins 200 mg/L (analyse eau totale sans séparation de phase),
- des échantillons avec une concentration de MES à 250 mg/L (seuil de coupure de séparation des phases),
- au moins un échantillon avec des niveaux de MES, DCO, COT élevés (par exemple, concentration de MES à 500-600 mg/L, avec une DCO maximum à 1000 mg/L).

La validation de méthode pour des échantillons d'eau d'entrée dont la concentration de MES est < 250 mg/L est valable pour l'analyse de la phase aqueuse des échantillons dont la concentration de MES est > 250 mg/L. Concernant la validation sur la phase dissoute, il est nécessaire de vérifier que l'étape de filtration ne retient pas d'analytes ou n'engendre pas de contamination.

Pour la phase particulaire, à défaut de matériaux de référence (certifiés) de MES disponibles, le laboratoire peut utiliser des matériaux exempts de substances d'intérêt et enrichis avec les substances pertinentes de type :

- boues ou sédiments riches en matière organique (préférentiellement des MRC) ;
- MES ; ou
- la phase particulaire des matrices eau de rejet synthétique (exemple, FD T 90-230 [3])

Détermination de la LQ phase particulaire avec seuil de coupure à 250 mg/L

Dans le cadre des analyses réglementaires, la LQ sur la phase particulaire doit être déterminée au seuil de coupure, c'est-à-dire à 250 mg/L. Cette LQ représente le seuil pour lequel la quantité de MES est la plus faible pour un volume donné. La détermination de la LQ dépend de la prise d'essai (masse de MES ou volume d'échantillon, selon la pratique du laboratoire). Ainsi, lors de la validation de méthode, la prise d'essai doit toujours être identique. La LQ pour la phase particulaire obtenue est exprimée en µg/kg de matière sèche.

Séparation des phases

Lorsqu'une séparation des phases doit être mise en œuvre, il est impératif d'homogénéiser l'échantillon au préalable.

Afin de préserver la comparabilité des données, il est recommandé de réaliser systématiquement la filtration des échantillons sur un filtre en fibre de verre de diamètre de pore équivalent à 0,7 µm. En cas de colmatage, cette ultime étape de filtration pourra être précédée d'une première étape de filtration (ex. 1,2 µm) ou de centrifugation.

Le laboratoire doit veiller à ce que ces étapes de séparation n'impactent pas l'intégrité de l'échantillon (contamination de la phase dissoute, adsorption sur le filtre...), notamment en réalisant des blancs et des contrôles par dopage.

Présence d'éléments étrangers sur les filtres

Pour les eaux d'entrée, après l'étape de filtration de l'échantillon, il est parfois observé avec les MES la présence de cailloux, bois, végétaux, plastique, éléments biologiques sur le filtre. Ceux-ci ont un impact sur la pesée des MES et l'homogénéité des échantillons. Les enlever du filtre est cependant compliqué à mettre en œuvre (de plus, à l'inverse des boues où cette pratique est utilisée, la prise d'essai de MES est limitée ce qui rend plus difficile ce type d'intervention). Enfin, cette pratique est très chronophage et sujette à l'appréciation de l'opérateur (cela peut entraîner une variabilité sur le processus et dans le résultat obtenu). Par conséquent, il est recommandé de ne pas enlever du filtre ces éléments.

Utilisation étalons internes

La norme FD T 90-214 recommande d'utiliser un étalon interne par analyte ou par groupe d'analytes ayant le même comportement au cours du processus d'analyse. La norme précise qu'au minimum, un étalon interne doit être utilisé et donc introduit dans l'échantillon dès le début du protocole.

De par la complexité des eaux résiduaires et des effets de matrices que cela implique, il est fortement recommandé d'employer plusieurs étalons internes pour les étapes d'extractions et pour les étapes d'analyses. L'emploi d'étalons internes isotopiquement marqués spécifiques des substances recherchées est particulièrement recommandé.

Ajouts dosés.

La méthodologie des ajouts dosés permet de quantifier les analytes en prenant en compte les effets de matrice. Elle permet également, même en absence d'étalon interne spécifique, de déterminer si, dans l'échantillon analysé, le composé est récupéré de façon suffisante malgré les effets de matrice. Compte-tenu de l'effort analytique qu'elle demande, cette méthodologie peut être appliquée dans le cas d'effets de matrice prononcés, par exemple en cas de forte perte de l'étalon interne.

Respect des exigences de performances dans le cas de matrices complexes

Des ajustements de méthode peuvent être mis en œuvre dans le cas de matrices particulièrement complexes (chargées en MES, phase lipidique, etc.) afin de respecter les performances revendiquées.

Le laboratoire peut procéder à la dilution de l'échantillon à condition qu'il respecte les limites de quantification prescrites. Alternativement, un traitement spécifique (stratégie de purification (par exemple congélation, SPE, purification sur colonne, SPE dispersive...)) peut être mis en œuvre lorsque les effets de matrices sont trop prononcés. Dans le cadre de méthode multirésidus, ces traitements peuvent cependant entraîner des pertes sur certains composés.

Si aucune solution technique n'est efficace, le laboratoire peut avoir recours à la méthode des ajouts dosés afin de vérifier la récupération des analytes. Un ajout directement sur les extraits permettra de résoudre le problème analytique.

Prise en charge de l'échantillon

Cas des eaux d'entrée avec concentration MES > 250 mg/L

Il faut réaliser systématiquement la filtration des échantillons sur un filtre en fibre de verre de diamètre de pore équivalent à 0,7 µm.

En cas de colmatage, cette ultime étape de filtration pourra être précédée d'une première étape de filtration (ex. 1,2 µm) ou de centrifugation.

Une accréditation est-elle obligatoire sur la matrice phase particulaire et sur le rendu du résultat agrégé des 2 phases ?

Aucune accréditation n'est actuellement exigée pour tout paramètre analysé sur la matrice phase particulaire et sur le rendu du résultat agrégé des 2 phases (aqueuse et particulaire).

Cas de substances problématiques

Alkylphénols et polybromodiphényles éthers

Des mémos AQUAREF présentant un regroupement synthétique des informations et recommandations techniques pour l'analyse de ces 2 groupes de substances sont disponibles sur le site AQUAREF : <https://www.aquaref.fr/memos-techniques>

Chloroalcanes à chaînes courtes (SCPP)

La note technique stipule que « les analyses dans la matrice eau devront être réalisées en appliquant la norme NF EN ISO 12010 et dans la fraction particulaire selon la norme NF EN ISO 18635 ». L'application stricte de ces normes a pour objectif de s'assurer de l'homogénéité des données produites entre les différents laboratoires effectuant les analyses sur ce type de paramètre. En effet, la complexité de la mesure pour ces composés entraîne qu'une très importante variation de résultats peut être observée sur un même échantillon selon la méthode utilisée (analytique et traitement de données). Par conséquent, aucune dérogation ne peut être autorisée actuellement par rapport à des modifications de l'application de la norme ou sur l'utilisation de méthodes alternatives.

La norme NF EN ISO 12010 indique qu'une filtration et une extraction séparée des phase aqueuse et particulaire doit être effectuée « Si la quantité de matières en suspension est supérieure à environ 200 mg/L ». Dans un souci de cohérence avec les exigences de seuil de coupure fixées à 250 mg/L, le seuil de coupure « environ 200 mg/L » peut être assimilé à 250 mg/L de MES.

Rendu des résultats pour les eaux dans le cadre d'une séparation de phases pour les substances organiques

Restituer la somme des résultats obtenus sur la phase aqueuse et la phase particulaire combinés permet d'obtenir une concentration totale en µg/L (eau et MES). Pour un prélèvement donné et une substance donnée (hors composés volatils), les résultats doivent être rendus par calcul de la concentration totale en µg/L : $[C_{tot}] (\mu\text{g/L}) = [C_d] (\mu\text{g/L}) + [C_p] (\text{équivalent}) (\mu\text{g/L})$

avec Cd la concentration mesurée dans la phase aqueuse en µg/L, Cp (équivalent) la concentration mesurée dans la phase particulaire exprimée en µg/L.

avec Cp (équivalent) (µg/L) = $10^{-6} \times [\text{MES}] (\text{mg/L}) \times C_p (\mu\text{g/kg})$

Ce qui permet d'obtenir l'expression globale : $[C_{tot}](\mu\text{g/L}) = [C_d] (\mu\text{g/L}) + 10^{-6} \times [\text{MES}] (\text{mg/L}) \times [C_p] (\mu\text{g/kg})$

Rendu des résultats

Les différents cas pour le rendu des résultats sont présentés ci-dessous : avec LQeau brute = LQphase aqueuse + LQphase particulaire (équivalent)

- **Si**
Cd < LQphase aqueuse
et Cp (équivalent) < LQphase particulaire (équivalent)
alors
C total < LQeau brute
et résultat affiché : LQeau brute et code remarque = 10
- **Si**
Cd >= LQphase aqueuse
et Cp (équivalent) < LQphase particulaire (équivalent)

alors

C total = Cd

et résultat affiché : Cd et code remarque = 1

○ **Si**

Cd < LQphase aqueuse

et Cp (équivalent) >= LQphase particulaire (équivalent)

et incertitude résultats concentration dans les MES > LQphase aqueuse

alors

C total = Cp (équivalent)

et résultat affiché : Cp (équivalent) et code remarque = 1

○ **Si**

Cd < LQphase aqueuse

et Cp (équivalent) >= LQphase particulaire (équivalent)

et incertitude résultats concentration dans les MES <= LQphase aqueuse

alors

C total = Cp (équivalent) + LQphase aqueuse

et résultat affiché : Cp (équivalent) + LQphase aqueuse et code remarque = 1

○ **Si**

Cd >= LQphase aqueuse

et Cp (équivalent) >= LQphase particulaire (équivalent)

alors

C total = Cd + Cp (équivalent)

et résultat affiché : Cd + Cp (équivalent) et code remarque = 1

Dans la situation où un résultat est quantifié sur la phase particulaire (= LQphase particulaire (équivalent)) et non quantifié sur la phase aqueuse (< LQphase aqueuse), l'incertitude de l'analyse sur le résultat obtenu sur la phase particulaire (MES) est prise en compte. Alors, deux cas de figure se présentent :

- si l'incertitude sur la phase particulaire est supérieure à la LQ de la phase aqueuse, alors le résultat affiché correspond à celui mesuré sur la phase particulaire (Cp (équivalent)).
- si l'incertitude de la phase particulaire est inférieure à la LQ de la phase aqueuse, alors le résultat affiché correspond à la valeur mesurée sur la phase particulaire agrémenté de la LQ sur la phase aqueuse.

Rendu de la LQphase particulaire (mg/kg)

Dans tous les cas de prise d'essai (par masse ou par volume d'échantillon), pour des échantillons avec un taux de MES > 250 mg/L, la LQphase particulaire qui doit être rendue lors de la remise des résultats est la LQ déterminée lors de la validation de la méthode à un taux de MES = 250 mg/L.

Pour les laboratoires qui travaillent avec une masse de prise d'essai constante, la masse de prise d'essai doit correspondre à celle de la validation de méthode.

Pour les laboratoires qui travaillent à volume d'échantillon constant, et donc à masse de prise d'essai variable, des détails relatifs à la détermination de la LQ phase particulaire en routine sont présentés ci-après.

Pour les échantillons dont le taux de MES est supérieur à 250 mg/L, la LQphase particulaire à rendre lors de la remise des résultats est la LQ déterminée lors de la validation de la méthode à 250 mg/L.

Dans le cas d'analyse sur la phase particulaire pour des échantillons avec des taux de MES importants (par exemple, > 400 mg/L), la LQphase particulaire peut être plus basse que la LQphase particulaire validée à 250 mg/L. Dans le cas du rendu des résultats pour ce type d'échantillons les concentrations déterminées à un niveau inférieur à la limite de quantification validée à 250 mg/L seront rendues sous la forme d'un résultat < LQ.

Par exemple, la méthode pour une substance X a été validée avec une LQphase particulaire = 1 µg/kg pour un échantillon contenant 250 mg/L de MES et pour 200 mL de prise d'essai. Pour un échantillon contenant un taux de MES de 1000 mg/L, avec 200 mL de prise d'essai, et une concentration de la substance X de 0,5 µg/kg. Comme le volume de prise d'essai est constant, la quantité en MES est 4 fois supérieure à celle utilisée lors de la validation de méthode (200 mg contre 50 mg). La LQphase particulaire réelle devrait donc se situer à un niveau 4 fois inférieur et donc à 0,25 µg/kg (en supposant une relation directe de proportionnalité, ce qui n'est pas toujours vérifié à cause des effets de matrices possiblement plus prononcés). Cet échantillon pourra donc être quantifié à un niveau de 0,5 µg/kg. Cependant, afin de ne pas rendre de valeurs inférieures à la limite de quantification validée, le résultat rendu pour cet échantillon sera « < 1 µg/kg ».

Pour les laboratoires qui effectuent une filtration des échantillons à un seuil inférieur à 250 mg/L (par exemple à 100 mg/L de MES), la LQphase particulaire correspondant au seuil de coupure validé de la méthode doit être rendue (par exemple à 50 mg/L, si c'est le seuil de coupure choisi par le laboratoire) et le rendu des résultats doit suivre la même pratique que celle décrite ci-dessus.

Rendu de la LQphase particulaire (équivalent) (µg/L)

Afin de calculer la LQeau brute, la LQphase particulaire doit être convertie en une unité compatible avec la LQphase aqueuse, en µg/L pour obtenir une LQ appelée LQphase particulaire (équivalent).

La LQphase particulaire (équivalent) est calculée selon la formule : LQphase particulaire (équivalent) (µg/L) = $10^{-6} \times [\text{MES}] \text{ (mg/L)} \times \text{LQphase particulaire (µg/kg)}$

Pour les laboratoires qui travaillent avec une masse de prise d'essai constante, et identique à celle de la validation de méthode, la LQ est égale à la LQ déterminée lors de la validation de la méthode. Par conséquent, la LQphase particulaire (équivalent) est calculée avec la LQ déterminée et validée au seuil de coupure (à 250 mg/L) et une concentration de MES de 250 mg/L selon la relation suivante :

LQphase particulaire (équivalent) (µg/L) = $10^{-6} \times 250 \text{ (mg/L)} \times \text{LQphase particulaire déterminée à 250 mg/L (µg/kg)}$

Pour les laboratoires qui travaillent à volume d'échantillon constant, la LQphase particulaire (équivalent) est une constante, quel que soit le taux de MES.

En effet, pour les eaux, la LQ est une quantité minimale qui peut être quantifiée dans un volume donné. Si ce volume est constant, la quantité quantifiable minimale est également constante.

Par exemple, la LQ phase particulaire pour un composé est établie à 1 µg/kg au seuil de coupure à 250 mg/L.

- Si le taux de MES est de 250 mg/L et le volume de l'échantillon de 1 L, cela correspond à une quantité de 250 mg de MES et donc de 250 µg (0,25 mg) de ce composé dans l'échantillon. La LQphase particulaire (équivalent) (µg/L) est par conséquent de 0,25 µg/L.

- Pour un échantillon d'1 L analysé avec un taux de MES = 1000 mg/L, la quantité de MES étant plus importante qu'à 250 mg/L, la LQphase particulaire est par conséquent plus basse (en considérant que la LQ de l'échantillon est proportionnelle à la LQ au seuil de coupure) : LQphase particulaire = 1000 mg/L (µg/kg) = $1 \text{ µg/kg} \times 250 \text{ mg/L} / 1000 \text{ mg/L} = 0,25 \text{ µg/kg}$

Donc : LQphase particulaire (équivalent) (µg/L) = $10^{-6} \times 1000 \text{ mg/L} \times \text{LQphase particulaire} = 1000 \text{ mg/L (µg/kg)}$

La LQphase particulaire (équivalent) est ainsi égale à 0,25 µg/L.