

RAPPORT D'ÉTUDE

29/11/2016

INERIS- DRC-16-149870-03207A

LES SUBSTANCES DANGEREUSES POUR LE MILIEU AQUATIQUE DANS LES REJETS INDUSTRIELS

**Action nationale de recherche et de réduction des rejets
de substances dangereuses dans l'eau par les
installations classées (RSDE) – Seconde phase**

**RETOUR D'EXPERIENCE SUR LE VOLET
METROLOGIQUE**

INERIS

maîtriser le risque |
pour un développement durable |

LES SUBSTANCES DANGEREUSES POUR LE MILIEU AQUATIQUE DANS LES REJETS INDUSTRIELS

**Action nationale de recherche et de réduction des rejets
de substances dangereuses dans l'eau par les
installations classées (RSDE) – Seconde phase**

RETOUR D'EXPERIENCE SUR LE VOLET METROLOGIQUE

Rapport réalisé pour le Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer

Liste des personnes ayant participé à l'étude : Bénédicte Lepot, François Lestremau, Nathalie Marescaux, Christophe Lescot, Caroline Marchand, Marie-Pierre Strub

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.

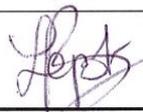
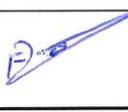
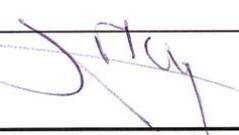
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Bénédicte LEPOT / François LESTREMAU	Lauriane GREAUD	Anne MORIN
Qualité	Ingénieur à l'Unité CIME « Chimie – Métrologie – Essais » / Ingénieur à l'Unité NOVA « Innovation pour la mesure »	Déléguée Appui à l'Administration Direction des Risques Chroniques	Directrice Adjointe Direction des Risques Chroniques
Visa	 		

TABLE DES MATIÈRES

1	RESUME	7
2	GLOSSAIRE	10
3	CONTEXTE ET OBJECTIF DE L'ETUDE	11
3.1	Contexte	11
3.2	Objectifs de l'étude	12
4	LES ENSEIGNEMENTS DE L'ACTION RSDE1	14
4.1	Rappel du cadrage métrologique de l'action RSDE1.....	14
4.2	Apports de l'action RSDE1 pour l'action RSDE2	15
5	LE CADRAGE RENFORCE DE L'ACTION RSDE2	17
5.1	Qualification des données	17
5.2	Représentativité	19
5.3	Echantillonnage.....	20
5.4	Analyse.....	25
6	LES ENSEIGNEMENTS DE L'ACTION RSDE2	33
6.1	Echantillonnage.....	33
6.2	Analyse.....	36
7	CONCLUSIONS ET PRECONISATIONS	43
7.1	Principales conclusions du REX métrologique	43
7.2	Pistes d'amélioration pour les opérations d'échantillonnage	44
7.3	Pistes d'amélioration pour les opérations d'analyses	46
8	LISTE DES ANNEXES	49

1 RESUME

La Directive Cadre sur l'Eau (DCE)¹ du 23 octobre 2000, établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, rappelle et renforce les orientations communautaires relatives au bon état des écosystèmes aquatiques. En particulier, l'article 16 de cette directive vise à renforcer la protection de l'environnement aquatique par des mesures spécifiques conçues pour réduire progressivement les rejets, émissions et pertes de substances prioritaires, et l'arrêt ou la suppression progressive des rejets, émissions et pertes de substances dangereuses prioritaires dans l'eau.

Pour contribuer à l'atteinte des objectifs de la DCE sur le territoire français (atteinte du bon état des eaux et réduction voire suppression des rejets des substances dangereuses pour les milieux aquatiques), une action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau (RSDE) par les installations classées a été lancée en 2002 par la Direction Générale de la Prévention des Risques (DGPR) du Ministère chargé de l'Environnement. L'objectif était d'identifier la contribution de l'industrie à ces émissions et le cas échéant, de prendre les mesures de gestion nécessaires. Cette action s'inscrit dans une politique plus globale de protection des milieux aquatiques qui vise également d'autres sources potentielles d'émissions : urbaines, agricoles, etc.

Une première campagne de recherche de substances dangereuses dans les rejets (dite RSDE1) s'est déroulée de 2003 à 2007. Il s'agissait d'une phase prospective menée sur environ 3000 installations industrielles qui a fait l'objet d'un bilan global publié début 2008². Cette première action d'ampleur nationale avait pour objectif de détecter et quantifier les sources ponctuelles d'émissions de substances dangereuses et de cibler des substances dangereuses « pertinentes » en fonction des secteurs d'activités. Sur la base de ces premiers résultats et des retours d'expérience issus de l'action RSDE1, une seconde phase (dite RSDE2) a été lancée, formalisée par la circulaire du 5 janvier 2009.

Le présent rapport constitue une synthèse nationale des résultats d'un point de vue métrologique de la surveillance initiale menée dans le cadre de l'action RSDE2. Il complète le rapport³ publié en février 2016 sur la synthèse des résultats de surveillance initiale de l'action RSDE2. Il est élaboré à partir d'un jeu de données validées disponibles en base à la date du 15 avril 2016 correspondant à 4251

¹ Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.

² Rapport INERIS « Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains – Bilan de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées et autres installations », Gréaud L., Référence DRC-07-8261513836C, 2008.

³ Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels - Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées (RSDE) – Seconde phase Synthèse des résultats de surveillance initiale - INERIS-DRC-15-149870-12457B

établissements retenus après validation des données, répartis dans 41 sous-secteurs d'activité, au niveau national. Les résultats de cette étude permettent de mettre en avant :

- Les points forts méthodologiques relatifs à la métrologie, présents dès le démarrage de l'action RSDE2 ;
- Les efforts engagés pendant toute la durée de l'action RSDE2 : mise en place d'actions complémentaires en vue d'améliorer la qualité des données ;
- Les actions à poursuivre dans le futur pour garantir une comparabilité optimale des données de surveillance des substances dangereuses dans les rejets ;
- Les capacités et les performances des laboratoires français sur la recherche des substances dangereuses (limite de quantification (LQ), incertitude, etc.) à partir des métadonnées collectées.

Il en ressort, que la qualité des résultats recueillis dans le cadre de l'action RSDE2 est satisfaisante sur toute la chaîne de mesure, l'échantillonnage à l'analyse, grâce au cadre défini par la circulaire et aux préconisations associées élaborées par AQUAREF mais également au sein des instances de Normalisation et du Comité Français d'Accréditation.

Cette étude montre qu'il est primordial pour des actions de cette envergure :

- D'encadrer le volet échantillonnage et analyse en exigeant des critères qualité comme l'accréditation pour l'analyse et des exigences métrologiques pour les opérations d'échantillonnage
- De qualifier les données au fil de l'eau afin de recadrer les dérives de pratiques et ce afin de garantir une base de données plus fiable pouvant ensuite être utilisée pour des exploitations futures avec un degré de confiance élevé.

Au-delà du cadrage initial, de nouvelles préconisations ont été émises permettant une amélioration continue au cours de l'action : choix de matériel inerte pour l'échantillonnage et méthodologie d'homogénéisation des échantillons.

A cela s'ajoute la montée en puissance de la reconnaissance des organismes de prélèvement rendue possible au cours de l'action (3 fois plus d'organismes accrédités sur l'échantillonnage d'eaux résiduaires avec asservissement).

La qualification des données de l'ensemble des opérations a montré une augmentation importante du taux de conformité des données en à peine une année (de 6% à 94%).

Pour les opérations d'analyses, les préconisations techniques de l'annexe 5 ont été respectées en grande majorité. En effet, le nombre de résultats pour les substances pour lesquelles l'accréditation était une exigence a atteint 93% et les laboratoires ont respecté les LQ imposées excepté pour l'analyse de certaines matrices complexes et/ou chargées en matières en suspension et quelques substances (2 familles de micropolluants : p-octylphénols, nonylphénols linéaire ou ramifiés et un paramètre de suivi : Carbone Organique Total).

Toutefois les futures opérations de surveillance des substances dangereuses pourraient être améliorées par :

- Le recours systématique à l'accréditation pour les organismes de prélèvement et pour l'analyse des 4 substances pour lesquelles aucune exigence d'accréditation n'avait pu être imposée au démarrage de l'action (polybromodiphényléthers, chloroalcanes, alkylphénols et leurs formes éthoxylés et hexachloropentadiène) ;
- Des actions de sensibilisation auprès des différents acteurs (industriels, inspecteurs des installations classées...) sur les problématiques d'échantillonnage et sur les substances problématiques (alkylphénols, matrices complexes et chargées) par l'organisation de journées techniques dédiées ;
- La réalisation de contrôles qualité (blanc) sur l'ensemble du processus (échantillonnage et analyse) et la bancarisation des résultats afin d'avoir un moyen de contrôle des performances des prestataires sur la maîtrise de l'ensemble du processus analytique.

Les enseignements issus de l'action RSDE2 pourront être valorisés dans le cadre de la révision du dispositif réglementaire en lien avec la surveillance des micropolluants dans les eaux de rejets ainsi que dans le cadre d'actions de sensibilisation auprès des opérateurs et des représentants institutionnels.

2 GLOSSAIRE

AE	Agence de l'Eau
AQUAREF	Laboratoire national de référence de l'eau et des milieux aquatiques
BDE	BromoDiphényls Ethers – Diphényléthers bromés
BTEX	Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes
COHV	Composés Organiques Halogénés Volatils
COT	Carbone Organique Total
DCE	Directive Cadre sur l'Eau (2000/60/CE)
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DEHP	Di(2-éthylhexyl) phtalate
DGPR	Direction Générale de la Prévention des Risques
DREAL	Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement
EDILABO	Échange de données informatisé entre commanditaires et prestataires (préleveurs et laboratoires d'analyses) du domaine de l'eau
FAQ	Foire Aux Questions
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
INERIS	Institut national de l'Environnement industriel et des RISques
LQ	Limite de Quantification
MES	Matières en Suspension
RSDE	Recherche et Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau
SANDRE	Service d'Administration National des Données et Référentiels sur l'Eau

3 CONTEXTE ET OBJECTIF DE L'ETUDE

3.1 CONTEXTE

La Directive Cadre sur l'Eau (DCE)⁴ du 23 octobre 2000, établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, rappelle et renforce les orientations communautaires relatives au bon état des écosystèmes aquatiques. En particulier, l'article 16 de cette directive vise à renforcer la protection de l'environnement aquatique par des mesures spécifiques conçues pour réduire progressivement les rejets, émissions et pertes de substances prioritaires, et l'arrêt ou la suppression progressive des rejets, émissions et pertes de substances dangereuses prioritaires dans l'eau.

Pour contribuer à l'atteinte des objectifs de la DCE sur le territoire français (atteinte du bon état des eaux et réduction voire suppression des rejets des substances dangereuses pour les milieux aquatiques), une action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau (RSDE) par les installations classées a été lancée en 2002 par la Direction Générale de la Prévention des Risques (DGPR) du Ministère chargé de l'Environnement. L'objectif était d'identifier la contribution de l'industrie à ces émissions et le cas échéant, de prendre les mesures de gestion nécessaires. Cette action s'inscrit dans une politique plus globale de protection des milieux aquatiques qui vise également d'autres sources potentielles d'émissions : urbaines, agricoles, etc.

Une première campagne de recherche de substances dangereuses dans les rejets (dite RSDE1) s'est déroulée de 2003 à 2007. Il s'agissait d'une phase prospective menée sur environ 2650 installations industrielles qui a fait l'objet d'un bilan global publié début 2008⁵. Cette première action d'ampleur nationale avait pour objectif de détecter et quantifier les sources ponctuelles d'émissions de substances dangereuses. Sur la base de ces premiers résultats, une seconde phase (dite RSDE2) a été initiée et formalisée par la circulaire du 5 janvier 2009.

Les substances visées sont des micropolluants, c'est-à-dire un ensemble de substances indésirables détectables dans l'environnement à de très faibles concentrations ($\mu\text{g/L}$ voire ng/L). Leur présence est, au moins en partie, due à l'activité humaine (procédés industriels, pratiques agricoles ou activités quotidiennes) et peut, à ces très faibles concentrations, engendrer des effets négatifs sur les organismes vivants et l'homme en raison de leur toxicité, de leur persistance et de leur bioaccumulation. Ces substances d'origine organique minérale (par exemple : métaux et métalloïdes, composés organiques halogénés volatils (COHV),

⁴ Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.

⁵ Rapport INERIS, « Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains – Bilan de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées et autres installations », Gréaud L., Référence DRC-07-8261513836C, 2008.

hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), etc.) ont également des propriétés intrinsèques très différentes (hydrophobes, hydrophiles, etc.), complexifiant de ce fait l'analyse dans les rejets industriels. De plus, certaines substances n'avaient jamais et/ou très rarement été analysées avant l'action RSDE2 (organoétains, chloroalcanes, diphényléthers bromés, nonylphénols, etc).

En 2002, un cadre technique spécifique a été défini pour la première action d'ampleur nationale sur l'analyse des micropolluants dans les rejets (RSDE1). Un cahier des charges avait été rédigé dans l'objectif d'obtenir des données fiables et comparables et un format unique de collecte des résultats avait été mis à disposition. Au fil de l'action, des compléments techniques et de nouvelles spécifications avaient été rédigées ainsi que des journées techniques organisées pour les laboratoires prestataires afin de pallier les disparités observées.

Le retour d'expérience issu de l'action RSDE1 a permis de faire évoluer les prescriptions techniques pour la seconde action (dite RSDE2). Celles-ci ont été formalisées dans l'annexe 5 de la circulaire du 5 janvier 2009.

3.2 OBJECTIFS DE L'ETUDE

Le présent rapport vise à proposer une synthèse nationale des résultats d'un point de vue métrologique de la surveillance menée dans le cadre de l'action RSDE2, sur la base de l'analyse des données recueillies et rendues disponibles via le développement et la maintenance d'une base de données dédiée. Ce retour d'expérience permet aujourd'hui de formuler un ensemble de préconisations sur l'échantillonnage et l'analyse de micropolluants dans les rejets dans l'optique d'améliorer la fiabilité des résultats sur les rejets de substances dangereuses dans les eaux.

L'exploitation des données présentée dans ce rapport a été effectuée sur un jeu de données disponibles en base à la date d'avril 2016. Seules les données validées par expert sur les aspects échantillonnage et analyse ont été prises en considération (qualification « correcte » ou « incertaine » selon le processus décrit en section 5.1). Les objectifs de cette étude sont de :

- identifier les points forts méthodologiques relatifs à la métrologie, présents dès le démarrage de l'action RSDE2 (prescriptions techniques basées en majorité sur le retour d'expérience de RSDE1) ;
- lister les efforts engagés pendant toute la durée de l'action RSDE2 : mise en place d'actions complémentaires en vue d'améliorer la qualité des données, intervention au niveau national de diverses instances pour pallier les dernières difficultés soulevées ;
- recenser les actions à poursuivre dans le futur pour garantir un processus d'amélioration continue pour la surveillance des substances dangereuses, dont les listes peuvent être amenées à évoluer au fil des années ;
- valoriser les métadonnées collectées au cours de l'action RSDE2 afin d'apporter un éclairage au niveau national, auprès des instances publiques, sur les capacités et les performances des laboratoires français sur la

recherche des substances dangereuses (limites de quantification (LQ), incertitude, etc.).

Cette étude vient compléter le rapport⁶ publié en juin 2016 sur la synthèse des résultats de surveillance initiale de l'action RSDE2.

⁶ Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels - Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées (RSDE) – Seconde phase Synthèse des résultats de surveillance initiale - INERIS-DRC-15-149870-12457B

4 LES ENSEIGNEMENTS DE L'ACTION RSDE1

4.1 RAPPEL DU CADRAGE METROLOGIQUE DE L'ACTION RSDE1

Dans l'optique d'obtenir des données fiables et comparables, il a été nécessaire d'établir un cadre pour l'analyse des micropolluants dans les rejets de la première action nationale (RSDE1). Ce cadrage a consisté en :

- l'élaboration d'un cahier des charges technique⁷. L'objectif était d'obtenir des résultats comparables entre les laboratoires, malgré la diversité du matériel et des techniques analytiques utilisées. Il spécifiait que toutes les analyses devaient être faites sur la totalité de l'échantillon (matières en suspension (MES) comprises) ;
- la collecte des résultats dans un format unique. Un fichier type rassemblant un ensemble de métadonnées liées aux résultats analytiques devait être utilisé par tous les laboratoires. Ce fichier était soumis à des tests de conformité avant l'intégration des données dans une base dédiée ;
- la création d'un site internet spécifique à cette action (<http://www.ineris.fr/rsde/>) regroupant l'ensemble des informations spécifiques à l'action RSDE1 ainsi qu'un espace destiné à expliciter certains points du cahier des charges technique (FAQ) ;
- l'aide à la sélection des prestataires pour la réalisation des opérations d'échantillonnage et d'analyse (étude des dossiers des laboratoires par l'INERIS).

Les premiers retours de l'étude des dossiers des laboratoires prestataires et les données collectées en 2004 ont mis en évidence des disparités sur le volet analytique : non-respect du seuil de coupure (matière en suspension (MES)), différences sur les limites de quantification d'un laboratoire à un autre et problème de contamination des échantillons pour quelques substances lors de l'étape de prélèvement (phtalates, métaux, ...).

Face à ce constat, de nouvelles spécifications en matière d'analyse des effluents chargés en MES ont été définies dans un addendum⁸ au cahier des charges. Le seuil de coupure initialement défini à 50 mg/l a été surélevé à 500 mg/L. Tous les effluents présentant une teneur en MES supérieure à 500 mg/L devaient être analysés sur la phase aqueuse et la phase particulaire après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut.

⁷ « Cahier des charges techniques des opérations de prélèvements et d'analyses des rejets de substances dangereuses dans l'eau » - INERIS-DRC-CHEN-25580-P06-MC0/02.0603.

⁸ Addendum au cahier des charges techniques « Opérations de prélèvements et d'analyses des rejets de substances dangereuses dans l'eau » version 1.4- 25 juillet 2002, applicable pour toute commande passée après le 1er septembre 2003.

En complément, des rencontres avec les laboratoires prestataires ont été initiées afin de connaître leurs pratiques et leurs difficultés. Les réunions et les enquêtes réalisées par l'INERIS sur les substances les plus problématiques en termes d'analyse ont permis de fixer pour la première fois des exigences relatives aux performances analytiques à atteindre (limites de quantification (LQ) imposées et correspondant à la valeur que 70% des prestataires étaient capables d'atteindre le plus fréquemment en 2004, puis en 2005). La méthodologie, la fréquence et la restitution des données relatives à la réalisation de blanc du système de prélèvement ont pu être précisées, avec des dispositions particulières pour le cas du phtalate di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP) issu du relargage des tuyaux en PVC du système de prélèvement.

4.2 APPORTS DE L'ACTION RSDE1 POUR L'ACTION RSDE2

Les retours d'expérience issus de l'action RSDE1 ont permis de faire évoluer les prescriptions techniques pour la seconde action nationale de recherche des substances dangereuses dans les rejets industriels (dite RSDE2). Celles-ci ont été formalisées dans l'annexe 5 de la circulaire du 5 janvier 2009⁹.

Les principales évolutions ont concerné :

- une réactualisation des performances analytiques minimales à atteindre par substance (LQ). Dès le démarrage de la seconde action, les LQ proposées et validées lors de la consultation auprès des laboratoires d'analyse, correspondaient à la valeur que 50% des laboratoires étaient capables d'atteindre le plus fréquemment à l'issue de l'action RSDE1 ;
- l'abaissement du seuil de coupure pour les effluents fortement chargés en MES. Une valeur consensuelle (et en aucun cas basée sur des données scientifiques) a été définie avec les laboratoires d'analyse à 250 mg/L contre 500 mg/L lors de l'action RSDE1 ;
- l'intégration de nouvelles métadonnées pour fiabiliser davantage les résultats sur l'ensemble de la chaîne de mesure (échantillonnage et analyse). Ainsi il a été ajouté le référentiel de prélèvement et d'analyse (opération réalisée sous accréditation), la date du dernier contrôle métrologique du débitmètre, la restitution du numéro d'accréditation et de l'incertitude à la LQ et au résultat. Un comparatif des métadonnées RSDE1 et RSDE2 est présenté en annexe 1 ;
- la sélection des laboratoires par les industriels (initialement faite avec l'appui technique INERIS, lors de la campagne précédente) a été favorisée par la mise en ligne sur le site <http://www.ineris.fr/rsde/> d'un outil déclaratif via lequel les laboratoires pouvaient annoncer leurs capacités à réaliser les analyses selon les critères de l'annexe 5 de la circulaire du 5 janvier 2009 ;

⁹ Annexe 5 de la circulaire du 5 janvier 2009 : Prescriptions techniques applicables aux opérations de prélèvements et d'analyses.

- une augmentation du nombre de campagnes de mesures sur un même site afin d'avoir une représentativité plus exhaustive des rejets étudiés (6 campagnes de mesure par site au lieu d'une seule lors de RSDE1) ;
- une refonte totale de la collecte des données par la mise en place sur le site <http://www.ineris.fr/rsde/> d'un outil de saisie des données et par la possibilité d'échanger les données au format d'échange (EDILABO) ;
- une qualification des données au fil de l'eau lors du dépôt des données par les exploitants, avec la mise en place d'un processus de validation par des experts, permettant de recadrer les campagnes d'analyses suivantes le cas échéant ;
- la mise en place de groupes techniques sous l'égide d'AQUAREF pour accompagner l'opération sur le plan métrologique afin de pallier les éventuels manques encore présents ;
- une centralisation des données via une base alimentée directement par les exploitants et consultables par les donneurs d'ordre (Agence de l'Eau (AE), Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement (DREAL), Ministère).

5 LE CADRAGE RENFORCE DE L'ACTION RSDE2

Le cadrage de l'action RSDE2 s'est appuyé sur les points forts de la première action RSDE et les a complétés avec de nouveaux critères et modalités indispensables pour améliorer la qualité et la fiabilité des résultats. Ces nouveaux éléments de cadrage, intégrés dans la circulaire du 5 janvier 2009, concernent principalement les points ci-après :

- la qualification de toutes les données saisies et leur bancarisation ;
- la représentativité des résultats ;
- la métrologie des opérations d'échantillonnage et d'analyse.

La mise en œuvre effective de chacun de ces 3 points est détaillée dans les paragraphes suivants.

5.1 QUALIFICATION DES DONNEES

L'intégration d'informations complémentaires associées au résultat dans le cadre de l'action RSDE2 (annexe 1) a permis de garantir la traçabilité des opérations d'échantillonnage et d'analyse et d'émettre un avis critique sur les résultats recueillis. A cela, s'ajoute un processus de qualification des données élaboré de manière à améliorer la fiabilité des données en base. Ce processus a consisté à contrôler au fil de l'eau, chaque valeur, chaque information saisie, ainsi que le contexte de la mesure analytique.

En premier lieu, chaque valeur saisie a fait l'objet d'un contrôle automatique reposant sur le respect des exigences imposées dans l'annexe 5 de la circulaire du 5 janvier 2009. Les valeurs étaient ainsi qualifiées selon trois catégories :

- « **correcte** » : conforme et utilisable ;
- « **incertaine** » : non conforme mais avec un impact faible sur les résultats analytiques, données utilisables ;
- « **incorrecte** » : non conforme avec un impact fort sur le résultat.

Cette première qualification automatique est dite de **niveau 1**. En second lieu, les valeurs ont été soumises à avis d'expert, pour confirmer ou infirmer ce classement (qualification de **niveau 2**). A l'issue de cette étape, le statut des données est soit de niveau 2 « correcte » et validé, soit de niveau 2 « incertaine » ou « incorrecte » pour correction. Le statut de niveau 2 est le niveau final de qualification des données. Le détail du circuit de contrôle des données est présenté en Figure 1.

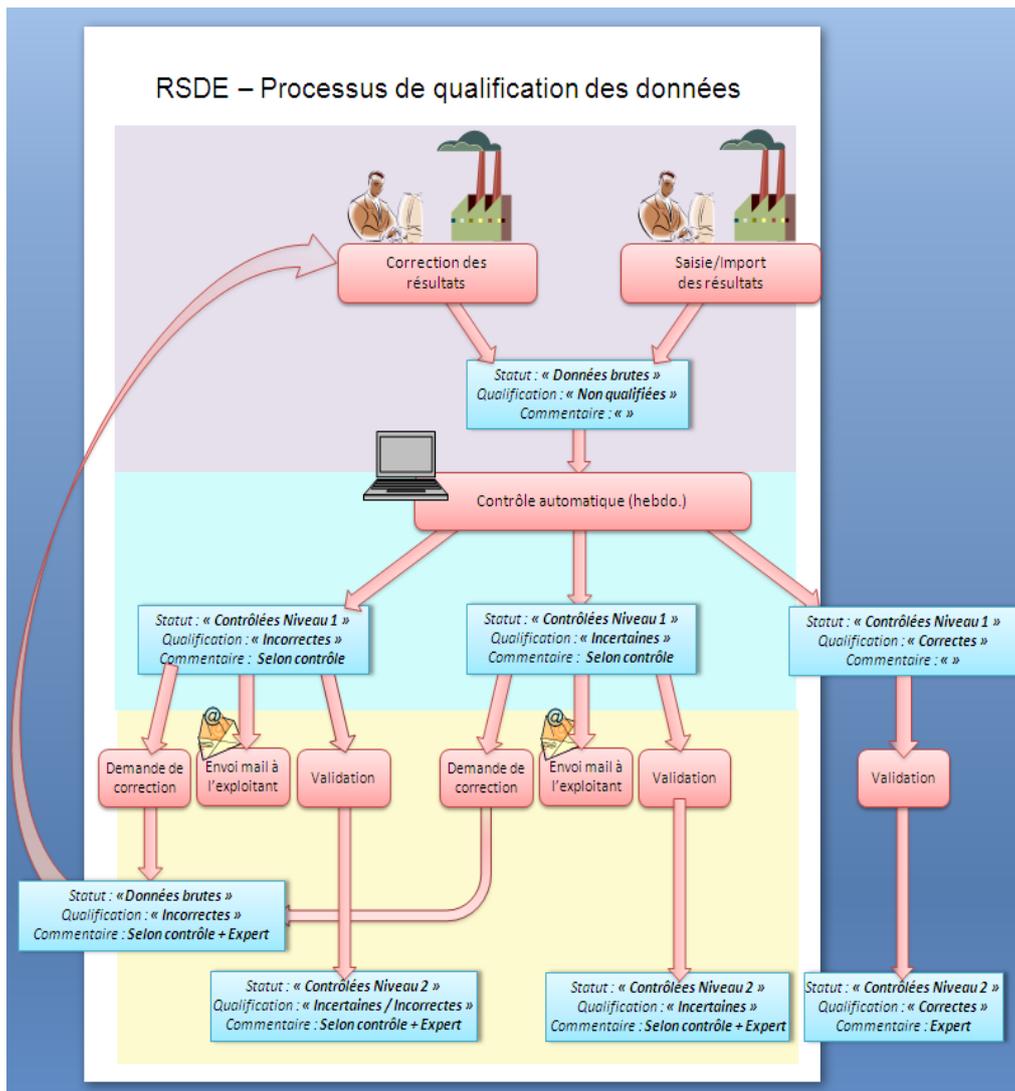


Figure 1 : Processus de qualification des données

La qualification des données (contrôle automatique et avis d'expert) au fil de l'eau a permis d'améliorer rapidement la qualité des données en base dès le démarrage de l'action (6% de données conformes de juin à septembre 2010) pour atteindre en fin d'année 2010, un taux de conformité de 33%. Ce taux a continué de croître jusqu'en juin 2011. A partir de cette date, le pourcentage de données correctes en base reste stable autour de 94% (Figure 2).

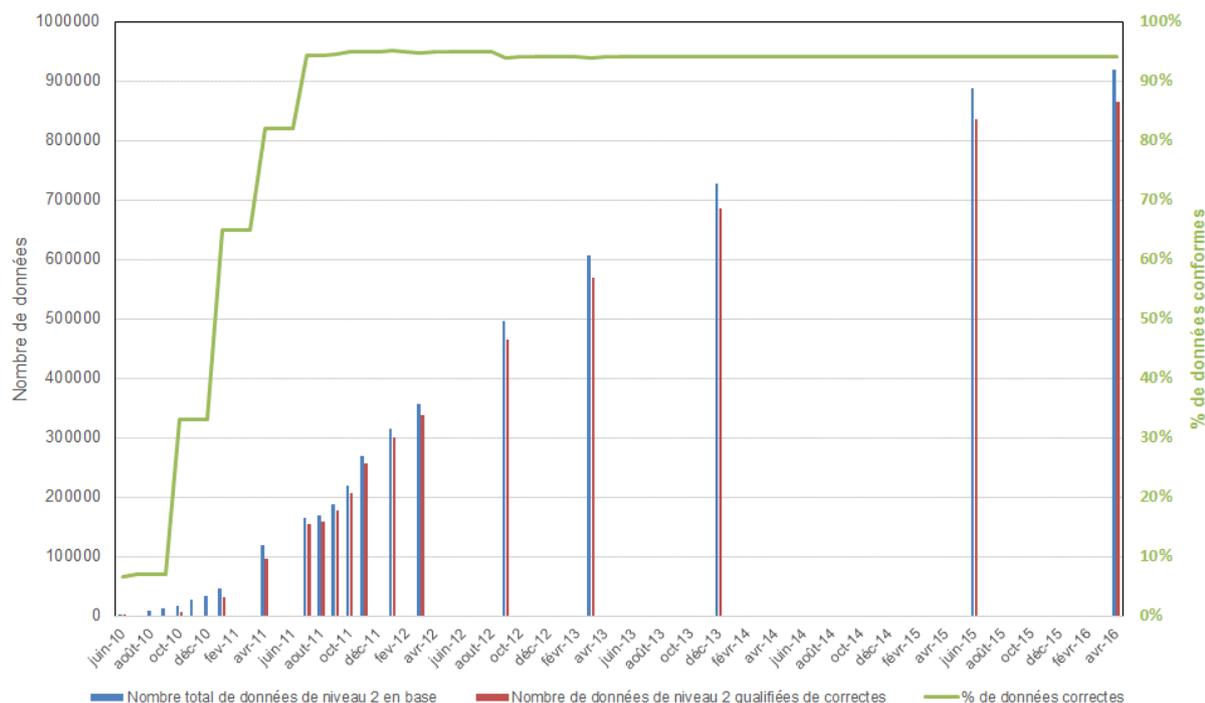


Figure 2 : Evolution du pourcentage de conformité des données en base de juin 2010 à avril 2016

L'examen des valeurs collectées en base a permis d'alerter les industriels, au fil de l'eau, sur les problèmes identifiés en vue de les corriger et de les prendre en compte pour les prochaines campagnes. Cette expertise a permis de valider les données intégrées en base, dernière étape du processus d'analyse avant exploitation des données.

Les principales sources d'erreur sont : l'absence de certaines métadonnées, le non-respect des durées maximales entre prélèvement et analyse des échantillons, LQ supérieure à la LQ exigée, etc.

Le critère « qualification des données au fil de l'eau » intégré spécifiquement pour l'action RSDE2 par la circulaire du 5 janvier 2009 permet d'avoir une base de données consolidée, pérenne et utilisable avec un degré de confiance élevé pour toutes les exploitations actuelles ou futures.

5.2 REPRESENTATIVITE

L'action RSDE2 a concerné environ 4500 sites industriels¹⁰ contre 2650 sites industriels lors de l'action RSDE1, permettant ainsi d'acquérir une meilleure connaissance, au niveau national, des substances rejetées par les 41 secteurs d'activité étudiés.

¹⁰ Données en base en avril 2016 sur le site <http://www.ineris.fr/rsde/>

De même, pour chaque rejet étudié sur un site industriel, la représentativité temporelle a été améliorée par la réalisation de 6 campagnes de mesures réparties globalement sur *a minima* 6 mois contre une unique campagne lors de l'action RDSE1.

Au niveau de chaque campagne de mesure, la représentativité du rejet a été également assurée par :

- la mise en œuvre d'une stratégie d'échantillonnage représentative d'un écoulement variable en composition chimique et/ou en débit (75% des cas) ou d'une stratégie d'échantillonnage asservi au temps (15% des cas). Les mesures ont en outre été réalisées sur une période représentative de l'activité normale du site ;
- un dispositif garantissant l'intégrité des échantillons jusqu'au laboratoire, traduit par :
 - un respect des délais (48h maximum) entre le début du prélèvement et la réception au laboratoire pour 96,5% des échantillons et par la conservation des échantillons durant le transport entre $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$ pour 90% des échantillons, minimisant de ce fait, les risques de modification (perte, gain) des échantillons pendant le transport ;
 - un respect des délais d'analyse avec une réception des échantillons et un démarrage du processus analytique sous les 48 heures pour 95,6 % des échantillons.

Ces nouveaux critères intégrés au cours de l'action RSDE2 par la circulaire du 5 janvier 2009 ont permis une meilleure représentativité des rejets au niveau national et au niveau local (à l'échelle d'un site) jusqu'au laboratoire.

5.3 ECHANTILLONNAGE

En l'absence de référentiel d'accréditation « échantillonnage » pour les organismes réalisant les opérations d'échantillonnage, plusieurs critères ont été imposés dès le lancement de l'action afin de garantir la qualité et la fiabilité des données. Il s'agissait de mettre en œuvre des contrôles qualité tels que la réalisation de blancs du système de prélèvement, de blanc d'atmosphère et le contrôle métrologique des débits ainsi que l'application des référentiels d'échantillonnage.

5.3.1 MAITRISE DE LA CONTAMINATION DES ECHANTILLONS

Plusieurs types de contaminations des échantillons avaient été observés lors du RSDE1 : il s'agissait de contamination provenant de l'utilisation de matériaux non inertes pour le système de prélèvement (tuyau) et le flaconnage de stockage des échantillons, ou de la présence dans le système d'un polluant issu d'une campagne de prélèvement précédente (procédure de nettoyage inadaptée), ou de la présence sur le site de l'industriel d'émissions atmosphériques. Les paramètres les plus sensibles à la contamination étaient :

- les métaux, dont le cuivre et le zinc,
- les phtalates (DEHP) avec des concentrations dans les blancs de système de prélèvement pouvant atteindre 10 mg/L en début d'action,
- les alkylphénols, composants des matériaux plastiques de type polychlorure de vinyle (PVC) pouvant être utilisés dans le système de prélèvement,
- les composés organiques volatils (COV, BTEX),
- les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (pour des concentrations très faibles recherchées), pouvant se trouver dans l'atmosphère.

L'un des points forts de l'action RSDE2 a été de prévoir, dès le lancement de l'action, des blancs de système de prélèvement, avec des critères d'acceptation et de prise en compte associés. Ce contrôle devait être réalisé en amont de l'opération d'échantillonnage chez l'industriel, sinon l'exploitant était considéré comme émetteur de toutes les substances retrouvées dans son rejet, aux teneurs correspondantes.

Une méthodologie pour la réalisation de blanc d'atmosphère a également été définie afin de vérifier la part des émissions atmosphériques pouvant contaminer les échantillons aqueux. Le blanc atmosphère, quant à lui, devait être réalisé en parallèle à l'opération d'échantillonnage sur le site industriel.

La répartition des contrôles qualité mis en œuvre dans le cadre de l'action RSDE2 est présentée en Figure 3. Pour 32,7% des campagnes d'échantillonnage, des contrôles qualité « blancs » ont été mis en œuvre dont 6,4% englobent les deux types de blancs (blanc de système de prélèvement et blanc atmosphère).

Les blancs (système de prélèvement et/ou atmosphère) ont été mis en place dans les 41 secteurs d'activité avec une fréquence plus ou moins importante (Figure 4). Le blanc de système de prélèvement est le plus fréquemment mis en œuvre avec jusqu'à 100% des campagnes d'échantillonnage pour le secteur d'activité « 4.2 Cristalleries ».

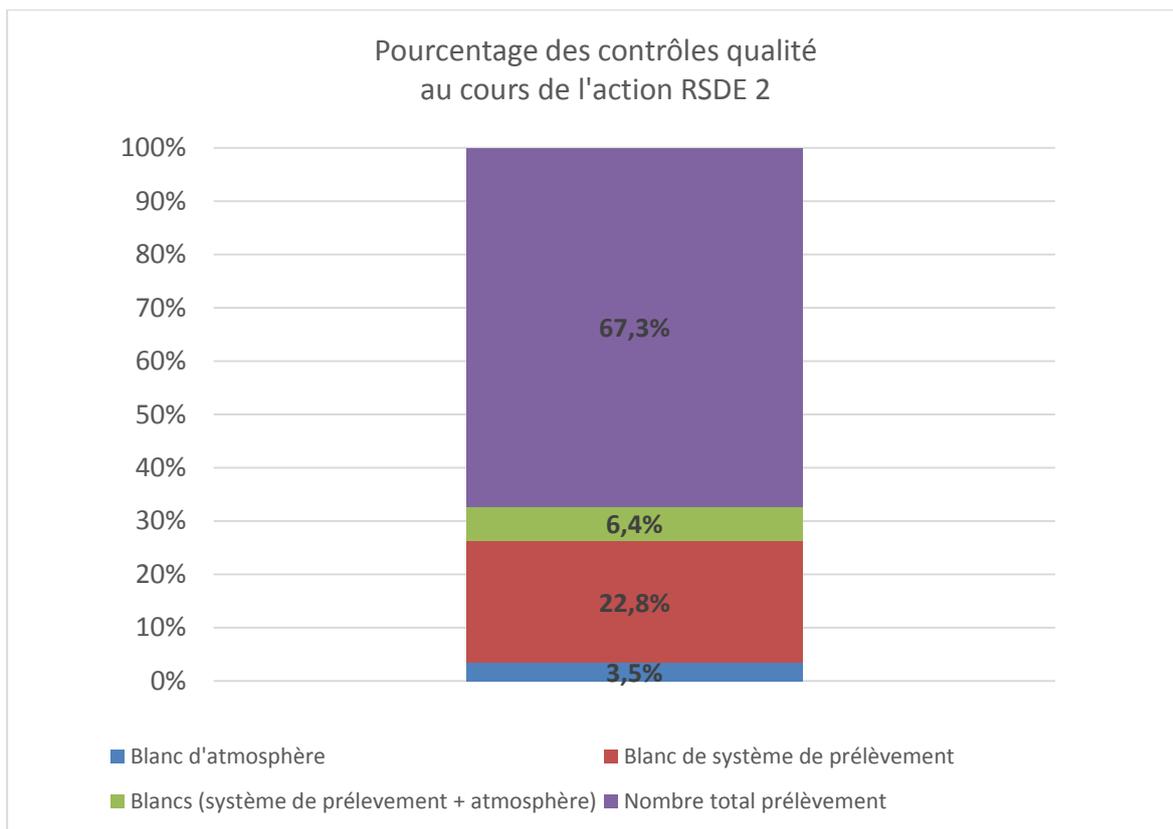


Figure 3 : Bilan des contrôles qualité Blanc « système de prélèvement et/ou atmosphère » mis en œuvre lors des campagnes d'échantillonnage

Répartition des Contrôles Qualité par secteur

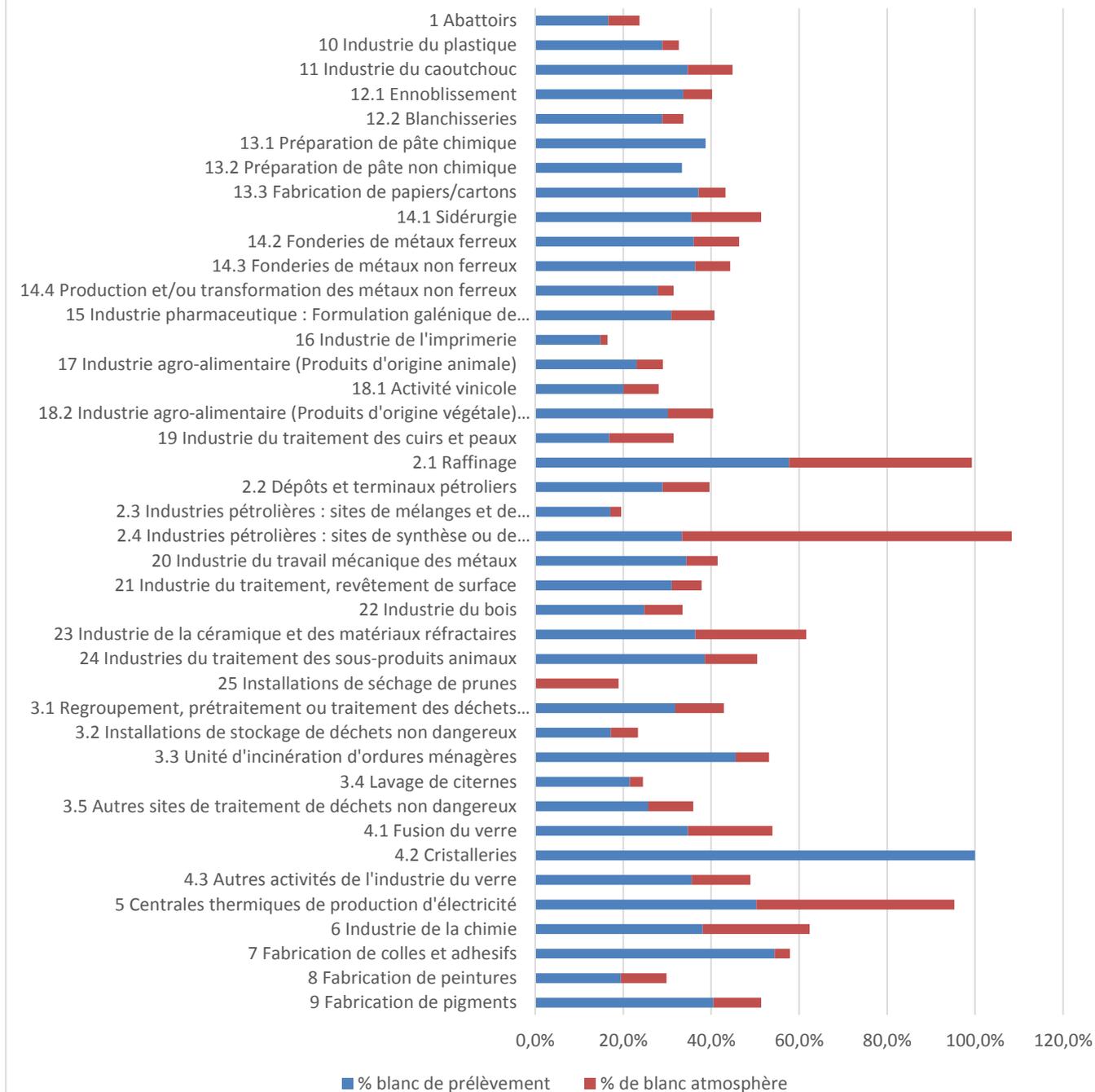


Figure 4 : Pourcentage de réalisation de contrôle qualité Blancs par secteur d'activité

Les contrôles qualité « blancs » ont été mis en œuvre pour 32,7% des campagnes d'échantillonnage dont 29% des blancs concernent le blanc de système de prélèvement. Les résultats des blancs de système de prélèvement garantissent pour les échantillonnages du rejet réalisés à l'issue de ce contrôle, l'absence de contamination de l'échantillon par le système de prélèvement.

5.3.2 CONTROLE DE LA MESURE DU DEBIT

L'autre point fort de l'action RSDE2 sur les opérations d'échantillonnage a été d'avoir instauré un contrôle métrologique sur la mesure de débit, mesure indispensable pour réaliser un échantillonnage représentatif de l'activité normale du site. Ce contrôle métrologique devait avoir lieu avant le démarrage de la première campagne de mesures, ou à l'occasion de la première mesure, avant d'être renouvelé à un rythme annuel.

Ce contrôle a été relativement bien suivi au cours de l'action. 76% des débitmètres ont ainsi été vérifiés métrologiquement (Figure 5).

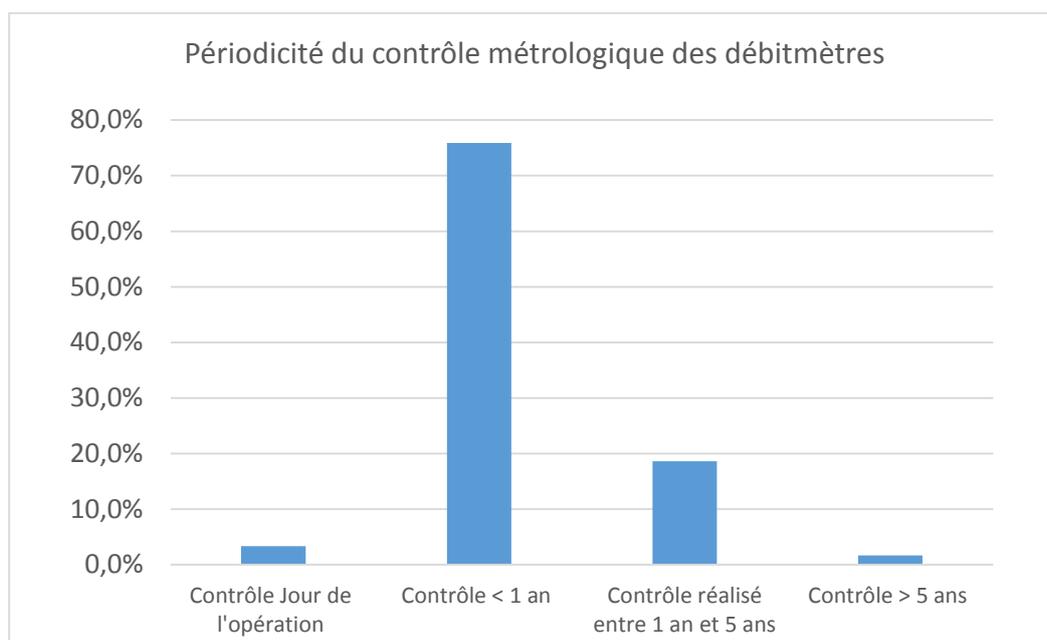


Figure 5 : Périodicité du contrôle métrologique des débitmètres dans le cadre de l'action RSDE2

Le contrôle métrologique des débitmètres en amont de la campagne d'échantillon a été mis en œuvre pour 76% des campagnes d'échantillonnage. Ce contrôle permet de garantir la justesse des débits mesurés durant la campagne d'échantillonnage.

5.4 ANALYSE

Concernant le volet analytique, plusieurs critères ont été imposés dès le lancement de l'action afin de garantir la qualité et la fiabilité des données.

5.4.1 ACCREDITATION

Le recours à des laboratoires accrédités, selon la norme NF EN ISO/CEI 17025, est une condition qui a offert un gage supplémentaire de qualité de la donnée produite, ce qui n'était pas le cas lors du RSDE1. Cette accréditation était obligatoire pour les laboratoires désirant travailler dans le cadre du RSDE2 et concernait la matrice « eaux résiduaires » et tous les paramètres présents dans l'annexe 5 de la circulaire du 5 janvier 2009, hormis 4 familles de substances ou substances (chloroalcanes, diphényléther bromés, alkylphénols et leurs formes éthoxylés, hexachloropentadiène). En effet, pour ces 4 substances, aucun ou peu de laboratoires n'étaient accrédités.

Globalement, 83% des analyses ont été réalisées sous accréditation. Sans prendre en considération l'analyse des 4 substances pour lesquelles il n'y avait aucune exigence d'accréditation, le pourcentage de résultats rendus sous accréditation atteint 93%. Le détail est présenté par famille dans le Tableau 1.

Les pourcentages de résultats rendus sous couvert de l'accréditation les plus faibles (pourcentage minimal) concernent logiquement les 4 familles de substances pour lesquelles l'accréditation n'était pas exigée. Ils sont compris entre 47% pour les alkylphénols et 62% pour l'hexachloropentadiène avec un maximum à 68 % pour le p-octylphénol.

La comparaison des données collectées en base entre 2009 et 2010 et celles collectées entre 2011 et 2016 montre une augmentation d'environ 17% de paramètres rendus sous accréditation pour ces 4 familles. Depuis 2011, les laboratoires ont étendu leur portée d'accréditation essentiellement sur les familles suivantes (Figure 6) : diphényléthers bromés, chloroalcanes et alkylphénols.

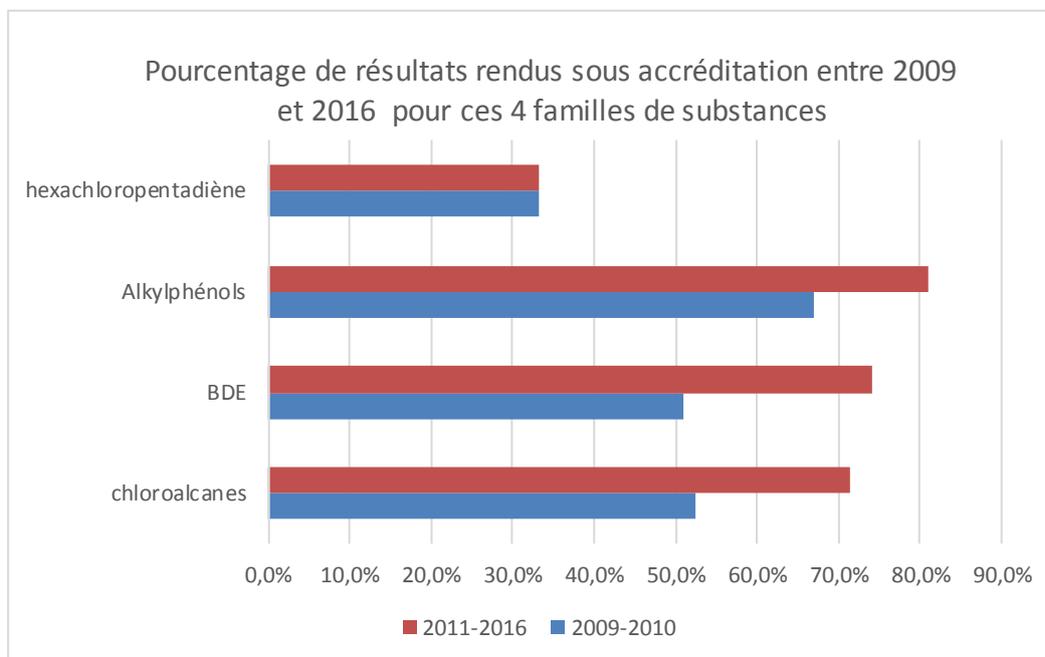


Figure 6 : Pourcentage de résultats rendus sous accréditation entre 2009 et 2016 pour l'hexachloropentadiène, les alkylphénols, les diphényléthers bromés et les chloroalcanes dans le cadre de l'action RSDE2

Tableau 1 : Pourcentages de résultats rendus sous couvert de l'accréditation :
pourcentage moyen par famille, pourcentage minimal et maximal observé
pour un paramètre de la famille

Pourcentage de résultats rendu sous couvert de l'accréditation			
Famille	% moyen	% minimal	% maximal
Alkylphénols*	51,3	46,8	68
Anilines	94,6	94,1	95,1
Autres	86,4	58,8 Chloroalcanes*	97,7
BDE*	59,5	54,5	61,7
BTEX	98,5	96,5	99,2
Chlorobenzènes	95,1	84,3	99,6
Chlorophénols	83,2	73,6	86,6
COHV	95,5	61,9 Hexachloropentadiène*	99,6
Chlorotoluènes	97,1	96,3	98
HAP	87,3	79,3	91,1
Métaux	99,6	99,5	99,8
Nitro aromatiques	94,6	93,9	95,4
Organoétains	86,1	85	89
PCB	84,8	84,3	85,4
Pesticides	88	86,1	91,5
Paramètres de suivi	98,5	96,5	99,6

*Famille de substances ou substances pour lesquelles l'accréditation n'était pas exigée pour la campagne RSDE2 mais au cours de l'action, certains laboratoires ont étendu leur portée d'accréditation à ces 4 familles.

5.4.2 PERFORMANCES ANALYTIQUES

5.4.2.1 LIMITES DE QUANTIFICATION

Des limites de quantification (LQ) ont été imposées afin d'avoir des données comparables au niveau national. Ces limites de quantification correspondaient aux valeurs de LQ que 50% des laboratoires étaient capables d'atteindre le plus fréquemment en fin de l'action RSDE1 (percentile 50) (Annexe 2).

Le bilan met en évidence que plus de 95% des LQ annoncées par les laboratoires respectent les LQ imposées (sauf pour 3 substances : p-octylphénols, Carbone Organique Total, Nonylphénols linéaire ou ramifiés et dibutylétain).

Ce bilan démontre que les valeurs imposées par la circulaire du 5 janvier 2009 correspondaient à la capacité des laboratoires entre 2009 et 2016. Par ailleurs, certains laboratoires ont atteint des LQ plus faibles que celles demandées (LQ laboratoire < LQ imposée) ce qui permet d'identifier les paramètres pour lesquels une amélioration d'exigence est envisageable (Figure 7).

En considérant le percentile 50 des LQ déclarées par les laboratoires, il s'avère que pour 2 substances, la LQ annoncée est systématiquement plus basse que celle imposée. Il s'agit du :

- 3-chlorotoluène : LQ de 0,5 µg/L contre LQ imposée à 1 µg/L ;
- Chlorure de vinyle : LQ de 1 µg/L contre LQ imposée à 5 µg/L.

En considérant le percentile 25 des LQ déclarées par les laboratoires, pour 30 substances, 25% des laboratoires ont restitué une LQ laboratoire 2 fois voire 5 fois plus faible que la LQ imposée.

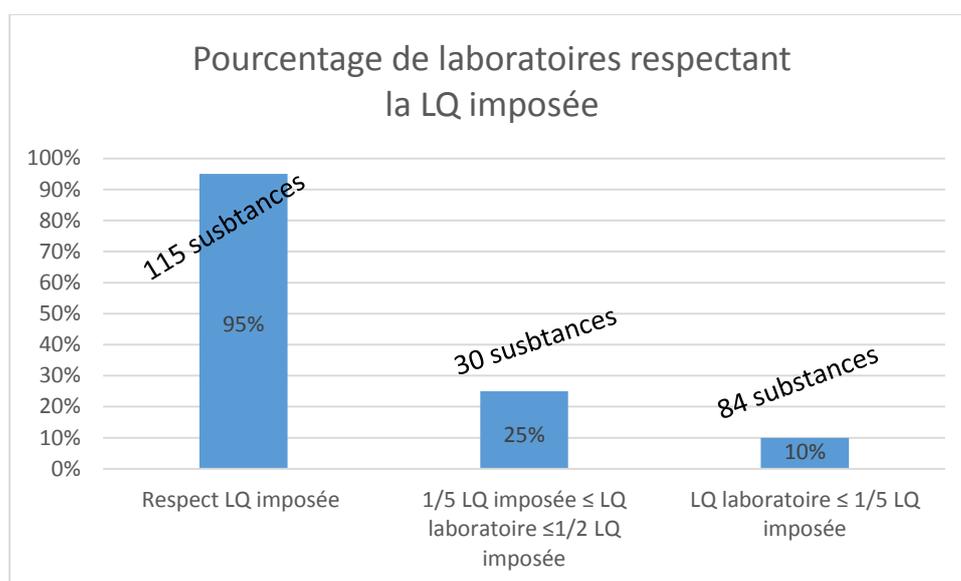


Figure 7 : Performances des laboratoires par rapport à la LQ imposée

5.4.2.2 INCERTITUDES ANALYTIQUES

Les incertitudes sont un moyen pour évaluer le risque de dépassement des valeurs seuils de rejet pour une substance donnée. Elles permettent également d'évaluer la difficulté analytique des laboratoires pour certaines substances. Elles ont été restituées au niveau de la concentration à la LQ et au niveau de la valeur mesurée dans le rejet.

Une incertitude de mesure varie en particulier en fonction de la concentration présente dans l'échantillon et de la technique analytique mise en œuvre. Elle est donc différente d'un laboratoire à un autre pour l'analyse d'une même substance, ainsi que d'une substance à une autre. Par exemple, une incertitude relativement faible au niveau de la LQ peut indiquer que la LQ pourrait probablement être abaissée. A l'inverse, des incertitudes élevées à des niveaux situés au milieu ou en haut du domaine de mesure sont des signes indicateurs de difficultés analytiques pour ces substances.

Une étude des incertitudes de mesure a pu être réalisée dans le cadre de l'action RSDE2 (Annexe 3), et il est ainsi possible de donner un ordre de grandeur des valeurs d'incertitudes associées à ces mesures. 50% des laboratoires restituent une incertitude analytique entre :

- 30 et 40% pour les substances organiques ;
- 15 et 20% pour les substances métalliques.

Toutefois, il est rappelé que cette incertitude déclarée **ne couvre que l'incertitude liée à l'étape analytique**. L'incertitude liée au prélèvement des échantillons n'a pas été exigée lors de l'action RSDE2 du fait d'un manque de référentiels au niveau national. Elle est admise comme étant au moins aussi importante que l'incertitude liée à l'étape analytique.

L'étude met par ailleurs en évidence que :

- Les valeurs d'incertitude rendues au niveau du résultat sont pratiquement exclusivement semblables à celles déclarées au niveau de la LQ.
- Les incertitudes déterminées au niveau de la LQ lors de la validation des méthodes analytiques pour chaque substance et par chaque laboratoire ont été appliquées à tous les résultats.
- Quel que soit le résultat rendu par le laboratoire, les incertitudes sont identiques sur tout le domaine de mesure et ne suivent en aucun cas la courbe théorique des incertitudes. Ceci est illustré pour la substance benzo [g,h,i] pérylène dans la Figure 8 (même incertitude au niveau de la LQ qu'au niveau des valeurs quantifiées).

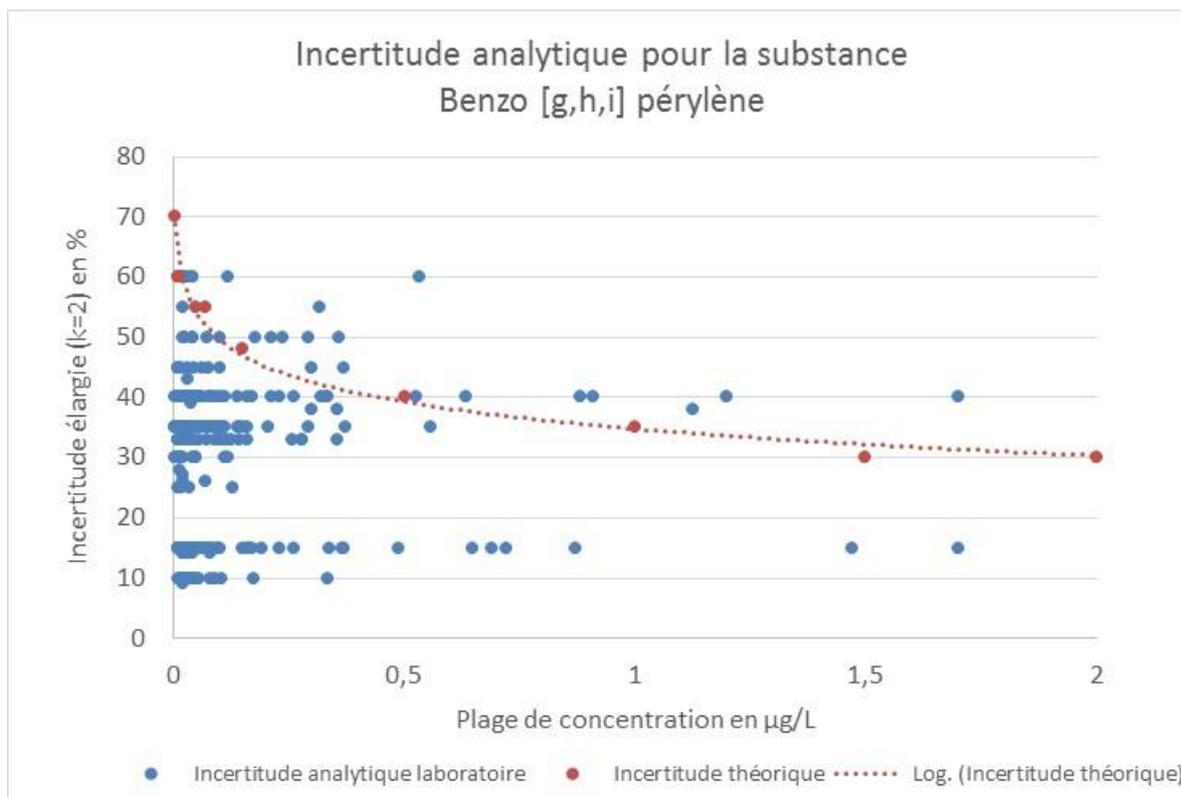


Figure 8 : Incertitude analytique ($k=2$) déclarée par les laboratoires en fonction des concentrations mesurées dans les rejets pour le benzo[g,h,i]pérylène.

5.4.3 PRECONISATIONS SPECIFIQUES POUR L'ACTION RSDE2

De **nouvelles préconisations analytiques** ont également été définies dans l'annexe 5 de la circulaire du 5 janvier 2009 par rapport à la précédente campagne RSDE. L'objectif de ces prescriptions était de **rechercher les substances sur les matrices les plus appropriées et d'avoir une connaissance** réelle et non partielle des substances présentes au sein des rejets étudiés. Ces nouvelles préconisations ayant conduit à une meilleure quantification des substances ont concerné les points suivants.

5.4.3.1 DIPHENYLETHERBROMES

La recherche des diphenylétherbromés (BDE) s'est focalisée sur la matrice solide (phase particulaire). Ces composés particulièrement hydrophobes sont préférentiellement fixés sur les matrices solides. Ainsi, des méthodes spécifiques à l'analyse de la phase solide ont été mises en œuvre par les laboratoires. Cette préconisation a permis de quantifier plus fréquemment les BDE lors de l'action RSDE2. La fréquence de quantification est de l'ordre de 20% contre 9% lors de l'action RSDE1. Ce type de pratique pourrait être étendu à d'autres substances hydrophobes comme les HAP par exemple.

5.4.3.2 SEUIL DE COUPURE

Une analyse séparée sur la phase particulaire et sur la phase aqueuse a été imposée pour certaines substances, avec un abaissement du seuil de coupure fixé à 250 mg/L de matières en suspension (MES) contre un seuil à 500 mg/L de MES préconisés lors de la campagne RSDE1. Le seuil de coupure à 250 mg/L de MES est un seuil issu d'un consensus et en aucun cas basé sur des études scientifiques.

En effet, d'après différents travaux AQUAREF sur la performance des méthodes d'analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sur des eaux chargées en MES¹¹, il s'avère que les méthodes analytiques pour les eaux brutes ne sont pas assez efficaces pour extraire de l'échantillon analysé la totalité de certains polluants au-delà d'un certain seuil de MES. Ce type de préconisation a permis de s'assurer que les polluants fixés sur la phase particulaire étaient également pris en compte analytiquement pour des taux élevés de MES.

Cela a concerné 20% de l'ensemble des rejets étudiés contre 11,5% si l'exigence initiale à 500 mg/L avait été reconduite. Cet abaissement a conduit à une fréquence de quantification plus élevée de substances hydrophobes entre RSDE2 et RSDE1. La fréquence de quantification observée pour les 5 HAP (benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(g,h,i)pérylène, benzo(k)fluoranthène et indéno(1,2,3-cd)pyrène) est comprise entre 10 et 20% lors de l'action RSDE2 contre 5 à 10% lors de l'action RSDE1. L'abaissement du seuil de coupure à 250 mg/L a conduit à une meilleure extraction des substances hydrophobes sur les matrices solides notamment pour les secteurs d'activité dont les rejets sont généralement chargés (à savoir : les abattoirs, les installations de séchage de prunes et l'industrie agro-alimentaire de produits d'origine animale) (Tableau 2).

¹¹ Essai inter-laboratoires sur les substances de la Directive Cadre sur l'Eau- Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et Composés Organiques Halogénés Volatils – INERIS-DRC-CHEN-04-45699-BLe/JL-04.0057

Tableau 2 : Pourcentage de rejets dont la concentration en MES est supérieure ou égale à 250 mg/L par rapport aux secteurs concernés.

Pourcentage de rejets dont la concentration en MES \geq 250 mg/L	Secteurs concernés avec son numéro de classification
40% \leq x < 55%	1 Abattoirs, 25 Installations de séchage de prunes, 17 Industrie agro-alimentaire (Produits d'origine animale)
20% \leq x < 40%	19 Industrie du traitement des cuirs et peaux, 18.2 Industrie agro-alimentaire (Produits d'origine végétale) hors activité vinicole, 13.2 Préparation de pâte non chimique, 18.1 Activité vinicole, 7 Fabrication de colles et adhésifs, 13.3 Fabrication de papiers/cartons
10% \leq x < 20%	22 Industrie du bois, 24 Industries du traitement des sous-produits animaux, 16 Industrie de l'imprimerie, 23 Industrie de la céramique et des matériaux réfractaires, 3.5 Autres sites de traitement de déchets non dangereux, 15 Industrie pharmaceutique : Formulation galénique de produits pharmaceutiques, 10 Industrie du plastique, 3.4 Lavage de citernes, 6 Industrie de la chimie, 12.2 Blanchisseries
5% \leq x < 10%	20 Industrie du travail mécanique des métaux, 11 Industrie du caoutchouc, 12.1 Ennoblement, 9 Fabrication de pigments, 13.1 Préparation de pâte chimique, 3.1 Regroupement, prétraitement ou traitement des déchets dangereux, 8 Fabrication de peintures, 14.3 Fonderies de métaux non ferreux
x < 5%	4.1 Fusion du verre, 3.2 Installations de stockage de déchets non dangereux, 4.3 Autres activités de l'industrie du verre, 5 Centrales thermiques de production d'électricité, 14.2 Fonderies de métaux ferreux, 21 Industrie du traitement, revêtement de surface, 14.4 Production et/ou transformation des métaux non ferreux, 2.2 Dépôts et terminaux pétroliers, 3.3 Unité d'incinération d'ordures ménagères, 14.1 Sidérurgie, 2.1 Raffinage, 2.3 Industries pétrolières : sites de mélanges et de conditionnement de produits pétroliers, 2.4 Industries pétrolières : sites de synthèse ou de transformation de produits pétroliers (hors pétrochimie), 4.2 Cristalleries

6 LES ENSEIGNEMENTS DE L'ACTION RSDE2

Malgré un cadrage renforcé, le retour d'expérience métrologique mené au fil de l'action a mis en évidence des difficultés sur le processus de mesure. Mais dans la majorité des cas, ces difficultés ont pu être comblées par des travaux conduits par diverses instances tels que le laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques (AQUAREF), l'Association Française de Normalisation (AFNOR) ou le Comité Français d'Accréditation (COFRAC).

6.1 ECHANTILLONNAGE

6.1.1 CONTROLES QUALITE

L'annexe 5 de la circulaire du 5 janvier 2009 recommandait la réalisation de blanc de système de prélèvement et de blanc d'atmosphère : *« Il appartient au préleveur de mettre en œuvre les dispositions permettant de démontrer l'absence de contamination. La transmission des résultats vaut validation et l'exploitant sera donc réputé émetteur de toutes les substances retrouvées dans son rejet, aux teneurs correspondantes. Il lui appartiendra donc de contrôler cette absence de contamination avant transmission des résultats ».*

Des prescriptions pour la mise en œuvre de ces blancs ainsi que des critères d'acceptation et de prise en compte du blanc avaient également été définis.

Il est apparu suite aux retours d'organismes de prélèvement que les protocoles de mise en œuvre des blancs étaient partiellement décrits et pouvaient être interprétés différemment d'un opérateur à un autre.

Face à ces retours, des travaux ont été engagés au niveau d'AQUAREF et de la normalisation française au sein de la commission « Echantillonnage et Conservation ». Ces travaux ont conduit à la parution d'une norme spécifique sur les contrôles qualité liée à l'échantillonnage référencée FD T 90-524¹². Cette norme présente des protocoles détaillés de mise en œuvre de blancs (dont le blanc de système de prélèvement) et un processus d'identification des sources de contamination.

¹² NF T 90-524 : Qualité de l'eau - Contrôle qualité pour l'échantillonnage et la conservation des eaux

6.1.2 REFERENTIELS D'ECHANTILLONNAGE

L'annexe 5 de la circulaire du 5 janvier 2009 imposait aux organismes de prélèvement de respecter les référentiels normatifs suivants : ISO 5667-3¹³ et FDT 90-523-2¹⁴.

86% des organismes de prélèvement ont déclaré respecter le référentiel d'échantillonnage FDT90-523-2.

Il est vite apparu que le référentiel FDT 90-523-2 était insuffisamment précis sur quelques points, ce qui pouvait induire des pratiques de mises en œuvre différentes et surtout inadaptées. Les prescriptions peu explicites ou le manque de prescriptions concernaient les étapes suivantes :

- l'homogénéisation du volume collecté : méthodologie (choix du matériel, durée d'agitation) non définie explicitement alors que cette étape d'homogénéisation était à mettre en œuvre lorsque les rejets présentaient une forte hétérogénéité (forte teneur en matières en suspension ou en matières flottantes) ;
- la nature des matériaux constituant l'échantillonneur automatique pour une recherche simultanée de différentes substances (substances organiques, métalliques et paramètres habituels de suivi de l'établissement) non définie.

Ces manques identifiés en début d'action RSDE2 ont été comblés en cours d'action par la publication en 2011 du « *Guide technique opérationnel des pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel*¹⁵ » élaboré par AQUAREF.

Ce guide a été diffusé par le biais du site <http://www.ineris.fr/rsde/> afin que les organismes de prélèvement prennent connaissance et appliquent les bonnes pratiques lors des étapes d'homogénéisation et de choix du matériel d'échantillonnage. Un essai collaboratif sur les opérations d'échantillonnage en rejet canalisé¹⁶ a également été organisé en 2012 par AQUAREF afin de vérifier l'applicabilité du guide technique opérationnel par des organismes de prélèvement en charge des opérations de prélèvement dans le cadre de l'action RSDE2.

¹³ NF EN ISO 5667-3 "Qualité de l'eau – Echantillonnage - Partie 3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau"

¹⁴ FD T 90-523-2 « Qualité de l'Eau – Guide de prélèvement pour le suivi de qualité des eaux dans l'environnement – Prélèvement d'eau résiduaire »

¹⁵ 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, Première version. Irstea/Cemagref, 85p. Guide accessible sous <http://www.aquaref.fr/>

¹⁶ B. Lepot, C. Ferret, J.P Blanquet - Essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement en rejet canalisé pour la mesure des micropolluants - Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - Rapport AQUAREF 2012 - 200 p. DRC-12-126807-13433A.

Ces travaux réalisés en parallèle à l'action RSDE2 et portant sur l'harmonisation des pratiques et des protocoles d'échantillonnage ont pu améliorer la qualité des opérations d'échantillonnage à partir de 2011/2012. Toutefois, l'amélioration des bonnes pratiques par les préleveurs sur les étapes « homogénéisation et matériaux constituant l'échantillonneur » est difficilement quantifiable.

6.1.3 REFERENTIEL « ACCREDITATION ECHANTILLONNAGE »

Afin de pallier l'absence de référentiel d'accréditation « échantillonnage » pour les organismes de prélèvement non adossés à un laboratoire, l'annexe 5 de la circulaire du 5 janvier 2009 a imposé des exigences fortes sur les opérations d'échantillonnage comme le référentiel d'échantillonnage et les contrôles qualité.

Les opérations d'échantillonnage pouvaient être réalisées par le laboratoire d'analyse ayant une entité prélèvement, par un organisme de prélèvement ou par l'exploitant lui-même. Dans le cas où l'exploitant réalisait les opérations d'échantillonnage, l'annexe 5 précisait « *que celui-ci devait disposer de procédures démontrant la fiabilité et la reproductibilité de ses pratiques de prélèvement et de mesure de débit* » au même titre que le laboratoire d'analyses ayant une entité prélèvement ou l'organisme de prélèvement.

Les exploitants ont réalisé les opérations de prélèvement pour 88 sites, ce qui représente environ 2,3 % de la totalité des sites. Dans ces conditions, et sous réserve du respect des exigences de la circulaire, les précautions requises ont été prises pour limiter les incertitudes liées aux prélèvements.

Pour tous les autres sites, les investigations ont été réalisées par des organismes de prélèvement indépendants, soumis aux mêmes exigences que les exploitants, mais disposant d'une expérience plus importante dans le domaine du prélèvement. En effet, ces organismes ont accès plus facilement aux réseaux de discussions techniques et sont donc plus sensibilisés aux problématiques liées au prélèvement. Ils ont donc pu faire évoluer plus rapidement leurs pratiques d'échantillonnage sur la sélection du matériel et les procédures liées à l'homogénéisation.

Cette impossibilité, pour les organismes non adossés à un laboratoire, de demander l'accréditation « Echantillonnages d'eau et essais physico-chimiques des eaux sur site » a pris fin en 2012 par la publication par le comité français d'accréditation (COFRAC) du référentiel « Guide technique d'accréditation - Echantillonnages d'eau et essais physico-chimiques des eaux sur site - Document LAB GTA 29 ». Cette publication s'est traduite par une forte évolution du nombre d'organismes accrédités au cours de l'action RSDE2 (3 fois plus d'organismes d'échantillonnage accrédités en fin d'action RSDE2) :

- En 2011 : 38 laboratoires d'analyses ayant une entité prélèvement étaient accrédités « échantillonnage eau résiduaire avec asservissement » ;
- En 2016 : 108 laboratoires d'analyses ayant une entité prélèvement et organismes de prélèvement sont accrédités « échantillonnage eau résiduaire avec asservissement ».

L'accès au référentiel accréditation « Echantillonnage » par les organismes non adossés à un laboratoire a permis d'offrir une garantie de qualité supplémentaire pour les opérations d'échantillonnage.

6.2 ANALYSE

6.2.1 SOUS-TRAITANCE

Concernant les opérations d'analyse, la **sous-traitance analytique** par le laboratoire prestataire était autorisée pour un ou plusieurs paramètres. Cette possibilité avait été affichée en raison du faible nombre de laboratoires d'analyses accrédités sur l'ensemble des substances (hormis les 4 substances : chloroalcanes, diphenylétherbromés, alkylphénols et leurs formes éthoxylés, hexachloropentadiène).

Sur les 4251 établissements retenus pour cette étude (extraction avril 2016), la répartition de la sous-traitance analytique est présentée en Figure 9. Il en ressort que 2% des établissements ont fait appel à un nombre important de laboratoires sous-traitants (3 à 7 laboratoires sous-traitants).

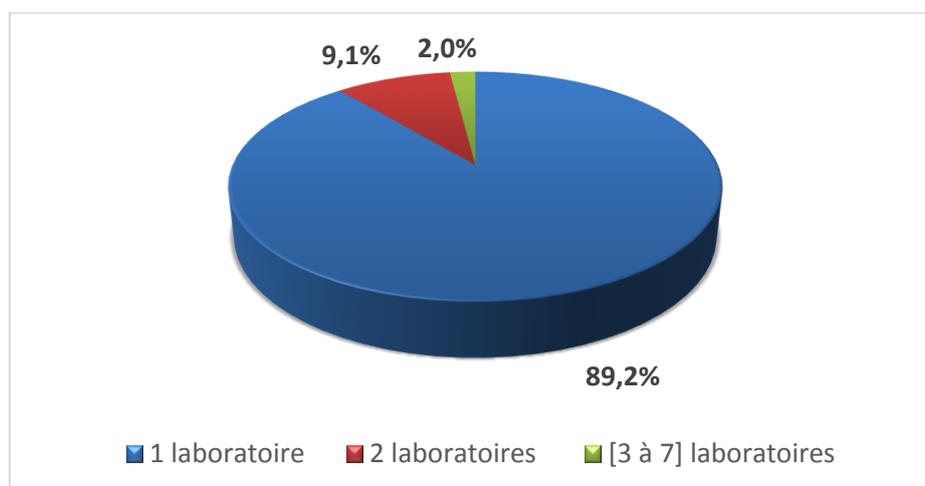


Figure 9 : Pourcentage d'établissements en fonction du nombre de laboratoires ayant réalisé l'analyse des substances RSDE2

La sous-traitance des échantillons a conduit à des dérives sur les délais avant analyse. Il a été observé, lors de la qualification des données, que les échantillons pouvaient voyager à travers la France et de ce fait ne pas être réceptionnés dans les délais imposés dans la circulaire du 5 janvier 2009, ni conservés dans de bonnes conditions. Cela concerne environ 4,5% des échantillons pour les aspects délais de réception au laboratoire et 10% des échantillons pour les notions de délais avant la mise en analyse.

Dans le cas de sous-traitance analytique ou de répartition des échantillons sur différents sites d'un même laboratoire, une attention plus poussée, sur les aspects de délais d'acheminement des échantillons et délais de mise en analyse, doit être réalisée par les établissements.

6.2.2 PARAMETRES INDICIAIRES

6.2.2.1 DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE

Certains **paramètres de suivi habituel** de l'établissement ont dû être analysés systématiquement dans chaque effluent afin de vérifier la représentativité de l'activité de l'établissement le jour de la mesure. Pour une liste figée de paramètres (matières en suspension (MES), demande chimique en oxygène (DCO), carbone organique total (COT)), des normes spécifiques ont été imposées.

Il est apparu très rapidement, pour la mesure du paramètre DCO, que les laboratoires n'appliquaient pas systématiquement la norme imposée (NF T 90-101) conduisant de ce fait à un non-respect de l'annexe 5 de la circulaire du 5 janvier 2009. La répartition des méthodes mises en œuvre pour l'analyse du paramètre DCO est présentée en Figure 10.

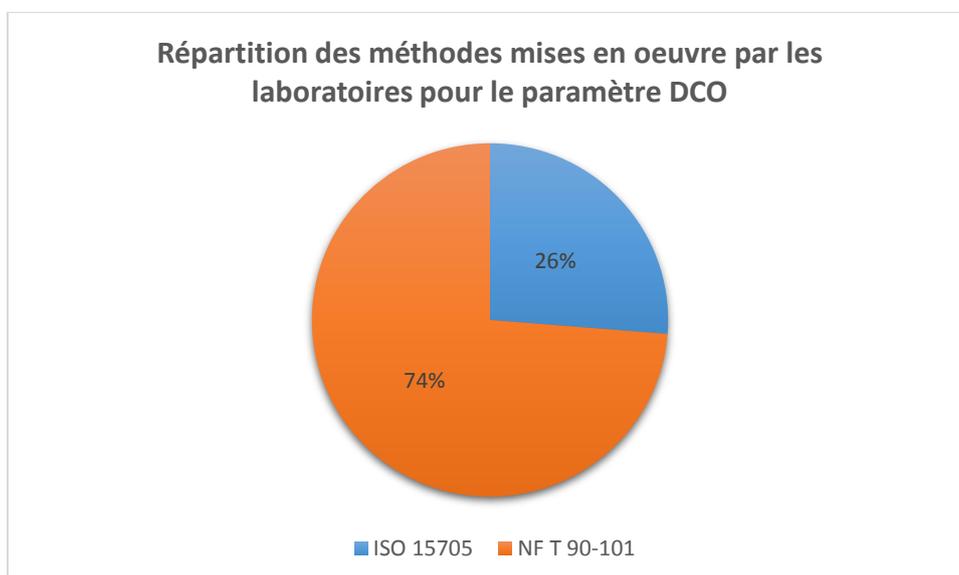


Figure 10 : Répartition des méthodes mises en œuvre par les laboratoires pour la mesure du paramètre DCO

Il a été décidé en concertation avec les laboratoires et le Ministère chargé de l'Environnement, lors du séminaire "Journée d'échanges avec les laboratoires sur les analyses des substances en rejets canalisés"¹⁷ que la norme à utiliser dans le cadre du RSDE2 devait être celle mise en œuvre lors des contrôles d'autosurveillance de l'établissement, à savoir soit la norme NF T 90-101¹⁸ ou la norme ISO 15705¹⁹. Toutefois, plusieurs limitations ont été rappelées, à savoir le respect des plages d'emploi des kits de la norme ISO 15705 et la mise en œuvre obligatoire de la norme NF T90-101 pour les effluents très chargés en MES, comme

¹⁷ Marie-Pierre Strub, Journée d'échanges sur l'analyse des micropolluants dans les rejets. Rapport AQUAREF référencé INERIS-DRC-11-109429-02973A

¹⁸ NF T 90-101 : Qualité de l'eau - Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

¹⁹ ISO 15705 : Qualité de l'eau - Détermination de l'indice de demande chimique en oxygène (ST-DCO) - Méthode à petite échelle en tube fermé

par exemple les rejets issus de l'industrie agroalimentaire, et/ou présentant une coloration interférente avec le mode de détection photométrique de la méthode.

6.2.2.2 CHLOROALCANES

Compte tenu de l'impossibilité en l'état actuel des connaissances d'exploiter de manière fiable les résultats des chloroalcanes qui pourraient être obtenus par mesure dans les eaux, ces substances n'ont pas été intégrées au même niveau que les autres substances de la circulaire du 5 janvier 2009. Néanmoins, cette substance est encore utilisée en France dans l'usinage du métal comme huile de coupe, comme plastifiant et retardateur de flamme dans des peintures, des revêtements et du caoutchouc, comme solution de trempage dans l'industrie du cuir, dans des mastics, et comme agent imprégnant dans l'industrie du textile. Il était donc demandé pour les sites de ces secteurs qui n'auraient pas pu justifier de l'impossibilité de rejet de cette substance, d'évaluer de manière **qualitative** les émissions de cette substance.

Afin de combler l'absence de méthode fiable de quantification des chloroalcanes à chaînes courtes qui se présentent sous la forme d'un mélange d'isomère de différentes chaînes carbonées (C10-C13) et d'un pourcentage de chlore variable, des travaux normatifs ont été initiés au niveau international. Ils ont débouché en 2014 sur l'élaboration d'une norme pour la recherche des chloroalcanes dans les eaux NF EN ISO 12010²⁰ et d'un projet de norme Pr NF EN ISO 18635²¹ pour les matrices matières en suspensions, boues et sédiments.

La recherche quantitative des chloroalcanes dans les eaux avec un niveau de fiabilité acceptable est maintenant envisageable.

6.2.3 ALKYLPHENOLS

Les **alkylphénols**, quant à eux, ont posé de réelles difficultés lors de l'action RSDE2, difficultés liées au fait de savoir quelle substance rechercher. En effet, les imprécisions au niveau de la codification Sandre²² ont pu fausser les résultats relatifs aux alkylphénols. Initialement, seuls les nonylphénols à chaînes linéaires (code sandre 1957) et les octylphénols à chaînes linéaires (code sandre 1920) devaient être recherchés. Cependant, ces formes d'alkylphénols ne sont pas pertinentes à

²⁰ NF EN ISO 12010 : Qualité de l'eau - Détermination des alcanes polychlorés à chaîne courte (SCCP) dans l'eau - Méthode par chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) avec ionisation chimique négative (ICN)

²¹ Pr NF EN ISO 18635 : Qualité de l'eau - Détermination des alcanes polychlorés à chaîne courte dans les sédiments et matières en suspension (particules) - Méthode par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) avec ionisation chimique négative (ICN)

²² Sandre : Le Service d'administration nationale des données et référentiels sur l'eau, plus communément appelé le Sandre, est un service français qui élabore le langage commun des données sur l'eau au sein du Système d'information sur l'eau (Eau France).

rechercher car biodégradables dans l'environnement et non représentatives des alkylphénols industriels. Ainsi, en cours d'action (juin 2010), deux nouvelles substances (nonylphénols à chaînes ramifiées de code sandre 1958 et octylphénols à chaînes ramifiées, code sandre 1959), plus pertinentes pour la problématique, ont été intégrées à la liste initiale. L'intégration officielle de ces substances au sein des nouveaux arrêtés préfectoraux complémentaires a été réalisée rapidement, mais dans le cas des campagnes de mesures déjà engagées, la prise en compte de ces nouvelles substances a été plus lente.

Les difficultés observées lors de cette étude portent essentiellement sur les nonylphénols. Les résultats ont pu être sous-estimés, avant l'intégration en cours d'action (juin 2010), des codes Sandre correspondants aux formes ramifiées (1958 et 6598). En effet, avant 2010, certains laboratoires ont recherché la forme linéaire (code Sandre 1957) qui n'est a priori pas présente dans l'environnement, rendant des résultats < LQ et n'ont donc pas recherché et quantifié la forme pertinente ramifiée.

Par ailleurs, dans la suite de l'action, les résultats rendus sous le code Sandre 6598 correspondant à la somme des codes 1957 et 1958 ont pu être surestimés. Certains laboratoires n'ayant pas totalement intégré la définition du code 1957, ont, dans certains cas, assimilé le résultat correspondant au code 1958 à celui de 1957 et ont donc sommé les 2 paramètres.

De plus, les nonylphénols (correspondant au code Sandre 1958) étant un mélange d'isomères, des difficultés analytiques spécifiques influencent la justesse de leur mesure : la quantification des nonylphénols est rendue difficile car ils éluent sous la forme de coupe d'isomères lors de l'analyse chromatographique. Ainsi, il existe un risque d'intégrer certains interférents en même temps que les composés recherchés, d'où des possibles surdosages.

En plus de ces difficultés analytiques, une contamination des échantillons lors de l'analyse des nonylphénols est également possible. Les nonylphénols, substances ubiquistes, sont présents dans des matériaux utilisés dans les laboratoires. Ainsi, ils peuvent venir contaminer les échantillons et entraîner un surdosage si le laboratoire a une maîtrise incomplète du processus analytique. De plus, la pureté effective des étalons commercialement disponibles pour l'analyse des nonylphénols est généralement plus basse que celle annoncée (10 à 15 % d'impureté effective, sur la base des données disponibles), ce qui conduit à une sous-estimation des concentrations mesurées.

Ces constats ressortent clairement dans l'action RSDE2. Les laboratoires ont eu des difficultés à respecter les LQ imposées sur les alkylphénols (Tableau 3).

Tableau 3 : Alkylphénols - Pourcentage d'analyses pour lesquels la LQ laboratoire est supérieure à la LQ imposée

Famille	Substances	Code Sandre	Nbre analyses total	Nbre laboratoires ayant analysé	Nbre laboratoires où LQ>LQ imposée	% de LQ > LQ imposée	% de laboratoires LQ labo>LQ imposée	Nbre secteurs concernés
Alkylphénols	P-octylphénols	6600	13497	135	86	31,1%	63,7%	36
	OP1OE	6370	12247	112	33	3,90%	29,5%	28
	OP2OE	6371	12227	110	32	4,17%	29,1%	29
	Nonylphénols	6598	19728	161	83	16,2%	51,6%	35
	NP1OE	6366	16095	131	42	4,01%	32,1%	29
	NP2OE	6369	16082	133	43	4,40%	32,3%	30

Les deux substances les plus dérogées (LQ laboratoire > LQ imposée) sont les p-octylphénols (31%) et les nonylphénols (16%). Ces difficultés sont généralisées à l'ensemble des laboratoires et à plusieurs secteurs d'activités. Le non-respect des LQ imposées a concerné respectivement 64% des laboratoires pour le p-octylphénol et 52 % des laboratoires pour les nonylphénols. Ces difficultés s'étendent également aux formes éthoxylés avec à peu près 30% des laboratoires ayant dépassé les limites imposées. Ces données ne respectant pas les LQ imposées ont fait l'objet de demande de dérogations auprès de l'INERIS.

Les manques identifiés sur cette famille ont fait l'objet de travaux complémentaires portés par les instances telles que AQUAREF. L'ensemble des travaux menés sur la famille des alkylphénols depuis le démarrage de l'action RSDE2 ont été :

- valorisés au fil de l'action auprès des laboratoires d'analyse lors de journées de sensibilisation organisées par d'AQUAREF. Ces journées se sont essentiellement focalisées sur les risques potentiels de contamination et les contrôles métrologiques à mettre en œuvre pour fiabiliser la mesure des alkylphénols.
- compilés dans le mémo²³ « Alkylphénols » rédigé par AQUAREF. Ce mémo rappelle les alkylphénols pertinents à rechercher dans l'environnement (avec codes Sandre associés) ainsi que les différents aspects métrologiques à prendre en considération (choix de l'étalon, pureté de l'étalon, etc.).

6.2.4 DIPHENYLETHERS BROMES ET ORGANOETAINS

Des difficultés ont été également constatées notamment pour **la famille des organoétains et des PBDE** pour lesquels environ 25% des laboratoires ont également dépassé les LQ exigées (Tableau 4).

²³ Mémo Alkylphénols AQUAREF - 2016

Tableau 4 : Diphényléthers Bromés et Organoétains - Pourcentage d'analyses pour lesquels la LQ laboratoire est supérieure à la LQ imposée

Famille	Substances	Code Sandre	Nbre analyses total	Nbre laboratoires ayant analysé	Nbre laboratoires où LQ>LQ imposée	% de LQ > LQ imposée	% de laboratoires LQ labo>LQ imposée	Nbre secteurs concernés
Organoétains	Dibutylétain cation	7074	14122	134	43	5,21%	32,1%	26
	Tributylétain cation	2879	13532	133	31	4,65%	23,3%	24
	Monobutylétain cation	2542	14628	133	31	3,96%	23,3%	26
	Triphénylétain cation	6372	832	50	9	1,44%	18,0%	5
Diphényléthers Bromés	BDE 209	1815	3189	82	25	2,20%	30,5%	19
	BDE 47	2919	3199	83	19	0,94%	22,9%	14
	BDE 183	2910	3100	83	20	0,94%	24,1%	16
	BDE 154	2911	3180	83	19	0,88%	22,9%	15
	BDE 153	2912	3195	83	20	0,88%	24,1%	16
	BDE 100	2915	3751	90	20	0,80%	22,2%	16
	BDE 99	2916	3770	90	20	0,80%	22,2%	14

Le pourcentage, des LQ annoncées par les laboratoires, supérieur à la LQ imposée reste faible (< 5% sauf pour le dibutylétain cation). Ces difficultés sont généralisées à l'ensemble des secteurs d'activités sauf pour le triphénylétain cation (5 secteurs concernés). Ces difficultés sont également en lien avec la nature de la matrice analysée (matrice complexe, matrice chargée en matière en suspension).

Les manques identifiés au cours de l'action sur ces deux familles ont conduit AQUAREF à organiser des journées de sensibilisation, à destination des laboratoires d'analyse, focalisées principalement sur les risques potentiels de contamination et les contrôles métrologiques à mettre en œuvre pour fiabiliser la mesure des diphényléthers bromés et des organoétains.

6.2.5 MATRICES COMPLEXES ET MATRICES CHARGÉES EN MES

D'autres difficultés sont apparues concernant **les matrices complexes et les matrices chargées en matières en suspension** : sous le terme matrice complexe, sont principalement considérés des rejets chargés en matières en suspension (MES) et/ou contenant des interférents, des graisses (émulsions).

Pour ce type de matrice et les activités associées, de nombreuses difficultés analytiques, se produisant lors du traitement d'échantillon, ont été observées avec un nombre de demandes de dérogations important. C'est par exemple le cas des graisses formant des émulsions lors de l'analyse (secteurs des abattoirs, de l'agroalimentaire de transformation carné et/ou lacté, ...), des interférents tels que les colorants (secteur lié aux encres), qui perturbent l'extraction des micropolluants. **Une préparation d'échantillon additionnelle devrait être mise en œuvre par les laboratoires pour traiter ce type d'échantillons.**

Pour les matrices dont la teneur en MES est supérieure à 250 mg/L, la circulaire a exigé une séparation des phases aqueuse et particulaire en vue d'améliorer l'analyse des substances hydrophobes organiques, majoritairement retenues sur la phase particulaire (cf. section 5.4.3.2). Cela a concerné 20% de l'ensemble des rejets étudiés. Mais ce seuil de 250 mg/L de MES est un seuil qui ne repose sur aucune base scientifique et résulte d'un consensus avec les laboratoires. Les échanges initiés durant l'action RSDE2 entre AQUAREF et des représentants de laboratoires d'analyses ont mis en évidence la nécessité d'établir **un seuil de coupure en cohérence avec les propriétés physico-chimiques des substances, tout en conservant si possible une valeur unique afin de ne pas complexifier le processus analytique de l'échantillon.**

La restitution des résultats lorsque l'effluent avait une concentration en MES \geq 250 mg/L a pu aussi poser des difficultés. Lors de l'élaboration de l'annexe 5 de la circulaire du 5 janvier 2009, il avait été exigé de restituer les concentrations des différentes phases (phase aqueuse, phase particulaire) ainsi que la concentration agrégée. L'objectif de ce mode de restitution avait pour but de vérifier que l'analyse avait été réalisée conformément aux exigences de l'annexe 5 de la circulaire du 5 janvier 2009. Mais, il est très vite apparu qu'aucune règle de calcul pour la restitution de ces phases n'avait été définie au début de l'action RSDE2. Une méthodologie commune aurait permis d'avoir une restitution harmonisée et homogène d'un laboratoire à un autre. Ce point a vite été comblé par la diffusion aux laboratoires d'un mode de calcul (avec de nombreux exemples d'application) par le biais du site <http://www.ineris.fr/rsde/>.

Par ailleurs, un autre point non soulevé lors de l'élaboration de la circulaire, a concerné l'impossibilité de restituer les résultats agrégés sous accréditation. En effet, les accréditations concernent un paramètre et une matrice donnée et à l'heure actuelle l'accréditation sur l'agrégation de matrices (eau et matières en suspension) n'existe pas.

7 CONCLUSIONS ET PRECONISATIONS

7.1 PRINCIPALES CONCLUSIONS DU REX METROLOGIQUE

Globalement, la qualité des résultats collectés dans le cadre de l'action RSDE2 est satisfaisante sur toute la chaîne de mesure, de l'échantillonnage à l'analyse, grâce au cadrage technique apporté par la circulaire **et** aux préconisations associées élaborées par AQUAREF, les instances de normalisation et le COFRAC.

Le retour d'expérience conduit sur cette opération démontre qu'il est primordial pour des actions de cette envergure :

- D'encadrer techniquement le volet échantillonnage et l'analyse en exigeant le respect de certains critères qualité par l'ensemble des intervenants (i.e. l'accréditation pour l'analyse) afin d'obtenir des résultats comparables ;
- De qualifier les données au fil de l'eau. C'est un moyen permettant de recadrer les glissements ou les dérives en cours d'action et d'avoir au final une base de données fiable ;
- De centraliser les données conformes dans une base de données pérenne, fiable qui peut être utilisée pour des exploitations futures avec un degré de confiance élevé.

Des progrès significatifs sur la qualité des données ont pu être mis en avant au cours de l'action : la qualification des données de l'ensemble des opérations (échantillonnage et analyse) a montré une augmentation importante du taux de conformité des données en base dès juin 2011 (de 6% à 33% en 2010, à 94% en juin 2011).

En complément du cadrage initial, de nouvelles préconisations ont été émises par les instances de normalisation et AQUAREF sur le choix du matériel d'échantillonnage (matériel inerte) et sur la méthodologie d'homogénéisation des échantillons. Leur prise en compte par les opérateurs a permis d'améliorer les opérations d'échantillonnage au cours de l'action, même si ces progrès sont difficilement quantifiables. A cela s'ajoute la montée en puissance de la reconnaissance des organismes de prélèvement au cours de l'action : 3 fois plus d'organismes étaient accrédités sur l'échantillonnage d'eaux résiduaires avec asservissement en fin d'action par rapport au début suite à l'évolution des conditions d'accréditation (possibilité pour les organismes préleveurs non affiliés à un laboratoire d'analyse d'être accrédités).

En ce qui concerne les opérations d'analyses, les laboratoires ont respecté globalement les exigences de la circulaire en restituant 93% des analyses sous accréditation lorsque cette exigence était imposée. De même, ils ont respecté les limites de quantification (LQ) imposées excepté pour quelques cas particuliers posant des difficultés techniques comme l'analyse de certaines matrices complexes (rejets chargés en matières en suspension (MES) et/ou contenant des interférents, des graisses (émulsions) et pour les alkylphénols (principalement à cause d'une problématique de contamination).

Pour conclure, le retour d'expérience, sur le volet métrologique, met en évidence un respect, bien réel, des exigences de la circulaire du 5 janvier 2009 par les opérateurs. Le retour d'expérience identifie également des pistes d'amélioration qui pourraient être apportées pour toute campagne de surveillance des rejets afin de garantir davantage la qualité des mesures. Ces pistes d'amélioration sont discutées ci-dessous, d'une part, pour les opérations d'échantillonnage et d'autre part, pour les opérations d'analyses.

7.2 PISTES D'AMELIORATION POUR LES OPERATIONS D'ECHANTILLONNAGE

Accréditation

De façon similaire au volet « analyse », un critère d'accréditation des organismes de prélèvement peut désormais être intégré aux prescriptions techniques pour la surveillance des micropolluants dans les rejets industriels. Cette accréditation est une condition qui offre un gage supplémentaire de la qualité de la donnée et est un moyen de garantir :

- que les opérateurs réalisant des opérations d'échantillonnage sont compétents,
- que les équipements utilisés sont adaptés à l'objectif de l'échantillonnage,
- que l'ensemble des opérations est tracé (procédures qualité liées à l'échantillonnage, suivi métrologique des équipements, etc.).

Les exigences de l'accréditation des organismes de prélèvement permettraient par ailleurs de lever les doutes émis lors de l'action RSDE2 sur une éventuelle contamination de l'échantillon lors des opérations d'échantillonnage par la réalisation de blancs de système d'échantillonnage (réalisation partielle lors du RSDE2 et absence de restitution des résultats d'analyse de ces blancs).

- *Dans le cadre de la mise en œuvre de la surveillance des micropolluants, l'INERIS préconise donc que les prélèvements soient réalisés sous accréditation selon la norme NF EN ISO/CEI 17025 pour l'échantillonnage automatique avec asservissement au débit sur la matrice « eaux résiduaires ».*
- *L'INERIS préconise également que les valeurs de blanc soient restituées lors de la bancarisation des données de surveillance. En effet, cela permettrait de s'assurer de la réalisation effective des blancs et de disposer d'un moyen de vérification des performances des prestataires sur la maîtrise de l'ensemble du processus.*
- *Ces préconisations pourraient être reprises lors de la révision de l'arrêté du 2/02/98 dans le cas des contrôles annuels de la surveillance à réaliser par un organisme extérieur.*

Cas particulier des prélèvements réalisés par les exploitants pour l'autosurveillance

Dans le cas où les exploitants réaliseraient eux-mêmes les prélèvements pour la surveillance des micropolluants, en absence d'accréditation, leur appropriation des bonnes pratiques liées à l'échantillonnage décrites ci-avant est indispensable. La preuve de ces appropriations pourrait être apportée par la participation des exploitants à des sessions de formation spécifiques à l'échantillonnage des eaux résiduaires ou par la conduite d'audits de terrain sur la base du référentiel AQUAREF « échantillonnage eaux de rejets ».

Il serait également nécessaire que les exploitants établissent et mettent à disposition de l'inspection et/ou d'organismes en charge du contrôle des procédures écrites détaillant :

- l'organisation d'une campagne d'échantillonnage,
- le suivi métrologique des systèmes d'échantillonnage,
- les méthodes d'échantillonnage,
- les moyens mis en œuvre pour s'assurer de l'absence de contamination du matériel utilisé,
- le conditionnement et l'acheminement des échantillons jusqu'au laboratoire d'analyses.

➤ *Il est donc préconisé que le cas de la réalisation des opérations d'échantillonnage par les exploitants eux-mêmes soit encadré dans la réglementation et rendu possible sous réserve de respect d'exigences telles que décrites ci-dessus.*

Formation/sensibilisation

Enfin, il est primordial de sensibiliser les opérateurs de l'échantillonnage en organisant régulièrement des journées d'information sur des problématiques liées à la recherche des micropolluants dans les eaux. Pour cela, il serait utile d'identifier et d'associer à ces journées les fédérations/associations nationales d'industriels et d'organismes de prélèvement.

Des actions sont déjà initiées pour améliorer les pratiques d'échantillonnage suite au retour d'expérience de l'action RSDE2 :

- Des journées de sensibilisation se mettent progressivement en place depuis 2016 au niveau AQUAREF. La première session a porté sur les risques liés à la contamination lors des opérations d'échantillonnage.
- Une réflexion est en cours au niveau national avec les organisateurs de comparaisons inter-laboratoires (AGLAE, BIPEA) sur la mise en place d'essais d'aptitude sur les opérations d'échantillonnage et les mesures sur site afin d'évaluer les organismes de prélèvement.

- Un référentiel de formation sur les opérations d'échantillonnage d'eau de rejet a été élaboré par AQUAREF. Cette formation sera illustrée par des cas concrets observés lors de l'action RSDE2 et comportera des exercices de démonstration sur site. La dissémination de la formation pourra être généralisée auprès des exploitants ou des commanditaires afin de fiabiliser les opérations d'échantillonnage.

7.3 PISTES D'AMELIORATION POUR LES OPERATIONS D'ANALYSES

Le retour d'expérience a pointé des difficultés liées à l'analyse de certaines substances (dépassement de LQ, contamination, matrices complexes). Il est donc nécessaire de poursuivre la diffusion des pratiques adéquates via notamment des journées techniques telles que celles organisées par AQUAREF (polybromodiphényléthers, alkylphénols, organoétains, phtalates) ou des documents dédiés (disponibles sur le site AQUAREF).

Cas des alkylphénols

Les codes Sandre et les paramètres à rechercher sont maintenant stabilisés. Néanmoins, il reste à renforcer la diffusion de ces informations vers les laboratoires (journée technique spécifique sur les alkylphénols, mémo technique AQUAREF, etc...).

- *Un moyen de vérifier la bonne applicabilité des recommandations AQUAREF sur cette famille de substances problématique pourrait être, à terme, d'organiser une comparaison interlaboratoire (CIL) spécifique à cette famille avec l'intégration de contrôles qualité.*

Accréditation

L'accréditation était exigée pour la plupart des substances et paramètres recherchés, à l'exception de 4 familles (polybromodiphényléthers, chloroalcanes, alkylphénols et leurs formes éthoxylés et hexachloropentadiène). Le retour d'expérience a montré qu'environ 50% des laboratoires participant au RSDE2 ont restitué les données sous accréditation pour ces 4 familles de substances (hormis l'hexachloropentadiène).

- *Lors de la mise en place de la surveillance des micropolluants dans les rejets, une exigence d'accréditation pour l'ensemble des paramètres recherchés semble donc possible.*

Rejets chargés en matières en suspension (MES)

Concernant les rejets chargés en MES, l'analyse séparée des phases aqueuse et particulaire était exigée pour certaines substances hydrophobes. Des difficultés liées à la restitution des résultats issus de cette analyse sur 2 matrices pour un même échantillon ont été mises en évidence. Par ailleurs, la teneur en MES à partir de laquelle cette analyse séparée était exigée est issue d'un consensus plutôt que de données scientifiques.

➤ *L'INERIS propose donc de poursuivre les travaux sur les points ci-dessous afin d'améliorer la fiabilité des données pour les rejets chargés.*

- Seuil de coupure :

Le seuil de 250 mg/L arbitraire pourrait être abaissé pour être en accord avec les recommandations émises par AQUAREF. Des discussions devront être engagées avec les laboratoires travaillant sur cette matrice afin de déterminer un seuil consensuel unique. La conséquence de l'abaissement entraînera un coût d'analyse plus important (2 phases à analyser au lieu d'une sur plus d'échantillons). Par exemple, si le seuil de coupure était fixé à 150 mg/L, le pourcentage de rejets ayant une concentration en MES supérieure ou égale à 150 mg/L représenterait 27% de l'ensemble des rejets étudiés dans l'action RSDE2 contre 20% (seuil de coupure à 250 mg/L).

- Restitution des résultats :

L'accréditation n'est actuellement pas possible pour le rendu d'un résultat agrégé des 2 phases analysées séparément. Des discussions sur ce sujet sont nécessaires avec le COFRAC pour pouvoir faire évoluer l'accréditation pour ce cas de figure.

Pour l'action RDSE2, afin de constituer un moyen de vérification, il a été exigé de rendre les résultats des 2 phases, aqueuse et particulaire, séparément. Afin de simplifier le processus analytique et le rendu des résultats, il pourrait être mis en œuvre une recombinaison des extraits avant analyse pour avoir un seul résultat rendu (résultat global). L'inconvénient majeur de cette approche serait que la répartition des polluants sur l'une ou l'autre des phases ne pourrait plus être déterminée. Cette approche globalisée est la plus étayée sur le plan scientifique mais cependant, elle se heurte actuellement à trois écueils :

- l'absence d'officialisation ;
- l'absence de protocoles normalisés ou prescrits qui induit une réticence à l'accréditation de la part du COFRAC ;
- la modification par rapport aux pratiques actuelles qui impliquerait également de produire de nouvelles données de validation.

Matrices complexes

Le retour d'expérience montre que des améliorations sont envisageables concernant l'analyse de matrices très complexes, notamment celles contenant une teneur en graisse importante pour lesquelles des problèmes de dépassement de LQ ont été régulièrement constatés. Le respect des LQ imposées pour ce type de matrice est possible, mais nécessite une étape de prétraitement de l'échantillon spécifique avant la mise en œuvre du processus analytique classique.

- *Un recensement des méthodes existantes dans d'autres milieux et une évaluation des méthodes de prétraitement pourraient être réalisés au niveau national. Ces travaux techniques pourraient aider les laboratoires prestataires afin de fiabiliser la mesure dans ce cadre. Les résultats de ces travaux pourraient ensuite être disséminés via des rapports librement accessibles ou par le biais de journées techniques spécifiques.*

Blancs analytiques

Enfin, un autre axe d'amélioration concerne la traçabilité sur la réalisation et le résultat de l'analyse des blancs analytiques.

- *Les blancs de laboratoires réalisés dans le cadre des analyses pourraient être restitués lors de la bancarisation des données. Cela permettrait de s'assurer de la réalisation effective des blancs et d'avoir un moyen de contrôle des performances des prestataires sur la maîtrise de l'ensemble du processus analytique.*

8 LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Métadonnées exigées dans le cadre des actions RSDE1 et RSDE2	2
Annexe 2	LQ annoncée par les laboratoires au regard de la LQ imposée : (LQ atteinte pour 25% des laboratoires, pour 50% des laboratoires et pour 75% des laboratoires)	4
Annexe 3	Incertitude analytique élargie (k=2) déclarée par les laboratoires au niveau de la LQ imposée : (incertitude minimale, incertitude atteinte par 50% des laboratoires et incertitude maximale)	4

Annexe 1 : Métadonnées exigées dans le cadre des actions RSDE1 et RSDE2

Items	Action RSDE1	Action RSDE2
Visite préliminaire + rapport validé par la DREAL	Oui	Non
Mesures <i>in situ</i> (pH, conductivité, température)	Oui	Non
Caractérisation du point de prélèvement		
Code sandre de la station	Non	Oui
Libellé de la station	Non	Oui
Lieu du point de prélèvement	Oui	Non
Coordonnées X, Y, Z	Oui	Oui
Commune	Oui	Oui
Opérations de prélèvement		
Référentiel de prélèvement	Non	Oui
Intervenant (à choisir parmi la liste des intervenants de type préleveur préalablement créés)	Non	Oui
Type de prélèvement (24H asservi au débit, ou autre si impossibilité)	Oui	Oui
Réfrigération durant le transport	Oui	Oui
Date de prélèvement	Oui	Oui
Durée de prélèvement en heures	Oui	Oui
Débit de l'effluent	Oui	Oui
Unité de débit	Oui m ³ /j	Oui, choix d'unité
Assurance qualité (prélèvement)		
Date du dernier contrôle métrologique du débitmètre	Non	Oui
Blanc d'atmosphère	Oui	Oui
Blanc du système de prélèvement	Oui	Oui
Référentiel d'accréditation pour le prélèvement (non obligatoire)	Non	Oui

Items	Action RSDE1	Action RSDE2
Paramètres de base pour la vérification de la représentativité du prélèvement par rapport à l'autosurveillance (MES, DCO ou COT)	Oui	Oui
Réception au laboratoire (Contrôle du pH, température, conductivité)	Oui	Uniquement la température
Restitution des analyses		
Méthode d'analyse	Oui	Oui (+méthode d'extraction)
Numéro CAS du paramètre	Oui	Non
Code sandre du paramètre	Non	Oui
LQ	Oui	Oui
LD	Oui	Oui
Unité	Oui	Oui
Résultat	Oui	Oui
Date de démarrage des analyses chimiques	Oui pour les analyses en globalité	Oui pour chaque paramètre indépendamment
Référentiel (analyse sous accréditation)	Non	Oui
Numéro d'accréditation	Non	Oui
Fraction analysée	Oui	Oui
Incertitude à la LQ (k=2)	Non	Oui
Incertitude sur le résultat (k=2)	Non	Oui
Commentaire	Oui général	Oui spécifique à chaque paramètre

Annexe 2 : LQ annoncée par les laboratoires au regard de la LQ imposée (LQ atteinte pour 25% des laboratoires, pour 50% des laboratoires et pour 75% des laboratoires)

Famille	Substances	Codes SANDRE	LQ à atteindre par substance par les laboratoires prestataires en µg/l	LQ atteinte pour 25% des laboratoires	LQ atteinte pour 50% des laboratoires	LQ atteinte pour 75% des laboratoires	Commentaires sur une éventuelle évolution de la LQ réglementaire
Alkylphénols	Nonylphénols	6598= 1957 ⁱⁱⁱ + 1958	0.1 pour la somme des deux substances (1957 et 1958)	0,1	0,1	0,1	
	NP1OE	6366	0.1* pour l'ensemble des substances	0,1	0,1	0,1	
	NP2OE	6369	0.1* pour l'ensemble des substances	0,1	0,1	0,1	
	Octylphénols	6600 = 1920 + 1959	0.1 pour la somme des deux substances (1920 et 1959)	0,1	0,1	0,2	
	OP1OE	6370	0.1*	0,1	0,1	0,1	
	OP2OE	6371	0.1*	0,1	0,1	0,1	
Anilines	2 chloroaniline	1593	0.1	0,1	0,1	0,1	
	3 chloroaniline	1592	0.1	0,1	0,1	0,1	
	4 chloroaniline	1591	0.1	0,1	0,1	0,1	
	4-chloro-2 nitroaniline	1594	0.1	0,1	0,1	0,1	
	3,4 dichloroaniline	1586	0.1	0,1	0,1	0,1	
Autres	Chloroalcanes C ₁₀ -C ₁₃	1955	10	5	10	10	
	Biphényle	1584	0.05	0,05	0,05	0,05	
	Epichlorhydrine	1494	0.5	0,5	0,5	0,5	
	Tributylphosphate	1847	0.1	0,1	0,1	0,1	
	Acide chloroacétique	1465	25	25	25	25	
BDE	Tétrabromodiphényléther BDE 47	2919	La quantité de MES à prélever pour l'analyse devra permettre d'atteindre une LQ équivalente dans l'eau de 0,05 µg/l pour	0,01	0,05	0,05	
	Pentabromodiphényléther (BDE 99)	2916		0,02	0,05	0,05	
	Pentabromodiphényléther (BDE 100)	2915		0,02	0,05	0,05	

Famille	Substances	Codes SANDRE	LQ à atteindre par substance par les laboratoires prestataires en µg/l	LQ atteinte pour 25% des laboratoires	LQ atteinte pour 50% des laboratoires	LQ atteinte pour 75% des laboratoires	Commentaires sur une éventuelle évolution de la LQ réglementaire
	Hexabromodiphényléther BDE 154	2911	chaque BDE.	0,01	0,05	0,05	
	Hexabromodiphényléther BDE 153	2912		0,01	0,05	0,05	
	Heptabromodiphényléther BDE 183	2910		0,01	0,05	0,05	
	Décabromodiphényléther (BDE 209)	1815		0,05	0,05	0,05	
BTEX	Benzène	1114	1	0,5	1	1	
	Ethylbenzène	1497	1	1	1	1	
	Isopropylbenzène	1633	1	1	1	1	
	Toluène	1278	1	0,5	1	1	
	Xylènes (Somme o,m,p)	1780	2	1	2	2	
Chlorobenzènes	Hexachlorobenzène	1199	0,01	0,01	0,01	0,01	
	Pentachlorobenzène	1888	0,02	0,02	0,02	0,02	
	1,2,3 trichlorobenzène	1630	1	0,5	1	1	
	1,2,4 trichlorobenzène	1283	1	0,2	1	1	
	1,3,5 trichlorobenzène	1629	1	0,2	1	1	
	Chlorobenzène	1467	1	1	1	1	
	1,2 dichlorobenzène	1165	1	0,5	1	1	
	1,3 dichlorobenzène	1164	1	1	1	1	
	1,4 dichlorobenzène	1166	1	1	1	1	
	1,2,4,5 tétrachlorobenzène	1631	0,05	0,05	0,05	0,05	
	1-chloro-2-nitrobenzène	1469	0,1	0,1	0,1	0,1	
	1-chloro-3-nitrobenzène	1468	0,1	0,1	0,1	0,1	
1-chloro-4-nitrobenzène	1470	0,1	0,1	0,1	0,1		
Chlorophénols	Pentachlorophénol	1235	0,1	0,1	0,1	0,1	
	4-chloro-3-méthylphénol	1636	0,1	0,1	0,1	0,1	
	2 chlorophénol	1471	0,1	0,1	0,1	0,1	
	3 chlorophénol	1651	0,1	0,1	0,1	0,1	
	4 chlorophénol	1650	0,1	0,1	0,1	0,1	
	2,4 dichlorophénol	1486	0,1	0,1	0,1	0,1	
	2,4,5 trichlorophénol	1548	0,1	0,1	0,1	0,1	
	2,4,6 trichlorophénol	1549	0,1	0,1	0,1	0,1	
COHV	Hexachloropentadiène	2612	0,1	0,1	0,1	0,1	
	1,2 dichloroéthane	1161	2	1	2	2	
	Chlorure de méthylène	1168	5	5	5	5	

Famille	Substances	Codes SANDRE	LQ à atteindre par substance par les laboratoires prestataires en µg/l	LQ atteinte pour 25% des laboratoires	LQ atteinte pour 50% des laboratoires	LQ atteinte pour 75% des laboratoires	Commentaires sur une éventuelle évolution de la LQ réglementaire
	Hexachlorobutadiène	1652	0.5	0,1	0,5	0,5	
	Chloroforme	1135	1	1	1	1	
	Tétrachlorure de carbone	1276	0.5	0,5	0,5	0,5	
	Chloroprène	2611	1	1	1	1	
	3-chloroprène (chlorure d'allyle)	2065	1	1	1	1	
	1,1 dichloroéthane	1160	5	1	5	5	
	1,1 dichloroéthylène	1162	2.5	2	2,5	2,5	
	1,2 dichloroéthylène	1163	5	1	5	5	
	Hexachloroéthane	1656	1	1	1	1	
	1,1,2,2 tétrachloroéthane	1271	1	1	1	1	
	Tétrachloroéthylène	1272	0.5	0,5	0,5	0,5	
	1,1,1 trichloroéthane	1284	0.5	0,5	0,5	0,5	
	1,1,2 trichloroéthane	1285	1	0,5	1	1	
	Trichloroéthylène	1286	0.5	0,5	0,5	0,5	
Chlorure de vinyle	1753	5	0,5	1	5	Possibilité d'abaisser la LQ à 1 µg/L	
Chlorotoluènes	2-chlorotoluène	1602	1	0,5	1	1	
	3-chlorotoluène	1601	1	0,5	0,5	1	Possibilité d'abaisser la LQ à 0,5 µg/L
	4-chlorotoluène	1600	1	0,5	1	1	
HAP	Anthracène	1458	0.01	0,01	0,01	0,01	
	Fluoranthène	1191	0.01	0,01	0,01	0,01	
	Naphtalène	1517	0.05	0,05	0,05	0,05	
	Acénaphène	1453	0.01	0,01	0,01	0,01	
	Benzo (a) Pyrène	1115	0.01	0,01	0,01	0,01	
	Benzo (k) Fluoranthène	1117	0.01	0,01	0,01	0,01	
	Benzo (b) Fluoranthène	1116	0.01	0,01	0,01	0,01	
	Benzo (g,h,i) Pérylène	1118	0.01	0,01	0,01	0,01	
Indeno (1,2,3-cd) Pyrène	1204	0.01	0,01	0,01	0,01		
Métaux	Cadmium et ses composés	1388	2	1	2	2	
	Plomb et ses composés	1382	5	5	5	5	
	Mercure et ses composés	1387	0.5	0,2	0,5	0,5	
	Nickel et ses composés	1386	10	5	10	10	
	Arsenic et ses composés	1369	5	5	5	5	
	Zinc et ses composés	1383	10	10	10	10	
	Cuivre et ses composés	1392	5	5	5	5	
Chrome et ses composés	1389	5	5	5	5		

Famille	Substances	Codes SANDRE	LQ à atteindre par substance par les laboratoires prestataires en µg/l	LQ atteinte pour 25% des laboratoires	LQ atteinte pour 50% des laboratoires	LQ atteinte pour 75% des laboratoires	Commentaires sur une éventuelle évolution de la LQ réglementaire
Nitro aromatiques	2-nitrotoluène	2613	0.2	0,2	0,2	0,2	
	Nitrobenzène	2614	0.2	0,2	0,2	0,2	
Organoétains	Tributylétain cation	2879	0.02	0,02	0,02	0,02	
	Dibutylétain cation	7074	0.02	0,02	0,02	0,02	
	Monobutylétain cation	2542	0.02	0,02	0,02	0,02	
	Triphénylétain cation	6372	0.02	0,02	0,02	0,02	
PCB	PCB 28	1239	0.01	0,01	0,01	0,01	
	PCB 52	1241	0.01	0,01	0,01	0,01	
	PCB 101	1242	0.01	0,01	0,01	0,01	
	PCB 118	1243	0.01	0,01	0,01	0,01	
	PCB 138	1244	0.01	0,01	0,01	0,01	
	PCB 153	1245	0.01	0,01	0,01	0,01	
	PCB 180	1246	0.01	0,01	0,01	0,01	
Pesticides	Trifluraline	1289	0.05	0,02	0,05	0,05	
	Alachlore	1101	0.02	0,02	0,02	0,02	
	Atrazine	1107	0.03	0,025	0,03	0,03	
	Chlorfenvinphos	1464	0.05	0,025	0,05	0,05	
	Chlorpyrifos ethyl	1083	0.05	0,02	0,05	0,05	
	Diuron	1177	0.05	0,025	0,05	0,05	
	Apha Endosulfan	1178	0.02	0,02	0,02	0,02	
	béta Endosulfan	1179	0.02	0,02	0,02	0,02	
	alpha Hexachlorocyclohexane	1200	0.02	0,02	0,02	0,02	
	gamma isomère Lindane	1203	0.02	0,02	0,02	0,02	
	Isoproturon	1208	0.05	0,025	0,05	0,05	
	Simazine	1263	0.03	0,025	0,03	0,03	
Paramètres de suivi	Demande Chimique en Oxygène ou	1314	30000	30000	30000	30000	
	Carbone Organique Total	1841	300	300	300	300	
	Matières en Suspension	1305	2000	2000	2000	2000	

**Annexe 3 : Incertitude analytique élargie (k=2) déclarée par les laboratoires
au niveau de la LQ imposée : (incertitude minimale, incertitude
atteinte par 50% des laboratoires et incertitude maximale)**

Substances	Codes SANDRE	LQ à atteindre par substance par les laboratoires prestataires en µg/l	LQ atteinte pour 50% des laboratoires	Incertitude analytique minimale (k=2) en %	Incertitude analytique médiane (k=2) en %	Incertitude analytique maximale (k=2) en %		
Nonylphénols	6598=	0.1	0,1	1	50	100		
	1957 ⁱⁱⁱ + 1958	pour la somme des deux substances (1957 et 1958)						
NP1OE	6366	0.1*	0,1	1	40	100		
		pour l'ensemble des substances						
NP2OE	6369	0.1*	0,1	3	40	120		
		pour l'ensemble des substances						
Octylphénols	6600 =	0.1	0,1	4	40	110		
	1920 + 1959	pour la somme des deux substances (1920 et 1959)						
OP1OE	6370	0.1*	0,1	4	40	100		
OP2OE	6371	0.1*	0,1	5	40	120		
2 chloroaniline	1593	0.1	0,1	5	30	60		
3 chloroaniline	1592	0.1	0,1	5	35	100		
4 chloroaniline	1591	0.1	0,1	5	35	60		
4-chloro-2 nitroaniline	1594	0.1	0,1	7	40	60		
3,4 dichloroaniline	1586	0.1	0,1	5	30	60		
Chloroalcanes C ₁₀ -C ₁₃	1955	10	10	1	45	100		
Biphényle	1584	0.05	0,05	2	30	65		
Epichlorhydrine	1494	0.5	0,5	10	40	60		
Tributylphosphate	1847	0.1	0,1	1	40	100		
Acide chloroacétique	1465	25	25	1	35	60		
Tétrabromodiphényléther	2919	La quantité de MES à prélever pour l'analyse devra permettre d'atteindre une LQ équivalente dans l'eau de 0,05 µg/l pour chaque BDE.	0,05	5	30	60		
BDE 47								
Pentabromodiphényléther (BDE 99)			0,05	7	35	100		
Pentabromodiphényléther (BDE 100)			0,05	6	30	100		
Hexabromodiphényléther BDE 154			0,05	5	35	60		
Hexabromodiphényléther BDE 153			0,05	7	35	60		
Heptabromodiphényléther BDE 183			0,05	4	35	60		
Décabromodiphényléther (BDE 209)			0,05	10	35	60		
			2916					
			2915					
			2911					
			2912					
			2910					
			1815					

Substances	Codes SANDRE	LQ à atteindre par substance par les laboratoires prestataires en µg/l	LQ atteinte pour 50% des laboratoires	Incertitude analytique minimale (k=2) en %	Incertitude analytique médiane (k=2) en %	Incertitude analytique maximale (k=2) en %
Benzène	1114	1	1	2	25	100
Ethylbenzène	1497	1	1	2	35	60
Isopropylbenzène	1633	1	1	5	33,5	60
Toluène	1278	1	1	2	25	100
Xylènes (Somme o,m,p)	1780	2	2	1	30	60
Hexachlorobenzène	1199	0.01	0,01	3	35	100
Pentachlorobenzène	1888	0.02	0,02	2	35	66
1,2,3 trichlorobenzène	1630	1	1	5	35	70
1,2,4 trichlorobenzène	1283	1	1	5	35	70
1,3,5 trichlorobenzène	1629	1	1	5	35	60
Chlorobenzène	1467	1	1	5	35	60
1,2 dichlorobenzène	1165	1	1	8	35	60
1,3 dichlorobenzène	1164	1	1	6	35	75
1,4 dichlorobenzène	1166	1	1	8	35	60
1,2,4,5 tétrachlorobenzène	1631	0,05	0,05	5	35	80
1-chloro-2-nitrobenzène	1469	0,1	0,1	4	35	60
1-chloro-3-nitrobenzène	1468	0,1	0,1	4	35	60
1-chloro-4-nitrobenzène	1470	0,1	0,1	4	40	60
Pentachlorophénol	1235	0,1	0,1	1	35	100
4-chloro-3-méthylphénol	1636	0,1	0,1	4	30	70
2 chlorophénol	1471	0,1	0,1	4	35	65
3 chlorophénol	1651	0,1	0,1	4	35	65
4 chlorophénol	1650	0,1	0,1	4	35	65
2,4 dichlorophénol	1486	0,1	0,1	4	30	65
2,4,5 trichlorophénol	1548	0,1	0,1	4	30	65
2,4,6 trichlorophénol	1549	0,1	0,1	1	30	100
Hexachloropentadiène	2612	0,1	0,1	15	40	65
1,2 dichloroéthane	1161	2	2	5	35	60
Chlorure de méthylène	1168	5	5	5	35	100
Hexachlorobutadiène	1652	0.5	0,5	2	35	65
Chloroforme	1135	1	1	2	30	100
Tétrachlorure de carbone	1276	0.5	0,5	5	30	104
Chloroprène	2611	1	1	12	35	60
3-chloroprène (chlorure d'allyle)	2065	1	1	15	35	70
1,1 dichloroéthane	1160	5	5	10	30	60
1,1 dichloroéthylène	1162	2.5	2,5	12	35	60
1,2 dichloroéthylène	1163	5	5	11	21	60
Hexachloroéthane	1656	1	1	15	35	60

Substances	Codes SANDRE	LQ à atteindre par substance par les laboratoires prestataires en µg/l	LQ atteinte pour 50% des laboratoires	Incertitude analytique minimale (k=2) en %	Incertitude analytique médiane (k=2) en %	Incertitude analytique maximale (k=2) en %
1,1,2,2 tétrachloroéthane	1271	1	1	10	35	65
Tétrachloroéthylène	1272	0.5	0,5	1	30	100
1,1,1 trichloroéthane	1284	0.5	0,5	10	30	70
1,1,2 trichloroéthane	1285	1	1	10	35	60
Trichloroéthylène	1286	0.5	0,5	1	30	100
Chlorure de vinyle	1753	5	1	12	40	60
2-chlorotoluène	1602	1	1	15	35	60
3-chlorotoluène	1601	1	0,5	15	35	60
4-chlorotoluène	1600	1	1	10	40	60
Anthracène	1458	0.01	0,01	1	35	100
Fluoranthène	1191	0.01	0,01	1	30	100
Naphtalène	1517	0.05	0,05	1	46	100
Acénaphène	1453	0.01	0,01	5	35	65
Benzo (a) Pyrène	1115	0.01	0,01	6	40	65
Benzo (k) Fluoranthène	1117	0.01	0,01	5	35	65
Benzo (b) Fluoranthène	1116	0.01	0,01	6	40	65
Benzo (g,h,i) Pérylène	1118	0.01	0,01	5	35	65
Indeno (1,2,3-cd) Pyrène	1204	0.01	0,01	4	35	90
Cadmium et ses composés	1388	2	2	1	15	100
Plomb et ses composés	1382	5	5	1	15	100
Mercure et ses composés	1387	0.5	0,5	1	16	100
Nickel et ses composés	1386	10	10	2	15	100
Arsenic et ses composés	1369	5	5	1	18	100
Zinc et ses composés	1383	10	10	1	15	100
Cuivre et ses composés	1392	5	5	1	20	140
Chrome et ses composés	1389	5	5	1	15	160
2-nitrotoluène	2613	0.2	0,2	15	40	60
Nitrobenzène	2614	0.2	0,2	9	40	60
Tributylétain cation	2879	0.02	0,02	1	40	100
Dibutylétain cation	7074	0.02	0,02	1	40	100
Monobutylétain cation	2542	0.02	0,02	1	40	100
Triphénylétain cation	6372	0.02	0,02	13	40	65
PCB 28	1239	0.01	0,01	12	35	65
PCB 52	1241	0.01	0,01	8	35	65
PCB 101	1242	0.01	0,01	10	35	65
PCB 118	1243	0.01	0,01	7	40	65
PCB 138	1244	0.01	0,01	7	35	65
PCB 153	1245	0.01	0,01	2	35	65
PCB 180	1246	0.01	0,01	15	35	65

Substances	Codes SANDRE	LQ à atteindre par substance par les laboratoires prestataires en µg/l	LQ atteinte pour 50% des laboratoires	Incertitude analytique minimale (k=2) en %	Incertitude analytique médiane (k=2) en %	Incertitude analytique maximale (k=2) en %
Trifluraline	1289	0.05	0,05	5	35	65
Alachlore	1101	0.02	0,02	10	35	65
Atrazine	1107	0.03	0,03	4	35	65
Chlorfenvinphos	1464	0.05	0,05	5	40	65
Chlorpyrifos ethyl	1083	0.05	0,05	5	35	65
Diuron	1177	0.05	0,05	2	35	68
Apha Endosulfan	1178	0.02	0,02	10	35	65
béta Endosulfan	1179	0.02	0,02	9	40	65
alpha Hexachlorocyclohexane	1200	0.02	0,02	2	35	100
gamma isomère Lindane	1203	0.02	0,02	2	35	65
Isoproturon	1208	0.05	0,05	2	30	65
Simazine	1263	0.03	0,03	2	35	66
Demande Chimique en Oxygène ou	1314	30000	30000	1	28	60
Carbone Organique Total	1841	300	300	3	20	62
Matières en Suspension	1305	2000	2000	1	25	60

Les incertitudes minimales annoncées sont parfois très faibles (comprises entre 1 et 10%), ces valeurs semblent peu probables.