



Année de programmation 2015 – Domaine Risques liés aux contaminants aquatiques - Action 224

Développement d'un outil de prélèvement simplifié pour la recherche de micropolluants dans des eaux usées

Livrable 1.4c du projet LUMIEAU-STR

Vincent Peynet (IRES, Institut de recherche et d'expertise scientifique)

Juin 2019

Document élaboré dans le cadre de l'appel à projets « Innovations et changements de pratiques: lutte contre les micropolluants des eaux urbaines »



En partenariat avec :



« Avec le soutien de »





- **AUTEURS**

Vincent PEYNET, Directeur (IRES), vincent.peynet@kudzuscience.com

- **CORRESPONDANTS**

AFB : Pierre-François STAUB, Interlocuteur projet, pierre-françois.staub@afbiodiversité.fr

Partenaire : Claire RIOU, Interlocuteur projet, claire.riou@eau-rhin-meuse.fr et **Roger FLUTSCH**, interlocuteur projet, roger.flutsch@eau-rhin-meuse.fr

- **AUTRES CONTRIBUTEURS**

Maxime POMIES, chef de projet (Eurométropole de Strasbourg), maxime.pomies@strasbourg.eu

Bénédicte LEPOT, Ingénieur Etude et Recherche (INERIS), benedicte.lepot@ineris.fr

Droits d'usage : libre accès

Niveau géographique : national

Couverture géographique : Eurométropole de Strasbourg

Niveau de lecture : professionnels, experts

• RESUME

Dans le cadre du projet LUMIEAU, le développement de dispositifs de prélèvement simplifié a été réalisé spécifiquement pour la matrice usée. Ils avaient pour objectif l'évaluation de la teneur en polluants organiques pour une liste de molécules d'intérêt pour le projet.

Deux dispositifs ont été envisagés, l'un pour le prélèvement des composés organiques volatils (COV) et l'autre pour prélèvement d'autres polluants organiques (pesticides, parabènes, médicaments, HAP et PCB).

Pour les COV, le prélèvement est réalisé à l'aide d'un flacon en verre étanche de 20 mL permettant une conservation optimale et le transport d'une masse réduite d'échantillon. L'échantillon est conservé au réfrigérateur (+4°C) et analysé dans les 48h par la technique de l'espace de tête en ligne avec un système de chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par spectrométrie de masse (HS-GC/MS).

Pour les autres polluants organiques, l'échantillon d'eau usée est transféré dans une poche munie d'un tuyau sur lequel un filtre et une cartouche d'adsorbant sont fixés. La poche est ensuite placée en hauteur et l'échantillon d'eau s'écoule par gravité. En raison des teneurs élevées en matières en suspension, la durée de filtration est de 1-2h pour 100 mL d'échantillon. Il est toutefois possible de procéder au changement du filtre si l'écoulement devient trop lent. A l'issue de la filtration, le(s) filtre(s) et la cartouche d'adsorbant peuvent être envoyés au laboratoire. Dans le cas de teneur en MES très élevées, le colmatage peut être très rapide et le dispositif de filtration se révèle peu adapté.

L'objectif de réduire les volumes et les masses des échantillons envoyé au laboratoire a pu être atteint et chaque prélèvement envoyé au laboratoire pèse moins de 100g contre plusieurs kilogrammes pour les prélèvements classiques. Cette diminution permet également au laboratoire de réduire le volume nécessaire pour le stockage des échantillons.

La cartouche d'adsorbant est éluée successivement avec plusieurs solvants organiques pour extraire les substances d'intérêt. L'extrait est ensuite concentré par évaporation.

L'analyse porte sur l'ensemble des filtres. Les filtres sont récupérés, divisés en deux parties et chaque partie est extraite avec un solvant organique spécifique. L'extrait obtenu est concentré par évaporation.

Les extraits sont analysés par chromatographie liquide couplée à une détection par spectrométrie de masse en tandem (LC/MSMS) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par spectrométrie de masse en tandem (GC/MSMS).

L'analyse des filtres permet ainsi l'évaluation du niveau de contamination des matières en suspension et celle de la cartouche l'évaluation du niveau de contamination de la phase aqueuse.

Enfin, la séparation de la fraction solide (MES) et de la fraction soluble sur site permet de simplifier le travail au niveau du laboratoire.

• MOTS CLES:

Micropolluant, dispositif de prélèvement, eau usée, analyse d'eau, Strasbourg

- **DEVELOPMENT OF A SIMPLIFIED SAMPLING TOOL FOR THE SEARCH OF MICROPOLLUTANTS IN WASTEWATER**

- **ABSTRACT**

As part of the LUMIEAU project, the development of simplified sampling devices was carried out specifically for the wastewater matrix. The main objective was the quantification of organic pollutant in wastewater for a selected list of molecules.

Two devices have been designed; one for the sampling of volatile organic compounds (VOCs) and the other for the removal of other organic pollutants (pesticides, parabens, drugs, PAHs and PCBs).

For VOCs, sampling is done using a 20 mL sealed glass vial for optimal preservation and transport of a reduced mass of sample. The sample is stored in the refrigerator (+ 4 ° C) and analyzed within 48 hours by the head space technique in line with a gas chromatography system coupled to mass spectrometric detection (HS-GC / MS).

For other organic pollutants, the wastewater sample is transferred into a bag with on which a filter and an adsorbent cartridge are attached inline. The bag is then placed in height and the water sample flows by gravity. Due to the high levels of suspended solids, the filtration time is about 1-2h per 100 mL of sample. However, it is possible to change the filter if the flow becomes too slow. At the end of the filtration, the filter(s) and the adsorbent cartridge can be sent to the laboratory.

The objective of reducing the volumes and masses of samples sent to the laboratory has been achieved and each sample sent to the laboratory weighs less than 100g against several kilograms for conventional samples. This decrease also allows the laboratory to reduce the volume needed for sample storage.

The adsorbent cartridge is eluted successively with several organic solvents to extract the substances of interest. The extract is then concentrated by evaporation.

The analysis covers all the filters. The filters are recovered, divided into two parts and each part is extracted with a specific organic solvent. The extract obtained is concentrated by evaporation.

The extracts are analyzed by liquid chromatography coupled to a detection by tandem mass spectrometry (LC / MSMS) and by gas chromatography coupled with a detection by tandem mass spectrometry (GC / MSMS).

The analysis of the filters thus makes it possible to assess the level of contamination of the suspended matter and that of the cartridge to assess the level of contamination of the aqueous phase.

Finally, the separation of the solid fraction (MES) and the soluble fraction on site makes it possible to simplify the work at the laboratory level.

- **KEY WORDS:**

Micropollutant, sampling device, wastewater, water analysis, Strasbourg

• SYNTHÈSE POUR L'ACTION OPERATIONNELLE

Contexte et objectifs du développement

Les eaux usées urbaines ont des origines variées et proviennent principalement d'activités industrielles, artisanales et agricoles, mais également des activités humaines quotidiennes des populations (logement, bureaux, écoles ...). Cette diversité d'origine induit une pollution parfois très importante des eaux usées avec de multiples substances préoccupantes pour la santé humaine et l'environnement.

Les eaux usées urbaines sont collectées dans les stations de traitement des eaux usées (STEP) et sont traitées de manière à éliminer ou à réduire les teneurs des matières polluantes afin de pouvoir les rejeter dans l'environnement avec un impact minimum sur le milieu récepteur. Les exigences de traitement et la mise en œuvre de nouvelles technologies de traitement nécessitent de pouvoir évaluer la composition des eaux usées entrant dans les STEP et des eaux de rejet en sortant. Dans le cadre du projet LUMIEAU-Stra, les résultats des analyses doivent permettre d'identifier les flux de micropolluants en divers points du réseau d'assainissement afin de mettre en place des actions de réduction visant à limiter leur présence dans les eaux usées.

Le programme RSDE¹ a établi une liste de paramètres pour évaluer la qualité des eaux usées et des eaux de rejet. La réglementation actuelle impose aux laboratoires accrédités réalisant les analyses des critères de performance minimum, notamment en ce qui concerne les valeurs des limites de quantification (LQ).

Dans un contexte économique de plus en plus contraint et des exigences de plus en plus élevées, il est nécessaire d'identifier les leviers permettant de limiter les coûts de ces contrôles. L'analyse de l'ensemble des paramètres RSDE nécessite la collecte, le transport réfrigéré et l'analyse de plusieurs litres d'eau. Les coûts associés au transport des échantillons constituent un poste important de dépense et le coût carbone pour le transport de plusieurs kilogrammes d'échantillons demeure élevé.

En raison de leur origine, les eaux usées contiennent des teneurs variables en matières en suspension (MES). Dans cette matrice liquide, les matières en suspension constituent la principale difficulté pour les prélèvements et les analyses de contrôle.

Dans le cadre du projet LUMIEAU-Stra, l'IRES a développé un système de prélèvement permettant de limiter le volume d'échantillon transporté jusqu'aux laboratoires. En fonction de la nature des substances recherchées et prioritaires dans le cadre du projet LUMIEAU-Stra, deux dispositifs de prélèvement ont été développés.

Substances organiques volatiles (COV)

Pour les substances volatiles, un flacon de prélèvement étanche en verre permet de conserver les échantillons réfrigérés pendant leur transport tout en limitant drastiquement la masse d'échantillon transporté. Le volume prélevé de 20 mL en double, permet de réaliser les analyses des substances volatiles en double et de disposer d'un échantillon pour répondre à une demande éventuelle de réanalyse. La technique de l'espace de tête suivi d'une séparation par chromatographie en phase gazeuse et d'une détection par spectrométrie de masse (HS-GC/MS) permet d'une part de répondre aux critères de Limites de Quantification (LQ) exigées par les prescriptions de la seconde phase du programme RSDE² et d'autre part de réaliser une recherche exhaustive des substances présentes dans l'échantillon pour une caractérisation fine de la composition chimique de l'eau usée. Au cours du

¹ RSDE : action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées, <https://rsde.ineris.fr/historique.php>

² Performances et assurance qualité demandée dans le cadre de la seconde phase du programme RSDE (circulaire du 5 janvier 2009), Version du 25 Avril 2012

développement, il a pu être montré que la présence de matières en suspension dans l'échantillon n'impacte pas les performances de la méthode d'analyse et que les échantillons peuvent être conservés à température ambiante pendant 48h. Au cours du projet, plusieurs échantillons réels ont été analysés et les résultats comparés aux méthodes utilisées par le laboratoire SGS ESH - Evry (Accréditation COFRAC sous le No. 1-6446). Une bonne adéquation a pu être démontrée par rapport à la méthode accréditée.

Substances organiques semi-volatiles (COSV)

L'extraction sur phases solide (SPE) a été retenue pour le prélèvement des substances semi-volatiles d'intérêt pour le projet LUMIEAU-Stra extraite de la RSDE. Le principe repose sur le passage de l'eau à analyser sur quelques grammes d'une phase adsorbante contenues dans une cartouche. Cette phase adsorbante présente une très forte affinité pour les substances sélectionnées et permet leur immobilisation quantitative sur le support solide. Le support adsorbant est ensuite envoyé au laboratoire pour l'extraction des substances fixées sur la phase adsorbante et leur analyse.

L'IRES a réalisé ce développement sous la dénomination EWS Aquasystem (Easy Water Sampling) et le dispositif complet se compose d'une poche en plastique souple équipée d'un tuyau d'écoulement d'une longueur de 1,7 m et d'un filtre de porosité 1,2 µm en amont de la cartouche adsorbante. Le filtre et la cartouche d'adsorbant se fixent à l'extrémité du tuyau. La poche est remplie avec un volume précis de l'eau à analyser (100 à 1500 mL) puis suspendue. La hauteur de colonne d'eau permet le passage gravitaire de l'eau à travers le filtre et la cartouche d'adsorbant.

La présence de quantité importante de MES peut induire un colmatage rapide du filtre et diminuer, voire stopper complètement l'écoulement de l'échantillon. Les filtres peuvent être remplacés lorsque l'écoulement a diminué fortement. Néanmoins, en raison de la qualité ou de la quantité de MES, le colmatage peut être très important. Pour pallier cette difficulté, un filtre seringue de porosité 1,2 µm en fibre de verre est envisageable mais n'a pas été évalué de manière détaillée dans le cadre du projet.

Les substances fixées sur l'adsorbant sont extraites à l'aide de solvants organiques (éluant), les extraits concentrés par évaporation et analysés par chromatographie couplée à une détection par spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS et GC-MS/MS) pour la mesure quantitative des polluants organiques. Les développements réalisés permettent aujourd'hui de proposer l'analyse de pesticides, de conservateurs (parabènes) et de médicaments dans la phase aqueuse.

Dans le cadre du projet, des tests ont été réalisés avec des échantillons réels. L'essai du dispositif par le personnel du service d'assainissement de l'Eurométropole de Strasbourg en 2019 a montré que le temps nécessaire pour le passage de 500 mL est d'environ 24h. Cette durée n'est pas compatible avec les exigences des opérations d'échantillonnage et d'analyse^{3,4,5} (INERIS & AQUAREF), la prise en charge de l'échantillon devant intervenir au plus tard le lendemain. Une alternative technique a pu être proposée pour limiter cette durée en réalisant le passage de l'eau à travers l'ensemble filtre-cartouche à l'aide d'une seringue (50 ou 100 mL) remplie avec l'eau à prélever, tout en conservant les performances en termes de LQ. L'utilisation d'un pousse seringue manuel ou électronique peut permettre l'automatisation de l'opération. Cela induit des manipulations supplémentaires pour les préleveurs avec la possibilité d'erreur et d'une augmentation potentielle de l'incertitude sur l'analyse de la contamination des MES.

Avec une porosité de 1,2 µm, le filtre placé en amont de la cartouche permet la collecte des MES. Même s'il n'est pas possible de déterminer la quantité de MES présente dans l'eau usée, l'analyse des filtres permet l'analyse quantitative des substances fixées sur les MES et d'obtenir un résultat directement en µg/L ou ng/L directement comparable avec les teneurs mesurées pour la phase aqueuse avec la cartouche d'adsorbant. Les filtres seringue sont ouverts, les filtres sont collectés puis extraits avec les solvants organiques appropriés puis concentrés par évaporation et analysés par LC-

³ Guide des prescriptions techniques pour la surveillance physico-chimique des milieux aquatiques, Echantillonnage et analyses des eaux et des sédiments en milieu continental, Version Juin 2011, AQUAREF & INERIS, Bénédicte Lepot *et al.*

⁴ Note technique du 12 août 2016 relative à la recherche de micropolluants dans les eaux brutes et dans les eaux usées traitées de stations de traitement des eaux usées et à leur réduction, NOR : DEVL1620663N

⁵ Conservation des échantillons d'eau entre le prélèvement et l'analyse, I-A03 : Amélioration des pratiques intégrées des opérateurs en prélèvement et d'analyses chimiques, B. Lepot et C. Ferret, Publié en Janvier 2011

MS/MS et GC-MS/MS. Les développements réalisés permettent aujourd'hui de proposer l'analyse de pesticides, de conservateurs (parabènes), de médicaments, de résidus de combustion (HAP) et de retardateurs de flamme (PCB) dans les matières en suspension.

La comparaison avec les résultats obtenus avec des méthodes d'analyse accréditée par le COFRAC a mis en évidence la détection de substances communes mais également des différences parfois importantes dans les résultats. Des campagnes complémentaires de prélèvement et d'analyse comparées doivent être réalisées.

En raison de la nature du matériel de prélèvement utilisé (plastique), l'analyse des plastifiants n'est pas possible à cause de la contamination par des phtalates (DEHP, DiBP, DnBP, BBP) et des composés organophosphorés (tributylphosphate) observée dans les blancs (NaCl 300 mg/L dans l'eau).

Comparaison prélèvement classique vs. EWS Aquasystem

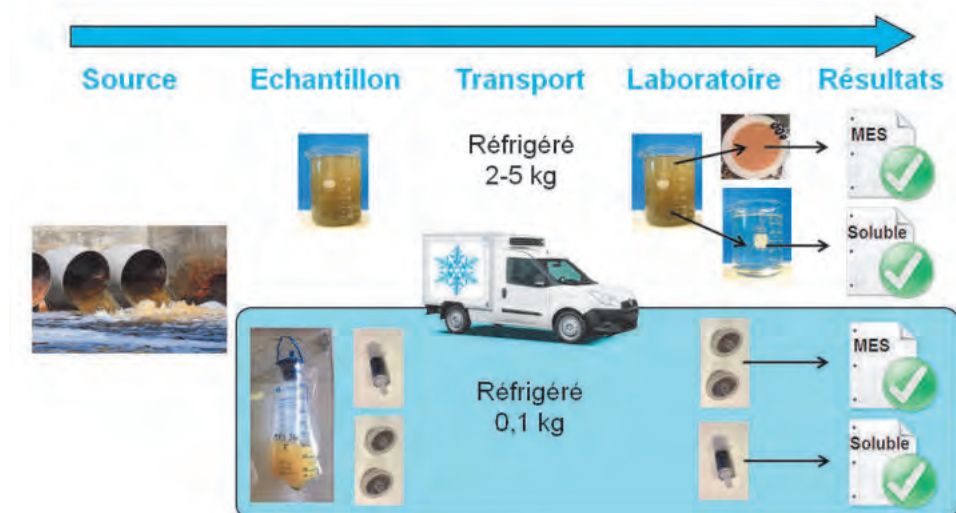


Figure 1 : Comparaison du prélèvement classique vs. EWS Aquasystem. (Source IRES)

Livrable opérationnel

L'utilisation des flacons étanches de faible contenance (20 mL) et des cartouches d'adsorption permet de réaliser une analyse quantitative et fiable d'une large gamme de substances organiques contenues dans les eaux usées à des teneurs inférieures aux exigences du RSDE.

L'utilisation de l'EWS Aquasystem permet :

- D'obtenir une réduction importante de la masse de l'échantillon envoyé au laboratoire et donc de limiter les frais de transport.
- De limiter les opérations nécessaires pour l'analyse des échantillons avec l'extraction de la cartouche d'adsorbant et l'extraction des filtres de collecte des MES.
- De réaliser l'analyse de micropolluants organiques présents dans la fraction soluble (pesticides, conservateurs, médicaments) fixés sur la cartouche d'adsorbant et dans les MES (pesticides, conservateurs, médicaments, résidus de combustion (HAP) et polluants organiques persistants (PCB)) collectés sur les filtres. Les possibilités d'analyse des substances inorganiques (métaux) n'a pas été évaluée dans le cadre du travail réalisé.

Les dispositifs EWS Aquasystem sont actuellement commercialisés par l'IRES, notamment sous la marque Kudzu Science (www.kudzuscience.com) pour l'analyse des eaux de consommation et des eaux naturelles (puit, rivière, plan d'eau ...) peu chargées en MES. Concernant la matrice « eau usée » des investigations complémentaires sont nécessaires pour comparer les performances par rapport aux méthodes accréditées.

- **SOMMAIRE**

| | |
|---|-----------|
| 1. Introduction | 11 |
| 2. Principe de l'outil de prélèvement simplifié..... | 11 |
| 3. Développements de l'outil..... | 12 |
| 3.1. Prélèvement et analyse des COV..... | 12 |
| 3.2. Analyse des micropolluants organiques non-volatils..... | 12 |
| 3.3. Filtration des matières en suspension (MES) | 14 |
| 4. Développements analytiques | 16 |
| 4.1. Liste des substances étudiées..... | 16 |
| 4.2. Développement de la méthode d'analyse des COV..... | 17 |
| 4.3. Développement des méthodes d'analyse des micropolluants semi-volatils..... | 17 |
| 4.3.1. Développement des méthodes d'analyse..... | 18 |
| 4.3.2. Analyse des pesticides..... | 19 |
| 4.3.3. Analyse des médicaments | 19 |
| 4.3.4. Analyse des conservateurs..... | 19 |
| 4.3.5. Analyse des plastifiants | 19 |
| 4.3.6. Analyse des HAP et des PCB..... | 20 |
| 4.4. Développement de la cartouche d'adsorbant (SPE)..... | 20 |
| 4.5. Analyse des micropolluants semi-volatils – MES..... | 21 |
| 5. Tests sur des effluents réels..... | 22 |
| 5.1. Collecte, transport et conservation des échantillons..... | 22 |
| 5.2. Campagne 1 : Octobre / Décembre 2017 | 22 |
| 5.2.1. Information sur les échantillons..... | 22 |
| 5.2.2. Caractérisation des eaux usées..... | 23 |
| 5.2.3. Analyse des COV..... | 23 |
| 5.2.4. Analyse de la fraction soluble..... | 24 |
| 5.3. Campagne 31 Juillet 2018..... | 24 |
| 5.3.1. Information sur les échantillons..... | 24 |
| 5.3.2. Caractérisation des eaux usées..... | 24 |
| 5.3.3. Analyse des COV..... | 25 |
| 5.3.4. Analyse de la fraction soluble..... | 25 |
| 5.3.5. Analyse de la fraction solide (MES) | 26 |
| 5.4. Comparaison avec les méthodes accréditées | 28 |
| 5.4.1. Campagne Octobre / décembre 2017 | 28 |
| 5.4.1.1. Caractérisation des eaux usées..... | 28 |
| 5.4.1.2. Analyses des COV..... | 28 |
| 5.4.1.3. Analyses des pesticides dans la fraction soluble..... | 29 |
| 5.4.1.4. Analyses des HAP dans la fraction soluble..... | 30 |
| 5.4.1.5. Analyses des PCB dans la fraction soluble..... | 30 |
| 5.4.2. Campagne 31 Juillet 2018..... | 31 |
| 5.4.2.1. Caractérisation des eaux usées..... | 31 |
| 5.4.2.2. Analyses des COV..... | 31 |
| 5.4.2.3. Analyses des pesticides et des conservateurs dans la fraction soluble..... | 32 |
| 5.4.2.4. Analyses des pesticides, des PCB et des HAP dans la fraction MES | 32 |
| 5.4.3. Bilan de la comparaison avec les méthodes de référence | 33 |
| 6. Bilan de développement de l'outil | 33 |
| 6.1. Kit de prélèvement des eaux usées..... | 33 |
| 6.2. Performances techniques | 33 |
| 6.2.1. Adéquation avec les objectifs fixés initialement | 33 |

| | | |
|---|------------------------------------|----|
| 6.2.2. | Avantages pour le laboratoire..... | 34 |
| 6.2.3. | Limitations | 34 |
| 6.2.4. | Améliorations envisagées | 34 |
| 7. | Conclusion..... | 35 |
| 8. | Glossaire..... | 36 |
| 9. | Table des illustrations | 37 |
| ANNEXE 1 : Liste des substances étudiées..... | | 39 |

- **DEVELOPPEMENT D'UN OUTIL DE PRELEVEMENT SIMPLIFIE POUR LA RECHERCHE DE MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX USEES**
- **LIVRABLE 1.4.C DU PROJET LUMIEAU-STR**

1. Introduction

Le projet Lumieau-Stra (Lutte contre les micropolluants dans les eaux urbaines à Strasbourg) est l'un des 13 projets retenus dans le cadre de l'appel à projet du Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire (MTES), de l'Agence Française pour la Biodiversité (AFB) et des Agences de l'Eau afin de répondre à la problématique de la lutte contre les micropolluants des eaux urbaines. Son objectif est d'identifier des actions de réductions efficaces des micropolluants dans les réseaux d'assainissement de l'Eurométropole de Strasbourg et de hiérarchiser leur mise en œuvre pour un coût économiquement acceptable.

Le diagnostic au niveau du réseau d'assainissement est une étape préalable à la hiérarchisation des actions à mettre en œuvre. Habituellement, cette étape de diagnostic s'appuie sur des prélèvements automatiques réalisés sur 24 heures et analyses d'échantillons d'eaux usées répondant à des recommandations formulées par le laboratoire AQUAREF⁶ et reprise dans les programmes RSDE-STE⁷ et RSDE-ICPE⁸. Cette procédure assure une qualité et une fiabilité des données produites. Cependant, elle s'avère lourde et coûteuse. De plus, elle nécessite du matériel et une formation spécifique ainsi qu'une logistique complexe. En effet, le transport de plusieurs litres d'échantillons d'eau dans des conditions de réfrigération adéquates est un poste très important dans les budgets alloués à l'analyse de l'eau.

Dans ce contexte et dans le cadre du projet LUMIEAU-Stra, le développement d'une méthodologie de prélèvement plus simple et économiquement acceptable a été proposé. Pour répondre à cet objectif, l'IRES a développé un outil de prélèvement innovant permettant notamment de limiter fortement le volume des échantillons envoyés au laboratoire et donc les coûts de transport associés.

2. Principe de l'outil de prélèvement simplifié

Les eaux usées sont par définition des matrices complexes et la réalisation d'analyses en laboratoire implique le transport réfrigéré et coûteux de plusieurs kilogrammes d'échantillons. L'une des principales difficultés de l'analyse des eaux usées réside dans la nature et la teneur élevée des matières en suspension (MES).

L'outil de prélèvement simplifié permet d'une part de limiter très significativement la masse d'échantillons envoyés au laboratoire d'analyse et de séparer dès le prélèvement la phase aqueuse des MES.

Limiter le volume des prélèvements d'eau nécessite de prendre en compte notamment la facilité d'utilisation, la conservation des échantillons durant le transport et le stockage, le traitement des échantillons et les capacités analytiques à identifier et détecter les traces de micropolluants.

La liste des micropolluants étudiés dans le cadre du projet LUMIEAU-Stra comporte une grande variété de molécules ayant des propriétés physiques et chimiques très différentes. Les travaux de recherche

⁶ AQUAREF : Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques, www.aquaref.fr.

Guide technique opérationnel : Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel, version 1. Aquaref, Irstea, 85 p. http://www.aquaref.fr/system/files/Guide_Technique_prelevementRejetMicropol_2011_V1_1.pdf

⁷ RSDE STEU : action nationale de recherche et réduction des rejets de substances dangereuses dans les stations de traitement des eaux usées

⁸ RSDE ICPE : action nationale de recherche et réduction des rejets de substances dangereuses des installations classées pour l'environnement

l'IRES se sont focalisés d'une part sur les composés organiques volatiles COV et d'autre part sur les pesticides, les médicaments, les conservateurs (parabènes), les plastifiants (Phtalates et Bisphénols), les résidus de combustion (HAP) et les polluants organiques persistants (PCB).

Pour les analyses de COV, les échantillons d'eau sont prélevés dans deux flacons étanches de 20 mL en verre. Les analyses sont ensuite réalisées sur un volume de 10 mL.

Pour les autres polluants organiques, l'échantillon d'eau (idéalement 500 mL) est introduit dans une poche munie d'un tuyau d'écoulement. A l'extrémité du tuyau sont fixés un filtre dont la porosité (1,2 µm) permet la filtration des MES et une cartouche d'adsorbant qui permet de retenir les micropolluants présents dans la phase aqueuse. La poche est placée en hauteur et l'eau s'écoule par gravité à travers le filtre et la cartouche. Les MES sont fixées sur le filtre seringue et les polluants de la phase aqueuse sur la cartouche d'adsorbant SPE.

3. Développements de l'outil

En fonction de la nature des substances à analyser, différentes approches technologiques en adéquation avec les objectifs de limitation des contraintes de transport ont été envisagées.

3.1. Prélèvement et analyse des COV

Les COV sont des molécules gazeuses à température ambiante. Le dispositif de prélèvement doit permettre de conserver l'ensemble des COV d'intérêt dans l'échantillon à la fois pendant le transport et pendant le stockage au laboratoire avant analyse.

Plusieurs types de flaconnage ont été testés pour garantir d'une part l'absence de risque de contamination des molécules recherchées dans les échantillons (blanc) et d'autre part l'absence de perte d'information du prélèvement jusqu'à l'analyse.

Les meilleures performances ont été obtenues pour un flacon en verre de 20 mL avec bouchon à vis et septum étanche, initialement employé pour les analyses de COV avec la technique de l'espace de tête. Les résultats des tests conduits sur des échantillons synthétiques (eau minérale dopée, triplicat) conservés 48h à température ambiante ou à 4°C démontrent la stabilité de l'échantillon dans ces conditions de stockage (critère de 10%) et notamment l'absence de perte d'information durant une période de stockage non réfrigéré (pendant le transport par exemple). Le flacon doit être rempli entièrement de façon à éliminer la présence d'air. L'échantillon est stocké au réfrigérateur à son arrivée au laboratoire et il est analysé dans les 48h.

L'effet des matières en suspension sur les résultats d'analyse a été évalué par dopage d'une eau minérale et d'une eau naturelle prélevée dans le canal Rhin-Rhône. Les résultats obtenus démontrent l'absence d'influence significative des matières en suspension jusqu'à des teneurs de 100 mg/L (écart relatif inférieur à 10% par rapport à la teneur mesurée dans l'eau minérale).

Figure 2 : Flacon de prélèvement pour les substances volatiles. (Source IRES)



Pour des raisons pratiques basées sur l'expérience de l'IRES, il est fortement recommandé de réaliser le prélèvement en double. En effet, l'analyse initiale est réalisée sur un aliquote de ca. 10 mL (pesé) et permet de dupliquer les analyses. Le second échantillon permet d'effectuer une ré-analyse de contrôle ou une contre analyse si nécessaire.

3.2. Analyse des micropolluants organiques non-volatils

Les micropolluants organiques sont d'une grande diversité dans les eaux usées urbaines, artisanales et industrielles. Il s'agit notamment de produits phytosanitaires (pesticides), de polluants organiques persistants (PCB, PBDE), de plastifiants (phtalates et bisphénols), de tensioactifs (alkylphenols), de médicaments, de résidus de combustion (HAP), de cosmétiques (parabènes) ...

Dans le cas des eaux usées, les taux de matières en suspension peuvent être élevés et peuvent nécessiter des analyses spécifiques sur la phase soluble et sur les matières en suspension lorsque la concentration en matière en suspension dépasse 250 mg/L. En effet, certains polluants, comme les PCB, ont d'une part une faible solubilité dans l'eau et d'autre part une forte affinité pour les matières en suspension et sont très peu présents dans la phase soluble.

L'IRES propose depuis 2014 des analyses de pesticides dans l'eau de consommation utilisant le dispositif de prélèvement EWS Aquasystem (Figure 3). Dans le protocole destiné à l'eau de consommation, l'eau est filtrée par gravité directement sur l'adsorbant qui retient quantitativement les polluants. La cartouche est ensuite envoyée au laboratoire par voie postale à température ambiante pour analyse. La durée de transport est habituellement de 48 à 72h. La stabilité de pesticides fixés sur la cartouche a été évaluée (critère 10%) pour une durée de stockage de 7 jours à l'abri de la lumière, au réfrigérateur (4°C) ou à température ambiante (20°C). Une solution saline (NaCl 300 mg/L) dopée avec les substances d'intérêt a été filtrée sur la cartouche d'adsorbant.

La stabilité sur 7 jours a été évaluée pour les substances d'intérêt pour le projet LUMIEAU : les herbicides les plus courants dans l'eau de consommation et les polluants organiques persistants. Ces résultats confirment la possibilité de transporter les échantillons à température ambiante. A leur réception au laboratoire, les échantillons doivent être conservés à 4°C. Comme la stabilité de toutes les substances d'intérêt n'a pas été étudiée, il est recommandé de conserver les échantillons à 4°C pour le transport des échantillons.

Les développements réalisés à l'IRES pour le projet LUMIEAU ont porté sur l'adaptation de cette méthodologie à l'analyse des eaux usées. Pour limiter l'impact des matières en suspension, un filtre est placé en amont de la cartouche d'adsorbant. Le dispositif complet est présenté dans la Figure 3 et l'ensemble filtre et cartouche monté dans la Figure 4.



Figure 3 : Dispositif de prélèvement EWS Aquasystem. Poche avec tuyau d'écoulement et bague d'arrêt de l'écoulement, Cartouche contenant la phase adsorbante et Filtre pour la collecte des MES. (Source IRES)



Figure 4 : Montage de la partie filtrante : Filtre pour la collecte des MES en amont de la cartouche contenant la phase adsorbante. (Source IRES)

Les développements analytiques entrepris ont intégré l'extension de la liste des molécules analysées initialement avec la mise au point des méthodes d'analyse (détection par spectrométrie de masse et séparation chromatographique), la recherche de nouvelles phases adsorbantes et le développement des protocoles d'extraction.

Les résultats obtenus ont démontré que la phase adsorbante mise au point par l'IRES était adaptée à l'analyse d'une part d'un grand nombre de molécules sélectionnées pour le projet LUMIEAU et d'autre part d'intérêt pour les analyses d'eau de consommation, naturelle ou usées.

La poche, le tuyau, les filtres et la cartouche sont en matière plastique. Ils contiennent des plastifiants qui migrent dans la solution à analyser et induisent une contamination importante de l'échantillon. Il n'a pas été possible de s'affranchir d'une contamination par les plastifiants de la famille des phtalates et

des organophosphorés (tributylphosphates). En conséquence, l'analyse de ces substances prioritaires ne peut pas être réalisée en utilisant l'EWS Aquasystem.

La principale difficulté rencontrée avec des eaux usées concerne les matières en suspension qui colmatent la cartouche et bloquent l'écoulement. Plusieurs solutions techniques ont été envisagées comme la réduction du volume d'échantillon en adéquation avec les objectifs de sensibilité (LQ à atteindre), l'utilisation d'un préfiltre placé en amont de la cartouche et d'un filtre particulaire placé directement dans la poche.

3.3. Filtration des matières en suspension (MES)

Les concentrations élevées en matières en suspension (MES) des eaux usées (> 250 mg/L) posent des problèmes de colmatage de la cartouche d'adsorbant utilisée seule. Ainsi, il a été envisagé de réaliser une filtration en amont de la cartouche d'adsorbant et d'évaluer la capacité de la méthode de préfiltration à isoler les matières en suspension pour être analysées. Plusieurs solutions techniques ont été envisagées:

- Filtres seringues classiques : les filtres classiques de porosité 0,45 ou 0,22 μm . Ils se colmatent très rapidement. Il est nécessaire de les changer régulièrement pour passer la totalité des 500mL de l'échantillon (1 filtre environ / 25 mL).
- Filtre seringue de porosité élevée : les filtres de porosité 1,2 μm se colmatent moins rapidement (Figure 5). Il est cependant nécessaire de les changer régulièrement pour passer la totalité de l'échantillon (en général : 1 filtre / 100 mL environ).



Figure 5 : Dépôt des MES sur les filtres de porosité 1,2 μm . (Source IRES)

- Billes de verre : des billes de verres sont placées dans le fond de la poche et l'échantillon d'eau usée est versé dessus. Différents diamètres de billes de verre (6, 4, 2 et 1 mm) ont été testés et les meilleurs résultats ont été obtenus avec des billes de 1 mm de diamètre.
- Sable de fontainebleau : le sable est placé dans le fond de la poche et l'échantillon d'eau usée est versé dessus. Ce matériau filtrant présente une bonne capacité à filtrer les matières en suspension les plus grosses.

Des essais complémentaires ont été réalisés avec le filtre seringue de porosité élevée, seul (Figure 6) ou avec le sable de fontainebleau (Figure 7) ou le sable de fontainebleau et des billes de 1 mm (Figure 8). L'utilisation de sable de Fontainebleau et/ou de billes de verre permet de retenir une partie significative des MES. Cependant, la teneur résiduelle en MES est encore suffisamment élevée pour colmater la cartouche d'adsorbant placée en aval de la poche. Il est quand même nécessaire d'utiliser un filtre seringue de porosité 1,2 μm en amont de la cartouche d'adsorbant pour éviter le colmatage de la cartouche d'adsorbant.



Figure 6 : Réalisation des tests de filtration des eaux usées contenant une teneur en MES connue (31, 124 et 310 mg/L).
Filtration sur EWS Aquasystem. (Source IRES)



Figure 7 : Réalisation des tests de filtration des eaux usées contenant une teneur en MES connue (31, 124 et 310 mg/L).
Filtration sur sable de Fontainebleau + EWS Aquasystem. (Source IRES)



Figure 8 : Réalisation des tests de filtration des eaux usées contenant une teneur en MES connue (31, 124 et 310 mg/L).
Filtration sur lit de bille + sable de Fontainebleau + EWS Aquasystem. (Source IRES)

Même s'ils sont efficaces, l'utilisation de matériaux filtrants tels que les billes en verre ou le sable de Fontainebleau questionne sur plusieurs points techniques :

- Une partie des MES est fixée sur le sable ou les billes. Ainsi l'analyse des MES déposées sur les filtres placés en aval de la poche sous-estime la teneur réelle de polluant fixés sur les MES.

- Une partie des substances d'intérêt peut s'adsorber sur les matériaux de filtration. Ainsi, l'analyse de la fraction soluble avec la cartouche sous-estime la teneur réelle de polluant.

L'extraction chimique du matériau de filtration et l'évaluation de l'adsorption des substances d'intérêt sur le matériau de filtration doivent faire l'objet d'études et de recherches complémentaires. Ces investigations n'ont pas été réalisées dans le cadre de ce travail.

Par ailleurs, ces solutions nécessiteraient le transport du matériau de filtration jusqu'au laboratoire pour leur analyse et s'oppose à l'objectif de limiter la taille et la masse des échantillons pour limiter les coûts de transport jusqu'au laboratoire.

Au final, la méthode de prélèvement retenue consiste à utiliser plusieurs filtres de porosité 1,2 µm. Lorsqu'un filtre est saturé, l'écoulement de l'eau est bloqué avec une pince (présent sur le tuyau de la poche), le filtre est remplacé par un nouveau filtre puis l'écoulement est libéré. Plusieurs filtres sont nécessaires pour passer la totalité de l'échantillon (500 mL). L'ensemble des filtres est collecté et envoyé au laboratoire pour l'analyse chimique des MES.

Le protocole envisagé pour la réalisation in-situ des prélèvements d'eau :

- Collecte d'un volume de 500 mL d'eau usée,
- Transfert de l'eau usée dans la poche (plusieurs poches peuvent être prélevées dans une journée et maintenues au frais (5°C) jusqu'à filtration,
- Filtration des échantillons incluant le changement des filtres,
- Conservation des échantillons (cartouche d'adsorbant et des filtres) au frais (5°C) jusqu'à l'analyse (transport et stockage).

Pendant la durée de la filtration, il n'est pas possible de maintenir la poche et l'échantillon à une température de 5°C. Cette situation et la durée de la filtration (plusieurs heures) peut favoriser la dégradation des polluants recherchés.

Pour limiter la photo-dégradation des polluants, la poche peut être recouverte d'une surface d'aluminium.

Les essais réalisés début 2019 au Service de l'Assainissement de l'Eurométropole de Strasbourg ont montré que le temps de filtration d'un volume d'eau usée de 500 mL était de 24h. Ce délai n'étant pas compatible avec les exigences concernant la durée entre le prélèvement et l'analyse en laboratoire, un protocole alternatif a été testé au laboratoire début 2019 sur un volume de 100 mL d'eau usée.

- Prélèvement d'un volume de 50 ou 100 mL à l'aide d'une seringue
- Filtration du contenu de la seringue sur le filtre et la cartouche. Un pousse seringue manuel ou électronique peut être envisagé pour accélérer la filtration
- Changement du filtre uniquement (1 filtre pour 100 mL d'échantillon) et répétition de l'opération pour filtrer 500 mL. Un volume plus réduit d'échantillon (250 ou 100 mL) peut être envisagé en fonction de la sensibilité de la méthode d'analyse.

Les seringues peuvent également induire une contamination des échantillons par des plastifiants. L'évaluation de cette contamination ou de l'adsorption des substances étudiées sur la seringue n'a pas été effectuée.

4. Développements analytiques

4.1. Liste des substances étudiées

En raison de la forte adéquation du projet LUMIEAU-Stra et des objectifs de développement de l'IRES, les développements analytiques ont porté sur une partie de la liste des substances d'intérêt pour le projet LUMIEAU-STRA ainsi que sur des substances supplémentaires appartenant aux mêmes familles physico-chimiques.

La liste des substances analysées est présentée dans l'ANNEXE 1.

4.2. Développement de la méthode d'analyse des COV

Les analyses de Composés Organiques Volatils (COV) sont habituellement effectuées par chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par ionisation de flamme (GC/FID) ou par spectrométrie de masse (GC/MS). Cette dernière technique est cependant préférée car elle permet d'une part la détection de traces et d'autre part l'identification des molécules chimiques avec une très grande spécificité dans des matrices complexes.

La meilleure séparation chromatographique a été obtenue sur une phase polaire de type WAX (30m, 0.25 mm, 0,25 µm) seule à permettre la séparation des trois isomères du xylène. Compte tenu de sa température maximum limitée à 240°C, elle s'applique à l'analyse des substances les plus volatiles. Un gradient de température est appliqué entre 40 et 240°C pour permettre une séparation optimale des COV.

La détection des COV est réalisée par spectrométrie de masse avec une ionisation par impact électronique et une détection en mode SCAN. Ce mode de détection a été préféré car il permet, à partir des données de l'analyse de réaliser une identification d'inconnu et de donner une information semi-quantitative sur les substances non recherchées mises en évidence.

Les recherches bibliographiques réalisées ont montré que les principales techniques d'extraction possible pour l'analyse des COV dans l'eau sont : purge & trap, liquide-liquide, liquide-solide (SPE) et l'espace de tête. Cette dernière technique, sélectionnée pour le projet LUMIEAU, consiste à remplir un flacon étanche à moitié avec l'eau à analyser puis à chauffer l'échantillon. Avec l'augmentation de la température, les COV passent dans la phase gazeuse. Après une période d'incubation adéquate, un échantillon gazeux est prélevé et injecté dans le système de chromatographie. La méthode de l'espace de tête a été préférée aux autres méthodes car d'une part elle implique un nombre réduit d'opérations sur l'échantillon et donc limite un risque de perte d'information, et d'autre part elle permet d'atteindre les objectifs de sensibilité définis dans le projet LUMIEAU-Stra.

Les conditions d'extraction ont été déterminées expérimentalement sur des solutions synthétiques préparées avec de l'eau minérale. Les paramètres étudiés ont été : la température et la durée d'incubation de l'échantillon, la présence de sel favorisant le passage en phase gazeuse, le volume d'échantillon gazeux injecté, le volume d'échantillon liquide requis pour atteindre les performances requises et le mode d'injection.

La méthode a ensuite été évaluée, selon la procédure interne de l'IRES, en termes de précision et de justesse (critères 15% à la LQ et 20% aux autres niveaux), de stabilité des échantillons bruts et des échantillons préparés (critère de 10%).

4.3. Développement des méthodes d'analyse des micropolluants semi-volatils

L'analyse des micropolluants a porté sur une liste étendue de pesticides, de médicaments, de plastifiants (phtalates, bisphénols et organophosphorés), de polluants organiques persistants (POP) et de retardateurs de flamme (PCB, organophosphorés).

Ces molécules sont analysées par LC/MSMS et GC/MSMS. Les développements analytiques réalisés ont concerné : l'optimisation des paramètres de détection par spectrométrie de masse en tandem et l'optimisation de la séparation chromatographique.

Les recherches bibliographiques ont montré que les substances d'intérêt sont analysées selon de multiples méthodologies (Tableau 1).

Tableau 1 : Méthodes d'analyse de référence employées pour l'analyse de l'eau

| Famille | Fraction Soluble | Fraction MES |
|--------------|--|--|
| Pesticides | AQUAREF MA-15 / SBSE-LC/MSMS AQUAREF MA-17 / SPE-LC-MSMS AQUAREF MA-18 / SPE-LC/MSMS AQUAREF MA-32 / SBSE-GC/MSMS AQUAREF MA-51 / ELL-GC/MSMS AQUAREF MA-66 / ELL-LC/MSMS AQUAREF MA-69 / SPE-LC/MSMS ISO 10695 (2000) / ELL-GC EPA 1699 (2007) / ELL ou SPE-GC/MS ISO 11369 (1997) / SPE-LC/UV ISO 6468 (1997) / ELL-GC EN 12918 (1999) / ELL-GC EPA 532 / SPE-LC/UV USGS 2060-1 / SPE-LC/MS | AQUAREF MA-49 / PFE-GC/ECD AQUAREF MA-19 / PFE-SPE-GC/MSMS et LC/MSMS ISO 11264 (2008) / SPE-LC/UV EPA 1699 (2007) / ELL ou SPE-GC/MS ISO 10382 (2003) / ESL-GC/ECD EPA 8141.B / ESL-GC |
| Médicaments | AQUAREF MA-14 / SPE-LC/MS AQUAREF MA-38 / SPE-LC/MSMS AQUAREF MA-56 / SPE-LC/MSMS | ISO 10382 (2003) |
| Parabènes | AQUAREF MA-57 / SPE-LC/MSMS AQUAREF MA-61 / SPE-LC/MSMS | |
| PCB | EPA 625 | AQUAREF MA-49 / PFE-GC/ECD |
| HAP | ISO 17993 (2004) / ELL-LC-Fluo ISO 28540 (2009) / ELL-GC/MS ISO 15680 (2004) / P&T-GC/MS ISO 7981-2 (2005) / ELL-LC-Fluo | ISO 18287 (2006) / ESL-ELL-GC/MS ISO 13887 (1999) / ESL-LC/UV ou LC-Fluo |
| Plastifiants | ISO 18856 / SPE-GC/MSMS ISO 6468 / ELL-GC/MS EPA 3510 / ELL EPA 3520 / ELL | EPA 3540 / SPE-GC/MS EPA 3541 / SPE-GC/MS EPA 3545 / ASE |

Toutes les méthodes référencées utilisent un échantillon liquide dont le transport est coûteux et ne sont pas compatibles avec les objectifs du développement du projet LUMIEAU-STRA.

4.3.1. Développement des méthodes d'analyse

Les développements analytiques ont été réalisés sur les équipements suivants :

- Chaîne de chromatographie en phase liquide Agilent 1290 couplée à un spectromètre de masse triple quadrupole Agilent 6460 QqQ, équipé d'une source d'ionisation ESI Jetstream,
- Chaîne de chromatographie en phase gazeuse Agilent 7890 couplée à un spectromètre de masse triple quadrupole Agilent 7000B, équipé d'une source d'ionisation par Impact Electronique.

La détection des molécules d'intérêt est réalisée en mode MRM (Multiple Reaction Monitoring). Ce mode d'acquisition permet de définir deux transitions (ion parent / ion produit) spécifique pour chaque substance : une transition « quantifiante » et une transition « qualifiante ». Les critères d'identification suivants ont été utilisés :

- Correspondance du temps de rétention avec le standard de référence correspondant,
- Présence de signaux observés pour les transitions « quantifiantes » et « qualifiantes »,
- Ratio entre l'aire du pic des transitions « quantifiantes » et « qualifiantes » constant et conforme à celui observé pour le standard de référence correspondant.

La méthode chromatographique doit permettre :

- la séparation des substances d'intérêt,
- de limiter les interférences liées à la matrice analysée (eau usée),
- l'obtention de signaux spécifiques,

- d'atteindre *a minima* les Limites de Quantification (LQ) à atteindre pour les laboratoires pour l'analyse des eaux résiduaires (RSDE).

4.3.2. Analyse des pesticides

Les analyses de pesticides sont réalisées par chromatographie en phase liquide couplée à une détection par spectrométrie de masse en tandem (LC/MSMS) sur une colonne de type C18 (1,8µm, 100 x 2 mm) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par spectrométrie de masse en tandem (GC/MSMS) sur une colonne capillaire de type 5MS (30m, 0,25mm, 0,25µm).

La liste des pesticides étudiés est présentée dans l'ANNEXE 1.

4.3.3. Analyse des médicaments

Les analyses de médicaments sont réalisées par chromatographie en phase liquide couplée à une détection par spectrométrie de masse en tandem (LC/MSMS) sur une colonne de type C18 (1,8µm, 100 x 2 mm).

La liste des médicaments étudiés est présentée dans l'ANNEXE 1.

4.3.4. Analyse des conservateurs

Les analyses de conservateurs sont réalisées par chromatographie en phase liquide couplée à une détection par spectrométrie de masse en tandem (LC/MSMS) sur une colonne de type C18 (1,8µm, 100 x 2 mm).

La liste des conservateurs étudiés est présentée dans l'ANNEXE 1.

4.3.5. Analyse des plastifiants

Les analyses de plastifiants sont réalisées par chromatographie en phase liquide couplée à une détection par spectrométrie de masse en tandem (LC/MSMS) sur une colonne de type C18 (1,8µm, 100 x 2 mm) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par spectrométrie de masse en tandem (GC/MSMS) sur une colonne capillaire de type 5MS (30m, 0,25mm, 0,25µm).

Excepté le DiNP (Di-iso-Nonyl-Phtalate) et le DiDP (Di-iso-Decyl-Phtalate), l'analyse des phtalates, sont réalisées par GC/MSMS.

Pour le DiNP et le DiDP, analysés en LC/MSMS, une méthode multi-résidus n'est pas envisageable en raison des conditions de séparation chromatographiques spécifiques nécessaires pour l'analyse de ces deux phtalates. Il en est de même pour les analyses de bisphénols qui nécessite une méthode d'analyse LC/MSMS spécifique.

Les dispositifs de prélèvement simplifiés choisis sont en matière plastique et induisent une contamination non maîtrisée par plusieurs plastifiants : DEHP, DiBP, DnBP, BBP et TBP.

Tableau 2 : Niveau de contamination estimés dans les blancs (NaCl 300 mg/L dans l'eau) pour le DiBP, le DnBP, le DEHP et le TBP

| Composé | Niveau de contamination observé | %LQ RSDE |
|--------------------------------|---------------------------------|----------|
| DiBP (Di-iso-Butyl-Phtalate) | 440 ng/L | - |
| DnBP (Di-n-Butyl-Phtalate) | 520 ng/L | - |
| BBP (Benzyl-Butyl-Phtalate) | 130 ng/L | - |
| DEHP (Di-Ethyl-Hexyl-Phtalate) | 540 ng/L | - |
| TBP | 50 ng/L | 50% |

En l'état actuel de travaux réalisés, il n'a pas été possible de s'affranchir de cette contamination. En conséquence, il n'est pas possible d'entreprendre l'analyse de ces paramètres en utilisant le dispositif EWS Aquasystem. Plusieurs pistes sont envisagées pour limiter cette contamination comme le contrôle des plastifiants dans chacun des éléments constitutifs du dispositif (poche, tuyau, filtre et cartouche SPE) et la substitution des matériaux induisant cette contamination.

La liste des plastifiants étudiés est présentée dans l'ANNEXE 1.

4.3.6. Analyse des HAP et des PCB

Les analyses des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et des Poly-Chloro-Biphényles (PCB) sont réalisées par chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par spectrométrie de masse en tandem (GC/MSMS) sur une colonne capillaire de type XLB (30m, 0,25mm, 0,25µm).

Une méthode d'analyse multi-résidus a été mise au point pour l'analyse simultanée de ces deux familles de polluants chimiques.

La liste des HAP et PCB étudiés est présentée dans l'ANNEXE 1.

4.4. Développement de la cartouche d'adsorbant (SPE)

La SPE (Extraction sur Phase Solide) est une technique couramment utilisée en chimie analytique pour l'extraction et la concentration des échantillons. Le principe repose sur l'affinité que les substances à analyser ont pour le support adsorbant. Ainsi le passage de l'échantillon aqueux à travers l'adsorbant permet de fixer et d'accumuler les substances d'intérêt sur le support adsorbant. Une fois l'échantillon passé, la cartouche est traitée avec le passage de différents solvants organiques de manière à éluier les composés d'intérêt. Ceux-ci sont récupérés dans un volume réduit de solvant organique qu'il est possible de concentrer par évaporation.

Dans le cadre du projet LUMIEAU plusieurs matériaux adsorbants ont été testés comme la phase SPE : phase spécifique développée par l'IRES, silice greffée (C18, C8 ...) et polymères greffés (HR-X ...). Les phases SPE sont habituellement conditionnées afin de permettre une meilleure rétention des composés (rendement d'adsorption > 80%). Ce conditionnement doit être réalisé juste avant l'utilisation, l'opération consiste à faire passer un solvant organique (méthanol) puis de l'eau. Pour des raisons de toxicité, un solvant organique comme l'éthanol peut être envisagé en remplacement du méthanol. La cartouche est alors envoyée pré-conditionnée avec le solvant organique et l'échantillon est alors passé directement dans l'échantillon. L'utilisation de solvant organique limite également la conservation des dispositifs en raison de l'évaporation du solvant. Pour des raisons de simplicité opérationnelle, l'étape de conditionnement n'a pas été retenue et chaque phase SPE a été testée sans conditionnement préalable.

Dans ces conditions, les meilleurs résultats ont été obtenus avec la phase adsorbante déjà utilisée par l'IRES. Les rendements d'adsorption obtenus (Figure 9) sont supérieurs à 80% pour un large spectre de molécules d'intérêt (pesticides, médicaments et conservateurs). Le protocole d'élution optimisé en trois étapes permet d'obtenir des rendements d'extraction supérieurs à 80% pour les molécules étudiées (Figure 10).

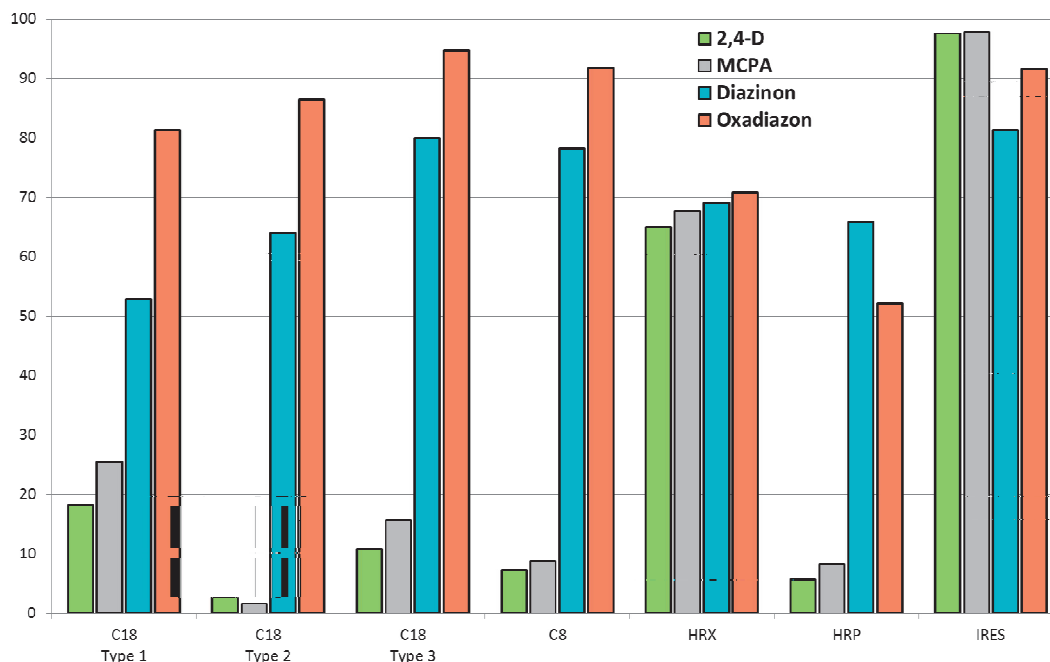


Figure 9 : Rendement d'adsorption (%) sur différents types de phase adsorbantes (3 Types de C18, C8, HRX, HRP et IRES) pour le 2,4-D, le 2,4-MCPA, le Diazinon et l'Oxadiazon

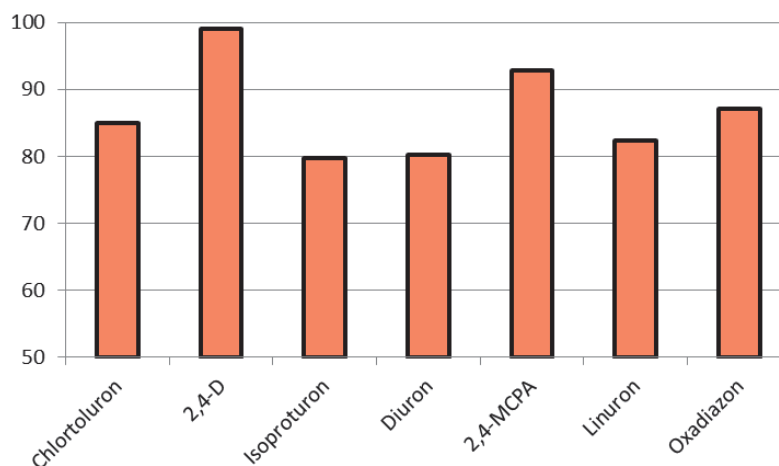


Figure 10 : Rendement d'extraction (%) pour Chlortoluron, 2,4-D, Isoproturon, Diuron, 2,4-MCPA, Linuron et Oxadiazon pour la phase adsorbante IRES.

La phase adsorbante sélectionnée ne peut pas être employée pour l'analyse des HAP et des PCB. Seule une phase C18 permet d'obtenir une adsorption quantitative de ces substances (> 95%). Le protocole a été appliqué pour l'analyse des échantillons d'eau usées réelles de la première campagne (§5.2). Par la suite, il n'a pas été possible de retrouver les rendements d'extraction convenables. Les investigations réalisées ont montré que les rendements d'élution sont trop faibles (<10%) et des recherches complémentaires doivent être entreprises pour trouver des phases adsorbantes alternatives, optimiser un protocole d'élution et améliorer les rendements d'extraction pour ces deux familles de substances.

4.5. Analyse des micropolluants semi-volatils – MES

L'analyse des micropolluants présents dans les MES a porté sur les mêmes molécules que celles étudiées pour la fraction soluble (ANNEXE 1).

Les MES sont collectées sur un ou plusieurs filtres (porosité 1,2µm, §3.3) placés en amont de la cartouche. L'analyse des matières en suspension déposées sur les filtres permet de réaliser une analyse quantitative des substances d'intérêt.

Les recherches réalisées dans le cadre du projet LUMIEAU sur l'analyse des matières en suspension ont été consacrées à l'optimisation de l'extraction des filtres. Plusieurs solvants d'extraction ont été

évalués et les meilleurs résultats ont été obtenus avec un mélange de solvant organique (Méthanol et Acétonitrile) pour l'analyse des pesticides, des médicaments, des conservateurs et des autres molécules, et avec un solvant organique non polaire (Toluène) pour l'analyse des PCB et des HAP.

Le filtre est découpé en deux parties égales puis chaque ½ filtre est placé dans un tube à essai en verre et un volume précis du solvant d'extraction est ajouté. Chacune des parties est extraite avec l'un des deux solvants organiques sélectionnés. L'extraction est réalisée par incubation dans un bain à ultrasons pendant une durée adéquate. Après centrifugation, l'extrait est récupéré et concentré par évaporation puis analysé.

5. Tests sur des effluents réels

Les tests ont été réalisés sur des effluents réels fournis par le Service d'Assainissement de l'Eurométropole de Strasbourg, dans le cadre des campagnes d'analyse du projet LUMIEAU (Octobre / Décembre 2017 et Juillet 2018).

5.1. Collecte, transport et conservation des échantillons

Pour des raisons pratiques, les effluents analysés ont été collectés :

- Dans des flacons étanches en verre de 20 mL pour l'analyse des COV,
- Dans des flacons étanches de 2 L en verre borosilicaté pour l'analyse des substances d'intérêt dans la fraction soluble et les matières en suspension (Figure 11).

Les flacons ont ensuite été transportés en glacière jusqu'au laboratoire où ils ont été stockés à une température de 4°C jusqu'à l'analyse.



Figure 11 : Echantillon d'eau usée dans un flacon en verre borosilicaté (2 L)

5.2. Campagne 1 : Octobre / Décembre 2017

5.2.1. Information sur les échantillons

Les informations concernant les échantillons réceptionnés à l'IRES sont résumées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Information sur les échantillons analysés pour la campagne de prélèvement de Décembre 2017

| Identifiant | Lieu du prélèvement |
|-------------|--|
| LUMIEAU-1 | Zone 2 Niveau 1 – eaux usées (zone industrielle) |
| LUMIEAU-2 | Zone 3 Niveau 1 - « 1 Amont » - eaux usées (zone mixte) |
| LUMIEAU-3 | Zone 3 Niveau 1- « 2 Intermédiaire » - eaux usées (zone mixte) |
| LUMIEAU-4 | Zone 3 Niveau 1 - « 3 Aval » - eaux usées (zone mixte) |

La caractérisation des eaux usées et la détermination des teneurs en polluants ont été réalisées en février 2017 après le stockage des échantillons dans un réfrigérateur à 5°C.

5.2.2. Caractérisation des eaux usées

Les matières en suspension ont été collectées par aspiration de 0,1L d'échantillon sur des filtres de porosité 16 µm. Après séchage dans une étuve à 105°C, les filtres sont pesés pour la détermination des matières en suspension (NF EN 14346). Les résultats de la détermination de la teneur des matières en suspension sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Teneur en matières en suspension mesurées à l'IRES pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Décembre 2017 (Filtration 16 µm)

| Paramètre | SANDRE | LUMIEAU-1 mg/L | LUMIEAU-2 mg/L | LUMIEAU-3 mg/L | LUMIEAU-4 mg/L |
|-----------------------|--------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Matière en suspension | 1305 | 65,5 | 74,5 | 199,4 | 208,4 |

La détermination de la teneur matières en suspension n'est pas indispensable pour l'évaluation de la teneur en polluant des MES en utilisation le dispositif de prélèvement simplifié (µg/L). Cependant, la connaissance de la concentration en MES permet de comparer les résultats obtenus avec les méthodes accrédités (mg/kg).

Pour ces déterminations, des filtres de porosité 16µm ont été employés par erreur à la place de filtres 1,6µm.

5.2.3. Analyse des COV

Les analyses des COV ont été réalisées selon le protocole élaboré lors de la phase de développement (§4.2). Les résultats des analyses des COV sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Teneur en COV pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Décembre 2017.

| Molécule | SANDRE | CAS | LQ µg/L | LUMIEAU-1 µg/L | LUMIEAU-2 µg/L | LUMIEAU-3 µg/L | LUMIEAU-4 µg/L |
|--------------------------|--------|-----------|------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Benzène | 1114 | 71-43-2 | 0,10 | ND | ND | ND | ND |
| Toluène | 1278 | 108-88-3 | 0,25 | 0,50 | <LQ | 0,43 | 0,67 |
| Ethylbenzène | 1497 | 100-41-4 | 0,10 | 0,25 | ND | ND | ND |
| Somme Xylènes | 1780 | 1330-20-7 | 0,50 | <LQ | ND | ND | ND |
| <i>m</i> -Xylène | | 108-38-3 | 0,50 | <LQ | ND | ND | ND |
| <i>p</i> -Xylène | | 106-42-3 | 0,50 | <LQ | ND | ND | ND |
| <i>o</i> -Xylène | | 95-47-6 | 0,50 | <LQ | ND | ND | ND |
| Cumène | 1633 | 98-82-8 | 0,25 | ND | <LQ | ND | ND |
| Tetrachlorure de carbone | 1276 | 56-23-5 | 0,50 | ND | ND | ND | ND |
| Dichlorométhane | 1168 | 75-09-2 | 1,25 | <LQ | 3,03 | <LQ | 2,70 |
| Trichloroéthylène | 1286 | 79-01-6 | 0,50 | ND | <LQ | ND | ND |
| Tetrachloroéthylène | 1272 | 127-18-4 | 0,50 | ND | 1,38 | ND | ND |
| 1,2-Dichloroéthane | 1161 | 107-06-2 | 0,50 | ND | ND | ND | ND |
| Chlorobenzène | 1467 | 108-90-7 | 0,10 | ND | ND | ND | ND |
| 1,4 Dichlorobenzène | 1166 | 106-46-7 | 0,10 | ND | ND | ND | ND |
| 1,2,4-Trichlorobenzène | 1283 | 120-82-1 | 0,25 | ND | ND | ND | ND |
| Chloroforme | 1135 | 67-66-3 | 0,25 | ND | 0,52 | ND | 0,29 |

ND : Substance Non Détectée. LQ : Limite de Quantification. LQ indique une limite de quantification inférieure à la valeur requise par le RSDE. LQ indique une limite de quantification égale à la valeur requise par le RSDE. <LQ : substance détectée avec concentration inférieure à la LQ.

5.2.4. Analyse de la fraction soluble

Un volume précis (0,5 L) d'eau usée a été transféré dans le dispositif de prélèvement : poche équipée en ligne d'un filtre de porosité 1,2 µm puis d'une cartouche d'adsorbant IRES (§3.3). Pour accélérer la filtration, la cartouche a été reliée à une rampe de filtration et mis en dépression.

L'élution des cartouches a été réalisée selon le protocole élaboré lors de la phase de développement (§4.4 et §4.3). Les résultats des analyses des pesticides sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Teneur en pesticides pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Décembre 2017.

| Molécule | SANDRE | CAS | LQ µg/L | LUMIEAU-1 µg/L | LUMIEAU-2 µg/L | LUMIEAU-3 µg/L | LUMIEAU-4 µg/L |
|-------------------|--------|------------|------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 2,4-D | 1141 | 94-75-7 | 0,02 | ND | ND | ND | ND |
| Chlortoluron | 1136 | 15545-48-9 | 0,02 | ND | ND | <LQ | ND |
| Diuron | 1177 | 330-54-1 | 0,02 | ND | ND | <LQ | ND |
| Isoproturon | 1208 | 34123-59-6 | 0,02 | ND | ND | ND | ND |
| Linuron | 1209 | 330-55-2 | 0,02 | ND | ND | ND | ND |
| 2,4-MCPA | 1212 | 94-74-6 | 0,02 | ND | ND | ND | ND |
| Somme des HCH | 5537 | 608-73-1 | - | ND | ND | ND | ND |
| HCH-Alpha | 1200 | 319-84-6 | 0,02 | ND | ND | ND | ND |
| HCH-Beta | | 319-85-7 | 0,02 | ND | ND | ND | ND |
| Lindane | 1203 | 58-89-9 | 0,02 | ND | ND | ND | ND |
| HCH-Delta | | 319-86-8 | 0,02 | ND | ND | ND | ND |
| Oxadiazon | 1667 | 19666-30-9 | 0,02 | ND | ND | ND | ND |
| Mirex | 5438 | 2385-85-5 | 0,02 | ND | ND | ND | ND |
| Pentachlorophenol | 1235 | 87-86-5 | 0,02 | 0,04 | 0,08 | ND | ND |

ND : Substance Non Détectée. LQ : Limite de Quantification. LQ indique une limite de quantification inférieure à la valeur requise par le RSDE. LQ indique une limite de quantification égale à la valeur requise par le RSDE. <LQ : substance détectée avec concentration inférieure à la LQ.

Seule la détermination des pesticides a été réalisée lors de cette campagne de prélèvement. Le protocole d'extraction des filtres (§4.5) était en cours de développement et n'a pas été appliqué.

5.3. Campagne 31 Juillet 2018

5.3.1. Information sur les échantillons

Les informations concernant les échantillons réceptionnés à l'IRES sont résumées dans le Tableau 7. Pour l'échantillon RV17938, seul 1 L de l'échantillon a été réceptionné à la place d'un volume de 2 L prévus.

Tableau 7 : Information sur les échantillons analysés pour la campagne de prélèvement du 31 Juillet 2018

| Identifiant | Lieu du prélèvement |
|-------------|---|
| RV17938 | Zone 3 Niveau 2 – eaux usées (zone industrielle) |
| RV38245 | Zone 3 Niveau 2 – eaux usées (zone résidentielle) |

5.3.2. Caractérisation des eaux usées

Le pH des eaux usées brutes a été mesuré à réception avec une électrode étalonnée (pH 4, 7 et 10). Les matières en suspension ont été collectées par filtration sur des filtres de porosité 1,6 µm, 24h après réception des échantillons. Après séchage dans une étuve à 105°C, les filtres sont pesés pour la détermination des matières en suspension (NF EN 14346).

Les résultats de la détermination du pH et des teneurs en matières en suspension sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Valeur des pH et des teneurs en matière en suspension (MES) mesurées à l'IRES pour les échantillons de la campagne de prélèvement du 31 Juillet 2018

| Paramètre | SANDRE | RV17938 | RV38245 |
|------------|--------|---------|---------|
| pH | 1302 | 7,3 | 7,6 |
| MES (mg/L) | 1305 | 734,3 | 537,3 |

5.3.3. Analyse des COV

Les analyses des COV ont été réalisées selon le protocole élaboré lors de la phase de développement (§4.2). Les résultats des analyses des COV sont présentés dans le Tableau 9. L'échantillon RV17938 n'a pas été prélevé dans le flacon de 20 mL prévu, l'analyse a été réalisée sur l'échantillon brut prélevé dans le flacon de 2 L.

Tableau 9 : Teneur en COV pour les échantillons de la campagne de prélèvement du 31 Juillet 2018.

| Molécule | SANDRE | CAS | LQ µg/L | RV17938 µg/L | RV38245 µg/L |
|--------------------------|--------|-----------|---------|--------------|--------------|
| Benzène | 1114 | 71-43-2 | 0,25 | ND | ND |
| Toluène | 1278 | 108-88-3 | 0,25 | 2,86 | 0,48 |
| Ethylbenzène | 1497 | 100-41-4 | 0,10 | 0,30 | ND |
| Somme Xylènes | 1780 | 1330-20-7 | 0,20 | ND | <LQ |
| <i>m</i> -Xylène | | 108-38-3 | 0,20 | ND | ND |
| <i>p</i> -Xylène | | 106-42-3 | 0,20 | ND | <LQ |
| <i>o</i> -Xylène | | 95-47-6 | 0,20 | ND | <LQ |
| Cumène | 1633 | 98-82-8 | 0,10 | ND | ND |
| Tetrachlorure de carbone | 1276 | 56-23-5 | 0,50 | ND | ND |
| Dichlorométhane | 1168 | 75-09-2 | 5,00* | <LQ* | <LQ* |
| Trichloroéthylène | 1286 | 79-01-6 | 0,50 | ND | ND |
| Tetrachloroéthylène | 1272 | 127-18-4 | 0,50 | ND | ND |
| 1,2-Dichloroéthane | 1161 | 107-06-2 | 0,50 | ND | ND |
| Chlorobenzène | 1467 | 108-90-7 | 0,10 | ND | ND |
| 1,4-Dichlorobenzène | 1166 | 106-46-7 | 0,10 | ND | ND |
| 1,2,4-Trichlorobenzène | 1283 | 120-82-1 | 0,10 | ND | ND |
| Chloroforme | 1135 | 67-66-3 | 0,25 | 5,88 | <LQ |

ND : Substance Non Détectée. LQ : Limite de Quantification. LQ indique une limite de quantification inférieure à la valeur requise par le RSDE. LQ indique une limite de quantification égale à la valeur requise par le RSDE. <LQ : substance détectée avec concentration inférieure à la LQ. * Une contamination des blancs analytiques a été constatée et la LQ augmentée en conséquence.

5.3.4. Analyse de la fraction soluble

Un volume précis (0,5 L) d'eau usée a été transféré dans le dispositif de prélèvement : poche équipée en ligne d'un filtre de porosité 1,2 µm puis d'une cartouche d'adsorbant IRES (§3.3). Pour accélérer la filtration, la cartouche a été reliée à une rampe de filtration et mis en dépression. Il a été nécessaire de remplacer le filtre (3 fois) pour passer la totalité de l'échantillon.

L'élution des cartouches a été réalisée selon le protocole élaboré lors de la phase de développement (§4.4). Les résultats des analyses des pesticides sont présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Teneur en pesticides pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Juillet 2018.

| Molécule | SANDRE | CAS | LQ µg/L | RV17938 µg/L | RV38245 µg/L |
|---------------|--------|------------|---------|--------------|--------------|
| 2,4-D | 1141 | 94-75-7 | 0,01 | ND | ND |
| Chlortoluron | 1136 | 15545-48-9 | 0,01 | ND | ND |
| Diuron | 1177 | 330-54-1 | 0,01 | ND | ND |
| Isoproturon | 1208 | 34123-59-6 | 0,01 | ND | <LQ |
| Linuron | 1209 | 330-55-2 | 0,01 | ND | ND |
| 2,4-MCPA | 1212 | 94-74-6 | 0,01 | ND | ND |
| Somme des HCH | 5537 | 608-73-1 | 0,01 | - | - |

| | | | | | |
|-------------------|------|------------|------|----|----|
| HCH-Alpha | 1200 | 319-84-6 | 0,01 | ND | ND |
| HCH-Beta | | 319-85-7 | 0,01 | ND | ND |
| Lindane | 1203 | 58-89-9 | 0,01 | ND | ND |
| HCH-Delta | | 319-86-8 | 0,01 | ND | ND |
| Oxadiazon | 1667 | 19666-30-9 | 0,01 | ND | ND |
| Mirex | 5438 | 2385-85-5 | 0,01 | ND | ND |
| Pentachlorophenol | 1235 | 87-86-5 | 0,1 | ND | ND |

ND : Substance Non Détectée. LQ : Limite de Quantification. **LQ** indique une limite de quantification inférieure à la valeur requise par le RSDE. **LQ** indique une limite de quantification égale à la valeur requise par le RSDE. <LQ : substance détectée avec concentration inférieure à la LQ.

Les résultats des analyses des conservateurs sont présentés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Teneur en conservateurs (parabènes) pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Juillet 2018.

| Molécule | SANDRE | CAS | LQ µg/L | RV17938 µg/L | RV38245 µg/L |
|---------------|--------|----------|------------|-----------------|-----------------|
| Ethylparaben | 6644 | 120-47-8 | 0,02 | ND | ND |
| Propylparaben | 6693 | 94-13-3 | 0,01 | ND | 0,17 |
| Methylparaben | 6695 | 99-76-3 | 0,01 | ND | ND |

ND : Substance Non Détectée. LQ : Limite de Quantification. **LQ** indique une limite de quantification égale à la valeur requise par le RSDE. <LQ : substance détectée avec concentration inférieure à la LQ.

Les résultats des analyses des médicaments sont présentés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Teneur en médicament pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Juillet 2018.

| Molécule | SANDRE | CAS | LQ µg/L | RV17938 µg/L | RV38245 µg/L |
|------------------|--------|------------|------------|-----------------|-----------------|
| Carbamazepine | 5296 | 298-46-4 | 0,01 | ND | 127,67 |
| Diclofenac | 5349 | 15307-86-5 | 0,01 | 0,02 | 510,60 |
| Ketoprofen | 5353 | 22071-15-4 | 0,01 | ND | 376,11 |
| Sulfamethoxazole | 5356 | 723-46-6 | 0,01 | ND | ND |
| Caféine | 6519 | 58-08-2 | 0,05 | 5,08 | 121,84 |

ND : Substance Non Détectée. LQ : Limite de Quantification. **LQ** indique une limite de quantification égale à la valeur requise par le RSDE. <LQ : substance détectée avec concentration inférieure à la LQ.

L'échantillon RV38245 présente des teneurs en substances pharmaceutiques supérieures à l'échantillon RV17938. Cette observation est cohérente avec le type d'eaux usées correspondante, l'échantillon RV38245 correspondant à une zone à dominante résidentielle.

5.3.5. Analyse de la fraction solide (MES)

La collecte des MES a été réalisé sur un filtre seringue de porosité 1,2 µm (§5.3.4). Un volume de 100 mL d'eau usée a été filtré. Le filtre a été découpé en deux parties égales et extraits selon le protocole développé (cf 4.5) puis analysé.

Les résultats des analyses des pesticides dans les MES sont présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Teneur en pesticides pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Juillet 2018.

| Molécule | SANDRE | CAS | LQ µg/L | RV17938 µg/L | RV38245 µg/L |
|---------------|--------|------------|------------|-----------------|-----------------|
| 2,4-D | 1141 | 94-75-7 | 0,1 | ND | ND |
| Chlortoluron | 1136 | 15545-48-9 | 0,02 | ND | ND |
| Diuron | 1177 | 330-54-1 | 0,02 | ND | ND |
| Isoproturon | 1208 | 34123-59-6 | 0,02 | ND | <LQ |
| Linuron | 1209 | 330-55-2 | 0,02 | ND | ND |
| 2,4-MCPA | 1212 | 94-74-6 | 0,02 | ND | ND |
| Somme des HCH | 5537 | 608-73-1 | - | | |
| HCH-Alpha | 1200 | 319-84-6 | 0,02 | ND | ND |

| | | | | | |
|-------------------|------|------------|------|----|----|
| HCH-Beta | | 319-85-7 | 0,02 | ND | ND |
| Lindane | 1203 | 58-89-9 | 0,02 | ND | ND |
| HCH-Delta | | 319-86-8 | 0,02 | ND | ND |
| Oxadiazon | 1667 | 19666-30-9 | 0,02 | ND | ND |
| Mirex | 5438 | 2385-85-5 | 0,02 | ND | ND |
| Pentachlorophenol | 1235 | 87-86-5 | 0,4 | ND | ND |

ND : Substance Non Détectée. LQ : Limite de Quantification. **LQ** indique une limite de quantification égale à la valeur requise par le RSDE. <LQ : substance détectée avec concentration inférieure à la LQ.

Les résultats des analyses des conservateurs dans les MES sont présentés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Teneur en conservateurs (parabènes) pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Juillet 2018.

| Molécule | SANDRE | CAS | LQ µg/L | RV17938 µg/L | RV38245 µg/L |
|---------------|--------|----------|------------|-----------------|-----------------|
| Ethylparaben | 6644 | 120-47-8 | 0,02 | ND | ND |
| Propylparaben | 6693 | 94-13-3 | 0,02 | ND | 0,07 |
| Methylparaben | 6695 | 99-76-3 | 0,02 | ND | ND |

ND : Substance Non Détectée. LQ : Limite de Quantification. **LQ** indique une limite de quantification égale à la valeur requise par le RSDE. <LQ : substance détectée avec concentration inférieure à la LQ.

Les résultats des analyses des médicaments dans les MES sont présentés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Teneur en médicament pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Juillet 2018.

| Molécule | SANDRE | CAS | LQ µg/L | RV17938 µg/L | RV38245 µg/L |
|------------------|--------|------------|------------|-----------------|-----------------|
| Carbamazepine | 5296 | 298-46-4 | 0,02 | ND | <LQ |
| Diclofenac | 5349 | 15307-86-5 | 0,02 | ND | 0,04 |
| Ketoprofen | 5353 | 22071-15-4 | 0,02 | ND | ND |
| Sulfamethoxazole | 5356 | 723-46-6 | 0,02 | ND | ND |
| Caféine | 6519 | 58-08-2 | 0,1 | 0,2 | 0,6 |

ND : Substance Non Détectée. LQ : Limite de Quantification. **LQ** indique une limite de quantification inférieure à la valeur requise par le RSDE. **LQ** indique une limite de quantification égale à la valeur requise par le RSDE. <LQ : substance détectée avec concentration inférieure à la LQ.

L'échantillon RV38245 présente des teneurs en substances pharmaceutiques supérieures à l'échantillon RV17938. Cette observation est cohérente avec le type d'eaux usées correspondante, l'échantillon RV38245 correspondant à une zone à dominante résidentielle.

Les résultats des analyses de HAP dans les MES sont présentés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Teneur en HAP pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Décembre 2017.

| Molécule | SANDRE | CAS | LQ µg/L | RV17938 µg/L | RV38245 µg/L |
|----------------------|--------|----------|------------|-----------------|-----------------|
| Acenaphtene | 1453 | 83-32-9 | 0,02 | ND | ND |
| Anthracène | 1458 | 120-12-7 | 0,02 | ND | ND |
| Benzo(a)pyrène | 1115 | 50-32-8 | 0,1 | <LQ | ND |
| Benzo(b)fluoranthène | 1116 | 205-99-2 | 0,1 | 0,23 | <LQ |
| Benzo(ghi)perylène | 1118 | 191-24-2 | 0,1 | 0,12 | <LQ |
| Benzo(k)fluoranthène | 1117 | 207-08-9 | 0,1 | 0,14 | <LQ |
| Fluoranthène | 1191 | 206-44-0 | 0,02 | 0,09 | 0,04 |
| Indeno(123cd)pyrène | 1204 | 193-39-5 | 0,1 | 0,22 | 0,34 |
| Naphtalene | 1517 | 91-20-3 | 0,02 | 3,46 | 4,49 |
| Phenanthrène | 1524 | 85-01-8 | 0,02 | 0,03 | 0,02 |

ND : Substance Non Détectée. LQ : Limite de Quantification. **LQ** indique une limite de quantification égale à la valeur requise par le RSDE. <LQ : substance détectée avec concentration inférieure à la LQ.

L'échantillon RV17938 présente des teneurs supérieures à l'échantillon RV38245. Cette observation est cohérente avec le type d'eaux usées correspondante, l'échantillon RV17938 correspondant à une zone industrielle.

Les résultats des analyses des PCB dans les MES sont présentés dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Teneur en PCB pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Décembre 2017.

| Molécule | SANDRE | CAS | LQ µg/L | RV17938 µg/L | RV38245 µg/L |
|---------------|--------|------------|-------------|-----------------|-----------------|
| Tri PCB 28 | 1239 | 7012-37-5 | 0,02 | ND | ND |
| Tetra PCB 52 | 1241 | 35693-99-3 | 0,02 | ND | ND |
| Penta PCB 118 | 1243 | 31508-00-6 | 0,02 | ND | ND |
| Penta PCB 101 | 1242 | 37680-73-2 | 0,02 | ND | ND |
| Hexa PCB 153 | 1245 | 35065-27-1 | 0,02 | ND | ND |
| Hexa PCB 138 | 1244 | 35065-28-2 | 0,02 | 0,03 | <LQ |
| Hepta PCB 180 | 1246 | 35065-29-3 | 0,02 | ND | ND |

ND : Substance Non Détectée. LQ : Limite de Quantification. LQ indique une limite de quantification égale à la valeur requise par le RSDE. <LQ : substance détectée avec concentration inférieure à la LQ.

5.4. Comparaison avec les méthodes accréditées

En parallèle aux analyses confiées à l'IRES, les échantillons d'eau usée ont également été analysés dans un autre laboratoire (SGS) avec des méthodes d'analyse accréditées. Les rapports d'analyse ont été transmis pour comparaison.

Pour des raisons de clarté, seul les résultats détectés ou quantifiés sont présentés.

5.4.1. Campagne Octobre / décembre 2017

5.4.1.1. Caractérisation des eaux usées

La comparaison des résultats obtenus pour la détermination des matières en suspension entre l'IRES et SGS est présentée dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Comparaison des teneurs en matières en suspension mesurées par l'IRES et SGS pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Octobre / Décembre 2017

| Matières en suspension | LUMIEAU-1 mg/L | LUMIEAU-2 mg/L | LUMIEAU-3 mg/L | LUMIEAU-4 mg/L |
|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| IRES | 65,5 | 74,5 | 199,4 | 208,4 |
| SGS | 297 | 349 | 344 | 242 |

Les résultats obtenus par l'IRES sont inférieurs à ceux obtenus par SGS. Les différences observées peuvent s'expliquer par la différence de porosité des filtres utilisés par l'IRES (16 µm) moins performant en termes de rétention des matières en suspension que les filtres utilisés classiquement pour la détermination des MES (1,6 µm). La durée entre le prélèvement et la détermination (2 et 4 mois) peut également expliquer ces différences.

5.4.1.2. Analyses des COV

La comparaison des résultats obtenus pour les COV entre l'IRES et SGS est présentée dans le Tableau 19.

Les analyses de l'IRES ont été réalisées après un stockage réfrigéré (5°C) de plusieurs mois des échantillons : prélèvement LUMIEAU-1 le 05/10/2017 et LUMIEAU-2 à -4 le 05/12/2017 et analyse le 13/02/2018. Ce délai peut expliquer les différences observées notamment pour :

- le toluène dans les échantillons LUMIEAU-2 et LUMIEAU-3 (concentration mesurée par IRES significativement inférieures par rapport au laboratoire accrédité),
- le tétrachloroéthylène dans l'échantillon LUMIEAU-4 (non détecté par l'IRES mais quantifié par le laboratoire accrédité)

Pour l'échantillon LUMIEAU-2, la présence de dichlorométhane et de tetrachloroéthylène a été observée uniquement dans les analyses réalisées par IRES. Cette observation n'a pas pu être expliquée.

Les autres différences observées peuvent s'expliquer par les différences de limites de quantification qui sont plus basse pour IRES par rapport au laboratoire accrédité.

Tableau 19 : Comparaison des teneurs en COV mesurés par l'IRES et SGS pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Décembre 2017.

| Molécule | LQ IRES µg/L | LQ SGS µg/L | LUMIEAU-1 µg/L | | IRES/SGS | LUMIEAU-2 µg/L | | IRES/SGS |
|---------------------|--------------------|-------------------|-------------------|------|----------|-------------------|------|----------|
| | | | IRES | SGS | | IRES | SGS | |
| Toluène | 0,25 | 1,0 | 0,50 | < LQ | = * | <LQ | 5,32 | + |
| Ethylbenzène | 0,10 | 1,0 | 0,25 | < LQ | = * | ND | ND | = |
| Somme Xylènes | 1,50 | 2,0 | <LQ | < LQ | = * | ND | ND | = |
| <i>m</i> -Xylène | 0,50 | 1,0 | <LQ | < LQ | = * | ND | ND | = |
| <i>p</i> -Xylène | 0,50 | | <LQ | | = * | ND | | = |
| <i>o</i> -Xylène | 0,50 | 1,0 | <LQ | < LQ | = * | ND | ND | = |
| Cumène | 0,25 | 1,0 | ND | ND | = | <LQ | ND | * |
| Dichlorométhane | 1,25 | 5,0 | <LQ | ND | * | 3,03 | ND | - |
| Trichloroéthylène | 0,50 | 0,5 | ND | ND | = | <LQ | ND | - |
| Tetrachloroéthylène | 0,50 | 0,5 | ND | ND | = | 1,38 | ND | - |
| Chloroforme | 0,25 | 1,0 | ND | ND | = | 0,52 | <LQ | * |
| Molécule | LQ IRES µg/L | LQ SGS µg/L | LUMIEAU-3 µg/L | | IRES/SGS | LUMIEAU-4 µg/L | | IRES/SGS |
| | | | IRES | SGS | | IRES | SGS | |
| Toluène | 0,25 | 1,0 | 0,43 | 1,36 | + | 0,67 | <LQ | * |
| Dichlorométhane | 1,25 | 5,0 | <LQ | ND | * | 2,70 | ND | * |
| Tetrachloroéthylène | 0,50 | 0,5 | ND | ND | = | ND | 2,45 | + |
| Chloroforme | 0,25 | 1,0 | ND | ND | = | 0,29 | <LQ | * |

ND : Substance Non Détectée. LQ : Limite de Quantification. <LQ : substance détectée avec concentration inférieure à la LQ. * $LQ_{IRES} < LQ_{SGS}$: Résultats équivalents. + Résultat SGS supérieur à résultat IRES. - Résultat IRES supérieur à résultat SGS.

5.4.1.3. Analyses des pesticides dans la fraction soluble

La comparaison des résultats obtenus pour les pesticides entre l'IRES et le laboratoire accrédité est présentée dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Comparaison des teneurs en pesticides mesurées par l'IRES et SGS pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Décembre 2017.

| Molécule | LUMIEAU-1 µg/L | | IRES/SGS | LUMIEAU-2 µg/L | | IRES/SGS |
|-------------------|-------------------|--------------|----------|-------------------|---------------|----------|
| | IRES (LQ) | SGS (LQ) | | IRES (LQ) | SGS (LQ) | |
| Pentachlorophenol | 0,04 (0,02) | <0,15 (0,15) | * | 0,08 (0,02) | <0,1 (0,1) | * |
| Molécule | LUMIEAU-3 µg/L | | IRES/SGS | LUMIEAU-4 µg/L | | IRES/SGS |
| | IRES (LQ) | SGS (LQ) | | IRES (LQ) | SGS (LQ) | |
| Chlortoluron | <LQ (0,02) | <0,05 (0,05) | * | ND (0,02) | <0,05 (0,05) | = |
| Diuron | <LQ (0,02) | <0,05 (0,05) | * | ND (0,02) | 0,032 (0,005) | + |
| Lindane | ND (0,02) | <0,02 (0,02) | = | ND (0,02) | <0,02 (0,02) | + |

ND : Substance Non Détectée. LQ : Limite de Quantification. <LQ : substance détectée avec concentration inférieure à la LQ. * $LQ_{IRES} < LQ_{SGS}$: Résultats équivalents. + Résultat SGS supérieur à résultat IRES. - Résultat IRES supérieur à résultat SGS.

La comparaison des résultats montre des différences concernant :

- le pentachlorophenol est quantifié dans les échantillons LUMIEAU-1 et -2 par l'IRES à une concentration inférieure à la LQ du laboratoire accrédité (0,15 et 0,1 µg/L) ;

- le chlortoluron et le diuron ont été détectés dans l'échantillon LUMIEAU-3 par l'IRES à une concentration inférieure à la LQ du laboratoire accrédité ;
- le diuron et le lindane détectés dans l'échantillon LUMIEAU-4 par le laboratoire accrédité et non détecté par l'IRES. La LQ du laboratoire accrédité pour le diuron est inférieure à celle de l'IRES et la teneur est cependant de l'ordre de grandeur de la LQ de IRES.

5.4.1.4. Analyses des HAP dans la fraction soluble

La comparaison des résultats obtenus pour les HAP entre IRES et le laboratoire accrédité est présentée dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Comparaison des teneurs en HAP mesurées par l'IRES et SGS pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Décembre 2017.

| Molécule | LUMIEAU-1 µg/L | | IRES/SGS | LUMIEAU-2 µg/L | | IRES/SGS |
|----------------------|-------------------|--------------|----------|-------------------|--------------|----------|
| | IRES (LQ) | SGS (LQ) | | IRES (LQ) | SGS (LQ) | |
| Acenaphthene | ND (0,01) | <0,01 (0,01) | = | 0,05 (0,01) | <0,01 (0,01) | - |
| Fluoranthène | 0,03 (0,01) | <0,01 (0,01) | = | 0,04 (0,01) | <0,01 (0,01) | = |
| Naphtalene | 0,04 (0,01) | 0,05 (0,05) | * = | 0,06 (0,01) | <0,05 (0,05) | * = |
| Phenanthrène | 0,18 (0,01) | 0,02 (0,01) | - | 0,25 (0,01) | <0,01 (0,01) | - |
| Molécule | LUMIEAU-3 µg/L | | IRES/SGS | LUMIEAU-4 µg/L | | IRES/SGS |
| | IRES (LQ) | SGS (LQ) | | IRES (LQ) | SGS (LQ) | |
| Acenaphthene | 0,02 (0,01) | <0,01 (0,01) | = | 0,05 (0,01) | <0,01 (0,01) | - |
| Anthracène | ND (0,01) | <0,01 (0,01) | = | ND (0,01) | 0,03 (0,01) | + |
| Benzo(a)pyrène | ND (0,01) | <0,01 (0,01) | = | ND (0,01) | <0,01 (0,01) | + |
| Benzo(b)fluoranthène | ND (0,01) | <0,01 (0,01) | = | ND (0,01) | 0,02 (0,01) | + |
| Benzo(ghi)perylène | ND (0,01) | <0,01 (0,01) | = | ND (0,01) | 0,01 (0,01) | + |
| Benzo(k)fluoranthène | ND (0,01) | <0,01 (0,01) | = | ND (0,01) | <0,01 (0,01) | + |
| Fluoranthène | 0,06 (0,01) | <0,01 (0,01) | = | 0,03 (0,01) | 0,02 (0,01) | = |
| Indeno(123cd)pyrène | ND (0,01) | <0,01 (0,01) | = | ND (0,01) | <0,01 (0,01) | + |
| Naphtalene | 0,04 (0,01) | <0,05 (0,05) | * | 0,07 (0,01) | <0,05 (0,05) | = |
| Phenanthrène | 0,31 (0,01) | 0,02 (0,01) | - | 0,16 (0,01) | 0,08 (0,01) | - |

ND : Substance Non Détectée. LQ : Limite de Quantification. <LQ : substance détectée avec concentration inférieure à la LQ. * $LQ_{IRES} < LQ_{SGS}$. = Résultats équivalents. + Résultat SGS supérieur à résultat IRES. - Résultat IRES supérieur à résultat SGS.

Excepté pour le phénanthrène, les concentrations mesurées par les deux laboratoires sont proches des LQ. La comparaison des résultats montre des différences concernant :

- Les teneurs en phénanthrène sont plus élevées dans tous les échantillons pour les analyses de IRES (facteur 2 à 25)
- L'acénaphthène est quantifié par l'IRES dans l'échantillon LUMIEAU-2 et non détecté par le laboratoire accrédité
- Pour l'échantillon LUMIEAU-4, L'anthracène, le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(ghi)perylène, le benzo(k)fluoranthène et l'Indeno(123cd)pyrène ont été détectés et quantifiés par le laboratoire accrédité et non détectés par l'IRES. Les concentrations mesurées par le laboratoire accrédité sont cependant de l'ordre de grandeur de la limite de quantification de la méthode d'analyse.

5.4.1.5. Analyses des PCB dans la fraction soluble

La comparaison des résultats obtenus pour les PCB entre l'IRES et SGS est présentée dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Comparaison des teneurs en PCB mesurées par l'IRES et SGS pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Décembre 2017.

| Molécule | LUMIEAU-3 µg/L | | IRES/SGS | LUMIEAU-4 µg/L | | IRES/SGS |
|---------------|-------------------|--------------|----------|-------------------|--------------|----------|
| | IRES (LQ) | SGS (LQ) | | IRES (LQ) | SGS (LQ) | |
| Penta PCB 101 | ND (0,01) | <0,01 (0,01) | = | <LQ (0,01) | <0,01 (0,01) | - |
| Hexa PCB 153 | <LQ (0,01) | <0,01 (0,01) | - | <LQ (0,01) | <0,01 (0,01) | - |

ND : Substance Non Détectée. LQ : Limite de Quantification. <LQ : substance détectée avec concentration inférieure à la LQ. * $LQ_{IRES} < LQ_{SGS}$. = Résultats équivalents. + Résultat SGS supérieur à résultat IRES. - Résultat IRES supérieur à résultat SGS.

La comparaison des résultats montre des différences concernant :

- Les PCB 153 dans l'échantillon LUMIEAU-3 uniquement détecté par IRES ;
- Les PCB 153 et 101 dans l'échantillon LUMIEAU-4 uniquement détectés par IRES.

Les concentrations mesurées sont cependant inférieures à la limite de quantification. Les résultats peuvent donc être considérés comme équivalent.

5.4.2. Campagne 31 Juillet 2018

5.4.2.1. Caractérisation des eaux usées

La comparaison des résultats obtenus pour la détermination du pH et des matières en suspension entre l'IRES et le laboratoire accrédité est présentée dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Comparaison des teneurs en matières en suspension mesurées par l'IRES et SGS pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Juillet 2018.

| Paramètre | SANDRE | RV17938 | | RV38245 | |
|------------|--------|---------|-----|---------|-----|
| | | IRES | SGS | IRES | SGS |
| pH | 1302 | 7,3 | 7,1 | 7,6 | 6,9 |
| MES (mg/L) | 1305 | 734 | 394 | 537 | 523 |

La comparaison des pH montre une bonne correspondance pour l'échantillon RV17938 (différence de 0,2 unités pH) et une différence significative pour l'échantillon RV38245 (différence de 0,7 unité pH)

La comparaison des teneurs en MES montre une différence significative pour l'échantillon RV17938 (différence de 340 mg/L), mais sans cause identifiée, et une bonne correspondance pour l'échantillon RV38245.

5.4.2.2. Analyses des COV

La comparaison des résultats obtenus pour les COV entre l'IRES et le laboratoire accrédité est présentée dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Comparaison des teneurs en COV mesurées par l'IRES et SGS pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Juillet 2018.

| Molécule | LQ IRES µg/L | LQ SGS µg/L | RV17938 µg/L | | IRES/SGS | RV38245 µg/L | | IRES/SGS |
|-----------------|--------------------|-------------------|-----------------|------|----------|-----------------|------|----------|
| | | | IRES | SGS | | IRES | SGS | |
| Toluène | 0,25 | 1,00 | 2,86 | 2,44 | = * | 0,48 | <1,0 | = * |
| Somme Xylènes | 0,20 | | ND | ND | = | <LQ | ND | - * |
| m-Xylène | 0,20 | 1,00 | ND | ND | = * | ND | ND | = |
| p-Xylène | 0,20 | 1,00 | ND | ND | = * | <LQ | ND | - * |
| o-Xylène | 0,20 | 1,00 | ND | ND | = * | <LQ | ND | - * |
| Dichlorométhane | 5,00 | 5,00 | <LQ | ND | - | <LQ | ND | - * |
| Chloroforme | 0,25 | 1,00 | 5,88 | 5,49 | = * | <LQ | ND | - * |

ND : Substance Non Détectée. LQ : Limite de Quantification. <LQ : substance détectée avec concentration inférieure à la LQ. * $LQ_{IRES} < LQ_{SGS}$. = Résultats équivalents. + Résultat SGS supérieur à résultat IRES. - Résultat IRES supérieur à résultat SGS.

Pour les substances quantifiées (toluène et chloroforme), les concentrations mesurées sont très proches pour les deux laboratoires. La détection de substances seulement par IRES peut s'expliquer par la meilleure limite de quantification de la méthode d'analyse inférieure à celle du laboratoire accrédité.

5.4.2.3. Analyses des pesticides et des conservateurs dans la fraction soluble

La comparaison des résultats obtenus pour les pesticides et les conservateurs entre IRES et SGS est présentée dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Comparaison des teneurs en pesticides et en conservateurs mesurées par l'IRES et SGS pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Juillet 2018.

| Molécule | LQ IRES µg/L | LQ SGS µg/L | RV17938 µg/L | | IRES/SGS | RV38245 µg/L | | IRES/SGS |
|---------------|--------------------|-------------------|-----------------|-----|----------|-----------------|-----|----------|
| | | | IRES | SGS | | IRES | SGS | |
| Isoproturon | 0,01 | 0,005 | ND | ND | = | <LQ | ND | |
| Propylparaben | 0,01 | 1000 | ND | ND | = | 0,17 | ND | * |

ND : Substance Non Détectée. LQ : Limite de Quantification. <LQ : substance détectée avec concentration inférieure à la LQ. * $LQ_{IRES} < LQ_{SGS}$. = Résultats équivalents. + Résultat SGS supérieur à résultat IRES. - Résultat IRES supérieur à résultat SGS.

Pour le prélèvement RV38245, malgré une limite de quantification plus élevée (0,01 vs. 0,005 µg/L), l'IRES a détecté un pesticide (isoproturon) avec une concentration inférieure à la LQ. Pour le propylparabène, la limite de quantification atteinte par le laboratoire accrédité (analyse par LC-UV) est 10 000 fois plus élevée que celle de IRES et ne permet pas la détection de traces.

5.4.2.4. Analyses des pesticides, des PCB et des HAP dans la fraction MES

La comparaison des résultats obtenus entre IRES et le laboratoire accrédité pour les pesticides, les PCB et les HAP dans la fraction MES est présentée dans le Tableau 26. Les données du laboratoire accrédité pour les dosages dans les matières en suspension ont été calculées en µg/L en utilisant la teneur en MES mesurée en mg/L et la concentration de polluant mesurée dans les MES en µg/kg.

Tableau 26 : Comparaison des teneurs en pesticides, en PCB et en HAP dans les MES mesurées par l'IRES et SGS pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Juillet 2018.

| Molécule | LQ IRES µg/L | LQ SGS µg/kg | RV17938 µg/L | | IRES/SGS | RV38245 µg/L | | IRES/SGS |
|----------------------|--------------------|--------------------|-----------------|--------|----------|-----------------|--------|----------|
| | | | IRES | SGS | | IRES | SGS | |
| Isoproturon | 0,02 | 0,05 | ND | ND | = | <LQ | ND | - * |
| Acenaphthene | 0,02 | 0,001 | ND | 0,002 | + | ND | 0,043 | + |
| Anthracène | 0,02 | 0,001 | ND | 0,001 | + | ND | 0,015 | + |
| Benzo(a)pyrène | 0,10 | 0,001 | <LQ | <0,001 | - | ND | 0,014 | + |
| Benzo(b)fluoranthène | 0,10 | 0,001 | 0,23 | 0,002 | - | <LQ | 0,019 | - |
| Benzo(ghi)perylène | 0,10 | 0,001 | 0,12 | ND | - | <LQ | 0,013 | - |
| Benzo(k)fluoranthène | 0,10 | 0,001 | 0,14 | ND | - | <LQ | 0,006 | - |
| Fluoranthène | 0,02 | 0,001 | 0,09 | 0,005 | - | 0,04 | 0,050 | = |
| Indeno(123cd)pyrène | 0,10 | 0,001 | 0,22 | 0,001 | - | 0,34 | 0,009 | - |
| Naphtalene | 0,02 | 0,01 | 3,46 | <0,01 | - | 4,49 | <0,01 | - |
| Phenanthrène | 0,02 | 0,001 | 0,03 | 0,016 | = | 0,02 | 0,100 | + |
| PCB101 | 0,02 | 0,003 | ND | ND | = | ND | <0,003 | + |
| PCB153 | 0,02 | 0,003 | ND | ND | = | ND | <0,003 | + |
| PCB180 | 0,02 | 0,003 | ND | ND | = | ND | <0,003 | + |
| PCB138 | 0,02 | 0,003 | 0,03 | ND | + | <LQ | <0,003 | + |

ND : Substance Non Détectée. LQ : Limite de Quantification. <LQ : substance détectée avec concentration inférieure à la LQ. * $LQ_{IRES} < LQ_{SGS}$. = Résultats équivalents. + Résultat SGS supérieur à résultat IRES. - Résultat IRES supérieur à résultat SGS.

L'analyse de pesticide dans les MES de IRES montre la présence d'isoproturon dans l'échantillon RV38245 à une teneur inférieure à la LQ. La LQ du laboratoire accrédité est supérieure à celle de l'IRES. Les résultats peuvent donc être considérés comme équivalents.

Pour les PCB, les LQ du laboratoire accrédité sont inférieures à celle de l'IRES (0,003 vs. 0,02 µg/L). Pour l'échantillon RV17938, le PCB138 a été quantifié et non détecté par le laboratoire accrédité. Cette observation n'a pas trouvé d'explication. Pour l'échantillon RV38245, le laboratoire accrédité a détecté 4 PCB avec des concentrations inférieures à la LQ. L'IRES n'a détecté que du PCB138.

Les résultats des deux laboratoires montrent que les échantillons contiennent de multiples HAP. Les limites de quantification sont plus élevées pour IRES d'un facteur 20 à 100. Pour la plupart des HAP, les concentrations mesurées sont plus élevées pour IRES, en particulier pour le naphtalène.

Les limites de quantification sont plus élevées pour IRES en raison de la quantité de MES prélevées (100 mL d'échantillon et ½ filtre).

5.4.3. Bilan de la comparaison avec les méthodes de référence

Les analyses des COV montrent une certaine cohérence entre les résultats obtenus par les deux laboratoires (IRES et SGS) pour la seconde campagne.

Des différences significatives ont été observées pour les résultats des analyses de pesticides, PCB et HAP dans la fraction soluble et dans la fraction MES. Les tests ont été réalisés sur des échantillons d'eaux usées réels impliquant de possibles interférences. Des tests comparatifs complémentaires sont nécessaires pour affiner l'évaluation de l'EWS Aquasystem.

6. Bilan de développement de l'outil

Les travaux réalisés à l'IRES ont permis de développer des dispositifs innovants et simples d'utilisation pour le prélèvement et l'analyse des micropolluants dans les eaux usées.

6.1. Kit de prélèvement des eaux usées

- EWS Aquasystem
 - 1 Poche (contenance 1500 mL) munie d'un tuyau et d'un dispositif d'arrêt de l'écoulement
 - 5 filtres (Filtration et analyse des substances d'intérêt dans la fraction solide (MES))
 - 1 cartouche (Analyse des substances d'intérêt dans la fraction soluble)
- 2 Flacons de 20 mL étanches en verre (Analyse des COV)

6.2. Performances techniques

6.2.1. Adéquation avec les objectifs fixés initialement

En faisant l'hypothèse d'un coût des analyses équivalent, les objectifs fixés initialement pour le développement d'un outil de prélèvement innovant ont été atteints :

- Coût, masse et volume du matériel de prélèvement maîtrisés et limités :
 - Poche + filtres seringue + cartouche < 150g / 20-30€
 - 2 Flacons pour l'analyse des COV < 40g / 5-10€
- Simplicité d'utilisation :
 - Remplir la poche l'eau à analyser (idéalement 500 mL)
 - Placer le filtre seringue à l'extrémité du tuyau
 - Placer la cartouche d'adsorbant en ligne sur le filtre seringue
 - Laisser l'eau passer à travers le filtre et la cartouche
 - Changer le filtre seringue lorsque l'écoulement est réduit fortement (placer les filtres usagés au réfrigérateur)

- Masse et volume des échantillons à transporter et analyser :
 - Filtres seringue + cartouche < 30g
 - 2 Flacons pour l'analyse des COV < 90g
- Les échantillons sont envoyés au laboratoire :
 - L'analyse du filtre adsorbant permet d'évaluer la pollution de la fraction soluble
 - L'analyse des filtres seringue permettent d'évaluer le niveau de pollution des MES
 - L'analyse des échantillons liquide permet la mesure des COV
- Les méthodes d'analyse permettent d'atteindre *a minima* les limites de quantifications (LQ) fixés dans le cadre du programme RSDE.

6.2.2. Avantages pour le laboratoire

L'utilisation du dispositif de prélèvement innovant développé dans le cadre du projet LUMIEAU-STRA permet de simplifier et d'optimiser le travail au laboratoire :

- La taille réduite des échantillons permet de réduire très significativement le volume des échantillons à stocker comparé à un flacon de 1 à 2L pour un prélèvement classique
- Les deux phases (fraction soluble et MES) sont déjà séparées et le traitement des échantillons est limité et rapide (élution de la cartouche et extraction par solvant pour les filtres) comparé aux méthodes classiques (filtration des MES, puis extraction liquide-liquide / SPE / solvant)

6.2.3. Limitations

- durée de filtration supérieure à 24h et nécessitant une intervention humaine pour le changement des filtres lorsque l'écoulement se réduit,
- impossibilité de réaliser le dosage des plastifiants en raison de la contamination induite par le matériel de prélèvement (matière plastique),
- analyse des HAP et PCB dans la phase liquide ne peut pas être réalisée (phase SPE non adaptée),
- il n'est pas possible d'analyser de métaux,
- Une partie des MES reste fixée dans la poche,
- l'échantillon est à température ambiante (non maîtrisé en dehors du laboratoire) lors de la filtration et peut induire une dégradation des substances contenues dans l'échantillon.
- La matériel de prélèvement est transparent et laisse passer la lumière. Pendant la filtration l'échantillon peut être exposé à la lumière et induire une dégradation accélérée des composés photosensibles.

6.2.4. Améliorations envisagées

- Améliorer la capacité de filtration des MES en amont de la cartouche,
- Trouver une phase adsorbante et optimiser un protocole d'élution pour l'analyse des HAP et des PCB dans la fraction soluble,
- Trouver une poche ayant un impact limité et maîtrisé sur la contamination en plastifiants (DEHP, DiBP, DnBP, BBP, TBP),
- Etendre la liste des polluants mesurés,
- Diminuer la durée de filtration en réduisant le volume d'échantillon en fonction des performances des méthodes d'analyse,
- Diminuer la durée de filtration en utilisant une seringue (50 ou 100 mL). L'utilisation d'un pousse seringue mécanique (manuel ou électronique peut être envisagé),

- Protéger l'échantillon de la lumière pendant la filtration (utilisation d'une poche aluminisée ou d'une feuille d'aluminium).

7. Conclusion

Dans le cadre du projet LUMIEAU-Stra, l'IRES a développé un dispositif de prélèvement innovant pour l'analyse des eaux usées urbaine. Les analyses portent sur un ensemble de paramètres inclus dans le programme RSDE (cf liste LUMIEAU-Stra dans l'ANNEXE 1).

Les travaux de recherche réalisés à l'IRES ont été consacrés à l'élaboration de procédures de prélèvement et d'analyse de COV et de COSV dans les eaux usées.

Les COV sont mesurés directement à partir d'un échantillon brut d'eaux usées avec la méthode de l'espace de tête. Cette analyse nécessite un volume réduit d'échantillon (10 mL) et le prélèvement d'un volume de 20 mL dans un flacon en verre étanche est satisfaisant pour ces investigations.

La stratégie envisagée pour l'évaluation de la contamination des eaux usées par les COSV consiste à filtrer les échantillons d'une part avec un filtre pour le prélèvement des MES et d'autre part avec une cartouche contenant un adsorbant et placée en aval du filtre pour le prélèvement de la fraction soluble. Les MES sont extraites avec des solvants et les substances fixées sur la cartouche SPE sont éluées par des solvants organiques.

En raison de la présence d'une quantité importante de MES dans les eaux usées, plusieurs filtres sont nécessaires pour le passage d'un volume de 500 mL d'eaux usées. Les développements réalisés permettent aujourd'hui de mesurer des pesticides, des conservateurs et des médicaments dans la fraction soluble et dans les MES ainsi que des PCB et des HAP dans les MES.

Des essais ont été effectués sur des échantillons réels au cours de deux campagnes de mesure (Octobre Décembre 2017 et Juillet 2018). Les performances de ces deux procédures sont conformes aux exigences du RSDE concernant les limites de quantification à atteindre. La comparaison des résultats obtenus (Octobre / Décembre 2017 et Juillet 2018) met en évidence une concordance acceptable avec les procédures de prélèvement et d'analyse classiques (SGS) pour l'analyse des COV. Des essais complémentaires sont cependant nécessaires pour les autres substances d'intérêt.

L'un des objectifs de ces développements était également de travailler sur une réduction des coûts. Les outils de prélèvement mis en place permettent de réduire significativement le volume et la masse des échantillons à envoyer au laboratoire (<90g pour les COV et <30g pour les COSV) et donc les coûts associés au transport des échantillons. Le coût du kit de prélèvement innovant est aujourd'hui moins économique (25-40€) que les prélèvements classiques avec des flacons. Cependant, il permet de réaliser des économies au niveau du volume des échantillons stockés et de limiter la durée de traitement et de préparation des échantillons au laboratoire.

8. Glossaire

CAS : Chemical Abstract Service, identification internationale des substances chimique

COSV : Composé Organique Semi-Volatil

COV : Composé Organique Volatil

EWS : Easy Water Sampling

GC/MSMS : Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à une détection par Spectrométrie de Masse en tandem **HAP** : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

HS-GC/MS : Espace de Tête avec Chromatographie en Phase Gazeuse couplée avec une détection par Spectrométrie de masse **SPE** : Extraction sur Phase Solide

LC/MSMS : Chromatographie en Phase Liquide couplée à une détection par Spectrométrie de Masse en Tandem

LQ : Limite de Quantification

PCB : Poly-ChloroBiphenyl

RSDE : Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau

SANDRE : Service d'Administration Nationale des Données et Référentiels sur l'Eau

2,4-D : Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique

2,4-MCPA : Acide 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique

9. Table des illustrations

Table des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1 : Comparaison du prélèvement classique vs. EWS Aquasystem. (Source IRES)..... | 8 |
| Figure 2 : Flacon de prélèvement pour les substances volatiles. (Source IRES)..... | 12 |
| Figure 3 : Dispositif de prélèvement EWS Aquasystem. Poche avec tuyau d'écoulement et bague d'arrêt de l'écoulement, Cartouche contenant la phase adsorbante et Filtre pour la collecte des MES. (Source IRES) | 13 |
| Figure 4 : Montage de la partie filtrante : Filtre pour la collecte des MES en amont de la cartouche contenant la phase adsorbante. (Source IRES)..... | 13 |
| Figure 5 : Dépôt des MES sur les filtres de porosité 1,2 µm. (Source IRES) | 14 |
| Figure 6 : Réalisation des tests de filtration des eaux usées contenant une teneur en MES connue (31, 124 et 310 mg/L). Filtration sur EWS Aquasystem. (Source IRES)..... | 15 |
| Figure 7 : Réalisation des tests de filtration des eaux usées contenant une teneur en MES connue (31, 124 et 310 mg/L). Filtration sur sable de Fontainebleau + EWS Aquasystem. (Source IRES) | 15 |
| Figure 8 : Réalisation des tests de filtration des eaux usées contenant une teneur en MES connue (31, 124 et 310 mg/L). Filtration sur lit de bille + sable de Fontainebleau + EWS Aquasystem. (Source IRES) | 15 |
| Figure 9 : Rendement d'adsorption (%) sur différents types de phase adsorbantes (3 Types de C18, C8, HRX, HRP et IRES) pour le 2,4-D, le 2,4-MCPA, le Diazinon et l'Oxadiazon..... | 21 |
| Figure 10 : Rendement d'extraction (%) pour Chlrotoluron, 2,4-D, Isoproturon, Diuron, 2,4-MCPA, Linuron et Oxadiazon pour la phase adsorbante IRES. | 21 |
| Figure 11 : Echantillon d'eau usée dans un flacon en verre borosilicaté (2 L) | 22 |

Table des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau 1 : Méthodes d'analyse de référence employées pour l'analyse de l'eau..... | 18 |
| Tableau 2 : Niveau de contamination estimés dans les blancs (NaCl 300 mg/L dans l'eau) pour le DiBP, le DnBP, le DEHP et le TBP | 19 |
| Tableau 3 : Information sur les échantillons analysés pour la campagne de prélèvement de Décembre 2017..... | 22 |
| Tableau 4 : Teneur en matières en suspension mesurées à l'IRES pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Décembre 2017 (Filtration 16 µm)..... | 23 |
| Tableau 5 : Teneur en COV pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Décembre 2017. | 23 |
| Tableau 6 : Teneur en pesticides pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Décembre 2017..... | 24 |
| Tableau 7 : Information sur les échantillons analysés pour la campagne de prélèvement du 31 Juillet 2018..... | 24 |
| Tableau 8 : Valeur des pH et des teneurs en matière en suspension (MES) mesurées à l'IRES pour les échantillons de la campagne de prélèvement du 31 Juillet 2018..... | 25 |
| Tableau 9 : Teneur en COV pour les échantillons de la campagne de prélèvement du 31 Juillet 2018. | 25 |
| Tableau 10 : Teneur en pesticides pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Juillet 2018..... | 25 |
| Tableau 11 : Teneur en conservateurs (parabènes) pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Juillet 2018..... | 26 |
| Tableau 12 : Teneur en médicament pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Juillet 2018..... | 26 |
| Tableau 13 : Teneur en pesticides pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Juillet 2018..... | 26 |
| Tableau 14 : Teneur en conservateurs (parabènes) pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Juillet 2018..... | 27 |
| Tableau 15 : Teneur en médicament pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Juillet 2018..... | 27 |
| Tableau 16 : Teneur en HAP pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Décembre 2017..... | 27 |
| Tableau 17 : Teneur en PCB pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Décembre 2017..... | 28 |
| Tableau 18 : Comparaison des teneurs en matières en suspension mesurées par l'IRES et SGS pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Octobre / Décembre 2017..... | 28 |

| | |
|--|----|
| Tableau 19 : Comparaison des teneurs en COV mesurés par l'IRES et SGS pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Décembre 2017. | 29 |
| Tableau 20 : Comparaison des teneurs en pesticides mesurées par l'IRES et SGS pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Décembre 2017. | 29 |
| Tableau 21 : Comparaison des teneurs en HAP mesurées par l'IRES et SGS pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Décembre 2017. | 30 |
| Tableau 22 : Comparaison des teneurs en PCB mesurées par l'IRES et SGS pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Décembre 2017. | 31 |
| Tableau 23 : Comparaison des teneurs en matières en suspension mesurées par l'IRES et SGS pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Juillet 2018. | 31 |
| Tableau 24 : Comparaison des teneurs en COV mesurées par l'IRES et SGS pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Juillet 2018. | 31 |
| Tableau 25 : Comparaison des teneurs en pesticides et en conservateurs mesurées par l'IRES et SGS pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Juillet 2018. | 32 |
| Tableau 26 : Comparaison des teneurs en pesticides, en PCB et en HAP dans les MES mesurées par l'IRES et SGS pour les échantillons de la campagne de prélèvement de Juillet 2018. | 32 |
| Tableau 27 : Liste des COV étudiés. | 39 |
| Tableau 28 : Liste des pesticides étudiés. | 39 |
| Tableau 29 : Liste des médicaments étudiés. | 42 |
| Tableau 30 : Liste des conservateurs étudiés. | 42 |
| Tableau 31 : Liste des plastifiants. | 43 |
| Tableau 32 : Liste des PCB étudiés. | 43 |
| Tableau 33 : Liste des HAP étudiés. | 44 |
| Tableau 34 : Liste des autres substances. | 44 |

ANNEXE 1 : Liste des substances étudiées

La liste des COV étudiés est présentée dans le Tableau 27

Tableau 27 : Liste des COV étudiés.

| Molécule | LUMIEAU | SANDRE | CAS | LQ (µg/L) | LQ RSDE (µg/L) |
|--------------------------|---------|--------|-----------|-----------|----------------|
| Benzène | ● | 1114 | 71-43-2 | 0,10 | 1,0 |
| Toluène | ● | 1278 | 108-88-3 | 0,25 | 1,0 |
| Ethylbenzène | ● | 1497 | 100-41-4 | 0,10 | 1,0 |
| Somme Xylènes | ● | 1780 | 1330-20-7 | 1,50 | 2,0 |
| m-Xylène | | | 108-38-3 | 0,50 | |
| p-Xylène | | | 106-42-3 | 0,50 | |
| o-Xylène | | | 95-47-6 | 0,50 | |
| Styrène | | | 100-42-5 | 0,10 | |
| Cumène | ● | 1633 | 98-82-8 | 0,25 | 1,0 |
| 1,2,4-Trimethylbenzène | | | 95-63-6 | 0,10 | |
| Tetrachlorure de carbone | ● | 1276 | 56-23-5 | 0,50 | 0,5 |
| Dichlorométhane | ● | 1168 | 75-09-2 | 1,25 | 5,0 |
| Trichloroéthylène | ● | 1286 | 79-01-6 | 0,50 | 0,5 |
| Tetrachloroéthylène | ● | 1272 | 127-18-4 | 0,50 | 0,5 |
| 1,2 Dichloroéthane | ● | 1161 | 107-06-2 | 0,50 | 2,0 |
| Chlorobenzène | ● | 1467 | 108-90-7 | 0,10 | 1,0 |
| 1,4 Dichlorobenzène | ● | 1166 | 106-46-7 | 0,10 | 1,0 |
| 1,2,4 Trichlorobenzène | ● | 1283 | 120-82-1 | 0,25 | 1,0 |
| Chloroforme | ● | 1135 | 67-66-3 | 0,25 | 1,0 |
| Bromodichlorométhane | | | 75-27-4 | 1,0 | |
| Dibromochlorométhane | | | 124-48-1 | 0,25 | |
| Bromoforme | | | 75-25-2 | 0,25 | |

La liste des pesticides étudiés est présentée dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Liste des pesticides étudiés.

| Molécule | LUMIEAU | SANDRE | CAS | LQ (µg/L) | LQ RSDE (µg/L) |
|--|---------|--------|-------------|-----------|----------------|
| 2-(4-chlorophenyl)-3-methyl-butyric acid | | | 2012-74-0 | 0,02 | |
| 2,4,5-T | | | 93-76-5 | 0,02 | |
| 2,4-D* | ● | 1141 | 94-75-7 | 0,02 | |
| 2-Diethylamino-6-methyl-pyrimidin-4-ol | | | 42487-72-9 | 0,02 | |
| 2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinol | | | 2814-20-2 | 0,02 | |
| 3-Phenoxybenzoic acid | | | 3739-38-6 | 0,02 | |
| Alachlor | | 1101 | 15972-60-8 | 0,02 | 0,02 |
| Atrazine et prod. dégrad. | | | - | - | |
| Atrazine | | 1107 | 1912-24-9 | 0,02 | 0,03 |
| Atrazine-deisopropyl | | | 1007-28-9 | 0,02 | |
| Atrazine-desethyl | | | 6190-65-4 | 0,02 | |
| Azimphos-Methyl | | | 86-50-0 | 0,02 | |
| Azimphos-Ethyl | | | 2642-71-9 | 0,02 | |
| Azoxystrobin | | | 131860-33-8 | 0,02 | |
| Boscalid | | | 188425-85-6 | 0,02 | |
| Carfentrazone-ethyl | | | 128639-02-1 | 0,02 | |
| Chlordecone | | | 143-50-0 | 0,02 | |
| Chlorfenvinphos | | 1464 | 470-90-6 | 0,02 | 0,05 |
| Chlorpyrifos-ethyle | | 1083 | 2921-88-2 | 0,02 | 0,05 |
| Chlorpyrifos-methyl | | | 5598-13-0 | 0,02 | |
| Chlortoluron* | ● | 1136 | 15545-48-9 | 0,02 | |
| Clomazone | | | 81777-89-1 | 0,02 | |
| Cyanazine | | | 21725-46-2 | 0,02 | |
| Cyproconazol | | | 94361-06-5 | 0,02 | |
| Cyprodinil | | | 121552-61-2 | 0,02 | |
| Diazinon | | | 333-41-5 | 0,02 | |

| | | | | | |
|------------------------------|---|------|-------------|------|------|
| Dicamba | | | 217-635-6 | 0,02 | |
| Difenoconazol | | | 119446-68-3 | 0,02 | |
| Dimethomorph | | | 110488-70-5 | 0,02 | |
| Diuron* | ● | 1177 | 330-54-1 | 0,02 | 0,05 |
| Dyphonate | | | 944-22-9 | 0,02 | |
| Epoxiconazole | | | 106325-08-0 | 0,02 | |
| Ethion | | | 563-12-2 | 0,02 | |
| Etrinfos | | | 38260-54-7 | 0,02 | |
| Fenamidone | | | 161326-34-7 | 0,02 | |
| Fenchlorphos-oxon | | | 3983-45-7 | 0,02 | |
| Fenhexamid | | | 126833-17-8 | 0,02 | |
| Fensulfothion | | | 115-90-2 | 0,02 | |
| Fensulfothion-sulfone | | | 14255-72-2 | 0,02 | |
| Fenthion | | | 55-38-9 | 0,02 | |
| Fenthion-oxon | | | 6552-12-1 | 0,02 | |
| Fenthion-sulfone | | | 3761-42-0 | 0,02 | |
| Fenthion-sulfoxide | | | 3761-41-9 | 0,02 | |
| Fipronil | | | 120068-37-3 | 0,02 | |
| Fipronil sulfone | | | 120068-36-2 | 0,02 | |
| Fluazinam | | | 79622-59-6 | 0,02 | |
| Fludioxonil | | | 131341-86-1 | 0,02 | |
| Flufenoxuron | | | 101463-69-8 | 0,02 | |
| Flusilazole | | | 85509-19-9 | 0,02 | |
| Hexazinone | | | 51235-04-2 | 0,02 | |
| Hexythiazox | | | 78587-05-0 | 0,02 | |
| Indoxacarb | | | 144171-61-9 | 0,02 | |
| Ioxynil | | | 1689-83-4 | 0,02 | |
| Iprovalicarb | | | 140923-17-7 | 0,02 | |
| Isoproturon* | ● | 1208 | 34123-59-6 | 0,02 | 0,05 |
| Isoxaben | | | 82558-50-7 | 0,02 | |
| Kresoxim-methyl | | | 143390-89-0 | 0,02 | |
| Linuron* | ● | 1209 | 330-55-2 | 0,02 | |
| Lufenuron | | | 103055-07-8 | 0,02 | |
| Malaoxon | | | 1634-78-2 | 0,02 | |
| Malathion | | | 121-75-5 | 0,02 | |
| 2,4-MCPA* | ● | 1212 | 94-74-6 | 0,02 | |
| Mecarbame | | | 2595-54-2 | 0,02 | |
| Mecoprop | | | 7085-19-0 | 0,02 | |
| Mepanipyrim | | | 110235-47-7 | 0,02 | |
| Metalaxyl | | | 57837-19-1 | 0,02 | |
| Methomyl | | | 16752-77-5 | 0,02 | |
| Metidathion | | | 950-37-8 | 0,02 | |
| Metolachlor | | | 51218-45-2 | 0,02 | |
| Monocrotophos | | | 6923-22-4 | 0,02 | |
| Myclobutanil | | | 88671-89-0 | 0,02 | |
| N-desethyl-pirimiphos-methyl | | | 67018-59-1 | 0,02 | |
| Oryzalin | | | 19044-88-3 | 0,02 | |
| Oxadixyl | | | 77732-09-3 | 0,02 | |
| Paraoxon-ethyl | | | 311-45-5 | 0,02 | |
| Paraoxon-methyl | | | 950-35-6 | 0,02 | |
| Penconazol | | | 66246-88-6 | 0,02 | |
| Pendimethaline | | | 40487-42-1 | 0,02 | |
| Pethoxamid | | | 106700-29-2 | 0,02 | |
| Phosalone | | | 2310-17-0 | 0,02 | |
| Phosmet | | | 732-11-6 | 0,02 | |
| Pirimiphos-ethyl | | | 23505-41-1 | 0,02 | |
| Pirimiphos-methyl | | | 29232-93-7 | 0,02 | |
| Profenofos | | | 41198-08-7 | 0,02 | |
| Propiconazole | | | 262-104-4 | 0,02 | |
| Propoxur | | | 114-26-1 | 0,02 | |
| Propyzamide | | | 23950-58-5 | 0,02 | |
| Pyraclostrobin | | | 175013-18-0 | 0,02 | |

| | | | | | |
|------------------------------------|---|------|-------------|------|------|
| Pyrimethanil | | | 53112-28-0 | 0,02 | |
| Quinalphos | | | 13593-03-8 | 0,02 | |
| Quinoxifène | | | 124495-18-7 | 0,02 | |
| Simazine | | 1263 | 122-34-9 | 0,02 | 0,03 |
| Spiroxamine | | | 118134-30-8 | 0,02 | |
| Tebuconazole | | | 107534-96-3 | 0,02 | |
| Tebufenozide | | | 112410-23-8 | 0,02 | |
| Terbuméton et prod. dégrad. | | | - | 0,04 | |
| Terbumeton | | | 33693-04-8 | 0,02 | |
| Terbumeton desethyl | | | 30125-64-5 | 0,02 | |
| Terbutylazine et prod. dégrad. | | | - | 0,04 | |
| Terbutylazine | | | 5915-41-3 | 0,02 | |
| Terbutylazine-desethyl | | | 30125-63-4 | 0,02 | |
| Tetraconazole | | | 112281-77-3 | 0,02 | |
| Triadimenol | | | 55219-65-3 | 0,02 | |
| Trifloxystrobin | | | 141517-21-7 | 0,02 | |
| Zoxamide | | | 156052-68-5 | 0,02 | |
| 2-Isopropoxyphenol | | | 4812-20-8 | 0,02 | |
| Acetochlore | | | 34256-82-1 | 0,02 | |
| 3,5,6-trichloro-2-pyridinol | | | 6515-38-4 | 0,02 | |
| Aldrine | | | 309-00-2 | 0,02 | |
| Bromophos-methyl | | | 2104-96-3 | 0,02 | |
| Bromophos-ethyl | | | 4824-78-6 | 0,02 | |
| Allethrine | | | 584-79-2 | 0,02 | |
| Chlordane (2 isomères) | | | 57-74-9 | 0,02 | |
| Somme 2,4-DDT et prod. dégrad. | | | - | 0,06 | |
| 2,4-DDT | | | 789-02-6 | 0,02 | |
| 2,4-DDE | | | 3424-82-6 | 0,02 | |
| 2,4-DDD | | | 53-19-0 | 0,02 | |
| Somme des 4,4-DDT et prod. dégrad. | | | - | 0,06 | |
| 4,4-DDT | | | 50-29-3 | 0,02 | |
| 4,4-DDE | | | 72-55-9 | 0,02 | |
| 4,4-DDD | | | 72-54-8 | 0,02 | |
| Aclonifen | | | 74070-46-5 | 0,02 | |
| Bromopropylate | | | 1818-80-1 | 0,02 | |
| Bifenthrine | | | 82657-04-3 | 0,02 | |
| Beta-Cyfluthrine | | | 68359-37-5 | 0,02 | |
| Dimethoate | | | 60-51-5 | 0,02 | |
| Fenchlorphos | | | 299-84-3 | 0,02 | |
| Fenitrothion | | | 122-14-5 | 0,02 | |
| Dichlofluanid | | | 1085-98-9 | 0,02 | |
| Dicofol | | | 115-32-2 | 0,02 | |
| Chlorothal-Dimethyl | | | 1861-32-1 | 0,02 | |
| Endosulfan-alpha | | 1178 | 959-98-8 | 0,02 | 0,02 |
| Endosulfan-beta | | 1179 | 33213-65-9 | 0,02 | 0,02 |
| Dieldrine | | | 60-57-1 | 0,02 | |
| Endrine | | | 72-20-8 | 0,02 | |
| Chlordecone | | | 143-50-0 | 0,02 | |
| Endosulfan-sulfate | | | 1031-07-8 | 0,02 | |
| Diflufenican | | | 83164-33-4 | 0,02 | |
| Fenpropathrin | | | 39515-41-8 | 0,02 | |
| Cypermethrine | | | 52315-07-8 | 0,02 | |
| Deltamethrine | | | 52918-63-5 | 0,02 | |
| Somme des HCH* | ● | 5537 | 608-73-1 | 0,08 | |
| HCH-Alpha | | 1200 | 319-84-6 | 0,02 | 0,02 |
| HCH-Beta | | | 319-85-7 | 0,02 | |
| Lindane* | ● | 1203 | 58-89-9 | 0,02 | 0,02 |
| HCH-Delta | | | 319-86-8 | 0,02 | |
| Metribuzine | | | 21087-64-9 | 0,02 | |
| Heptachlore | | | 76-44-8 | 0,02 | |
| Heptachlore epoxide (cis) | | | 1024-57-3 | 0,02 | |
| Heptachlore epoxide (trans) | | | 28044-83-9 | 0,02 | |

| | | | | | |
|-------------------------------------|---|------|-------------|------|------|
| Metolachlore | | | 51218-45-2 | 0,02 | |
| Oxadiazon* | ● | 1667 | 19666-30-9 | 0,02 | |
| Oxyfluorfen | | | 42874-03-3 | 0,02 | |
| Methoxychlor | | | 72-43-5 | 0,02 | |
| Mirex* | ● | 5438 | 2385-85-5 | 0,02 | |
| Lambda-Cyhalothrine | | | 91465-08-6 | 0,02 | |
| Flucythrinate | | | 70124-77-5 | 0,02 | |
| Fenvalerate | | | 51630-58-1 | 0,02 | |
| Trifluraline | | 1289 | 1582-09-8 | 0,02 | 0,05 |
| Pentachloroanisole | | | 1825-21-4 | 0,02 | |
| Pentachlorophenol* | ● | 1235 | 87-86-5 | 0,02 | 0,1 |
| Quintozen | | | 82-68-8 | 0,02 | |
| Pentachloroaniline | | | 527-20-8 | 0,02 | |
| Vinclozoline | | | 50471-44-8 | 0,02 | |
| Parathion-Methyl | | | 298-00-0 | 0,02 | |
| Transfluthrine | | | 118712-89-3 | 0,02 | |
| S421 | | | 127-90-2 | 0,02 | |
| Pentachlorophenylsulfure de methyle | | | 1825-19-0 | 0,02 | |
| Parathion-Ethyl | | | 56-38-2 | 0,02 | |
| Pendimethaline | | | 40487-42-1 | 0,02 | |
| Procymidone | | | 32809-16-8 | 0,02 | |
| Tetrachlorvinphos | | | 22248-79-9 | 0,02 | |
| Prothiophos | | | 34643-46-4 | 0,02 | |
| Profenofos | | | 41198-08-7 | 0,02 | |
| Piperonyl butoxide | | | 51-03-6 | 0,02 | |
| Tetramethrin | | | 7696-12-0 | 0,02 | |
| Tetradifon | | | 116-29-0 | 0,02 | |
| Permethrine | | | 52645-53-1 | 0,02 | |

La liste des médicaments étudiés est présentée le Tableau 29.

Tableau 29 : Liste des médicaments étudiés.

| Molécule | LUMIEAU | SANDRE | CAS | LQ (µg/L) | LQ RSDE (µg/L) |
|-------------------|---------|--------|-------------|-----------|----------------|
| Carbamazepine | ● | 5296 | 298-46-4 | 0,02 | |
| Diclofenac | ● | 5349 | 15307-86-5 | 0,02 | |
| Ketoprofene | ● | 5353 | 22071-15-4 | 0,02 | |
| Sulfamethoxazole | ● | 5356 | 723-46-6 | 0,02 | |
| Oxazepam | ● | 5375 | 604-75-1 | 0,02 | |
| Caféine | ● | 6519 | 58-08-2 | 0,1 | |
| Acetaminophen | | | 103-90-2 | 0,02 | |
| Clarithromycine | | | 81103-11-9 | 0,02 | |
| Acide clofibrique | | | 882-09-7 | 0,02 | |
| Cyclophosphamide | | | 6055-19-2 | 0,02 | |
| Iminostilbene | | | 256-96-2 | 0,02 | |
| Erythromycine | | | 114-07-8 | 0,02 | |
| Sildenafil | | | 171599-83-0 | 0,02 | |
| Tadalafil | | | 171596-29-5 | 0,02 | |
| Propanolol | | | 318-98-9 | 0,02 | |

La liste des conservateurs étudiés est présentée le Tableau 30.

Tableau 30 : Liste des conservateurs étudiés.

| Molécule | LUMIEAU | SANDRE | CAS | LQ (µg/L) | LQ RSDE (µg/L) |
|-------------------|---------|--------|-----------|-----------|----------------|
| Méthylparaben | ● | 6695 | 99-76-3 | 0,01 | |
| Ethylparaben | ● | 6644 | 120-47-8 | 0,02 | |
| n-Propylparaben | ● | 6693 | 94-13-3 | 0,02 | |
| iso-Propylparaben | | | 4191-73-5 | 0,02 | |
| n-Butylparaben | | | 94-26-8 | 0,02 | |
| Iso-Butylparaben | | | 4247-02-3 | 0,02 | |
| Benzylparaben | | | 94-18-8 | 0,02 | |

La liste des plastifiants étudiés est présentée dans le Tableau 31.

Tableau 31 : Liste des plastifiants.

| Molécule | LUMIEAU | SANDRE | CAS | LQ (µg/L) | LQ RSDE (µg/L) |
|---------------------------------------|---------|-------------|-----------------|--------------|----------------------|
| Di-Méthyl-Phtalate (DMP) | | | 131-11-3 | | |
| Di-Ethyl-Phtalate (DEP) | ● | 1527 | 84-66-2 | | |
| Di-n-Butyl-Phtalate (DnBP) | ● | 1462 | 84-74-2 | | |
| Di-iso-Butyl-Phtalate (DiBP) | ● | 5325 | 84-69-5 | | |
| Di-Pentyl-Phtalate (DPP) | | | 131-18-0 | | |
| Di-Ethyl-Hexyl-Phtalate (DEHP) | ● | 6616 | 117-81-7 | | |
| Butyl-Benzyl-Phtalate (BBP) | ● | 1924 | 85-68-7 | | |
| Di-iso-Nonyl-Phtalate (DiNP) | | | 68515-48-0 | | |
| Di-iso-Decyl-Phtalate (DiDP) | | | 26761-40-0 | | |
| Bisphénol-A (BPA) | ● | 2766 | 80-05-7 | | |
| Bisphénol-S (BPS) | | | 80-09-1 | | |
| Bisphénol-F (BPF) | | | 620-92-8 | | |

La liste des PCB étudiés est présentée dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Liste des PCB étudiés.

| Molécule | LUMIEAU | SANDRE | CAS | LQ (µg/L) | LQ RSDE (µg/L) |
|----------|---------|--------|------------|--------------|----------------------|
| PCB 18 | | | 37680-65-2 | | 0,01 |
| PCB 28 | ● | 1239 | 7012-37-5 | | 0,01 |
| PCB 31 | | | 1660602-3 | | 0,01 |
| PCB 44 | | | 4146439-5 | | 0,01 |
| PCB 52 | ● | 1241 | 35693-99-3 | | 0,01 |
| PCB 70 | | | 32598-11-1 | | 0,01 |
| PCB 77 | | | 32598-13-3 | | 0,01 |
| PCB 81 | | | 70362-50-4 | | 0,01 |
| PCB 95 | | | 38379-99-6 | | 0,01 |
| PCB 99 | | | 38380-01-7 | | 0,01 |
| PCB 101 | ● | 1242 | 37680-73-2 | | 0,01 |
| PCB 105 | | | 32598-14-4 | | 0,01 |
| PCB 110 | | | 38380-03-9 | | 0,01 |
| PCB 114 | | | 74472-37-0 | | 0,01 |
| PCB 118 | ● | 1243 | 31508-00-6 | | 0,01 |
| PCB 123 | | | 65510-44-3 | | 0,01 |
| PCB 126 | | | 57465-28-8 | | 0,01 |
| PCB 128 | | | 38380-07-3 | | 0,01 |
| PCB 138 | ● | 1244 | 35065-28-2 | | 0,01 |
| PCB 146 | | | 51908-16-8 | | 0,01 |
| PCB 149 | | | 38380-04-0 | | 0,01 |
| PCB 151 | | | 52663-63-5 | | 0,01 |
| PCB 153 | ● | 1245 | 35065-27-1 | | 0,01 |
| PCB 156 | | | 38380-08-4 | | 0,01 |
| PCB 157 | | | 69782-90-7 | | 0,01 |
| PCB 167 | | | 52663-72-6 | | 0,01 |
| PCB 169 | | | 32774-16-6 | | 0,01 |
| PCB 170 | | | 35065-30-6 | | 0,01 |
| PCB 177 | | | 52663-70-4 | | 0,01 |
| PCB 180 | ● | 1246 | 35065-29-3 | | 0,01 |
| PCB 183 | | | 52663-69-1 | | 0,01 |
| PCB 187 | | | 52663-68-0 | | 0,01 |
| PCB 189 | | | 39635-31-9 | | 0,01 |

La liste des résidus de combustion (HAP) étudiés est présentée dans le Tableau 33.

Tableau 33 : Liste des HAP étudiés.

| Molécule | LUMIEAU | SANDRE | CAS | LQ (µg/L) | LQ RSDE (µg/L) |
|-----------------------|---------|--------|----------|--------------|----------------------|
| Benzo[a]pyrène | ● | 1115 | 50-32-8 | | 0,01 |
| Benzo[a]anthracène | | | 56-55-3 | | |
| Benzo[b]fluoranthène | ● | 1116 | 205-99-2 | | 0,01 |
| Chrysène | | | 218-01-9 | | |
| Benzo[k]fluoranthène | ● | 1117 | 207-08-9 | | 0,01 |
| Benzo[ghi]pérylène | ● | 1118 | 191-24-2 | | 0,01 |
| Dibenzo[ah]anthracène | | | 53-70-3 | | |
| Indéno[123cd]pyrène | ● | 1204 | 193-39-5 | | 0,01 |
| Naphtalène | ● | 1517 | 91-20-3 | | 0,05 |
| 2-Méthylnaphtalène | | | 90-12-0 | | |
| 1-Méthylnaphtalène | | | 91-57-6 | | |
| Acénaphène | ● | 1453 | 83-32-9 | | 0,01 |
| Acénaphthylène | | | 208-96-8 | | |
| Fluorène | | | 86-73-7 | | |
| Anthracène | ● | 1458 | 120-12-7 | | 0,01 |
| Phénanthrène | ● | 1524 | 85-01-8 | | |
| Fluoranthène | ● | 1191 | 206-44-0 | | 0,01 |
| Pyrène | | | 129-00-0 | | |

La liste des autres substances étudiées est présentée dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Liste des autres substances.

| Molécule | LUMIEAU | SANDRE | CAS | LQ (µg/L) | LQ RSDE (µg/L) |
|----------------------------------|---------|-------------|-----------------|--------------|----------------------|
| Tri-Butyl-Phosphate (TBP) | ● | 1847 | 126-73-8 | 0,02 | 0,1 |
| Biphényl | ● | 1584 | 92-52-4 | 0,02 | 0,05 |
| Tri-Phenyl-Phosphate (TPP) | | 2787 | 115-86-6 | 0,02 | |

AFB

Hall C – Le Nadar
5, square Félix Nadar
94300 Vincennes

01 45 14 36 00

<http://www.afbiodiversite.fr>



Europarc Meinau
2 Rue de la Durance
67100 Strasbourg

03 69 61 46 00

www.ires-lab.com