

ANNEXE 2 : Prescriptions techniques applicables aux opérations de prélèvements et d'analyses

Cette annexe a pour but de préciser les prescriptions techniques qui doivent être respectées pour la réalisation des opérations de prélèvements et d'analyses de micropolluants dangereuses dans l'eau.

1 OPERATIONS DE PRELEVEMENT

Les opérations de prélèvement et d'échantillonnage devront s'appuyer sur les normes ou les guides en vigueur, ce qui implique à ce jour le respect de :

- la norme NF EN ISO 5667-3 "Qualité de l'eau – Echantillonnage - Partie 3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau"
- le guide FD T 90-523-2 « Qualité de l'Eau – Guide de prélèvement pour le suivi de qualité des eaux dans l'environnement – Prélèvement d'eau résiduaire »

Les points essentiels de ces référentiels techniques sont détaillés ci-après en ce qui concerne les conditions générales de prélèvement, la mesure de débit en continu, le prélèvement continu sur 24 heures à température contrôlée, l'échantillonnage et la réalisation de blancs de prélèvements.

1.1 CONDITIONS GENERALES DU PRELEVEMENT

- Le volume prélevé devra être représentatif des conditions de fonctionnement habituelles de l'installation de traitement des eaux usées et conforme avec les quantités nécessaires pour réaliser les analyses sous accréditation.
- En cas d'intervention de l'exploitant ou d'un sous-traitant pour le prélèvement, le nombre, le volume unitaire, le flaconnage, la préservation éventuelle et l'identification des échantillons seront obligatoirement définis par le prestataire d'analyse et communiqués au préleveur. Le laboratoire d'analyse fournira les flaconnages (prévoir des flacons supplémentaires pour les blancs du système de prélèvement).
- Les échantillons seront répartis dans les différents flacons fournis par le laboratoire selon les prescriptions des méthodes officielles en vigueur, spécifiques aux micropolluants à analyser et/ou à la norme NF EN ISO 5667-3¹.
- Le prélèvement doit être adressé afin d'être réceptionné par le laboratoire d'analyse au plus tard 24 heures après la fin du prélèvement.

1.2 PRELEVEMENT CONTINU SUR 24 HEURES A TEMPERATURE CONTROLEE

Ce type de prélèvement nécessite du matériel spécifique permettant de constituer un échantillon pondéré en fonction du débit.

Les matériels permettant la réalisation d'un prélèvement automatisé en fonction du débit ou du volume écoulé, sont :

- Soit des échantillonneurs monoflacons fixes ou portatifs, constituant un seul échantillon moyen sur toute la période considérée.
- Soit des échantillonneurs multiflacons fixes ou portatifs, constituant plusieurs échantillons (en général 4, 6, 12 ou 24) pendant la période considérée. Si ce type d'échantillonneurs est mis en œuvre, les échantillons devront être homogénéisés pour constituer l'échantillon moyen avant transfert dans les flacons destinés à l'analyse.

¹ La norme NF EN ISO 5667-3 est un Guide de Bonne Pratique. Quand des différences existent entre la norme NF EN ISO 5667-3 et la norme analytique spécifique à la micropolluant, c'est toujours les prescriptions de la norme analytique qui prévalent.

Les échantillonneurs utilisés devront maintenir les échantillons à une température de $5^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ pendant toute la période considérée.

Les échantillonneurs automatiques constitueront un échantillon moyen proportionnel au débit recueilli dans un flacon en verre ayant subi une étape de nettoyage préalable :

- nettoyage grossier à l'eau,
- puis nettoyage avec du détergent alcalin puis à l'eau acidifiée (acide acétique à 80 %, dilué au $\frac{1}{4}$) -nettoyage en machine possible-,
- complété par un rinçage au solvant de qualité pour analyse de résidus (acétone ultrapur),
- et enfin un triple rinçage à l'eau exempte de micropolluants.

L'échantillonneur doit être nettoyé avant chaque campagne de prélèvement. L'échantillonneur sera connecté à un tuyau en Téflon® de diamètre intérieur supérieur à 9 mm, qu'il est nécessaire de nettoyer – cf ci-avant - avant chaque campagne de prélèvement. Dans le cas d'un bol d'aspiration (bol en verre recommandé), il faut nettoyer le bol avec une technique équivalente à celle appliquée au récipient collecteur. Avant la mise en place d'un tuyau neuf, il est indispensable de le laver abondamment à l'eau exempte de micropolluants (deminéralisée) pendant plusieurs heures. Il est fortement recommandé de dédier du flaconnage et du matériel de prélèvement bien précis à chaque point de prélèvement.

Un contrôle métrologique de l'appareil de prélèvement doit être réalisé périodiquement sur les points suivants (recommandations du guide FD T 90-523-2) :

- Justesse et répétabilité du volume prélevé (volume minimal : 50 ml, écart toléré entre volume théorique et réel 5%)
- Vitesse de circulation de l'effluent dans les tuyaux supérieure ou égale à 0,5 m/s

Un contrôle des matériaux et des organes de l'échantillonneur seront à réaliser (voir blanc de système de prélèvement). Dans le cas de systèmes d'échantillonnage comprenant des pompes péristaltiques, le remplacement du tuyau d'écrasement en silicone sera effectué dans le cas où celui-ci serait abrasé.

Le positionnement de la prise d'effluent devra respecter les points suivants :

- être dans une zone turbulente ;
- se situer à mi-hauteur de la colonne d'eau ;
- se situer à une distance suffisante des parois pour éviter une contamination des échantillons par les dépôts ou les biofilms qui s'y développent ;
- être dans une zone où il y a toujours de l'eau présente ;
- éviter de prélever dans un poste de relèvement compte-tenu de la décantation. Si c'est le cas, positionner l'extrémité du tuyau sous le niveau minimum et hors du dépôt de fond.

1.3 ECHANTILLON

La représentativité de l'échantillon est difficile à obtenir dans le cas du fractionnement de certaines eaux résiduaires en raison de leur forte hétérogénéité, de leur forte teneur en MES ou en matières flottantes. L'utilisation d'un système d'homogénéisation mécanique est vivement recommandée dès lors que le volume de l'échantillon du récipient collecteur à répartir dans les flacons destinés aux laboratoires de chimie est supérieur à 5 litres. Le système d'homogénéisation ne devra pas modifier l'échantillon, pour cela il est recommandé d'utiliser une pale Téflon® ne créant pas de phénomène de vortex).

La répartition du contenu de l'échantillon moyen 24 heures dans les flacons destinés aux laboratoires d'analyse sera réalisée à partir du flacon de collecte préalablement bien homogénéisé, voire maintenu sous agitation. Les flacons sans stabilisant seront rincés deux fois. Puis un remplissage par tiers de chaque flacon destiné aux laboratoires est vivement recommandé. Attention : Les bouchons des flacons ne doivent pas être inter changés en raison des lavages et prétraitement préalablement reçus.

Le conditionnement des échantillons devra être réalisé dans des contenants conformes aux méthodes officielles en vigueur, spécifiques aux micropolluants à analyser et/ou à la norme NF EN ISO 5667-31.

Le plus grand soin doit être accordé à l'emballage et la protection des échantillons en flaconnage verre afin d'éviter toute casse dans le cas d'envoi par transporteur. L'usage de plastique à bulles, d'une alternance flacon verre / flacon plastique ou de mousse est vivement recommandé. De plus, ces protections sont à placer dans l'espace vide compris entre le haut des flacons et le couvercle de chaque glacière pour limiter la casse en cas de retournement des glacières. La fermeture des glacières peut être confortée avec un papier adhésif.

Le transport des échantillons vers le laboratoire devra être effectué dans une enceinte maintenue à une température égale à $5^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$, et être accompli dans les 24 heures qui suivent la fin du prélèvement, afin de garantir l'intégrité des échantillons.

La température de l'enceinte ou des échantillons sera contrôlée à l'arrivée au laboratoire et indiquée dans le rapportage relatif aux analyses.

1.4 BLANCS DE PRELEVEMENT

Blanc du système de prélèvement :

Le blanc de système de prélèvement est destiné à vérifier l'absence de contamination liée aux matériaux (flacons, tuyaux) utilisés ou de contamination croisée entre prélèvements successifs. Il appartient au préleveur de mettre en œuvre les dispositions permettant de démontrer l'absence de contamination. La transmission des résultats vaut validation et l'exploitant sera donc réputé émetteur de toutes les micropolluants retrouvées dans son rejet, aux teneurs correspondantes. Il lui appartiendra donc de contrôler cette absence de contamination avant transmission des résultats.

Si un blanc du système de prélèvement est réalisé, il devra être fait obligatoirement sur une durée de 3 heures minimum. Il pourra être réalisé en laboratoire en faisant circuler de l'eau exempte de micropolluants dans le système de prélèvement.

Les critères d'acceptation et de prise en compte du blanc seront les suivants :

- Les valeurs du blanc seront mentionnées dans le rapport d'analyse et en aucun cas soustraites des résultats de l'effluent.
- Dans le cas d'une valeur du blanc est supérieure à l'incertitude de mesure attachée au résultat : **la présence d'une contamination est avérée. Les résultats d'analyse ne seront pas considérés comme valides. Un nouveau prélèvement et une nouvelle analyse devront être réalisés dans ce cas.**

2 ANALYSES

Toutes les procédures analytiques doivent être démarrées si possible dans les 24h et en tout état de cause 48 heures au plus tard après la fin du prélèvement.

Toutes les analyses doivent rendre compte de la totalité de l'échantillon (effluent brut, MES comprises) en respectant les dispositions relatives au traitement des MES reprises ci-dessous, hormis pour les diphényléthers polybromés.

Dans le cas des métaux, l'analyse demandée est une détermination de la concentration en métal total contenu dans l'effluent (aucune filtration), obtenue après digestion de l'échantillon selon la norme suivante :

- Norme ISO 15587-1 "Qualité de l'eau Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau Partie 1 : digestion à l'eau régale"

Pour le mercure, l'étape de digestion complète sans filtration préalable est décrite dans les normes analytiques spécifiques à cet élément.

Dans le cas des paramètres suivants, les méthodes listées ci-dessous seront mises en œuvre :

Paramètre	Méthode
COT	NF EN 1484
Hydrocarbures totaux	Somme des résultats fourni par l'application des normes : NF EN ISO 9377-2 XP T 90-124
Phénols (en tant que C total) indice phénol	NF T90-109 ou NF EN ISO 14402
AOX	NF EN ISO 9562
Cyanures totaux	NF T90-107 ou NF EN ISO 14403

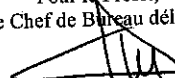
Ceci est justifié par le fait que ces paramètres ne correspondent pas à des micropolluants définis de manière univoque, mais à des indicateurs globaux dont la valeur est définie par le protocole de mesure lui-même. La continuité des résultats de mesure et leur interprétation dans le temps nécessite donc l'utilisation de méthodes strictement identiques quels que soient la STEU considérée et le moment de la mesure.

Dans le cas des alkylphénols, il est demandé de rechercher simultanément les nonylphénols, les octylphénols ainsi que les deux premiers homologues d'éthoxylates² de nonylphénols (NP1OE et NP2OE) et les deux premiers homologues d'éthoxylates³ d'octylphénols (OP1OE et OP2OE). La recherche des éthoxylates peut être effectuée conjointement à celle des nonylphénols et des octylphénols par l'utilisation du projet de norme ISO/DIS 18857-2.

Les paramètres de suivi habituel de la station de traitement des eaux usées, à savoir la DCO (Demande Chimique en Oxygène), ou la DBO5 (Demande Biochimique en Oxygène en 5 jours) ou le COT (Carbone Organique Total), ainsi que les formes minérales de l'azote (NH₄⁺ et NO₃⁻) et du phosphore (PO₄³⁻) en fonction de l'arrêté préfectoral en vigueur, et les MES (Matières en Suspension) seront analysés systématiquement dans chaque effluent selon les normes en vigueur afin de vérifier la représentativité de l'activité de l'établissement le jour de la mesure.

Les performances analytiques à atteindre pour les eaux résiduaires sont indiquées dans l'annexe 3.

PREFECTURE DU PAS-DE-CALAIS
DIRECTION DES AFFAIRES GENERALES
Bureau des Procédures d'Utilité Publique
VU pour être annexé à l'arrêté préfectoral du **09 JUIN 2011**

Pour le Préfet,
Le Chef de Bureau délégué

Christian ORBAN

² Les éthoxylates de nonylphénols et d'octylphénols constituent à terme une source indirecte de nonylphénols et d'octylphénols dans l'environnement

³ ISO/DIS 18857-2 : Qualité de l'eau – Dosage d'alkylphénols sélectionnés- Partie 2 : Détermination des alkylphénols, d'éthoxylates d'alkylphénol et bisphénol A – Méthode pour échantillons non filtrés en utilisant l'extraction sur phase solide et chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse après dérivation.

ANNEXE 3 : Liste des micropolluants à mesurer lors de la campagne initiale en fonction de la taille de la station de traitement des eaux usées


PREFECTURE DU PAS-DE-CALAIS
 DIRECTION DES AFFAIRES GENERALES
 Bureau des Procédures d'Utilité Publique
 VU pour être annexé à l'arrêté préfectoral du **09 JUN 2011**

1 : Les groupes de micropolluants sont indiqués en italique.

2 : Code Sandre du micropolluant : <http://sandre.eaufrance.fr/app/References/client.php>

3 : Correspondance avec la numérotation utilisée à l'annexe X de la DCE (Directive 2000/60/CE).

4 : N° UE : le nombre mentionné correspond au classement par ordre alphabétique issu de la communication de la Commission Européenne au Conseil du 22 juin 1982

Pour le Préfet,
 Le Chef de Bureau délégué

 Christian ORBAN

Famille	Substances ¹	Code SANDRE ²	n°DCE ³	n°76/464 ⁴	LQ à atteindre par substance par les laboratoires prestataires en µg/l	STEU traitant une charge brute de pollution supérieure ou égale à 6000 kg DBO5/j	STEU traitant une charge brute de pollution supérieure ou égale à 600 kg DBO5/j et inférieure à 6000 kg DBO5/j
Substances de l'état chimique DCE - Arrêté du 25 janvier 2010 - (dangereuses prioritaires DCE - et liste I de la directive 2006/11/CE)							
HAP	Anthracène	1458	2	3	0,02	X	X
HAP	Benzo (a) Pyrène	1115	28		0,01	X	X
HAP	Benzo (b) Fluoranthène	1116	28		0,005	X	X
HAP	Benzo (g,h,i) Pérylène	1118	28		0,005	X	X

HAP	Benzo (k) Fluoranthène	1117	28			0,005	X	X
Métaux	Cadmium (métal total)	1388	6	12		2	X	X
Autres	Chloroalcanes C ₁₀ -C ₁₃	1955	7			5	X	X
Pesticides	Endosulfan	1743	14			0,01	X	X
Pesticides	HCH	5537	18			0,02	X	X
Chlorobenzènes	Hexachlorobenzène	1199	16	83		0,01	X	X
COHV	Hexachlorobutadiène	1652	17	84		0,5	X	X
HAP	Indeno (1,2,3-cd) Pyrène	1204	28			0,005	X	X
Métaux	Mercure (métal total)	1387	21	92		0,5	X	X
Alkylphénols	Nonylphénols	5474	24			0,3	X	X
Alkylphénols	NP1OE	6366				0,3	X	X
Alkylphénols	NP2OE	6369				0,3	X	X
Chlorobenzènes	Pentachlorobenzène	1888	26			0,01	X	X
Organéains	Tributylétain cation	2879	30	115		0,02	X	X
COHV	Tétrachlorure de carbone	1276		13		0,5	X	X
COHV	Tétrachloroéthylène	1272		111		0,5	X	X
COHV	Trichloroéthylène	1286		121		0,5	X	X
Pesticides	Endrine	1181				0,05	X	X
Pesticides	Isodrine	1207				0,05	X	X
Pesticides	Aldrine	1103				0,05	X	X
Pesticides	Dieldrine	1173				0,05	X	X

Pesticides	DDT 24'	1147								X		X
Pesticides	DDT 44'	1148								X		X
Pesticides	DDD 24'	1143								X	0.05	X
Pesticides	DDD 44'	1144								X		X
Pesticides	DDE 24'	1145								X		X
Pesticides	DDE 44'	1146								X		X
Substances de l'état chimique DCE - Arrêté du 25 janvier 2010 (Substances prioritaires DCE)												
COHV	1,2 dichloroéthane	1161	10	59					2	X		X
Chlorobenzènes	1,2,3 trichlorobenzène	1630	31	117					0,2	X		X
Chlorobenzènes	1,2,4 trichlorobenzène	1283	31	118					0,2	X		X
Chlorobenzènes	1,3,5 trichlorobenzène	1629		117					0,1	X		X
Pesticides	Alachlore	1101	1						0.02	X		X
Pesticides	Atrazine	1107	3						0.03	X		X
BTEX	Benzène	1114	4	7					1	X		X
Pesticides	Chlorofeniphos	1464	8						0.05	X		X
COHV	Trichlorométhane	1135	32	23					1	X		X
Pesticides	Chlorpyrifos	1083	9						0.02	X		X
COHV	Dichlorométhane	1168	11	62					5	X		X
Pesticides	Diuron	1177	13						0.05	X		X
HAP	Fluoranthène	1191	15						0.01	X		X
Pesticides	Isoproturon	1208	19						0,1	X		X
HAP	Naphtalène	1517	22	96					0.05	X		X
Métaux	Nickel (métal total)	1386	23						10	X		X

Alkylphénols	Octylphénols	1959	25			0,1	X	X
Alkylphénols	OP1OE	6370				0,1	X	X
Alkylphénols	OP2OE	6371				0,1	X	X
Chlorophénols	Pentachlorophénol	1235	27	102		0,1	X	X
Métaux	Plomb (métal total)	1382	20			2	X	X
Pesticides	Simazine	1263	29			0,03	X	X
Pesticides	Trifluraline	1289	33			0,01	X	X
Autres	Di(2-éthylhexyl)phthalate (DEHP)	6616	12			1	X	X
Substances spécifiques de l'état écologique DCE - Arrêté du 25 janvier 2010								
Pesticides	2,4 D	1141				0,1	X	X
Pesticides	2,4 MCPA	1212				0,05	X	X
Métaux	Arsenic (métal total)	1369		4		5	X	X
Pesticides	Chlortoluron	1136				0,05	X	X
Métaux	Chrome (métal total)s	1389		136		5	X	X
Métaux	Cuivre (métal total)	1392		134		5	X	X
Pesticides	Linuron	1209				0,05	X	X
Pesticides	Oxadiazon	1667				0,02	X	X
Métaux	Zinc (métal total)	1383		133		10	X	X
Autres substances - Arrêté du 31 janvier 2008								
Anilines	Aniline	2605				50	X	
Autres	AOX	1106				10	X	
BTEX	Ethylbenzène	1497		79		1	X	

BTEX	Toluène	1278		112	1	X
BTEX	Xylènes (Somme o,m,p)	1780		129	2	X
COHV	Chlorure de vinyle	1753		128	5	X
Autres	Titane (métal total)	1373			10	X
Métaux	Chrome hexavalent et composés (exprimé en tant que Cr VI)	1371			10	X
Métaux	Fer (métal total)	1393			25	X
Métaux	Etain (métal total)	1380			5	X
Métaux	Manganèse (métal total)	1394			5	X
Métaux	Aluminium (métal total)	1370			20	X
Métaux	Antimoine (métal total)	1376			5	X
Métaux	Cobalt (métal total)	1379			3	X
Organétoins	Dibutylétain cation	1771		49,50,51	0,02	X
Organétoins	Monobutylétain cation	2542			0,02	X
Organétoins	Triphénylétain cation	6372		125,126,127	0,02	X
PCB	PCB 28	1239		101	0,005	X
PCB	PCB 52	1241			0,005	X
PCB	PCB 101	1242			0,005	X
PCB	PCB 118	1243			0,005	X
PCB	PCB 138	1244			0,005	X
PCB	PCB 153	1245			0,005	X
PCB	PCB 180	1246			0,005	X
Pesticides	Chlordane	1132			0,01	X
Pesticides	Chlordécone	1866			0,15	X

