



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

Apports des échantillonneurs intégratifs innovants pour la recherche de micropolluants en réseau d'assainissement

Livrable 1.4.e du projet LUMIEAU-STR

Sylvie NGO (INERIS)
Bénédicte LEPOT (INERIS)
Azziz ASSOUMANI (INERIS)

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**

Sylvie NGO, Ingénieur Etude et Recherche (INERIS), sylvie.ngo@ineris.fr

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

Azziz ASSOUMANI, Ingénieur Etude et Recherche (INERIS), azziz.assoumani@ineris.fr

- **CORRESPONDANTS**

Agence française pour la biodiversité : Pierre-François STAUB, Interlocuteur projet, pierre-françois.staub@afbiodiversité.fr

Agence de l'eau : 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, Responsable de projet (Eurométropole de Strasbourg), maxime.pomies@strasbourg.fr

Julie SAVIGNAC, Chargée d'études (IRH Ingénieur Conseil), julie.savignac@irh.fr

Droits d'usage : accès libre

Niveau géographique : communal

Couverture géographique : Eurométropole de Strasbourg - Rhin

Niveau de lecture : professionnels, experts

• RESUME

La recherche des micropolluants et de leurs sources dans le réseau d'assainissement s'avère complexe, lourde en termes d'instrumentation et coûteuse. En effet, généralement elle implique la mise en œuvre de campagnes de mesures avec des méthodes de référence adaptées d'une part aux problématiques d'un réseau d'assainissement (configuration, encombrement, colmatage par des macrodéchets, variations de débits) et d'autre part, à la recherche de micropolluants (volumes nécessaires pour les analyses, précautions d'échantillonnage pour éviter les contaminations, représentativité des échantillons prélevés).

La méthode de référence, d'un point de vue réglementaire, consiste à constituer un échantillon pondéré en fonction du débit ou à défaut du temps sur toute la période considérée (24h en général) et sous certaines conditions de réfrigération. Cette technique reconnue représente de nombreuses contraintes (apport électrique, encombrement, etc).

Il est donc pertinent d'utiliser des outils de recherche plus simples en première approche permettant de limiter par la suite le nombre de campagnes de mesures mettant en œuvre la méthode de référence. Ces outils de recherche sont encore peu appliqués en réseau d'assainissement. Certains sont en revanche bien connus et mis en œuvre sur des matrices plus simples comme les eaux de rivière ou eaux marines.

Dans le cadre du projet LUMIEAU-Stra (LUTte contre les Micropolluants dans les Eaux Urbaines à STRASbourg), la mise en œuvre opérationnelle de certains de ces outils a pu être testée en parallèle avec la méthode de référence. Il s'agit d'échantillonneurs intégratifs : les barreaux Stir Bar Sorptive Sampler (SBSE), les cartouches de Charbon Actif (CA) (déployés tous les deux grâce à un réceptacle adapté : le Continuous Flow Integrative Sampler (CFIS)) et les cellules Prebio.

Le dispositif CFIS équipé de barreaux SBSE et de cartouches CA permet la détermination d'une concentration moyennée de polluants sur 4 jours. Quant à la cellule Prebio, elle fournit une information semi quantitative des substances présentes dans le milieu sur la durée de déploiement (environ 30 jours). Contrairement à la méthode de référence, aucun de ces deux outils innovants ne permet un rendu de résultats pour des mesures réglementaires. Néanmoins, leur déploiement permet la recherche de sources de substances dans le réseau d'assainissement.

D'un point de vue opérationnel, grâce à sa simplicité d'utilisation, la cellule Prebio peut être déployée sans formation spécifique. Une simple sensibilisation est utile pour assurer le bon déroulement du prélèvement et la récupération des cellules et du biofilm (immersion constante, diamètre de réseau, présence ou non de macrodéchets, technique d'accroche ...). Le principe du dispositif CFIS (débit constant d'eau apportée vers les sorbants) est intéressant car il permet d'obtenir une information quantitative et intégrative sur les substances recherchées. Une formation spécifique est indispensable pour le déployer et interpréter ses résultats. La petite taille de ses composants complique les opérations de déploiement et de retrait. Le faible diamètre des tuyaux et la fine maille de sa crépine impose un déploiement dans des zones faiblement riches en macrodéchets ou aménagées pour éviter l'accumulation de ceux-ci.

D'un point de vue qualitatif, la comparaison entre les résultats analytiques des échantillons prélevés selon les techniques de référence et ceux issus des outils innovants a été l'occasion d'observer que sur l'ensemble des résultats le pourcentage de quantification de substances par les cellules Prebio est équivalent à celui de la méthode de référence. L'observation au cas par cas des données analytiques des cellules Prebio montre toutefois que l'échantillonnage via cet outil a permis la semi-quantification de substances seulement détectées voire non détectées par la méthode de référence. Par suite des difficultés opérationnelles rencontrées lors des différentes campagnes, peu de données concernant les barreaux SBSE et les cartouches CA sont disponibles. Les résultats issus du déploiement des barreaux SBSE semble montrer que le pourcentage de quantification est inférieur à la méthode de référence mais des données supplémentaires sont nécessaires pour compléter ce travail de comparaison d'outils. Aucun avis sur l'apport des cartouches de Charbon Actif (CA) n'a pu être émis faute de données.

Un classement des substances en fonction des plus forts niveaux de concentration a été réalisé selon l'outil de prélèvement considéré. Il en sort que pour les métaux et les substances organiques, pour un même point de prélèvement, les classements issus de la méthode de référence et de la cellule Prebio sont similaires. En ce qui concerne le CFIS/SBSE, pour un même point de prélèvement, les classements

des substances organiques sont similaires à ceux de la méthode de référence. Ces classements sont globalement constitués des mêmes substances organiques ou à défaut de substances de la même famille chimique. Ces constats restent à être confirmés par de nouveaux essais.

- **MOTS CLES (THEMATIQUE ET GEOGRAPHIQUE)**

Micropolluants, outils innovants, échantillonneurs intégratifs, prélèvement, réseau d'assainissement

- **CONTRIBUTION OF INNOVATIVE INTEGRATIVE SAMPLERS FOR MICROPOLLUTANT RESEARCH IN SEWAGE NETWORK**

- **ABSTRACT**

The search for micropollutants and their sources in sewage network is complex, heavy in terms of instrumentation and expensive. Indeed, it generally involves the implementation of measurement campaigns with reference methods adapted on the one hand to the problems of a sewage network (configuration, flow variations) and in addition, looking for micropollutants (volumes needed for analysis, sampling precautions to avoid contaminations, representativeness of samples taken).

The reference method consists in periodic samples taken at fixed flow intervals or at fixed time intervals for 24 hours and under certain refrigeration conditions. This technique represents many constraints (electrical supply, size, etc.).

It is therefore useful to use simpler research tools as a first approach that will subsequently limit the number of measurement campaigns implementing the reference method. These research tools are still poorly applied in the sewage network. Some of them are however well known and implemented on simpler matrices such as river water or marine waters.

In the framework of the LUMIEAU-Stra project (LUTte contre les Micropolluants dans les Eaux Urbaines à STRASbourg, *Fight against micropollutants in sewage water at Strasbourg*), the operational implementation of some of these tools could be tested in parallel with the reference method. They are integrative samplers: the Stir Bar Sorptive Sampler (SBSE), the activated carbon (CA) cartridges (both deployed with a suitable receptacle: the Continuous Flow Integrative Sampler (CFIS)) and the cells Prebio.

The CFIS combined with SBSE sorbents and activated carbon cartridge provides the determination of averaged concentrations over the 4-day deployment. The Prebio cell gives semi-quantitative information of substances in sewage water during the 30-day deployment. In opposition to the reference sampling, none of those 2 innovative tools provides results compatible with the regulatory requirements. However, their deployment enables the research of sources of substances in sewage networks.

From an operational point of view, thanks to its ease of use, the Prebio cell can be deployed without specific training. A feedback is useful to ensure the good execution of sampling process and biofilm collection (constant immersion, diameter of network, presence or not of waste, attachment system...). The principle of the CFIS device (constant flow of water supplied to sorbents) is interesting because it provides quantitative and integrative information on the desired substances. Specific training is essential to deploy it and interpret its results. The small size of its components complicates deployment and retrieve operations. The small diameter of the pipes and the fine mesh of its strainer requires deployment in areas low in macro-debris or managed to avoid the accumulation of these.

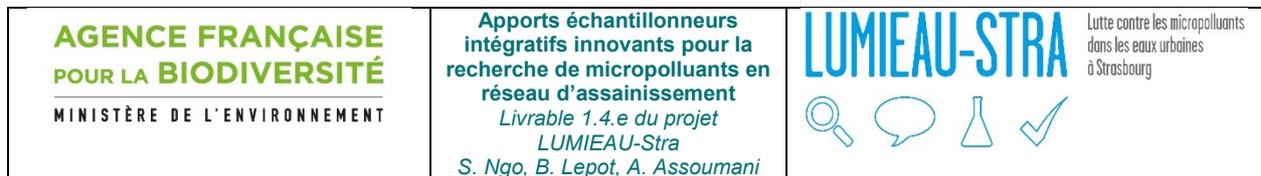
From a qualitative point of view, the comparison between the analytical results of the samples taken according to the reference techniques and those resulting from the innovative tools was the occasion to observe that on the whole of the results the percentage of quantification of substances by Prebio cells are equivalent to those of the reference method. The case-by-case observation of the Prebio cell's analytical data shows, however, that sampling via this tool allowed the semi-quantification of substances only detected or not detected by the reference method. Due to the operational difficulties encountered during the different campaigns, there is little data on the SBSE bars and the cartridges CA. The results from the deployment of the SBSE seem to show that the quantization percentage is lower than the reference method, but additional data is needed to complete this tool comparison work. No opinion on the contribution of activated carbon cartridges (CA) could be issued due to lack of data.

A classification of the substances according to the highest levels of concentration was carried out according to the sampling tool considered. It emerges that for metals and organic substances, for the same sampling point, the rankings from the reference method and the Prebio cell are similar. For the CFIS / SBSE, for the same sampling point, the classifications of organic substances are similar to those of the reference method. These rankings are generally composed of the same organic substances or in

the absence of substances of the same chemical family. These findings remain to be confirmed by new tests.

- **KEY WORDS (THEMATIC AND GEOGRAPHICAL AREA)**

Micropollutants, innovative devices, integrative samplers, sampling, sewage network



- **SYNTHESE POUR L'ACTION OPERATIONNELLE**

CONTEXTE GENERAL

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 dans les eaux urbaines. Ce projet est mené par un consortium de 8 partenaires et piloté par l'Eurométropole de Strasbourg (EMS).

Son objectif est d'identifier des actions de réduction efficaces des micropolluants dans les réseaux d'assainissement de l'EMS et de planifier leur mise en œuvre. Toutefois, l'identification des micropolluants et de leurs sources dans le réseau d'assainissement s'avère complexe, lourde en termes d'instrumentation et coûteuse. Elle implique, généralement, la mise en œuvre de campagnes de mesures avec la méthode de référence (constitution d'un échantillon pondéré en fonction du débit ou à défaut du temps sur toute la période considérée (24h en général) et sous certaines conditions de réfrigération). Cette méthode reconnue d'un point de vue réglementaire présente de nombreuses contraintes liées, d'une part, aux problématiques d'un réseau d'assainissement (configuration, encombrement, colmatage par des macrodéchets, variations de débits) et liées, d'autre part, à la recherche de micropolluants (volumes nécessaires pour les analyses, précautions d'échantillonnage pour éviter les contaminations, représentativité des échantillons prélevés).

Dans le cadre du projet LUMIEAU-Stra, il a donc été jugé pertinent de tester des outils innovants plus simples en première approche permettant de limiter par la suite le nombre de campagnes de mesures mettant en œuvre la méthode de référence. Une veille bibliographique et technologique a été réalisée pour identifier les outils innovants de prélèvements et d'analyse intégrée permettant la recherche de micropolluants (synthèse présentée au sein du livrable 1.4.a¹). Ces outils innovants de recherche sont encore peu appliqués en réseau d'assainissement. Certains sont en revanche bien connus et mis en œuvre sur des matrices plus simples comme les eaux de rivière ou eaux marines.

Plusieurs campagnes de mesures ont été planifiées sur le territoire de l'EMS afin d'identifier les principaux contributeurs (population, industries, ...). La liste des micropolluants étudiés englobe 131 substances (Pesticides, Alkylphénols, HAP, PCB, etc) et des paramètres indiciaires. La méthodologie de sélection des substances est décrite dans le livrable 1.5.a². Durant ces campagnes de mesure, en complément de la méthode de référence, une liste de quelques outils innovants a été testée en conditions réelles. Le but était d'identifier des outils adaptés à la recherche de micropolluants en réseau d'assainissement, d'évaluer leur coût et l'interprétabilité des résultats. Parmi les outils recensés, les suivants ont été retenus pour ce projet :

- ▶ le Continuous Flow Integrative Sampler (CFIS) contenant :
 - des barreaux Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) ;
 - des cartouches de Charbon Actif (CA) ;
- ▶ la cellule Prebio.

PRESENTATION DES OUTILS

Le Continuous Flow Integrative Sampler (CFIS) est un échantillonneur intégratif à flux continu. Il est équipé d'une pompe permettant de prélever de l'eau à un débit constant. Une crépine est disposée en amont du prélèvement afin d'éliminer la fraction grossière des matières en suspension (maillage de 0,45 mm). Cette eau, grossièrement filtrée, est envoyée vers une cellule en acier inoxydable contenant des sorbants (barreau SBSE et cartouche de charbon actif (CA)). La présentation détaillée du fonctionnement du CFIS fait l'objet du livrable 1.4.f³ du projet LUMIEAU-Stra.

¹ Livrable 1.4.a du projet LUMIEAU-Stra : méthodologie de campagne de mesures pour la recherche efficiente de micropolluants sur un réseau d'assainissement

² Livrable 1.5.a du projet LUMIEAU-Stra : Diagnostic territorial pour la priorisation des actions de réduction des rejets en micropolluants : éléments méthodologiques

³ Livrable 1.4.f du projet LUMIEAU-Stra : Protocole d'utilisation du CFIS

Le CFIS est alimenté par une batterie lui laissant une autonomie annoncée de 7 à 21 jours. Sa hauteur maximale d'aspiration est de 2 mètres. Son déploiement nécessite l'immersion de la crépine tout au long du prélèvement. De plus, ce dispositif est équipé d'une sonde de température et d'une carte mémoire enregistrant les données relatives au prélèvement. Ainsi, le débit d'eau en contact avec les sorbants étant contrôlé, en mesurant en continu la température et en connaissant la durée exacte du prélèvement, il devient possible d'estimer la concentration de substances dans le milieu (réseau d'assainissement) moyennée sur 4 jours (durée de déploiement).

Le principe d'échantillonnage de la cellule Prebio repose sur un phénomène de sorption et d'accumulation de polluants sur du biofilm. Cet outil est constitué d'un tube cylindrique maillé en plastique (longueur environ 70 cm et diamètre environ 3 cm) dans lequel est inséré une mousse. Cette cellule permet le développement de biofilm. Sa mise en œuvre consiste à immerger le tube maillé contenant la mousse dans l'eau afin de permettre le développement de biofilm. Ces cellules Prebio se déploient directement dans le réseau d'assainissement et ne nécessitent aucune source d'alimentation électrique pour fonctionner. Elles sont à fixer à l'aide d'un système d'accroche présent sur la cellule (câble résistant (acier enrobé de plastique) de longueur personnalisable (suffisamment long pour que celui-ci puisse être fixé sous le tampon du regard tout en permettant l'immersion totale et en permanence des cellules)). La durée de déploiement est d'au moins 3 semaines afin de permettre d'une part, le développement d'une quantité suffisante de biofilm et d'autre part, aux polluants de s'accumuler. Cette durée dépend de la nature de l'eau échantillonnée (conditions hydrologiques et physico-chimiques) favorisant plus ou moins le développement du biofilm. La cellule Prebio donne accès à une information semi quantitative des substances présentes dans le milieu. Dans le cadre du projet LUMIEAU-Stra, la durée de déploiement a été fixée à 30 jours.

Contrairement à la méthode de référence, aucun de ces deux outils innovants ne permet un rendu de résultats pour des mesures réglementaires. Néanmoins, leurs déploiements permettent la recherche de sources de substances dans le réseau d'assainissement à un coût du même ordre de grandeur voire plus faible que les méthodes conventionnelles.

MISE EN ŒUVRE SUR UN RESEAU D'ASSAINISSEMENT

Ces outils innovants ont été déployés en parallèle de la méthode de référence lors de 4 campagnes de mesures. Les objectifs de ces campagnes étaient de :

- ▶ comparer les résultats issus de tous les outils déployés (innovants et référence) par rapport aux résultats calculés par l'outil logiciel d'aide à la décision conçu dans le cadre du projet LUMIEAU-Stra (plus d'informations dans le livrable 1.4.b⁴) ;
- ▶ comparer les différents outils innovants déployés vis-à-vis de la méthode de référence.

Les zones de mesures ont été sélectionnées selon les indices de flux de micropolluants potentiellement émis au sein du réseau d'assainissement en fonction des émetteurs (artisans, entreprises, etc.) référencés sur une zone. Ces indices de flux sont calculés à partir des résultats de l'outil logiciel d'aide à la décision (voir livrable 1.4.a pour plus de détails). Les zones sélectionnées pour les campagnes de mesures LUMIEAU-Stra étaient :

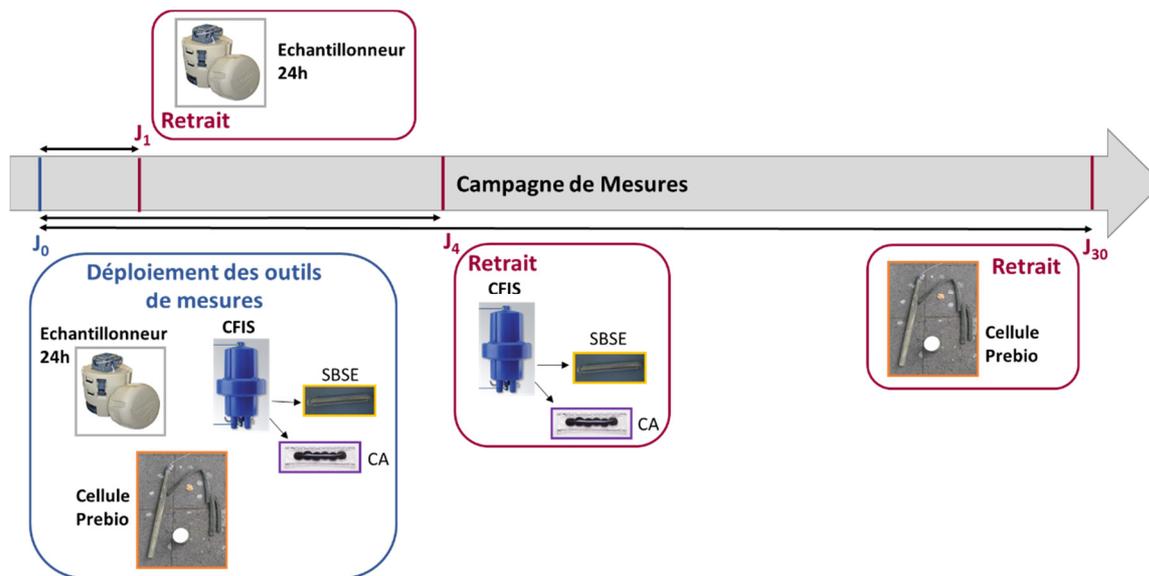
- ▶ des zones mixtes (influencées par différents types de sources) : Zone 1 et Zone 3 ;
- ▶ une zone industrielle : Zone 2 ;
- ▶ une zone domestique.

Les campagnes de mesures sur chaque zone ont été réalisées selon 3 niveaux, pour sectoriser de plus en plus précisément les émetteurs principaux :

- ▶ Niveau 1 : points de prélèvement situés au niveau des gros collecteurs de la zone ;
- ▶ Niveau 2 : points de prélèvement sur un secteur plus précis issu des résultats du niveau 1 ;
- ▶ Niveau de confirmation : points de prélèvement au niveau des effluents des émetteurs principaux identifiés (secteur encore plus restreint issu des résultats du niveau 2).

Le niveau 1 dispose de 3 points de mesure en général. Lors d'une campagne, les mesures sont effectuées simultanément à tous les points de chaque niveau. Uniquement pour les niveaux 1 et 2, les outils innovants sont déployés en parallèle de la méthode de référence (échantillonnage automatique 24h). N'ayant à disposition que 2 dispositifs CFIS, seulement 2 points de mesures par campagne ont été équipés avec cet outil. La figure suivante représente la méthodologie de déploiement des outils aux points de prélèvements des niveaux 1 et 2 ainsi que leur durée de déploiement.

⁴ Livrable 1.4.b du projet LUMIEAU-Stra : Synthèse du retour d'expérience de l'utilisation de l'outil logiciel pour la détermination de zones de mesures



©INERIS

Les durées de déploiement sont différentes d'un outil à un autre (24 heures pour le prélèvement de référence, 4 jours pour le couplage CFIS/SBSE et CA et 30 jours pour la cellule Prebio), ce qui signifie une période de recouvrement de 24 heures entre les outils.

L'idéal aurait été de déployer les 3 outils (méthode de référence (échantillonneur 24h), cellule Prebio et CFIS) sur la même périodicité afin d'avoir un recouvrement des différentes techniques et une comparaison plus fine des résultats d'un outil par rapport à l'autre. Mais l'objectif de ces essais était d'optimiser l'outil logiciel, et non d'évaluer finement la performance des outils innovants par rapport à la méthode de référence.

Les listes des substances recherchées par les outils barreaux SBSE, cartouches CA et cellules Prebio sont des listes restreintes de celle définie pour la méthode de référence (échantillonnage automatique 24h). Le nombre de substances recherchées pour chaque outil est indiqué dans le tableau ci-dessous.

Outil	Nombre de substances recherchées
Prélèvement de référence	121 + 10 paramètres indiciaires
Barreaux SBSE	29 + 0 paramètre indiciaire
Cellule Prebio	58 + 1 paramètre indiciaire
Cartouche Charbon actif	13 + 0 paramètre indiciaire

APPORT OPERATIONNEL

Les conclusions opérationnelles de cette évaluation sont présentées le tableau suivant. Elles mettent en regard, pour chaque outil innovant, les principaux avantages et limites de ceux-ci, suite aux campagnes de mesures réalisées dans le réseau d'assainissement de l'Eurométropole de Strasbourg.

D'un point de vue opérationnel, il en ressort que :

- ▶ Le coût de la cellule Prebio (achat, déploiement et analyse des substances recherchées) est moindre par rapport au prélèvement de référence. De plus, grâce à sa simplicité d'utilisation, la cellule Prebio a l'avantage de ne nécessiter aucune formation spécifique pour son déploiement. Une sensibilisation est toutefois utile pour assurer le bon déroulement du prélèvement (diamètre de réseau préférentiel, présence ou non de macrodéchets, technique d'accroche ...). En effet, bien que son installation soit simple, la sélection du lieu de déploiement est très importante pour assurer la récupération des cellules et le développement du biofilm. Son immersion constante est primordiale pour le développement du biofilm. Il faut privilégier l'installation des cellules Prebio dans des collecteurs de diamètres suffisamment larges (supérieurs à 300-400 mm) afin d'éviter une montée en charge du réseau qui pourrait entraîner leur décrochage.
- ▶ Le principe du dispositif CFIS (débit constant d'eau apportée vers les sorbants) est intéressant car il permet d'obtenir une information quantitative sur les substances recherchées pour un coût total inférieur à celui de la méthode de référence. Toutefois, une formation spécifique est nécessaire pour déployer et interpréter les résultats issus de ce dispositif. Comme pour la méthode de référence, il faut éviter son déploiement dans les zones présentant beaucoup de macrodéchets.

	CFIS (SBSE et CA)	Cellule Prebio
Avantages	<p>Calcul des concentrations des substances dans le milieu possible grâce à un prélèvement à débit constant et à l'enregistrement de la température ;</p> <p>Possibilité de placer différents types de sorbants au sein du CFIS :</p> <ul style="list-style-type: none"> ⇒ Modulation possible des substances recherchées au regard de l'affinité de ces dernières pour les sorbants sélectionnés ; ⇒ Grandes variétés de substances étudiées selon les sorbants choisis ; <p>Réduction du poids et de la taille des échantillons transportés par rapport au prélèvement classique (plusieurs litres d'eau contre quelques grammes correspondant aux poids des sorbants) ;</p> <p>Les sorbants sont réutilisables après conditionnement, le portoir des sorbants et les tubes du CFIS sont réutilisables après lavage ;</p> <p>Le CFIS est équipé d'une crépine qui filtre l'eau du milieu échantillonné et est indépendant des variations de débit</p> <ul style="list-style-type: none"> ⇒ Conditions favorables pour l'absorption des substances sur les sorbants. 	<p>Large gamme de substances recherchées ;</p> <p>Simple d'utilisation, demande peu d'entretien et peu de consommables, cellules réutilisables (si mousse changée) ;</p> <p>Si la configuration du point de prélèvement le permet, intervention non nécessaire d'opérateurs dans le réseau lors de l'installation et du retrait</p> <ul style="list-style-type: none"> ⇒ Intervention en zone H₂S possible sans équipement de protection spécifique ; ⇒ Pas de nécessité d'être plusieurs opérateurs ; <p>Pas d'électronique et fonctionne sans alimentation électrique</p> <ul style="list-style-type: none"> ⇒ Déploiement en zone ATmospheres Explosive (ATEX) possible.
Limites	<p>Dispositif trop miniaturisé</p> <ul style="list-style-type: none"> ⇒ Opérations de maintenance, d'installation et de retrait des sorbants rendues difficiles et peu pratiques pour l'opérateur ; <p>Fragilité du portoir des sorbants, de la carte électronique à nue, des barreaux SBSE ;</p> <p>Le CFIS est sensible aux faibles températures : durcissement des tuyaux, arrêt de la pompe ;</p> <p>Pas de moyen de contrôler le bon fonctionnement du CFIS au cours du déploiement ni au moment de la relève de l'outil ;</p> <p>Les mailles de la crépine sont fines</p> <ul style="list-style-type: none"> ⇒ Risque de bouchage par les macrodéchets. 	<p>Technique semi-quantitative (masse de substances par masse de biofilm)</p> <p>Nécessite d'être en permanence immergée pour permettre le développement et la survie du biofilm (prévoir un système de flottation)</p> <p>Le temps de déploiement est à adapter en cas d'eaux claires parasites, de grosses pluies dans les réseaux unitaires (nécessite parfois d'être rallongé) ;</p> <p>Encrassement par accumulation de macrodéchets (lingettes)</p> <ul style="list-style-type: none"> ⇒ Perturbation de l'écoulement des eaux, montée en charge du réseau ; ⇒ Perte possible des cellules (décrochage à cause du poids) ; <p>Préférer une installation dans des collecteurs de gros diamètres.</p>

APPORT QUALITATIF / QUANTITATIF

D'un point de vue qualitatif, la comparaison entre les résultats analytiques des échantillons prélevés selon les techniques de référence et ceux issus des outils innovants a été l'occasion d'observer que sur l'ensemble des résultats le pourcentage de quantification de substances par les cellules Prebio est équivalent à celui de la méthode de référence. L'observation au cas par cas des données analytiques des cellules Prebio montre toutefois que l'échantillonnage via cet outil a permis la semi-quantification de substances seulement détectées voire non détectées par la méthode de référence.

Des difficultés opérationnelles ont été rencontrées lors du déploiement des deux autres outils CFIS/SBSE et CFIS/CA, difficultés liées aux conditions météorologiques extrêmes et à la perte d'échantillons lors du transport au laboratoire conduisant à un faible jeu de données. Face à cette faible quantité de données et à l'absence de recouvrement temporel entre la méthode de référence et le CFIS (barreau SBSE et cartouches CA), la comparaison entre ces 3 outils est rendue compliquée. Toutefois, les résultats issus du déploiement des barreaux SBSE semblent montrer que le pourcentage de quantification de ces derniers est inférieur à celui du prélèvement de référence mais des essais supplémentaires sont nécessaires pour compléter ce travail de comparaison d'outils.

Un classement des substances par ordre décroissant de concentration a été réalisé selon l'outil de prélèvement considéré. Il en ressort que les métaux, pour un même point de prélèvement, les classements issus de la méthode de référence et de la cellule Prebio sont similaires. En ce qui concerne les substances organiques, pour un même point de prélèvement, les classements sont similaires. Ils sont globalement constitués des mêmes substances organiques ou à défaut de substances de la même famille chimique. Quant aux substances communément recherchées par la méthode de référence et le CFIS/SBSE, les classements sont également similaires. Ce constat reste à être confirmé par de nouveaux points de mesure.

Ces premiers résultats montrent que globalement la mise en œuvre des outils intégratifs permet de retrouver les mêmes classements de substances (ou famille de substances) que la méthode de référence. Les quelques différences rencontrées peuvent s'expliquer par les faibles durées de recouvrement entre les outils. En effet, une substance retrouvée seulement pour un outil peut potentiellement être liée à sa présence ponctuelle dans le milieu.

Pour les métaux, le remplacement de la méthode de référence par la technique de la cellule Prebio serait envisageable dans les situations où des mesures semi-quantitatives suffisent (par exemple dans le cadre de mesures pour le diagnostic en amont des stations d'épuration).

Pour les substances organiques, la cellule Prebio est également un outil de substitution envisageable même si la liste de substances organiques qui peut être recherchée via cet outil est plus restreinte que celle de la méthode de référence.

Quant à la technique de la SBSE couplée au CFIS, les résultats sont encourageants d'autant plus que la liste des substances recherchées par cet outil dans le cadre du projet LUMIEAU-Stra est restreinte par rapport aux capacités de l'outil SBSE.

Pour la technique du charbon actif couplée au CFIS, il n'est pas possible d'émettre un avis sur l'apport de cet outil innovant par rapport à la technique de référence car les résultats obtenus ne sont pas suffisamment représentatifs (données que pour 2 points de prélèvement).

Des études additionnelles avec un temps de déploiement commun avec la méthode de référence et éventuellement intégrant des substances supplémentaires (par exemple les résidus médicamenteux, les pesticides, ...) seraient intéressantes pour compléter les connaissances sur les capacités de ces outils.

• **SOMMAIRE**

1. Introduction	15
2. Présentation des outils innovants de prélèvement	16
2.1. Dispositif CFIS	16
2.1.1. Fonctionnement du dispositif CFIS et mode de déploiement.....	16
2.1.2. Principe théorique du dispositif CFIS et des sorbants.....	17
2.1.2.1. Principe des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP)	17
2.1.2.2. Barreau Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE)	18
2.1.2.3. Cartouche charbon actif (CA)	19
2.1.2.4. Avantages et limites des sorbants	20
2.1.3. Avantages et limites du CFIS et du couplage CFIS/sorbants	20
2.2. Cellule Prebio	21
2.2.1. Principe.....	21
2.2.2. Mode de déploiement	22
2.2.3. Avantages et limites de la cellule Prebio.....	23
3. Expérimentation en réseau d'assainissement	25
3.1. <i>Stratégie expérimentale / Démarche opérationnelle</i>	25
3.2. <i>Déploiement en réseau d'assainissement</i>	26
4. Interprétation des résultats	27
4.1. <i>Vision globale des résultats</i>	27
4.2. <i>Approche qualitative : Comparaison prélèvement de référence (24h) / outils innovants</i>	29
4.2.1. Comparaison Prélèvement de référence / Prebio	29
4.2.2. Comparaison Prélèvement de référence / SBSE.....	31
4.2.3. Comparaison Prélèvement de référence / Charbon Actif.....	32
4.3. <i>Approche quantitative</i>	33
4.3.1. Toutes substances confondues	33
4.3.2. Liste restreinte de substances	36
4.3.2.1. Prélèvement de référence et cellule Prebio	36
4.3.2.2. Prélèvement de référence et SBSE	38
5. Conclusion	39
6. Sigles & Abréviations	43
7. Bibliographie	44
8. Table des illustrations	45
9. Annexes	46
9.1. Annexe 1 : Substances retenues pour le projet LUMIEAU-Stra et outils de prélèvement déployés	46
9.2. Annexe 2 : Taux d'échantillonnage (R_s) des barreaux SBSE de l'étude LUMIEAU 50	
9.3. Annexe 3 : Taux d'échantillonnage (R_s) des charbons actifs de l'étude LUMIEAU 51	
9.4. Annexe 4 : Extrait du cahier des clauses techniques particulières pour le marché de prélèvements et d'analyses pour le projet LUMIEAU-Stra (lot 1)	52
9.5. Annexe 5 : Procédure de blancs des échantillonneurs intégratifs.....	56
9.6. Annexe 6 : Substances communes recherchées par les outils intégratifs et le prélèvement classique	57
9.7. Annexe 7 : Graphiques de comparaisons Prélèvement classique / Outils innovants	59
10. Remerciements	63

LIVRABLE 1.4.E DU PROJET LUMIEAU-STRA

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 dans les eaux urbaines.

Ce projet s'appuie un consortium de 8 partenaires (bureau d'études, instituts de recherche, ...) piloté par l'Eurométropole de Strasbourg. Il a démarré en 2015 pour une durée de 4 ans et a pour périmètre d'action le territoire de l'Eurométropole de Strasbourg (EMS). Son objectif principal est d'identifier des actions de réduction efficaces des micropolluants dans les réseaux d'assainissement de l'EMS. Pour identifier ces actions, différentes méthodologies ont été testées. Elles visent dans un premier temps à prioriser les actions à encourager et à les évaluer. La finalité est d'obtenir une boîte à outils de méthodes et solutions qui pourra être déployée par les collectivités et/ou sur d'autres territoires.

Une des premières étapes du projet LUMIEAU-Stra a été d'établir au préalable une liste de micropolluants en vue de débiter un diagnostic sur un réseau d'assainissement. Cette priorisation a été menée au regard des fréquences de quantification des substances retrouvées au niveau national et au niveau du bassin Rhin Meuse. Elle s'est basée sur :

- ▶ le programme de surveillance Milieu de l'Agence de l'Eau Rhin Meuse (2010 – 2013) ;
- ▶ l'étude prospective menée en 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales [1] ;
- ▶ les campagnes de recherches de substances dangereuses dans les eaux de rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (RSDE ICPE) ;
- ▶ les campagnes de recherches de substances dangereuses dans les eaux de rejets des stations de traitement des eaux usées (RSDE STEU) ;
- ▶ les campagnes de recherches de substances dangereuses dans les eaux de rejets de l'artisanat (Etude DCE & Artisanat du CNIDEP) [2].

D'autres substances ont également été prises en compte lorsqu'elles étaient citées :

- ▶ dans le nouvel arrêté établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement, prenant en compte la notion d'impact sur le milieu [3] ;
- ▶ dans le rapport INERIS de 2014 [4] qui recense parmi l'ensemble des substances de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) celles :
 - qui sont autorisées ;
 - qui sont interdites ;
 - pour lesquelles il existe des moyens de réductions ou d'élimination à un coût acceptable ;
 - qui sont *a priori* prioritaires pour la mise en place de mesures spécifiques de réduction.

Cela a abouti à une liste de 97 substances issues des campagnes RSDE, 24 substances provenant du programme de surveillance de l'Agence de l'Eau Rhin Meuse et de l'étude prospective réalisée en 2012 sur les eaux de surface. A cette liste, 10 paramètres indiciaires ont été intégrés en plus, soit au total 131 substances et paramètres. La liste complète est présentée en annexe 1. La méthodologie de sélection des substances est détaillée dans le livrable 1.5.a du projet LUMIEAU-Stra (*Diagnostic territorial pour la priorisation des actions de réduction des rejets en micropolluants : éléments méthodologiques*).

Plusieurs campagnes de mesures ont été planifiées sur le territoire de l'EMS afin d'identifier les contributeurs (population, industries, ...) des émissions des substances précédemment sélectionnées. Durant ces campagnes de mesure, en complément de la méthode de référence (constitution d'un échantillon pondéré en fonction du débit ou à défaut du temps sur toute la période considérée (24h en général) et sous certaines conditions de réfrigération), des outils innovants ont également été testés. L'objectif était d'identifier des outils adaptés à la recherche de micropolluants en réseau d'assainissement, d'évaluer leur coût et l'interprétabilité des résultats. Une veille bibliographique et technologique a été réalisée pour identifier les outils de prélèvements et d'analyse intégrée permettant la recherche de micropolluants. Une attention particulière a été portée sur les outils permettant à la fois la mesure d'un large spectre de substances et d'obtenir *a minima* une mesure semi-quantitative. Le rapport coût/efficacité, la simplicité de déploiement et la disponibilité commerciale ont aussi été pris en compte. Des capteurs, des instruments de mesure en ligne, des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP), des sondes ou encore des kits de tests chimiques ont ainsi été identifiés (se référer au livrable 1.4.a).

Parmi tous les outils innovants recensés, les outils suivants ont été retenus dans le cadre du projet :

- ▶ le Continuous Flow Integrative Sampler (CFIS) contenant :
 - des barreaux Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) ;
 - des cartouches de Charbon Actif (CA) ;
- ▶ la cellule Prebio.

Le présent livrable décrit dans un premier temps, le principe de fonctionnement de ces 2 outils innovants ainsi que leurs avantages et limites. La seconde partie traite de l'applicabilité et de l'opérationnalité de ces outils, en conditions réelles, dans les réseaux d'assainissement de l'Eurométropole de Strasbourg. La troisième partie s'attache à décrire les résultats obtenus par ces outils innovants lors des campagnes de mesure sur le territoire au regard de la méthode de référence. Les résultats seront abordés selon deux approches : une approche qualitative (présence ou absence de la substance) et une approche quantitative (classement par niveau de concentration des substances).

2. Présentation des outils innovants de prélèvement

2.1. Dispositif CFIS

2.1.1. Fonctionnement du dispositif CFIS et mode de déploiement

Le Continuous Flow Integrative Sampler (CFIS) est un échantillonneur intégratif à flux continu. Il est commercialisé par IELAB, organisme espagnol d'organisation d'essais inter-laboratoires.

Son mode de fonctionnement est schématisé sur la Figure 1. Il est équipé d'une pompe péristaltique (6) permettant de prélever de l'eau à un débit constant ($9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Une crépine (3) est disposée en amont du prélèvement afin d'éliminer la fraction grossière des matières en suspension (maillage de 0,45 mm). Cette eau, grossièrement filtrée, est envoyée vers une cellule en acier inoxydable (4) pouvant contenir des sorbants (5). La présentation détaillée du fonctionnement du CFIS fait l'objet du livrable 1.4.f (Protocole d'utilisation du CFIS pour la recherche de micropolluants en réseau d'assainissement) du projet LUMIEAU-Stra.

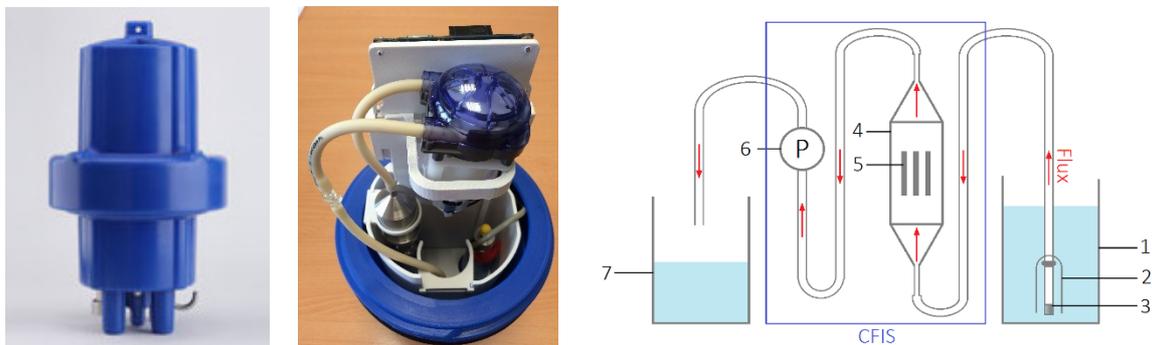


Figure 1 : Photo d'un CFIS (à gauche), du système interne (au milieu) et schéma de son fonctionnement (à droite)

NB : Schéma de fonctionnement du CFIS : (1) eau prélevée, (2) cloche protégeant la crépine, (3) crépine, (4) cellule en acier, (5) sorbants, (6) pompe péristaltique, (7) eau en sortie du CFIS

Le CFIS est alimenté par une batterie au lithium lui laissant une autonomie annoncée de 7 à 21 jours. La présence d'une commande électronique permet de programmer à l'avance son fonctionnement. De plus, ce dispositif est équipé d'une sonde de température et d'une carte mémoire enregistrant les données relatives au prélèvement (date, heure, température, tension de la pompe ...). Ainsi, en contrôlant le débit d'eau en contact avec les sorbants, en mesurant en continu la température et en connaissant la durée exacte du prélèvement, il devient possible d'estimer la concentration dans le milieu (réseau d'assainissement) et non uniquement une quantité sorbée au support.

La hauteur maximale d'aspiration de ce dispositif est de 2 mètres. Muni d'une coque étanche, il peut également être mis en œuvre en mode immergé. Il dispose de 2 points d'accroche afin de le fixer, par exemple, sur la paroi du réseau (Figure 2). Son déploiement nécessite que la crépine soit immergée tout au long du prélèvement.

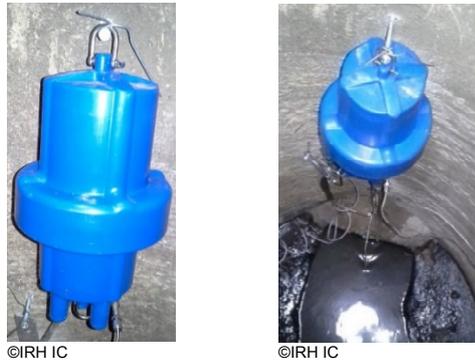


Figure 2 : Exemple d'installation du CFIS au sein d'un réseau d'assainissement

Plusieurs types de sorbants peuvent être installés dans la cellule en acier inoxydable du CFIS : des barreaux SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction), des cartouches charbon actif (CA) ou encore plus récemment des cartouches HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance). Pour le projet LUMIEAU-Stra, deux sorbants ont été choisis pour être déployés simultanément au sein du CFIS (Figure 3) :

- ▶ le barreau SBSE ;
- ▶ la cartouche de charbon actif (CA).

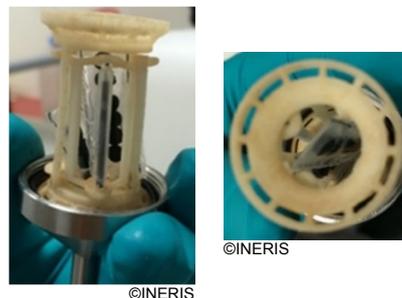


Figure 3 : Photos du portoir accueillant les supports SBSE et les cartouches de charbon actif au sein de la cellule en acier du CFIS.
NB : A gauche : vue de côté ; à droite vue de dessus

2.1.2. Principe théorique du dispositif CFIS et des sorbants

Le CFIS est équipé d'une pompe péristaltique qui fonctionne au moyen d'une batterie. Par conséquent, bien qu'intégratif, il ne peut être considéré comme un échantillonneur passif. Cependant, son utilisation avec des sorbants repose sur la même théorie que les échantillonneurs intégratifs passifs (EIP).

2.1.2.1. Principe des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP)

L'échantillonnage intégratif passif repose sur un processus d'extraction par diffusion passive des substances d'intérêts vers une phase réceptrice (sorbant).

La quantité de composé sorbée sur la phase réceptrice dépend du temps d'exposition et suit l'évolution temporelle présentée en Figure 4 :

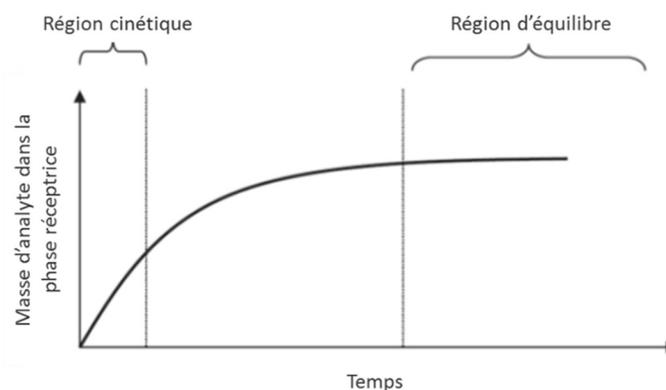


Figure 4 : Evolution de la masse d'analyte dans la phase réceptrice en fonction du temps d'exposition

Cette évolution est décrite par l'Équation 1 [5] :

$$C_s(t) = C_{aq} \times \frac{k_1}{k_2} \times (1 - e^{-k_2 t}) \quad \text{Équation 1}$$

Où C_s est la concentration du composé dans la phase réceptrice ;
 C_{aq} représente la concentration du composé dans la phase aqueuse ;
 k_1 et k_2 sont les constantes de sorption et d'élimination ;
 t est le temps d'exposition.

Cette évolution temporelle (Figure 4) est divisée en 2 parties :

- ▶ la région cinétique où la concentration du composé dans la phase réceptrice est proportionnelle au temps d'exposition ;
- ▶ la région d'équilibre qui correspond à la région où la concentration du composé dans la phase réceptrice est la plus importante et n'est plus dépendante du temps.

Dans le cadre de la surveillance de micropolluants dans l'eau (comme le projet LUMIEAU-Stra), l'intérêt est de se situer dans la région cinétique afin de pouvoir déterminer la concentration des composés dans le milieu échantillonné C_{aq} en fonction du temps et du taux de d'échantillonnage R_s à partir de l'Équation 2. La connaissance de la région cinétique pour une substance ou une famille de substances permet de fixer la durée de déploiement des supports.

$$C_{aq} = \frac{m_{ads}}{R_s \times t} \quad \text{Équation 2}$$

Avec t le temps d'exposition de l'EIP
 R_s le taux d'échantillonnage relatif au couple composé/EIP

Les taux d'échantillonnage propres aux EIP déployés pour le projet LUMIEAU-Stra sont donnés en Annexe 2 et Annexe 3.

Ainsi, à partir des données issues de l'analyse des EIP (masse de composé par EIP), il est possible de calculer la concentration du composé présente dans la fraction soluble d'un échantillon intégré sur la période d'exposition.

2.1.2.2. Barreau Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE)

Le barreau Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) est un barreau aimanté recouvert d'une couche d'absorbant permettant de procéder à une extraction sur phase solide de micropolluants présents dans la fraction dissoute d'échantillons aqueux [6]. Les substances extraites par cette technique dépendent de la nature de la phase absorbante. Il en existe plusieurs types dont le polydiméthylsiloxane (PDMS) qui est la phase la plus utilisée et maîtrisée [7]. Le PDMS étant un polymère apolaire, l'affinité des composés pour cette phase réceptrice est fonction de leur polarité : plus les composés sont apolaires (hydrophobes) et plus ils seront facilement absorbés. Des études montrent que le PDMS se déploie pour l'extraction de composés dont le $\log K_{ow}$ est supérieur à 3 [7, 8, 9].



Figure 5 : Photo d'un barreau SBSE

Après exposition, les composés accumulés sur le barreau peuvent être :

- ▶ Soit extraits par extraction liquide pour être analysés (par chromatographie) ;
- ▶ Soit thermodésorbés en ligne avec l'analyse par chromatographie gazeuse, technique permettant une meilleure sensibilité [7].

Il existe plusieurs modes d'utilisation des barreaux SBSE [7] :

- ▶ en **mode immergé**, le barreau est plongé dans l'échantillon d'eau qu'il agite et les échanges se produisent entre la phase aqueuse et la phase absorbante du barreau ;
- ▶ en **mode espace de tête (headspace)**, le barreau est placé au-dessus du niveau de l'échantillon dans un flacon fermé, l'échantillon est agité afin de permettre la volatilisation des composés d'intérêts et les échanges se produisent entre le milieu gazeux et le barreau ;
- ▶ en **déploiement *in situ*** tel que la *passive SBSE* [10] ou dans un système d'échantillonnage intégratif à flux continu (CFIS) qui fournit un flux continu et constant d'échantillon au contact du barreau SBSE [11].

Lors du projet LUMIEAU-Stra, les barreaux SBSE ont été utilisés en mode immergé et en déploiement *in situ*. Le mode immergé étant une technique d'extraction mise en œuvre en laboratoire et ce livrable ayant pour objet la présentation d'outils de prélèvement, seul le mode de déploiement *in situ* sera présenté. Les résultats issus du mode immergé ont été valorisés pour optimiser le logiciel d'aide à décision (livrable 1.4.b. *Synthèse du retour d'expérience de l'utilisation de l'outil logiciel pour la détermination de zones de mesures*).

Les barreaux utilisés sont de la marque Gerstel®, ont une longueur de 2 cm et la couche d'absorbant est composée de PDMS d'une épaisseur de 0,5 mm. Cette épaisseur a été privilégiée afin de réduire la rétention des substances très hydrophobes dans la couche absorbante lors de la désorption (effet mémoire) [5].

Le choix de barreau SBSE avec une couche de PDMS permet donc l'extraction des substances hydrophobes. Cette technique de la SBSE couplée au CFIS permet la recherche des familles de substances suivantes :

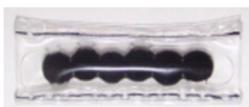
- ▶ les Alkylphénols ;
- ▶ les Chlorobenzènes ;
- ▶ les HAP ;
- ▶ les PCB ;
- ▶ les Pesticides.

La liste détaillée des substances recherchées avec le barreau SBSE est donnée en annexe 1.

2.1.2.3. Cartouche charbon actif (CA)

Les cartouches de charbon actif (Figure 6) sont sous forme de billes constituées d'un mélange de charbon actif en poudre et d'alginate enveloppées d'une membrane de LDPE (Low Density PolyEthylene : Polyéthylène à basse densité) [K]. La capacité d'adsorption du charbon actif étant très importante, cette membrane permet [6, 12] :

- ▶ de sélectionner les composés qui s'adsorbent sur le charbon actif afin d'éviter des phénomènes de compétition, voire de saturation ;
- ▶ de ralentir la cinétique d'adsorption des composés, afin d'allonger leur période d'accumulation linéaire (région cinétique) ;
- ▶ d'éviter la dégradation des billes lors de l'échantillonnage.



©INERIS

Figure 6 : Photo d'une cartouche de charbons actifs

La présence de cette membrane de LDPE permet uniquement la diffusion des composés hydrophobes ($\log K_{ow}$ compris entre 3 et 10) dissous dans l'eau vers le charbon actif [6,12]. Pour le projet LUMIEAU-Stra, cette cartouche de charbon actif est déployée afin d'étudier les familles de substances suivantes :

- ▶ Les BTEX ;
- ▶ Les Chlorobenzènes ;
- ▶ Les COHV ;
- ▶ Les HAP.

La liste détaillée des substances recherchées avec la cartouche de charbons actifs est donnée en annexe 1.

Les cartouches de CA utilisés dans le cadre de LUMIEAU-Stra, ont une longueur de 3 cm (Figure 6) et sont déployées sur le réseau d'assainissement au sein du CFIS. Ainsi un flux continu et constant d'échantillon ($9 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) est acheminé vers la cartouche.

La durée recommandée pour le déploiement du CFIS équipé de barreaux SBSE et de cartouches CA est de 4 à 5 jours (selon les substances) afin de se situer dans les conditions cinétiques (concentration des composés dans la phase réceptrice proportionnelle au temps d'exposition) pour la majorité des composés suivis [11, 13]. Pour des raisons pratiques, le déploiement du CFIS lors des campagnes de mesures pour LUMIEAU-Stra s'est déroulé durant 4 jours. Cette durée de déploiement permet la circulation d'un volume d'environ 52 litres d'échantillon au sein de la cellule en acier contenant les barreaux SBSE et les cartouches CA.

2.1.2.4. Avantages et limites des sorbants

Le Tableau 1 présente les avantages et les limites de l'utilisation des sorbants.

Tableau 1 : Avantages et limites des sorbants

<p>Avantages</p>	<p>Les sorbants (SBSE et CA) placés dans le CFIS permettent de préconcentrer les composés d'intérêt directement sur site à partir de larges volumes d'eau : ils permettent ainsi d'atteindre de meilleures sensibilités analytiques (LQ plus faibles) par rapport à d'autres techniques d'extraction mises en œuvre sur un échantillon d'eau [7].</p> <p>Les barreaux SBSE et cartouches CA sont réutilisables (entre 10 et 50 fois pour les barreaux SBSE [5, 7]) après conditionnement.</p> <p>Ils sont faciles d'utilisation et demandent peu de manipulation.</p> <p>Le transport des sorbants est facilité par rapport au transport d'un échantillon d'eau du fait de leurs petites tailles (3 cm pour les CA et 2 cm pour les SBSE) et de leurs faibles poids (quelques grammes).</p>
<p>Limites</p>	<p>Les sorbants (SBSE et CA) permettent uniquement l'extraction des substances hydrophobes présentes dans la phase dissoute.</p> <p>Ils sont à conserver au froid dans un flacon hermétique avant et après déploiement.</p> <p>Les barreaux SBSE sont fragiles du fait de leur taille et du matériau qui les constitue.</p> <p>Dans le cas d'échantillons très chargés et pour les molécules les plus apolaires, les barreaux SBSE peuvent avoir un effet mémoire [7]. Ceci peut entraîner un risque de contamination des échantillons suivants en cas de réutilisation du sorbant.</p> <p>Dans le cas des eaux très chargées (MES, interférents par exemple graisses) l'équilibre entre la phase absorbante du barreau SBSE et le milieu peut être impacté. Ceci peut avoir un impact sur la capacité d'extraction du barreau SBSE mais actuellement, il existe peu d'informations à ce sujet [7, 14].</p> <p>Lors de pics de pollution (forte augmentation de la concentration dans le milieu suivi d'une diminution), les composés moyennement hydrophobes sorbés sur la phase réceptrice peuvent se désorber à cause de la diminution de leur concentration dans le milieu [15] (cas observé notamment pour le linuron et le chlortoluron).</p>

2.1.3. Avantages et limites du CFIS et du couplage CFIS/sorbants

Le Tableau 2 présente les avantages et limites du CFIS et de son utilisation couplée aux sorbants. Ce bilan est issu du retour d'expérience observé lors du déploiement de ce couplage en réseau d'assainissement dans le cadre du projet LUMIEAU-Stra.

Tableau 2 : Avantages et limites de l'utilisation du CFIS et du couplage CFIS/sorbants

<p>Avantages</p>	<p>Grâce à un prélèvement à débit constant et à la mesure de la température, l'utilisation couplée du CFIS avec les sorbants permet de déterminer une concentration, moyennée sur le temps d'exposition, des substances dans le milieu.</p> <p>La préfiltration en amont, grâce à la crépine, optimise l'accumulation des composés sur les sorbants et limite le dépôt de matières en suspension sur ces derniers et l'encrassement du système de prélèvement.</p> <p>Le dispositif étant de petite taille, léger et disposant de système d'attaches, son installation dans le réseau est moins contraignante que la méthode de référence (échantillonneur automatique 24h).</p> <p>La coque hermétique protège le dispositif de l'humidité des réseaux d'assainissement, et donne la possibilité au CFIS d'être immergé.</p>
-------------------------	---

	<p>Les sorbants sont protégés de l'encrassement (crépine) et des variations de débit (pompe à débit constant).</p> <p>L'inertie des matériaux du CFIS en contact avec l'eau (cellule et tubulures en acier inox) et la présence de valve anti-retour réduisent les risques de contamination.</p> <p>Le coût de transport des échantillons est moindre : quelques grammes (poids des sorbants) contre une dizaine de litres d'eau (méthode de référence). Le transport de l'échantillon peut être optimisé en utilisant des enveloppes isothermes au lieu des glacières.</p> <p>Il est possible de placer différents types de sorbants (barreaux SBSE, cartouches CA, cartouche HLB pour composés polaires) ce qui permet d'étudier une gamme de polluants modulable selon les objectifs de l'étude.</p> <p>Le portoir des sorbants, les tubulures d'aspiration sont réutilisables jusqu'à 5 fois (après lavage). Les sorbants sont également réutilisables après conditionnement. Ainsi l'utilisation du CFIS demande peu de consommables (seulement les batteries).</p>
<p>Limites</p>	<p>La petite taille du CFIS rend les opérations de maintenance, d'installation et de retrait des sorbants difficiles pour les opérateurs (cellule en acier inox étroite et difficile d'accès, portoir de petite taille).</p> <p>La manipulation des barreaux SBSE demande des précautions particulières (manipuler avec des gants et une pince lors de leur installation/retrait de la cellule en acier du CFIS).</p> <p>Une précaution est également demandée au regard de la fragilité du portoir des EIP, de la carte électronique à nue, de la pompe et des tubulures non fixées.</p> <p>Ce dispositif n'est pas certifié pour être utilisé en zones Atmosphères explosives (ATEX) et de ce fait n'a pas été déployé en présence de H₂S.</p> <p>Le CFIS semble être sensible aux faibles températures (durcissement des tubulures en plastique, pompe sensible).</p> <p>La carte mémoire du CFIS qui enregistre les données relatives au fonctionnement de la pompe permet de tracer tout défaut survenu durant le déploiement. Néanmoins, en cas de dysfonctionnement du CFIS, l'opérateur n'en prendra connaissance qu'au moment du déchargement des données.</p> <p>Le petit diamètre du tuyau de prélèvement et la maille de la crépine étant fine, le risque de bouchage est non négligeable (Figure 7). De plus, cette crépine est difficile à nettoyer après utilisation.</p> <div data-bbox="443 1317 1251 1585"> </div> <p style="text-align: right; font-size: small;">©IRH IC</p> <p style="text-align: center; font-size: x-small;">Figure 7 : Photos de la crépine du CFIS encrassée après prélèvement (lingettes à gauche et au milieu, dépôt sur le maillage de la crépine à droite)</p>

Le CFIS s'utilise aussi (de façon immergée) dans les eaux de surface (rivières, lacs). Dans ce contexte, les précautions à prendre lors du déploiement sont moins contraignantes et ce type d'eau engendre moins de difficultés d'échantillonnage.

2.2. Cellule Prebio

2.2.1. Principe

Le principe d'échantillonnage de la cellule Prebio repose sur un phénomène de sorption et d'accumulation de polluants sur du biofilm. Le biofilm est une communauté de micro-organismes composé d'agrégats de bactéries, de substances polymériques extracellulaires (biopolymères produit pas les bactéries), d'algues et de champignons qui se développent sur un support [16]. Son processus

de formation composé de plusieurs étapes est schématisé en Figure 8 [17, 18]. Le développement du biofilm est influencé par les conditions météorologiques, hydrologiques, physico-chimique (tel que le pH) et l'apport de polluants dans le milieu. Selon les conditions hydrologiques (crues), une partie du biofilm peut se dissocier du support et être emporté [19].

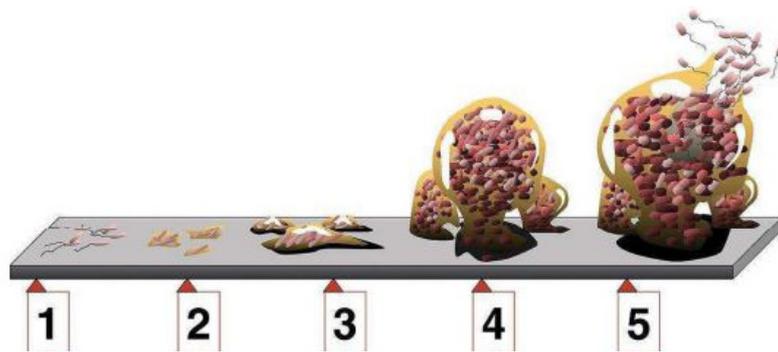


Figure 8 : Etapes de formation du biofilm sur un support

NB : (1) Phase de fixation des cellules sur le support ; (2) Production de substances polymériques extracellulaires permettant une adhésion plus forte des cellules sur le support ; (3) Début de la croissance et évolution de l'architecture du biofilm avec le développement des micro-colonies primaires ; (4) Maturation du biofilm avec le développement des colonies de biofilm ; (5) Dispersion de colonies de biofilm en réponse aux conditions hydrodynamiques.

Peu d'études existent sur la cinétique d'accumulation des polluants par le biofilm. Néanmoins, l'état de l'art révèle que plus le temps de contact entre le biofilm et les polluants est long, et plus l'accumulation de polluants dans le biofilm sera importante. Il est ajouté qu'au début de la phase de croissance du biofilm, la sorption des polluants dans ce dernier est négligeable car la quantité de biofilm n'est pas suffisante [19].

2.2.2. Mode de déploiement

La cellule Prebio est un système développé par le laboratoire Synlab. Elle est constituée d'un tube cylindrique maillé en plastique (longueur environ 70 cm et diamètre environ 3 cm) dans lequel est inséré une mousse (Figure 9). Cette cellule permet le développement et l'accumulation de biofilm. En comparaison avec d'autres moyens de prélèvement de biofilm, la cellule Prebio est optimisée pour permettre une accumulation de biofilm sans sédiment (sédiment pouvant se trouver dans le fond du réseau d'assainissement). Ce dispositif est déployé par les collectivités allemandes depuis une dizaine d'années pour identifier les principaux émetteurs de micropolluants.

Sa mise en œuvre consiste à immerger le tube maillé, contenant une mousse, dans l'eau afin de permettre le développement de biofilm. Ces cellules Prebio se déploient directement dans le réseau d'assainissement et fonctionnent sans alimentation électrique. Leur installation est relativement simple du fait de la présence d'un système d'accroche présent sur la cellule. Il suffit de fixer le câble présent sur la cellule au niveau d'un tampon de regard, câble résistant (acier enrobé de plastique) et de longueur personnalisable permettant l'immersion totale et en permanence des cellules. L'installation de l'outil s'appuie sur les mêmes recommandations que l'installation d'un échantillonneur automatique dans un réseau (présence de lingettes, diamètre du réseau, ...). Toutefois, une attention particulière est portée sur la correcte insertion de la mousse au sein du tube. En effet, une mousse mal insérée risque d'être rongée par les rats, ce qui réduirait le support de développement du biofilm et donc limiterait la quantité pour l'analyse. Les règles d'hygiène et de sécurité sont celles exigées lors d'interventions d'opérateurs en réseau d'assainissement. Sa mise en place peut se faire directement depuis la surface, sans que l'opérateur ne descende dans le réseau d'assainissement.

La durée de déploiement est d'au moins 3 semaines afin de permettre le développement d'une quantité suffisante de biofilm et aux polluants de s'accumuler [19]. Cette durée dépend de la nature de l'eau échantillonnée (eau plus ou moins chargée, conditions hydrologiques et physico-chimique) favorisant plus ou moins le développement du biofilm. Elle doit ainsi être adaptée selon les situations (présence d'eaux claires parasites, grosses pluies, ...).

Dans le cas de la recherche d'une large gamme de substances, plusieurs cellules Prebio peuvent être installées au même point de prélèvement (5 cellules maximum par point) afin de collecter une quantité plus importante de biofilm en vue de l'analyse. Dans le cas où plusieurs cellules sont déployées au même point de prélèvement, un ancrage différent pour chaque cellule est recommandé afin d'éviter une accumulation de macrodéchets au niveau du point d'ancrage unique et de ce fait d'entraîner le décrochage de cellules dans le réseau.

Sa simplicité d'installation depuis la surface, l'absence d'alimentation électrique et la possibilité de déployer ce système pendant une longue durée (plusieurs mois) permet de cartographier et d'identifier les sources de pollutions dans les branches d'un réseau d'assainissement de façon simple et moins coûteuse que les méthodes conventionnelles.



Figure 9 : Photo de 3 cellules Prebio : 3 tubes maillés et leur mousse ©IRH IC

Dans le cadre du projet LUMIEAU-Stra, les substances recherchées avec la cellule Prébio sont :

- ▶ les Alkylphénols ;
- ▶ les BTEX ;
- ▶ les chlorobenzènes ;
- ▶ les chlorophénols ;
- ▶ les COHV ;
- ▶ les HAP ;
- ▶ les Métaux ;
- ▶ les Organoétains ;
- ▶ les PBDE ;
- ▶ les PCB ;
- ▶ les Pesticides ;
- ▶ les Plastifiants ;
- ▶ autres substances organiques (Méthanol et PFOS).

La liste détaillée des substances recherchées avec la cellule Prebio est présentée en annexe 1.

L'analyse du biofilm ainsi récolté permet de déterminer une concentration massique de substances présentes dans le biofilm (quantité de substance par quantité de biofilm).

2.2.3. Avantages et limites de la cellule Prebio

Les avantages et les limites de la cellule Prebio sont présentées dans le Tableau 3. Ce bilan est issu du retour d'expérience des différents opérateurs de terrain ayant déployés la cellule Prebio dans le réseau d'assainissement de l'Eurométropole de Strasbourg dans le cadre du projet LUMIEAU-Stra.

Tableau 3 : Avantages et limites de la cellule Prebio

<p>Avantages</p>	<p>L'outil permet la recherche d'un panel de substances, de familles de substances (organiques, inorganiques, volatils) ainsi que de paramètres indiciaires (AOX) à un coût réduit au regard de la méthode de référence.</p> <p>La cellule Prebio est simple d'utilisation (facilité d'installation, de retrait et de récupération du biofilm). Elle est réutilisable après lavage, demande peu d'entretien et très peu de consommables (à remplacer uniquement la mousse).</p> <p>Lors de l'installation, l'intervention d'un agent à l'intérieur du réseau n'est pas nécessaire lorsque l'écoulement de l'eau se fait au droit du regard. Son utilisation permet donc de s'affranchir des risques de chute (mise en place de trépied), de risques liés au gaz (H₂S, CO, ...) et ne mobilise qu'un seul agent.</p> <p>L'outil ne nécessitant aucune alimentation électrique, il peut donc être installé en zones Atmosphères explosives (ATEX).</p> <p>Dans des réseaux peu chargés en macrodéchets, la cellule peut rester à demeure dans le réseau. Une relève est conseillée tous les 3 à 6 mois.</p> <p>Une cartographie/ comparaison de profils des substances présentes dans un réseau est possible si les cellules sont déployées dans plusieurs embranchements du réseau simultanément.</p>
<p>Limites</p>	<p>La technique est semi-quantitative : elle permet de déterminer une masse de micropolluants par masse de biofilm.</p> <p>Pour permettre le développement en continu du biofilm et sa survie, cet outil requiert un niveau d'eau dans le réseau suffisant pour recouvrir entièrement la cellule pendant tout le déploiement.</p> <p>En cas de présence d'eaux claires parasites et de grosses pluies, le temps de déploiement doit être adapté. Il nécessite parfois d'être rallongé (>1mois) afin d'obtenir une quantité suffisante de biofilm.</p> <p>En cas de montée du niveau d'eau dans le réseau (fortes pluies), la cellule peut sortir de la canalisation lors de la redescende du niveau selon la configuration du réseau (présence d'une banquette au bord de la canalisation, ou d'une autre canalisation).</p> <p>Des précautions sont à prendre lors de l'installation à proximité de déversoir d'orage. Il faut installer les cellules soit bien en amont de la chambre du déversoir d'orage soit en aval de celui-ci (canalisation d'évacuation des eaux usées vers la station d'épuration) afin qu'elles restent dans le flux d'eaux usées en cas de montée des eaux.</p> <p>Les cellules peuvent s'encrasser en accumulant des macrodéchets (lingettes par exemple, Figure 10) durant l'exposition et perturber l'écoulement de l'eau dans la canalisation (voire la boucher et faire monter en charge le réseau en amont). Ceci peut provoquer le décrochage des cellules si l'accumulation de macrodéchets est trop importante.</p> <p>Dans des zones connues pour la présence importante de macrodéchets, il faut favoriser le déploiement dans des collecteurs de grands diamètres (supérieurs à 300-400 mm) afin de limiter l'accumulation de macrodéchets.</p> <div data-bbox="730 1570 986 1937" data-label="Image"> </div> <p>©IRH</p> <p>Figure 10 : Cellule Prebio ayant accumulé des macrodéchets après prélèvement</p>

3. Expérimentation en réseau d'assainissement

3.1. Stratégie expérimentale / Démarche opérationnelle

La stratégie expérimentale du projet LUMIEAU-Stra prévoit de déployer les dispositifs précédemment décrits au sein du réseau d'assainissement du territoire de l'Eurométropole de Strasbourg (EMS) lors de plusieurs campagnes de mesures. Les objectifs de ces campagnes sont de :

- ▶ comparer les résultats issus de tous les outils déployés (innovants et référence) par rapport aux résultats calculés par l'outil logiciel d'aide à la décision conçu dans le cadre du projet LUMIEAU-Stra (plus d'informations dans le livrable 1.4.b) ;
- ▶ et dans un second temps de comparer les différents outils innovants déployés vis-à-vis de la méthode de référence (échantillonnage automatique pondéré au débit sur une période de 24 heures et sous température contrôlée).

Au total, 4 campagnes de mesures ont eu lieu. Les zones de mesures ont été sélectionnées à partir des résultats de l'outil logiciel d'aide à la décision (voir livrable 1.4.a pour plus de détails). Pour cela, le territoire de l'EMS a été découpé en plusieurs zones, sur la base du découpage effectué dans le cadre du schéma directeur d'assainissement de l'Eurométropole de Strasbourg. Pour chacune de ces zones, le logiciel modélise les indices de flux de micropolluants potentiellement émis au sein du réseau d'assainissement en fonction des émetteurs (artisans, entreprises ...) référencés sur la zone. Après hiérarchisation en fonction des substances et des flux attendus, les zones de déploiement des outils sont sélectionnées selon les flux de micropolluants potentiellement émis. Un intérêt a également été porté sur la différence de typologie des zones sélectionnées (zone industrielle, zone mixte...). La méthodologie de sélection des zones est détaillée dans le livrable 1.4.a.

La stratégie de prélèvement prévue initialement est présentée en Figure 11. Les campagnes de mesures sur chaque zone devaient être réalisées selon 3 niveaux, pour sectoriser de plus en plus précisément les émetteurs principaux :

- ▶ Niveau 1 : points de prélèvement situés au niveau des gros collecteurs de la zone ;
- ▶ Niveau 2 : points de prélèvement sur un secteur plus précis issu des résultats du niveau 1 ;
- ▶ Niveau de confirmation : points de prélèvement au niveau des effluents des émetteurs principaux identifiés (secteur encore plus restreint issu des résultats du niveau 2).

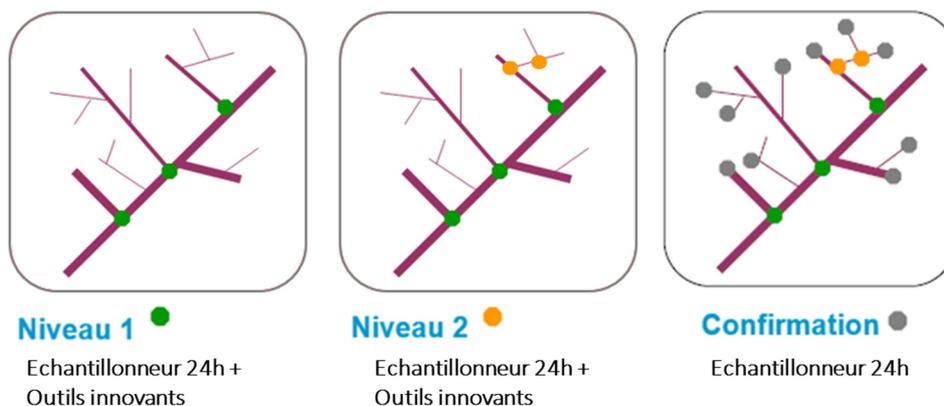


Figure 11 : Stratégie de mesures des campagnes sur une zone

Le niveau 1 disposait de 3 points de mesure en général. Lors d'une campagne, les mesures étaient effectuées simultanément à tous les points de chaque niveau. Uniquement pour les niveaux 1 et 2, les outils innovants ont été déployés en parallèle de la méthode de référence. N'ayant à disposition que 2 dispositifs CFIS, seulement 2 points de mesures par campagne ont été équipés avec cet outil.

Un cahier des charges du projet (Annexe 4) imposait la méthode de référence. Cette méthode de référence consiste à réaliser un échantillonnage représentatif sur une durée de 24 heures et sous température contrôlée avec un échantillonneur asservi au débit selon le référentiel FD T 90-523-2 (2008) [20] et les recommandations du guide technique opérationnel Aquaref [21]. Quant au niveau 3, niveau de confirmation, seule la méthode de référence (échantillonnage 24h) devait être mise en place aux niveaux des principaux émetteurs.

La Figure 12 représente la méthodologie de déploiement des outils aux points de prélèvements des niveaux 1 et 2 ainsi que leur durée de déploiement.

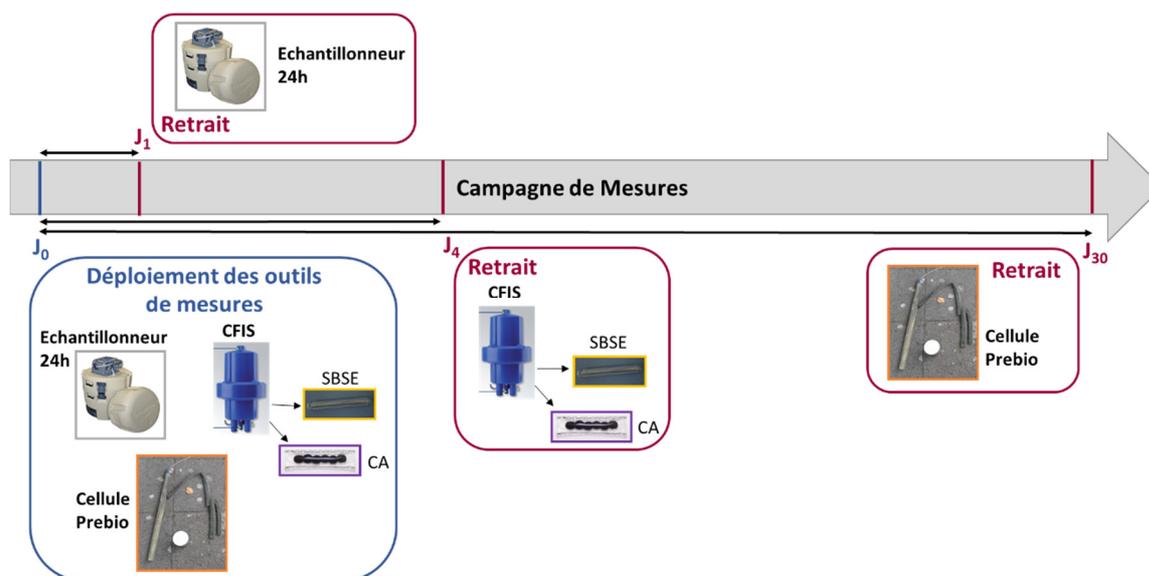


Figure 12 : Stratégie et durée de déploiement des outils

©INERIS

Les durées de déploiement sont différentes d'un outil à un autre (24 heures pour le prélèvement de référence, 4 jours pour le couplage CFIS/SBSE et CA et 30 jours pour la cellule Prebio), ce qui signifie une période de recouvrement de 24 heures entre les outils.

L'idéal aurait été de déployer les 3 outils (méthode de référence (échantillonneur 24h), cellule Prebio et CFIS) sur la même périodicité afin d'avoir un recouvrement des différentes techniques. Mais l'objectif de ces essais était d'optimiser l'outil logiciel, et non d'évaluer finement la performance des outils innovants par rapport la méthode de référence.

Pour l'analyse des micropolluants, un laboratoire unique par outil a été sélectionné par l'intermédiaire d'un appel d'offre sur la base d'un cahier des charges (Annexe 4). Aucun changement de laboratoire n'a eu lieu entre les campagnes et de ce fait aucun « effet laboratoire » n'est à prendre en compte lors du traitement des résultats. Des contrôles qualité de type « blanc » ont été réalisés (blanc analytique et blanc englobant le stockage, le transport et le processus analytique des barreaux SBSE et des cartouches CA selon la procédure décrite en Annexe 5).

Le nombre de substances recherchées pour chaque outil est indiqué dans le Tableau 4. Les listes sont variables selon les outils testés, ceci est dû à l'affinité des substances au regard des outils. Elles sont donc plus restreintes que celle définie pour la méthode de référence (échantillonneur 24h). (Voir Annexe 1 pour plus de détails).

Tableau 4 : Nombre de substances recherchées pour chaque outil déployé lors des campagnes de mesures

Outil	Nombre de substances recherchées
Prélèvement référence	121 + 10 paramètres indiciaires
Barreaux SBSE	29 + 0 paramètre indiciaire
Cellule Prebio	58 + 1 paramètre indiciaire
Cartouche Charbon actif	13 + 0 paramètre indiciaire

3.2. Déploiement en réseau d'assainissement

Les zones sélectionnées pour les campagnes de mesures LUMIEAU-Stra étaient :

- ▶ des zones mixtes (influencées par différents types de sources) : Zone 1 et Zone 3 ;
- ▶ une zone industrielle : Zone 2 ;
- ▶ une zone domestique.

Par rapport à la stratégie de déploiement des outils de prélèvement initiale (3.1.), les contraintes opérationnelles ont limité le nombre de prélèvements :

- ▶ Zone 1 : les points de prélèvement choisis pour le niveau 1 concernaient des collecteurs de diamètres faibles. Une sectorisation plus limitée pour le niveau 2 et le niveau de confirmation n'a pas été possible par la suite. De plus, d'autres difficultés (panne électronique, rupture des câbles des cellules Prebio dues à l'accumulation des macrodéchets) ont impacté la quantité de résultats obtenus.

► Zone 2 : le taux élevé d'H₂S présent dans cette zone n'a pas permis de déployer certains outils (outils innovants : CFIS/SBSE/CA et échantillonneur automatique) non compatibles aux zones ATmosphériques EXplosives ou pour lesquels un risque de corrosion était soupçonné. Seules les cellules Prebio ont pu être déployées sur les 3 points et un échantillonneur automatique uniquement sur l'un des trois points. Seul le niveau 1 a été réalisé.

► Zone 3 : l'ensemble des outils a été mis en place, pour le niveau 1 et niveau 2.

► Zone Domestique : l'objectif pour cette zone était de caractériser des eaux usées de zones uniquement domestiques. Un seul niveau a été réalisé.

Les outils finalement déployés lors des différentes campagnes de mesures sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Liste des outils de prélèvement déployés lors des campagnes de mesures

Zone	Typologie	Niveau	Point	Outils déployés			
				Prélèvement référence (24h)	Cellule Prebio	CFIS - SBSE	CFIS - CA
1	Mixte	1	1	✓	✓		
			2		✓	✓	✓*
2	Industrielle	1	1	✓	✓		
			2		✓		
			3		✓		
3	Mixte	1	1	✓	✓	✓	✓
			2	✓	✓	✓	✓
			3	✓	✓		
		2	1	✓	✓	✓	✓*
			2	✓	✓	✓	✓*
Domestique			1	✓	✓		
			2	✓	✓		

*CFIS-CA déployé dans la zone mais résultats inexploitable (mauvaise manipulation ou perte des sorbants durant le transport jusqu'au laboratoire d'analyse).

Lors de la campagne en Zone 3 niveau 1, les conditions météorologiques (températures trop basses pour le CFIS) ont contraint à décaler le déploiement du CFIS d'un mois après la mise en œuvre du prélèvement de référence. De ce fait, ces 2 techniques ont été déployées au même point de prélèvement mais sans recouvrement temporel.

4. Interprétation des résultats

4.1. Vision globale des résultats

Le Tableau 6 présente pour chaque campagne, chaque point de mesure et chaque outil déployé :

- Le nombre total de substances analysées par outil ;
- Le nombre de substances quantifiées ainsi que le pourcentage de quantification par rapport au nombre total de substances analysées par outil ;
- Le nombre de substances seulement détectées et le pourcentage de détection par rapport au nombre total de substances analysées par outil ;
- Le total des substances quantifiées et détectées ainsi que leur pourcentage par rapport au nombre total de substances analysées par outil.

Tableau 6 : Nombre de substances analysées, quantifiées et détectées par chaque outil déployé et à chaque point de mesures

	Outils	Point	Substances analysées	Substances quantifiées (%)		Substances détectées uniquement (%)		Total substances détectées ou quantifiées (%)	
				(*)	(%)	(**)	(%)	(%)	(%)
Zone 1 – Niveau 1 (Z1N1)	Prélèvement de référence 24h	1	115	37	32	69	60	106	92
	SBSE intégratif	2	28	7	25	4	14	11	39
	Prebio	1	57	27	47	0	0	27	47
		2	57	25	44	0	0	25	44

Zone 2 – Niveau 1 (Z2N1)	Prélèvement de référence 24h	1	118	37	31	20	17	57	48
	Prebio	1	58	26	45	0	0	26	45
		2	58	18	31	0	0	18	31
		3	58	18	31	0	0	18	31
Zone domestique (Zdom)	Prélèvement de référence 24h	1	106	34	32	14	13	48	45
	Prebio	2	106	25	24	11	10	36	34
		1	57	11	19	0	0	11	19
		2	52	7	13	0	0	7	13
Zone 3 – Niveau 1 (Z3N1)	Prélèvement de référence 24h	1	114	41	36	19	17	60	53
		2	114	43	38	12	11	55	48
		3	113	45	40	11	10	56	50
	Prebio	1	58	19	33	0	0	19	33
		2	58	16	28	0	0	16	28
		3	58	16	28	0	0	16	28
	SBSE	1	27	2	7	1	4	3	11
		2	27	2	7	1	4	3	11
	CA	1	13	1	8	0	0	1	8
		2	13	0	0	0	0	0	0
Zone 3 – Niveau 2 (Z3N2)	Prélèvement de référence 24h	1	111	25	23	16	14	41	37
		2	112	31	28	20	18	51	46
	Prebio	1	58	15	26	0	0	15	26
		2	58	16	28	0	0	16	28
	SBSE	1	27	4	15	5	19	9	33
		2	27	5	19	9	33	14	52

(¹) La limite de quantification (LQ) est la plus petite grandeur d'une substance à examiner dans un échantillon pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrites dans la méthode analytique et avec une exactitude définie.

(²) La limite de détection (LD), celle-ci correspond à la plus petite quantité ou concentration d'une substance dans un échantillon qui peut être distinguée de manière fiable du zéro. En général, cette valeur est 1/3 de la LQ.

Il faut garder à l'esprit que le panel de substances recherchées/analysées par les outils innovants CFIS (SBSE et CA) et la cellule Prebio est inférieur aux substances définies pour la méthode de référence (échantillonnage de référence).

Concernant l'analyse des cellules Prebio, lorsqu'une substance n'a pas été quantifiée, aucune information n'a été communiquée par le laboratoire d'analyse sur sa détection ou non. Ainsi, par défaut, une substance non quantifiée par la cellule Prebio est considérée comme non détectée. De ce fait, seuls les pourcentages de quantification sont déterminés pour cet outil.

Tous les outils déployés (sauf le charbon actif) ont, *a minima*, détecté une substance quelle que soit la zone et le niveau étudiés.

Ces outils mettent en évidence la diversité de polluants en nombre et en pourcentages dans les zones sélectionnées. En effet, le nombre de substances quantifiées ou détectées diffère d'une zone à l'autre pour un même outil : l'échantillonnage de référence a *a minima* quantifié et détecté plus de 90% des substances recherchées en Z1N1 tandis qu'en zone domestique, cette même méthode de référence n'a permis de détecter ou de quantifier que 45% et 34% (respectivement pour les points 1 et 2). De même, dans cette zone, la cellule Prebio n'a quantifié que 19% et 13% des substances recherchées (respectivement pour le point 1 et le point 2).

Limites de l'interprétation des données :

Les durées de déploiement sont différentes d'un outil à un autre. Malgré un recoupement de ces durées, ce dernier est faible (plage de déploiement commune limitée à 24 heures entre la méthode de référence et les outils innovants, Figure 12,) ce qui complique la comparaison des résultats issus de chaque outil. De plus, les difficultés rencontrées lors des différentes campagnes font qu'au final, peu de campagnes ont vu le déploiement de tous les outils de façon simultanée (par exemple, aucun recoupement entre l'échantillonnage de référence et le CFIS en Z3N1). Ainsi peu de données sont disponibles ce qui limite encore plus leur comparaison.

Les informations apportées par chacun des outils sont différentes : les échantillonneurs (méthode de référence) permettent la détermination de la concentration moyenne sur 24h d'un composé dans le milieu, tandis que le couplage CFIS CA/SBSE apportent une information sur la concentration moyennée de 4 jours d'un composé dans la fraction aqueuse. Quant aux cellules Prebio, cet outil ne donne accès qu'à une concentration massique des substances présentes dans le biofilm développé sur ces cellules au bout d'un mois de déploiement. Ainsi, ces différences de niveaux d'information complexifient leur comparaison. Une comparaison des niveaux de concentrations retrouvés par chacun des outils n'est pas pertinente.

Néanmoins, une approche qualitative est possible en s'intéressant d'une part aux substances seulement détectées et d'autre part à celles quantifiées par chaque outil. Une seconde approche pour comparer les outils déployés est d'identifier les substances présentant les plus forts niveaux de concentration selon les outils.

4.2. Approche qualitative : Comparaison prélèvement de référence (24h) / outils innovants

Chaque comparaison outil innovant/méthode de référence est réalisée sur une liste restreinte de substances. Cette liste est propre à chacune des comparaisons. Elle est uniquement constituée des substances communément recherchées par les deux méthodes de prélèvement comparées. Pour plus de détails, ces listes de substances sont données en Annexe 6.

Les figures suivantes présentent les substances quantifiées et celles seulement détectées selon les outils déployés. Les substances quantifiées sont représentées par un trait plein  et celles seulement détectées le sont par un trait hachuré .

4.2.1. Comparaison Prélèvement de référence / Prebio

Etant donné que le pourcentage de détection ne peut être calculé pour la cellule Prebio, seuls les pourcentages de quantification du prélèvement de référence et de la cellule Prebio sont comparés. Ces derniers sont présentés dans le Tableau 7. Parmi les substances communément recherchées par les deux outils (58 substances) et pour les points de prélèvement communs, on note que :

- ▶ le prélèvement de référence a quantifié dans le milieu entre 14% et 34% des substances selon les points ;
- ▶ la cellule Prebio a permis de quantifier entre 13% et 47% des substances dans le biofilm.

Ainsi, il s'avère que les fourchettes des pourcentages de quantification des 2 outils se recouvrent. Le pourcentage de quantification de la cellule Prebio est donc similaire à celle du prélèvement de référence pour l'ensemble des campagnes de mesures réalisées.

Tableau 7 : Nombre et pourcentage de substances quantifiées par le prélèvement de référence 24h et la cellule Prebio pour les substances communément recherchées (58 substances) et pour les points de prélèvement communs

	Point	Outils	Nombre de substances quantifiées	Substances quantifiées / Substances communément recherchés (%)
Z1N1	1	Prélèvement de référence 24h	16	28
		Prebio	27	47
Z2N1	1	Prélèvement de référence 24h	12	21
		Prebio	26	45
Z3N1	1	Prélèvement de référence 24h	17	29
		Prebio	19	33
	2	Prélèvement de référence 24h	17	29
		Prebio	16	28
	3	Prélèvement de référence 24h	20	34
		Prebio	16	28
Z3N2	1	Prélèvement de référence 24h	9	16
		Prebio	15	26

Zone Domestique	2	Prélèvement de référence 24h	11	19
		Prebio	16	28
	1	Prélèvement de référence 24h	13	22
		Prebio	11	19
	2	Prélèvement de référence 24h	8	14
		Prebio	7	13

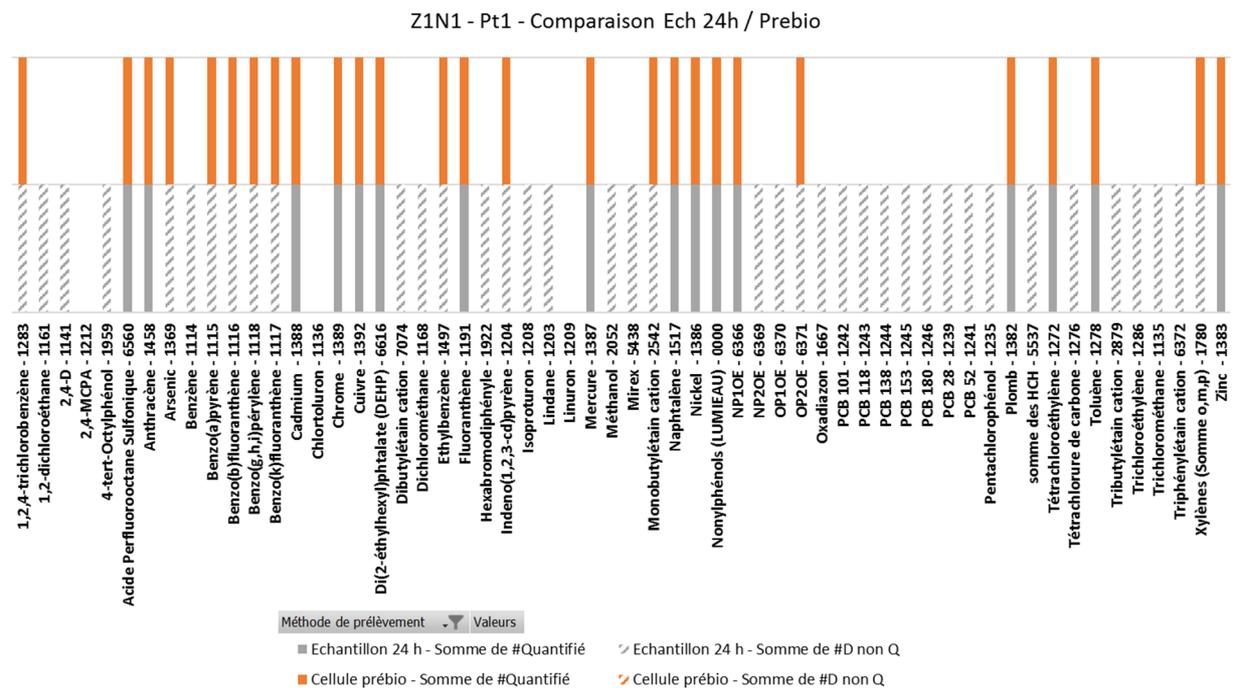
En revanche, lors des campagnes Z1N1, Z2N1 et Z3N2, les pourcentages de quantification de la cellule Prebio sont supérieurs à ceux du prélèvement de référence 24h (Tableau 7).

En regardant plus en détail, ces campagnes (Annexe 7), il est observé que certaines substances, communes aux 2 outils testés, sont uniquement quantifiées :

► par les cellules Prebio (détectées voire non détectées avec le prélèvement de référence 24h). C'est par exemple le cas pour le mercure (Z2N1, Zdom, Z3N1, Z3N2 Pt2), l'OP2OE (Z1N1, Z3N1, Z3N2 Pt1) ou encore le toluène (Z2N1, Zdom Pt1, Z3N1 Pt1).

► par le prélèvement de référence, il s'agit principalement des HAP (Z3N1, Zdom et Z2N1) ou encore les nonylphénols (Zdom, Z3N, Z3N2 Pt2).

La Figure 13 présente, pour les substances communes recherchées par la méthode de référence et par la cellule Prebio, la comparaison des substances quantifiées et celles seulement détectées par le prélèvement de référence (Echantillon 24h, en gris) et par la cellule Prebio (en orange) au point de prélèvement 1 de la campagne Z1N1 (Tableau 5). Les comparaisons prélèvement de référence / cellule Prebio pour les autres campagnes et autres points de prélèvement figurent en Annexe 7.



Cette comparaison montre que certaines substances telles que l'antracène ou encore le mercure sont quantifiées par les 2 méthodes de prélèvement.

Pour ce point de prélèvement, les pourcentages de quantification par la cellule Prebio et par la méthode de référence sont respectivement de 47% et 28% (Tableau 7). Par conséquent, il apparaît également que la cellule Prebio a permis de quantifier des substances seulement détectées par le prélèvement de référence comme par exemple l'arsenic, le 1,2,4-trichlorobenzène ou encore le monobutylétain cation (Figure 13). Ces constats illustrent le principe d'accumulation des substances dans le biofilm et le principe intégratif de l'outil puisque le déploiement durant 1 mois des cellules Prebio a permis de quantifier des substances seulement détectées par un échantillonnage sur 24 heures.

Il est important de rappeler que le recouvrement des deux techniques de prélèvement est faible (24 heures contre 1 mois), que ce recouvrement a lieu lors des premières 24 heures d'immersion des cellules Prebio (début du développement du biofilm) et que le temps de déploiement de la cellule Prebio est plus important que celui du prélèvement de référence. Ainsi, en cas de pic de pollution durant les premières 24 heures de la campagne, certaines substances pourraient être prélevées par le prélèvement de référence mais non accumulées dans le biofilm vu qu'il est en cours de développement (ou inversement si le pic de pollution se produit après les premières 24 heures). Ceci peut expliquer que certaines substances n'aient été retrouvées que dans l'un des deux outils. Même si les prélèvements sont effectués au même point, les périodicités de prélèvement sont différentes d'où les échantillons collectés ne sont donc pas strictement identiques.

Bien que le prélèvement de référence semble être une technique moins sensible que la cellule Prebio (du fait en partie de sa périodicité de prélèvement), cette cellule ne permet qu'une interprétation qualitative de la présence ou non des substances car elle ne permet pas de déterminer une concentration ou un flux de substance dans le milieu contrairement au prélèvement de référence. De plus, la cellule Prebio ne permet pas le rendu de résultats réglementaires.

4.2.2. Comparaison Prélèvement de référence / SBSE

Le Tableau 8 présente le nombre de substances quantifiées et de substances détectées par le prélèvement de référence et par le couplage CFIS/barreau SBSE pour les zones d'études où ces deux techniques ont été déployées.

Sur la base des substances communément recherchées par les 2 outils (27 substances), ce tableau montre que le couplage CFIS/barreaux SBSE présente un pourcentage de quantification compris entre 7% et 25% toutes campagnes confondues (5 mesures au total). En comparaison, aux mêmes points de prélèvement, le prélèvement de référence a quantifié entre 0% et 30% des substances communément recherchées avec la technique SBSE (Tableau 8). Peu de campagnes de mesures et de points de prélèvement ont été réalisés avec le couplage CFIS/SBSE, il est donc difficile d'en tirer des enseignements.

Tableau 8 : Nombre et pourcentage de substances quantifiées et uniquement détectées par le prélèvement de référence 24h et le barreau SBSE pour les substances communément recherchées (27 substances communes) et pour les points de prélèvement communs

	Point	Outils	Nombre de substances quantifiées	Substances quantifiées / Substances communément recherchées (%)	Nombre de substances détectées uniquement	Substances détectées / Substances communément recherchées (%)
Z1N1	1	Prélèvement de référence 24h	5	19	21	78
	2	SBSE	7	25	4	14
Z3N1	1	Prélèvement de référence 24h	8	30	7	26
		SBSE	2	7	1	4
	2	Prélèvement de référence 24h	8	30	5	19
		SBSE	2	7	1	4
Z3N2	1	Prélèvement de référence 24h	0	0	7	26
		SBSE	4	15	5	19
	2	Prélèvement de référence 24h	3	11	14	52
		SBSE	5	19	9	33

Pour rappel, le prélèvement de référence a été déployé au même point de prélèvement que le couplage CFIS/barreau SBSE en Z3N2 et en Z3N1. Toutefois, sur la zone Z3N1, le déploiement n'a pas été réalisé à la même période (1 mois d'écart entre le déploiement CFIS/SBSE et le prélèvement de référence). Quant à la zone Z1N1, ces deux outils n'ont pas été déployés au même point (Tableau 5).

De ce fait, il a été décidé d'écarter de la comparaison les résultats issus de la zone Z1N1 et de ne comparer les 2 outils que pour les 2 points de mesure réalisés sur une même zone (Z3N1 et Z3N2) en supposant que la composition chimique de l'effluent n'a pas significativement évolué entre les 2 déploiements décalés d'un mois (Z3N1).

La Figure 14 présente les substances détectées et celles quantifiées par le prélèvement de référence et le couplage CFIS/barreaux SBSE au point de prélèvement 1 de la campagne Z3N2. Les autres figures sont disponibles en Annexe 7.

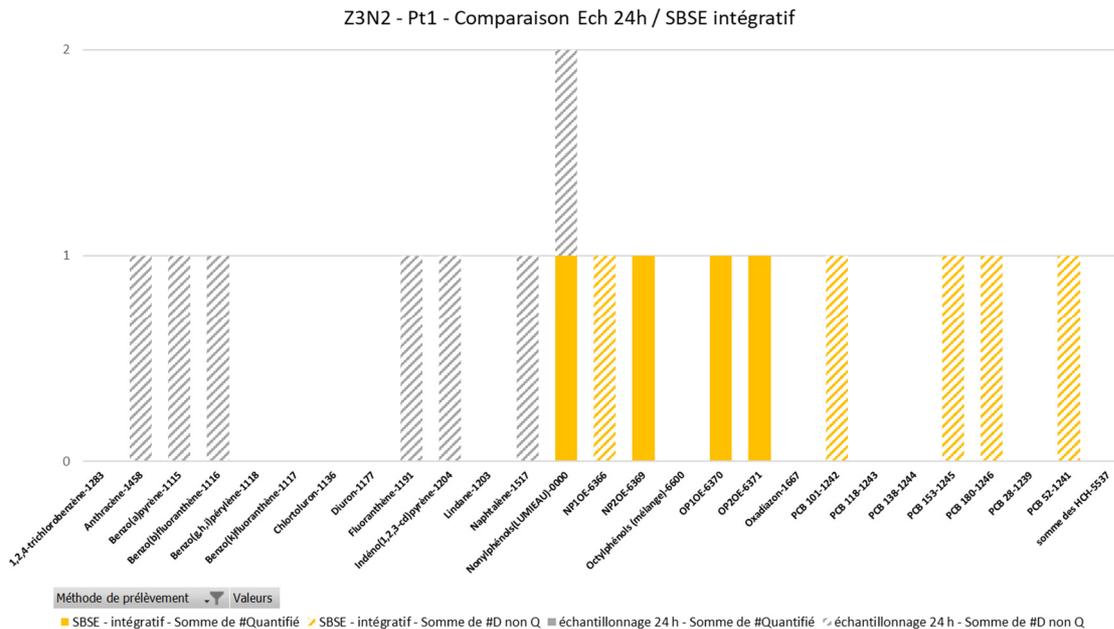


Figure 14 : Comparaison des substances quantifiées et seulement détectées par le prélèvement classique (Ech 24h) et par le support SBSE. Prélèvement en Z3N2 – Point 1

Pour ce point de prélèvement, le pourcentage de quantification de substances communes par la technique couplage CFIS/SBSE est nettement plus élevé que celui obtenu par la méthode de référence (30% contre 0%). Le déploiement de cet outil innovant permet de mettre en évidence des substances de la famille des Alkylphénols non détectés par la méthode de référence (NP1OE, OP1OE et OP2OE). Ce même constat est observé pour les paramètres NP2OE et OP2OE dans la zone Z3N2 au point de prélèvement 2 (Annexe 7).

Une certaine cohérence est mise en évidence entre les 2 techniques car des substances communes ont été retrouvées pour un même point de prélèvement (quantification ou détection selon l'outil), il s'agit des nonylphénols (Z3N2, Z3N1), du fluoranthène (Z3N2 Pt2), du lindane (Z3N2 Pt2) et des PCB (Z3N2 Pt2).

4.2.3. Comparaison Prélèvement de référence / Charbon Actif

La comparaison de ces deux outils est limitée. Plusieurs problèmes sont survenus lors du retrait ou de l'expédition des cartouches de CA (Z1N2 : mauvaise manipulation par les opérateurs, Z3N2 : perte des CA lors de l'expédition jusqu'au laboratoire d'analyse). Seuls les résultats issus de la Z3N1 (2 mesures au total) sont exploitables pour le couplage CFIS/CA (Tableau 5). A noter, que l'outil CFIS/CA et le prélèvement de référence ont bien été déployés sur le même site mais sans recouvrement temporel des échantillonnages : 1 mois d'écart entre les deux outils. Ainsi cette comparaison repose sur l'hypothèse que la composition chimique de l'effluent n'a pas significativement évoluée entre ces 2 déploiements décalés d'un mois.

La Figure 15 présente les résultats issus de l'analyse des cartouches CA (en violet) mis au regard des résultats du prélèvement de référence (en gris), tous deux déployés au point 1 de la campagne Z3N1. Les résultats obtenus pour le point 2 de cette campagne sont donnés en Annexe 7.

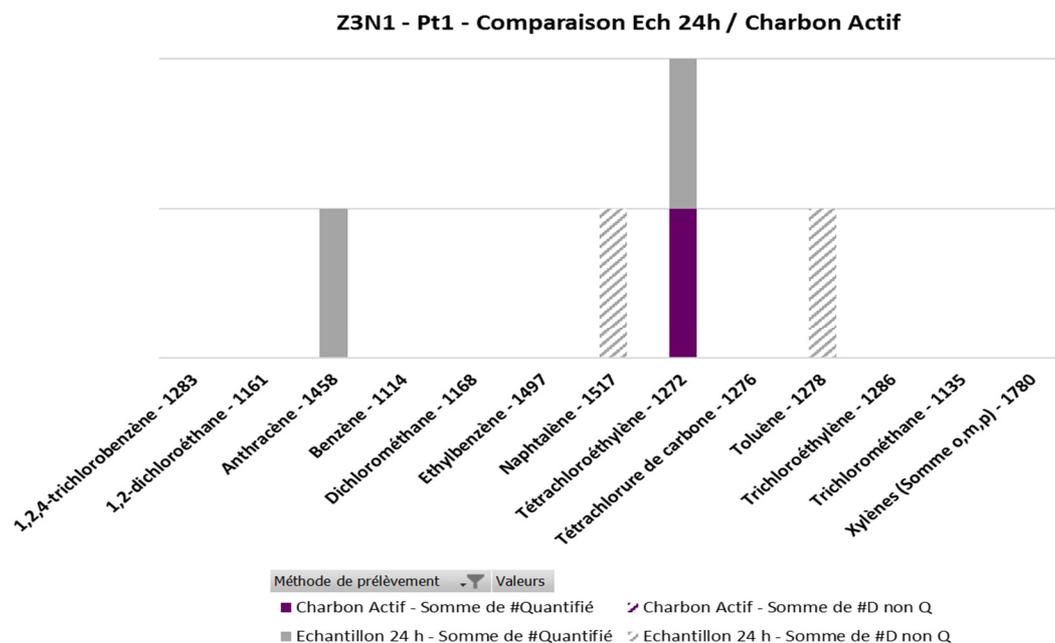


Figure 15 : Comparaison des substances quantifiées et seulement détectées par le prélèvement de référence et la cartouche de charbons actifs. Prélèvement en Z3N1 – Point 1

Sur les 13 substances communément recherchées par les 2 outils, cette comparaison révèle que seul le tétrachloroéthylène a été quantifié par l’outil CFIS/CA. Aucune indication concernant la détection des substances n’a été communiquée par le laboratoire ayant analysé les cartouches de CA. De ce fait, les substances non quantifiées ont été par défaut considérées comme non détectées. Pour ce même point de prélèvement, 2 substances ont été quantifiées (Tétrachloroéthylène et Anthracène) et 2 ont été détectées (naphtalène et toluène) par le prélèvement de référence.

De plus, parmi les substances communément recherchées par ces 2 outils, celles quantifiées par le prélèvement de référence l’ont été à des niveaux proches des LQ. Certaines de ces substances ont une LQ prélèvement classique inférieure à LQ charbon actif. Il se pourrait alors que les différences de sensibilité analytique expliquent qu’une substance soit retrouvée par le prélèvement de référence et non par l’outil CFIS/CA.

4.3. Approche quantitative

Cette approche a pour objectif de déterminer les substances présentant les niveaux de concentration les plus élevés selon les outils de prélèvement déployés. L’objectif est d’identifier si les substances les plus retrouvées sont identiques d’un outil à l’autre. Pour cela, un classement des substances par ordre décroissant de concentration a été effectué pour chaque outil et à chaque point de prélèvement. La différence des niveaux de concentrations entre les composés métalliques et les substances organiques étant importante, le choix a été de les traiter séparément.

Deux classifications ont été réalisées : une première prenant en compte toutes les substances du projet LUMIEAU-Stra, et une seconde se focalisant uniquement sur les substances communément recherchées par les différents outils.

4.3.1. Toutes substances confondues

Cette première approche permet d’obtenir une vision globale des substances présentant les niveaux de concentration les plus élevés selon l’outil de prélèvement considéré et dans chaque zone d’étude. Le Tableau 9 présente le classement des 5 substances organiques et des 5 métaux/autres pour tous les outils déployés et tous les points de prélèvement. Pour certains points, des outils n’ont pas pu être déployés ou des résultats n’ont pas été obtenus. Les cellules représentant ces points sont grisées dans le tableau. Bien que les listes de substances recherchées soient différentes d’un outil à l’autre, la totalité des substances recherchées sont prises en compte dans ces classements.

Tableau 9 : Classement des 5 substances organiques et des 5 métaux/autres présentant des niveaux de concentrations les plus élevés selon les outils de prélèvements

		Prélèvement de référence		Cellule Prebio		CFIS-SBSE	CFIS-CA
		Organiques	Métaux, Autres	Organiques	Métaux, Autres	Organiques	Organiques
Z1N1	Point 1	Diéthylphtalate n-butylphtalate DEHP Tétrachloroéthylène Toluène	Fer Aluminium Zinc Manganèse Formaldéhyde	DEHP OP2OE Nonylphénols (LUMIEAU) NP1OE Xylènes	Zinc Cuivre Chrome Plomb Nickel		
	Point 2			DEHP Nonylphénols (LUMIEAU) NP1OE OP2OE OP1OE	Zinc Cuivre Chrome Plomb Nickel	Nonylphénols (LUMIEAU) NP1OE NP2OE OP1OE Naphtalène	
Z2N1	Point 1	Diéthylphtalate 2,4-dichlorophénol 2,4,6- Trichlorophénol Kétoprofène Bisphénol A	Fer Aluminium Zinc Manganèse Cuivre	DEHP Toluène NP1OE Dichlorométhane NP2OE	Zinc Cuivre Plomb Chrome Nickel		
	Point 2			DEHP Nonylphénols (LUMIEAU) NP1OE NP2OE Toluène	Zinc Cuivre Chrome Plomb Nickel		
	Point 3			DEHP Nonylphénols (LUMIEAU) NP1OE NP2OE Xylènes	Zinc Cuivre Chrome Nickel Plomb		

		Prélèvement de référence		Cellule Prebio		CFIS-SBSE	CFIS-CA
		Organiques	Métaux, Autres	Organiques	Métaux, Autres	Organiques	Organiques
Z3N1	Point 1	Tétrachloroéthylène DEHP Diéthylphtalate Diclofénac Kétoprofène	Fer Aluminium Zinc Caféine Manganèse	DEHP NP1OE NP2OE Hexabromobiphényle OP2OE	Zinc Cuivre Chrome Plomb Nickel	Nonylphénols (LUMIEAU) 4-tert-octylphénol --- --- ---	Tétrachloroéthylène --- --- --- ---
	Point 2	n-butylphtalate Kétoprofène Toluène Diclofénac Oxazépam	Fer Aluminium Zinc Manganèse Caféine	DEHP NP1OE NP2OE OP2OE Toluène	Zinc Cuivre Chrome Plomb Nickel	Nonylphénols (LUMIEAU) 4-tert-octylphénol --- --- ---	--- --- --- --- ---
	Point 3	Toluène Nonylphénols (LUMIEAU) NP1OE NP2OE Diclofénac <i>ex aequo</i> Kétoprofène	Fer Aluminium Zinc Manganèse Cuivre	DEHP NP1OE NP2OE Toluène OP2OE	Zinc Cuivre Chrome Plomb Nickel		
Z3N2	Point 1	Trichlorométhane Toluène 2,4-dichlorophénol Carbendazime ---	Fer Aluminium Zinc Manganèse Cuivre	Toluène Nonylphénols (LUMIEAU) DEHP Anthracène Fluoranthène	Zinc Chrome <i>ex-aequo</i> Cuivre Nickel Plomb Arsenic	Nonylphénols (LUMIEAU) OP2OE OP1OE NP2OE ---	
	Point 2	Nonylphénols (LUMIEAU) n-butylphtalate NP1OE DEHP 1,2,4,5-tétrachlorobenzène	Fer Aluminium Nickel Zinc Cuivre	DEHP Toluène Benzo(a)pyrène Anthracène Fluoranthène	Zinc Cuivre Plomb Chrome Nickel	Nonylphénols (LUMIEAU) OP1OE OP2OE NP2OE Lindane	
Zdom	Point 1	DEHP Diclofénac Trichlorométhane Kétoprofène Oxazépam <i>Ex aequo</i> Nonylphénols (LUMIEAU)	Aluminium Caféine Fer Zinc Manganèse	DEHP NP1OE Toluène Monobutylétain cation ---	Zinc Cuivre Plomb Chrome Nickel		
	Point 2	Nonylphénols (LUMIEAU) Diclofénac Kétoprofène Oxazépam Carbamazépine	Fer Aluminium Zinc Formaldéhyde Chrome	--- --- --- --- ---	Zinc Cuivre Plomb Chrome Nickel		

Pour le prélèvement de référence, à l'exception de la campagne Zdom-Point1, le classement des substances métalliques en quantité les plus importantes est similaire d'un point de prélèvement à un autre : le fer est l'élément le plus concentré dans l'échantillon, la seconde place est occupée par l'aluminium suivi du zinc. Dans la majorité des campagnes, les phtalates sont retrouvés en première voire seconde position du classement des substances organiques. Les résidus médicamenteux sont également observés dans ce classement pour plusieurs campagnes.

Quant à la cellule Prebio, le classement des substances métalliques retrouvées est également le même pour toutes les campagnes : le zinc est le métal dont la concentration est la plus élevée dans le biofilm, puis vient le cuivre et le chrome (ou le plomb pour 3 points de prélèvement). En ce qui concerne les substances organiques, le DEHP possède la concentration la plus élevée à tous les points étudiés. A l'exception du point 1 de la campagne Z2N1, ce sont les alkylphénols qui occupent la seconde place du classement des substances organiques les plus quantifiées par les cellules Prebio.

Quant au couplage CFIS/SBSE, les alkylphénols figurent en tête de classement par cet outil.

Il est observé que certaines substances faisant partie du classement des 5 substances sont communes à plusieurs outils :

- ▶ le NP10E et le Zinc pour la cellule Prebio et le prélèvement de référence au Point 3 de la Z3N1
- ▶ le Tétrachloroéthylène pour le CA et le prélèvement de référence, ou encore le DEHP pour la cellule Prebio et le prélèvement de référence au point 1 de la Z3N1.

Ainsi, d'un point de vue plus général, lors de toutes les campagnes, les 5 substances présentant un niveau de concentration le plus élevé sont :

- ▶ zinc, cuivre, chrome, DEHP et alkylphénols pour la cellule Prebio;
- ▶ les alkylphénols pour les barreaux SBSE ;
- ▶ zinc, certains phtalates et notamment ceux qui n'ont pas été recherchés par la cellule Prebio, ainsi que des résidus médicamenteux pour le prélèvement de référence.

Pour un même outil, le classement des éléments métalliques est similaire d'un point de prélèvement à l'autre.

La comparaison des classements entre tous les outils met en évidence que la liste des éléments métalliques est quasi identique. Le zinc et le chrome figurent parmi le top 5 des substances pour le prélèvement de référence et la cellule Prebio. D'ailleurs, le zinc a été retrouvé en quantité significative lors de toutes les campagnes (parmi les concentrations les plus fortes) et par les 2 outils qui le recherchent. Toutefois, d'autres substances comme l'aluminium ou le manganèse ne sont quantifiées que par le prélèvement de référence. Les résidus médicamenteux figurent dans la liste des 5 premières substances, lorsque les prélèvements ont été effectués proche de zones résidentielles (campagne zone domestique).

L'étude quantitative des résultats d'un point de vue globale révèle une complémentarité des outils de prélèvements. En effet, en prenant en compte tous les outils et la totalité des substances, il est observé que ces outils apportent des informations différentes. Néanmoins, ces différences sont principalement liées aux différences entre les listes de substances recherchées par chaque outil. L'exemple des résidus pharmaceutiques illustre ce constat puisque cette famille de substances est seulement recherchée par le prélèvement de référence et a été par conséquent seulement retrouvée avec cette technique.

4.3.2. Liste restreinte de substances

Cette approche permet de comparer le classement des substances en quantité les plus importantes par chaque outil en tenant seulement compte des substances communément recherchées par les outils (Annexe 6). Ne disposant pas de suffisamment de données pour le CA, cette technique ne sera pas discutée dans cette partie.

4.3.2.1. Prélèvement de référence et cellule Prebio

Le Tableau 10 présente le classement des 5 substances organiques et des 5 métaux et autres substances en quantité les plus importantes par le prélèvement de référence et la cellule Prebio. Ces classements ne prennent en compte que les substances communément recherchées par ces deux outils (Annexe 6). De plus, ce tableau présente seulement les points de prélèvements où ces deux techniques ont été déployées simultanément.

Tableau 10 : Classements des 5 substances organiques et des 5 métaux et autres substances en quantité les plus importantes par le prélèvement de référence et la cellule Prebio selon la liste de substances communément recherchées par ces deux outils

		Prélèvement de référence		Cellule Prebio	
		Organiques	Métaux, Autres	Organiques	Métaux, Autres
Z1N1	Point 1	DEHP Tétrachloroéthylène Toluène Nonylphénols (LUMIEAU) NP1OE	Zinc Cuivre Nickel Chrome Plomb	DEHP OP2OE Nonylphénols (LUMIEAU) NP1OE Xylènes	Zinc Cuivre Chrome Plomb Nickel
	Point 1	Monobutylétain cation --- --- ---	Zinc Cuivre Nickel Plomb Chrome	DEHP Toluène NP1OE Dichlorométhane NP2OE	Zinc Cuivre Plomb Chrome Nickel
Z3N1	Point 1	Tétrachloroéthylène DEHP Nonylphénols (LUMIEAU) NP1OE NP2OE	Zinc Cuivre Nickel Chrome Plomb	DEHP NP1OE NP2OE Hexabromodiphényle OP2OE	Zinc Cuivre Chrome Plomb Nickel
	Point 2	Toluène --- --- ---	Zinc Cuivre Plomb Nickel Chrome	DEHP NP1OE NP2OE OP2OE Toluène	Zinc Cuivre Chrome Plomb Nickel
	Point 3	Toluène Nonylphénols (LUMIEAU) NP1OE NP2OE DEHP	Zinc Cuivre Chrome Plomb Nickel	DEHP NP1OE NP2OE Toluène OP2OE	Zinc Cuivre Chrome Plomb Nickel
Z3N2	Point 1	Toluène --- --- --- ---	Zinc Cuivre Nickel Chrome Plomb	Toluène Nonylphénols (LUMIEAU) DEHP Anthracène Fluoranthène	Zinc Chrome <i>ex aequo</i> Cuivre Nickel Plomb Arsenic
	Point 2	DEHP Fluoranthène --- --- ---	Nickel Zinc Cuivre Plomb Chrome	DEHP Toluène Benzo(a)pyrène Fluoranthène <i>ex aequo</i> Anthracène Benzo(b)fluoranthène	Zinc Cuivre Plomb Chrome Nickel
Zdom	Point 1	DEHP Trichlorométhane Nonylphénols (LUMIEAU) NP1OE NP2OE	Zinc Cuivre Chrome Nickel Plomb	DEHP NP1OE Toluène Monobutylétain cation ---	Zinc Cuivre Plomb Chrome Nickel
	Point 2	Nonylphénols (LUMIEAU) --- --- --- ---	Zinc Chrome Cuivre Nickel Plomb	--- --- --- --- ---	Zinc Cuivre Plomb Chrome Nickel

Pour certains points (Z2N1-Pt1, Z3N1-Pt2 et Z3N2 Pt1 et Pt2), le prélèvement de référence n'a pas permis de quantifier autant de substances que la cellule Prebio. Et *a contrario*, en Zdom-Point 2, le prélèvement de référence a permis la quantification des nonylphénols alors qu'aucune substance organique n'a été quantifiée dans le biofilm la cellule Prebio.

Concernant les métaux, pour un même point de prélèvement, les classements issus du prélèvement de référence et de la cellule Prebio sont similaires puisqu'ils sont constitués des 5 mêmes métaux (Zinc, Cuivre, Chrome, Plomb, Nickel). Seul l'ordre de classement des substances est légèrement différent d'un outil à l'autre. A noter, toutefois, la présence d'arsenic dans le classement des substances en quantité les plus importantes pour l'outil cellule Prebio au niveau de la zone Z3N2 en Pt2, paramètre non retrouvé parmi les 5 substances les plus quantifiées par le prélèvement de référence.

Sur l'ensemble des campagnes de mesures, il apparaît également que les 5 mêmes métaux sont quantifiés à tous les points de prélèvements. Le zinc est le métal systématiquement retrouvé en tête de classement (métal présentant la plus forte concentration en métal dans les échantillons) par les 2 outils (sauf Z3N2 Pt2), suivi du cuivre pour tous les points sauf Zdom Pt2 et Z3N2 Pt2.

En ce qui concerne les substances organiques, pour un même point de prélèvement, les classements de substances de la cellule Prebio sont similaires à celui du prélèvement de référence. Ces classements sont globalement constitués des mêmes substances organiques ou à défaut de substances de la même famille chimique. Les familles retrouvées lors de ce classement sont : les phtalates (DEHP), les alkyphénols (regroupant les nonulphénols, les octylphénols et les éthoxylats), et les BTEX (toluène, xylènes). Lorsque le DEHP fait partie du classement du prélèvement de référence à un point, il fait également partie des substances les plus concentrées dans le biofilm de la cellule Prebio. Il en va de même pour les Alkyphénols (notamment NP1OE) et les BTEX (notamment toluène).

Cependant, il est également constaté que certaines substances (représentées en bleu dans le Tableau 10) font partie des substances les plus concentrées pour seulement un des deux outils. L'exemple du monobutylétain cation illustre cette observation puisqu'il fait partie du classement uniquement pour le prélèvement de référence en Z2N1-Point 1 et uniquement pour la cellule Prebio au point 2 de la zone domestique. Ces différences dans les classements concernent un nombre restreint de substances sur les 5.

Pour conclure, la comparaison des classements « cellule Prebio » et « prélèvement de référence » sur la base des substances communément recherchées par les 2 outils montre que :

- les 2 outils retrouvent globalement les mêmes classements de substances ou famille de substances ;
- les quelques différences rencontrées peuvent s'expliquer par les temps de déploiement différents entre les 2 outils (faible période de recouvrement). En effet, une substance retrouvée seulement pour un outil peut potentiellement être liée à sa présence ponctuelle dans le milieu ;
- pour la recherche des métaux, le remplacement de la technique de prélèvement de référence par la technique de la cellule Prebio serait envisageable dans les situations où des mesures semi-quantitatives suffisent (par exemple dans le cadre de mesures pour le diagnostic en amont des stations d'épuration).
- pour la recherche des substances organiques, la cellule Prebio est également un outil de substitution envisageable même si la liste de substances organiques recherchées est plus restreinte que celle possible par le prélèvement de référence mais la cellule Prebio, du fait de son principe de fonctionnement intégratif, peut permettre d'identifier des substances non détectées par la méthode conventionnelle.

4.3.2.2. Prélèvement de référence et SBSE

Le Tableau 11 présente, pour la liste de substances recherchées en communs par le prélèvement de référence et le SBSE, le classement par ordre décroissant des concentrations des 5 premières substances organiques pour ces deux outils de prélèvement. Seuls les zones de prélèvements concernant le déploiement en simultané de ces deux techniques sont présentés. Pour la campagne Z1N1, le SBSE et le prélèvement de référence n'ont pas pu être déployés au même point de prélèvement. Cependant, les résultats pour cette zone sont tout de même présentés afin d'enrichir le jeu de données pour la comparaison. Les cases grisées du tableau représentent les points pour lesquels aucun résultat n'a été obtenu pour le prélèvement de référence et la technique du SBSE.

Tableau 11 : Classement des 5 substances organiques en quantité les plus importantes par le prélèvement de référence et le couplage CFIS/SBSE pour la liste de substances communément recherchées par ces deux outils

		Prélèvement de référence	CFIS-SBSE
Z1N1	Point 1	Nonylphénols (LUMIEAU) NP1OE Naphtalène Fluoranthène Anthracène	
	Point 2		Nonylphénols (LUMIEAU) NP1OE NP2OE OP1OE Naphtalène
Z3N1	Point 1	Nonylphénols (LUMIEAU) NP1OE NP2OE Diuron Anthracène	Nonylphénols (LUMIEAU) 4-tert-octylphénol --- --- ---
	Point 2	--- --- --- ---	Nonylphénols (LUMIEAU) 4-tert-octylphénol --- --- ---
Z3N2	Point 1	--- --- --- --- ---	Nonylphénols (LUMIEAU) OP2OE OP1OE NP2OE ---
	Point 2	Nonylphénols (LUMIEAU) --- --- --- ---	Nonylphénols (LUMIEAU) OP1OE OP2OE NP2OE Lindane

Sur l'ensemble des campagnes de mesures, il en ressort que la substance commune à ce classement par outil est les Nonylphénols (Z3N1 Pt1 et Z3N2 Pt2).

D'autres substances font également partie de ce classement mais sont spécifiques à un outil. C'est le cas du diuron et de l'anthracène pour la technique du prélèvement de référence (Z3N1 Pt1) et du lindane pour le couplage CFIS/SBSE (Z3N2 Pt2).

Quant aux autres points de prélèvement (Z3N1 Pt2 et Z3N2), le principe de fonctionnement intégratif de l'outil SBSE combiné au CFIS permet de classer d'autres substances (Alkylphénols majoritairement et lindane) non référencées dans le top 5 par le prélèvement de référence.

Pour conclure, la comparaison des classements « couplage CFIS/SBSE » et « prélèvement de référence » sur la base des substances communément recherchées par les 2 outils montre que, sur les quelques déploiements réalisés, les 2 outils retrouvent globalement le même classement de substances pour les nonylphénols. Ces premiers résultats sont encourageants mais demandent à être confirmés par de nouveaux essais afin d'avoir un jeu de données plus conséquent. Le potentiel du couplage CFIS/SBSE semble intéressant et apporte des informations complémentaires par rapport à la technique de prélèvement de référence, de plus que la liste des substances recherchées par cet outil dans le cadre du projet LUMIEAU-Stra est restreinte par rapport aux capacités de l'outil SBSE et du CFIS.

Des études additionnelles et intégrant des substances supplémentaires (par exemple les résidus médicamenteux, les pesticides, ...) seraient intéressants pour compléter les connaissances sur les capacités de cet outil.

5. Conclusion

Les campagnes de mesures du projet LUMIEAU-Stra ont été l'occasion de déployer des outils de prélèvements innovants en parallèle de prélèvements de référence (échantillonnage moyenné durant 24h sous conditions réfrigérées) dans différentes zones du réseau d'assainissement de l'Eurométropole de Strasbourg.

La cellule Prebio donne accès à une information semi quantitative des substances présentes dans le milieu durant les 30 jours de déploiement. Le dispositif CFIS équipé de barreaux SBSE et de cartouches CA permet la détermination d'une concentration moyennée sur 4 jours. Contrairement au prélèvement de référence, aucun de ces deux outils innovants ne permet un rendu de résultats pour des mesures réglementaires. Néanmoins, leurs déploiements permettent la recherche de sources de substances dans le réseau d'assainissement à un coût du même ordre de grandeur voire plus faible que les méthodes conventionnelles (après optimisation du transport d'échantillons).

Le Tableau 12 rappelle les principaux avantages et limites de ces outils innovants dans le cadre de leur déploiement dans un réseau d'assainissement.

Tableau 12 : Récapitulatif des avantages et limites de la cellule Prebio et du couplage CFIS-EIP (SBSE et Charbon actif)

	CFIS (SBSE et CA)	Cellule Prebio
Avantages	<p>Calcul des concentrations des substances dans le milieu possible grâce à un prélèvement à débit constant et à l'enregistrement de la température ;</p> <p>Possibilité de placer différents types de sorbants au sein du CFIS :</p> <ul style="list-style-type: none"> ⇒ Modulation possible des substances recherchées au regard de l'affinité de ces dernières pour les sorbants sélectionnés ; ⇒ Grandes variétés de substances étudiées selon les sorbants choisis ; <p>Réduction du poids et de la taille des échantillons transportés par rapport au prélèvement classique (plusieurs litres d'eau contre quelques grammes correspondant aux poids des sorbants) ;</p> <p>Les sorbants sont réutilisables après conditionnement, le portoir des sorbants et les tubes du CFIS sont réutilisables après lavage ;</p> <p>Le CFIS est équipé d'une crépine qui filtre l'eau du milieu échantillonné et est indépendant des variations de débit</p> <ul style="list-style-type: none"> ⇒ Conditions favorables pour l'absorption des substances sur les sorbants. 	<p>Large gamme de substances recherchées ;</p> <p>Simple d'utilisation, demande peu d'entretien et peu de consommables, cellules réutilisables (si mousse changée) ;</p> <p>Si la configuration du point de prélèvement le permet, intervention non nécessaire d'opérateurs dans le réseau lors de l'installation et du retrait</p> <ul style="list-style-type: none"> ⇒ Intervention en zone H₂S possible sans équipement de protection spécifique ; ⇒ Pas de nécessité d'être plusieurs opérateurs ; <p>Pas d'électronique et fonctionne sans alimentation électrique</p> <ul style="list-style-type: none"> ⇒ Déploiement en zone Atmosphériques Explosives (ATEX) possible.
Limites	<p>Dispositif trop miniaturisé</p> <ul style="list-style-type: none"> ⇒ Opérations de maintenance, d'installation et de retrait des sorbants rendues difficiles et peu pratiques pour l'opérateur ; <p>Fragilité du portoir des sorbants, de la carte électronique à nue, des barreaux SBSE ;</p> <p>Le CFIS est sensible aux faibles températures : durcissement des tuyaux, arrêt de la pompe ;</p> <p>Pas de moyen de contrôler le bon fonctionnement du CFIS au cours du déploiement ni au moment de la relève de l'outil ;</p> <p>Les mailles de la crépine sont fines</p> <ul style="list-style-type: none"> ⇒ Risque de bouchage par les macrodéchets. 	<p>Technique semi-quantitative (masse de substances par masse de biofilm)</p> <p>Nécessite d'être en permanence immergé pour permettre le développement et la survie du biofilm (prévoir un système de flottation)</p> <p>Le temps de déploiement est à adapter en cas d'eaux claires parasites, de grosses pluies dans les réseaux unitaires (nécessite parfois d'être rallongé) ;</p> <p>Encrassement par accumulation de macrodéchets (lingettes)</p> <ul style="list-style-type: none"> ⇒ Perturbation de l'écoulement des eaux, montée en charge du réseau ; ⇒ Perte possible des cellules (décrochage à cause du poids) ; <p>Préférer une installation dans des collecteurs de gros diamètres.</p>

D'un point de vue opérationnel, il en ressort que :

► Le coût de la cellule Prebio (achat, déploiement et analyse des substances recherchées) est moindre par rapport au prélèvement de référence. De plus, grâce à sa simplicité d'utilisation, la cellule Prebio a l'avantage de ne nécessiter aucune formation spécifique pour son déploiement. Une sensibilisation est toutefois utile pour assurer le bon déroulement du prélèvement (diamètre de réseau préférentiel, présence ou non de macrodéchets, technique d'accroche ...). En effet, bien que son installation soit simple, la sélection du lieu de déploiement est très importante pour assurer la récupération des cellules et le développement du biofilm. Son immersion constante est primordiale pour le développement du biofilm. Il faut privilégier l'installation des cellules Prebio dans des collecteurs de diamètres suffisamment larges (supérieurs à 300-400 mm) afin d'éviter une montée en charge du réseau qui pourrait entraîner leur décrochage.

► Le principe du dispositif CFIS (débit constant d'eau apportée vers les sorbants) est intéressant car il permet d'obtenir une information quantitative sur les substances recherchées pour un coût total inférieur à celui de la méthode de référence. Toutefois, une formation spécifique est nécessaire pour déployer et interpréter les résultats issus de ce dispositif. Comme pour la méthode de référence, il faut éviter son déploiement dans les zones présentant beaucoup de macrodéchets.

D'un point de vue qualitatif, la comparaison entre les résultats analytiques des échantillons prélevés selon les techniques de référence et ceux issus des outils innovants a été l'occasion d'observer que sur l'ensemble des résultats le pourcentage de quantification des cellules Prebio est équivalent à celui de la méthode de référence. L'observation au cas par cas des données analytiques des cellules Prebio montre toutefois que l'échantillonnage via cet outil a permis la semi-quantification de substances seulement détectées voire non détectées par la méthode de référence.

Les difficultés opérationnelles rencontrées lors des différentes campagnes font qu'il y a peu de données concernant les barreaux SBSE et les cartouches CA. Face à cette faible quantité de données et à l'absence de recouvrement temporelle entre le prélèvement classique et le CFIS (barreau SBSE et cartouches CA), la comparaison entre ces 3 outils est rendue compliquée. Les résultats issus du déploiement des barreaux SBSE semble montrer que le pourcentage de quantification de ces derniers est inférieur à celui du prélèvement classique mais des données supplémentaires sont nécessaires pour compléter ce travail de comparaison d'outils.

Une interprétation quantitative des résultats a été réalisé. Un classement des substances par ordre décroissant de concentration a été réalisé selon l'outil de prélèvement considéré. Il en ressort que les métaux, pour un même point de prélèvement, les classements issus de la méthode de référence et de la cellule Prebio sont similaires. En ce qui concerne les substances organiques, pour un même point de prélèvement, les classements de substances sont similaires. Ils sont globalement constitués des mêmes substances organiques ou à défaut de substances de la même famille chimique. Quant aux substances communément recherchées par la méthode de référence et le CFIS/SBSE, les classements sont également similaires. Ce constat reste à être confirmé par de nouveaux points de mesure

Ces premiers résultats montrent que globalement la mise en œuvre des outils intégratifs permet de retrouver les mêmes classements de substances (ou famille de substances) que la méthode de référence. Les quelques différences rencontrées peuvent s'expliquer par les faibles durées de recouvrement entre les outils. En effet, une substance retrouvée seulement pour un outil peut potentiellement être liée à sa présence ponctuelle dans le milieu.

Pour les métaux, le remplacement de la méthode de référence par la technique de la cellule Prebio serait envisageable dans les situations où des mesures semi-quantitatives suffisent (par exemple dans le cadre de mesures pour le diagnostic en amont des stations d'épuration).

Pour les substances organiques, la cellule Prebio est également un outil de substitution envisageable même si la liste de substances organiques qui peut être recherchée via cet outil est plus restreinte que celle de la méthode de référence.

Quant à la technique de la SBSE couplée au CFIS, les résultats sont encourageants d'autant plus que la liste des substances recherchées par cet outil dans le cadre du projet LUMIEAU-Stra est restreinte par rapport aux capacités de l'outil SBSE.

Pour la technique du charbon actif couplée au CFIS, il n'est pas possible d'émettre un avis sur l'apport de cet outil innovant par rapport à la technique de référence car les résultats obtenus ne sont pas suffisamment représentatifs (données que pour 2 points de prélèvement).

Afin de conforter et étayer ces premiers enseignements, il serait opportun de compléter la comparaison des outils par de nouvelles campagnes de mesures. Elles pourraient également être l'occasion d'effectuer un plus grand nombre de prélèvements de référence par campagne afin d'obtenir un meilleur recouvrement de la durée de déploiement des différents outils, d'améliorer l'identification des substances et le suivi de leurs concentrations dans le milieu durant les 4 jours de prélèvement pour le CFIS et les 4 semaines de déploiement pour la cellule Prebio. Cela permettrait une comparaison plus pertinente des outils innovants avec le prélèvement de référence.

Des pistes d'amélioration concernant les outils innovants ont également été émises afin de gagner en opérationnalité sur le terrain et en gamme/nombre de substances. Ces pistes concernent :

► Le dispositif CFIS : la cellule accueillant les sorbants est trop miniaturisée, elle pourrait être agrandie afin de faciliter les opérations d'installation et de retrait des sorbants pour les opérateurs et éventuellement permettre de rajouter un autre type de sorbant ayant une affinité avec des substances différentes. De plus, les dysfonctionnements du CFIS rencontrés lors de quelques déploiements ne peuvent être observés qu'a *posteriori* et il est compliqué dans l'état actuel de déterminer la raison du dysfonctionnement et le moment où le CFIS a arrêté de fonctionner. Une amélioration pourrait passer par l'installation d'un système de suivi de l'écoulement de l'eau en sortie du CFIS ou encore la mise en place d'un journal d'évènement référençant les dysfonctionnements de la pompe. Cela permettrait, en cas de dysfonctionnement, de savoir quand celui-ci a eu lieu et de déterminer de façon plus simple la durée réelle de fonctionnement du CFIS (et par extension la durée d'exposition des sorbants) afin de valider le prélèvement.

► la cellule Prebio : une géolocalisation de la cellule Prebio pourrait être utile. Cette géolocalisation permettrait de retrouver plus facilement une cellule lors que celle-ci décrochée lors d'un épisode pluvieux par exemple.

6. Sigles & Abréviations

ATEX : Atmosphères Explosives
BTEX : Benzène Toluène Ethylbenzène Xylène
CA : Charbons Actifs
CFIS : Continuous Flow Integrative Sampler (Echantillonneur intégratif à flux continu)
COHV : Composés Organo-Halogénés Volatils
DEHP : Di(2-éthylhexyl)phtalate
EIP : Echantillonneur Intégratif Passif
EMS : Eurométropole de Strasbourg
HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HLB : Hydrophilic - Lipophilic Balance
LD : Limite de détection
LDPE : Low Density PolyEthylene (Polyéthylène à basse densité)
LUMIEAU-Stra : Lutte contre les micropolluants dans les eaux urbaines de Strasbourg
LQ : Limite de quantification
MES : Matières en suspension
MTES : Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire
PBDE : PolyBromoDiphénylEthers
PCB : PolyChloroBiphényles
PDMS : PolyDiMéthylSiloxane
PFOS : Acide Perfluorooctanesulfonique
SBSE : StirBar Sorptive Extraction (Barreau d'agitation pour l'extraction par sorption)

7. Bibliographie

- [1] **Botta F., Dulio V., 2014** : Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM - Rapport Final, DRC-13-136939-12927A, 139 pp.
- [2] **Fischer M.P., 2014** : Etude DCE & Artisanat. CNIDEP
- [3] **Arrêté du 7 août 2015** modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement – Journal Officiel de la République Française.
- [4] **Gouzy A., Denize C., Jehanne M., 2014** : Classification des substances et programmes de mesures - Eléments d'aide à la décision - Convention INERIS-ONEMA 2013-2015, DRC-14-136882-01394A.
- [5] **Lestremau F., 2012** : Analyse des PBDE dans les eaux de surface brutes par extraction par barreau aimanté absorbant (SBSE) – Rapport Aquaref 2012 – 73 p.
- [6] **Mazzella N., Coquery M., Miège C., Berho C., Ghestem J.-P., Togola A., Gonzalez J.-L., Tixier C., Lardy-Fontan S., 2011** : Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. Irstea, 80 p.
- [7] **Togola A., 2014** : Potentialité et limites de la technique SBSE pour l'analyse de substances organiques dans les eaux – Rapport final. BRGM/RP-63881-FR, 23p, 10fig.
- [8] **Wells M. J. M., 2003** : Principles of extraction and the extraction of semivolatile organics from liquids. Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Inc.: 37-138.
- [9] **David, F., Tienpont B., Sandra P., 2003** : Stir-bar sorptive extraction of trace organic compounds from aqueous matrices. LC-GC North America 21 (2) : 108-118.
- [10] **Margoum C., Assoumani A., Coquery M., 2011** : Utilisation des SBSE in situ comme échantillonneurs passifs de pesticides moyennement polaires à hydrophobes. Détermination en laboratoire des cinétiques et taux d'échantillonnage et première application in situ. Cemagref.
- [11] **Llorca J., Gutierrez C., Capilla E., Tortajada R., Sanjuan L., Fuentes A., Valor I., 2009** : Constantly stirred sorbent and continuous flow integrative sampler. New integrative samplers for the time weighted average water monitoring. Journal of Chromatography A, 1216 (2009) 5783-5792.
- [12] **Vrana B., Mills G A., Allan I J., Dominiak E., Svensson K., Knutsson J., Morrison G., Greenwood R., 2005** : Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water – Trends in Analytical Chemistry, Vol. 24, No. 10.
- [13] **Clisson C. 2015** : Evaluation et application de la méthode de traitement d'échantillon par extraction sur absorbant pour la mesure de polluants à des niveaux de traces dans les milieux aquatiques – Rapport de stage INERIS – 70 p.
- [14] **Silva A R M., Portugal F CM., Nogueira J M F., 2008** : Advances in stir bar sorptive extraction for the determination of acidic pharmaceuticals in environmental water matrices. Comparison between polyurethane and polydimethylsiloxane polymeric phases. Journal of Chromatography A, 1209, 10–16.
- [15] **Margoum C., Lombard A., Guillemain C., Assoumani A., 2015** : Détection des pics de contamination en pesticides par la passive-SBSE – Rapport Aquaref 2015 – 49 p.
- [16] **Medeiros A. C. A. P., 2016** : Etude expérimentale de la formation des biofilms sous conditions hydrodynamiques contrôlées. Thèse Université Grenoble Alpes.
- [17] **Monroe D., 2007** : Looking for Chinks in the Armor of Bacterial Biofilms. PLoS Biol, 5(11), e307
- [18] **Stoodley, P., Sauer, K., Davies, D. G., & Costerton, J. W., 2002** : Biofilms as Complex Differentiated Communities. Annual Review of Microbiology, 56(1), 187–209.
- [19] **SCHORER M., EISELE M., 1997** : Accumulation of inorganic and organic pollutants by biofilms in the aquatic environment. Water, Air and Soil Pollution 99: 651-659.
- [20] **FD T 90-523-2 (2008)** Qualité de l'eau - Guide de prélèvement pour le suivi de qualité des eaux dans l'environnement - Partie 2 : prélèvement d'eau résiduaire.
- [21] **Eymery F., Choubert J.-M., Lepot B., Gasperi J., Lachenal J., Coquery M., 2011** : Guide technique opérationnel : Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel, Première version. Irstea/Cemagref, 85 p.

8. Table des illustrations

Figure 1 : Photo d'un CFIS (à gauche), du système interne (au milieu) et schéma de son fonctionnement (à droite)	16
Figure 2 : Exemple d'installation du CFIS au sein d'un réseau d'assainissement	17
Figure 3 : Photos du portoir accueillant les supports SBSE et les cartouches de charbon actif au sein de la cellule en acier du CFIS.	17
Figure 4 : Evolution de la masse d'analyte dans la phase réceptrice en fonction du temps d'exposition	17
Figure 5 : Photo d'un barreau SBSE	18
Figure 6 : Photo d'une cartouche de charbons actifs	19
Figure 7 : Photos de la crépine du CFIS encrassée après prélèvement (lingettes à gauche et au milieu, dépôt sur le maillage de la crépine à droite)	21
Figure 8 : Etapes de formation du biofilm sur un support	22
Figure 9 : Photo de 3 cellules Prebio : 3 tubes maillés et leur mousse	23
Figure 10 : Cellule Prebio ayant accumulé des macrodéchets après prélèvement	24
Figure 11 : Stratégie de mesures des campagnes sur une zone	25
Figure 12 : Stratégie et durée de déploiement des outils	26
Figure 13 : Comparaison des substances quantifiées et seulement détectées entre le prélèvement classique (Ech 24h) et la cellule Prebio : Prélèvement en Z1N1- Point 1	30
Figure 14 : Comparaison des substances quantifiées et seulement détectées par le prélèvement classique (Ech 24h) et par le support SBSE. Prélèvement en Z3N1 – Point 1	32
Figure 15 : Comparaison des substances quantifiées et seulement détectées par le prélèvement classique et la cartouche de charbons actifs. Prélèvement en Z3N1 – Point 1	33
Tableau 1 : Avantages et limites des sorbants	20
Tableau 2 : Avantages et limites de l'utilisation du CFIS et du couplage CFIS/sorbants	20
Tableau 3 : Avantages et limites de la cellule Prebio	24
Tableau 4 : Nombre de substances recherchées pour chaque outil déployé lors des campagnes de mesures	26
Tableau 5 : Liste des outils de prélèvement déployés lors des campagnes de mesures	27
Tableau 6 : Nombre de substances analysées, quantifiées et détectées par chaque outil déployé et à chaque point de mesures	27
Tableau 7 : Nombre et pourcentage de substances quantifiées par le prélèvement 24h et la cellule Prebio pour les substances communément recherchées (58 substances) et pour les points de prélèvement communs	29
Tableau 8 : Nombre et pourcentage de substances quantifiées et uniquement détectées par le prélèvement 24h et le barreau SBSE pour les substances communément recherchées (27 substances communes) et pour les points de prélèvement communs	31
Tableau 9 : Classement des 5 substances organiques et des 5 métaux/autres les plus concentrés selon les outils de prélèvements	34
Tableau 10 : Classements des 5 substances organiques et des 5 métaux et autres substances les plus quantifiées par le prélèvement classique et la cellule Prebio selon la liste de substances communément recherchées par ces deux outils	37
Tableau 11 : Classement des 5 substances organiques les plus quantifiées par le prélèvement classique et le SBSE pour la liste de substances communément recherchées par ces deux outils	38
Tableau 12 : Récapitulatif des avantages et limites de la cellule Prebio et du couplage CFIS-EIP (SBSE et Charbon actif)	40

9. Annexes

9.1. Annexe 1 : Substances retenues pour le projet LUMIEAU-Stra et outils de prélèvement déployés

Code Sandre ⁵	Numéro CAS	Nom des substances	Famille chimique	Outils de prélèvement
1959	140-66-9	4-tert-Octylphenol	Alkylphénols	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
5474	104-40-5	4-n-nonylphénol	Alkylphénols	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
6366	26027-38-3 28679-13-2 27986-36-3	NP1OE (4-nonylphénol monoéthoxylate)	Alkylphénols	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
6369	20427-84-3 27176-93-8 156609-10-8	NP2OE (4-nonylphénol diéthoxylate)	Alkylphénols	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
6370	2315-67-5	OP1OE (4-octylphénol monoéthoxylate)	Alkylphénols	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
6371	2315-61-9	OP2OE (4-octylphénol diéthoxylate)	Alkylphénols	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
6598	25154-52-3 84852-15-3	Nonylphénols linéaire ou ramifiés (mélange sans 4-n-nonylphénol)	Alkylphénols	Prélèvement classique
6600	1806-26-4 140-66-9	p-octylphénols (mélange de 4-t-OP et 4-n-OP)	Alkylphénols	Prélèvement classique
2766	80-05-7	Bisphénol A	Alkylphénols	Prélèvement classique
1591	106-47-8	4 chloroaniline	Anilines	Prélèvement classique
1592	108-42-9	3 chloroaniline	Anilines	Prélèvement classique
1593	95-51-2	2 chloroaniline	Anilines	Prélèvement classique
1815	1163-19-5	Décabromodiphényléther (BDE 209)	PBDE	Prélèvement classique
2910	207122-16-5	Heptabromodiphényléther (BDE 183)	PBDE	Prélèvement classique
2911	207122-15-4	Hexabromodiphényléther (BDE 154)	PBDE	Prélèvement classique
2912	68631-49-2	Hexabromodiphényléther (BDE 153)	PBDE	Prélèvement classique
2915	189084-64-8	Pentabromodiphényléther (BDE 100)	PBDE	Prélèvement classique
2916	60348-60-9	Pentabromodiphényléther (BDE 99)	PBDE	Prélèvement classique
2919	5436-43-1	Tétabromodiphényléther (BDE 47)	PBDE	Prélèvement classique
2920	41318-75-6	Tribromodiphényléther (BDE 28)	PBDE	Prélèvement classique
1114	71-43-2	Benzène	BTEX	Prélèvement classique, Cellule Prebio, Charbon Actif
1633	98-82-8	Isopropylbenzène	BTEX	Prélèvement classique
1780	1330-20-7	Xylènes (Somme o,m,p)	BTEX	Prélèvement classique, Cellule Prebio, Charbon Actif
1497	100-41-4	Ethylbenzène	BTEX	Prélèvement classique, Cellule Prebio, Charbon Actif
1278	108-88-3	Toluène	BTEX	Prélèvement classique,

⁵ Code d'identification des substances attribué par le Service d'Administration Nationale des Données et Référentiels sur l'Eau.

				Cellule Prebio, Charbon Actif
1283	120-82-1	1,2,4 trichlorobenzène	Chlorobenzènes	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio, Charbon Actif
1467	108-90-7	Chlorobenzène	Chlorobenzènes	Prélèvement classique
1631	95-94-3	1,2,4,5 tétrachlorobenzène	Chlorobenzènes	Prélèvement classique
1235	87-86-5	Pentachlorophénol	Chlorophénols	Prélèvement classique, Cellule Prebio
1471	95-57-8	2 chlorophénol	Chlorophénols	Prélèvement classique
1486	120-83-2	2,4 dichlorophénol	Chlorophénols	Prélèvement classique
1548	95-95-4	2,4,5 trichlorophénol	Chlorophénols	Prélèvement classique
1549	88-06-2	2,4,6 trichlorophénol	Chlorophénols	Prélèvement classique
1636	59-50-7	4-chloro-3-méthylphénol	Chlorophénols	Prélèvement classique
1650	106-48-9	4 chlorophénol	Chlorophénols	Prélèvement classique
1651	108-43-0	3 chlorophénol	Chlorophénols	Prélèvement classique
1272	127-18-4	Tétrachloroéthylène	COHV	Prélèvement classique, Cellule Prebio, Charbon Actif
1286	79-01-6	Trichloroéthylène	COHV	Prélèvement classique, Cellule Prebio, Charbon Actif
1135	67-66-3	Chloroforme (Trichlorométhane)	COHV	Prélèvement classique, Cellule Prebio, Charbon Actif
1161	107-06-2	1,2-dichloroéthane	COHV	Prélèvement classique, Cellule Prebio, Charbon Actif
1168	75-09-2	Chlorure de méthylène (Dichlorométhane)	COHV	Prélèvement classique, Cellule Prebio, Charbon Actif
1276	56-23-5	Tétrachlorure de carbone	COHV	Prélèvement classique, Cellule Prebio, Charbon Actif
1702	50-00-0	Formaldehyde	Autres	Prélèvement classique
1115	50-32-8	Benzo(a)pyrène	HAP	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
1116	205-99-2	Benzo(b)fluoranthène	HAP	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
1117	207-08-9	Benzo(k)fluoranthène	HAP	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
1118	191-24-2	Benzo(g,h,i)pérylène	HAP	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
1191	206-44-0	Fluoranthène	HAP	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
1204	193-39-5	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	HAP	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
1453	83-32-9	Acénaphthène	HAP	Prélèvement classique
1458	120-12-7	Anthracène	HAP	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio, Charbon Actif
1517	91-20-3	Naphtalène	HAP	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio, Charbon Actif
1524	85-01-8	Phénanthrène	HAP	Prélèvement classique
2613	88-72-2	2-nitrotoluène	Nitroaromatique	Prélèvement classique
2614	98-95-3	Nitrobenzène	Nitroaromatique	Prélèvement classique
2542	78763-54-9	Monobutylétain cation	Organoétains	Prélèvement classique, Cellule Prebio
2879	36643-28-4	Tributylétain cation	Organoétains	Prélèvement classique,

				Cellule Prebio
6372	668-34-8	Triphénylétain cation	Organoétains	Prélèvement classique, Cellule Prebio
7074	14488-53-0	Dibutylétain cation	Organoétains	Prélèvement classique, Cellule Prebio
1239	7012-37-5	PCB 28	PCB	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
1241	35693-99-3	PCB 52	PCB	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
1242	37680-73-2	PCB 101	PCB	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
1243	31508-00-6	PCB 118	PCB	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
1244	35065-28-2	PCB 138	PCB	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
1245	35065-27-1	PCB 153	PCB	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
1246	35065-29-3	PCB 180	PCB	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
1129	10605-21-7	Carbendazime	Pesticides	Prélèvement classique
1136	15545-48-9	Chlortoluron	Pesticides	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
1141	94-75-7	2,4-D	Pesticides	Prélèvement classique, Cellule Prebio
1166	106-46-7	1,4 dichlorobenzène	Chlorobenzènes	Prélèvement 24h
1177	330-54-1	Diuron	Pesticides	Prélèvement classique, SBSE
1203	58-89-9	Hexachlorocyclohexane (Lindane)	Pesticides	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
1208	34123-59-6	Isoproturon	Pesticides	Prélèvement classique, Cellule Prebio
1209	330-55-2	Linuron	Pesticides	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
1212	94-74-6	2,4-MCPA	Pesticides	Prélèvement classique, Cellule Prebio
1667	19666-30-9	Oxadiazon	Pesticides	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
5438	2385-85-5	Mirex	Pesticides	Prélèvement classique, Cellule Prebio
5537	608-73-1 =319-84-6 + 319-85-7 + 319-86-8 + 58-89-9 + 6108-10-7	Somme des Hexachlorocyclohexanes	Pesticides	Prélèvement classique, SBSE, Cellule Prebio
1462	84-74-2	n-Butyl Phtalate	Plastifiants	Prélèvement classique
1527	84-66-2	Diéthyl phtalate	Plastifiants	Prélèvement classique
1924	85-68-7	Butyl benzyl phtalate	Plastifiants	Prélèvement classique
5325	84-69-5	Diisobutyl phtalate	Plastifiants	Prélèvement classique
6616	117-81-7	Di(2-ethylhexyl)phtalate (DEHP)	Plastifiants	Prélèvement classique
5296	298-46-4	Carbamazepine	Pharmaceutiques	Prélèvement classique
5349	15307-86-5	Diclofenac	Pharmaceutiques	Prélèvement classique
5353	22071-15-4	Ketoprofene	Pharmaceutiques	Prélèvement classique
5356	723-46-6	Sulfamethoxazole	Pharmaceutiques	Prélèvement classique
5375	604-75-1	Oxazepam	Pharmaceutiques	Prélèvement classique
6644	120-47-8	Ethylparaben	Parabènes	Prélèvement classique
6693	94-13-3	Propylparaben	Parabènes	Prélèvement classique
6695	99-76-3	Methylparaben	Parabènes	Prélèvement classique

1465	79-11-8	Acide chloroacétique	Autres	Prélèvement classique
1584	92-52-4	Biphényle	Autres	Prélèvement classique
6509	335-76-2	Perfluoro-N-decanoic acid	Autres	Prélèvement classique
1847	126-73-8	Tributylphosphate	Organophosphorés	Prélèvement classique
1922	36355-01-8	Hexabromobiphényl	PBDE	Prélèvement classique
2052	67-56-1	Méthanol	Autres	Prélèvement classique, Cellule Prebio
6519	58-08-2	Caféine	Autres	Prélèvement classique
6560	1763-23-1	Acide sulfonique de perfluorooctane (PFOS)	Autres	Prélèvement classique, Cellule Prebio
1361	7440-61-1	Uranium	Métaux totaux	Prélèvement classique
1368	7440-22-4	Argent	Métaux totaux	Prélèvement classique
1369	7440-38-2	Arsenic	Métaux totaux	Prélèvement classique, Cellule Prebio
1370	7429-90-5	Aluminium	Métaux totaux	Prélèvement classique
1373	7440-32-6	Titane	Métaux totaux	Prélèvement classique
1376	7440-36-0	Antimoine	Métaux totaux	Prélèvement classique
1377	7440-41-7	Béryllium	Métaux totaux	Prélèvement classique
1379	7440-48-4	Cobalt	Métaux totaux	Prélèvement classique
1380	7440-31-5	Etain	Métaux totaux	Prélèvement classique
1382	7439-92-1	Plomb	Métaux totaux	Prélèvement classique, Cellule Prebio
1383	7440-66-6	Zinc	Métaux totaux	Prélèvement classique, Cellule Prebio
1384	7440-62-2	Vanadium	Métaux totaux	Prélèvement classique
1385	7782-49-2	Sélénium	Métaux totaux	Prélèvement classique
1386	7440-02-0	Nickel	Métaux totaux	Prélèvement classique, Cellule Prebio
1387	7439-97-6	Mercure	Métaux totaux	Prélèvement classique, Cellule Prebio
1388	7440-43-9	Cadmium	Métaux totaux	Prélèvement classique, Cellule Prebio
1389	7440-47-3	Chrome	Métaux totaux	Prélèvement classique, Cellule Prebio
1392	7440-50-8	Cuivre	Métaux totaux	Prélèvement classique, Cellule Prebio
1393	7439-89-6	Fer	Métaux totaux	Prélèvement classique
1394	7439-96-5	Manganèse	Métaux totaux	Prélèvement classique
1395	7439-98-7	Molybdène	Métaux totaux	Prélèvement classique
2555	7440-28-0	Thallium	Métaux totaux	Prélèvement classique
1106	59473-04-0	AOX	Paramètres indiciaires	Prélèvement classique, Cellule Prebio
1305		Matières en Suspension	Paramètres indiciaires	Prélèvement classique
1314		Demande Chimique en Oxygène	Paramètres indiciaires	Prélèvement classique
1313		Demande Biologique en Oxygène 5 jours	Paramètres indiciaires	Prélèvement classique
1337	16887-00-6	Chlorures	Paramètres indiciaires	Prélèvement classique
1338	14808-79-8	Sulfates	Paramètres indiciaires	Prélèvement classique
1390		Cyanures totaux	Paramètres indiciaires	Prélèvement classique
7073	16984-48-8	Fluorures	Paramètres indiciaires	Prélèvement classique
1440		Indice Phénol	Paramètres indiciaires	Prélèvement classique
1841		Carbone Organique Total	Paramètres indiciaires	Prélèvement classique
7009		Somme de l'indice hydrocarbure et de l'indice hydrocarbure volatil	Paramètres indiciaires	Prélèvement classique

9.2. Annexe 2 : Taux d'échantillonnage (R_s) des barreaux SBSE de l'étude LUMIEAU

Famille de substances	Substances	Sandre	R _s (5-10°C) (ml/j)	R _s (10-15°C) (ml/j)
Alkylphénols	4-Nonylphénols	1958	10,74	14,37
	4-tert-octylphénol ¹	1959	10,74	14,37
	Nonylphénols (mélange) ¹	6598	10,74	14,37
	NP1OE ¹	6366	10,74	14,37
	NP2OE ¹	6369	10,74	14,37
	OP1OE ¹	6370	10,74	14,37
	OP2OE ¹	6371	10,74	14,37
HAP	B(a)P	1115	5,65	9,92
	B(b)F	1116	12,32	15,46
	B(k)F	1117	6,05	10,56
	B(ghi)P	1118	NC	1,53
	Fluoranthène	1191	11,47	17,11
	Indéno(123-cd)Pyrène	1204	2,79	4,61
	Anthracène	1458	13,76	17,15
Naphtalène	1517	21,08	26,53	
PCB	PCB 28	1239	5,80	13,51
	PCB 52	1241	12,10	13,97
	PCB 101	1242	6,44	12,28
	PCB 118	1243	8,28	13,51
	PCB 138	1244	5,34	7,70
	PCB 153	1245	3,45	6,48
Pesticides	α-HCH	1200	24,65	27,63
	β-HCH	1201	24,65	27,63
	γ-HCH (Lindane)	1203	21,33	24,77
	δ-HCH	1202	24,65	27,63

¹Valeur de R non communiquée, valeur supposée identique à celle du 4-Nonylphénols

9.3. Annexe 3 : Taux d'échantillonnage (R_s) des charbons actifs de l'étude LUMIEAU

Famille	Substances	Sandre	R _s (5-10°C) (ml/j)
BTEX	Benzène	1114	0,69
	Toluène	1278	1,08
	Ethylbenzène	1497	3,52
	Xylènes (Somme o,m,p)	1780	NC
Chlorobenzènes	1,2,4 trichlorobenzène	1283	NC
COHV	Chloroforme (trichlorométhane)	1135	0,56
	1,2 dichloroéthane	1161	0,28
	Chlorure de méthylène (dichlorométhane)	1168	0,58
	Tétrachloroéthylène	1272	2,17
	Tétrachlorure de carbone	1276	1,26
	Trichloroéthylène	1286	3,55
HAP	Anthracène	1458	NC
	Naphtalène	1517	NC

NC : valeur non communiquée

9.4. Annexe 4 : Extrait du cahier des clauses techniques particulières pour le marché de prélèvements et d'analyses pour le projet LUMIEAU-Stra (lot 1)

3.1 - Lot 1 : Prestation de prélèvements et analyse d'échantillons d'eaux résiduaires et eaux pluviales

3.1.1. Descriptif des prestations demandées :

Les prestations demandées pour ce lot 1 consistent en la réalisation de campagnes de prélèvements d'échantillons et d'analyse d'échantillons. Les échantillons à prélever sont des eaux résiduaires. Les lieux de prélèvement sont situés sur le réseau d'assainissement de l'Eurométropole de Strasbourg et au sein d'établissements artisanaux. Les échantillons à analyser sont des eaux résiduaires ou des eaux pluviales.

Les lieux et points de prélèvements seront définis par l'Eurométropole de Strasbourg. Les campagnes de prélèvements se dérouleront sur 24h ou sur des périodes plus courtes (par exemple, sur une période de 2h dans le cas d'un prélèvement au sein d'un établissement artisanal), à des dates fixées par l'Eurométropole de Strasbourg en accord avec le titulaire du marché.

La demande de prestation pour ce lot regroupe tout ou partie des opérations suivantes :

- la mesure en continu de débits ;
- les prélèvements ;
- les analyses ;
- la fourniture de rapports.

Le titulaire du marché suivra les prescriptions techniques applicables aux opérations de prélèvements et d'analyses indiquées dans l'annexe 5 de la circulaire du 5 janvier 2009 (voir Annexe I).

Une visite préalable aux campagnes de prélèvement sera organisée pour chaque lieu de prélèvement afin d'évaluer la faisabilité des prélèvements (accessibilité, sécurité, limitation des impacts sur les activités alentours) et la position exacte des points de prélèvement. Cette visite fera intervenir l'Eurométropole de Strasbourg et le titulaire du marché. Elle sera organisée par l'Eurométropole de Strasbourg en accord avec le titulaire du marché. Cette visite contribuera à l'établissement du plan de prévention (voir 3.1.6).

3.1.2. Mesure de débit

La mesure de débit au niveau du point de prélèvement est réalisée suivant les normes en vigueur à l'aide de débitmètres hauteur/vitesse en continu pendant la durée du prélèvement, en comptabilisant les volumes horaires. Le matériel sera fourni par le titulaire du marché. Le matériel et la configuration sont à indiquer dans le rapport de prélèvement (voir 3.1.5.).

3.1.3. Prélèvements

Le titulaire du marché devra être accrédité selon la norme NF EN ISO/CEI 17025 pour l'échantillonnage. Les opérations de prélèvements et d'échantillonnage devront s'appuyer sur les normes en vigueur :

- 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'eaux résiduaires » ;
- le guide FD T 90-524 « Contrôle Qualité - Contrôle qualité pour l'échantillonnage et conservation des eaux ».

Le titulaire du marché suivra les recommandations d'échantillonnage préconisées par AQUAREF (http://www.onema.fr/IMG/pdf/2011_057.pdf).

Les campagnes de mesures seront réalisées exclusivement par temps sec.

Echantillonnage

Lorsque l'échantillonnage demandé sera un prélèvement moyen 24h, les préleveurs seront asservis aux débits. Un calibrage du préleveur sera effectué lors de l'installation. Pour tout autre type de prélèvement (autre qu'un prélèvement moyen 24h), la modalité de prélèvement sera définie en accord avec l'Eurométropole de Strasbourg à la suite des informations recueillies lors de la visite préalable (voir 3.1.1.).

Le matériel d'échantillonnage utilisé sera fourni par le titulaire du marché. Un nettoyage de ce matériel sera réalisé avant chaque campagne de prélèvement, suivant les étapes suivantes :

- Nettoyage à l'eau ;
- Nettoyage avec du détergent alcalin puis à l'eau acidifiée (acide acétique à 80 %, dilué au quart) ;

- Rinçage uniquement au solvant de qualité pour analyse de résidus des éléments en verre et en téflon (ne pas rincer les portions de tuyaux en silicone se trouvant au niveau de la pompe) ;
- Rinçage à l'eau exempte de micropolluants.

Le matériel d'échantillonnage respectera les points suivants :

- Echantillonneur automatique réfrigéré fixe ou portatif équipé d'un flacon de collecte en verre à ouverture large permettant le passage d'une pale d'agitation pour l'homogénéisation lors de l'étape de conditionnement ;
- Tuyau d'aspiration en Téflon® (éviter un tuyau en matière plastique avec uniquement un revêtement intérieur en Téflon® dont les propriétés s'altèrent au cours du temps) ;
- Selon la nature de l'échantillonneur automatique, pour les appareils à dépression : bol en verre recommandé (mais non imposé ; autre matériau sous réserve d'avoir démontré l'absence de relargage) et pour les appareils ayant une pompe péristaltique : tuyau d'écrasement récent en silicone (cas d'un prélèvement moyen 24h) ;
- Pale d'agitation en Téflon® ou en inox pour l'homogénéisation lors du conditionnement, de préférence une pale créant un flux axial et de diamètre environ 1/3 du diamètre du flacon collecteur.

Un contrôle métrologique de l'appareil de prélèvement doit être réalisé périodiquement sur les points suivants :

- Justesse et répétabilité du volume prélevé ;
- Vitesse de circulation de l'eau résiduaire dans les tuyaux.

Les critères à respecter sont définis dans le guide FD T 90-523-2 et dans l'Annexe I 3.4.

Le prélèvement d'échantillons satisfait aux exigences suivantes :

- Les prélèvements sont réalisés en continu à l'aide de préleveurs automatiques réfrigérés entre $5 \pm 3^\circ\text{C}$;
- L'échantillon sera réparti dans un flaconnage adapté aux types d'analyse (fournis par les laboratoires d'analyses, voir 3.1.4.) ;
- La fréquence de prélèvement permet d'obtenir au moins 150 prélèvements élémentaires d'un volume minimum de 100 mL sur 24h et un échantillon minimal de 15 L ;
- Le point de prélèvement est situé dans une zone turbulente, à mi-hauteur de la colonne d'eau et à une distance suffisante des parois pour éviter toute contamination par les dépôts ou que les biofilms s'y développent.

Lorsque le prélèvement demandé est différent d'un prélèvement moyen 24h, le titulaire du marché doit démontrer que le matériel utilisé ne modifie pas l'échantillon à son contact.

Le volume prélevé devra être représentatif des flux transitant au point de prélèvement et conforme avec les quantités nécessaires pour réaliser les analyses sous accréditation. Dans le cas où le débit de l'eau résiduaire à prélever est trop faible pendant la période de prélèvement pour satisfaire à ce dernier point ou s'il s'avère impossible d'effectuer un prélèvement proportionnel au débit, un compromis sur le mode de prélèvement sera établi en concertation et après accord avec l'Eurométropole de Strasbourg.

Les échantillons seront répartis dans les différents flacons fournis par le laboratoire selon les prescriptions des méthodes officielles en vigueur, spécifiques aux substances à analyser et/ou à la norme NF EN ISO 5667-3. Une installation d'homogénéisation sera utilisée avant transfert dans les flacons destinés à l'analyse (Annexe II). Cette installation ne modifiera pas la qualité de l'échantillon.

Les flacons destinés aux laboratoires d'analyses seront conditionnés en enceintes réfrigérées pour le transport (fournies par les laboratoires d'analyses, voir 3.1.4.).

Des blancs de prélèvement devront être réalisés afin de vérifier l'absence de contamination liée aux matériaux (flacons, tuyaux, etc.) utilisés ou de contamination croisée entre prélèvements successifs. Les valeurs du blanc seront mentionnées dans le rapport d'analyse et en aucun cas soustraites des résultats d'analyses des échantillons. Il appartient au préleveur de mettre en œuvre les dispositions permettant de démontrer l'absence de contamination. Il est préconisé de réaliser les blancs de prélèvement dans les conditions fixées au paragraphe 3.6 de l'annexe 5 de la Circulaire du 05/01/09 (voir annexe I). La norme FD T 90-524 fournit des méthodologies pour la réalisation des blancs de terrain.

Transport

Pendant leur transport, les échantillons sont conservés à $5 \pm 3^\circ\text{C}$ (référentiel FD T 90-523-2, ISO 5667-3) et acheminés jusqu'aux laboratoires dans un délai maximum de 24h après la fin des opérations de prélèvement. Un suivi de la température de conservation durant le transport attestera du respect du paramètre. Le transport est à la charge du titulaire du marché et compris dans le prix des analyses (que la prestation de prélèvement soit commandée ou non au titulaire du marché).

Sous-traitance

Le titulaire du marché pourra faire appel à de la sous-traitance ou réaliser lui-même les opérations de prélèvements. Dans tous les cas, il devra veiller au respect des prescriptions relatives aux opérations de prélèvements telles que décrites dans le présent C.C.T.P.

3.1.4. Analyses

Le titulaire du marché devra être accrédité selon la norme NF EN ISO/CEI 17025 pour la matrice « Eaux Résiduaires » pour chaque substance à analyser.

Les analyses porteront sur les échantillons que le titulaire aura prélevés si la prestation de prélèvement est demandée ou sur les échantillons prélevés par l'Eurométropole de Strasbourg en régie. Dans le cas où le laboratoire juge que l'échantillon reçu ne permet pas la réalisation des analyses demandées (par exemple : volume d'échantillon insuffisant, ou échantillon trop concentré ou de coloration foncée, etc.), le laboratoire exposera ces raisons à l'Eurométropole de Strasbourg et proposera les analyses adéquates. L'Eurométropole de Strasbourg devra donner son accord concernant ces modifications.

Le titulaire du marché fournira des résultats sous accréditation COFRAC. Dans le cas où un résultat serait rendu sans accréditation COFRAC, le titulaire du marché fournira une justification.

La sous-traitance analytique est autorisée. Toutefois, en cas de sous-traitance, le laboratoire désigné pour ces analyses devra respecter les mêmes critères de compétences que le titulaire du marché. Le titulaire du marché restera, en tout état de cause, le seul responsable de l'exécution des prestations et s'engagera à faire respecter par ses sous-traitants toutes les obligations définies dans ce C.C.T.P.

Toutes les procédures analytiques doivent être démarrées 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 (eau résiduaire brute, MES comprises) en respectant les dispositions relatives au traitement des MES reprises ci-dessous :

- Si $50 < \text{MES} < 250 \text{ mg/l}$: réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut sans séparation ;
- Si $\text{MES} \geq 250 \text{ mg/l}$: analyser séparément la phase aqueuse et la phase particulaire après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut, sauf pour les substances pour lesquels le traitement de l'échantillon brut par filtration est à proscrire (voir Annexe IV) ;
- La restitution pour chaque échantillon tel que $\text{MES} > 250 \text{ mg/l}$ sera la suivante : valeur en $\mu\text{g/l}$ obtenue dans la phase aqueuse, valeur en $\mu\text{g/kg}$ obtenue dans la phase particulaire et valeur totale calculée en $\mu\text{g/l}$.

Paramètres à analyser

La liste globale des paramètres à analyser et des limites de quantification à atteindre est fournie en annexe IV. Un tableau des performances analytiques à compléter et à transmettre dans la réponse à l'appel d'offres est présenté en Annexe VII. Pour chaque échantillon, l'Eurométropole de Strasbourg précisera les paramètres à analyser dans cette liste. Le laboratoire d'analyse adaptera le flaconnage à fournir au préleveur, que la prestation de prélèvement soit demandée ou réalisée par l'Eurométropole de Strasbourg (en régie). Le prix du flaconnage et sa livraison vers le préleveur ou l'Eurométropole de Strasbourg seront compris dans l'offre de prestation des analyses tout comme les frais de retour des échantillons vers le laboratoire.

Les analyses seront effectuées conformément aux normes en vigueur (leurs références, leurs limites de quantification sont à citer dans l'offre). Dans le cas des métaux, l'analyse demandée est une détermination de la concentration en métal total contenu dans l'échantillon (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 ».

Flaconnage

Au moins une semaine avant le début d'une campagne de prélèvement, le laboratoire d'analyse fournira le flaconnage adapté et précisera le volume nécessaire en fonction des paramètres à analyser. Le laboratoire fournira également le matériel de conditionnement des échantillons (enceintes réfrigérées et pains de glace, dont les performances de maintien de la température à $5 \pm 3^\circ\text{C}$ auront été vérifiées pendant a minima 24h, si le transporteur choisi ne dispose pas de véhicule réfrigéré). Le flaconnage et le matériel de conditionnement seront compris dans le prix des analyses.

Catalogue de prestation d'analyses

Le titulaire du marché aura joint dans l'acte d'engagement les remises accordées à l'Eurométropole de Strasbourg sur les prix catalogue (pour les prestations ne figurant pas dans le bordereau des prix).

A chaque modification du catalogue (prix, norme d'analyse, limite de quantification, type d'analyse effectuée) une copie catalogue mise à jour sera transmise à l'Eurométropole de Strasbourg.

3.1.5. Rapports et fourniture des résultats

Afin d'assurer la traçabilité et l'historique de chaque donnée produite, plusieurs documents seront à transmettre.

Rapport de prélèvement

Le rapport de prélèvement (format en annexe V) mentionnera les informations décrivant le déroulement de la campagne de prélèvement jusqu'à réception par le laboratoire d'analyse (voir 3.1.3.). Il inclura les informations suivantes :

- localisation des points de prélèvements ;
- les matériels utilisés (préleveur, débitmètre, ...) ;
- mode de prélèvement mis en oeuvre ;
- date et heures effectives de prélèvements ;
- nombre de prélèvements élémentaires ;
- volumes prélevés ;
- tableau des débits horaires ;
- suivi température jusqu'à réception par le laboratoire ;
- dysfonctionnements et/ou événements extérieurs (avec commentaires sur l'incidence sur le déroulement du prélèvement) ;
- agents concernés par le prélèvement ;
- dates, horaires et moyens d'acheminement (humain et type de transport)

Il sera transmis à l'Eurométropole sous 15 jours après la campagne de prélèvement sous format pdf. L'objectif est d'assurer la traçabilité de ce qui a été fait et d'être capable d'interpréter les résultats finaux a posteriori.

Transmission des résultats d'analyses

Le titulaire du marché fournira un rapport d'analyse mentionnant les résultats sous forme pdf et excel (format en annexe V). Sur ce rapport, figureront également les informations suivantes pour chaque échantillon :

- température de l'enceinte réfrigérée à réception ;
- date et heure d'arrivée au laboratoire ;
- date et heure de prise en charge ;
- la référence de l'échantillon au laboratoire.

Pour chaque paramètre à analyser figurera :

- date et heure de réalisation des analyses par paramètre ;
- nom du paramètre, code SANDRE ;
- fraction(s) analysée(s) ;
- méthode d'analyse ;
- statut vis-à-vis de l'accréditation du couple substance-méthode ;
- commentaires (difficultés analytiques, interférences, ...) ;
- le résultat de l'analyse ;
- l'incertitude analytique sur le résultat ;
- l'unité du résultat ;
- la limite de quantification (exprimée dans la même unité que le résultat) ;
- toute réserve émise au sujet de l'analyse ;
- le laboratoire ayant réalisé l'analyse (cas de sous traitance) ;
- les contrôles qualité (blanc de prélèvement, autres blancs ou contrôle qualité le cas échéant).

Les résultats seront transmis à l'Eurométropole de Strasbourg dans un délai de 2 mois après réception des échantillons au laboratoire. Au-delà de ce délai, des pénalités seront mises en place sauf si le titulaire du marché justifie de manière valable les raisons de ce retard.

9.5. Annexe 5 : Procédure de blancs des échantillonneurs intégratifs

Cette procédure de blancs couvre le stockage, le transport et le processus analytique. Elle concerne les supports suivants :

- cartouches de charbon actif (CA) ;
- barreau SBSE.

Pour les barreaux SBSE « blanc » : Protocole

Au laboratoire, juste avant de partir retirer les SBSE déployés sur le terrain depuis X jours :

- Placer 3 SBSE non utilisés sur un portoir neuf (identique à ceux utilisés pour le prélèvement par CFIS). Placer ce portoir et les SBSE les contenant dans le flacon fourni par l'INERIS
- Placer ce flacon dans la glacière qui sera transportée sur le site et qui accueillera les échantillons « supports »
- Partir sur le site avec le flacon contenant le portoir du CFIS qui contient les barreaux SBSE « blanc ».
- Ouvrir le CFIS et retirer le portoir du CFIS contenant les SBSE exposés depuis X jours et placer le portoir avec les 3SBSE exposés dans un flacon INERIS
- Placer les SBSE exposés dans la glacière avec les SBSE blancs
- Penser à étiqueter les flacons en stipulant « Blanc » sur le flacon concerné
- Transporter les flacons « SBSE déployés » et « SBSE blanc » jusqu'au laboratoire pour analyse
- Analyser des échantillons dans la même série analytique.

Pour les cartouches de charbon actif : Protocole

Au laboratoire, juste avant de partir retirer le film contenant les billes de CA sur le terrain depuis X jours :

- Placer un film contenant des billes de charbon non utilisé dans un flacon étanche (serti ou fermé avec un bouchon à vis) fourni par le laboratoire
- Placer ce flacon dans la glacière qui sera transportée sur le site et qui accueillera les échantillons « supports »
- Partir sur le site avec le flacon contenant le film qui contient des billes de charbon non utilisé « blanc »
- Ouvrir le CFIS et retirer le portoir du CFIS contenant le film qui contient les billes de charbon depuis X jours et placer le film contenant les billes de charbon dans un flacon étanche (serti ou fermé avec un bouchon à vis) fourni par le laboratoire (même type de flacon que ceux utilisés pour le blanc)
- Placer les CA exposés dans la glacière avec les CA blancs
- Penser à étiqueter les flacons en stipulant « Blanc » sur le flacon concerné
- Transporter les flacons « CA déployés » et « CA blanc » jusqu'au laboratoire pour analyse
- Analyse des échantillons dans la même série analytique

9.6. Annexe 6 : Substances communes recherchées par les outils intégratifs et le prélèvement classique

Prélèvement classique / Cellule Prebio		
Paramètre	Famille	Code Sandre
4-tert-Octylphénol	Alkylphénols	1959
NP1OE	Alkylphénols	6366
NP2OE	Alkylphénols	6369
OP1OE	Alkylphénols	6370
OP2OE	Alkylphénols	6371
Nonylphénols (LUMIEAU) (*)	Alkylphénols	0000
Méthanol	Autres	2052
Acide Perfluorooctane Sulfonique	Autres	6560
Benzène	BTEX	1114
Toluène	BTEX	1278
Ethylbenzène	BTEX	1497
Xylènes (Somme o,m,p)	BTEX	1780
1,2,4-trichlorobenzène	Chlorobenzènes	1283
Trichlorométhane	COHV	1135
1,2-dichloroéthane	COHV	1161
Dichlorométhane	COHV	1168
Tétrachloroéthylène	COHV	1272
Tétrachlorure de carbone	COHV	1276
Trichloroéthylène	COHV	1286
Pentachlorophénol	Chlorophénols	1235
Benzo(a)pyrène	HAP	1115
Benzo(b)fluoranthène	HAP	1116
Benzo(k)fluoranthène	HAP	1117
Benzo(g,h,i)pérylène	HAP	1118
Fluoranthène	HAP	1191
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	HAP	1204
Anthracène	HAP	1458
Naphtalène	HAP	1517
Arsenic	Métaux totaux	1369
Plomb	Métaux totaux	1382
Zinc	Métaux totaux	1383
Nickel	Métaux totaux	1386
Mercure	Métaux totaux	1387
Cadmium	Métaux totaux	1388
Chrome	Métaux totaux	1389
Cuivre	Métaux totaux	1392
Monobutylétain cation	Organoétains	2542
Tributylétain cation	Organoétains	2879
Triphénylétain cation	Organoétains	6372
Dibutylétain cation	Organoétains	7074
Hexabromodiphényle	PBDE	1922
PCB 28	PCB	1239
PCB 52	PCB	1241
PCB 101	PCB	1242
PCB 118	PCB	1243
PCB 138	PCB	1244
PCB 153	PCB	1245
PCB 180	PCB	1246
Chlortoluron	Pesticides	1136
2,4-D	Pesticides	1141
Lindane	Pesticides	1203
Isoproturon	Pesticides	1208
Linuron	Pesticides	1209
2,4-MCPA	Pesticides	1212
Oxadiazon	Pesticides	1667
Mirex	Pesticides	5438
somme des HCH	Pesticides	5537
Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)	Plastifiants	6616
TOTAL : 58 paramètres		

Prélèvement classique / SBSE		
Paramètre	Famille	Code Sandre
4-tert-Octylphénol	Alkylphénols	1959
NP1OE	Alkylphénols	6366
NP2OE	Alkylphénols	6369
OP1OE	Alkylphénols	6370
OP2OE	Alkylphénols	6371
Nonylphénols (LUMIEAU) (*)	Alkylphénols	0000
1,2,4-trichlorobenzène	Chlorobenzènes	1283
Benzo(a)pyrène	HAP	1115
Benzo(b)fluoranthène	HAP	1116
Benzo(k)fluoranthène	HAP	1117
Benzo(g,h,i)pérylène	HAP	1118
Fluoranthène	HAP	1191
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	HAP	1204
Anthracène	HAP	1458
Naphtalène	HAP	1517
PCB 28	PCB	1239
PCB 52	PCB	1241
PCB 101	PCB	1242
PCB 118	PCB	1243
PCB 138	PCB	1244
PCB 153	PCB	1245
PCB 180	PCB	1246
Chlortoluron	Pesticides	1136
Diuron	Pesticides	1177
Lindane	Pesticides	1203
Oxadiazon	Pesticides	1667
Somme des HCH	Pesticides	5537
TOTAL : 27 paramètres		

Prélèvement classique / Charbon Actif		
Paramètre	Famille	Code Sandre
Benzène	BTEX	1114
Toluène	BTEX	1278
Ethylbenzène	BTEX	1497
Xylènes (Somme o,m,p)	BTEX	1780
1,2,4-trichlorobenzène	Chlorobenzènes	1283
Trichlorométhane	COHV	1135
1,2-dichloroéthane	COHV	1161
Dichlorométhane	COHV	1168
Tétrachloroéthylène	COHV	1272
Tétrachlorure de carbone	COHV	1276
Trichloroéthylène	COHV	1286
Anthracène	HAP	1458
Naphtalène	HAP	1517
TOTAL : 13 paramètres		

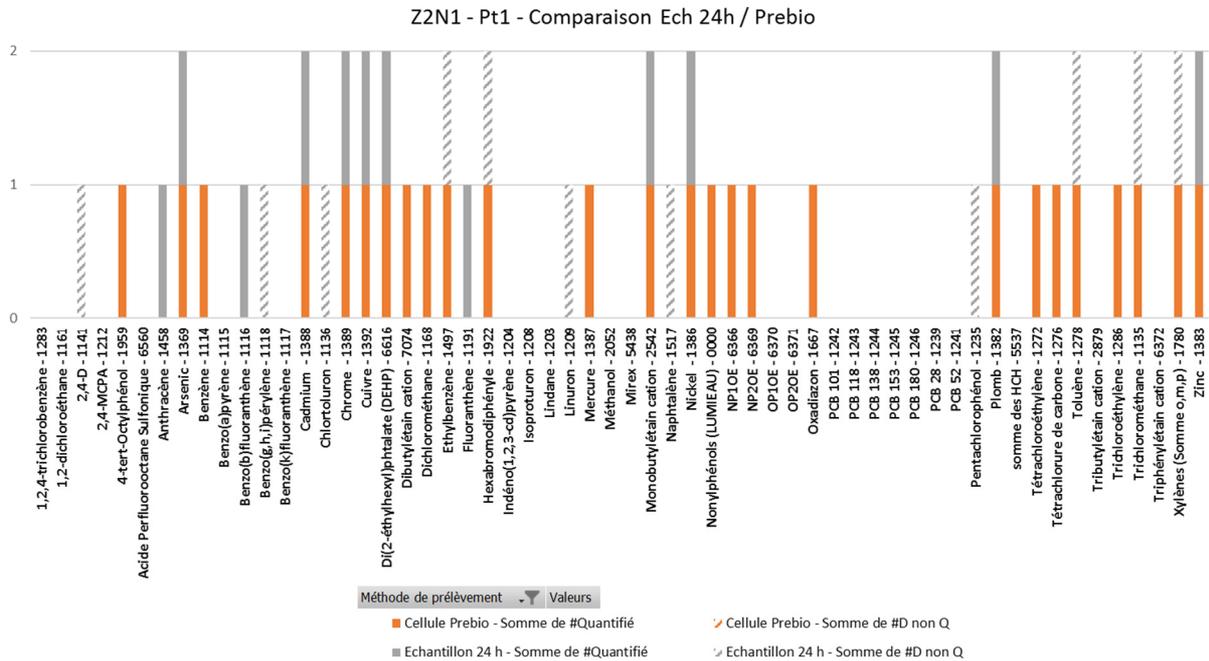
(*) Nonylphénols (LUMIEAU) regroupe les nonylphénols suivants :

- 4-n-nonylphénols (5474)
- N-nonylphénols (1957 – code gelé)
- Nonylphénols mélange linéaires ou ramifiés (6598)

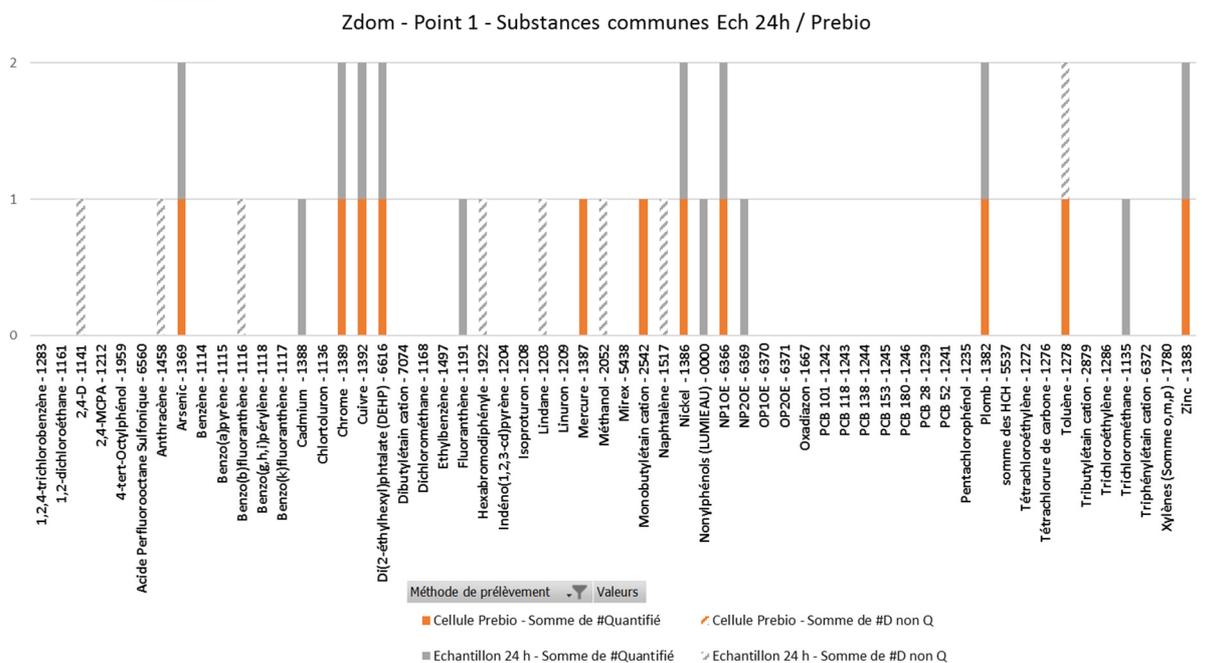
9.7. Annexe 7 : Graphiques de comparaisons Prélèvement classique / Outils innovants

• Prélèvement de référence (Ech 24h) / Prebio

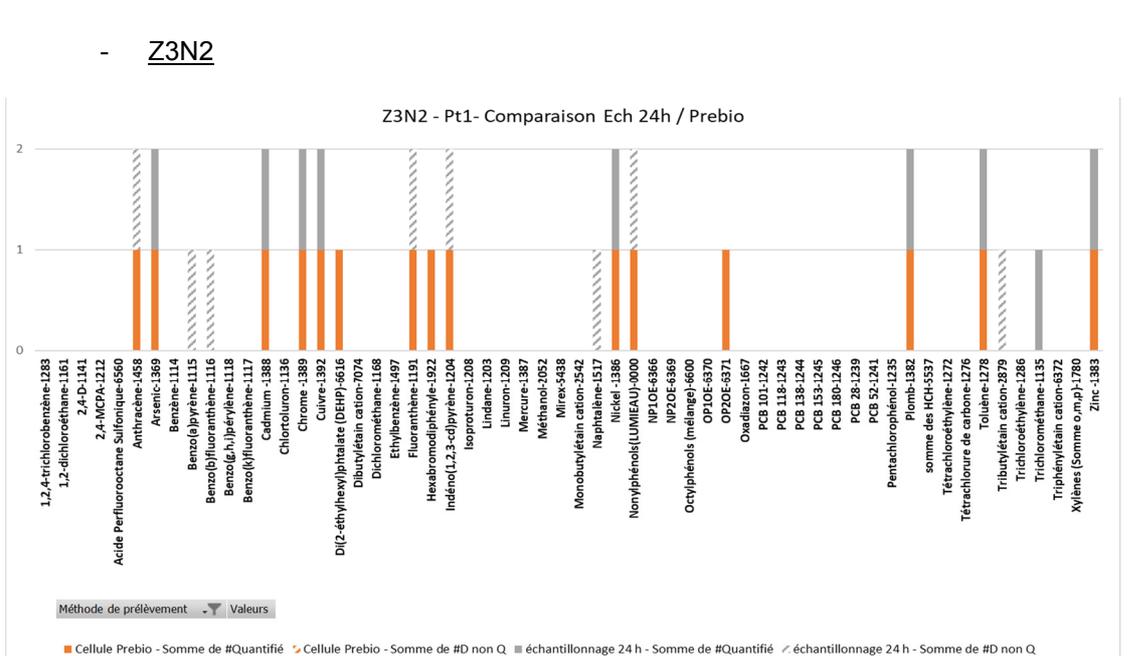
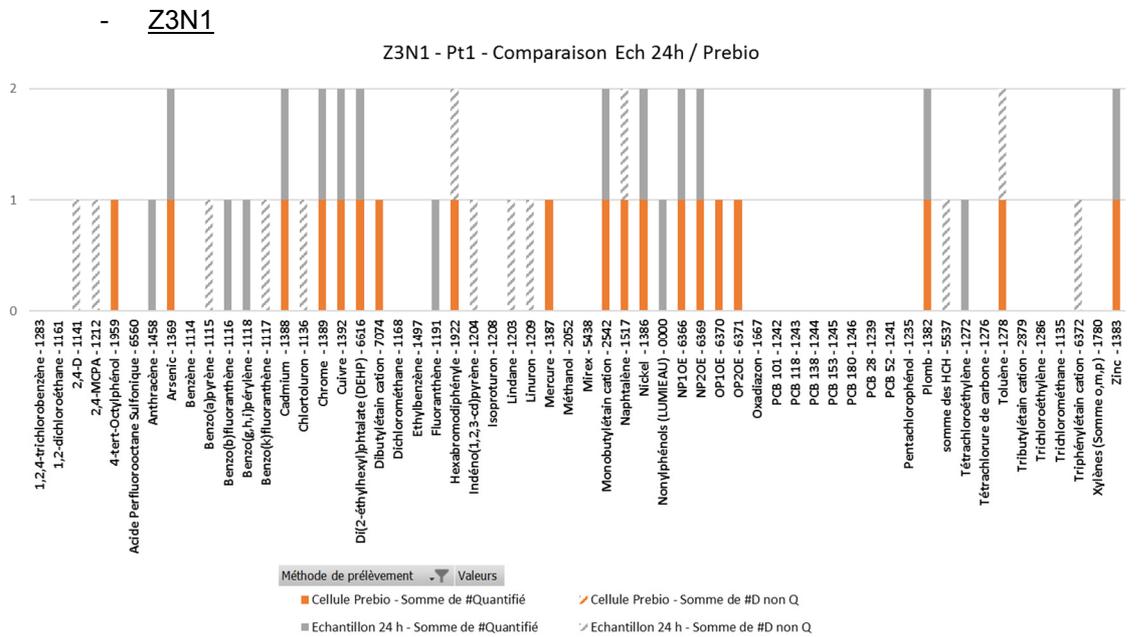
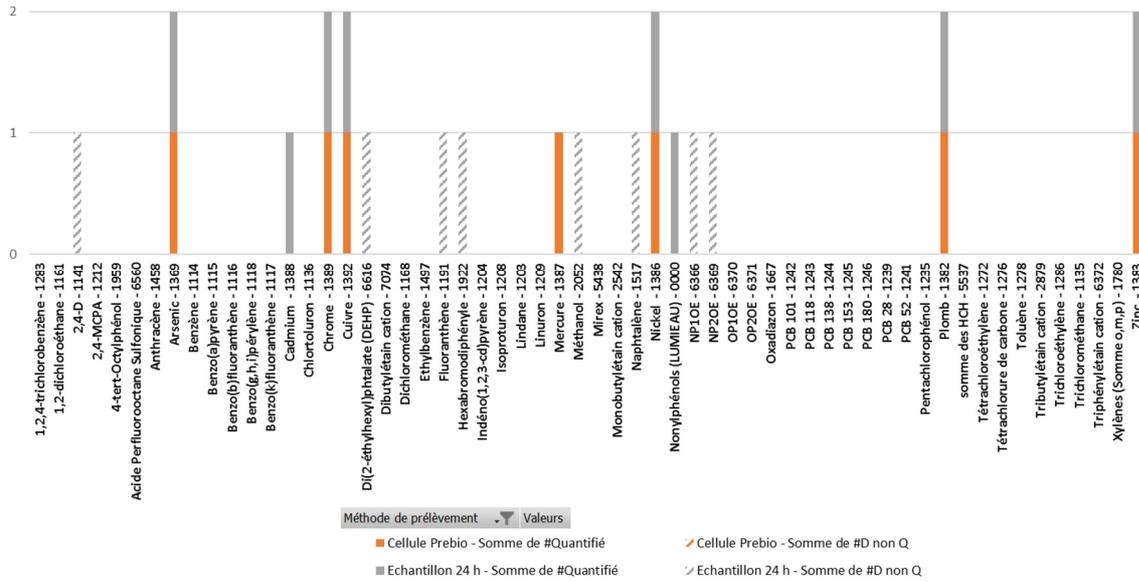
- Z2N1



- Zdom

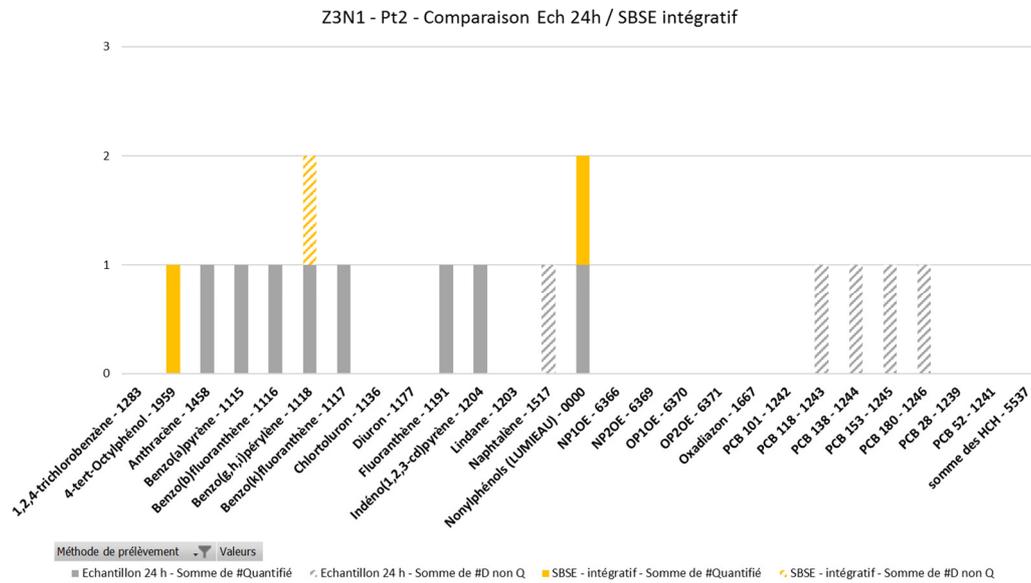
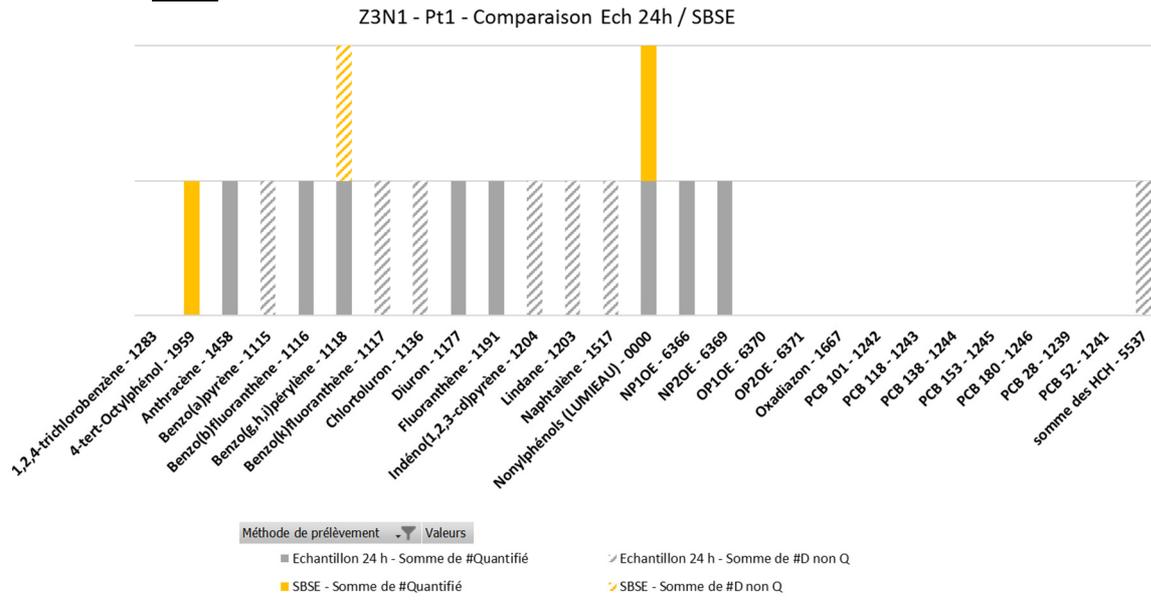


Zdom - Point 2 - Substances communes Ech 24h / Prebio

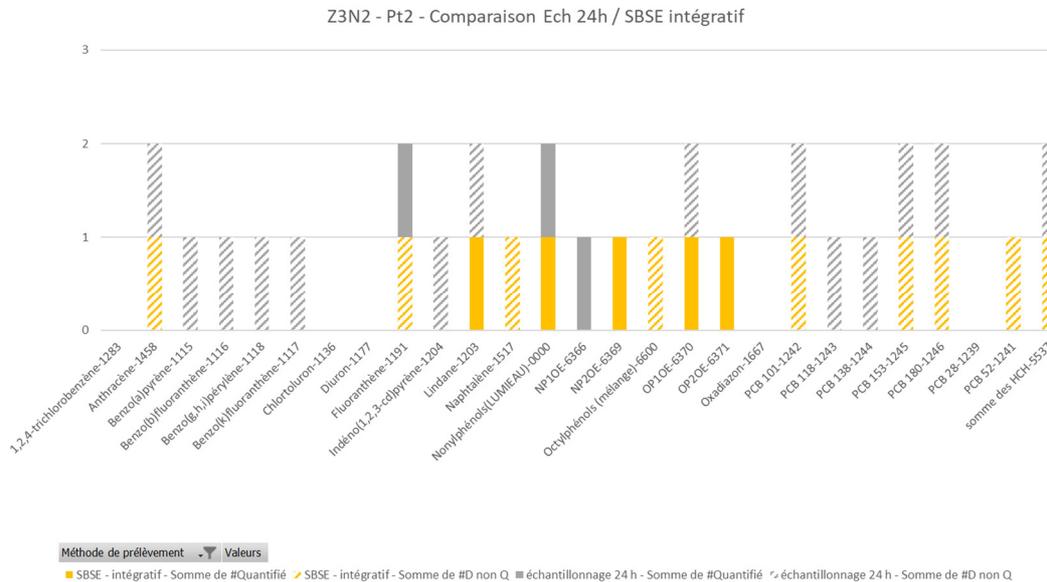


• **Prélèvement de référence (Ech 24h) / SBSE**

- **Z3N1**



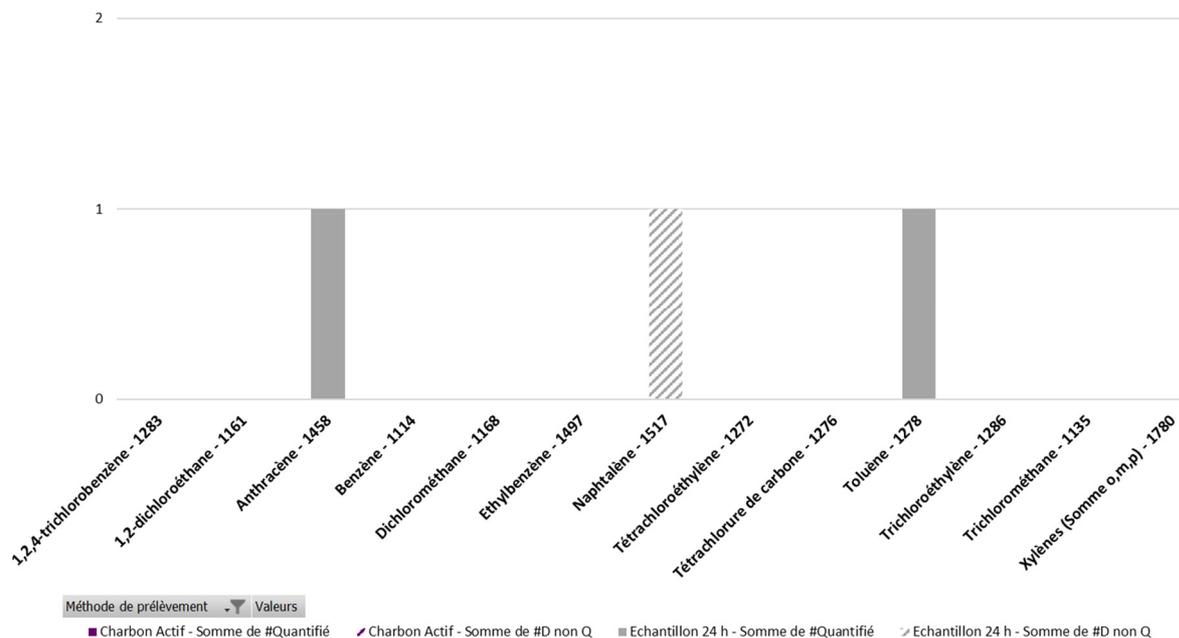
- **Z3N2**



- **Prélèvement classique (Ech 24h) / Charbon Actif**

- Z3N1

Z3N1 - Pt2 - Comparaison Ech 24h / Charbon Actif



10. Remerciements

Pour la réalisation de ce travail, l'INERIS tient à remercier

- les équipes d'IRH Ingénieur Conseil pour le déploiement des outils de prélèvements dans le réseau d'assainissement ;
- les laboratoires d'analyses pour leur implication et leur disponibilité face à nos diverses sollicitations ;
- les membres du groupe de travail « Campagnes de mesures » et les partenaires de l'Eurométropole de Strasbourg pour la relecture de ce rapport ;
- les collaborateurs INERIS pour leurs conseils et leur relecture.

AFB

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

01 45 14 36 00

<http://www.afbiodiversite.fr>

INERIS

Parc technologique ALATA
BP2
60550 Verneuil-en-Halatte

03 44 55 66 77

www.ineris.fr