

Concentrations et flux en micropolluants dans les eaux usées et les boues de stations d'épuration

Apports méthodologiques sur l'analyse des substances ciblées

M. Coquery, J.-M. Choubert, C. Miège, M. Esperanza, A. Bruchet, H. Budzinski, S. Martin-Ruel



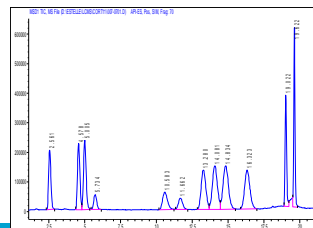
Objectifs

- Mesurer les concentrations et les flux de micropolluants générés par les rejets de STEP domestiques (eaux et boues)
- Développer des méthodes d'analyse robustes et validées pour les micropolluants prioritaires et émergents dans les eaux usées et les boues
- S'assurer de la validité de la chaîne de prélèvement et d'analyse pour les eaux usées : blancs de préleveurs (adsorption/désorption) ; expériences de conservation des échantillons

Les protocoles analytiques

Des techniques chromatographiques couplées à MS pour les molécules organiques


- Un protocole développé par famille de molécules
- Un protocole à développer et valider par type de matrice : eaux de surface, eaux usées d'entrée/sortie, matières en suspension, boues



Méthodes d'analyses

Eaux brutes et traitées ; matrices solides (MES, boues)

Famille de composés	Limite de quantification Dissous (ng/L)	Limite de quantification Boue (µg/g MS)	Méthode d'analyse employée	Laboratoire en charge
Volatils	100	-	Purge and Trap GC-MS	Cirsee
Semi-volatils (HAP, pesticides, DEHP, ...)	20 à 1000	0.02 à 1	Multi-résidus ELL-GC-MS	Cirsee
Chlorophénols	50 à 150	-	SPME-GC-MS	Cirsee
Antibiotiques et pesticides hydrophiles	1 à 2	0.02 à 20	SPE extraction- HPLC-MS-MS	Cirsee
Glyphosate, AMPA	100	-	LC-ESI(+) MS-MS	Cirsee
PBDE, bisphénol A, triclosan	1 à 100	0.004 à 0.05	SBSE-TD-GC-MS	Cirsee
C10-C13 chloroalcanes	500	1	SBSE-TD-GC-ECD	Cirsee
Métaux (24 éléments)	10 à 5000	0.2 à 3	ICP-MS	Cemagref
Mercure	0.5	0.01	Préconcentration AFS/ AAS	Cemagref
Alkylphénol-polyéthoxylés	1 à 10	0.01 à 0.1	SPE extraction- UPLC-MS-MS	LPTC
Hormones (libres et totales, après déconjugaison)	0.5 à 5	0.001 à 0.005	SPE extraction LC-ESI(-) MS-MS	Cemagref
Bétabloquants	1 à 10	0.0005 à 0.005	SPE extraction LC-ESI(+) MS-MS	Cemagref
Analgésiques, anti-inflammatoires, hypolipémiant, bronchodilatateurs, antidépresseurs	0.5 à 5	0.001 à 0.01	SPE extraction RRLC-MS-MS ; GC-MS (ESI-)	LPTC




Délivrable sur les méthodes

➤ L'ensemble des méthodes sont décrites sous forme de Fiches qui résument le protocole et les performances (limite de quantification - LQ, rendements) :

D3 « Protocoles d'analyse validés pour les substances prioritaires et émergentes dans les eaux résiduaires (phase dissoute et particulaire) et dans les boues »

Journée de restitution technique du projet de recherche AMPERES 26 novembre 2009 5



Validation des méthodes d'analyse et assurance qualité (molécules organiques)

Échantillonnage : « blancs préleveurs »

Préparation des échantillons

- Blanc d'analyse (1 par campagne)
- Triplicats d'analyse
- Traceurs deutérés

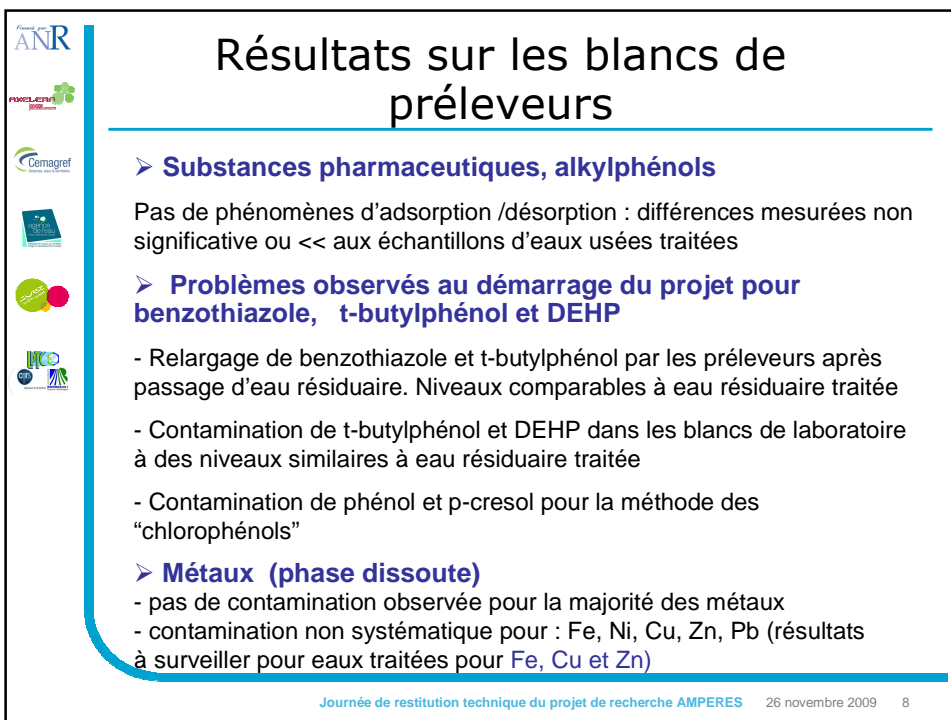
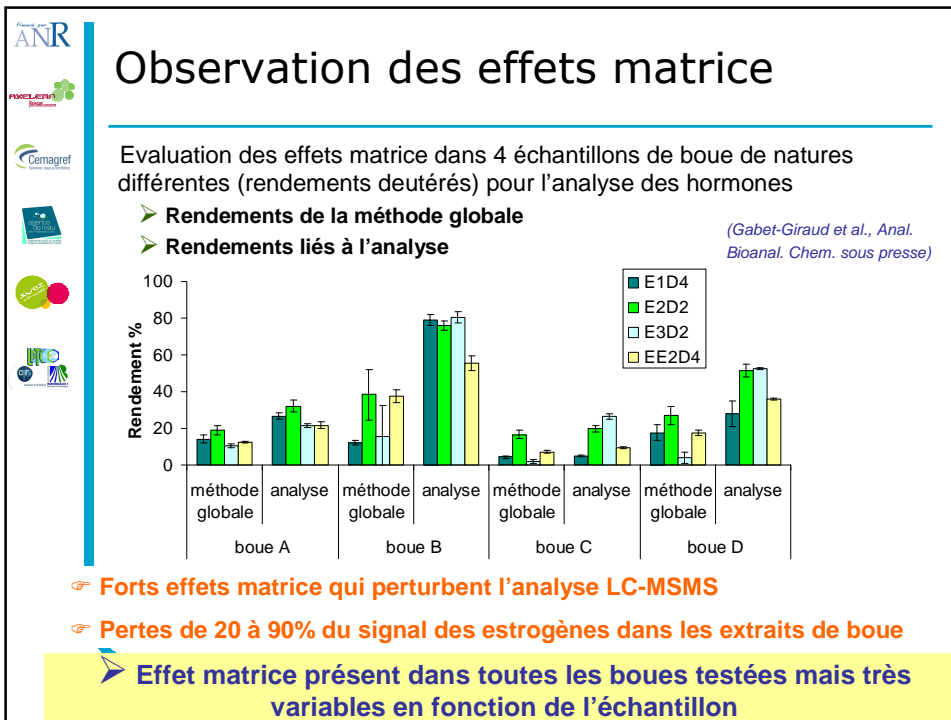
Analyse

- Blanc de phase mobile
- Contrôle étalons
- 2 transitions (quantification, confirmation)
- Traceur d'injection

➤ Vérification des LQ

➤ Vérification des rendements

Journée de restitution technique du projet de recherche AMPERES 26 novembre 2009 6



Tests de conservation des eaux usées avant analyse - exemples

➤ Test sur hormones dans les eaux résiduaires brutes :

Échantillons filtrés stockés 1, 3, 6 jours à 4°C

- Diminution de 5% par jour

=> En pratique, extraction dans les 24 h

➤ Test sur métaux dans les eaux résiduaires brutes :

Échantillons stockés 1, 2, 3 jours à 4°C

Filtration à J0, J+1, J+2

- Différence <10% sur Li, Al, Ti, Ni, Co, Cu, As, Se, Rb, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba et U

- Différence 10-16% sur B, Cr, Fe, Zn et Pb (après 48h)

- Significatif pour V après 48h

=> En pratique, filtration dans les 24 h