

MINISTÈRE DE LA SANTÉ, DE LA FAMILLE
ET DES PERSONNES HANDICAPÉES
Direction générale de la santé
Sous-direction de la gestion
des risques des milieux
Bureau des eaux
DGS/SD7A

**Circulaire DGS/SD7A n° 2003-445 du 17 septembre 2003 concernant les modalités
d'application de l'arrêté relatif aux méthodes d'analyse d'échantillons d'eau et à leurs
caractéristiques de performance**

SP 4 439
3758

NOR : SANP0330663C

(Texte non paru au *Journal officiel*)

Références :

Directive 79/869/CEE du Conseil du 9 octobre 1979 modifiée relative aux méthodes de mesure et à la fréquence des échantillonnages et de l'analyse des eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire dans les Etats membres ;

Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine et notamment son annexe III ;

Chapitre Ier (eaux potables) du titre II du livre III du code de la santé publique ;

Arrêté du 17 septembre 2003 relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance.

La présente circulaire a pour but de préciser les modalités d'application de l'arrêté relatif aux méthodes d'analyse d'échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance.

I. - PRINCIPES GÉNÉRAUX

Les principes suivants ont été choisis pour l'élaboration de l'arrêté :

Pour les paramètres où la méthode d'analyse mise en oeuvre par les laboratoires influe directement sur le résultat de l'analyse, des méthodes normalisées d'emploi obligatoire figurent dans l'arrêté aux annexes I et IV. Dans tous les autres cas, le laboratoire agréé pour le contrôle sanitaire des eaux a le libre choix d'emploi de la méthode d'analyse, sous réserve qu'elle réponde aux caractéristiques de performance mentionnées dans l'arrêté sus cité : justesse, fidélité, limite de détection, limite de quantification.

Dans le cas de l'utilisation de méthodes normalisées, la dernière édition des normes en vigueur s'applique dans un délai de 9 mois maximum après sa date de parution.

Toutes les méthodes d'analyses utilisées doivent répondre aux exigences de fidélité et de justesse à des concentrations égales aux valeurs paramétriques mesurées et pouvoir atteindre au moins les limites de détection et de quantification spécifiées dans l'arrêté.

Le laboratoire doit calculer pour chaque paramètre mesuré ses propres limites de quantification. Dans tous les cas, ces limites doivent être inférieures ou égales aux limites mentionnées dans l'arrêté.

Le laboratoire qui utilise la même méthode pour les analyses d'eau destinée à la consommation humaine et pour les analyses d'eau brute n'a besoin de réaliser une caractérisation complète des performances de la méthode d'analyse que sur l'eau destinée à la consommation humaine pour laquelle les critères de performance sont les plus sévères.

Les résultats numériques de l'analyse d'un échantillon doivent être mentionnés sur le bulletin d'analyse édité par le laboratoire quand les valeurs sont supérieures ou égales à la limite de quantification du laboratoire. Dans le cas contraire, le laboratoire doit mentionner que le résultat obtenu est inférieur à sa propre limite de quantification.

II. - DÉFINITIONS DES CARACTÉRISTIQUES DE PERFORMANCES DES MÉTHODES D'ANALYSES

La directive n° 98/83 mentionne en son annexe III une liste de paramètres pour lesquels des caractéristiques de performance sont spécifiées, à savoir l'exactitude (correspond au terme « justesse » au sens de la norme XPT 90-210 « protocole d'évaluation d'une méthode alternative physico-chimique quantitative par rapport à une méthode

de référence »), la précision (correspond au terme « fidélité » au sens de la norme XPT 90-210) et la limite de détection. La directive définit chacun de ces termes qui diffèrent légèrement des définitions de la norme XPT 90-210. A cet égard, vous trouverez ci après diverses explications :

Justesse exprimée en % de la valeur paramétrique.

Définition de la directive n° 98/83 : « L'erreur systématique égale à la différence entre la valeur moyenne d'un grand nombre de mesures répétées et la valeur exacte ».

Interprétation : elle se détermine soit par application du paragraphe « justesse » de la norme XPT 90-210 de décembre 1999 (paragraphe 6.3), soit par l'utilisation de matériaux de référence certifiés ou la participation à des essais interlaboratoires.

Fidélité exprimée en % de la valeur paramétrique :

Définition de la directive n° 98/83 : « L'erreur aléatoire est exprimée en général comme l'écart-type (à l'intérieur du lot et entre les lots) de l'éventail des résultats sur la moyenne ».

Interprétation : Elle est égale à deux fois le coefficient de variation de reproductibilité intra-laboratoire d'un grand nombre de mesures reproduites sur un échantillon d'eau naturelle présentant une concentration en analyte égale à la valeur paramétrique. Selon la norme XPT 90-210 de décembre 1999, la reproductibilité intra-laboratoire est appréciée en répétant des analyses dans un seul laboratoire avec la même méthode, en faisant intervenir plusieurs opérateurs ou instruments et, en particulier, en effectuant les mesures à des dates différentes.

Limite de détection exprimée en % de la valeur paramétrique :

Définition de la directive n° 98/83 : « Soit 3 fois l'écart-type relatif à l'intérieur du lot d'un échantillon naturel contenant une concentration peu élevée du paramètre, soit 5 fois l'écart-type relatif à l'intérieur du lot d'un échantillon vierge ».

Interprétation : la limite de détection est définie comme étant la plus petite quantité d'un analyte à examiner dans un échantillon, pouvant être détectée et considérée comme différente du blanc (avec une probabilité d'erreur donnée), mais non nécessairement quantifiée.

Dans l'arrêté mentionné ci avant, en sus des trois critères de performance définis précédemment par la directive n° 98/83, un critère complémentaire de performance a été introduit : la limite de quantification.

Limite de quantification exprimée dans l'unité du paramètre :

Selon la norme XPT 90-210, c'est « La plus petite grandeur d'un analyte à examiner dans un échantillon pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrites dans la méthode avec une variabilité définie (coefficient de variation déterminé) »

Interprétation : La limite de quantification correspond donc à la plus petite valeur à partir de laquelle un résultat d'analyse peut être rendu avec une fidélité satisfaisante. Elle doit être évaluée selon le principe de calcul défini au paragraphe 5.1.3.3. de la norme française XPT 90-210 de décembre 1999.

III. - ORIENTATIONS PARTICULIÈRES CONCERNANT CERTAINS PARAMÈTRES DU CONTRÔLE SANITAIRE

III.1. Paramètres bactériologiques

Escherichia Coli

Les résultats doivent être rendus sous forme E. Coli conformément aux dispositions de la norme. La notion de coliformes thermotolérants n'a plus cours.

Bactéries sulfito-réductrices

Pour la mesure des bactéries sulfito-réductrices, y compris les spores, l'analyse doit être faite après pasteurisation de l'échantillon.

III.2. Paramètres organoleptiques

Aspect - Couleur - Odeur - Saveur

Une première détection organoleptique qualitative est réalisée sur le terrain ou à réception des échantillons au laboratoire, selon les méthodes suivantes :

- méthode dite « ACOS » (Aspect + Couleur + Odeur + Saveur) à réaliser sur les eaux destinées à la consommation humaine et les eaux brutes souterraines ;
- méthode dite « ACO » (Aspect + Couleur + Odeur) à réaliser sur les eaux brutes superficielles et eaux brutes souterraines karstiques.

La méthodologie d'analyse à employer vise à simuler les observations simples faites par le consommateur à son

robinet de distribution d'eau :

- l'échantillon d'eau à examiner est placé dans un récipient adapté ;
- l'opérateur vérifie l'aspect, la couleur et l'odeur de l'échantillon. Il note que rien n'est à signaler « RAS » ou « néant » si tout est normal. Sinon il note le caractère anormal observé (aspect, couleur ou odeur) ;
- dans le cadre de la méthode ACOS seulement, l'opérateur goûte l'échantillon et note que rien n'est à signaler « RAS » ou « néant » si tout est normal. Sinon il note le type de goût anormal détecté.

Uniquement dans les cas où cette première évaluation serait positive (hors odeur et saveur liées à la présence de Chlore), l'application des méthodes d'analyses normalisées est nécessaire, à savoir :

- section 4 de la norme NF EN ISO 7887 pour la couleur apparente ;
- méthode courte de la norme NF EN 1622 pour l'odeur et la flaveur.

III.3. Paramètres physico-chimiques et produits apparentés Agents de surface anioniques réagissant au Bleu de Méthylène

L'unité d'expression du paramètre étant impérativement le mg/L de lauryl sulfate de sodium (LSS), il est demandé aux laboratoires d'utiliser pour l'analyse le lauryl sulfate de sodium comme étalon. Pour homogénéiser les modalités de fourniture des résultats des laboratoires et être en accord avec les dispositions du code de la santé sus mentionnées, il est demandé d'exprimer les résultats en mg/L de LSS.

Chlorure de vinyle - Epichlorhydrine - Acrylamide

L'annexe 13-1 du code de la santé publique fixe des limites de qualité pour les paramètres acrylamide, chlorure de vinyle et épichlorhydrine respectivement de 0,10, 0,50 et 0,10 µg/L.

A chacun de ces paramètres, est associé dans le code de la santé publique la note suivante :

« La limite de qualité se réfère à la concentration résiduelle en monomères dans l'eau, calculée conformément aux spécifications de la migration maximale du polymère correspondant en contact avec l'eau ».

Cette note indique que, dans le cadre du contrôle sanitaire, il n'est pas demandé de mesurer analytiquement ces paramètres directement dans l'eau aux fréquences de contrôle fixées par l'annexe 13-2 du code de la santé publique. Leur présence dans l'eau destinée à la consommation humaine est déterminée par calcul à partir des spécifications de la migration maximale du polymère constitutif des matériaux ou des produits de traitement entrant au contact de l'eau.

L'acrylamide est un monomère résiduel des polyacrylamides, utilisé essentiellement dans les produits de traitement des eaux destinées à la consommation humaine (notamment dans les adjuvants de floculation). Sa présence dans l'eau provient en général de sa migration depuis les produits de traitement utilisés pour le traitement de l'eau.

Le respect de la limite de qualité de 0,10 µg/L peut être vérifié par le biais du contrôle de la qualité des produits de traitement utilisés dans la filière de traitement, considérant que seuls les produits de traitement contenant des monomères susceptibles de migrer dans l'eau à hauteur maximale de 10 % de la valeur réglementaire fixée pour chaque substance sont autorisés pour le traitement de l'eau.

Ainsi, à titre d'exemple, la circulaire du 28 mars 2000 relative aux produits et procédés de traitement des eaux destinées à la consommation humaine précise que :

- dans le cas où l'on souhaite utiliser un coagulant dont la teneur en acrylamide monomère est de 500 mg/kg ;
- sachant que la quantité maximale d'acrylamide monomère susceptible de migrer dans l'eau tolérée est de 0,01 µg/L (10 % de la limite de qualité fixée à l'annexe 13-1 du code de la santé publique) ;
- alors la dose maximale d'utilisation du polymère anionique à base de polyacrylamides ou de copolymères de l'acide acrylique sera de 0,2 mg/L.

Les agréments délivrés selon ce principe par le ministère chargé de la santé pour ce type de produits permettent également de s'assurer du respect d'une telle exigence de qualité.

L'épichlorhydrine est un monomère résiduel des résidus époxydiques (utilisés dans les revêtements, les colles époxydiques ou dans les empotages de modules de filtration).

Sa présence dans l'eau provient en général de sa migration depuis les matériaux placés au contact de l'eau.

Le respect de la limite de qualité de 0,10 g/L peut être vérifié par le biais du contrôle de la qualité des matériaux placés au contact de l'eau destinée à la consommation humaine, considérant que les matériaux ne doivent pas apporter dans l'eau plus de 20 % de la limite de qualité réglementaire fixée pour chaque substance.

Les attestations de conformité sanitaire (ACS) des matériaux et les agréments délivrés par le ministre chargé de la santé pour les résines et les modules de filtration permettent de s'assurer du respect d'une telle exigence.

Le chlorure de vinyle est un monomère résiduel du polychlorure de vinyle. Sa présence dans l'eau est en général liée à la migration depuis les matériaux en PVC et PVC-C placés à son contact.

Le respect de la limite de qualité de 0,50 µg/L peut être vérifié par le biais du contrôle de la qualité des matériaux placés au contact de l'eau destinée à la consommation humaine, considérant que les matériaux ne doivent pas apporter dans l'eau plus de 20 % de la limite de qualité réglementaire fixée pour chaque substance.

Les attestations de conformité sanitaire (ACS) des matériaux et les agréments délivrés par le ministre chargé de la santé pour les résines et les modules de filtration permettent de s'assurer du respect d'une telle exigence.

Toutefois, la présence de chlorure de vinyle peut également être recherchée directement dans l'eau, notamment en cas de contamination pouvant avoir pour origine l'industrie chimique.

Dans certains cas (lors de pollution des ressources en eau par exemple), les trois monomères (acrylamide, chlorure de vinyle, l'épichlorhydrine) pourront être recherchés et quantifiés directement dans l'eau.

A noter que la norme NF EN 14207 août 2003) concernant le dosage de l'épichlorhydrine fixe une limite de détermination d'environ 0,5 µg/L lors de la réalisation d'analyses de routine mais qui peut être abaissée de façon à s'assurer du respect de la limite de 0,1 µg/L. En revanche, il n'existe pas actuellement de méthode d'analyse normalisée pour mesurer l'acrylamide dans l'eau.

Conductivité

Les résultats de la conductivité doivent être exprimés en S/cm à 25° C, conformément à la norme NF EN 27888.

Cyanures totaux

Les termes « cyanure » et « indice cyanure » sont équivalents au terme « cyanures totaux ».

Equilibre calco-carbonique

Il est demandé pour la mesure de cet équilibre d'employer le modèle de calcul de la méthode « Legrand et Poirier », qui nécessite :

- la mesure in situ du pH et de la température de l'eau ;
- le dosage des éléments majeurs de la balance ionique (TAC, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄⁻⁻, NO₃⁻).

Fer dissous

La filtration sur un filtre 0.45 µm peut être réalisée sur le terrain ou à l'arrivée de l'échantillon au laboratoire.

Hydrocarbures dissous ou émulsionnés

La mesure de l'indice hydrocarbure est remplacée par le dosage des hydrocarbures dissous ou émulsionnés de C10 à C40 selon la norme NF EN ISO 9377-2 par chromatographie en phase gazeuse.

La mesure de l'indice hydrocarbure effectuée selon la norme NFT 90-114 présente une contrainte analytique importante et nécessite l'utilisation d'un solvant dangereux pour la santé.

Nota bene : la mesure des hydrocarbures volatils fait l'objet de l'emploi d'autres techniques spécifiques [HS/GC/FID (Espace de tête/Chromatographie en phase gazeuse/Détecteur à ionisation de flamme) ; PT/GC/FID (Purge and Trap/Chromatographie en phase gazeuse/Détecteur à ionisation de flamme) ; PT/GC/MS (Purge and Trap/Chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse), etc.].

Hydrogène sulfuré

La présence d'hydrogène sulfuré est détectée de manière organoleptique du fait de l'absence de méthode normalisée.

Indice phénol

Les méthodes analytiques existantes permettent d'atteindre les performances décrites dans le tableau V seulement pour le niveau de qualité A3.

« Métal total » (exemple : aluminium total)

Au sens du contrôle sanitaire des eaux, le terme « métal total » est le métal soluble à pH inférieur ou égal à 2. L'échantillon d'eau non filtrée destiné à cette analyse doit être acidifié avec de l'acide nitrique lors du prélèvement à pH inférieur ou égal à 2.

Microcystine LR

Une méthode d'analyse est en cours de développement. Les critères de performance de la méthode seront précisés ultérieurement.

Oxydabilité au permanganate de potassium en milieu acide (indice permanganate selon NF EN ISO 8467)

Il est préférable de remplacer la mesure de ce paramètre par celle du Carbone Organique Total (COT) selon la norme NF EN 1484 car la mesure de l'oxydabilité selon la norme NF EN ISO 8467 est difficile à appliquer dans son intégralité. De plus, cette dernière méthode présente une fidélité discutable, des contraintes analytiques importantes et est difficile à automatiser.

L'emploi systématique du COT en remplacement de l'oxydabilité est justifié par une nécessité d'harmonisation des transferts de données, l'obtention d'une fidélité accrue des mesures et des possibilités d'automatisation de la technique analytique.

Pesticides et produits apparentés

Des techniques quantitatives validées permettent de quantifier les molécules recherchées avec une justesse et une fidélité acceptables par rapport aux exigences de l'arrêté du 17 novembre 2003.

Afin d'être validées, les méthodes utilisées devront faire apparaître un rendement d'extraction compris entre 60 % et 120 %.

Le laboratoire doit mettre en place un contrôle de qualité interne qui permettra un suivi régulier des performances obtenues pour chaque molécule. Les résultats doivent être rendus en tenant compte du rendement d'extraction.

Remarque : l'analyse par méthode semi quantitative de type « criblage » ne doit pas être considérée comme un outil de contrôle sanitaire. Cette technique peut s'avérer un outil utile dans le cadre d'études, de suivi de pollution, de bilan de présence de pesticides dans les eaux car elle permet de constituer une image relativement large et ouverte des produits présents dans l'eau. En revanche, en cas d'insuffisance de l'étalonnage et du contrôle interne, elle ne permet pas une quantification rigoureusement validée.

Résidu sec

Cette mesure qui comporte une contrainte métrologique importante n'est pas d'un intérêt majeur car elle est redondante avec celle de la conductivité.

Substances extractibles au chloroforme

Cette mesure est abandonnée en raison de l'absence de méthode normalisée, de contrainte analytique importante et de l'utilisation d'un solvant dangereux pour la santé.

Tétrachloréthylène et trichloréthylène

La valeur paramétrique indiquée est celle de la somme de ces deux éléments : 10 µg/L.

Turbidité

L'unité officielle est NFU (identique à l'appellation FNU cité dans la norme NF EN ISO 7027). Pour les valeurs inférieures à 40 unités, les unités NFU et NTU sont considérées comme équivalentes.

*

**

Je vous demande de diffuser la présente circulaire aux laboratoires agréés de votre département ou de votre région ainsi qu'aux responsables de la distribution d'eau. Vous voudrez bien me faire part dans le présent timbre des éventuelles difficultés rencontrées dans la mise en oeuvre par les opérateurs des dispositions de l'arrêté relatif aux

méthodes d'analyse d'échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance.

Le directeur général de la santé,
Professeur W. Dab