

# **MATÉRIEL D'ÉCHANTILLONNAGE EN TEFLON : IMPACT SUR LES DONNÉES DE SURVEILLANCE DE PHTALATES ET DE COMPOSES PERFLUORÉS DANS LES EAUX**

Thème C « Améliorer les opérations d'échantillonnage -  
Etude, Diagnostic et Développement de protocole »

Auteurs : Céline FERRET et Bénédicte LEPOT  
Décembre 2013

Programme scientifique et technique  
Année 2013

Document final

## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2013 (convention ONEMA-INERIS) au titre du thème C « Améliorer les pratiques d'échantillonnage ». L'objectif du thème C est d'améliorer la connaissance de l'influence de l'échantillonnage sur la qualité des résultats de mesure et en déduire des préconisations concernant l'harmonisation des conditions d'échantillonnage.

Auteur (s) :

*Céline FERRET*  
INERIS  
*celine.ferret@ineris.fr*

*Bénédicte LEPOT*  
INERIS  
*benedicte.lepot@ineris.fr*

---

Vérification du document :

*Jean Philippe GHESTEM*  
BRGM  
*jp.ghestim@brgm.fr*

## Les correspondants

---

Onema : Isabelle BARTHE-FRANQUIN, *isabelle.barthe-franquin@onema.fr*

## Référence du document :

**C.FERRET, B.LEPOT** - Matériel d'échantillonnage en Téflon® : impact sur les données de surveillance de phtalates et de composés perfluorés dans les eaux AQUAREF 2013- 45 p. DRC-13-136902-13436A.

<b>Droits d'usage :</b>	<b>Accès libre</b>
Couverture géographique :	<b>National</b>
Niveau géographique :	<b>National</b>
Niveau de lecture :	<b>Professionnels, experts</b>
Nature de la ressource :	<b>Document</b>

## PRÉAMBULE

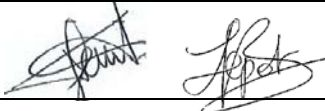
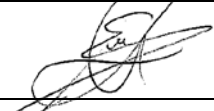
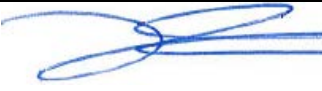
Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	Bénédicte LEPOT/ Céline FERRET	Eva LEOZ	Nicolas ALSAC
<b>Qualité</b>	« Chimie, Métrologie, Essais » Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité « Chimie, Métrologie, Essais » Direction des Risques Chroniques	Responsable de Pôle « Caractérisation de l'Environnement » Direction des Risques Chroniques
<b>Visa</b>			

## Sommaire

<b>RESUMÉ</b> .....	6
<b>ABSTRACTS</b> .....	8
<b>1. INTRODUCTION</b> .....	10
<b>2. CONCEPTION DES ESSAIS</b> .....	13
2.1 Substances étudiées .....	13
2.2 Méthode analytique .....	15
2.3 Sélection du matériel.....	15
2.4 Protocole.....	16
2.5 Station de mesure retenue .....	18
<b>3. DEROULEMENT DES ESSAIS</b> .....	19
3.1 Nettoyage et conditionnement du matériel .....	19
3.2 Contrôles qualité.....	20
3.3 Echantillonnage sur la station de référence.....	21
<b>4. RESULTATS</b> .....	23
4.1 Résultats des contrôles qualité .....	23
4.2 Résultats des essais .....	25
4.3 Représentation graphique des résultats .....	29
4.4 Discussion .....	35
<b>5. CONCLUSION</b> .....	37
<b>6. LISTE DES ANNEXES</b> .....	39

## **RESUMÉ**

Les opérations d'échantillonnage en eau notamment dans le cadre de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE) nécessitent souvent des opérations qui impliquent un contact plus ou moins prolongé entre l'échantillon d'eau et les différents matériels intermédiaires dont par exemple les tuyaux de pompage.

Le guide technique opérationnel<sup>1</sup> AQUAREF relatif à l'échantillonnage des eaux de rejet impose l'utilisation de tuyau d'aspiration en téflon® pour la surveillance des micropolluants de la DCE.

Les guides techniques<sup>2</sup> <sup>3</sup>AQUAREF relatifs à l'échantillonnage des eaux superficielles continentales recommandent le téflon® mais également l'inox et le verre comme matériaux acceptables pour les opérations d'échantillonnage lors de la surveillance des micropolluants de la DCE.

Les phtalates sont des composés utilisés comme plastifiants et dont la toxicité est aujourd'hui reconnue. Ces substances sont donc de plus en plus surveillées et recherchées dans l'environnement. Le di (2-éthylhexylphtalate) (DEHP) est une des substances prioritaires de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE).

Depuis août 2013, de nouvelles substances ont été intégrées à la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE)<sup>4</sup>. Il s'agit, entre autres, de composés perfluorés tels que l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et le perfluorooctane sulfonate (PFOS). Ces composés sont des substances chimiques utilisées notamment comme enduits imperméabilisants et antitaches et dont la toxicité est aujourd'hui reconnue. Elles font donc l'objet d'une surveillance accrue dans l'environnement.

Ces substances (DEHP, PFOA et PFOS) et d'autres composés de ces familles ont fait partie des listes des campagnes prospectives nationales de recherche de substances émergentes en eau de surface et en eau souterraine qui se sont déroulées entre 2011 et 2012. Les résultats<sup>5</sup> de l'étude prospective 2012 concernant les eaux de surface mettent en évidence une forte fréquence de quantification de certains phtalates comme le diisobutylphtalate (DiBP), le diéthylphtalate (DEP) et le di n-butylphtalate (DHP). Une présence réelle de ces substances n'est pas à exclure, toutefois des doutes ont été émis quant à une éventuelle contamination des échantillons durant l'étape d'échantillonnage.

---

<sup>1</sup> F. Eymery, J.-M. Choubert, B. Lepot, J. Gasperi, J. Lachenal, M. Coquery (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

<sup>2</sup> Guide des prescriptions techniques pour la surveillance physico-chimique des milieux aquatiques Opérations d'échantillonnage en cours d'eau (eaux et sédiments) en milieu continental - Version 2011

<sup>3</sup> Guide des prescriptions techniques pour la surveillance physico-chimique des milieux aquatiques Opérations d'échantillonnage en plan d'eau (eaux et sédiments) en milieu continental - version 2011

<sup>4</sup> Directive 2013/39/EU amendant les Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC : substances et NQE

<sup>5</sup> F.Botta ; V.Dulio. Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM- DRC-13-136939-12927A

Ce rapport, rédigé dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2013 et de la convention de partenariat ONEMA INERIS 2013 a pour objectif de déterminer l'impact éventuel du matériau téflon<sup>®</sup> utilisé en échantillonnage d'eau de surface et d'eau de rejet sur les données de surveillance des perfluorés et des phtalates. Neuf substances de la famille des perfluorés et cinq substances de la famille des phtalates sont étudiées dans ce rapport dont ceux retrouvés lors de l'étude prospective 2012.

Les essais ont eu pour principal objectif de vérifier sur plusieurs matériaux en téflon<sup>®</sup> entrant dans une opération d'échantillonnage (tuyau d'aspiration, bouchon, flacon, etc), sans prétraitement (neufs), puis après nettoyage (selon les prescriptions des guides techniques Aquaref), l'absence ou la présence de contamination apportée par le téflon<sup>®</sup>. Toutes les méthodologies d'échantillonnage en fonction du milieu étudié (en cours d'eau, en plan d'eau et en eau de rejet) ont été étudiées, ainsi que le type de matériel en téflon<sup>®</sup> disponible commercialement. Les essais ont eu lieu sur plusieurs jours et sur une station de mesure de référence. Des contrôles qualité ont également été menés à l'aide d'une eau exempte de substances d'intérêt, Evian<sup>®</sup> en l'occurrence. L'ensemble des essais a été réalisé suivant les bonnes pratiques d'échantillonnage en eau en s'appuyant sur les guides techniques Aquaref. Les résultats ont été comparés à des échantillonnages effectués directement à pied dans la station de mesure (sans matériel de prélèvement intermédiaire).

Les principaux résultats obtenus montrent l'absence d'impact des matériaux téflon<sup>®</sup> sur les neuf substances perfluorés étudiées. Pour les phtalates, aucun impact n'a été mis en évidence pour la substance prioritaire DEHP ainsi que pour le DHP et le BBP. Toutefois un impact des matériaux mis en œuvre semble exister pour les substances diethylphtalate (DEP) et diisobutylphtalate (DiBP), que ce soit lors des contrôles qualité (blanc de chaîne de prélèvement) ou lors des essais.

Du point de vue des consignes techniques à proposer dans le cadre des programmes de surveillance de type DCE, ces résultats permettent de conforter les spécifications actuelles sur le choix du matériel en téflon<sup>®</sup> pour la recherche des perfluorés, sous réserve du respect des bonnes pratiques d'échantillonnage en eau de surface et en eau de rejet et notamment des critères de rinçage avant échantillonnage. La surveillance du diethylphtalate (DEP) et du diisobutylphtalate (DiBP) semblent poser des problèmes de contamination lors les opérations d'échantillonnage. Des études complémentaires seront nécessaires sur cette famille avant de proposer des consignes techniques dans les divers guides techniques.

Il est important de préciser que ces conclusions sont basées sur un nombre restreint d'essais. Toutefois, les résultats obtenus sur les phtalates rejoignent les constats observés lors des essais réalisés par le BRGM en 2012 sur du matériel d'échantillonnage en eaux souterraines et peuvent expliquer, en partie, certaines fréquences de quantification élevées observées lors de l'étude prospective 2012.

**Mots clés (thématique et géographique) :** échantillonnage, eau de surface, eau de rejet, phtalates, perfluorés, matériel de prélèvement, téflon<sup>®</sup>

Title : Téflon<sup>®</sup> sampling equipment : impact on data of phtalates and perfluorocarbons monitoring in water

AUTHOR(S): C.FERRET, B.LEPOT

## **ABSTRACTS**

Water sampling within environmental monitoring programs often require operations that involve more or less prolonged contact between water sample and different materials such as pumping tubes.

Aquaref technical guidances on the water sampling recommend the use of Teflon<sup>®</sup> material as a component of the sampling equipment for the monitoring of the micropollutants.

Phthalates are used as plasticizers and are compounds whose toxicity is recognized today. These substances are increasingly monitored and researched in the environment. DEHP is one example of priority substances in the European Water Framework Directive.

Since August 2013, new substances have been included in the initial list of the Framework Directive (WFD). It is the perfluorocarbons. Perfluorinated chemicals are used such as coatings and waterproofing stain and whose toxicity is now recognized. These substances are increasingly monitored and searched in the environment.

These substances (DEHP, PFOA and PFOS) and other phtalates compounds have been added to the list of national campaigns of research of emerging substances in surface and groundwater, which took place between 2011 and 2013.

This report, prepared as part of the work program AQUAREF 2013 and the partnership agreement ONEMA INERIS 2013 aims to determine the potential impact of the Teflon<sup>®</sup> material used in surface water and wastewater on phtalates and perfluorocarbons monitoring data. Nine perfluorinated compounds and five phthalates compounds have been studied in this report, including those found in the prospective study, 2012.

The tests had the main objective to check on several materials Teflon<sup>®</sup> entering in a sampling operation (suction pipe, cap, bottle, etc.) without pretreatment (new) and after cleaning (as specified by the Aquaref Technical guidances), the presence or absence of contamination given by the Teflon<sup>®</sup>. All sampling methodologies (surface water and wastewater) have been investigated. The tests took place over several days and a measuring station of reference. Quality controls were also conducted with blanks, Evian<sup>®</sup> in this case. All testing was performed according to best practices in water sampling based on Aquaref technical guidances. The results were compared with samples taken directly in the measuring station (use of any material through sampling).

The main results show no impact of Teflon<sup>®</sup> materials on nine perfluorocarbons substances studied. For phthalates, no impact was identified for priority substance Di (2-ethylhexylphthalate (DEHP), for Di-n-butyl phthalate (DHP) and for benzyl butyl (BBP). However impact of the materials used seems to exist for diethylphthalate substances (DEP) and diisobutylphthalate (DiBP), whether in quality control or during testing.

From the point of view of technical instructions for WFD monitoring programs, these results reinforce the current specifications of the choice of material Teflon<sup>®</sup> for research of perfluorinated compounds, subject to compliance with good sampling practices including rinsing criteria before sampling.

It is important to note that these conclusions are based on a limited number of tests. However, the results obtained on phthalates join the findings observed in the tests conducted by the BRGM in 2012 and may partly explain the high frequency of quantification found during 2012 prospective study.

Key words (thematic and geographical area): **sampling; surface water; wastewater, phtalates; perfluorinated compounds, sampling equipment, teflon.**

## **GLOSSAIRE**

DCE : Directive Cadre Européenne sur l'Eau

NQE : Norme de Qualité Environnementale

SP : Substance prioritaire

BBP : Benzylbutylphtalate

DBP : Phtalate de dibutyle

DEHP : Di(2-éthylhexylphtalate)

DEP : Diethylphtalate

DHP : Di-n-butylphtalate

DiBP : Diisobutylphtalate

PFCs : Composés perfluorés

PFHpA : Acide perfluoroheptanoïque

PFOA : Acide perfluorooctanoïque

PFNA : Acide perfluorononanoïque

PFDA : Acide perfluorodecanoïque

PFUnA : Acide perfluoro-n-undecanoïque

PFDoA : Acide perfluorododecanoïque

PFHxS : Perfluorohexane sulfonate (PFHS)

PFOS : Perfluorooctane sulfonate

PFOSA : FOSA Perfluorooctanesulfonamide

PTFE : PolyTétraFluoroEthylène

PP : PolyPropylène

LQ : Limite de quantification

LC MS/MS : Chromatographie en phase liquide suivie d'une spectrométrie de masse tandem

SPE : Extraction en Phase Solide



## 1. INTRODUCTION

Les opérations d'échantillonnage d'eau notamment dans le cadre de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE) nécessitent souvent des opérations qui impliquent un contact plus ou moins prolongé entre l'échantillon d'eau et différents matériels intermédiaires dont par exemple des tuyaux de pompage. Les risques de contamination lors de l'étape d'échantillonnage peuvent être multiples (ex : matériel non suffisamment nettoyé, non inerte vis-à-vis des substances recherchées) et impacter la fiabilité des données. Compte tenu de la diversité des substances recherchées, des concentrations toujours plus basses auxquelles il est nécessaire de réaliser les analyses, des conséquences financières, environnementales, sanitaires potentielles liées à l'acquisition de données erronées, il apparaît important de chercher à maîtriser l'intégralité de la chaîne d'acquisition de la donnée et donc également l'impact des opérations d'échantillonnage.

Le guide technique opérationnel<sup>6</sup> AQUAREF relatif à l'échantillonnage des eaux de rejet impose l'utilisation de tuyau d'aspiration en téflon<sup>®</sup> pour la surveillance des micropolluants de la DCE. Les guides techniques<sup>7</sup> <sup>8</sup>AQUAREF relatifs à l'échantillonnage des eaux superficielles continentales recommandent le téflon<sup>®</sup> mais également l'inox, le verre comme matériaux acceptables pour les opérations d'échantillonnage lors de la surveillance des micropolluants de la DCE.

Or depuis août 2013 de nouvelles substances ont été intégrées à la liste initiale de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE)<sup>9</sup> et en particulier les composés perfluorés.

Les perfluorés sont des substances chimiques utilisées notamment comme enduits imperméabilisants et antitaches sur une grande gamme de biens de consommation courants : papiers et cartons d'emballage, intérieur des boîtes, tissus, vêtements, etc. Certains de ces composés sont très persistants dans l'environnement, bioaccumulables et ont des effets toxiques. Ainsi, les substances - acide perfluorooctanoïque (PFOA) et perfluorooctane sulfonate (PFOS) - viennent d'être inscrites comme substances prioritaires de la Directive Cadre Européenne<sup>9</sup>. Ils font donc partie des substances obligatoirement surveillées dans les eaux de surface des états membres de l'Union Européenne (Directive 2013/39/CE). La Norme de Qualité Environnementale (NQE) fixée pour ces substances est de 0,65 ng/l en moyenne annuelle.

Les phtalates sont des substances de synthèse entrant notamment dans la composition de matières plastiques. Ils ont des effets nocifs sur la reproduction humaine. Ainsi, l'un de ces composés, le DEHP ou di(2-éthylhexylphtalate) a été inscrit comme substance prioritaire de la Directive Cadre Européenne. Il fait donc partie des substances obligatoirement surveillées dans les eaux de surface des états membres de l'Union

---

<sup>6</sup> F. Eymery, J.-M. Choubert, B. Lepot, J. Gasperi, J. Lachenal, M. Coquery (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

<sup>7</sup> Guide des prescriptions techniques pour la surveillance physico-chimique des milieux aquatiques Opérations d'échantillonnage en cours d'eau (eaux et sédiments) en milieu continental - Version 2011

<sup>8</sup> Guide des prescriptions techniques pour la surveillance physico-chimique des milieux aquatiques Opérations d'échantillonnage en plan d'eau (eaux et sédiments) en milieu continental - version 2011

<sup>9</sup> Directive 2013/39/EU amendant les Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC : substances et NQE

Européenne (Directive 2008/105/CE). La Norme de Qualité Environnementale (NQE) fixée pour cette substance est de 1300 ng/l en moyenne annuelle.

Au-delà du DEHP, du PFOS et du PFOA et/ou des eaux de surface, de nombreuses études de surveillance environnementale s'intéressent aujourd'hui aux phtalates et aux perfluorés. La Direction de l'Eau et de la Biodiversité du ministère de l'Ecologie a notamment lancé entre 2011 et 2013 des campagnes de recherche de substances émergentes dans les masses d'eau de surface et souterraines de la métropole et des DOM (étude prospective). Ces campagnes intègrent le DEHP, le PFOS et le PFOA mais aussi d'autres composés de ces familles. Les résultats de l'étude prospective 2012 concernant les eaux de surface mettent en évidence une forte fréquence de quantification de certains phtalates comme le diisobutylphtalate (DiBP), le diéthylphtalate (DEP) et le n-butylphtalate (DHP). Une présence réelle de ces substances n'est pas à exclure, toutefois des doutes ont été émis quant à une éventuelle contamination des échantillons durant l'étape d'échantillonnage

Une des difficultés de la surveillance des phtalates vient du fait que les composés de ce groupe sont fréquemment présents en tant que plastifiants dans de nombreux éléments de la chaîne de mesure que ce soit au niveau de l'échantillonnage ou au niveau du laboratoire (Adrien 2009<sup>10</sup>). Les données concernant le DEHP ont souvent fait l'objet de grandes difficultés d'interprétation en raison de résultats erronés en lien avec des problèmes de contamination non maîtrisée. Des essais concernant les phtalates ont ainsi été intégrés à cette étude afin de compléter l'étude réalisée par le BRGM<sup>11</sup> en 2012 sur le matériel et les équipements relatifs aux eaux souterraines et de contribuer à interpréter les résultats<sup>12</sup> de l'étude prospective 2012 concernant les eaux de surface pour trois phtalates.

Dans ce contexte, et afin de contribuer à améliorer la fiabilité des opérations de surveillance de ces substances et de pouvoir statuer sur le choix des matériaux à mettre en œuvre pour quelques nouvelles substances identifiées comme pouvant résulter de la composition du téflon<sup>®</sup>, il est apparu utile de s'intéresser aux conditions d'échantillonnage en eau de surface (cours d'eau, plan d'eau) et eau de rejet et notamment à l'impact du matériel d'échantillonnage sur les résultats de surveillance des phtalates et des perfluorés. L'étude proposée consiste à réaliser des essais sur plusieurs matériaux en téflon<sup>®</sup> entrant dans une opération d'échantillonnage (tuyau d'aspiration, bouchon, flacon, etc), sans prétraitement (neufs), puis après nettoyage (selon les prescriptions des guides techniques Aquaref).

Ce rapport, rédigé dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2013 et de la convention de partenariat ONEMA INERIS 2013 présente :

- la conception des essais ;
- le déroulement des essais ;
- les résultats obtenus.

---

<sup>10</sup> Adrien H, Nguyen R., Villey C., (2010) Etude des sources de contamination et impact sur le dosage du DEHP, INERIS-DRC-CHEN-66011-HA/CLE-06.0084.

<sup>11</sup> GHESTEM JP. (2012) –Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates en eau souterraine. Rapport final. BRGM/RP-61777-FR, 30 p., 7 ill.

<sup>12</sup> F.Botta ; V.Dulio. Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM- DRC-13-136939-12927A

Pour conclure, l'analyse des résultats permettra de tirer des enseignements sur l'impact de la nature du matériau téflon® sur les données de surveillance des phtalates et des perfluorés et de répondre aux hypothèses émises lors de l'étude prospective 2012 sur certains phtalates comme le diisobutylphtalate (DiBP), le diéthylphtalate (DEP) et le n-butylphtalate (DHP).

## 2. **CONCEPTION DES ESSAIS**

L'objectif de cette étude est de vérifier l'impact du matériel d'échantillonnage en téflon<sup>®</sup> sur les données de surveillance de certaines substances de la DCE.

### 2.1 **SUBSTANCES ÉTUDIÉES**

Les substances considérées dans cette étude sont les familles suivantes :

#### 2.1.1 **Perfluorés**

Ces substances, nouvellement intégrées à la liste des substances prioritaires (SP) de la DCE<sup>9</sup>, entrent dans la composition du téflon<sup>®</sup>, matériel qui est préconisé dans les guides techniques AQUAREF relatifs à l'échantillonnage en tant que composant du matériel de prélèvement. La liste des perfluorés pris en compte dans cette étude est décrite dans le Tableau 1.

#### 2.1.2 **Phtalates**

Ces substances sont intégrées à cette étude pour compléter des résultats obtenus lors des essais sur le matériel et les équipements relatifs aux eaux souterraines réalisés par le BRGM en 2012<sup>11</sup>. La liste des phtalates pris en compte dans cette étude est présentée dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Liste des substances considérées dans l'étude, méthode analytique et performances mises en œuvre par le laboratoire académique EPOC/LPTC (Université Bordeaux I)

Famille	Abréviation	Numéro CAS	Méthode analytique	LQ (ng/L)
<b>Perfluorés*</b>	PFHpA	375-85-9	Extraction sur phase solide Chromatographie liquide et spectrométrie de masse en Tandem	1
	PFOA	335-67-1		1
	PFNA	375-95-1		1
	PFDA	335-76-2		1
	PFUnA	2058-94-8		1
	PFDoA	307-55-1		1
	PFHxS	355-46-4		1
	PFOS	1763-23-1		1
	PFOSA	754-91-6		1
<b>Phtalates</b>	DEP	84-66-2	Micro-extraction sur phase solide et chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse	30-50***
	DiBP	84-69-5		20-40***
	DHP	84-75-3		5-10***
	BBP	85-68-7		20-30***
	DEHP**	117-81-7		10-20***

\* : Nouvelle famille de substances intégrée à la liste des SP de la DCE (Directive 2013/39/EU – Août 2013) - NQE = 0,65 ng/L

\*\* : Substance prioritaire dangereuse dans le cadre de la DCE - NQE = 1300 ng/L

\*\*\* Evolution de la LQ pour les substances phtalates entre l'essai 1 et l'essai 2, essais réalisés à des dates différentes.

## **2.2 MÉTHODE ANALYTIQUE**

L'objectif de cette étude étant de vérifier l'impact du matériel téflon<sup>®</sup> sur les données de surveillance des phtalates et des perfluorés, il est donc primordial que les performances analytiques (LQ) sur ces deux familles de substances soient les plus basses possibles et au minimum au niveau des NQE.

La recherche d'un laboratoire ayant les capacités et les performances analytiques attendues pour l'ensemble des substances a donc été engagée. Au regard des substances et des performances demandées, les laboratoires accrédités, voire agréés sollicités n'ont pas pu répondre favorablement aux performances demandées. L'orientation s'est portée vers un laboratoire académique, le laboratoire EPOC/LPTC (Université Bordeaux I), connu pour ses performances sur les perfluorés et les phtalates dans le cadre de l'étude prospective 2012 sur les eaux de surface. Ce laboratoire n'est ni accrédité ni agréé sur ces substances.

Les méthodes d'analyses mises en œuvre ainsi que les performances analytiques (LQ) du laboratoire EPOC/LPTC sont présentées dans le Tableau 1 (§ 2.1).

## **2.3 SÉLECTION DU MATÉRIEL**

L'étude consistait à réaliser des essais sur plusieurs matériaux en téflon<sup>®</sup> entrant dans une opération d'échantillonnage d'eau (tuyau d'aspiration, bouchon, flacon etc.).

La première étape a consisté à prendre en considération les différentes méthodologies d'échantillonnage en fonction du milieu considéré (en cours d'eau, en plan d'eau et en rejets canalisés) afin de déterminer quels matériels pouvaient être constitués de téflon<sup>®</sup>. Les matériels suivants ont été envisagés : le seau pour les échantillonnages en cours d'eau, le tuyau pour les échantillonnages par pompage sur plan d'eau et en rejets canalisés, et les flacons pour un échantillonnage direct dans le milieu.

La deuxième étape a été de faire un état des lieux des produits en téflon<sup>®</sup> disponibles commercialement. Il existe plusieurs marques déposées de Téflon (PTFE, PFA, FEP...). Dans le cadre de cette étude, le choix s'est porté sur le PTFE. Les résultats de ces recherches et les matériaux retenus pour la réalisation de l'étude sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Matériels en téflon<sup>®</sup> (PTFE) disponibles sur le marché

Milieu	Méthodologie d'échantillonnage	Matériel utilisé	Matériel téflon <sup>®</sup> disponible sur le marché ?	Matériels sélectionnés pour l'étude
<b>Cours d'eau</b>	Direct dans le milieu	Flacon (à pied dans le cours d'eau)	Oui	Oui
	Indirect (passage par un intermédiaire)	Seau de 10 à 15 L, flacon intégré à une canne de prélèvement	Non	Non
<b>Plan d'eau</b>	Direct dans le milieu	Bouteille (verticale ou horizontale)	Oui	Non <sup>13</sup> car non utilisée en routine par les organismes de prélèvement
	Indirect (passage par un intermédiaire)	Pompe équipée de x mètres de tuyaux	Oui (tuyaux)	Oui
<b>Rejets</b>	Indirect (passage par un intermédiaire)	Préleveur automatique équipé de tuyaux d'aspiration	Oui (tuyaux)	Oui

L'étude se focalisera donc sur deux types de matériels en PTFE : des flacons qui peuvent être mis en œuvre lors de l'échantillonnage direct dans le milieu et des tuyaux qui sont mis en œuvre lors des échantillonnages en plan d'eau et en rejets canalisés.

Les flacons utilisés pendant l'essai sont des flacons en téflon<sup>®</sup> PTFE d'un litre. Les tuyaux mis en œuvre au cours de l'essai sont des tuyaux en téflon<sup>®</sup> PTFE de diamètre 3/8".

La bouteille (verticale ou horizontale) en téflon<sup>®</sup> de capacité oscillant de 1 litre à 5 litres n'a pas été retenue. L'essai collaboratif organisé par AQUAREF sur l'échantillonnage d'eau en plan d'eau ayant montré qu'aucun organisme ne l'utilisait. Toutefois, les flacons téflon<sup>®</sup> PTFE d'un litre sélectionnés (illustration direct dans le cours d'eau) apporteront des éléments de réponse pour les plans d'eau.

## 2.4 PROTOCOLE

Cette étude s'est déclinée en deux essais similaires :

- Un premier essai visant à mettre en évidence l'impact maximum du téflon<sup>®</sup> : en utilisant des tuyaux et des flacons en PTFE neufs non nettoyés (Annexe 2).
- Le second essai a été réalisé selon le même protocole, mais en nettoyant les tuyaux selon les procédures décrites dans le guide technique AQUAREF relatif aux opérations d'échantillonnage en rejets canalisés<sup>14</sup> (Annexe 3).

La méthodologie d'échantillonnage retenue a consisté à utiliser en parallèle deux préleveurs automatiques SIGMA 900 SD. Ces deux préleveurs automatiques ont subi la

<sup>13</sup> Botta.F, Blanquet.JP, Champion.R, Ferret.C, Guigues.N, Lazzarotto.J, Lepot.B – Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - Essai inter comparaison sur le prélèvement en plan d'eau 2010 – Rapport AQUAREF 2010 – 122p.

<sup>14</sup> Guide technique opérationnel pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel [http://www.aquaref.fr/system/files/Guide\\_Technique\\_prelevementRejetMicropol\\_2011\\_V1\\_1.pdf](http://www.aquaref.fr/system/files/Guide_Technique_prelevementRejetMicropol_2011_V1_1.pdf)

même procédure de nettoyage. Ils sont équipés d'un flacon collecteur en verre et d'une longueur de tuyau en téflon® identique (3,4 m).

La programmation des préleveurs automatiques est décrite dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Programmation des préleveurs automatiques

	Temps	Volume unitaire	Nombre d'échantillonnages	Volume total (L)	Objectifs
<b>Préleveur automatique 1</b>	0h-3h	500 mL	12	6	Vérifier l'efficacité du nettoyage sur 3 heures à l'aide de l'eau du milieu (recommandé dans la circulaire du 5 janvier 2009 <sup>15</sup> )
<b>Préleveur automatique 1</b>	3h-24h	120 mL	84	10,08	Mesurer l'impact d'un échantillonnage classique sans prise en compte des premières heures (conditionnement du préleveur avec l'eau du milieu)
<b>Préleveur automatique 2</b>	0h-24h	500 mL (0h-3h) 120 mL (3h-24h)	12 + 84 = 96	16,08	Mesurer l'impact d'un échantillonnage classique sur 24 heures

En parallèle, des échantillonnages directs à pied dans le cours d'eau ont été réalisés en début et en fin des opérations d'échantillonnage. Ils ont été réalisés au niveau du lieu d'aspiration des préleveurs automatiques. L'objectif de ces échantillonnages est de connaître la concentration réelle en phtalates et en perfluorés du cours d'eau au moment de l'essai, sans introduire un biais dû à l'utilisation d'un matériel intermédiaire. Ces échantillons sont nommés « Référence Début » et « Référence Fin ».

Dans tous les cas et pour chaque type d'échantillonnage, le conditionnement a été doublé (2 flacons) et deux analyses par flacon ont été réalisées.

Les flaconnages mis en œuvre au cours de cet essai ont été :

- des flacons en verre de 20 mL avec septum pour l'analyse des phtalates, fournis par le LPTC,
- des flacons PP d'un litre pour l'analyse des composés perfluorés, flacons recommandés par la norme ISO 25101<sup>16</sup> (2009)
- des flacons PTFE d'un litre pour l'analyse des composés perfluorés.

Une fois remplis, les flacons ont été disposés dans des glacières équipées de pains de glace, puis expédiées rapidement au laboratoire. Les échantillons ont été congelés dès réception.

<sup>15</sup> Circulaire du 5 janvier 2009 – Annexe 5 « Prescriptions techniques applicables aux opérations de prélèvements et d'analyses »

<sup>16</sup> ISO 25101:2009 Qualité de l'eau - Détermination du sulfonate de perfluorooctane (PFOS) et de l'octanoate perfluoré (PFOA) - Méthode par extraction en phase solide et chromatographie liquide/spectrométrie de masse pour des échantillons non filtrés



## 2.5 STATION DE MESURE RETENUE

L'objectif était de sélectionner une station de référence dont les concentrations en phtalates et perfluorés sont inférieures aux limites de quantification. Un rapprochement auprès de L'Agence de l'Eau Seine Normandie a été organisé afin de connaître les stations de référence de l'Oise. En effet, réaliser des échantillonnages sur une station de référence permet de limiter les risques de contaminations dues à la pollution de la matrice prélevée. La seule station du réseau pérenne officielle du département de l'Oise était la station référencée 03163300, le Thérain à Héricourt-sur-Thérain 2, située en amont de Beauvais, (Figure 1).

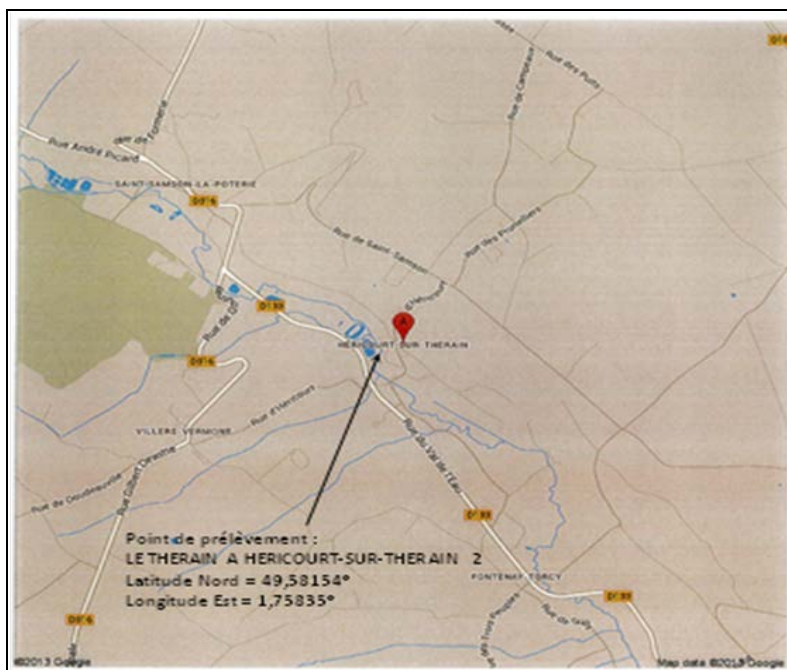


Figure 1 : Carte du lieu d'échantillonnage

Une caractérisation du cours d'eau a été réalisée. Les analyses ont été réalisées par l'INERIS. Les résultats d'analyses sont compilés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Caractérisation du cours d'eau le « Thérain »

Paramètres	Ca	K	Mg	Na	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	MES	COT	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Concentration en mg/L	120	1,9	3,17	9,23	17,4	18,9	9,56	13	1,83	373

### 3. **DEROULEMENT DES ESSAIS**

Le planning de préparation du matériel et de réalisation des échantillonnages est présenté en Annexe 1.

#### **3.1 NETTOYAGE ET CONDITIONNEMENT DU MATÉRIEL**

Le matériel comprenait les flacons collecteurs en verre et les tuyaux des préleveurs automatiques ainsi que l'ensemble des flacons destinés au laboratoire.

##### **3.1.1 Flacons collecteurs en verre**

Pour chaque essai, les flacons collecteurs en verre des préleveurs automatiques, d'un volume d'environ 20 litres ont été nettoyés en appliquant la méthodologie décrite dans le guide technique opérationnel AQUAREF, soit :

- Lavage à l'eau du robinet,
- Lavage à l'eau chaude suivi d'un lavage à l'aide d'une solution diluée de détergent alcalin,
- Lavage à l'eau acidifiée (acide acétique 80% dilué au ¼),
- Rinçage à l'eau déminéralisée,
- Rinçage à l'acétone ultrapure
- Rinçage à l'eau déminéralisée.

##### **3.1.2 Tuyaux en téflon®**

Uniquement pour l'essai 2, les tuyaux téflon® ont été nettoyés en appliquant successivement à l'aide d'une pompe péristaltique le même protocole que celui mis en œuvre pour le nettoyage des flacons collecteurs en verre.

##### **3.1.3 Conditionnement des flacons**

Les flacons en verre ont été conditionnés par le laboratoire LPTC.

Les flacons PP ont été conditionnés en appliquant les recommandations de la norme analytique ISO 25101<sup>17</sup>:

- Rinçage au méthanol 3 fois par flacon,
- Rinçage à l'eau déminéralisée 3 fois par flacon.

Aucun conditionnement n'a été réalisé sur les flacons PTFE, l'objectif étant de vérifier l'impact maximal de ce type de flacon sur les données perfluorés.

---

<sup>17</sup> ISO 25101 : Détermination du sulfonate de perfluorooctane (PFOS) et de l'octanoate perfluoré (PFOA) — Méthode par extraction en phase solide et chromatographie liquide/spectrométrie de masse pour des échantillons non filtrés

## 3.2 CONTRÔLES QUALITÉ

Des blancs ont été réalisés en amont des essais. Les objectifs étaient de s'assurer qu'aucune source de contamination n'était présente avant le lancement des essais. Les contrôles qualité ont été réalisés dans les locaux de l'INERIS avant départ sur la station de mesure.

### 3.2.1 Eau de blanc

L'eau de blanc utilisée comme témoin pour les contrôles qualité est l'eau d'Evian<sup>®</sup>, connue comme ne contenant pas de substances organiques. Elle a été analysée en parallèle des contrôles qualité.

### 3.2.2 Blancs flaconnage

Le blanc « flaconnage » permet de s'assurer que les flacons utilisés sont vierges des substances étudiées ou qu'ils n'ont pas été contaminés lors du stockage.

A chaque essai, des blancs de flaconnage ont été réalisés. Chaque flacon a été rincé à l'eau d'Evian<sup>®</sup> avant remplissage, en respectant les recommandations AQUAREF (Guides techniques relatifs à l'échantillonnage). Le nombre de rinçages effectué est précisé dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Nombre de rinçages effectués

Type de flacon	Substances	Nombre de rinçages avant échantillonnage (recommandations Aquaref)
<b>Flacon verre</b>	Phtalates	5
<b>Flacon PP</b>	Perfluorés	3
<b>Flacon PTFE</b>	Perfluorés	3

Chaque flacon a été rempli à ras bord. Les substances décrites au § 2.1 ont été recherchées.

### 3.2.3 Blancs de chaîne de prélèvement

Le blanc « préleveur automatique » sert à s'assurer que l'ensemble des matériels mis en œuvre pour réaliser l'échantillonnage (ex : système de prélèvement : collecteur, tuyau) est vierge des substances étudiées ou qu'il n'a pas été contaminé lors du stockage.

A chaque essai, des blancs de chaîne de prélèvement ont été réalisés sur chaque préleveur automatique (Tableau 6). La méthodologie mise en œuvre pour la réalisation des blancs de préleveurs automatiques est celle décrite dans le guide technique opérationnel, à savoir : circulation d'eau d'Evian<sup>®</sup> dans le préleveur automatique pendant 3 heures.

Tableau 6 : Matériels mis en œuvre lors des essais

Composition de la chaîne de prélèvement			
<b>Essai 1</b>	Préleveur automatique 1	Flacon collecteur nettoyé	Tuyau PTFE neuf, non nettoyé
	Préleveur automatique 2	Flacon collecteur nettoyé	Tuyau PTFE neuf, non nettoyé
<b>Essai 2</b>	Préleveur automatique 1	Flacon collecteur nettoyé	Tuyau PTFE nettoyé
	Préleveur automatique 2	Flacon collecteur nettoyé	Tuyau PTFE nettoyé

### 3.3 ECHANTILLONNAGE SUR LA STATION DE RÉFÉRENCE

Pour chaque essai, les échantillonnages ont été réalisés sur 2 jours, voir Annexe 1 :

- Essai 1 : Mardi 26 et Mercredi 27 novembre 2013
- Essai 2 : Lundi 2 et Mardi 3 décembre 2013

La Figure 2 montre l'installation mise en œuvre pour la réalisation des essais.



Figure 2 : Positionnement des préleveurs automatiques lors des essais

Chaque essai a été réalisé en respectant le protocole défini lors de la conception. Le détail du déroulement des essais est présenté dans l'Annexe 2 et l'Annexe 3.

A l'issue de chaque journée d'échantillonnage, les échantillons collectés ont été conditionnés dans les flacons sélectionnés. Ces flacons ont été rincés auparavant (Tableau 5). Les flacons remplis à ras bord (hormis les flacons verre) ont été placés en glacières équipées de pains de glace et expédiés rapidement au laboratoire.

L'ensemble des échantillons réceptionnés par le laboratoire était en bon état. La température interne des glacières à l'ouverture était comprise entre 1,5°C et 6,8°C.



## 4. RESULTATS

### 4.1 RÉSULTATS DES CONTRÔLES QUALITÉ

Les résultats des contrôles qualité, réalisés en amont des essais, sont présentés pour les perfluorés dans le Tableau 7 et pour les phtalates dans le Tableau 8.

#### 4.1.1 Perfluorés

Tableau 7 : Résultats d'analyses des contrôles qualité – Perfluorés en ng/L

Paramètres	NQE ng/L	Eau de blanc Evian®	Blanc de chaîne de prélèvement					
			Blanc de flacons		Essai 1 (tuyau PTFE neuf, non nettoyé)		Essai 2 (tuyau PTFE neuf, nettoyé)	
			PTFE	PP	Préleveur automatique 1	Préleveur automatique 2	Préleveur automatique 1	Préleveur automatique 2
PFHpA	0,65	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
PFOA		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
PFNA		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
PFDA		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
PFUnA		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
PFDoA		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
PFHxS		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
PFOS		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
PFOSA		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

#### 4.1.2 Phtalates

Tableau 8 : Résultats d'analyses des contrôles qualité – Phtalates en ng/L

Paramètres	NQE ng/L	Eau de blanc Evian®	Blanc de chaîne de prélèvement				
			Blanc de flacon  Verre	Essai 1 (tuyau PTFE neuf, non nettoyé)		Essai 2 (tuyau PTFE neuf, nettoyé)	
				Préleveur automatique 1	Préleveur automatique 2	Préleveur automatique 1	Préleveur automatique 2
DEP	/	<30	<30	111	84	101	118
DIBP	/	<20	<20	56	30	30	25
DHP	/	<5	<5	<5	<5	<5	<5
BBP	/	<20	<20	<20	<20	<20	<20
DEHP	1300	<10	<10	<10	<10	<10	<10

Les constats sont que :

- L'Evian<sup>®</sup> utilisée comme eau de blanc ne présente aucune teneur en perfluorés et en phtalates (Tableau 7 et Tableau 8).
- Les blancs « flaconnage » mis en œuvre en utilisant cette eau d'Evian<sup>®</sup> ne présentent aucune contamination en perfluorés et en phtalates (Tableau 7 et Tableau 8). Ces résultats mettent en évidence l'absence de relargage des matériaux des flacons (PP, verre et PTFE) dans l'eau de blanc. Les flacons en PTFE non conditionnés au préalable aux opérations d'échantillonnage ne relargue pas de perfluorés.
- Les blancs de chaîne de prélèvement, quel que soit le type de nettoyage mis en œuvre, montrent que l'ensemble des résultats pour la famille des perfluorés (Tableau 7) sont inférieurs à la limite de quantification. Ce qui montre l'absence de relargage de perfluorés par les matériaux constituant le préleveur automatique (verre et tuyau en teflon<sup>®</sup>). Toutefois, il faut rappeler que la NQE pour la famille perfluorés est de 0,65 ng/L et que la LQ du laboratoire est légèrement supérieure (LQ : 1 ng/L).

En ce qui concerne les phtalates (Tableau 8), le constat est différent : quel que soit le type de nettoyage réalisé sur les préleveurs automatiques, deux substances (DEP, DiBP) sont systématiquement quantifiées à des concentrations de l'ordre de 2 à 4 fois la LQ annoncée. Mais la DEHP, substance prioritaire de la DCE, quant à elle n'a pas été quantifiée dans les divers blancs. D'autres éléments de la chaîne d'échantillonnage pourraient être à l'origine de cette contamination comme par exemple le tuyau en silicone de quelques centimètres qui est situé au niveau de la pompe et qui ne peut pas être remplacé par un tuyau en téflon<sup>®</sup>, du fait de la forte rigidité de celui-ci.

## 4.2 RÉSULTATS DES ESSAIS

### 4.2.1 Rappel des objectifs

L'objectif de l'essai 1 était de mesurer l'impact maximum du téflon<sup>®</sup>, en utilisant des tuyaux et des flacons en PTFE neufs non nettoyés (Annexe 2).

L'objectif de l'essai 2 était de mesurer l'efficacité du protocole de nettoyage vis-à-vis des substances étudiées (Annexe 3).

Le détail des essais 1 et 2 est présenté au § 2.4.

Pour mémoire, pour chaque type d'échantillonnage, le conditionnement et l'analyse ont été doublés, soit au total 4 résultats par type d'échantillonnage. C'est-à-dire que pour chaque opération d'échantillonnage (A), deux échantillons ont été constitués (A1 et A2). Sur chaque échantillon (A1, A2), deux analyses ont été effectuées (Figure 3).

Les résultats présentés dans le Tableau 9 et le Tableau 10 sont la moyenne des 4 résultats obtenus (a11, a12, a21, a22).

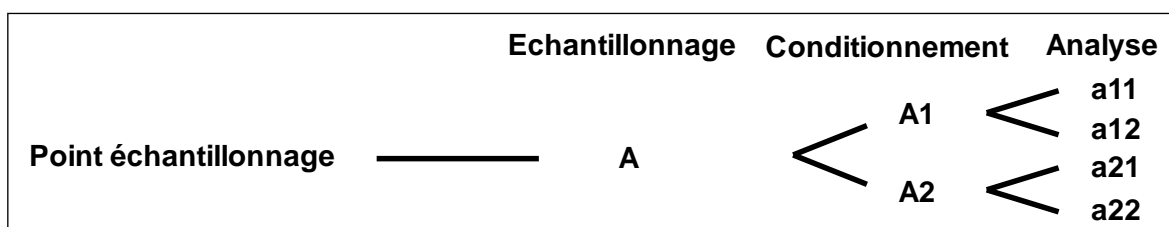


Figure 3 : Protocole d'échantillonnage, de conditionnement et d'analyse



#### 4.2.2 Perfluorés

Les résultats d'analyses des perfluorés sur les deux essais sont présentés dans le Tableau 9. Toutes les valeurs restituées par le laboratoire sont inférieures à la limite de quantification.

Tableau 9 : Moyennes des 4 résultats d'analyses des Perfluorés en ng/L

N° essai	Paramètres	NQE ng/L	Moyennes des résultats a11, a12, a21 et a22				Référence fin
			Référence début	Préleveur automatique 1 0-3 heures	Préleveur automatique 1 3-24 heures	Préleveur automatique 2 0-24 heures	
Essai 1	PFHpA	0,65	<1	<1	<1	<1	<1
	PFOA		<1	<1	<1	<1	<1
	PFNA		<1	<1	<1	<1	<1
	PFDA		<1	<1	<1	<1	<1
	PFUnA		<1	<1	<1	<1	<1
	PFDoA		<1	<1	<1	<1	<1
	PFHxS		<1	<1	<1	<1	<1
	PFOS		<1	<1	<1	<1	<1
	PFOSA		<1	<1	<1	<1	<1
Essai 2	PFHpA	0,65	<1	<1	<1	<1	<1
	PFOA		<1	<1	<1	<1	<1
	PFNA		<1	<1	<1	<1	<1
	PFDA		<1	<1	<1	<1	<1
	PFUnA		<1	<1	<1	<1	<1
	PFDoA		<1	<1	<1	<1	<1
	PFHxS		<1	<1	<1	<1	<1
	PFOS		<1	<1	<1	<1	<1
	PFOSA		<1	<1	<1	<1	<1

### 4.2.3 Phtalates

Les résultats d'analyses des phtalates des deux essais sont présentés dans le Tableau 10. Les valeurs restituées pour les paramètres DHP, BBP et DEHP sont toutes inférieures à la limite de quantification.

Tableau 10 : Moyennes des 4 résultats d'analyses des phtalates en ng/L

N° essai	Paramètres	NQE ng/L	Référence début	Moyennes des 4 résultats a11, a12, a21 et a22			Référence fin
				Préleveur automatique 1 0-3 heures	Préleveur automatique 1 3-24 heures	Préleveur automatique 2 0-24 heures	
<b>Essai 1</b>	DEP	/	<30	<b>64</b>	<b>102</b>	<b>119</b>	<30
	DiBP	/	<20	<20	<b>37</b>	<b>33</b>	<20
	DHP	/	<5	<5	<5	<5	<5
	BBP	/	<20	<20	<20	<20	<20
	DEHP	1300	<10	<10	<10	<10	<10
<b>Essai 2</b>	DEP	/	<50	<b>58</b>	<b>98</b>	<b>98</b>	<b>157</b>
	DiBP	/	<40	<40	<b>84</b>	<b>47</b>	<b>21</b>
	DHP	/	<10	<10	<5	<5	<5
	BBP	/	<30	<30	<20	<20	<20
	DEHP	1300	<20	<20	<10	<10	<10

Un changement de limite de quantification a été observé entre les résultats de l'essai 1 et de l'essai 2. L'explication fournie par le laboratoire est une variabilité du blanc protocole entre l'essai 1 et l'essai 2.

Uniquement pour les résultats quantifiés (DEP et DiBP), les moyennes ainsi que les écarts types des deux analyses du conditionnement A1, du conditionnement A2 et de l'ensemble des 4 analyses sont présentés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Détail des résultats quantifiés (DEP et DIBP) en ng/L

Préleveur / durée	Essais	Moyenne $\pm$ écart type (Figure 3)	DEP	DIBP
<b>Préleveur automatique 1 0-3 heures</b>	1	Moyenne des a11 et a12 $\pm \sigma$	60 $\pm$ 0	<LQ
		Moyenne des a21 et a22 $\pm \sigma$	67,5 $\pm$ 3,5	<LQ
		Moyenne des a11, a12, a21 et a22 $\pm \sigma$	63,8 $\pm$ 4,8	<LQ
	2	Moyenne des a11 et a12 $\pm \sigma$	61 $\pm$ 1,4	<LQ
		Moyenne des a21 et a22 $\pm \sigma$	55,5 $\pm$ 0,7	<LQ
		Moyenne des a11, a12, a21 et a22 $\pm \sigma$	58,3 $\pm$ 3,3	<LQ
<b>Préleveur automatique 1 3-24 heures</b>	1	Moyenne des a11 et a12 $\pm \sigma$	92,5 $\pm$ 24,8	37,5 $\pm$ 4,9
		Moyenne des a21 et a22 $\pm \sigma$	112 $\pm$ 15,6	35*
		Moyenne des a11, a12, a21 et a22 $\pm \sigma$	102 $\pm$ 20,3	36,7 $\pm$ 3,8
	2	Moyenne des a11 et a12 $\pm \sigma$	85*	68*
		Moyenne des a21 et a22 $\pm \sigma$	105 $\pm$ 15,6	91,5 $\pm$ 31,8
		Moyenne des a11, a12, a21 et a22 $\pm \sigma$	98,3 $\pm$ 16	83,7 $\pm$ 26,3
<b>Préleveur automatique 2 0-24 heures</b>	1	Moyenne des a11 et a12 $\pm \sigma$	121,5 $\pm$ 12	30,5 $\pm$ 2,1
		Moyenne des a21 et a22 $\pm \sigma$	116,5 $\pm$ 9,2	37*
		Moyenne des a11, a12, a21 et a22 $\pm \sigma$	119 $\pm$ 9,2	32,7 $\pm$ 4
	2	Moyenne des a11 et a12 $\pm \sigma$	108 $\pm$ 8,5	42 $\pm$ 5,7
		Moyenne des a21 et a22 $\pm \sigma$	88,5 $\pm$ 10,6	51,5 $\pm$ 20,5
		Moyenne des a11, a12, a21 et a22 $\pm \sigma$	98,3 $\pm$ 13,7	46,7 $\pm$ 13,5

\* : deuxième flacon cassé, pas de calcul d'écart-type

### 4.3 REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES RÉSULTATS

#### 4.3.1 Représentation graphique des résultats perfluorés

Etant donné que l'ensemble des résultats est inférieur à la limite de quantification, les résultats n'ont pas été pas représentés sous forme graphique.

#### 4.3.2 Représentation graphique des résultats phtalates

Les résultats ont été présentés graphiquement. Chaque point, représenté par un carré, correspond à la moyenne des deux résultats d'analyse obtenus pour cet échantillonnage. (Soit a11 et a12 ou a21 et a22, voir *Figure 3*)

Les caractéristiques de ce graphique sont les suivantes :

- En abscisse : les différentes phases d'échantillonnage
- En ordonnée : la concentration du paramètre en ng/L
- Carrés violets : Valeurs quantifiées
- Carrés orange : Valeurs inférieures à la LQ
- Les barres d'erreurs associées à chaque point caractérisent l'écart-type observé sur les deux analyses réalisées sur cet échantillonnage
- Ligne verte : Limite de quantification du laboratoire pour ce paramètre.

#### 4.3.2.1 DEP

La Figure 4 présente les résultats des échantillonnages du DEP lors des deux essais.

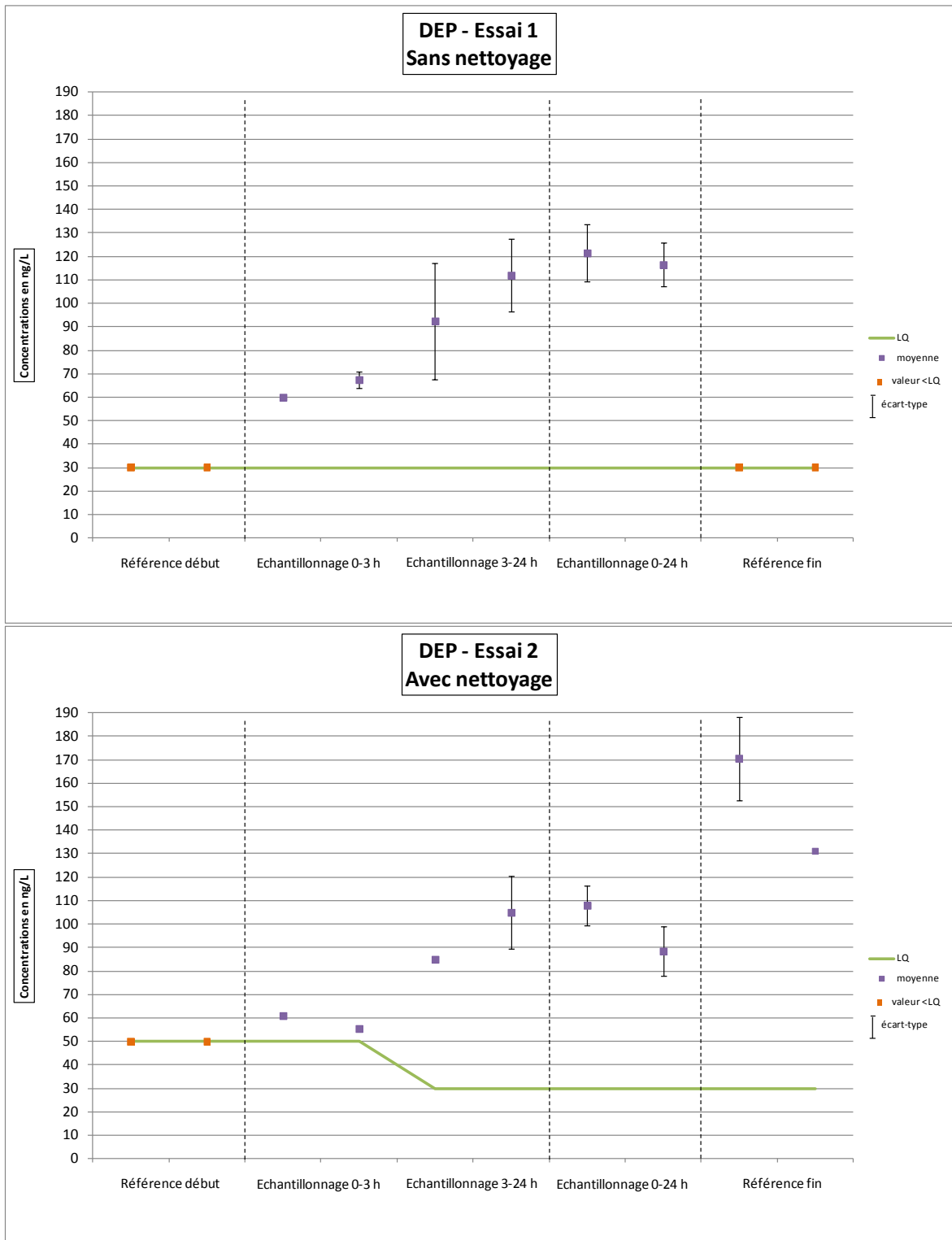


Figure 4 : DEP - Comparaison des résultats sans nettoyage (haut) et avec nettoyage (bas) du système de prélèvement complet

#### 4.3.2.2 DiBP

La Figure 5 présente les résultats des échantillonnages du DiBP lors des deux essais.

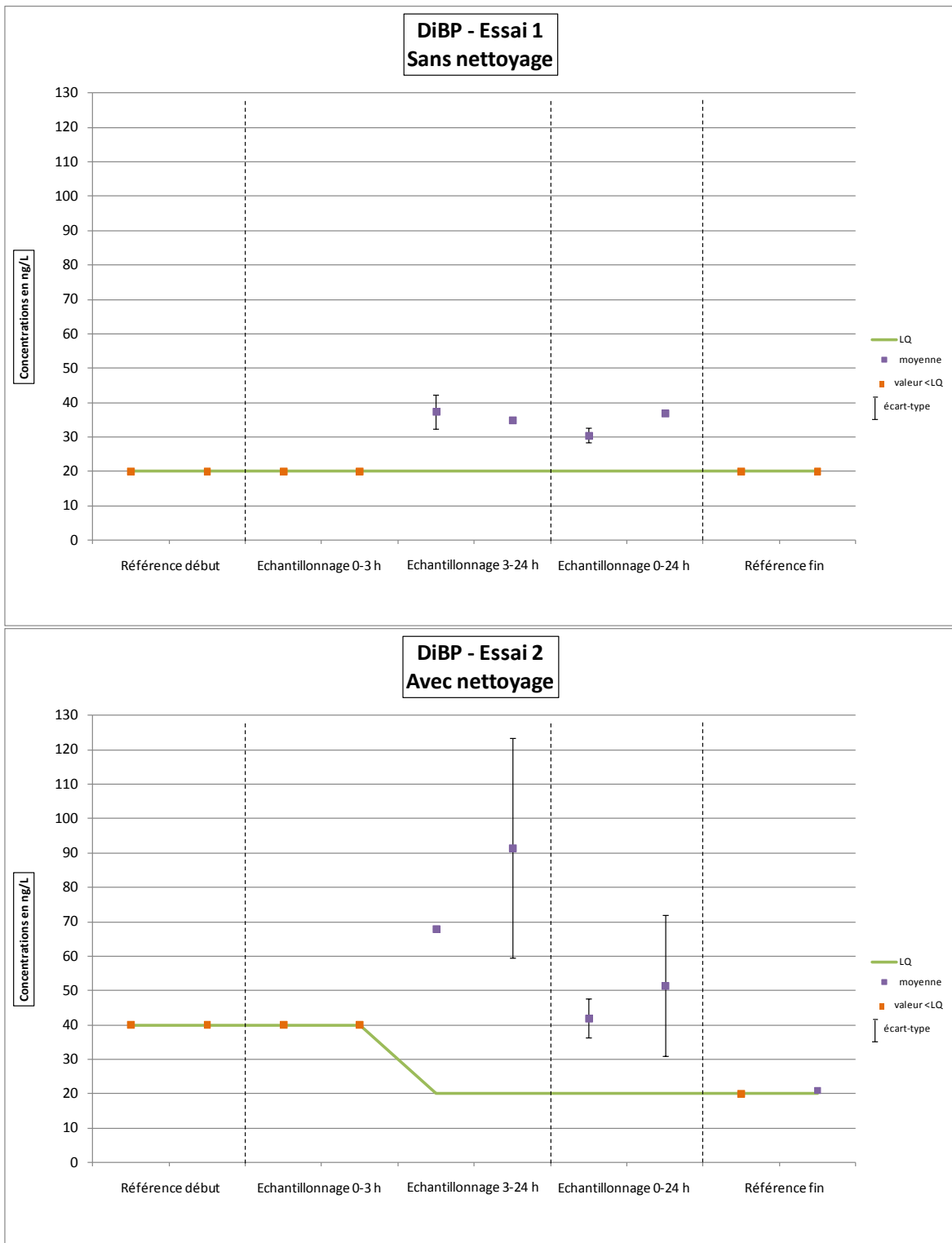


Figure 5 : DiBP - Comparaison des résultats sans nettoyage (haut) et avec nettoyage (bas) du système de prélèvement complet

### 4.3.2.3 DHP

La Figure 6 présente les résultats des échantillonnages du DHP lors des deux essais.

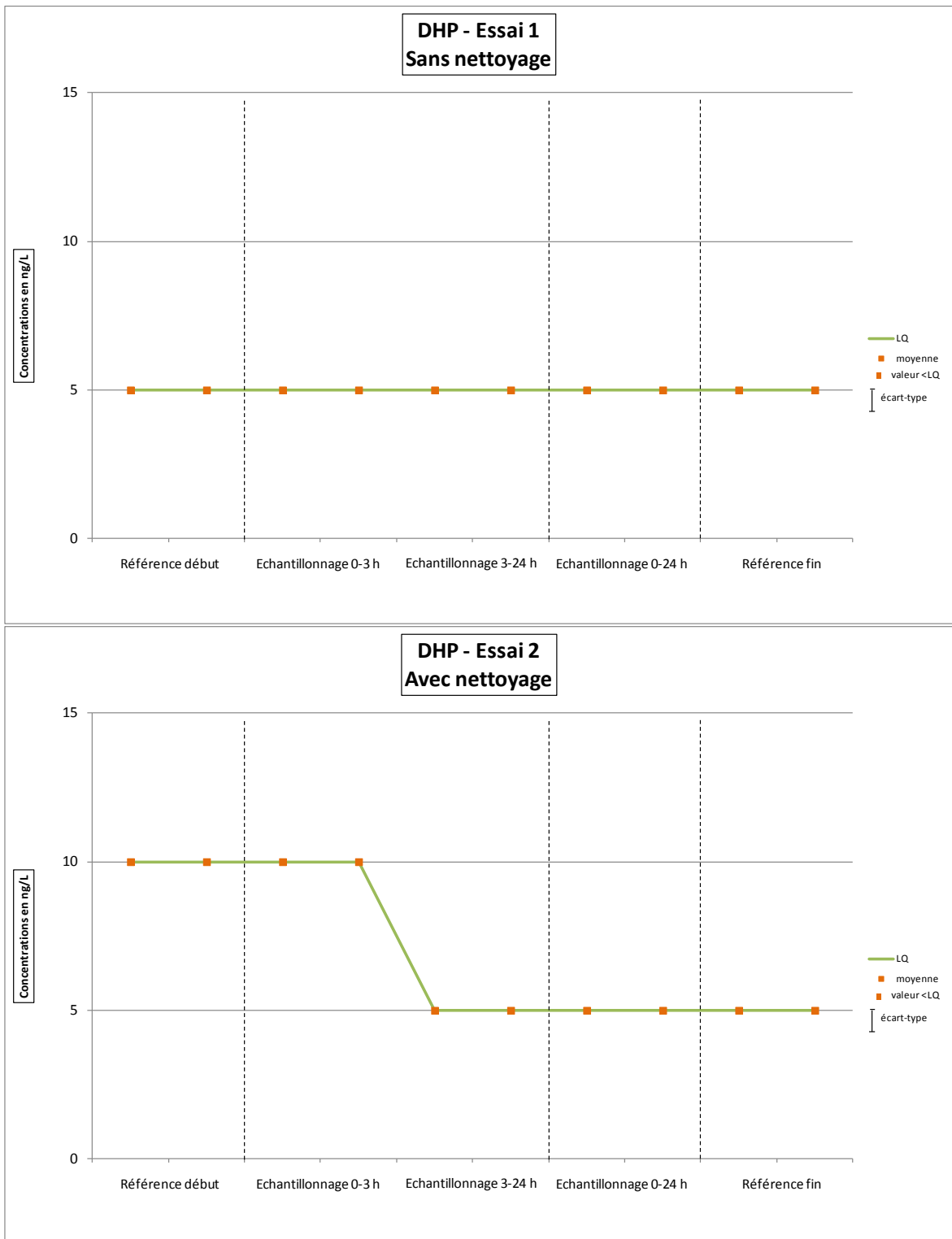


Figure 6 : DHP - Comparaison des résultats sans nettoyage (haut) et avec nettoyage (bas) du système de prélèvement complet

#### 4.3.2.4 BBP

La Figure 7 présente les résultats des échantillonnages du BBP lors des deux essais.

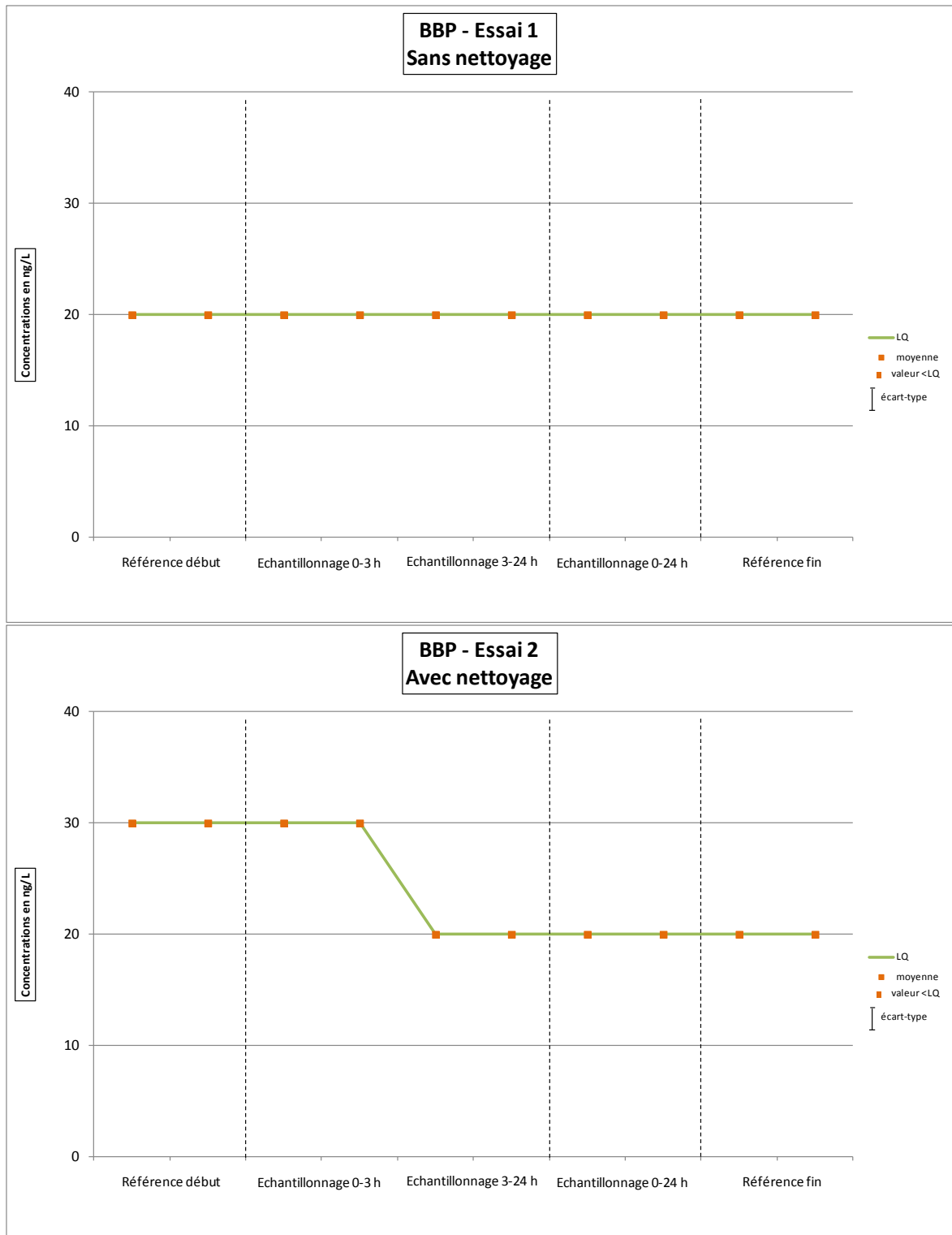


Figure 7 : BBP - Comparaison des résultats sans nettoyage (haut) et avec nettoyage (bas) du système de prélèvement complet



#### 4.3.2.5 DEHP

La Figure 8 présente les résultats des échantillonnages du DEHP lors des deux essais.

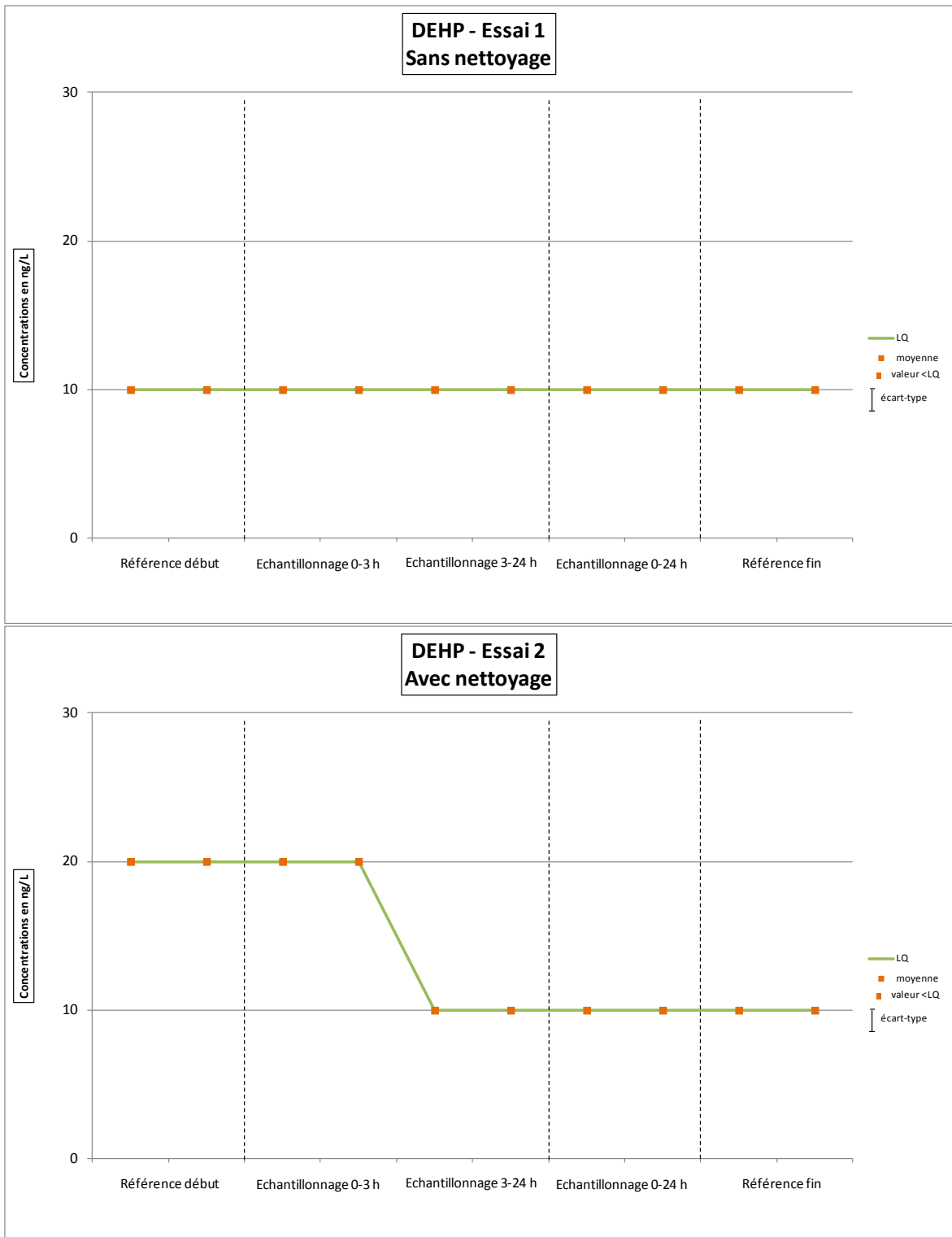


Figure 8 : DEHP - Comparaison des résultats sans nettoyage (haut) et avec nettoyage (bas) du système de prélèvement complet

## 4.4 DISCUSSION

Les constats faits à l'issue de ces essais sont les suivants :

- Les résultats des échantillonnages « référence début » et « référence fin » réalisés directement à pied dans la station de référence, sans utilisation d'un matériel intermédiaire, montrent que la station de référence est exempte en perfluorés (Tableau 9) et en phtalates (Tableau 10), hormis pour le diethylphtalate (DEP) et le diisobutylphtalate (DiBP), qui sont retrouvés lors de l'échantillonnage réalisé en fin de l'essai 2 (Tableau 10, *Figure 4*).
- En ce qui concerne les perfluorés, l'ensemble des résultats pour les deux essais (Tableau 9) est inférieur à la LQ. Ce qui montre que les tuyaux téflon® (PTFE) ne relarguent pas de perfluorés au cours de l'échantillonnage, qu'ils aient été nettoyés ou pas.
- En ce qui concerne les phtalates, il est important de souligner que le DEHP, le seul paramètre de la famille des phtalates à être une substance prioritaire dangereuse de la DCE, n'est jamais quantifié dans les essais ni dans les contrôles qualité (*Figure 8*). Les teneurs retrouvées sont toujours inférieures à la limite de quantification, LQ qui est bien au deçà de la NQE (1300 ng/L).
- Par contre, au cours des deux essais, deux autres phtalates ont été quantifiés : il s'agit du DEP et du DiBP. Ils ont été retrouvés à des concentrations de même ordre de grandeur dans les deux essais (Tableau 10, Tableau 11,
- *Figure 4*, *Figure 5*), ce qui laisse supposer que le protocole de nettoyage appliqué n'a aucun pouvoir sur ces deux paramètres. Ce constat rejoint les résultats retrouvés dans les blancs de chaîne de prélèvement (Tableau 8).
- On note, pour les deux essais, que plus la durée d'échantillonnage est longue, c'est-à-dire plus le temps de contact de l'eau avec le préleveur automatique est important, plus la concentration en phtalates (DEP et DiBP) retrouvée est importante : les quantités retrouvées au bout de 3 heures d'échantillonnage sont toujours inférieures à celles retrouvées entre 3 et 24 heures (*Figure 4*). Les concentrations en DEP quantifiées sur la période de 0-3 heures sont de l'ordre de 60 ng/L, tandis que les concentrations en DEP quantifiées sur la période 3-24 heures sont d'environ 100 ng/L. Le même constat est observé pour le DiBP (*Figure 5*). Les concentrations en DiBP retrouvées sur la période de 0-3 heures sont inférieures à la limite de quantification, tandis que les concentrations en DiBP quantifiées sur la période 3-24 heures sont de l'ordre de 30 ng/L pour l'essai 1 et 84 ng/L pour l'essai 2).
- Les teneurs quantifiées en DEP et DiBP sur la période de 0 à 24 heures sont systématiquement plus faibles que les concentrations sommées correspondant à la période de 0 à 3 heures et 3 à 24 heures. Ces observations laissent supposer un relarguage des phtalates. Ce relarguage semble être fortement lié au temps de fonctionnement de l'échantillonneur, car les concentrations retrouvées en DEP et DiBP sur une période de 0-3 heures sont nettement plus faibles et proches de la LQ (concentrations comprises entre LQ et deux fois la LQ).
- Les teneurs retrouvées pour le DEP et le DiBP sont nettement inférieures à la NQE du DEHP.



## 5. **CONCLUSION**

Cette étude a permis de tester différents types de matériels en téflon<sup>®</sup> utilisés pour l'échantillonnage d'eau (cours d'eau, plan d'eau, eaux de rejet), afin de déterminer leur impact sur les données de surveillance de substances appartenant aux familles des phtalates et des perfluorés. Les matériaux testés sont les suivants :

- Des flacons en PTFE, mis en œuvre lors de l'échantillonnage direct dans le milieu,
- Des tuyaux en PTFE, mis en œuvre lors des échantillonnages en plan d'eau et en rejets canalisés

Les essais ont été menés sur une station de référence du département de l'Oise, située en amont de Beauvais. Ils avaient principalement pour objectif de montrer les éventuelles contaminations en phtalates et en perfluorés apportées par les matériaux listés ci-dessus.

Les principaux enseignements sont que :

- Les matériaux téflon<sup>®</sup> (PTFE) utilisés dans le cadre de cette étude ne relarguent pas de perfluorés.
- Concernant les phtalates, le DEHP n'a jamais été quantifié dans les différents essais. Par contre, parmi les 5 paramètres recherchés, deux d'entre eux sont systématiquement quantifiés, il s'agit du diéthylphtalate (DEP) et du diisobutylphtalate (DiBP). Toutefois, les teneurs retrouvées sont bien en dessous de la NQE du DEHP (inférieur à 10% de la NQE du DEHP).

Il est important de préciser que ces conclusions sont basées sur un nombre restreint d'essais. Toutefois, les résultats obtenus sur les phtalates rejoignent les constats observés lors des essais réalisés par le BRGM en 2012 pour deux phtalates (diéthylphtalate (DEP) et diisobutylphtalate (DiBP)) et pourraient expliquer, en partie, certaines fréquences de quantification retrouvées pour deux phtalates DEP et DiBP lors de l'étude prospective 2012 tout en sachant que les matériaux d'échantillonnage mis en œuvre étaient diverses (matériaux en plastique, inox, verre...). Ce qui confirme le caractère ubiquiste des phtalates et, en particulier, du diisobutylphtalate (DiBP) et du diéthylphtalate (DEP).

Du point de vue des consignes techniques à proposer dans le cadre des programmes de surveillance de type DCE, ces résultats permettent de conforter les spécifications actuelles sur le choix du matériel en téflon<sup>®</sup> pour la recherche des perfluorés, sous réserve du respect des bonnes pratiques d'échantillonnage en eau de surface et en eau de rejet et notamment des critères de rinçage avant échantillonnage. La surveillance du diéthylphtalate (DEP) et du diisobutylphtalate (DiBP) semblent poser des problèmes de contamination lors les opérations d'échantillonnage. Des études complémentaires seront nécessaires sur cette famille avant de proposer des consignes techniques dans les divers guides techniques.



6. **LISTE DES ANNEXES**

<b>Repère</b>	<b>Désignation</b>	<b>Nombre de pages</b>
Annexe 1	Planning de préparation du matériel et de réalisation des essais	1
Annexe 2	Protocole de prélèvement Essai 1	1
Annexe 3	Protocole de prélèvement Essai 2	1



*Annexe 1 : Planning de préparation du matériel et de réalisation des essais*

				<b>Vendredi 22 novembre</b>
				<p><u>Préparation du matériel en vue de l'ESSAI 1 (§3.1):</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➔Nettoyage des flacons collecteurs</li> <li>➔Conditionnement des flacons</li> </ul>
<b>Lundi 25 novembre</b>	<b>Mardi 26 novembre</b>	<b>Mercredi 27 novembre</b>	<b>Jeudi 28 novembre</b>	<b>Vendredi 29 novembre</b>
<p><u>ESSAI 1 (§3.2) :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➔Blancs de préleveurs automatiques</li> <li>➔Blancs de flaconnage</li> <li>➔Expédition de 2 glacières au laboratoire d'analyses</li> </ul>	<p><u>ESSAI 1 - 1<sup>ère</sup> partie :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➔Référence début (échantillonnage direct dans le cours d'eau)</li> <li>➔Préleveur automatique 1 - Echantillonnage 1 (0h-3h)</li> </ul>	<p><u>ESSAI 1 - 2<sup>ème</sup> partie :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➔Préleveur automatique 1 – Echantillonnage 2 (3h-24h)</li> <li>➔Préleveur automatique 2 – Echantillonnage 1 (0h-24h)</li> <li>➔Référence fin (échantillonnage direct dans le cours d'eau)</li> <li>➔Expédition de 2 glacières au laboratoire d'analyses</li> </ul>	<p><u>Préparation du matériel en vue de l'ESSAI 2 (§3.1) :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➔Nettoyage des flacons collecteurs</li> <li>➔Nettoyage des tuyaux</li> <li>➔Conditionnement des flacons</li> </ul>	<p><u>ESSAI 2 (§3.2) :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➔Blancs de chaîne de prélèvement préleveurs automatiques</li> <li>➔Blancs de flaconnage</li> </ul>
<b>Lundi 2 décembre</b>	<b>Mardi 3 décembre</b>			
<p><u>ESSAI 2 - 1<sup>ère</sup> partie :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➔Référence début (échantillonnage direct dans le cours d'eau)</li> <li>➔Préleveur automatique 1 – Echantillonnage 1 (0h-3h)</li> <li>➔Expédition d'1 glacière au laboratoire d'analyses</li> </ul>	<p><u>ESSAI 2 - 2<sup>ème</sup> partie :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➔Préleveur automatique 1 – Echantillonnage 2 (3h-24h)</li> <li>➔Préleveur automatique 2 – Echantillonnage 1 (0h-24h)</li> <li>➔Référence fin (échantillonnage direct dans le cours d'eau)</li> <li>➔Expédition de 2 glacières au laboratoire d'analyses</li> </ul>			





# Annexe 2 : Protocole de prélèvement Essai 1

## Tuyau TEFLON - Simulation prélèvement en rejet canalisé, sur plan d'eau - ESSAI 1

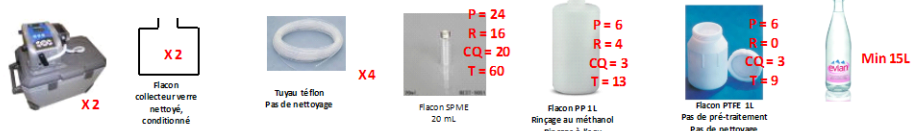
Objectif : Mesurer l'impact du matériel téflon neuf absence de conditionnement, de nettoyage

### Précautions à prendre avant et lors du prélèvement

- utiliser des gants nitrile
- glacières plastique

### LABORATOIRE - AVANT DEPART SUR SITE

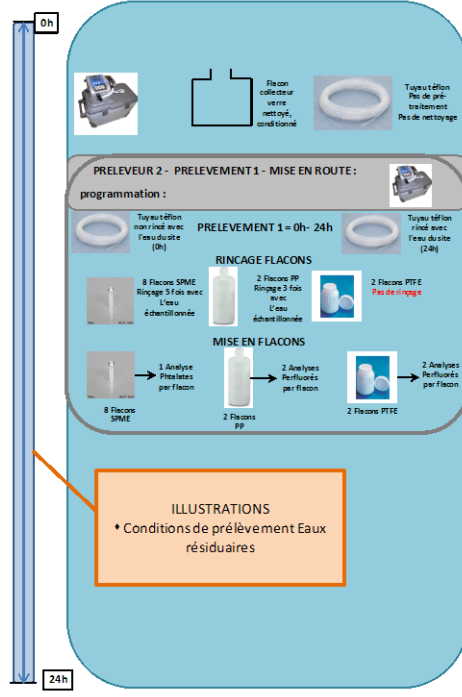
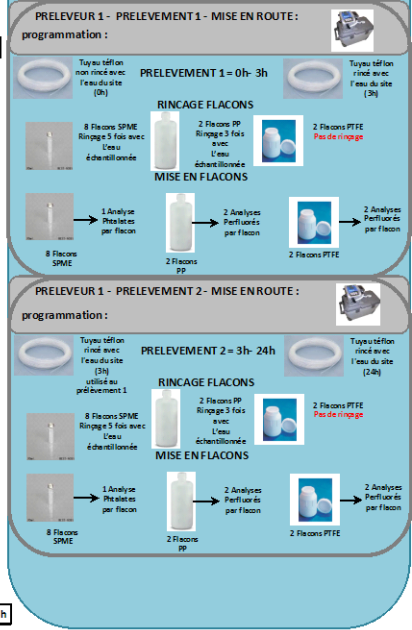
+ nettoyage collecteur, système d'agitation



SITE = Station de référence si possible absence de substances



**ILLUSTRATIONS**  
 • Conditions d'échantillonnage en Plan d'Eau  
 • Phase de nettoyage imposée par le Guide Technique Eaux résiduaires



**ILLUSTRATIONS**  
 • Conditions de prélèvement Eaux résiduaires



### Légende

- P : Nombre de Prélèvements
- R : Nombre de références
- CQ : Nombre de Contrôles Qualité
- T : Nombre total de prélèvements, de références et de contrôles qualité



## Annexe 3 : Protocole de prélèvement Essai 2

### Tuyau TEFLON - Simulation prélèvement en rejet canalisé, sur plan d'eau - Schéma 2

Objectif : Mesurer l'impact du matériel téflon utilisé en respectant les prescriptions techniques (conditionnement, nettoyage)

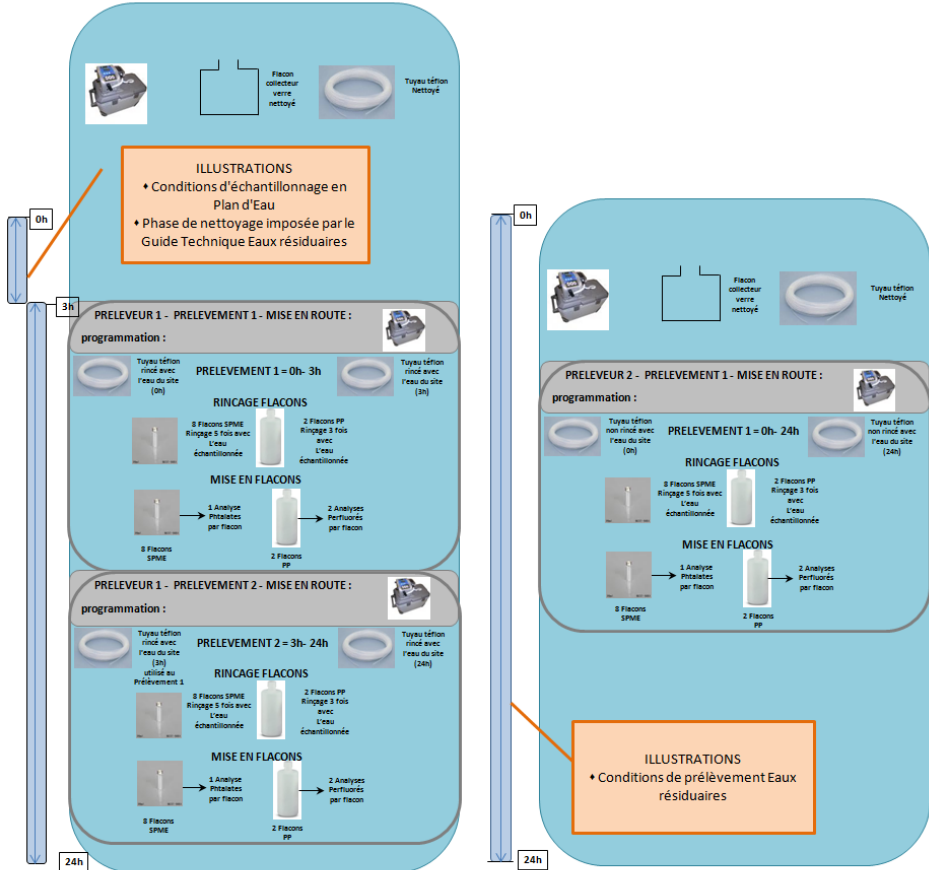
#### Précautions à prendre avant et lors du prélèvement

- utiliser des gants nitrile
- glacières plastique

LABORATOIRE - AVANT DEPART SUR SITE  
+ nettoyage collecteur, système d'agitation



SITE =  
Station de référence si possible  
absence de substances



- Légende
- P : Nombre de Prélèvements
  - R : Nombre de références
  - CQ : Nombre de Contrôles Qualité
  - T : Nombre total de prélèvements, de références et de contrôles qualité