

**STABILITE DES SUBSTANCES ORGANIQUES DANS  
LES ECHANTILLONS D'EAU ENTRE LE  
PRELEVEMENT ET LA PRISE EN CHARGE  
ANALYTIQUE**  
ETAT DE L'ART ET EXEMPLES D'ETUDES

**Action I-A-01 - Amélioration des méthodes de  
prélèvements pour les paramètres physico-chimiques**

**C. MARGOUM, C. GUILLEMAIN**  
Avec la collaboration de H. BIAUDET, B. LEPOT (Ineris)

Décembre 2011

Programme scientifique et technique  
Année 2011

Document final



## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2011 dans le cadre du partenariat ONEMA - Cemagref 2011, au titre de l'action IA01 - Amélioration des méthodes de prélèvements pour les paramètres physico-chimiques. Dans ce rapport, les parties I (Etat des lieux à partir des normes) et II (Exploitation des études de stabilité des EIL organisés par l'INERIS) ont été prises en charge par l'Ineris et la partie III (Etude spécifique sur les pesticides) par le Cemagref.

Les auteurs :

*Christelle Margoum*  
Cemagref Lyon  
[christelle.margoum@irstea.fr](mailto:christelle.margoum@irstea.fr)

*Céline Guillemain*  
Cemagref Lyon  
[celine.guillemain@irstea.fr](mailto:celine.guillemain@irstea.fr)

*Hugues Biaudet*  
Ineris  
[Hugues.BIAUDET@ineris.fr](mailto:Hugues.BIAUDET@ineris.fr)

*Bénédicte Lepot*  
Ineris  
[Benedicte.Lepot@ineris.fr](mailto:Benedicte.Lepot@ineris.fr)

---

Vérification du document :

*Anne Morin*  
Ineris/Aquaref  
[Anne.Morin@ineris.fr](mailto:Anne.Morin@ineris.fr)

*Julie Cabilic*  
LNE  
[Julie.CABILLIC@lne.fr](mailto:Julie.CABILLIC@lne.fr)

## Les correspondants

---

Onema : Pierre-François Staub, ONEMA-DAST, pierre-francois.staub@onema.fr.

Etablissement : Marina Coquery, Cemagref Lyon, marina.coquery@cemagref.fr.

Référence du document : Margoum C., Guillemain C., Biaudet H, Lepot B. (2011). Stabilité des substances organiques dans les échantillons d'eau entre le prélèvement et la prise en charge analytique. Etat de l'art et exemples d'études. Cemagref, Ineris, 43 pages.

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

## SOMMAIRE

---

RESUME .....	5
ABSTRACT .....	6
Introduction .....	7
I. Etat des lieux à partir des normes .....	8
I.1. METHODOLOGIE .....	9
I.2. SYNTHESE ET CONCLUSION .....	9
II. Exploitation des études de stabilité des EIL organisés par l'INERIS .....	19
II.1. METHODOLOGIE .....	19
II.2. RESULTATS .....	20
II.2.1. Stabilité HAP	
II.2.2. Stabilité des phtalates	
II.2.3. Stabilité organoétains OTC	
II.2.4. Stabilité chlorophénols	
II.2.5. Stabilité chloroalcanes	
II.2.6. Stabilité COHV	
II.2.7. Stabilité pesticides	
II.2.8. Stabilité PBDE	
II.3. SYNTHESE DES RESULTATS DE STABILITE DES ESSAIS INTERLABORATOIRES	31
III. Etude spécifique sur les pesticides .....	32
III.1. MATERIELS ET METHODES .....	32
III.1.1. Pesticides sélectionnés	
III.1.2. Modalités de conservation testées	
III.1.3. Evaluation des incertitudes de mesures	
III.2. RESULTATS ET DISCUSSION .....	35
III.2.1. Influence de la filtration des échantillons	
III.2.2. Influence de la durée de conservation	
III.2.3. Influence de la nature du flaconnage	
III.2.4. Influence de la congélation	
III.2.5. Analyse statistique des données	
III.3. CONCLUSION DE L'ETUDE SUR LES PESTICIDES .....	41
IV. Conclusions et recommandations .....	42

*STABILITE DES SUBSTANCES ORGANIQUES DANS LES ECHANTILLONS D'EAU ENTRE LE PRELEVEMENT ET LA PRISE EN CHARGE ANALYTIQUE. ETAT DE L'ART ET EXEMPLES D'ETUDES*

*C. MARGOUM, C. GUILLEMAIN, H. BIAUDET, B. LEPOT*

## **RESUME**

Les précautions mises en œuvre pour limiter l'évolution des concentrations en contaminants organiques dans les échantillons d'eau consistent à réduire au maximum le temps entre les opérations de prélèvement et l'analyse. Or, les contraintes d'éloignement entre le site de prélèvement et le laboratoire d'analyse ainsi que les possibilités d'analyses du laboratoire ne permettent pas toujours de traiter les échantillons dans le laps de temps requis (parfois maximum 24 à 48h après le prélèvement). Les objectifs du présent rapport sont (i) de recenser les recommandations formulées dans les textes de références (normes ou guides techniques) pour les substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau puis (ii) de proposer des exemples concrets d'études de stabilité des contaminants organiques traces (résultats d'essais interlaboratoires et étude spécifiques sur les pesticides).

L'état des lieux réalisé sur les 41 substances de la Directive Cadre sur l'Eau met clairement en évidence une disparité entre les durées de conservation en fonction des textes de référence. Pour une substance donnée, les durées de conservation peuvent varier de 24 heures à 7 jours en appliquant les mêmes techniques de conservation.

Lors de l'organisation d'essais interlaboratoires, une étude de stabilité est menée sur les matériaux d'essai envoyés aux laboratoires participants afin d'évaluer l'instabilité éventuelle des substances étudiées. La synthèse des résultats présentés pour différentes familles (hydrocarbures aromatiques polycycliques-HAP, phtalates, organoétains-OTC, chlorophénols, chloroalcanes, composés organiques halogénés volatils-COHV, pesticides et polybromodiphényléthers -PBDE) montre que la plupart des familles de composés, à l'exception des chloroalcanes et PBDE, ne sont pas stables sur des durées de conservation au réfrigérateur variant de 4 à 15 jours. Toutefois, le peu de données disponibles pour chaque type de contaminant et matrice ne permet pas de généraliser les conclusions. L'étude spécifique menée sur une sélection de pesticides permet de confirmer l'importance d'un traitement rapide de l'échantillon après prélèvement (24h à 48h) et met l'accent sur l'influence du niveau de contamination : des échantillons plus fortement contaminés subissent une plus forte et plus rapide évolution. Par ailleurs, une étape de congélation des échantillons n'est pas forcément néfaste pour le dosage des pesticides testés et permet même de limiter la dégradation de certains composés (flumioxacine).

Compte tenu de la complexité du sujet, aucune conclusion générale - si ce n'est rendre obligatoire le traitement des échantillons d'eau dans les 24h après le prélèvement - ne peut être tirée pour l'ensemble des contaminants organiques. Tout document normatif devrait donc a minima afficher les conditions de conservation qui garantissent la stabilité des composés recherchés.

### **Mots clés (thématique et géographique) :**

substances prioritaires organiques, eau douce, eau résiduaire, stabilité, conservation, normes, pesticides

*STABILITY OF ORGANIC CONTAMINANTS IN WATER SAMPLES BETWEEN SAMPLING STEP AND LAB ANALYSIS.  
BACKGROUND AND SPECIFIC STUDIES*

*C. MARGOUM, C. GUILLEMAIN, H. BIAUDET, B. LEPOT*

**ABSTRACT**

The main recommendations implemented to limit the evolution of organic contaminant concentrations in water samples consist in reducing the delay between sampling and analysis steps. But sometimes, either the distance between the sampling sites and the laboratory or the limited capacities of the laboratory do not allowed to treat the samples within the required period (i.e. 24 to 48 hours after sampling). The objectives of this report are (i) to make an inventory of the recommendations formulated in the analytical standards for the priority substances then (ii) to show some results from specific studies (intercalibration trials and study with pesticides).

The analysis of the standards underlines the variability of the recommendations. For example, recommended conservation period vary from 24 hours to 7 days for the same compounds (PAH, organotins, HVOC).

Results from the intercalibration trials reveal that most of the organic contaminants from different families are not stable under refrigerated conservation periods ranging from 4 to 15 days, with the exception of chloroalcanes and PBDE. Nevertheless the few available data cannot allowed to generalized the conclusions. The specific study carried out for pesticide stability clearly demonstrate the importance of a quick sample pre-treatment (within 24 to 48 hours) and stress the role played by the pesticide concentrations (more degradation is observed with a higher concentration level). Sample freezing step can be also used as an alternative method to preserve water samples as it can limit degradation for some unstable compounds (as flumioxacine).

Considering this complex subject, no general conclusions can be inferred for all the organic priority substances. Thus analytical standards should display the appropriated conservation conditions to ensure the stability of the considered contaminants.

**Key words (thematic and geographical area):**

priority substances, freshwaters, wastewaters, stability, conservation, analytical standards, pesticides

## Introduction

Que ce soit dans le cadre des programmes de surveillance de la qualité des milieux, notamment pour l'application de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), ou pour des projets de recherche plus ciblés, le prélèvement et la conservation des échantillons d'eaux en vue du dosage des contaminants organiques à l'état de traces sont des étapes délicates pour l'obtention de données fiables. Il convient en particulier de respecter des délais de conservation indiqués dans les normes ou textes de référence. Ces durées sont généralement très courtes et, dans tous les cas, un échantillon d'eau, même filtré, ne peut être conservé plus de quelques jours en milieu réfrigéré. Néanmoins, compte tenu de contraintes expérimentales (nombre important d'échantillons prélevés simultanément sur le terrain, délai d'acheminement au laboratoire, mise en œuvre de prélèvements automatisés moyennés hebdomadaires...) ou des moyens limités des laboratoires pour assurer un traitement rapide, il peut s'avérer indispensable de conserver les échantillons d'eau sur une période plus longue en milieu réfrigéré, voire de les stocker au congélateur pour assurer plus de souplesse au laboratoire pour le traitement de ces échantillons d'eaux. Par ailleurs, chaque échantillon d'eau prélevé en milieu naturel est constitué d'une phase dissoute et d'une phase particulaire, entre lesquelles peuvent se produire des phénomènes d'échanges accentués par un stockage prolongé et en fonction des caractéristiques physico-chimiques des contaminants recherchés. Il convient alors d'assurer l'étape de séparation des deux phases le plus rapidement possible après le prélèvement pour limiter les transferts si l'on s'intéresse au niveau de contamination d'une seule des deux phases.

Bien que l'étape de conservation des échantillons soit cruciale pour l'exploitation des résultats, il existe encore peu de références qui traitent de cette question dans la littérature (Barcelo *et al.*, 1996 [1]; Mouvet *et al.*, 1997 [2]; Lyytikainen *et al.*, 2003[3]). L'objectif de ce rapport est de faire le point sur les recommandations inscrites dans les normes en terme de délai maximal de traitement de l'échantillon d'eau pour les substances prioritaires de la DCE puis de présenter des exemples d'études portées par l'Ineris et le Cemagref.

Dans le présent rapport, nous proposons (i) un travail de synthèse bibliographique sur la stabilité des contaminants organiques, basé sur les préconisations des textes normatifs ; puis (ii) une synthèse des données (2003-2008) issues des études de stabilité mises en œuvre lors de l'organisation des essais interlaboratoires analytiques sur les substances de la DCE ; et enfin (iii) les résultats d'essais spécifiques sur la conservation des pesticides dans différentes conditions de prétraitement et de stockage jusqu'à 7 jours.

## I. Etat des lieux à partir des normes

L'objectif de ce chapitre est de réaliser un état des lieux afin de mettre en évidence les contradictions sur l'aspect délai de conservation entre divers textes normatifs ou guides techniques sur les prélèvements. Cet état des lieux est limité aux 41 substances (33 prioritaires et 8 autres substances polluantes) de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE).

Toutes les eaux, en particulier les eaux superficielles, les eaux résiduaires et les eaux souterraines, sont susceptibles de se modifier par suite de réactions physiques, chimiques ou biologiques qui peuvent avoir lieu entre l'instant du prélèvement et le début de l'analyse. La nature et l'intensité de ces réactions sont souvent telles que, si les précautions nécessaires ne sont pas prises pendant l'échantillonnage, la conservation, le transport et le stockage des échantillons, les concentrations déterminées peuvent être différentes de ce qu'elles étaient au moment du prélèvement.

L'importance de ces modifications dépend de la nature chimique et biologique de l'échantillon, de sa température, de son exposition à la lumière, de la nature du récipient qui le contient, du temps qui sépare le prélèvement de l'analyse, et des conditions auxquelles il est soumis. D'autres causes spécifiques de variations existent comme la présence de particules organiques (ex : bactéries, algues et autres organismes), qui peuvent consommer certains constituants des échantillons ou en produire, certaines substances peuvent précipiter, s'adsorber (ex : pour les composés hydrophobes, en présence de particules dans l'échantillon) ou se volatiliser (pour les composés volatils et semi-volatils).

Ces variations sont souvent suffisamment rapides pour que l'échantillon soit considérablement modifié en peu de temps. Il est donc indispensable de prendre, dans tous les cas, les précautions nécessaires pour que ces réactions soient les plus faibles possible et, dans le cas où de nombreux paramètres devant être déterminés, d'analyser l'échantillon le plus rapidement possible.

Ainsi, pour minimiser les risques, les textes récents (circulaire RSDE<sup>1</sup>, circulaire STEU<sup>2</sup>, prescriptions techniques AE<sup>3</sup>) ont exigé que :

- les échantillons d'eau soient réceptionnés par le laboratoire au plus tard 24 heures après le conditionnement sur le terrain. L'ajout d'agents de conservation est réalisé préférentiellement au laboratoire pour des raisons de sécurité du personnel préleveur, de logistique, de risque de contamination et de qualité des conservateurs ;
- le transport des échantillons soit réalisé dans une enceinte capable de maintenir une température entre  $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$  (pr NF EN ISO 5667-3<sup>4</sup>) quelle que soit la température extérieure ;
- le lancement de l'analyse soit réalisé dans les 48 heures après la fin des opérations de prélèvement.

---

<sup>1</sup> Circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la 2ème phase de l'action RSDE pour les ICPE soumises à autorisation \_ Annexe 5 - Prescriptions techniques applicables aux opérations de prélèvements et d'analyses

<sup>2</sup> Circulaire du 29 septembre 2010 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées

<sup>3</sup> <http://www.aquaref.fr/guide-des-prescriptions-techniques-surveillance-des-milieus-aquatiques-continentaux>

<sup>4</sup> Pr NF EN 5667-3 « Qualité de l'eau – Échantillonnage – Partie 3: Conservation et manipulation des échantillons d'eau »

Cependant, les exigences en termes de délai de conservation sont basées sur les normes analytiques ou textes de référence qui parfois sont contradictoires.

## **I.1. METHODOLOGIE**

Cette synthèse a porté uniquement sur les 41 substances de la DCE. Les textes de référence pris en considération sont:

- le projet de norme NF EN ISO 5667-3 « Qualité de l'eau – Échantillonnage – Partie 3 : Conservation et manipulation des échantillons d'eau »; ce projet de norme est paru en avril 2011. La version finale est prévue pour fin 2012, début 2013.
- les normes analytiques spécifiques à la substance concernée ou à la famille de substances concernées identifiées entre autre dans les fiches substance AQUAREF<sup>5</sup> ;
- les fiches méthodes AQUAREF<sup>6</sup> lorsqu'elles existent et uniquement dans le cas où aucune norme française n'est parue à ce jour sur la substance ;
- les normes EPA en parallèle aux Fiches AQUAREF.

## **I.2. SYNTHÈSE ET CONCLUSION**

La synthèse est présentée dans le Tableau I.1.

L'état des lieux réalisé sur les 41 substances de la DCE met clairement en évidence, pour une substance donnée, que:

- les prétraitements spécifiques (c'est-à-dire acidification, ajout de solvant, déchloration, etc) différent d'un texte de référence à un autre sont similaires ;
- les durées de conservation en fonction des textes de référence mis en œuvre sont très variables.

Pour une substance donnée, les durées de conservation peuvent varier de 24 heures à 7 jours en appliquant les mêmes techniques de conservation (prétraitement): exemple des HAP, organoétains, et COHV.

Certaines normes n'indiquent aucune durée de conservation : métaux (NF EN ISO 15586, NF EN 11885, NF EN ISO 17294) et mercure (NF EN 12338, NF EN 1483)].

De même, le projet de norme NF EN ISO 5667-3 (Qualité de l'eau – Échantillonnage – Partie 3: Conservation et manipulation des échantillons d'eau) ne couvre pas l'ensemble des 41 substances de la DCE. Il manque les prescriptions en particulier pour les substances suivantes : alkylphénols, chloroalcanes, diphényléthers bromés, phtalates.

Face à cet état des lieux, il est aujourd'hui difficile aux experts d'AQUAREF de proposer des recommandations sur des durées de conservations optimales qui puissent ensuite être reprises dans les textes réglementaires. Malgré tout et en attente de travaux complémentaires, il est préférable d'harmoniser les durées et les conditions de conservation spécifiques avant analyse pour chaque substance mais également pour l'ensemble des substances analysées par une même route analytique ou prélever dans un

<sup>5</sup> Fiches substances AQUAREF accessibles sous [http://www.aquaref.fr/fiches\\_substances\\_validees](http://www.aquaref.fr/fiches_substances_validees)

<sup>6</sup> Fiches méthodes AQUAREF accessibles sous [http://www.aquaref.fr/fiches\\_methodes\\_validees](http://www.aquaref.fr/fiches_methodes_validees)

même flacon. Dans ce dernier cas, il est indispensable de trouver des compromis (durée de conservation, agent de conservation). Du fait de ces difficultés et en vue d'harmoniser les pratiques, les différentes circulaires (circulaire RSDE [4], circulaire STEU [5]) et les prescriptions techniques [6] ont donc émis des exigences uniques, indépendantes de la substance à analyser, en terme de délai de conservation avant analyse pour l'ensemble des 41 substances (i.e., lancement de l'analyse requise dans les 48 heures après la fin des opérations de prélèvement).

Il serait primordial qu'à terme :

- tout document normatif d'analyse indique les durées maximales ainsi que les conditions de conservation (notamment prétraitement) qui garantissent la stabilité des composés recherchés ;
- ou que l'ensemble des textes de référence se réfère à un unique texte comme par exemple le projet de norme NF EN ISO 5667-3 dont le domaine d'application est spécifiquement la conservation des échantillons avant analyse, en s'assurant que celui-ci couvre la totalité des substances ou famille de la DCE ;
- le projet de norme NF EN ISO 5667-3 prenne en considération l'aspect multiparamètre avec indication de compromis en terme de délais et de conservation.

Substances	Prétraitement de l'échantillon <sup>(1)</sup> Conservation au laboratoire	Durée de stockage après prétraitement et avant analyse	Sources des données : . pr NF EN ISO 5667-3 . Normes analytiques . Fiche Méthode AQUAREF . Norme EPA Ou Fiche Méthode AQUAREF	Synthèse Durée de conservation avec notion de : • sans prétraitement (juste une réfrigération à 3±2°C) • après prétraitement (acidification, ajustement pH, extraction) .Durée de conservation selon les normes : 14jours (après acidification)
<b>Alkylphénols</b> .Nonylphénols .Octylphénols	/  .Acidifier à pH 2 .Conservation à 3±2°C  .Déchloration si présence de chlore libre .Acidifier à pH 2 .Conservation à 3±2°C  .Déchloration si présence de chlore libre .Acidifier à pH 3,5 .Conservation à 3±2°C	/  14 jours  14 jours  14 jours	.pr NF EN ISO 5667-3 (avril 2011)  .NF EN ISO 18857-1 (novembre 2006) (Norme validée sur les eaux usées)  .ISO 18857-2 (février 2012) (Norme validée sur les eaux usées)  .ISO 24293 (juillet 2009) (Norme validée sur les eaux usées)	
<b>Benzène</b>	.Déchloration si présence de chlore libre .Acidifier à 1<pH<2 .Conserver à 3±2°C  .Conserver à 3±2°C  .Déchloration si présence de chlore libre .Acidifier pH 2 .Conserver à l'obscurité et au froid 4°C .Conserver à l'obscurité et à 4°C	7 jours (validé*)  24H  24H et au maximum 5 jours  2 jours	.pr NF EN ISO 5667-3 (avril 2011)  .pr NF EN ISO 5667-3 (avril 2011)  .NF EN ISO 15680 (janvier 2004) (Norme non validée sur les eaux usées)  .NF ISO 1 1423-1 (septembre 1997)(Norme validée sur les eaux usées)	.Durée de conservation selon les normes : variable de 24 H à 2 jours (sans prétraitement) et 5 à 7 jours (après acidification)

<b>Chloroalcanes</b>	/	/	.pr NF EN ISO 5667-3 (avril 2011)	
C <sub>10</sub> - C <sub>13</sub>	/	/	.ISO/FDIS 12010 (juillet 2011) (Norme validée sur les eaux usées)	
	.Conservation à l'obscurité et à 4°C	14 jours	.MA-0 8-chloroalcanes (Méthode non validée sur les eaux usées)	
<b>Chlorobenzènes</b>	.Conservation à 3±2°C	7 jours	.pr NF EN ISO 5667-3 (avril 2011)	.Durée de conservation selon les normes :
.hexachlorobenzène	.Vérification pH compris entre 5 et 7,5	24 H	.NF EN ISO 6468 (février 1997)	de 7 jours (sans prétraitement,
.pentachlorobenzène	.Conservation à l'obscurité et à 4°C		(Norme non validée sur les eaux usées)	variable de 24 H à 5 jours (après
.1,2,3-trichlorobenzène				déchloration et acidification) et 2
.1,2,4-trichlorobenzène	.Vérification pH compris entre 5 et 7,5	2 mois	.NF EN ISO 6468 (février 1997)	mois (après extraction)
.1,3,5-trichlorobenzène	.Extraction avec le solvant organique puis séchage		(Norme non validée sur les eaux usées)	
.	.Conservation à l'obscurité et à 4°C			
	.Déchloration si présence de chlore libre	24H et au maximum 5 jours	.NF EN ISO 15680 (janvier 2004) (Norme non validée sur les eaux usées)	
	.Acidifier à pH 2			
	.Conserver à l'obscurité et à 4°C			
	.Déchloration si présence de chlore libre	48 H	.NF EN ISO 10301 (juillet 1997)	
	.Conserver à l'obscurité et à 4°C		(Norme validée sur les eaux usées)	
<b>Chlorophénols</b>	.Déchloration si présence de chlore libre	2 jours	.pr NF EN ISO 5667-3 (avril 2011)	.Durée de conservation selon les normes :
pentachlorophénol	.Conservation à 3±2°C			2 jours (après acidification)
	. Déchloration si présence de chlore libre	2 jours	.NF EN 12673 (mars 1999)	
	. Conservation à l'obscurité et au froid à 4°C		(Norme validée sur les eaux usées)	
<b>COHV</b>	.Acidifier entre 1<pH<2	7 jours (validé*)	.pr NF EN ISO 5667-3 (avril 2011)	.Durée de conservation selon les normes :
1,2-dichloroéthane	.Conservation à 3±2°C			variable de 24H à 5 jours (après acidification) et de 48 H à 7 jours
chlorure de méthylène				

(dichlorométhane) tétrachlorure de carbone tétrachloroéthylène trichloroéthylène trichlorométhane	.Déchloration si présence de chlore libre. Acidifier à pH 2. Conserver à l'obscurité et à 4°C	24H et au maximum 5 jours	.NF EN ISO 15680 (janvier 2004)(Norme non validée sur les eaux usées)	(sans prétraitement)
	.Déchloration si présence de chlore libre .Conserver à l'obscurité et à 4°C	48 H	.NF EN ISO 10301 (juillet 1997) (Norme validée sur les eaux usées)	
<b>Diphényléthers bromés (BDE)</b> .Tétrabromodiphényléther BDE 28 .Tétrabromodiphényléther BDE 47 .Pentabromodiphényléther BDE 99 .Pentabromodiphényléther BDE 100 .Hexabromodiphényléther BDE 153 .Hexabromodiphényléther BDE 154	/	/	.pr NF EN ISO 5667-3 (avril 2011)	
	. Déchloration si présence de chlore libre . Conservation à l'obscurité et au froid < 6°C	1 an	.EPA 1614 (août 2007)	
	.Conservation à l'obscurité et au froid à -18°C	délai non spécifié	.Fiche MA_4_PBDE (mars 2009) (Méthode non validée sur les eaux usées)	
<b>Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)</b> Anthracène Fluoranthène Naphtalène Benzo[k]fluoranthène Benzo[ghi]pérylène Indeno[1,2,3-cd]pyrène Benzo[b]fluoranthène Benzo[a]pyrène	.Déchloration si présence de chlore libre .Conservation à 3±2°C	7 jours 4 jours pour le naphtalène	.pr NF EN ISO 5667-3 (avril 2011)	.Durée de conservation selon les normes : variable de 24H à 7 jours (après déchloration) et 3 jours (après ajout solvant d'extraction)
	.Conservation à l'obscurité	24H	.NF T 90-115 (septembre 1988) (Norme non validée sur les eaux usées)	
	.Déchloration si présence de chlore libre .Conservation à l'obscurité et au froid (+4°C)	24H	.NF EN ISO 17993 (juillet 2004) (Norme non validée sur les eaux usées) .ISO 7981-2 (juin 2005) (Norme non validée sur les eaux usées)	

	.Déchloration si présence de chlore libre .Ajouter le solvant d'extraction	3 jours	.NF EN ISO 17993 (juillet 2004) (Norme non validée sur les eaux usées) .ISO 7981-2 (juin 2005) (Norme non validée sur les eaux usées)	
	.Déchloration si présence de chlore libre .Conservation à l'obscurité et au froid (3±2°C) jusqu'à extraction .Conserver à 3±2°C	7 jours 4 jours pour le naphthalène 7 jours (validé*)	.NF ISO 28540 (décembre 2011) .pr NF EN ISO 5667-3 (avril 2011)	.Durée de conservation selon les normes : variable de 24 H (après déchloration) à 5 jours (après déchloration et acidification) et à 7 jours (aucun prétraitement)
<b>Hexachlorobutadiène</b>	.Déchloration si présence de chlore libre .Conserver à l'obscurité et à 4°C	48 H	.NF EN ISO 10301 (juillet 1997) (Norme validée sur les eaux usées)	
	.Déchloration si présence de chlore libre .Acidifier pH 2 .Conserver à l'obscurité et au froid 4°C	24H et au maximum 5 jours	.NF EN ISO 15680 (janvier 2004) (Norme non validée sur les eaux usées)	
<b>Hexachlorocyclohexane</b>	.Conserver à 3±2°C	7 jours (validé*)	.pr NF EN ISO 5667-3 (avril 2011)	.Durée de conservation selon les normes : variable de 24 H (après ajustement pH) à 7 jours (aucun prétraitement) et à 2 mois (après extraction)
	.Vérification pH compris entre 5 et 7,5 .Conservation à l'obscurité et à 4°C	24H	.NF EN ISO 6468 (février 1997) (Norme non validée sur les eaux usées)	
	.Vérification pH compris entre 5 et 7,5 .Extraction avec le solvant organique puis séchage .Conservation à l'obscurité et à 4°C	2 mois	.NF EN ISO 6468 (février 1997) (Norme non validée sur les eaux usées)	
<b>Mercure</b>	.Filtrer (si recherche mercure dissous)	48 H (validé*)	.pr NF EN ISO 5667-3 (avril 2011)	.Durée de conservation selon les normes : variable de 48 H (sans prétraitement) à 14 jours (bromure / bromate de potassium) à 1 mois (après acidification) et 90 jours (après traitement BrCl)
	.Filtrer (si recherche mercure dissous) et stabiliser 1<pH<2	1 mois	.pr NF EN ISO 5667-3 (avril 2011)	
	.Filtrer (si recherche mercure dissous) et prétraiter à l'acide nitrique et au dichromate de potassium	/	.NF EN 12338 (octobre 1998) (Norme validée sur les eaux usées)	

	.Sans aucun prétraitement	48 H	ISO/DIS 12846 (mai 2005) (projet de norme validé sur les eaux usées)	
	.Stabiliser avec 1ml/100ml d'HCl .Ajouter 2ml/100ml du bromure de potassium - réactif bromate de potassium	14 jours	ISO/DIS 12846 (mai 2005) (projet de norme validé sur les eaux usées)	
	.Filtrer (si recherche mercure dissous) et prétraiter à l'acide nitrique et au dichromate de potassium	/	.NF EN 1483 (juin 2007) (Norme validée sur les eaux usées)	
	.Filtrer (si recherche mercure dissous) et prétraiter avec une solution de BrCl	90 jours	.EPA 1631E (août 2002)	
<b>Métaux</b>	.Filtrer (si recherche métaux dissous) et stabiliser 1<pH<2 à l'acide nitrique ou chlorhydrique	6 mois (validé*)	.pr NF EN ISO 5667-3 (avril 2011)	
Nickel				
Plomb				
Cadmium	.Filtrer (si recherche métaux dissous) et stabiliser 1<pH<2 .Conserver à 3±2°C	/	.NF EN ISO 15586 (mai 2004) (Norme validée sur les eaux usées)	
	.Filtrer (si recherche métaux dissous) et stabiliser 1<pH<2	/	.NF EN 11885 (novembre 2009) (Norme validée sur les eaux usées)	
	.Filtrer (si recherche métaux dissous) et stabiliser 1<pH<2	/	.NF EN ISO 17294 (2005) (Norme non validée sur les eaux usées)	
<b>Organoétains</b>				
Tributylétain cation	.Conservation à l'obscurité et au froid (3±2°C)	7 jours	.pr NF EN ISO 5667-3 (avril 2011)	.Durée de conservation selon les normes : variable de 24H à 7 jours (sans prétraitement)
	.Conserver au frais et à l'abri de la lumière	24 H	.NF EN ISO 17353 (décembre 2005) (Norme validée sur les eaux usées)	

	.Conserver au frais et à l'abri de la lumière et prétraiter dans les 24 heures	délai non spécifié	.NF EN ISO 17353 (décembre 2005) (Norme validée sur les eaux usées)	
<b>Pesticides organochlorés</b>	.Conserver à 3±2°C	7 jours (validé*)	.pr NF EN ISO 5667-3 (avril 2011)	.Durée de conservation selon les normes : variable de 24 H (après ajustement pH) à 7 jours (après déchloration ou sans aucun prétraitement) à 40 jours (après extraction)
.alachlore .aldrine .dieldrine .isodrine .endrine .DDT .endosulfan (isomères α et β)	.Vérification pH compris entre 5 et 7,5 .Conservation à l'obscurité et à 4°C	24H	.NF EN ISO 6468 (février 1997) (Norme non validée sur les eaux usées)	
	.Vérification pH compris entre 5 et 7,5 .Extraction avec le solvant organique puis séchage .Conservation à l'obscurité et à 4°C	2 mois	.NF EN ISO 6468 (février 1997) (Norme non validée sur les eaux usées)	
	.Extraits conservés au froid et à l'obscurité	40 jours	.EPA 8081B (novembre 2000) (Norme non validée sur les eaux)	
	.Ajouter chlorure mercurique .Déchloration si présence de chlore libre .Conserver à l'obscurité et à 4°C	7 jours	.EPA508-1 révision 3 (1995) (Norme non validée sur les eaux)	
	.Ajouter chlorure mercurique .Déchloration si présence de chlore libre .Extraction avec solvant organique puis séchage .Conserver à l'obscurité et à 4°C	14 jours	.EPA508-1 révision 3 (1995) (Norme non validée sur les eaux)	

<b>Pesticides organophosphorés</b> .chlorfenvinphos .chlorpyrifos	.Conserver à 3±2°C	7 jours (validé*)	.pr NF EN ISO 5667-3 (avril 2011)	.Durée de conservation selon les normes : variable de 24h (après ajustement pH) à 7 jours (sans prétraitement)
	.Vérifier pH compris entre 3,5 et 4,5. Conserver à l'obscurité et au froid 4°C	24H	.NF EN 12918 ( octobre 1999)(Norme validée sur les eaux usées)	
	.Vérifier pH compris entre 6 et 9 .Conserver à l'obscurité et au froid 4°C	24H	.NF EN ISO 10695 (juin 2000) (Norme non validée sur les eaux usées)	
	.Conservation à l'obscurité et à 4°C	< 7 jours	.NF EN ISO 11369 (novembre 1997) (Norme non validée sur les eaux usées)	
<b>Phtalates</b> DEHP	/	/	.pr NF EN ISO 5667-3 (avril 2011)	
	.Conservation à l'obscurité et au froid (3±2°C) jusqu'à l'extraction	4 jours	.NF EN ISO 18856 (décembre 2005) (Norme validée sur les eaux usées)	
<b>Triazines</b> .atrazine .simazine .trifluraline	.Conservation à 3±2°C	1 mois (validé*)	.pr NF EN ISO 5667-3 (avril 2011)	.Durée de conservation selon les normes : variable de 48H (après ajustement pH) à 1 mois (sans prétraitement)
	.Vérification pH compris entre 6 et 9 .Conservation à l'obscurité et à 4°C	48 H	.NF EN ISO 10695 (juin 2000) (Norme non validée sur les eaux usées)	
	.Conservation à l'obscurité et à 4°C	< 7 jours	.NF EN ISO 11369 (novembre 1997) (Norme non validée sur les eaux usées)	
<b>Urées substituées</b> .diuron .isoproturon	/	/	.pr NF EN ISO 5667-3 (avril 2011)	.Durée de conservation selon les normes : variable de <7 jours (sans prétraitement) à 14 jours (après déchloration)
	.Conservation à l'obscurité et à 4°C	< 7 jours	.NF EN ISO 11369 (novembre 1997) (Norme non validée sur les eaux usées)	

.Déchloration si présence de chlore libre	14 jours	.EPA 532 (juin 2000)
.Conserver à l'obscurité et une température < 6°C		

Légende :

\* Le terme validé signifie que les études menées sur la durée de conservation de la substance concernée ou la famille de substances concernées pour la plupart des types d'eau concernés (eaux souterraines, eaux de surface et eaux résiduaires) montrent que la substance est stable sur la durée étudiée. La méthodologie mise en œuvre pour établir des durées de conservation est stipulée en annexe C du projet NF EN ISO 5667-3 (avril 2011).

## II. Exploitation des études de stabilité des essais interlaboratoires organisés par l'INERIS

L'objet de cette étude est d'apporter des données quantitatives objectives concernant la stabilité des substances organiques dans des échantillons d'eau entre le moment du prélèvement et la prise en charge analytique au laboratoire. Ces données quantitatives sont obtenues à partir des études de stabilité qui sont systématiquement menées par l'INERIS lors de l'organisation d'essais interlaboratoires (EIL). Les résultats issus des EIL menés entre 2003 et 2008 pour une sélection de substances prioritaires ont été exploités ici.

### II.1. METHODOLOGIE

Depuis plus de 20 ans, l'INERIS organise des comparaisons interlaboratoires sur la matrice "eau". La participation à ces essais permet de situer les performances de chaque laboratoire par rapport à celles de la profession traitant d'un type d'échantillon analogue. Depuis 2003, l'INERIS a orienté son activité "essais interlaboratoires" vers les substances de la DCE, substances identifiées problématiques ou jamais testées.

Lors de chaque EIL, une étude d'homogénéité et de stabilité est menée sur les matériaux d'essai envoyés aux participants. L'étude d'homogénéité est réalisée dès la réception des matériaux d'essai par les participants. L'étude de stabilité a pour objet d'identifier et évaluer toute instabilité éventuelle des substances étudiées entre la date de réception des matériaux d'essai par le laboratoire participant et la date de fin de l'essai. Cette étude permet ainsi d'évaluer l'impact éventuel de cette instabilité sur les résultats du laboratoire participant et donc sur sa performance analytique.

Lors de la préparation du matériau d'essai, les échantillons nécessaires à la vérification de son homogénéité et de sa stabilité, conditionnés sous leur forme finale, sont prélevés de manière aléatoire dans chaque lot préparé. Le nombre d'échantillons inclus dans la vérification de l'homogénéité et de la stabilité est fixé à 10 échantillons pour chaque lot. Selon la complexité du processus analytique mis en œuvre pour déterminer la concentration des substances concernées par l'essai, les déterminations sont réparties comme suit :

Vérification	Nombre de déterminations à J1	Nombre de déterminations à J1+Ai (à définir en fonction du paramètre)	Nombre total de prélèvements
Homogénéité & stabilité, processus analytique rapide	7	3	10
Homogénéité & stabilité, processus analytique long	5	5	10

**J1** : représente le jour suivant l'expédition des matériaux d'essai c'est-à-dire généralement le jour de réception des matériaux d'essai chez le laboratoire participant (J0 étant le jour de préparation des matériaux d'essai et de leur expédition).

**A<sub>i</sub>** : fréquence de suivi qui dépend des paramètres étudiés, des résultats d'études antérieures et des possibilités de planification des analyses.

On entend par processus long, les processus analytiques nécessitant par exemple des extractions et/ou purifications et par processus court, les processus analytiques consistant par exemple à de simples injections directes.  
Les déterminations sont réalisées en double sur chacun des échantillons.

**Le matériau d'essai est considéré comme stable si :  $|X - Y| \leq 0,3 s$**

avec X : Moyenne générale des mesures obtenues lors de la vérification de l'homogénéité à J1  
Y : Moyenne générale des mesures obtenues lors de la vérification de la stabilité à J1+Ai  
s : écart-type de l'évaluation d'aptitude

Ce critère de stabilité est défini par la norme NF ISO 13528<sup>7</sup>.

Les EIL organisées par l'INERIS sur la matrice «eau» ont porté sur les substances organiques suivantes : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en 2003, 2008 et 2010 ; les phtalates en 2008 ; les composés organostanniques (OTC) en 2008 ; les chlorophénols en 2005 et 2008 ; les chloroalcanes en 2009 ; les composés organiques halogénés volatils (COHV) en 2003 ; les pesticides en 2005 ; les polybromodiphényléthers (PBDE) en 2008. Pour chacune de ces études, des matériaux d'essai « eau naturelle » ont été envoyés aux laboratoires participants. Dans certains cas, des matériaux d'essai « eau résiduaire » ont également été envoyés.

Les rapports correspondant à ces EIL indiquent les résultats du test statistique précédemment décrit concernant la stabilité des différents composés organiques étudiés entre le début et la fin de l'essai. Par contre, ces rapports ne précisent pas l'évolution des concentrations pendant la période étudiée. Ce sont ces données qui ont été extraites des études de stabilité et ont été exploitées dans le présent rapport. Le pourcentage de l'instabilité est calculé de la manière suivante :

$$\% \text{ instabilité} = (Y - X) \times 100 / X$$

## **II.2. RESULTATS**

### **II.2.1. Stabilité HAP :**

#### **➤ EIL 2003 :**

La comparaison interlaboratoire a été réalisée sur des matériaux d'essai «eau d'alimentation» et «eau résiduaire». L'eau d'alimentation, ainsi qu'une résiduaire chargée en matières en suspension (teneur en MES de 250 mg/l), ont subi une dé-chloration par ajout de thiosulfate de sodium. La solution de dopage contenait les substances suivantes : anthracène \*, naphtalène\*, fluoranthène\*, acénaphène, benzo [a] pyrène\*, benzo [b] fluoranthène\*, benzo [g,h,i] pérylène\*, benzo [k] fluoranthène\*, indéno [1,2,3-cd] pyrène\* (\* : *Substances prioritaires de la DCE*).

La stabilité du matériau d'essai pour chacune de ces substances a été évaluée sur une période de 4 jours (J5) après réception du matériau d'essai chez les participants (J1) pour l'«eau d'alimentation» et une période de 6 jours pour l'«eau résiduaire» (J7).

---

<sup>7</sup> NF ISO 13528 - Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires - décembre 2005.

L'évolution de ces substances au cours du temps a été la suivante :

- pour l'eau d'alimentation (J5) : variation comprise entre - 30% et - 6%, sauf pour les composés très volatils (perte de 46% pour l'anthracène et de 36% pour le naphthalène après une semaine).
- pour l'eau résiduaire chargée en MES (J7) : variation comprise au maximum entre - 30 % et - 17%.

En parallèle à l'envoi de ces deux matériaux d'essai, une solution reconstituée dans l'acétonitrile de concentration connue en HAP a également été envoyée aux laboratoires participants. Cette solution permet d'évaluer le laboratoire en faisant abstraction de l'étape d'extraction. L'étude de stabilité sur 7 jours de cette solution reconstituée est donnée à titre informatif : le variation est comprise au maximum entre - 8 et + 3% et est essentiellement due à l'incertitude de la méthode analytique. Cette solution est donc stable pour tous les HAP au bout de 7 jours.

#### ➤ EIL 2008 :

La comparaison interlaboratoires a été réalisée sur des matériaux d'essai « eau naturelle » et « eau résiduaire ». L'eau de rivière et l'eau de sortie de station d'épuration (teneur en MES de 50 mg/L) ont été dopées par l'ensemble des substances HAP suivantes : anthracène\*, naphthalène\*, fluoranthène\*, acénaphthène, benzo [a] pyrène\*, benzo [b] fluoranthène\*, benzo [g,h,i] pérylène\*, benzo [k] fluoranthène\*, indéno [1,2,3-cd] pyrène\*, dibenzo[a,h]anthracène, pérylène (\* : *Substances prioritaires de la DCE*).

La stabilité du matériau d'essai « eau résiduaire » pour chacune de ces substances a été évaluée sur une période de 7 jours après réception du matériau d'essai chez les participants (J8). Par contre, suite à des problèmes de casse pendant le transport et au renvoi de matériaux d'essai, l'étude de stabilité n'a pu être menée sur le matériau d'essai « Eau naturelle ».

Pour le matériau d'essai « eau résiduaire », les substances les plus volatiles n'ont pas respecté le critère de stabilité au bout de 7 jours (J8): il s'agit de l'acénaphthène (perte de 32%), de l'anthracène (perte de 35%), du naphthalène (perte de 40%) et du fluoranthène (perte de 20%).

En parallèle, un extrait réel dans l'acétone de concentration connue en HAP a également été envoyé aux laboratoires participants. Cet extrait permet d'évaluer le laboratoire en faisant abstraction de l'étape d'extraction. Le test statistique a montré que l'extrait était stable au bout de 7 jours (J8).

#### ➤ EIL 2010 :

La comparaison interlaboratoire a été réalisée sur deux matériaux d'essai « eau naturelle » ayant des teneurs différentes en MES : 28 mg/l (« eau naturelle 1 ») et 155 mg/l (« eau naturelle 2 »). Ces deux eaux naturelles ont été dopées par l'ensemble des substances HAP suivantes : anthracène \*, naphthalène\*, fluoranthène\*, acénaphthène, benzo [a] pyrène\*, benzo [b] fluoranthène\*, benzo [g,h,i] pérylène\*, benzo [k] fluoranthène\*, indéno [1,2,3-cd] pyrène\*, dibenzo[a,h]anthracène, pérylène (\* : *Substances prioritaires de la DCE*) .

La stabilité des deux matériaux d'essai « eau naturelle » a été évaluée sur une période de 9 jours (J10) après réception du matériau d'essai chez les participants sur 3 substances : le naphthalène, le benzo [a] pyrène et l'indéno [1,2,3-cd] pyrène.

Les résultats obtenus ont montré que les matériaux d'essai « eau naturelle 1 » et « eau naturelle 2 » étaient stables pour le naphthalène sur la période étudiée (J10) et instables pour les deux autres composés.

En parallèle, un extrait réel dans l'acétone, obtenu après extraction d'une eau naturelle puis dopage avec une solution de concentration connue en HAP, a également été envoyé aux laboratoires participants. Cet extrait permet d'évaluer le laboratoire en faisant abstraction de l'étape d'extraction. Le test statistique a montré que l'extrait était stable au bout de 9 jours pour les 3 substances étudiées.

#### ➤ Synthèse des résultats pour les HAP :

Le tableau ci-dessous fait la synthèse de la stabilité calculée lors des différents essais interlaboratoires concernant les HAP dans l'eau (différence entre la concentration à J1 et JX exprimée en %) :

HAP	2003 J1→J5	2003 J1→J7 ER brute MES=250mg/l	2008 J1→J8 ER MES=50mg/l	2010 J1→J10 EN1 Eau de source MES=28mg/l	2010 J1→J10 EN2 Eau de rivière MES=155mg/l
Acénaphène	-32%	inexploitable	-32%		
Anthracène	-46%	-21%	-35%		
Benzo [a] pyrène	-24%	-28%	-6%	-29%	-13%
Benzo [b] fluoranthène	-5%	-27%	-7%		
Benzo [g,h,i] pérylène	-30%	-17%	-8%		
Benzo [k] fluoranthène	-27%	-30%	-11%		
Fluoranthène	-24%	-19%	-20%		
Indéno [1,2,3- cd] pyrène	-18%	-29%	stable	-33%	-12%
Naphtalène	-36%	inexploitable	-40%	-3%	-2%

Ces résultats confirment que les concentrations en HAP sont instables dans l'eau naturelle et dans l'eau résiduaire, et ce dès les premiers jours suivant le dopage (avec toutefois des comportements qui peuvent différer selon la matrice). Toutes les concentrations diminuent avec le temps. Il est important de rappeler que les normes en vigueur concernant l'analyse des HAP dans les eaux recommandent une extraction le plus tôt possible et de préférence dans les 24 heures.

- NF EN ISO 17993<sup>8</sup> : « S'assurer que l'extraction est effectuée dans un délai de 24 h après l'échantillonnage afin d'éviter les pertes dues à l'adsorption. Si l'analyse complète ne peut pas être effectuée dans les 24 h, utiliser la procédure suivante dans ce même délai. Prélever une partie de l'échantillon du récipient d'échantillonnage pour ne laisser qu'un volume d'échantillon de 1 000 ml ± 10 ml et déterminer, par pesée du flacon, le volume de l'échantillon pour essai. Ajouter 25 ml d'hexane (5.1.2) et agiter vigoureusement. L'échantillon pour essai prétraité peut être conservé pendant 72 h à environ + 4 °C, à l'abri de la lumière »

<sup>8</sup> NF EN ISO 17993 : Qualité de l'eau - Dosage de 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau par HPLC avec détection par fluorescence après extraction liquide-liquide.

-(NF T 90-115<sup>9</sup>) : « Les échantillons doivent être conservés à l'obscurité et subir une phase d'extraction dès que possible après leur prélèvement (de préférence dans les 24 heures) ».

- Par contre, le projet de norme NF EN ISO 5667-3<sup>10</sup> indique un délai de conservation avant analyse de 7 jours. Au regard des études de stabilité issues des EIL, ce délai de conservation semble trop élevé pour le cas des HAP.

## II.2.2. Stabilité des phtalates :

### ➤ EIL 2008 :

La comparaison interlaboratoire a été réalisée sur trois matériaux d'essai : « eau de distribution », « eau naturelle » et « eau résiduaire » de sortie de station d'épuration (teneur en MES 50 mg/L). Les trois matériaux d'essai ont été dopés par une solution contenant les substances suivantes : le phtalate de dibutyle (DBP) et le phtalate de di-2éthylhexyle (DEHP) \*. (\* : Substances prioritaires de la DCE).

La stabilité des matériaux d'essai « eau de distribution », « eau naturelle » et « eau résiduaire » pour chacune de ces substances a été évaluée sur une période de 8 à 9 jours après réception du matériau d'essai chez les participants.

Les résultats montrent que les matériaux d'essai « eau naturelle » et « eau résiduaire » sont stables sur la période étudiée (J9 et J10). Par contre pour le matériau d'essai « eau de distribution », les teneurs en phtalate de dibutyle (DBP) et en phtalate de di-2éthylhexyle (DEHP) sont réduites de moitié après 9 jours. Néanmoins, les concentrations retrouvées dans l'eau de distribution étant proches des limites de quantification (et les incertitudes de mesure à ces niveau de concentration étant élevées), ces résultats sont à prendre avec précaution.

Le tableau ci-dessous fait la synthèse de la stabilité calculée sur les différentes matrices (différence entre la concentration à J1 et JX exprimée en %) :

Phtalates	Eau de distribution J1→J9	Eau naturelle J1→J10	Eau résiduaire J1→J9
Phtalate de dibutyle (DBP)	-58 %	+9%	-5%
Phtalate de di- 2éthylhexyle (DEHP)	-45 %	+9%	-16 %

En parallèle à l'envoi de ces trois matériaux d'essai, un extrait réel dans l'acétate d'éthyle, obtenu après extraction d'une eau naturelle dopée en phtalates, a également été envoyé aux laboratoires participants. Cet extrait permet d'évaluer le laboratoire en faisant abstraction de l'étape d'extraction. Le test statistique a montré que l'extrait était stable au bout de 7 jours (variation inférieure à l'incertitude analytique) pour les 2 substances étudiées : -2% pour le DEHP et -6% pour le DBP.

<sup>9</sup> NF T 90-115 : Essais des eaux - Dosage de 6 hydrocarbures aromatiques polycycliques - Méthode par chromatographie liquide haute pression (CLHP)

<sup>10</sup> Pr NF EN 5667-3 « Qualité de l'eau – Échantillonnage – Partie 3: Conservation et manipulation des échantillons d'eau

Il est important de rappeler que les normes en vigueur concernant l'analyse des phtalates dans les eaux recommandent une extraction le plus tôt possible et de préférence dans les 4 jours. « *Extraire et analyser les échantillons dès que possible après le prélèvement. Si leur stockage est inévitable, les conserver à l'abri de la lumière à 4 °C pendant au plus quatre jours* ». (NF EN ISO 18856<sup>11</sup>). Par contre ces substances ne sont pas couvertes par le projet NF EN ISO 5667-3.

### II.2.3. Stabilité organoétains OTC :

➤ EIL 2008 :

La comparaison interlaboratoires a été réalisée sur deux matériaux d'essai : « eau naturelle » et « eau résiduaire » de sortie de station d'épuration (teneur MES 50mg/L). Les deux matériaux d'essai ont été dopés par une solution contenant les substances suivantes : le monobutylétain, le dibutylétain, le tributylétain\* et le tétrabutylétain. (\* : *Substances prioritaires de la DCE, sous forme des composés du tributylétain ou du tributylétain cation*).

La stabilité des matériaux d'essai « eau naturelle » et « eau résiduaire » pour chacune de ces substances a été évaluée à deux reprises : lors d'une étude de faisabilité, préalable à l'essai d'intercomparaison, et pendant l'essai d'intercomparaison lui-même. Lors de l'étude de faisabilité, la stabilité de ces 4 substances a été évaluée sur 8 jours (J9) et 15 jours (J16) après la préparation du matériau d'essai. Lors de l'essai d'intercomparaison, la stabilité a été évaluée au bout de 7 jours (J8) après réception du matériau d'essai chez les participants.

Les résultats montrent que la substance tétrabutylétain ne respecte pas le critère de stabilité au bout de 7 jours (J8), et a fortiori pas non plus au bout de 15 jours (J16), aussi bien dans la matrice « eau naturelle » que dans la matrice « eau résiduaire ». Dans l'« eau naturelle », la dégradation est de l'ordre de 25 % à J8 et de 50% à J16. La dégradation est encore plus marquée dans l'eau résiduaire (supérieure à 40% à J8 et de l'ordre de 70% à J16). L'instabilité d'une substance très substituée (tétrabutylétain) entraîne d'office une élévation de la concentration d'une substance de substitution moindre. Ce qui est observé ici par une moindre diminution apparente de la teneur en tributylétain.

Le tableau ci-dessous fait la synthèse de la stabilité calculée pour les 4 composés organoétains lors des différents essais (différence entre la concentration à J1 et JX exprimée en %) :

OTC	EN étude faisabilité J1→J9	EN essai interlabo. J1→J8	EN étude faisabilité J1→J16	ER étude faisabilité J1→J9	ER essai interlabo. J1→J8	ER étude faisabilité J1→J16
Monobutylétain	-29%	-8%	-47%	-23%	-3%	-27%
Dibutylétain	=	-24%	- 23%	-8%	-4%	-8%
Tributylétain	+ 6%	-14%	-19%	+3%	-14%	-5%
Tétrabutylétain	-23%	-27%	-48%	-45%	-40%	-72%

En parallèle à l'envoi des deux matériaux d'essai, une solution d'hexane contenant les 4 substances étudiées éthylées a également été envoyée aux laboratoires participants. Cette solution permet d'évaluer le laboratoire en faisant abstraction des étapes d'extraction et

<sup>11</sup> NF EN ISO 18856 : Qualité de l'eau Dosage de certains phtalates par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse

de dérivation. Le test statistique a montré que les 4 substances éthylées étaient stables au bout de 7 jours (évolution inférieure à 4%).

Il est important de rappeler que les normes en vigueur concernant l'analyse des organoétains dans les eaux recommandent une extraction le plus tôt possible et de préférence dans les 24 heures. « *Conserver au frais et à l'abri de la lumière, et prétraiter dans les 24 h* » (NF EN ISO 17353<sup>12</sup>). Par contre, le projet de norme NF EN ISO 5667-3<sup>13</sup> indique un délai de conservation avant analyse de 7 jours. Au regard, des études issues des comparaisons interlaboratoires, le délai de conservation annoncé par la norme NF EN ISO 17353 pourrait être rallongé pour certains OTC.

#### II.2.4. Stabilité chlorophénols

➤ 2005 :

La comparaison interlaboratoires a été réalisée sur deux matériaux d'essai : « eau d'alimentation » et « eau résiduaire » de sortie de station d'épuration mixte grossièrement filtrée (teneur en MES < 10 mg/l). L'eau d'alimentation a subi une dé-chloration par ajout de thiosulfate de sodium. L'eau résiduaire a subi une pré-filtration et une dé-chloration par ajout de thiosulfate de sodium. Les deux matériaux d'essai ont été dopés avec une solution contenant les 5 substances suivantes : le 3-chlorophénol, le 4-chloro-3-méthylphénol, le 2,4-dichlorophénol, le 2,4,5-trichlorophénol et le pentachlorophénol\* (\* : *Substances prioritaires de la DCE*).

La stabilité des matériaux d'essai « eau d'alimentation » et « eau résiduaire » a été évaluée pour chacune de ces substances sur une période de 7 jours (J8) après réception du matériau d'essai chez les participants.

L'évolution des 5 chlorophénols au cours du temps dans les deux matrices étudiées (eau résiduaire et eau d'alimentation) est la suivante (différence entre la concentration à J1 et JX exprimée en %) :

	Eau résiduaire J1→J8	Eau d'alimentation J1→J8
3-chlorophénol	+2%	-5%
4-chloro-3-méthylphénol	-19%	-9%
2,4-dichlorophénol	-14%	-3%
2,4,5-trichlorophénol	-3%	-6%
Pentachlorophénol	+5%	=

Pour le matériau d'essai préparé à partir d'eau alimentation la variation est comprise entre -6% et 0%, sauf pour le 4-chloro-3-méthylphénol pour lequel la perte est de 9%. La solution est jugée cependant stable sur une semaine, car ces variations correspondent à l'incertitude analytique.

Pour le matériau d'essai préparé à partir d'eau résiduaire, la variation est comprise entre -14 % et + 5% (ces variations correspondent à l'incertitude analytique), sauf pour le 4-chloro-3-méthylphénol pour lequel on observe une perte significative de 19%.

<sup>12</sup> NF EN ISO 17353 : Qualité de l'eau - Dosage de composés organostanniques sélectionnés - Méthode par chromatographie en phase gazeuse

<sup>13</sup> Pr NF EN 5667-3 « Qualité de l'eau – Échantillonnage – Partie 3: Conservation et manipulation des échantillons d'eau

Cette perte observée pour le 4-chloro-3-méthylphénol est due à l'incertitude de la méthode analytique, et aux propriétés intrinsèques de cette substance [substance facilement biodégradable sous condition aérobie].

Il est important de rappeler que les normes en vigueur concernant l'analyse des chlorophénols dans les eaux, recommandent une extraction le plus tôt possible et de préférence dans les 48 heures : « Certains chlorophénols peuvent se dégrader dans l'environnement aqueux, en conséquence, les échantillons doivent être extraits dans les deux jours suivant l'échantillonnage » (NF EN 12673). Ce même délai est annoncé par le projet de norme NF EN ISO 5667-3.

En parallèle à l'envoi des deux matériaux d'essai, une solution reconstituée contenant les chlorophénols dissous dans l'éthanol a également été envoyée aux laboratoires participants. Cette solution permet d'évaluer le laboratoire en faisant abstraction des étapes d'extraction.

La concentration en chlorophénols dans cette solution a été suivie à 7 jours (J8) et à 14 jours (J15) après réception par les laboratoires participants. La variation observée est généralement comprise entre -6% et +3%. Cette variation est essentiellement due à l'incertitude de la méthode analytique, et la solution a été jugée stable sur deux semaines.

## II.2.5. Stabilité chloroalcanes

### ➤ EIL 2008 :

La comparaison interlaboratoires a été réalisée sur une « eau naturelle » dopée. L'eau de source utilisée a été dopée à l'aide d'un mélange technique contenant la majorité des congénères « chloroalcanes à chaîne comprise entre C10 et C13 » (le mélange mis en œuvre provient du fournisseur Accustandard et contient un taux de chloration de 59%).

La stabilité du matériau d'essai « eau naturelle » pour les chloroalcanes a été évaluée à deux reprises : lors d'une étude de faisabilité, préalable à l'EIL, et pendant l'EIL lui-même. Lors de l'étude de faisabilité, la stabilité de ces substances a été évaluée 3 jours après la préparation du matériau d'essai (J3) à la fois sur des échantillons conservés à température ambiante et sur des échantillons conservés à 4°C. Lors de l'essai d'intercomparaison, la stabilité a été évaluée au bout de 10 jours (J11) après réception du matériau d'essai chez les participants sur des échantillons conservés à 4°C. Les résultats ont montré une stabilité à 10 jours (J11) sur les échantillons conservés à 4°C.

Le tableau ci-dessous fait la synthèse de la stabilité calculée des chloroalcanes lors des différents essais (différence entre la concentration à J0 ou J1 et JX exprimée en %) :

	Eau naturelle Faisabilité Tp ambiante J0→J3	Eau naturelle Faisabilité Conservée à 4°C J0→J3	Eau naturelle Essai interlabo. Conservée à 4°C J1→J11
SCCP	-15%	-6%	-6%

Lors de l'étude de faisabilité réalisée préalablement à l'essai d'intercomparaison, la stabilité des solutions de chloroalcanes dans l'hexane a également été étudiée. La concentration en chloroalcanes dans cette solution a été suivie à 3 jours et à 7 jours après conservation soit à température ambiante soit à 4°C. La variation observée est inférieure à

13% après conservation à température ambiante et inférieure à 6% après conservation à 4°C. Cette variation est essentiellement due à l'incertitude de la méthode analytique, et la solution a été jugée stable sur 7 jours à 4°C.

Le tableau ci-dessous fait la synthèse de la stabilité calculée des chloroalcanes dans l'hexane lors des différents essais (différence entre la concentration à J0 et JX exprimée en %) :

	Extrait Faisabilité Tp ambiante J0→J3	Extrait Faisabilité Tp ambiante J0→J7	Extrait Faisabilité Tp =4°C J0→J3	Extrait Faisabilité Tp =4°C J0→J7
SCCP	+5%	-13%	-6%	-5%

Les projets de normes ISO 12010<sup>14</sup> et ISO 5667-3 ne fournissent aucune information sur la durée de conservation avant analyse. Les travaux réalisés par AQUAREF sur le développement d'une méthode de dosage des chloroalcanes<sup>15</sup> ont conduit à une durée de stabilité de 14 jours pour des échantillons conservés à l'abri de la lumière et à + 4 °C.

## II.2.6. Stabilité COHV

### ➤ EIL 2003 :

La comparaison interlaboratoires a été réalisée sur deux matériaux d'essai : « eau d'alimentation » et « eau résiduaire » de sortie de station d'épuration mixte. L'eau d'alimentation a subi une dé-chloration par ajout de thiosulfate de sodium. L'eau résiduaire a subi une pré-filtration et une dé-chloration par ajout de thiosulfate de sodium. Les deux matériaux d'essai ont été dopés avec une solution contenant les 13 substances suivantes : 1,1 dichloroéthylène, dichlorométhane\*, 1,2-dichloroéthylène trans, 1,2-dichloroéthylène cis, chloroforme\*, trichloréthylène, 1,1,2-trichloroéthane, 1,1,2,2-tétrachloroéthane, tetrachloréthylène, hexachloroéthane, hexachlorobutadiène\*, 1,2-dichloroéthane\*, 1,1-dichloroéthane (\* : *Substances prioritaires de la DCE*).

La stabilité des matériaux d'essai « eau d'alimentation » et « eau résiduaire » a été évaluée pour chacune de ces substances sur une période de 6 jours (J7) après réception du matériau d'essai chez les participants.

L'évolution de ces substances au cours du temps est la suivante :

- pour le matériau d'essai préparé à partir d'eau alimentation : variation généralement comprise entre -4% et +30%, sauf pour l'hexachlorobutadiène (perte significative de 42%)
- pour le matériau d'essai préparé à partir d'eau résiduaire : variation généralement comprise entre - 26 % et + 45% pour la majorité des composés. Une perte significative est observée pour l'hexachlorobutadiène (-83%) comme précédemment, ainsi que pour l'hexachloroéthane (-69%).

Les précautions prises (flacons sertis, réfrigération des matériaux envoyés et stabilisation par ajout de thiosulfate de sodium) mettent d'autant plus en évidence des problèmes éventuels de dégradation de ces substances et la difficulté de les conserver dans le temps.

<sup>14</sup> ISO 12010 - Qualité de l'eau – Détermination des alcanes polychlorés à chaîne courte dans l'eau – Méthode utilisant la chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse (CG-SM) et l'ionisation chimique négative (ICN)

<sup>15</sup> Fiche : MA-08 - Chloroalcanes à chaîne courte Méthode d'analyse dans les eaux douces et souterraines phase dissoute

Le tableau ci-dessous fait la synthèse de la stabilité calculée des COHV lors de cet essai (différence entre la concentration à J1 et JX exprimée en %) :

	Eau d'alimentation J1→J7	Eau résiduaire J1→J7
1,1 Dichloroéthylène	+30%	+30%
Dichlorométhane	+10%	+15%
1,2 Dichloroéthylène trans	+24%	+45%
1,2 Dichloroéthylène cis	+10%	+20%
Chloroforme	+6%	-1%
Trichloréthylène	+8%	+2%
1,1,2 trichloroéthane	+13%	+15%
1,1,2,2-tétrachloroéthane	+32%	+21%
Tétrachloréthylène	+4%	-26%
Hexachloroéthane	-4%	-69%
1,2-dichloroéthane	+30%	pas de données
1,1-dichloroéthane	pas de données	pas de données
Hexachlorobutadiène	-42%	-83%

Il est important de rappeler que les normes en vigueur concernant l'analyse des COHV dans les eaux, recommandent une extraction le plus tôt possible : « Si un stockage est inévitable, refroidir les échantillons à environ 4 °C et effectuer l'extraction dans les 48 h si possible, les extraits étant plus stables que les échantillons d'eau. » (NF EN ISO 10301<sup>16</sup>). « Il est recommandé de procéder à l'analyse de l'échantillon de préférence le jour du prélèvement et pas plus tard que 5 jours après le prélèvement. Jusqu'à l'analyse proprement dite, conserver les échantillons à environ 4 °C, protégés de la lumière directe du soleil dans des récipients étanches » (NF EN ISO 15680<sup>17</sup>).

Le projet de norme NF EN ISO 5667-3<sup>18</sup> indique un délai de conservation avant analyse de 1 jour en absence d'agent de conservation. Le délai peut être supérieur (7 jours) si l'échantillon est acidifié à un pH compris entre 1 et 2.

## II.2.7. Stabilité pesticides

### ➤ EIL 2005 :

Les deux matériaux d'essai sont :

- une eau d'alimentation ayant subi une acidification à pH<2 et dopée en alachlore\*, alpha endosulfan\*, alpha-hexachlorocyclohexane et gamma-hexachlorocyclo-hexane (lindane) \* ;
- une eau résiduaire ayant une concentration en matières en suspension (MES) de 200 mg/l et ayant subi une acidification à pH 4,5 et dopée en atrazine\*, simazine\*, trifluraline\*, chlorfenvinphos\*, chlorpyrifos éthyl\* et chlorpyrifos méthyl\*.

(\* : Substances prioritaires de la DCE).

<sup>16</sup> NF EN ISO 10301 - Qualité de l'eau - Dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils Méthodes par chromatographie en phase gazeuse

<sup>17</sup> NF EN ISO 15680 - Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie en phase gazeuse d'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, du naphthalène et de divers composés chlorés par dégazage, piégeage et désorption thermique

<sup>18</sup> Pr NF EN 5667-3 « Qualité de l'eau – Échantillonnage – Partie 3: Conservation et manipulation des échantillons d'eau

La stabilité des matériaux d'essai a été évaluée pour chacune de ces substances sur une période de 7 jours (J8) dans l'eau d'alimentation et de 14 jours (J15) dans l'eau résiduaire après réception du matériau d'essai chez les participants.

Pour le matériau d'essai préparé à partir d'eau alimentation, la variation sur 7 jours est comprise entre -7% [alachlore] et +9% [alpha HCH et gamma HCH]. Elle est essentiellement due à l'incertitude de la méthode analytique : la solution peut être jugée stable sur la semaine.

Pour le matériau d'essai préparé à partir d'eau résiduaire chargée en MES, la variation sur 14 jours est comprise au maximum entre -29% [trifluraline] et +9% [atrazine]. Cette variation est supérieure à l'incertitude analytique pour la trifluraline, le chlorpyrifos éthyl et le chlorpyrifos méthyl.

Le tableau ci-dessous fait la synthèse de la stabilité calculée des pesticides lors de cet essai (différence entre la concentration à J1 et JX exprimée en %) :

	Eau d'alimentation J1→J8	Eau résiduaire J1→J15
Alachlore	-7%	Non concerné
Endosulfan alpha	=	
alpha-HCH	+9%	
gamme-HCH (lindane)	+9%	
atrazine	Non concerné	+9%
simazine		+7%
trifluraline		-29%
chlorfenvinphos		+3%
chlorpyrifos éthyl		-23%
chlorpyrifos méthyl		-18%

Il est important de rappeler que les normes en vigueur concernant l'analyse des pesticides dans les eaux, recommandent d'extraire le plus tôt possible ces substances, de préférence dans les 24 - 48 heures. En effet, certains composés organiques azotés et phosphorés ont tendance à se dégrader rapidement dans un environnement aqueux. « *Extraire les substances de traitement des plantes des échantillons d'eau dès que possible après le prélèvement. Si la conservation des échantillons d'eau est inévitable, les conserver à 4 °C à l'abri de la lumière. NOTE - Les échantillons d'eau peuvent être conservés à 4 °C mais pour une durée inférieure à une semaine. (NF EN ISO 11369<sup>19</sup>)* » - « *Certains composés organiques azotés et phosphorés peuvent se dégrader rapidement dans un environnement aqueux. Sauf spécification contraire suite aux essais de stabilité, extraire par conséquent l'échantillon dans les 24 h suivant le prélèvement pour les composés phosphorés et dans les 48 h suivant le prélèvement pour les composés azotés. (NF EN ISO 10695<sup>20</sup>)* ».

Quant au projet de norme Pr NF EN ISO 5667-3, les essais de validation réalisés pour les pesticides Organophosphorés conduisent à un délai de conservation avant analyse de 7 jours et à un délai de conservation pour les pesticides organoazotés d'un mois.

En parallèle à l'envoi des deux matériaux d'essai, une solution reconstituée contenant les pesticides dissous dans l'acétone a également été envoyée aux laboratoires participants. Cette solution permet d'évaluer le laboratoire en faisant abstraction des étapes d'extraction.

<sup>19</sup> NF EN ISO 11369 - Qualité de l'eau - Dosage de certains agents de traitement des plantes Méthode par chromatographie en phase liquide haute performance (CLHP) avec détection UV après extraction solide-liquide

<sup>20</sup> NF EN ISO 10695 - Qualité de l'eau Dosage de certains composés organiques azotés et phosphorés sélectionnés Méthodes par chromatographie en phase gazeuse

La concentration dans cette solution a été suivie au bout de 7 jours (J8) après réception par les laboratoires participants pour les 10 pesticides étudiés. La variation observée est comprise entre -10% et +9%. Cette variation est essentiellement due à l'incertitude de la méthode analytique, et la solution a été jugée stable sur la semaine.

## II.2.8. Stabilité PBDE

### ➤ EIL 2009 :

La comparaison interlaboratoires a été réalisée sur deux matériaux d'essai « eau de rivière » et « eau résiduaire » de sortie de station d'épuration (teneur MES 250 mg/L). Les deux matériaux d'essai ont été dopés avec une solution contenant les 8 substances suivantes : le BDE-28\*, le BDE-47\*, le BDE-99\*, le BDE-100\*, le BDE-153\*, le BDE-154\*, le BDE-183 et le BDE-209 (\* : *Substances prioritaires de la DCE*).

La stabilité des matériaux d'essai « eau d'alimentation » et « eau résiduaire » a été évaluée pour chacune de ces substances sur une période de 6 jours (J7) après réception des matériaux d'essai chez les participants.

Selon le test statistique, les deux matériaux d'essai sont stables sur la période étudiée (6 jours) pour les 8 PBDE étudiés. Néanmoins des pertes de 20 à 30% sont observées dans l'eau de rivière au bout de 6 jours.

Le tableau ci-dessous fait la synthèse de la stabilité calculée des PBDE lors de cet essai (différence entre la concentration à J1 et J7 exprimée en %) :

	Eau de rivière J1→J7	Eau résiduaire J1→J7
BDE-28	+1%	+8%
BDE-47	-13%	+7%
BDE-100	-20%	+9%
BDE-99	-8%	+11%
BDE-153	-24%	+9%
BDE-154	-22%	+7%
BDE-183	-13%	+15%
BDE-209	-32%	+8%

En parallèle à l'envoi des deux matériaux d'essai, un extrait dans l'isooctane réalisé à partir d'une eau naturelle non dopée, puis enrichi avec les 8 PBDE et concentré, a également été envoyé aux laboratoires participants. Cet extrait permet d'évaluer le laboratoire en faisant abstraction des étapes d'extraction.

La concentration dans cette solution a été suivie au bout de 6 jours (J7) après réception par les laboratoires participants pour les 8 BDE étudiés. La variation observée est comprise entre -7% et +2%. Cette variation est essentiellement due à l'incertitude de la méthode analytique, et la solution a été jugée stable sur la semaine.

Le projet de norme Pr NF EN ISO 5667-3 et la norme NF EN ISO 22032<sup>21</sup> ne fournissent aucune information sur la durée de conservation avant analyse pour les PBDE. De même, les travaux réalisés par AQUAREF sur le développement d'une méthode de dosage des

<sup>21</sup> NF EN ISO 22032 Qualité de l'eau Dosage d'une sélection d'éthers diphenyliques polybromés dans des sédiments et des boues d'épuration Méthode par extraction et chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse

diphényléthers bromés<sup>22</sup> dans la matrice eau n'indique aucune information sur la durée de conservation avant analyse.

### II.3. SYNTHESE DES RESULTATS DE STABILITE DES ESSAIS INTERLABORATOIRES

Le tableau suivant synthétise les résultats présentés précédemment et obtenus lors des différents EIL sur des eaux d'alimentation ou des eaux résiduaires.

Substance	Durée testée	Stable sur la durée testée ?	Durée de conservation préconisée dans les normes
HAP	J1→J5/J10	Non	24 h
Phtalates	J1→J9/J10	Non	4 jours
Organoétains	J1→J8/J16	Non	24 h
Chlorophénols	J1→J8	Oui <sup>(1)</sup>	48 h
Chloroalcanes	J0→J3 et J1→J11	Oui	Aucune indication
COHV	J1→J7	Non	48 h
Pesticides	J1→J8/J15	nd <sup>(2)</sup>	24-48 h
PBDE	J1→J7	Oui <sup>(3)</sup>	Aucune indication

<sup>(1)</sup>. Sauf pour le 4 chloro 3 méthylphénol qui n'est pas stable dans les essais présentés, et connu pour ne pas l'être.

<sup>(2)</sup>. non déterminé (l'étude ne porte que sur 4 pesticides organochlorés et sur un seul test réalisé pendant 7 jours sur de l'eau d'alimentation. Les données sont insuffisantes pour conclure sur la stabilité de cette famille).

<sup>(3)</sup>. Avec néanmoins des pertes de 20 à 30% pour certains BDE dans les eaux de rivière.

Les durées de conservation testées sont généralement beaucoup plus longues que celles préconisées dans les textes normatifs. Ces résultats confirment la non stabilité des contaminants organiques dans les matrices aqueuses, à l'exception de certaines familles telles que les chlorophénols, les chloroalcanes, certains BDE et certains pesticides dans les eaux propres. Compte tenu du nombre de données limité pour chaque famille, les conclusions tirées de ces essais sur un type d'eau ne peuvent être généralisées à toutes les matrices aqueuses.

Cette étude démontre l'intérêt que soient systématiquement indiquées dans tout document normatif les durées maximales et les conditions de conservation qui garantissent la stabilité des composés recherchés dans un type d'eau défini.

<sup>22</sup> Fiche : MA-04 - Famille des PBDE Méthode d'analyse dans l'eau-phase totale (MES < 0,05 g/L) et phase dissoute (MES > 0,05 g/L)

### III. Etude spécifique sur les pesticides

Le LAMA (laboratoire d'analyses physico-chimiques des milieux aquatiques) du Cemagref de Lyon a mené une étude spécifique pour tester la stabilité d'une sélection de pesticides régulièrement retrouvés dans les eaux de surface de bassins versants agricoles. L'objectif de cette étude était de vérifier si les conditions de conservation préconisées dans les textes normatifs, et très variables (cf. Tableau I.1) pour les contaminants organiques traces, peuvent être précisées en termes de température de conservation, durée de stockage avant extraction et nature du flaconnage utilisé.

#### III.1. MATERIELS ET METHODES

##### III.1.1. Pesticides sélectionnés et type d'eau testée

Vingt-deux pesticides et métabolites de familles et caractéristiques physico-chimiques distinctes et fréquemment retrouvés dans les eaux de surface de bassin versant viticole ont été sélectionnés pour cette étude (Tableau III.1, page suivante). Une eau prélevée sur un site non contaminé à l'amont d'un petit bassin versant du Beaujolais (commune de Saint Joseph, bassin versant de la Morcille, Rhône, France, Tableau III.2) a été dopée (avant ou après filtration) à deux niveaux de concentrations à partir de solutions aqueuses de matières actives de pesticides (CIL, Ste Foy la Grande, France). Les deux niveaux de concentrations ont été choisis à environ 20 et 80 % du domaine d'application des méthodes d'analyses utilisées et correspondent à des niveaux de concentrations classiquement retrouvés dans le milieu naturel (soit 20 à 120 ng/L suivant les pesticides pour le niveau 20% et 80 à 400 ng/L pour le niveau à 80%).

Tableau III.2 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau utilisée pour l'étude.

paramètre	pH	Conductivité	MES	COD
valeurs	6,9	169 $\mu$ S/cm	12 mg/L	2,05 mg/L

##### III.1.2. Modalités de conservation testées

Les différentes conditions de conservation testées sont détaillées dans le Tableau III.3. L'influence de la filtration immédiate ou après un temps de stockage variable (échantillon filtré ou brut), de la nature du flaconnage (verre ambré ou polyéthylène téréphtalate ambré - PET), de la température de conservation (au réfrigérateur ou au congélateur) a été évaluée sur des durées de conservation de 1 jour jusqu'à une semaine. Des triplicats de dopage ont été réalisés pour chaque condition et niveau de concentration.

Les échantillons ont été filtrés, avant ou après stockage, sur filtres en fibre de verre GF-F Whatman - 0,7  $\mu$ m . Les échantillons d'eau ont ensuite été extraits sur cartouche Oasis HLB 3 mL, 60 mg (Waters) et repris dans 250  $\mu$ L d'un mélange eau/acétonitrile (80/20, v/v). Le dosage est réalisé par HPLC-ESI(+)-MS/MS (LC Agilent 1100 et MS triple quadripole API4000, AB Sciex). La quantification est réalisée par étalonnage interne (ajout de diuron D6).

Tableau III.3 : Modalités de conservation testées.

Type d'échantillon	Flaconnage	Température (°C)	Durée de conservation			
			T <sub>init</sub>	T.1j	-	T.7j
Brut (non filtré)	Verre	6 ± 3 °C	T <sub>init</sub>	T.1j	-	T.7j
Filtré	Verre	6 ± 3 °C	T <sub>init</sub>	T.1j	T.2j	-
Filtré	PET	6 ± 3 °C	-	T.1j	T.2j	-
Filtré	PET	-20 ± 5 °C	-	-	-	T.7j

Pour chaque condition, la concentration moyenne (des triplicats) en pesticides mesurée est comparée à celle de l'échantillon le jour du dopage (C<sub>init</sub> du témoin à T<sub>init</sub>). Des traitements statistiques (comparaison de variances, p=0,05) ont été effectués afin de valider si les différences observées entre les différentes modalités sont significatives en regard des incertitudes de mesure évaluées par ailleurs (Cf. caractérisation de la méthode d'analyse).

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques des pesticides étudiés et concentrations de dopage (F : fongicides ; H : herbicides ; I : insecticides)

Molécule	Abréviation	Usage	S (mg/L)	log Kow	Koc (mL/g)	DT50/eau (j) - hydrolyse	LQ (ng/L)	conc dopage 1 - 20% (ng/L)	conc dopage 2 - 80% (ng/L)
Azoxystrobine	AZS	F	6,7	2,5	482	stable	5	20	80
Carbendazime	CBZ	F	8	1,48	223	350	5	20	80
Diméthomorphe	DMM	F	29	2,68	348	70	10	40	160
Procymidone	PCM	F	2,46	3,3	378	25	20	120	320
Spiroxamine	SPX	F	405	2,89	2415	stable	10	40	160
Tébuconazole	TBZ	F	36	3,7	769	stable	5	20	80
Chlortoluron	CTU	H	74	2,5	205	stable	5	20	80
Diéflufénicanil	DFE	H	0,05	4,2	3186	stable	20	80	320
Diuron	DIU	H	35,6	2,87	1067	stable	5	20	80
Flazasulfuron	FLZ	H	2100	-0,06	46	11	20	80	320
Flumioxacine	FMX	H	1,79	2,55	889	1	50	100	400
Isoproturon	IPU	H	70,2	2,5	122	1560	5	20	80
Linuron	LINU	H	63,8	3	620	1460	5	20	80
Norflurazon	NFZ	H	34	2,45	700	-	5	120	320
3,4-dichloroaniline	DCA	métab H	580	2,69	551	0,25 (photolyse)	10	40	160
3-(3,4-dichlorophényl)-1méthylurée	DCPMU	métab H	490	2,94	928	-	5	20	80
Norflurazon déméthyl	NFZD	métab H	-	-	-	-	10	40	160
Chlorfenvinphos	CFV	I	145	3,8	680	125	20	80	320
Chlorpiryphos E	CPE	I	1,05	4,7	8151	25	20	80	320
Chlorpiryphos M	CPM	I	2,74	4,0	4645	21	20	80	320
Flufénoxuron	FFX	I	0,0043	4,01	157643	267	20	80	320
Fénitrothion	FNT	I	19	3,32	322	183	50	100	400

### III.1.3. Evaluation des incertitudes de mesures

Les incertitudes de mesure de tout le processus analytique ont été évaluées conformément à la procédure expérimentale décrite dans la norme XP T90-220 (AFNOR, 2003<sup>23</sup>). Pour cela, des triplicats de mesures sont réalisés à 3 niveaux de concentrations (Tableau III.1) : proches de la limite de quantification (LQ), et à environ 20 % et 80 % du domaine de validité de la méthode, en conditions de fidélité intermédiaire avec un facteur d'élargissement  $k=2$ .

Tableau III.4 : Niveaux de concentration dans l'eau, pour l'évaluation des incertitudes de mesure.

Niveau de dopage	LQ	20 %	80 %
Concentration en fonction des pesticides	5 - 50 ng/L	20 - 120 ng/L	80 - 400 ng/L

### III.2. RESULTATS ET DISCUSSION

Les incertitudes de mesures (élargies,  $k=2$ ) évaluées expérimentalement sont comprises entre 25 et 60 % à la LQ et entre 25 et 45 % pour le plus haut point du domaine d'application de la méthode, selon les composés. La prise en compte des incertitudes permet de confirmer ou non (i) les variations observées entre les résultats issus des différentes modalités de stockage et (ii) les résultats des tests statistiques.

Les résultats présentés dans la suite sont exprimés en calculant le ratio entre la concentration moyenne mesurée dans la phase dissoute de l'échantillon testé au jour J (C<sub>J</sub>) et la concentration moyenne déterminée le jour du dopage (C<sub>init</sub>), afin de faciliter la comparaison entre les composés et pour les deux niveaux de concentrations (20 et 80%). Si les concentrations n'évoluent pas dans l'échantillon, le ratio est égal à 1 ; un ratio inférieur est dû à une dégradation du composé avec le temps entre le jour du dopage et le jour de la mesure.

#### III.2.1. Influence de la filtration des échantillons

Une première étude préliminaire a consisté à évaluer l'influence du moment de la réalisation de l'étape de filtration de l'échantillon sur la concentration en pesticides. Pour cela, deux triplicats d'échantillons d'eau ont été préparés dans des flacons en verre pour chacun des niveaux de concentration (20 et 80 %, Tableau III.1) :

- un triplicat a été filtré avant dopage en pesticides,
- un autre triplicat a été filtré après dopage en pesticides.

Les niveaux de contamination de chaque échantillon dopé avant (noté brut) ou après filtration (noté filtré) ont été comparés (Figure III.1). Tous les échantillons ont été extraits le jour du dopage.

---

<sup>23</sup> AFNOR (2003). XP T 90-220. Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes d'analyse physico-chimiques. 74 p.

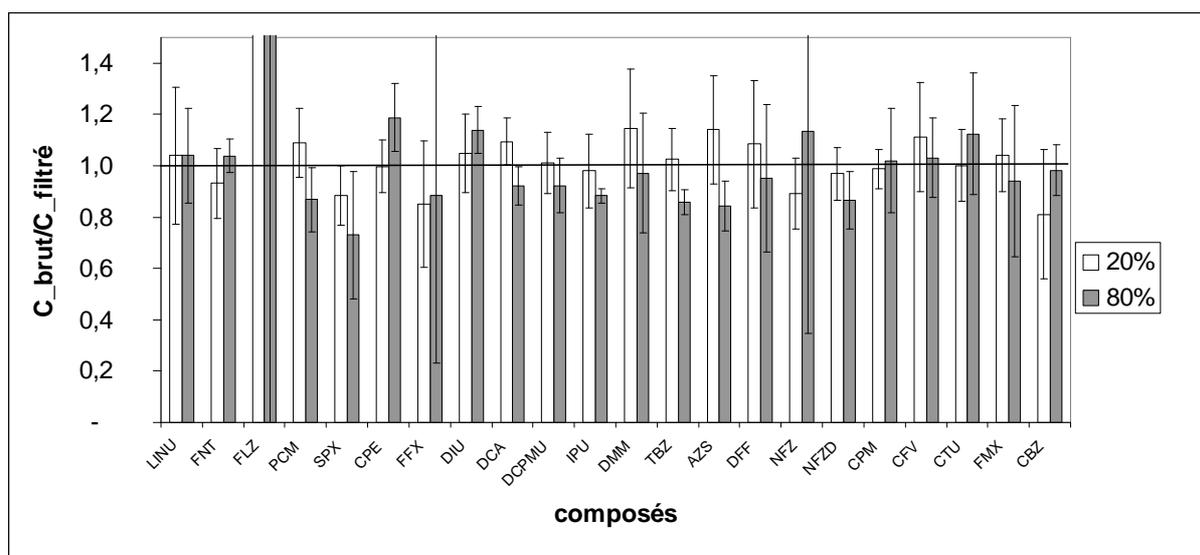


Figure III.1 : Influence de l'étape de filtration sur la concentration en pesticides (C<sub>brut</sub>/C<sub>filtré</sub> à J0)

L'objectif de cette première expérimentation est de s'assurer que l'étape de filtration sur filtre en fibre de verre (0.7  $\mu$ m) n'engendre pas de pertes significatives en composés recherchés. La filtration de l'échantillon étant réalisée juste avant ou après le dopage, nous considérons ici qu'un rééquilibrage entre la phase dissoute et particulaire ne peut pas avoir lieu : ainsi toute perte en composé ne peut qu'être due à une fixation sur un des constituant du système de filtration (filtre et/ou support). Dans la Figure III.1, un ratio proche de 1 indique qu'il n'y a pas d'influence de l'étape de filtration. A contrario, un ratio <1 montre une rétention du composé sur le filtre.

Les résultats aberrants (ratio >1.4, indiquant une plus forte concentration dans l'échantillon brut que filtré) obtenus pour le flazasulfuron (FLZ) peuvent être rapprochés des fortes valeurs d'incertitudes de mesure pour ce composé (> 60%), dont l'analyse par extraction sur phase solide reste délicate et très variable. De manière globale, on observe une perte plus importante en pesticide dans l'échantillon brut (c'est-à dire filtré après dopage et représentatif d'un échantillon réel prélevé sur le terrain puis filtré avant stockage et analyse) comparativement à l'échantillon préalablement filtré puis dopé pour les fortes concentrations et pour les composés plus hydrophobes. Mais dans tous les cas, nous observons des différences inférieures à 25% (niveau d'incertitude minimal), à l'exception de la spiroxamine (SPX) et du flufénoxuron (FFX), dont les valeurs de log K<sub>ow</sub> sont parmi les plus élevées (respectivement 2,89 et 4,01 mL/g).

On peut donc considérer que l'étape de filtration des échantillons sur les filtres en fibre de verre utilisés dans cette étude n'engendre pas de perte significative des composés pour des valeurs de concentrations classiquement retrouvées dans les échantillons prélevés en cours d'eau (jusqu'à 400 ng/L).

### III.2.2. Influence de la durée de conservation

Les Figures III.2 et III.3 présentent différentes modalités de conservation en flacon verre au réfrigérateur :

- (i) évolution des concentrations dans des échantillons d'eau dopés aux 2 niveaux de concentrations, immédiatement filtrés après dopage et conservés pendant 1 ou 2 jours au réfrigérateur en flacon verre (conditions préconisées dans les normes NF EN 12918 et NF EN ISO 10695 pour les organophosphorés, NF EN ISO 11369 pour les urées) ;
- (ii) évolution des concentrations en pesticides dans des échantillons d'eau dopés aux 2 niveaux de concentrations, puis filtrés ou non (bruts), et conservés au réfrigérateur jusqu'à une semaine en flacon verre. Outre le fait que ces conditions de stockage soient reprises dans certaines normes (NF EN ISO 11369, pr NF EN ISO 5667-3), cette durée de conservation est représentative d'échantillons moyennés hebdomadaires prélevés *in situ* par échantillonneurs automatisés réfrigérés et traités dès leur arrivée au laboratoire.

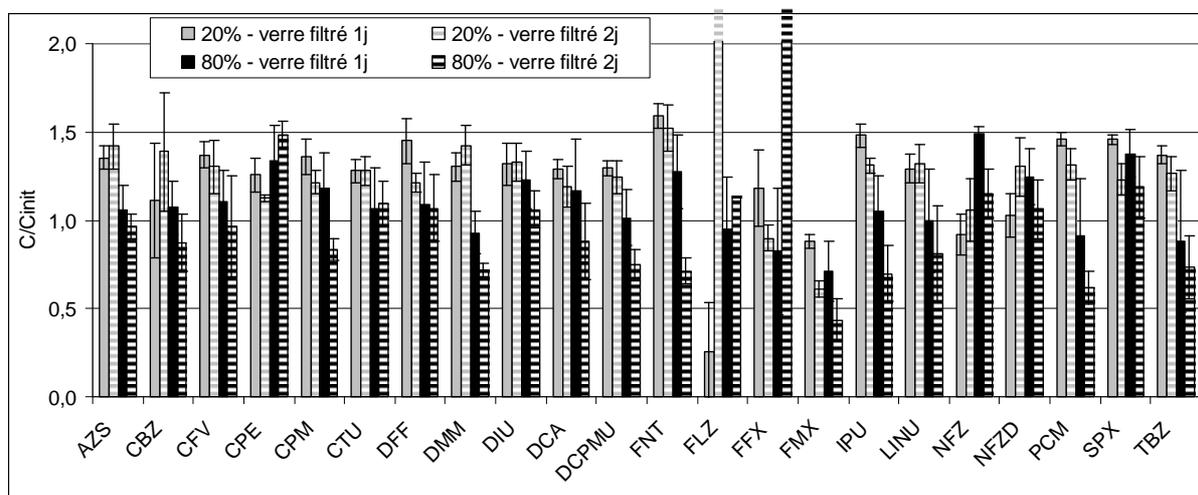


Figure III.2 : Evolution des concentrations en pesticides (CJ/Cinit, n=3) dans des échantillons d'eau filtrés après dopage et conservés en flacon verre pendant 1 ou 2 jours au réfrigérateur ( $6 \pm 3^{\circ}\text{C}$ ).

Les résultats de la Figure III.2 correspondent aux conditions de stockage préconisées dans les textes normatifs rappelés ci-dessus (stockage en flacons verre au réfrigérateur pendant 48 h maximum). Nous avons représenté les ratios des concentrations moyennes obtenues sur des triplicats pour 1 jour ou 2 jours de stockage, par rapport à la concentration mesurée le jour du dopage (Cinit). Si les concentrations n'évoluent pas dans l'échantillon entre le jour du dopage et le jour J, le ratio est égal à 1 ; un ratio inférieur à 1 est dû à une dégradation/perde pendant la période de stockage.

En écartant les résultats aberrants obtenus pour le flazasulfuron à 20 % et le flufénoxuron à 80%, les ratios sont compris entre 0,44 et 1,52, reflétant ainsi une évolution des concentrations en pesticides pendant le premier jour de stockage des échantillons filtrés en flacon verre et en milieu réfrigéré.

La comparaison des ratios (pour 1 ou 2 jours) obtenus pour chaque composé au niveau de concentration de dopage le plus faible (20%) ne montre aucune variation significative de concentrations (comparativement aux incertitudes analytiques) après les premières 24 h. Mais des pertes significatives (>25%) sont relevées pour le niveau de concentration plus élevé (CPM, FNT). Cette perte ne peut être systématiquement reliée au caractère

hydrophobe des molécules, ni à un temps de demi-vie dans l'eau faible (à l'exception de la flumioxacine dont la demi-vie est estimée à seulement 1 jour, cf. Tableau III.1).

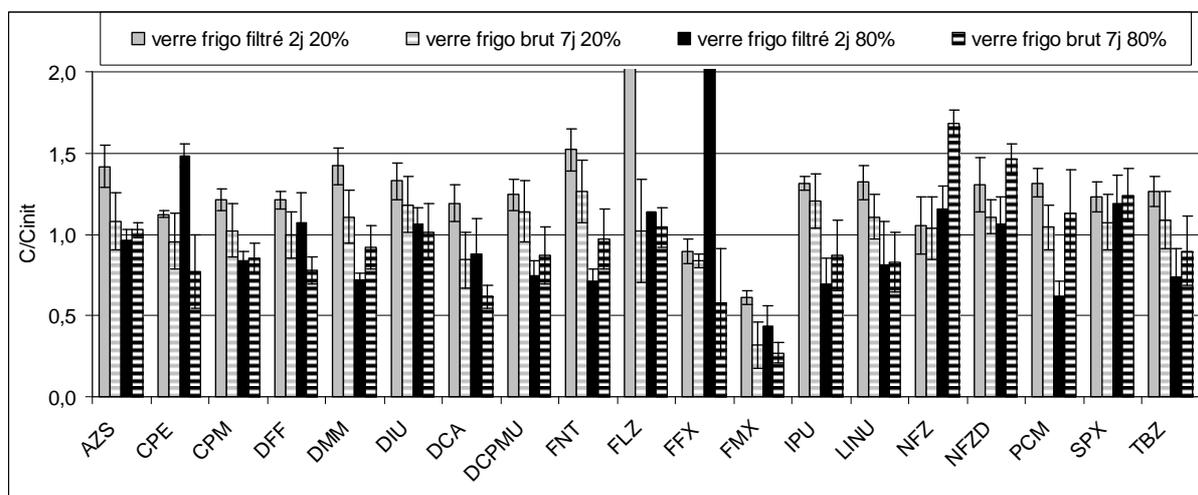


Figure III.3 : Evolution des concentrations (CJ / Cinit) en pesticides dans des échantillons d'eau dopés à 2 niveaux de concentrations puis filtrés ou non (brut) et conservés au réfrigérateur ( $6 \pm 3^\circ\text{C}$ ) pendant 2 ou 7 jours.

Sur la Figure III.3, sont représentés les ratios des concentrations moyennes au jour J (2 ou 7 jours) par rapport aux conditions initiales pour différentes modalités de conservation. Les résultats montrent que, dans la plupart des cas, les échantillons dopés à 20% (soit une concentration de l'ordre de 20 à 120 ng/L) sont stables (comparativement aux incertitudes analytiques) pendant une semaine au réfrigérateur, qu'ils soient stockés filtrés ou bruts (non filtrés). En revanche, des échantillons plus fortement contaminés (80 à 400 ng/L) subissent des pertes significatives en certains composés (ratio <1) dès 2 jours de stockage au réfrigérateur, qu'ils soient filtrés ou non (confirmation des conclusions précédentes Figure III.2).

### III.2.3. Influence de la nature du flaconnage

Des échantillons d'eau dopés à 20 ou 80 % ont été conservés après filtration pendant 2 jours au réfrigérateur en flacon ambrés verre ou plastique (PET), afin d'évaluer l'impact de la nature du flaconnage sur l'évolution des concentrations (Figure III.4).

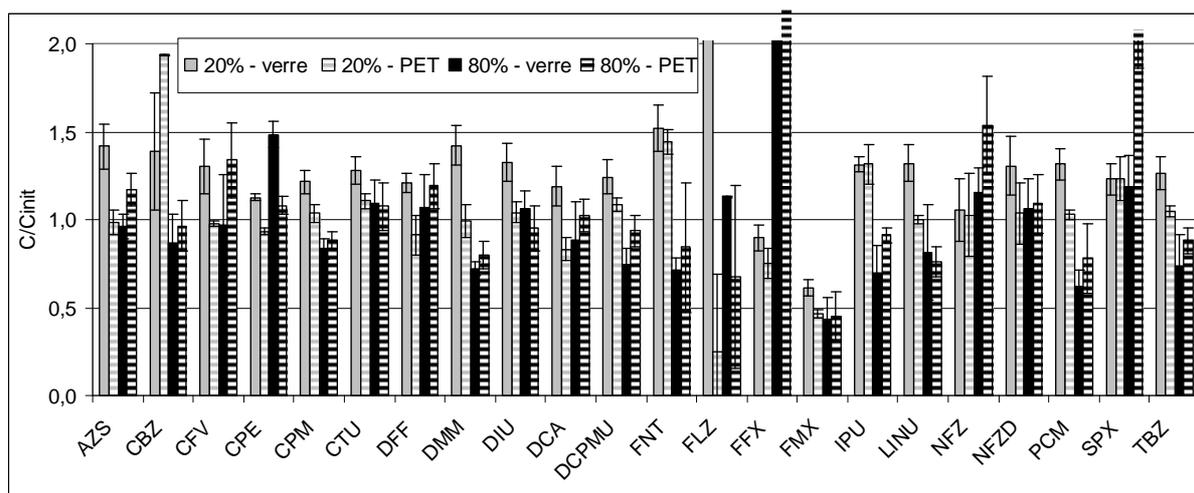


Figure III.4 : Evolution des concentrations en pesticides par rapport à la concentration initiale, pour les deux niveaux de dopage et un stockage de 2 jours au réfrigérateur en flacon verre et PET

Hormis pour les composés les moins stables déjà signalés (carbendazime CBZ, flazasulfuron FLZ, spiroxamine SPX), les variations de concentrations observées après 2 jours par rapport à la concentration initiale sont comprises dans les incertitudes analytiques. Pour le flufenoxuron (FFX), la comparaison des échantillons dopés à 80% ne peut être faite ; le dopage initial (Cinit) ayant posé des problèmes analytiques.

A niveau de concentration identique, le stockage en flacon PET n'apporte donc pas de dégradation ou adsorption sur les parois du récipient, même pour les composés les plus hydrophobes (CPE, CPM, DFF, dont le log Kow est supérieur à 4) pour lesquels la différence entre stockage en verre et en PET est inférieure à 15%.

### III.2.4. Influence de la congélation

L'influence de la congélation sur des échantillons filtrés est représentée sur la Figure III.5. Une étape de congélation est parfois nécessaire au laboratoire pour des contraintes logistiques, par exemple en cas d'arrivée de grandes séries d'échantillons ou de sites d'expérimentations/de prélèvements très éloignés du laboratoire. La congélation en flacons plastique (PET) permet de s'affranchir par ailleurs des soucis liés à la casse des flacons en verre.

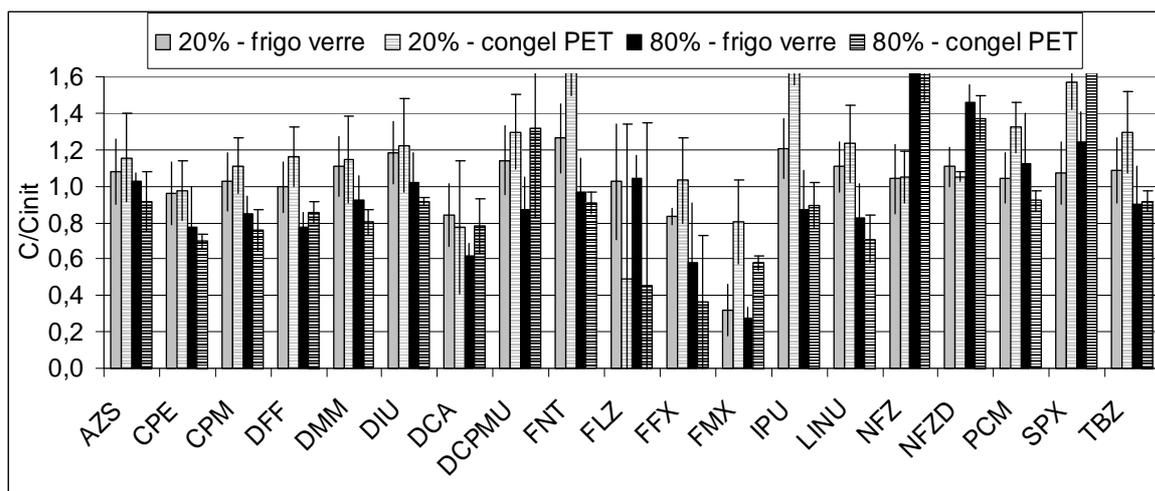


Figure III.5 : Evolution des concentrations en pesticides (C7j/Cinit) par rapport à la concentration initiale, pour les deux niveaux de dopage et un stockage de 7 jours au réfrigérateur en flacons verre ou au congélateur en flacons PET (n=3).

La congélation en flacon PET ne semble pas apporter de dégradation supplémentaire comparativement au stockage en flacon verre au réfrigérateur pendant la même période de 7 jours, la variabilité étant dans tous les cas augmentée pour un temps de conservation plus long. On note des ratios très élevés pour certaines molécules (FNT, IPU, NFZ, SPX) en flacon PET mais aussi parfois en flacon verre. Pour la flumioxacine (FMX), qui se dégrade très rapidement par hydrolyse, la conservation au congélateur permet de stabiliser le composé (C/Cinit plus proche de 1). En revanche, pour le flazasulfuron (FLZ), les ratios sont plus proches de 1 lorsque les échantillons sont conservés au réfrigérateur : ce composé est donc sensible aux étapes de congélation/décongélation.

### III.2.5. Analyse statistique des données

Une analyse statistique globale (comparaison des variances par un test de Fisher) a été menée sur l'ensemble des données acquises lors de cette étude afin de comparer le résultat de chaque modalité avec  $T_{init}$ , et ce pour chaque composé (Tableau III.5). Cette analyse permet de déterminer si les résultats sont statistiquement différents, de confirmer les observations faites précédemment et ainsi d'évaluer si la modalité considérée engendre une dégradation du composé.

Les résultats obtenus sont bien évidemment variables suivant les composés. Comme déjà mentionné, la flumioxacine (FMX) et la spiroxamine (SPX) sont les composés pour lesquels on observe les plus fortes variations de concentration par rapport au niveau initial. Toutefois, il est difficile d'imputer ces différences aux seules conditions de conservation, puisque, pour ces composés, les incertitudes de mesures sont plus élevées. Pour les autres pesticides étudiés, l'influence du niveau de concentration a été montrée statistiquement ; les différences étant généralement plus élevées à forte concentration.

L'influence de l'état de l'échantillon pendant le stockage (filtré ou brut) n'est pas mis en évidence par ce test statistique. De même, nous confirmons que le stockage en flacon PET n'apporte pas de dégradation supplémentaire par rapport au stockage en verre.

	Verre				PET				T7 : verre frigo brut / PET congel filtré	
	T2 frigo filtré/T0		T7 frigo brut/T0		T2 frigo filtré/T0		T7 congel filtré/T0		20%	80%
	20%	80%	20%	80%	20%	80%	20%	80%		
LINU	0	0	0	0	0	X	0	0	0	0
FNT	0	0	0	0	X	0	X	0	X	0
FLZ	X	0	0	0	0	0	0	0	0	X
PCM	0	0	0	0	X	0	X	0	0	0
SPX	0	0	0	0	0	0	X	X	X	X
CPE	0	X	0	0	0	0	0	0	0	0
FFX	0	X	0	0	0	X	0	0	0	0
DIU	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
DCA	0	0	0	0	0	0	X	0	0	X
DCMU	0	0	0	0	0	0	0	0	0	X
IPU	0	0	0	0	X	0	X	0	X	0
DMM	0	X	0	0	0	0	0	0	0	0
TBZ	0	X	0	0	0	0	X	0	0	0
AZS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
DFP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NFZ	0	0	0	0	0	0	0	X	0	0
NFZD	0	0	0	X	0	0	0	0	0	0
CPM	0	X	0	0	0	0	0	0	0	0
CFV	0	0	0	0	0	0	0	X	0	X
CTU	0	0	0	0	0	0	X	0	0	0
FMX	X	X	X	X	X	X	0	0	X	X
CBZ	0	0	X	0	0	0	0	0	0	0

Tableau III.5 : Analyse statistique (comparaison des variances) des données. Les 0 signifient qu'il n'y a pas de différence significative entre les conditions de conservation, tandis que les X indiquent le contraire.

### III.3. CONCLUSION DE L'ETUDE SUR LES PESTICIDES

L'étude de la conservation d'échantillons d'eau de surface dopée en pesticides de différentes familles a permis de mettre en évidence l'influence des propriétés physico-chimiques des composés mais surtout du niveau de contamination des échantillons. En effet, quel que soit le mode de conservation envisagé, une attention particulière doit être portée sur les composés les plus hydrophobes (chlorfenvinphos, chlorpyrifos ethyl et methyl, flufénoxuron, spiroxamine) ou les moins stables en milieu aqueux (flumioxacine, flazasulfuron). Les échantillons les plus fortement contaminés doivent être traités le plus

rapidement possible puisque une dégradation ou adsorption des composés se produit dès 24 h de stockage même en flacon verre.

Nous avons néanmoins montré expérimentalement qu'une conservation d'eau de surface contaminée en pesticides, jusqu'à 500 ng/L environ, peut être envisagée pour une durée d'une semaine en milieu réfrigéré ou au congélateur, même avant filtration, pour la plupart des pesticides étudiés (sauf spiroxamine, flumioxacine) ; les variations de concentrations engendrées par ces différentes modalités de conservation étant de l'ordre de grandeur des incertitudes analytiques.

#### **IV. Conclusions et recommandations**

Les 3 approches proposées dans ce rapport (synthèse bibliographiques des recommandations des normes, résultats issus d'essais d'intercomparaison et essais spécifiques et ciblés sur une famille de contaminants organiques) ont mis en exergue et confirmé la complexité de l'étude de stabilité des contaminants organiques traces aux caractéristiques physico-chimiques variées et dans les matrices aqueuses de différentes origines.

On peut retenir de cette étude que :

- la stabilité des contaminants organiques traces dans les échantillons d'eau est fonction non seulement de la nature du contaminant (tous les produits d'une même famille chimique ne se comportent pas de la même manière), mais également du type d'eau ;

- les textes normatifs devraient systématiquement comprendre des indications précises sur les durées et modes de conservation des échantillons avant traitement ;

- à défaut, le laboratoire doit traiter les échantillons dans les plus brefs délais (24h à 48h après le prélèvement) ou évaluer parallèlement la stabilité des composés par des tests appropriés.

## Références

- (1) Barcelo D., Alpendurada M. F. (1996). A review of sample storage and preservation of polar pesticides in water samples. *Chromatographia*. 42. 704-712.
- (2) Lyttikainen M., Kukkonen J. V.K., Lydy M. J. (2003). Analysis of pesticides in water and sediment under different storage conditions using gas chromatography. *Archive of environmental contamination and toxicology*. 44. 437-444.
- (3) Mouvet C., Jeannot R., Riolland H., Maciag C. (1997). Stability of isoproturon, bentazone, terbuthylazine and alachlor in natural groundwater, surface water and soil water samples stored under laboratory conditions. *Chemosphere*. 35. 1083-1097.
- (4) Circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la 2ème phase de l'action RSDE pour les ICPE soumises à autorisation \_ Annexe 5 - Prescriptions techniques applicables aux opérations de prélèvements et d'analyses
- (5) Circulaire du 29 septembre 2010 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées
- (6) <http://www.aquaref.fr/guide-des-prescriptions-techniques-surveillance-des-milieux-aquatiques-continentaux>
- (7) Pr NF EN 5667-3 « Qualité de l'eau – Échantillonnage – Partie 3: Conservation et manipulation des échantillons d'eau
- (8) Fiches méthodes AQUAREF accessibles sous [http://www.aquaref.fr/fiches\\_methodes\\_validees](http://www.aquaref.fr/fiches_methodes_validees)
- (9) Fiches substances AQUAREF accessibles sous [http://www.aquaref.fr/fiches\\_substances\\_validees](http://www.aquaref.fr/fiches_substances_validees)