

IMPACT DE LA NATURE DU MATÉRIEL D'ÉCHANTILLONNAGE SUR LA QUALITÉ DES DONNÉES DE SURVEILLANCE DE 20 BISPHÉNOLS EN EAUX DE SURFACE

Action C : Améliorer les opérations d'échantillonnage

C. FERRET et B. LEPOT
Novembre 2016

Programme scientifique et technique
Année 2016

Document final

Avec le soutien de

et de

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2016 (convention ONEMA-INERIS) au titre de l'action C « Améliorer les pratiques d'échantillonnage ». L'objectif de l'action C est d'améliorer la connaissance de l'influence des opérations d'échantillonnage sur la qualité des résultats de mesure et en déduire des recommandations concernant l'harmonisation des conditions d'échantillonnage.

Auteur (s) :

Céline FERRET
INERIS
Celine.ferret@ineris.fr

Bénédicte LEPOT
INERIS
Benedicte.lepot@ineris.fr

Vérification du document :

Sophie Lardy-Fontan
LNE
sophie.lardy-fontan@lne.fr

Pauline Moreau
BRGM
p.moreau@brgm.fr

Les correspondants

Onema : : Isabelle Barthe Franquin, isabelle.barthe-franquin@onema.fr

Etablissement : Prénom Nom

Référence du document : Céline FERRET et Bénédicte LEPOT - Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur la qualité des données de surveillance des bisphénols en eaux de surface - Rapport AQUAREF 2016 - 30 p.

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

1. GLOSSAIRE	8
2. INTRODUCTION.....	9
3. CONCEPTION DES ESSAIS	10
3.1 Objectif	10
3.2 Substances étudiées.....	10
3.3 Méthode analytique	11
3.4 Sélection du matériel d'échantillonnage	12
3.5 Protocole	13
3.6 Site de réalisation de l'étude	14
3.7 Réalisation des essais	14
3.8 Protocole de nettoyage.....	14
3.9 Au laboratoire = contrôles qualité	15
3.10 Sur le terrain = opérations d'échantillonnage	15
4. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	18
4.1 Résultats obtenus pour les contrôles qualité.....	19
4.1.1 Eau d'Evian®, blancs de flaconnage et de système d'échantillonnage	23
4.1.2 Dopage sur eau d'Évian®	23
4.2 Résultats obtenus lors des échantillonnages sur le terrain.....	24
5. CONCLUSION.....	29
6. BIBLIOGRAPHIE.....	30

Liste des annexes :

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Données brutes essais terrain	1

RÉSUMÉ

Les opérations d'échantillonnage d'eau, notamment dans le cadre de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE), nécessitent souvent des opérations qui impliquent un contact plus ou moins prolongé entre l'échantillon d'eau et différents matériels intermédiaires. Les risques de contamination lors de l'étape d'échantillonnage peuvent être multiples (ex : matériel pas suffisamment nettoyé, non inerte vis-à-vis des substances recherchées) et impacter la fiabilité des données. Le travail présenté s'inscrit dans le programme d'action AQUAREF pour l'année 2016. Il est réalisé par l'INERIS dans le cadre de conventions de partenariat avec l'ONEMA. Il complète les études réalisées dans le cadre d'AQUAREF en 2012 [1] et 2014 [2] sur les eaux souterraines ; celle conduite en 2013 [3] sur les eaux de surface et les eaux de rejets ainsi que celle menée en 2015 [4] sur les eaux de surface. L'objectif du travail présenté dans ce rapport est de déterminer l'impact éventuel de la nature des matériels d'échantillonnage utilisés en échantillonnage d'eau de surface (cours d'eau et plans d'eau) sur les données de surveillance.

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à une famille de substances chimiques : les bisphénols. Les bisphénols sont principalement utilisés pour la fabrication de plastiques et de résines et pourraient être présents dans les matériels mis en œuvre lors des prélèvements.

Deux campagnes ont eu lieu dans le cadre de cette étude. Une première, réalisée au mois de Mai, en laboratoire, à partir d'eau de blanc (utilisée dans les contrôles qualité du laboratoire) et une deuxième, réalisée au mois d'août, sur l'eau superficielle d'une station de référence du réseau RCS. L'ensemble des essais a été réalisé conformément aux bonnes pratiques d'échantillonnage, en s'appuyant notamment sur les guides techniques AQUAREF [5] [6] et sur le FD T 90-524 [8].

Les résultats obtenus ont montré que l'application de la méthode de nettoyage du matériel décrite dans le guide technique opérationnel AQUAREF [7] est adaptée pour préparer le matériel en vue de rechercher les bisphénols.

La mise en œuvre d'un seau PE neuf correctement conditionné (rincé 3 fois avant de prélever) a un impact sur les données de surveillance, néanmoins les concentrations en bisphénols retrouvées, de l'ordre de 6,2 ng/L, sont très inférieures à la LQ réglementaire pour le bisphénol A, qui est actuellement de 50 ng/L et qui passera à 20 ng/L au 31/12/18.

Pour conclure, il est nécessaire de conditionner correctement le matériel utilisé pour effectuer les échantillonnages afin de ne pas impacter les résultats de surveillance et de sensibiliser les opérateurs d'échantillonnage à l'importance de renseigner la fiche terrain, en particulier lorsqu'une situation anormale s'est présentée lors de la campagne.

Mots clés (thématique et géographique) : Eau de surface, Echantillonnage, Bisphénols, contamination

ABSTRACT

Water sampling within the framework directive on water require operations that involve more or less prolonged contact between water sample and different materials such as bucket. Risks of contamination during water sampling can be varied (eg : material not sufficiently cleaned, active with the studied substances) and impact data reliability. This report was prepared by INERIS in 2016 for the program AQUAREF and the partnership between ONEMA and INERIS.

The experimentations consisted of searching potential contaminations related by the nature of sampling devices on monitoring data. Bisphenols were followed. They are mainly used for the manufacture of plastic and resins. They could be present in sample devices.

During this study, two campaigns were realized. A first one, in May, in the laboratory, concerning the quality controls. And a second one, in August, on the reference station, concerning the sampling. Normative and Aquaref technical guidances on the water sampling have been applied.

The results showed that AQUAREF cleaning procedure is suitable for the search for bisphenols. Using a correctly conditioned PE bucket as an impact on the monitoring data. However bisphenols concentration measured is very low much lower than the limit of quantification.

To conclude, it is necessary to clean correctly the sampling material for not impact the monitoring data. And educate sampling operator to complete the field form in particular when an abnormal situation occurs.

Key words (thematic and geographical area): Surface water, Sampling, Bisphenols, contamination

1. GLOSSAIRE

NILU : Norsk institutt for luftforskning - Institut norvégien pour la recherche atmosphérique

BPA : Bisphénol A

BPS : Bisphénol S

TBBPA : Tetrabromobisphénol A

BPF : Bisphénol F

2,2' BPF : 2,2'-Bisphénol F

2,4 BPF : 2,4-Bisphénol F

BPFL : Bisphénol FL

BPAF : Bisphénol AF

BPAP : Bisphénol AP

BPB : Bisphénol B

BPBP : Bisphénol BP

BPC : Bisphénol C

BPCII : Bisphénol C II

BPM : Bisphénol M

BPP : Bisphénol P

BPPH : Bisphénol PH

BPTMC : Bisphénol TMC

BPZ : Bisphénol Z

TBBPS : Tetrabromobisphénol S

2. INTRODUCTION

Les opérations d'échantillonnage d'eau, notamment dans le cadre de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE), nécessitent souvent des opérations qui impliquent un contact plus ou moins prolongé entre l'échantillon d'eau et différents matériels intermédiaires. Les risques de contamination lors de l'étape d'échantillonnage peuvent être multiples (ex : matériel pas suffisamment nettoyé, non inerte vis-à-vis des substances recherchées) et impacter la fiabilité des données. Le travail présenté s'inscrit dans le programme d'action AQUAREF pour l'année 2016. Il est réalisé par l'INERIS dans le cadre de conventions de partenariat avec l'ONEMA.

Il complète les études réalisées dans le cadre d'AQUAREF en 2012 [1] et 2014 [2] sur les eaux souterraines ; celle conduite en 2013 [3] sur les eaux de surface et les eaux de rejets ainsi que celle menée en 2015 [4] sur les eaux de surface et les constats observés lors des études prospectives 2012 [5] pour lesquelles des problèmes de contamination avaient été détectés pour les bisphénols.

L'étude réalisée en 2015 avait pour objectifs d'une part de vérifier si les matériaux utilisés pour les opérations d'échantillonnage avaient un impact sur les résultats de surveillance du bisphénol A et d'autre part de vérifier si les produits de nettoyage utilisés pour le conditionnement des waders (équipement porté par l'opérateur pour l'échantillonnage à pied dans le cours d'eau). Cette étude n'a pas permis de statuer sur l'origine des contaminations (échantillonnage et/ou analyse). Il a donc été décidé en 2016 de retravailler sur les bisphénols, en faisant appel à un laboratoire capable de descendre à des limites de quantification (LQ) très basses. Le choix a porté sur un laboratoire de recherche norvégien, le NILU. Afin de s'assurer que la méthode mise en œuvre présente une exactitude (fidélité et justesse) suffisante pour pouvoir conclure, des contrôles qualité supplémentaires ont été introduits.

L'objectif du travail présenté dans ce rapport est de déterminer l'impact éventuel de la nature des matériels d'échantillonnage utilisés en échantillonnage d'eau de surface (cours d'eau et plans d'eau) sur les données de surveillance.

Les bisphénols sont principalement utilisés pour la fabrication de plastiques et de résines et peuvent être présents dans les matériels mis en œuvre lors des prélèvements.

Dans ce contexte, et afin de contribuer à améliorer la fiabilité des données de surveillance des bisphénols et de pouvoir statuer sur le choix des matériaux à mettre en œuvre ainsi que les précautions à prendre par l'opérateur vis-à-vis des échantillons, il est apparu utile de s'intéresser aux pratiques d'échantillonnage en eaux de surface (cours d'eau et plans d'eau) et notamment de tester différents matériels d'échantillonnage afin d'évaluer leur impact sur les résultats de surveillance des bisphénols.

3. CONCEPTION DES ESSAIS

3.1 OBJECTIF

L'objectif des essais est d'étudier l'impact des matériels utilisés pour les opérations d'échantillonnage, pour les différentes masses d'eau, sur les résultats de surveillance des bisphénols.

Le bisphénol A est surtout utilisé comme additif pour la fabrication de plastiques (emballages alimentaires et produits plastiques non alimentaires). Le bisphénol S est utilisé principalement dans la fabrication de résines et de papiers thermiques. Le bisphénol F est utilisé pour la fabrication de résines époxy et de produits de revêtement (laques, vernis...). Ces différents usages ont conduit à étudier les deux aspects suivants :

- L'impact des matériels utilisés pour les opérations d'échantillonnage sur les résultats de surveillance pour les différentes masses d'eau
- L'impact de l'utilisation d'un « seau neuf » pour les opérations d'échantillonnage sur les résultats de surveillance.

3.2 SUBSTANCES ÉTUDIÉES

Les paramètres recherchés dans le cadre de cette étude sont listés dans le Tableau 1. Ce tableau présente également les limites de quantification pour la matrice « eau douce » de l'avis relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » [10], la méthode analytique ainsi que les performances analytiques annoncées par le laboratoire sélectionné pour cette étude. Il s'agit de l'institut norvégien pour la recherche atmosphérique (NILU).

Tableau 1 : Liste des paramètres étudiés, limite de quantification réglementaire, méthode analytique et performances annoncées par le laboratoire du NILU.

Code Sandre	N° CAS	Libellé court	LQ agrément		Méthode analytique	LQ labo annoncées pg/L
			Liste A ng/L	Liste B ng/L		
2766	80-05-7	BPA	50	20	Extraction sur phase solide, chromatographie en phase liquide ultra haute performance, spectrométrie de masse haute résolution à temps de vol	210
7594	80-09-1	BPS	/	20		150
7131	79-94-7	TBBPA	/	/		300
7068	620-92-8	BPF	/	/		300
/	2467-02-9	2,2'-BPF	/	/		300
/	2467-03-0	2,4-BPF	/	/		420
/	3236-71-3	BPFL	/	/		300
/	1478-61-1	BPAF	/	/		150
/	1571-75-1	BPAP	/	/		350
/	77-40-7	BPB	/	/		350
/	1844-01-5	BPBP	/	/		350
/	79-97-0	BPC	/	/		350
/	14868-03-2	BPCII	/	/		350
/	127-54-8	BPG	/	/		350
/	13595-25-0	BPM	/	/		350
/	2167-51-3	BPP	/	/		350
/	24038-68-4	BPPH	/	/		350
/	129188-99-4	BPTMC	/	/		350
/	843-55-0	BPZ	/	/		350
/	39635-79-5	TBBPS	/	/		350

Légende :

Liste A : surveillance à la date de publication de l'avis en respectant la LQ indiquée dans la colonne LQ Liste A

Liste B : surveillance à partir de 2019, en respectant la LQ indiquée dans la colonne « liste B ».

3.3 MÉTHODE ANALYTIQUE

Les analyses de bisphénols ont été réalisées par le NILU, qui est un organisme norvégien accrédité selon le référentiel ISO/CEI 17025 sur plusieurs paramètres organiques dans la matrice eau pour l'analyse de l'eau. Le laboratoire n'est pas accrédité pour les bisphénols.

Les échantillons d'eau ont été stabilisés avec 2% de méthanol et 1% d'acide acétique avant d'être expédiés au laboratoire d'analyses, en glacières réfrigérées en moins de 24 heures. Ces échantillons non filtrés, ont été extraits par extraction en phase solide SPE avec une cartouche Oasis® HLB, préalablement conditionnée avec de l'acétate d'éthyle, du méthanol et de l'acide acétique 2% dans de l'eau MilliQ. Après chargement des échantillons, les cartouches ont été lavées avec de l'eau MilliQ et du méthanol à 5% dans de l'eau, puis séchées sous vide. Les bisphénols ont été élués avec une solution contenant de l'acétate d'éthyle et du méthanol. Ensuite, les échantillons ont

été concentrés et analysés par couplage de chromatographie en phase liquide ultra haute performance et spectrométrie de masse haute résolution à temps de vol.

3.4 SÉLECTION DU MATERIEL D'ÉCHANTILLONNAGE

Le premier objectif de cet essai était de vérifier si les matériels utilisés pour les opérations d'échantillonnage ont un impact sur les résultats de surveillance. Les matériels mis en œuvre peuvent varier en fonction de la masse d'eau étudiée. Les guides techniques AQUAREF relatifs à l'échantillonnage des eaux superficielles continentales [6] [7] recommandent l'utilisation des matériaux suivants : le téflon®, l'inox ou le verre pour les opérations d'échantillonnage lors de la surveillance des substances de l'état chimique, les polluants spécifiques de l'état écologique (PSEE) et substances pertinentes à surveiller. Lors des visites sur site réalisées dans le cadre d'AQUAREF [11], il a été observé que les organismes de prélèvement utilisent aussi des matériels en plastique PE.

Le deuxième objectif de cet essai était d'évaluer l'impact de l'utilisation d'un seau neuf n'ayant pas été nettoyé sur les résultats de surveillance. Le préleveur au cours de sa tournée peut perdre ou casser son seau et être amené à en acheter un dans un magasin. Il ne pourra pas appliquer un protocole de nettoyage spécifique ni vérifier l'absence de contamination pour les paramètres considérés et l'utilisera donc directement.

Dans le cadre de cette étude, nous avons mis en œuvre des matériels ayant déjà été utilisés par le passé. Nous avons également testé un seau polyéthylène (PE) neuf, de même type que notre seau PE déjà utilisé, qui n'a pas été nettoyé avant la campagne. La liste des matériels utilisés est présentée dans le Tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2 Liste des matériels utilisés

Matériels	Utilisation	Abréviation	Méthode
Flacon verre ambré	Neuf	VA	Echantillonnage direct sans intermédiaire
Canne de prélèvement équipée d'un collecteur en plastique (PE)	Non neuf	Canne	Echantillonnage indirect (avec un intermédiaire)
Seau en plastique alimentaire	Non neuf	Seau PE	Echantillonnage indirect (avec un intermédiaire)
Seau inox	Non neuf	Seau Inox	Echantillonnage indirect (avec un intermédiaire)
Bouteille horizontale en plastique transparent	Non neuf	BH	Echantillonnage indirect (avec un intermédiaire)
Bouteille	Non neuf	PTFE	Echantillonnage

horizontale en téflon®	(polytétrafluoroéthylène)	indirect (avec un intermédiaire)
Seau en plastique alimentaire	Neuf	Seau Neuf
		Echantillonnage indirect (avec un intermédiaire)

A l'issue de l'opération d'échantillonnage par méthode indirecte (utilisation d'un intermédiaire), l'eau échantillonnée est systématiquement conditionnée dans des flacons en verre ambré.

3.5 PROTOCOLE

Cette campagne a été réalisée sur une journée, qui s'est déroulée de la manière suivante :

- Etape 1 : Echantillonnages directs (échantillonnage sans utiliser d'intermédiaire) dans le cours d'eau mais sans pénétration dans le cours d'eau afin de connaître la concentration réelle en bisphénols dans le cours d'eau et ses caractéristiques physico-chimiques avant la campagne,
- Etape 2 : Echantillonnages (directs et indirects) avec les systèmes de prélèvement conditionnés selon le protocole AQUAREF. L'objectif est de vérifier si les matériels conditionnés selon le protocole de nettoyage ont un impact sur les résultats des échantillonnages réalisés.
- Etape 3 : Echantillonnage indirect avec un seau PE neuf et non nettoyé. L'objectif est de vérifier si l'utilisation d'un seau neuf non conditionné a un impact sur les résultats des échantillonnages effectués.
- Etape 4 : Echantillonnages directs dans le cours d'eau mais sans pénétration dans le cours d'eau afin de connaître la concentration réelle en bisphénols dans le cours d'eau et ses caractéristiques physico-chimiques après la campagne,

En amont de la campagne, des blancs de système d'échantillonnage ont été réalisés pour l'ensemble des matériels (Cf §3.9), excepté pour le seau neuf.

Les opérations d'échantillonnage ont été réalisées par du personnel habilité et pratiquées conformément aux préconisations des guides techniques AQUAREF [6] [7] sur l'échantillonnage. A savoir :

- Rinçage de tous les matériels avec l'eau à échantillonner (3 fois) ;
- Remplissage à ras bord des flacons verre ambré destinés à l'analyse ;
- Conservation des échantillons à 5°C +/- 3°C dans des glacières équipées de pains de glace jusqu'au laboratoire ;
- Stabilisation des échantillons au laboratoire par ajout d'1% d'acide acétique et de 2% de méthanol dans chaque flacon conformément aux préconisations fournies par le NILU ;
- Expédition sous 24 heures des échantillons dans des glacières équipées de pains de glace ayant la capacité de maintenir la température de l'enceinte à 5°C +/- 3°C jusqu'au laboratoire d'analyse.

Pour cette campagne, le processus analytique a été doublé pour certains matériels (2 analyses par flacon).

3.6 SITE DE RÉALISATION DE L'ÉTUDE

Le site retenu pour les essais est le même site que celui étudié lors des essais réalisés en 2015 sur les alkylphénols et le bisphénol A [4]. Il s'agit de la station de référence du réseau de surveillance de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie (code 03163300), située à Héricourt-sur-Thérain, en amont de Beauvais (Figure 1). Il s'agit de la seule station du réseau pérenne officielle du département de l'Oise.



Figure 1 : photo de la station de mesure référencée 03163300

3.7 RÉALISATION DES ESSAIS

- Réalisation des contrôles qualité au laboratoire

Les blancs de système d'échantillonnage ont été réalisés entre le 17 et le 23 mai 2016. Cette étape comprend le nettoyage des matériels d'échantillonnage, la calcination du flaconnage et la réalisation des contrôles qualité au laboratoire : blancs et dopage.

- Opérations d'échantillonnage sur la station de référence

Les essais terrain ont été réalisés entre le 11 et le 16 août 2016. Cette étape englobe le nettoyage des matériels d'échantillonnage, la calcination du flaconnage et la réalisation des échantillonnages sur la station de référence.

3.8 PROTOCOLE DE NETTOYAGE

- Matériel d'échantillonnage

En amont de la campagne d'essais, l'ensemble du matériel sélectionné pour cette étude, excepté le seau neuf, a été nettoyé au laboratoire de l'INERIS en appliquant la méthodologie décrite dans le guide technique opérationnel AQUAREF [78], soit :

- Lavage à l'eau du robinet ;

- Lavage à l'eau chaude puis lavage à l'aide d'une solution diluée de détergent alcalin ;
- Lavage à l'eau acidifiée (acide acétique 80%, dilué au ¼) ;
- Rinçage à l'eau déminéralisée ;
- Rinçage à l'acétone ultrapure (uniquement pour les matériaux en téflon® ou inox) ;
- Rinçage à l'eau déminéralisée (3 fois).

Cette méthode a été appliquée deux fois à l'ensemble des matériels testés, à l'exception du seau neuf.

- Préparation du flaconnage

Les flacons en verre ambré ont été conditionnés par le laboratoire de l'INERIS. Ils ont été calcinés à 500°C pendant 8 heures.

3.9 AU LABORATOIRE = CONTRÔLES QUALITÉ

Au cours de cette étude, deux types de contrôles qualité ont été mis en œuvre :

- Des blancs de flaconnage et de matériel d'échantillonnage, réalisés au laboratoire, permettant de vérifier que les matériels entrant en contact avec l'eau à échantillonner sont exempts des substances étudiées et donc de valider la procédure de nettoyage pour les bisphénols
 - Les flacons et systèmes d'échantillonnage ont été conditionnés et nettoyés une première fois, puis une première série de blancs a été réalisée « 1^{er} nettoyage »
 - Les flacons et systèmes d'échantillonnage ont été conditionnés et nettoyés une deuxième fois, puis une deuxième série de blancs a été réalisée « 2^{ème} nettoyage »
- Un dopage sur eau d'Evian® ayant pour objectif de tester l'exactitude de la méthode du laboratoire
 - La solution de dopage et le dopage de l'Eau d'Evian ont été réalisés par le laboratoire de l'INERIS. Le laboratoire NILU n'avait pas eu connaissance des concentrations visées.

Ces contrôles qualité ont été mis en œuvre en respectant les recommandations d'AQUAREF [6] [7] et le F DT 90-524 [9] et uniquement lors de la première campagne du mois de mai 2016.

Tous les contrôles qualité ont été stabilisés avec 1% d'acide acétique et 2% de méthanol dans chaque flacon avant expédition.

L'eau de blanc utilisée comme témoin pour les contrôles qualité est l'eau d'Evian®. Elle a été analysée en parallèle des contrôles qualité.

3.10 SUR LE TERRAIN = OPÉRATIONS D'ÉCHANTILLONNAGE

Les opérations d'échantillonnage ont été réalisées le 16 août 2016, conformément au protocole décrit au § 3.5.

Les opérations d'échantillonnage en vue de caractériser le cours d'eau, de rechercher la présence de bisphénols dans le cours d'eau et d'étudier l'impact

des matériels d'échantillonnage sur les résultats de surveillance ont été réalisées par le même opérateur.

Des mesures *in situ* ont été réalisées en parallèle des échantillonnages. Les valeurs mesurées sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Résultats des mesures *in situ*

Paramètres physico-chimiques	16/08/2016
pH	8,02
Conductivité à 25 °C en µS/cm	602

Les analyses de caractérisation du cours d'eau ont été réalisées par ALPA CHIMIE, les résultats sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Caractérisation du cours d'eau Héricourt-sur-Thérain en mg/L

Paramètres	16/08/2016 Début de campagne	16/08/2016 Fin de campagne
Matières en suspension (MES) mg/L	10	8
Nitrates mg(NO ₃)/L	20,4	20,9
Nitrites mg(NO ₂)/L	0,05	0,05
Chlorures (mg/L)	19,7	20,0
Sulfates (mg/L)	6,4	6,5
Carbone organique total (NPOC) mg(C)/L (NPOC)	0,95	0,93
Hydrogencarbonates mg/L	331	330
Calcium mg/L	118	118
Magnésium mg/L	3,31	3,34
Potassium mg/L	1,45	1,49
Sodium mg/L	9,63	9,67

Le jour de la campagne, des échantillonnages directs dans le cours d'eau (sans intermédiaire et sans pénétrer dans le cours d'eau) ont été réalisés afin de connaître les caractéristiques physico-chimiques du cours d'eau au moment des essais. Il en ressort que les caractéristiques sont constantes pendant les essais.

En parallèle, la teneur en bisphénols dans le cours d'eau a également été déterminée au moment des essais. Deux analyses par flacon ont été réalisées par

le NILU. Les résultats présentés dans le Tableau 5 correspondent à la moyenne des deux résultats ; si l'un d'eux était $<LQ$, il a été pris égal à $LQ/2$.

Tableau 5 : Concentrations en bisphénols dans le cours d'eau en pg/L

Paramètres en pg/L	Avant essais	Après essais
BPA	<200	<200
BPS	<200	<200
TBBPA	154	<200
BPF	<200	<200
2,2'-BPF	2250	1574
2,4-BPF	297	150
BPFL	<200	<200
BPAF	<200	<200
BPAP	<200	<200
BPB	<200	<200
BPBP	519	1114
BPC	<250	<250
BPCII	<500	<500
BPG	<200	<200
BPM	<200	<200
BPP	<200	<200
BPPH	<500	<500
BPTMC	<200	<200
BPZ	<200	<200
TBBPS	<400	<400
Valeurs quantifiées		

Les performances analytiques du laboratoire obtenues le jour de l'essai sont du même ordre de grandeur, voire plus faibles que les LQ annoncées par le laboratoire en amont de l'essai.

Les résultats obtenus pour le TBBPA et le 2,4-BPF sont proches des LQ du laboratoire. Seuls le 2,2'-BPF et le BPBP sont quantifiés, respectivement à environ 2000 pg/L (soit 2 ng/L) et à environ 700 pg/L (soit 0,7 ng/L), le jour de l'essai. Il est à noter que ces substances ne sont pas présentes dans l'avis agrément [10]. Toutefois, si on appliquait la LQ agrément du BPA (20 ng/L en 2019), les concentrations retrouvées pour le 2,2'-BPF et le BPBP sont 10 fois plus faibles que la LQ agrément 2019.

4. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats sont présentés sous différentes formes (données brutes, histogrammes...) afin de faciliter les interprétations. Les données brutes pour les essais terrain sont regroupées en Annexe 1.

Les résultats inférieurs à LQ correspondent à la LQ déterminée par le laboratoire NILU le jour de l'analyse. Cette étude ayant été réalisée en deux campagnes, les LQ de chaque paramètre peuvent donc varier. Ce qui explique les différences observées entre les différents tableaux de résultats.

Pour l'exploitation, les limites de quantification agrément prises en considération sont les LQ de l'avis relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » [10], deux approches seront réalisées :

- 1^{ère} approche : LQ applicable à ce jour et jusqu'à fin 2018
 - 50 ng/L (50000 pg/L) pour le Bisphénol A (BPA)
Elle est représentée sur les graphiques par un trait rouge
- 2^{ème} approche : LQ imposées à partir de 2019
 - 20 ng/L (20000 pg/L) pour le Bisphénol A (BPA)
 - 20 ng/L (20000 pg/L) pour le Bisphénol S (BPS)
Elles sont représentées sur les graphiques par un trait bleu

Afin de pouvoir conclure sur les résultats obtenus, ces limites de quantification ont été prises arbitrairement pour tous les autres bisphénols.

4.1 RÉSULTATS OBTENUS POUR LES CONTRÔLES QUALITÉ

20 bisphénols ont été recherchés. Parmi eux, 9 ont été quantifiés dans les blancs, il s'agit du bisphénol A, du bisphénol S, du bisphénol F, 2,4-bisphénol F, du bisphénol FL, du bisphénol B, du bisphénol BP et du bisphénol TMC.

Le Tableau 6 présente les résultats obtenus pour les blancs : Eau d'Evian® (témoin), blanc de flaconnage et blancs de système d'échantillonnage décrits au § 3.9.

Tableau 6 : Concentrations en bisphénols dans les blancs : Eau d'Evian®, blancs de flaconnage et de systèmes d'échantillonnage en pg/L

Paramètres en pg/L	Eau d'Evian®	VA* destiné à l'analyse	PTFE 1 ^{er} nettoyage	PTFE 2 ^{ème} nettoyage	Seau Inox* 1 ^{er} nettoyage	BH 1 ^{er} nettoyage	BH 2 ^{ème} nettoyage	Seau PE 1 ^{er} nettoyage	Seau PE 2 ^{ème} nettoyage	Canne 1 ^{er} nettoyage	Canne 2 ^{ème} nettoyage
BPA	<450	<400	960	<400	1357	<450	<400	1376	<400	696	<400
BPS	420	<500	474	859	559	502	<500	<300	850	<300	2209
TBBPA	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400
BPF	1459	34577	1155	<450	1665	1270	<450	1128	<450	1611	<450
2,2'-BPF	<350	<350	<350	<350	<350	<350	<350	<350	<350	<350	<350
2,4-BPF	<500	<500	<500	<500	560	<500	<500	1203	<500	<500	<500
BPFL	<500	<500	<500	<500	<600	<500	<500	1394	<500	<600	<500
BPAF	<500	<700	<500	<700	<500	<500	<700	<500	<700	<500	<700
BPAP	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400
BPB	<400	5857	36614	1438	11156	2079	<400	3375	1339	3295	<400
BPBP	3017	<500	3022	6138	3121	3067	<500	3072	6070	3020	<500
BPC	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500
BPCII	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000
BPG	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500
BPM	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500
BPP	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500
BPPH	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500
BPTMC	<400	<400	<400	<400	20997	<400	<400	<400	<400	45652	<400
BPZ	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400
TBBPS	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400
Valeurs quantifiées											

* : Il n'y a qu'un seul résultat pour le flacon verre ambré (VA) et le seau inox car les flacons ont été cassés pendant le transport jusqu'au laboratoire d'analyses.

Impact bisphénols - Résultats des blancs quantifiés

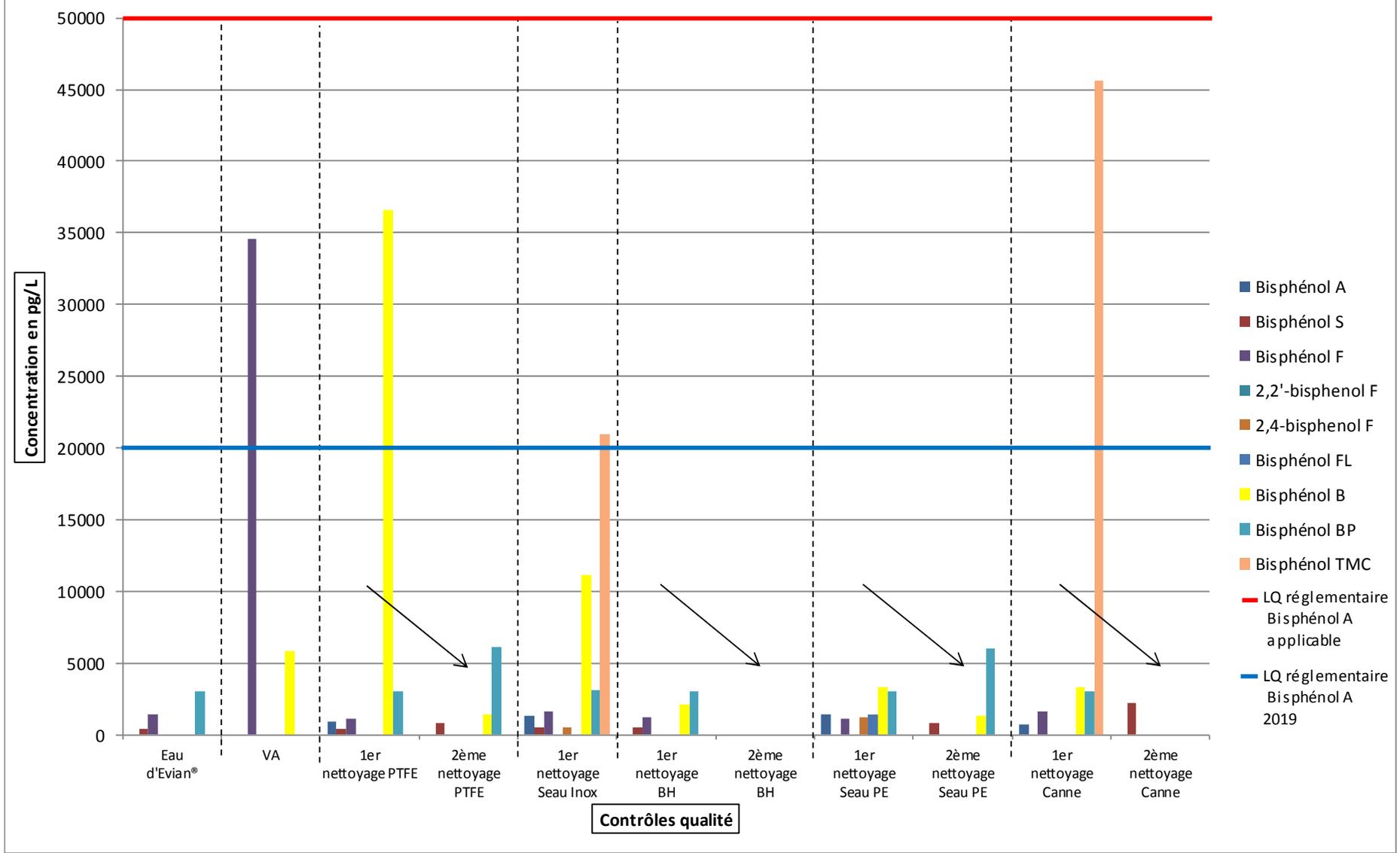


Figure 2 : Résultats des contrôles qualité

4.1.1 EAU D'ÉVIAN®, BLANCS DE FLACONNAGE ET DE SYSTÈME D'ÉCHANTILLONNAGE

L'eau d'Evian®, utilisée comme témoin pour la réalisation des blancs de flaconnage et de système d'échantillonnage contient du BPS (bisphénol S), du BPF (bisphénol F) et du BPBP (bisphénol BP) à des très faibles teneurs, les concentrations étant proches de la LQ pour le BPS et au maximum de 3017 pg/L (soit 3 ng/L) pour le BPBP. L'eau d'Evian® était bien appropriée pour réaliser des blancs pour la recherche des bisphénols car les teneurs mesurées sont bien inférieures aux LQ réglementaires.

On constate que, dès le premier nettoyage, toutes les valeurs quantifiées dans les blancs de flaconnage et de système d'échantillonnage sont inférieures à la LQ réglementaire applicable à ce jour (50 ng/L pour le Bisphénol A). Et que seules 4 valeurs dépassent la LQ réglementaire qui entrera en vigueur en 2019 pour les bisphénols A et S (20 ng/L). Les dépassements concernent le bisphénol TMC (canne et seau inox), le Bisphénol F (VA) et le bisphénol B (PTFE). Pour ces substances, le deuxième nettoyage permet d'abaisser les teneurs retrouvées.

Aucun bisphénol inclus dans la liste des SPAS (substances pertinentes à surveiller) n'a été retrouvé à une concentration supérieure à la limite de quantification imposée à partir de 2019.

La procédure de nettoyage est donc adaptée pour préparer le matériel d'échantillonnage en vue de rechercher des bisphénols et ce, dès le 1^{er} nettoyage, pour le flacon et tous les matériels testés au regard de la LQ réglementaire actuelle.

4.1.2 DOPAGE SUR EAU D'ÉVIAN®

Le Tableau 7 présente les résultats obtenus pour l'Evian® dopée.

Tableau 7 : Concentrations en bisphénols dans l'Evian® dopée en pg/L

Paramètres en pg/L	Concentration théorique	Incertitude (k=2) Concentration théorique de la solution dopée	NILU Analyse eau d'Evian® dopée	NILU Analyse eau d'Evian® dopée Incertitude (k=2) annoncée en début de marché
BPA	29250	819	38482	7696
BPS	45970	1609	38141	7628
BPF	41380	666	40710	8142

La Figure 3 représente ces résultats sous forme de graphique. Les histogrammes représentent les concentrations théoriques et mesurées, les barres d'erreur représentent l'incertitude sur ces concentrations.

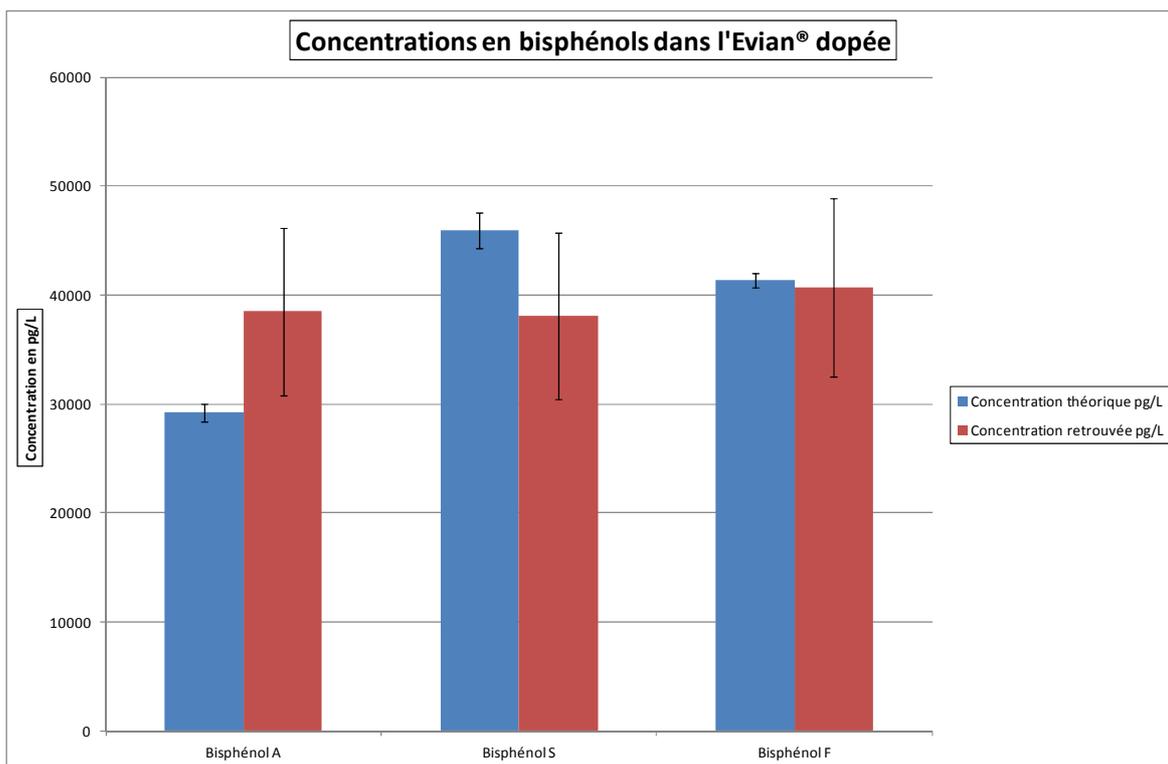


Figure 3 : Concentrations en bisphénols dans l'Evian® dopée

L'incertitude sur les résultats du NILU est une incertitude élargie (à $k=2$) fournie en début de marché. Il ne s'agit en aucun cas d'une incertitude évaluée au moment de l'analyse des échantillons. La méthode d'évaluation de l'incertitude appliquée par le NILU peut être différente de celle appliquée en France. L'incertitude sur la concentration théorique est une incertitude élargie (à $k=2$) qui ne porte que sur la fabrication de la solution dopée. Il est normal que l'incertitude du NILU soit plus importante.

Les 3 bisphénols dopés dans l'Eau d'Evian® sont bien retrouvés lors de l'analyse et à des teneurs du même ordre de grandeur que les concentrations théoriques déterminées par calcul. L'analyse de la solution dopée en BPA, BPF, BPS met en évidence la maîtrise analytique du NILU pour des teneurs de l'ordre de la LQ agrément pour ces 3 substances et par extrapolation sur cette famille de substances.

4.2 RÉSULTATS OBTENUS LORS DES ÉCHANTILLONNAGES SUR LE TERRAIN

20 bisphénols ont été recherchés. Parmi eux, seulement 6 ont été quantifiés dans les échantillons prélevés lors des essais sur le terrain, il s'agit du bisphénol A, du tétrabromobisphénol A, du bisphénol F, du 2,2'-bisphénol F, du 2,4 bisphénol F et du bisphénol BP. 4 d'entre eux ont été quantifiés lors des contrôles qualité, réalisés au laboratoire, il s'agit : du bisphénol A, du bisphénol F, du 2,4 bisphénol F et du bisphénol BP.

Certains matériels ont fait l'objet de 2 échantillonnages (2 flacons ont été prélevés) et chaque échantillonnage a été analysé 2 fois (2 analyses par flacon). Il s'agit de :

- Caractérisation début et fin ;

- Seau PE ;
- Seau neuf ;

Pour les autres : canne, PTFE, seau inox et bouteille horizontale, un échantillonnage et une analyse par flacon ont été réalisés.

Les résultats présentés dans le Tableau 8 correspondent à la moyenne des deux résultats (moyenne des résultats d'analyse des 2 flacons) avec l'écart-type associé sous forme de barres d'erreur ; si l'un d'eux était <LQ, il a été pris égal à LQ/2.

L'absence d'histogramme signifie que la concentration en ce paramètre est inférieure à la LQ du laboratoire.

Tableau 8 : Concentrations en bisphénols lors des essais terrain

Paramètres en pg/L	Caractérisation début	Caractérisation fin	Seau PE	Seau PE	Bouteille horizontale	Seau Inox	Canne	PTFE	Seau neuf	Seau neuf
BPA	<200	<200	<200	<200	1976	1441	974	2517	6239	6214
BPS	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
TBBPA	154	<200	1261	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
BPF	<200	<200	331	<200	<200	648	656	610	541	652
2,2'-BPF	2250	1574	1712	1905	1847	1777	2481	1800	1695	1683
2,4-BPF	297	150	162	134	397	<120	292	207	488	164
BPFL	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
BPAF	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
BPAP	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
BPB	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
BPBP	519	1114	973	803	2047	2023	2039	2047	2834	2850
BPC	<250	<250	<250	<250	<250	<250	<250	<250	<250	<250
BPCII	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500
BPG	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
BPM	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
BPP	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
BPPH	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500
BPTMC	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
BPZ	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
TBBPS	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400
Valeurs quantifiées										

Concentrations en bisphénols lors des essais terrain

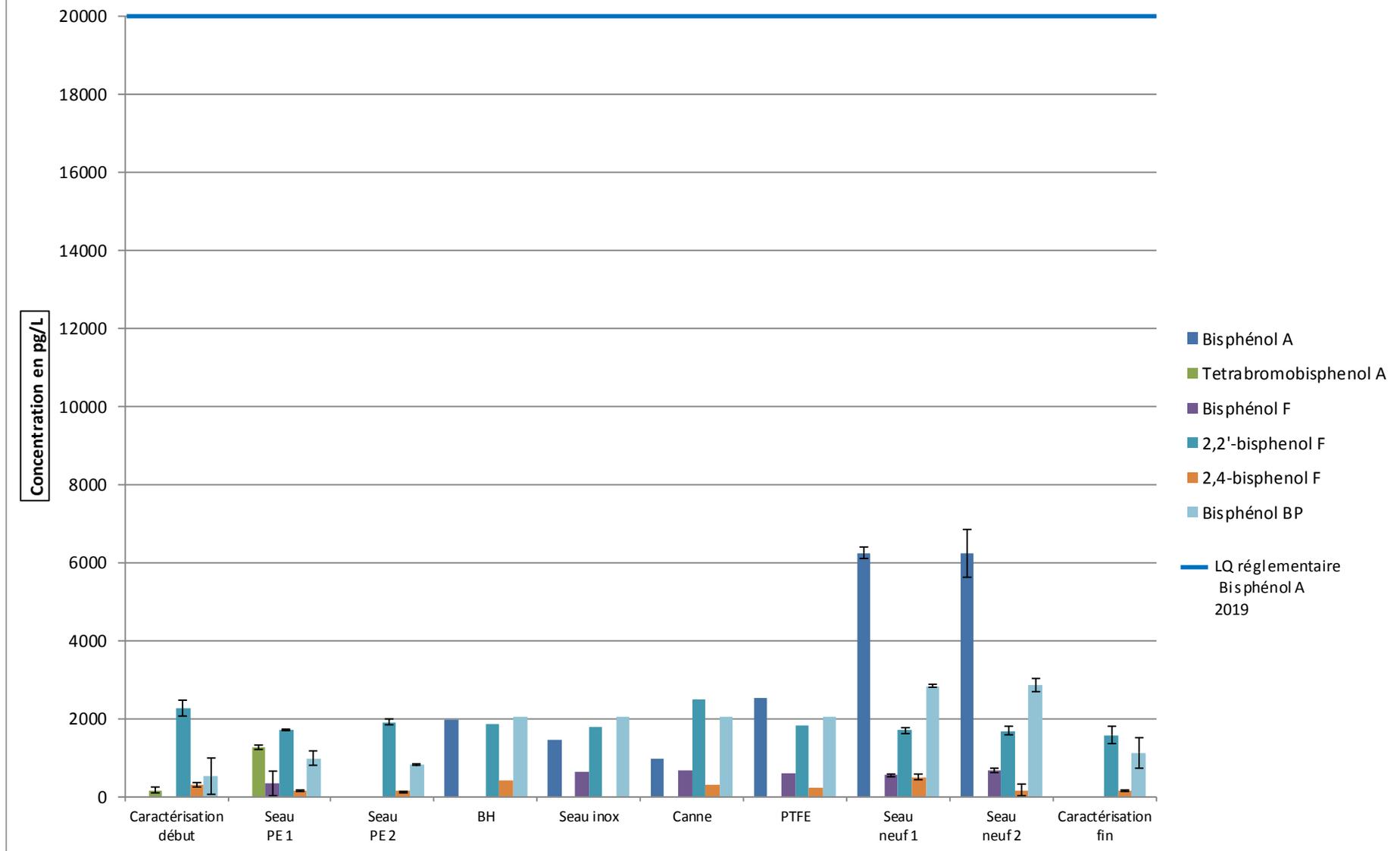


Figure 4 : Concentrations en bisphénols lors des essais terrain

Au regard de notre approche « LQ réglementaires » actuelles et futures, on constate :

- que tous les résultats sont très nettement inférieurs à la limite de quantification agrément actuelle et future. En effet, la valeur maximale quantifiée est de l'ordre de 6700 pg/L pour le bisphénol A alors que la valeur réglementaire actuelle est de 50000 pg/L (soit 50 ng/L), et elle passe à 20 ng/L au 31/12/2018.
- Le 2,2'-Bisphénol F est systématiquement quantifié dans tous les échantillons mais avec des teneurs de l'ordre de 1.6 à 2.5 ng/L, soit très en deçà de la limite réglementaire actuelle ou future pour les bisphénols A et S., idem pour le BPBP et le 2,4 Bisphénol F.
- Les concentrations retrouvées lors des caractérisations du cours d'eau sont très faibles, au maximum de l'ordre de 2400 pg/L.
- Les matériels testés non neufs et conditionnés selon la procédure décrite au § 3.8, n'impactent pas les résultats de surveillance de bisphénols.

Concernant le seau neuf en PE, on constate que les concentrations en bisphénols retrouvées sont supérieures à celles obtenues avec le seau non neuf, mais restent inférieures aux LQ réglementaires actuelles et futures. Ce constat met en évidence que pour la recherche des bisphénols un seau neuf de même composition pourrait être utilisé en remplacement du seau habituel suite à la casse ou la perte de ce dernier. Le préleveur devra mettre en œuvre les bonnes pratiques de rinçage avant utilisation et spécifier l'utilisation d'un seau neuf dans la fiche terrain.

5. CONCLUSION

Ces essais ont concerné un nombre restreint de matériels d'échantillonnage et ont été réalisés uniquement sur deux matrices (eau de blanc et cours d'eau) et mis en œuvre une seule fois par un seul organisme.

Ces travaux mettent en évidence que :

- La procédure de nettoyage AQUAREF, appliquée une fois, est efficace pour permettre l'acquisition de données de surveillance fiables en bisphénols au regard des limites de quantification agrément actuelles et futures.
- Quels que soit les matériels testés (non neufs), les relargages en bisphénols sont non significatifs au regard des limites de quantification agrément actuelles et futures.
- L'utilisation d'un seau PE neuf en cas d'urgence, tout en respectant les bonnes pratiques d'échantillonnage (3 rinçages avec l'eau du cours d'eau avant d'échantillonner) peut être mise en œuvre étant donné que les résultats observés lors de cette étude sont bien inférieurs aux LQ

agrément actuelles et futures. Cette pratique doit rester occasionnelle, car les données montrent que le seau neuf relargue plus de bisphénol A que le seau non neuf.

6. BIBLIOGRAPHIE

[1] J,-P, Ghestem, Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates en eau souterraine, Rapport final, 2012, pp, 30

[2] Pauline Moreau -Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates, des alkylperfluorés et des alkylphénols en eau souterraine -Rapport AQUAREF 2014 -58p

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

[4] Bénédicte Lepot, Céline Ferret, Fabrizio Botta- Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur la qualité des données de surveillance des parabènes et des alkylphénols en eaux de surface - Rapport AQUAREF 2015 - 68 p, DRC-15-136902-11001A

[5] F, Botta, V, Dulio, Etude sur les contaminants émergents dans les eaux françaises Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM , Rapport ONEMA/INERIS, DRC-13-136939-12927A, 2014

[6] Guide pour l'élaboration des spécifications techniques pour la surveillance des milieux aquatiques - Opérations d'échantillonnage en cours d'eau en milieu continental Version 2013

[7] Guide pour l'élaboration des spécifications techniques pour la surveillance des milieux aquatiques - Opérations d'échantillonnage en plan d'eau en milieu continental Version 2013

[8] Guide Technique : Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants émergents et prioritaires en assainissement collectif et industriel - version 2011

[9] FD T 90-524 « Contrôle qualité - Contrôle qualité pour l'échantillonnage et la conservation des eaux »

[10] Avis relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques du 8 novembre 2015

[11] GHESTEM JP, LEPOT B, Synthèse des visites sur site AQUAREF destinées à évaluer l'application des guides techniques relatifs à l'échantillonnage - Années 2013-2015, Rapport AQUAREF 2015

ANNEXE 1

Données brutes essais terrain

Annexe 1 : Données brutes essais terrain

Désignation échantillon			Caractérisation début		Seau PE 1		Seau PE 2		BH	Seau Inox	Canne	PTFE	Seau neuf		Seau neuf		Caractérisation fin	
Nom	N° CAS	Unité																
Bisphénol A	80-05-7	pg/l	<200	<200	<200	<200	<200	<200	1976	1441	974	2517	6127	6351	6646	5781	<200	<200
Bisphénol S	80-09-1	pg/l	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
Tetrabromobisphenol A	79-94-7	pg/l	<200	208	1229	1292	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
Bisphénol F	620-92-8	pg/l	<200	<200	<200	561	<200	<200	<200	648	656	610	512	570	613	691	<200	<200
2,2'-bisphenol F	2467-02-9	pg/l	2103	2396	1695	1728	1852	1959	1847	1777	2481	1800	1745	1645	1756	1610	1735	1412
2,4-bisphenol F	2467-03-0	pg/L	247	347	153	171	136	127	397	<120	292	207	539	437	<120	269	151	148
Bisphénol FL	3236-71-3	pg/l	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
Bisphénol AF	1478-61-1	pg/l	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
Bisphénol AP	1571-75-1	pg/l	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
Bisphénol B	77-40-7	pg/l	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
Bisphénol BP	1844-01-5	pg/l	838	<400	1109	836	792	813	2047	2023	2039	2047	2797	2871	2958	2742	1380	849
Bisphénol C	79-97-0	pg/l	<250	<250	<250	<250	<250	<250	<250	<250	<250	<250	<250	<250	<250	<250	<250	<250
Bisphénol C II	14868-03-2	pg/l	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500
Bisphénol G	127-54-8	pg/l	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
Bisphénol M	13595-25-0	pg/l	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
Bisphénol P	2167-51-3	pg/l	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
Bisphénol PH	24038-68-4	pg/l	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500
Bisphénol TMC	129188-99-4	pg/l	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
Bisphénol Z	843-55-0	pg/l	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
Tetrabromobisphenol S	39635-79-5	pg/l	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400
Valeurs quantifiées																		