

SUBSTANCES DE LA DIRECTIVE CADRE EAU



Composés	Formule développée ou élément chimique
Diphényléthers bromés	BDE-28 C ₁₂ H ₇ Br ₃ O BDE-47 C ₁₂ H ₆ Br ₄ O BDE-99 C ₁₂ H ₅ Br ₅ O BDE-100 C ₁₂ H ₄ Br ₆ O BDE-153 C ₁₂ H ₄ Br ₆ O BDE-154 C ₁₂ H ₄ Br ₆ O
Code Sandre	Número CAS
BDE-28 2920 BDE-47 2919 BDE-99 2916 BDE-100 2915 BDE-153 2912 BDE-154 2911	BDE-28 41318-75-6 BDE-47 5436-43-1 BDE-99 60348-60-9 BDE-100 189084-64-8 BDE-153 68631-49-2 BDE-154 207122-15-4
Log Kow	Solubilité dans eau [mg/L]
BDE-28 4,28 BDE-47 -6,01 - 6,19 BDE-99 -7,25 BDE-100 -6,53 - 6,71 BDE-153 -8 BDE-154 -9,4	diphényléthers bromés 0,0001 à 0,0133 (25°C)

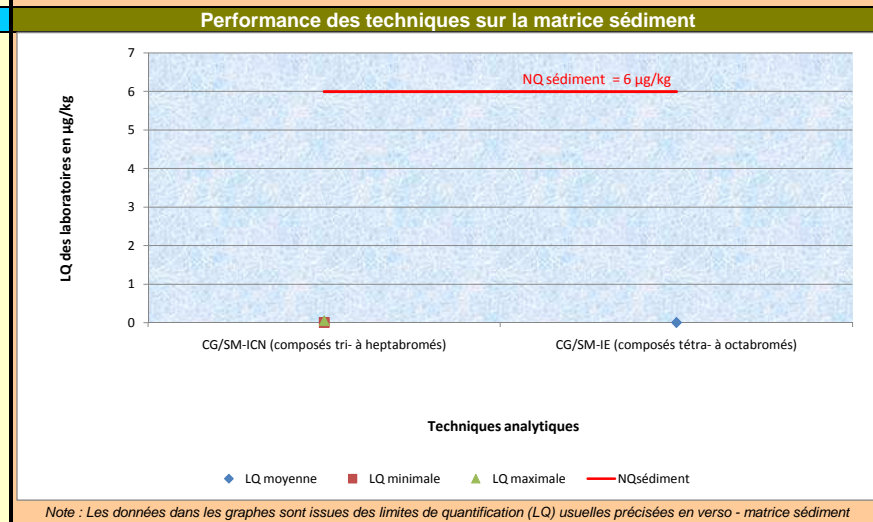
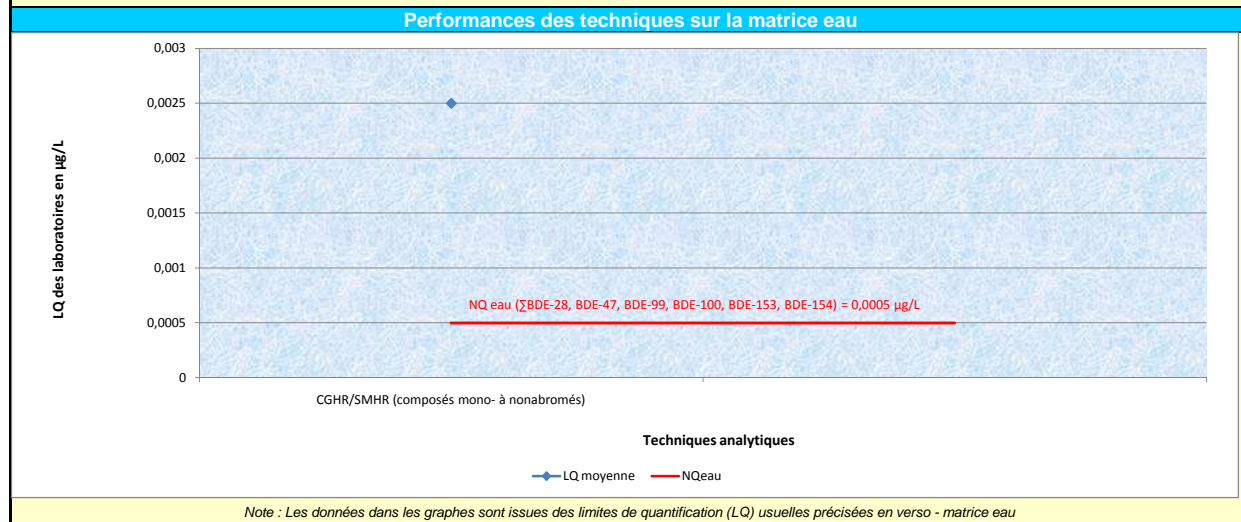
Support de surveillance, fraction à analyser et codes sandre associés									
support	code support	fraction		code fraction	support	code support	fraction		
Eau ⁽¹⁾	3	MES		23	sédiment	6	particules < 2 mm ⁽⁴⁾		
valeur seuil nationale [µg/L]		NQE-Moy [µg/L]		NQE-CMA [µg/L]		NQE [µg/kg de matière sèche]			
Eaux Souterraines		Eaux de surface intérieures	Autres Eaux de surface	Eaux de surface intérieures	Autres Eaux de surface	Sédiment			
S.O		0,0005 (Σ BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154)	0,0002 (Σ BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154)	non applicable		6 ⁽⁵⁾ valeur indicative dans sédiment, non réglementaire calculée à partir de la valeur seuil dans l'eau en fonction du coefficient de partage avec le carbone organique total			

Paramètres à déterminer au préalable							
Matières en suspension			Taux de matière sèche, COT, granulométrie, perte au feu, aluminium, manganèse, fer				
Sur le terrain - Matrice Eau			Sur le terrain - Matrice Sédiment				
Matériel de prélèvement		Flacons destinés à l'analyse	Prétraitement et transport		Prétraitement et transport		
Choisir son matériel en fonction de l'objectif du prélèvement, de la nature de l'eau et de la quantité à prélever. Eviter l'utilisation de matériels intermédiaires (entonnoirs, louches etc...) pour le remplissage des flacons. Ne pas rincer le matériel de prélèvement et les flacons avec l'eau à prélever, les analytes peuvent adhérer. Système de prélèvement en inox ou en verre. Dans tous les cas, vérifier l'absence de polluants dans le flaconnage mis en œuvre (blanc de flaconnage).		Flacons de 1 L en verre brun non pelliculés prétraités (calcination, rinçage solvant) avec membrane en aluminium ou en polymères fluorés. Flacons calcinés 8 H à 500 °C. Tous les PBDE sont photodégradables : il convient de protéger le flacon des rayonnements UV/Visible, soit en flacon brun, soit en enveloppant dans une feuille d'aluminium.	Ne pas remplir complètement les flacons destinés au laboratoire. Transporter dans une enceinte réfrigérée à 5 ± 3°C sous un délai de 24 H. Si la présence de chlore libre est suspectée (bandelette-test de sensibilité 0,5 mg/L), ajouter 80 mg de thiosulfate de sodium pentahydraté (Na ₂ SO ₄ · 5H ₂ O) pour 1 L d'échantillon dans le récipient avant le prélèvement.		Choisir son matériel en fonction de la nature du sédiment, de la quantité à prélever et de la profondeur de l'eau (drague manuelle, sonde, benne, carrotier, ...). Eviter toute contamination de l'échantillon (préserver la propreté de l'équipement d'échantillonnage, le nettoyer entre chaque prélèvement). Choisir le matériau de l'outil de prélèvement du système d'échantillonnage pour limiter la contamination de l'échantillon. Pour la drague manuelle, le métal est conseillé. La benne et le carrotier sont en général en métal, préférer l'acier inoxydable, moins contaminant. Préserver l'intégrité de la surface du sédiment et laisser la possibilité de réaliser un sous-échantillon d'une épaisseur définie. Minimiser le lessivage de l'échantillon en remontant lentement l'outil de prélèvement.	Flacons en verre brun à capuchons vissés avec joint en polymères fluorés, les conteneurs en aluminium (à bouchon vissant) ou les conteneurs avec couvercle emboîtables doivent être conditionnés minimum 4 H à 450°C ou rincés avec un solvant non chloré (quelques inconvénients pour les conteneurs en aluminium : contamination aluminium, coût, altération par les acides ou par oxydation). Dans tous les cas, vérifier l'absence de polluants dans le flaconnage mis en œuvre (blanc de flaconnage).	Afin d'éviter les modifications dues à l'activité bactérienne ou à la volatilisation, limiter au maximum l'air dans les échantillons par un remplissage complet du contenant. Transport en glacière à 5 ± 3°C, à l'abri de la lumière, dans les 24 H suivant le prélèvement.

Au laboratoire - Matrice eau		Au laboratoire - Matrice sédiment	
Prétraitement	Stockage- Conservation	Prétraitement	Stockage- Conservation
Mesurer le taux de MES dans les 48 H, afin de sélectionner les normes adéquates et/ou travailler sur les 2 phases (filtrer sur filtre en fibres de verre ⁽²⁾ conditionné au préalable à 105 °C et se rapprocher des normes sur les sédiments pour le traitement de la phase particulaire). Cas 1 : Si extraction réalisable sous 24 H .Aucun prétraitement au solvant. Cas 2 : Si extraction non réalisable sous 24 H .Ajouter du solvant .Réaliser l'extraction dans les 72 H. Nettoyage soigneux de la verrerie utilisée pour l'analyse : au solvant pour la verrerie jaugée et à 200°C pendant 12 H pour la verrerie non jaugée. La verrerie utilisée au laboratoire doit être ambrée pour éviter les phénomènes de photo-dégradation. Remise à température ambiante en vue de l'analyse. Des blancs de verrerie doivent être réalisés.	Si les échantillons sont analysés dans les 24 H, le stockage se fait à 4 ± 2 °C à l'abri de la lumière. Stockage à -18°C ⁽³⁾ pendant 1 mois mais évaluation de la pertinence de cette technique avant d'en faire un mode de conservation courant.	Mesurer le taux de matière sèche sur une aliquote séparée au moment de l'analyse pour exprimer les résultats en µg/kg de matière sèche. L'étape d'homogénéisation peut être couplée à l'étape de tamisage de l'échantillon (pour l'homogénéisation utiliser une spatule, un tamis et du matériel en acier inoxydable, bien nettoyer au solvant et sécher entre chaque échantillon). selon NF ISO 14507 (§8.4 composés organiques peu volatils 2 possibilités : broyage manuel au mortier ou séchage chimique au sulfate de sodium/silicate de magnésium + broyeur à fléau après refroidissement à l'azote liquide) ou selon ISO 16720 (prétraitement des échantillons par lyophilisation pour analyse subséquente).	Avant prétraitement: .Traitement dans les 24 H avec stockage à 4 ± 2°C pour ralentir toute modification ou détérioration du sédiment. .Congélation à -18°C 1 mois maxi, si traitement non réalisable dans les 24 H. .Les échantillons séchés peuvent être conservés à température ambiante, dans un dessiccateur ou un conteneur en verre hermétique.

Avis AQUAREF sur NQE-Moy Matrice eau		Avis AQUAREF sur NQE Matrice sédiment	
NQE/3 atteinte	Commentaires LQ	NQE/3 atteinte	Commentaires LQ
O (CGHR/SMHR-composés mono- à nonabromés)	Chromatographie en phase gazeuse haute résolution couplée à un spectromètre de masse haute résolution : Non atteignable pour les composés mono- à nonabromés (CGHR/SMHR)	O	1/Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (ionisation chimique négative) (CG/SM-ICN) : atteignable pour les composés tri- à décabromés 2/Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (impact électronique) (CG/SM-IE) : atteignable pour les composés tétra- à octabromés et les composés décabromés

Commentaires - Matrice eau		Commentaires - Matrice sédiment	
⁽¹⁾ Du fait de leur caractère hydrophobe, les diphényléthers bromés sont préférentiellement présents dans les sédiments (log Kow>5), mais dans le cadre d'un programme de surveillance il doit être recherché dans l'eau, la NQE étant fixée dans l'eau pour le somme des BDE 28, 47, 99, 100, 153 et 154. Il n'existe à ce jour pas de NQE sédiment. ⁽²⁾ Filtre en microfibre de verre (ex pour la norme EPA : filtre GF/D de porosité 2,7 µm) ⁽³⁾ Fiche méthode MA-4 "Famille des PBDE - Méthode d'analyse dans l'eau - phase totale (MES<0,05 g/L) et phase dissoute (MES > 0,05 g/L)" sur site aquaref www.aquaref.fr En France, pour la matrice eau, la surveillance n'est demandée que sur la phase particulaire, et de ce fait on bascule sur des prescriptions d'échantillonnages de MES (plus d'eau, ou filtration continue sur le terrain) et l'analytique se résume à l'analytique des boues et des sédiments.		⁽⁴⁾ selon le projet horizontal CSS99034 (projet précisant la fraction à analyser, tableau 1 "Taille des particules recommandées pour plusieurs paramètres") ⁽⁵⁾ NQE sédiment : La valeur seuil dans les sédiments est une valeur calculée à partir de la valeur seuil dans l'eau selon [VSsed] = [VSeau] x (0,696 + 0,022Koc) - Circulaire DCE 2005/12 relative à la définition du "bon état" et à la constitution des référentiels pour les eaux douces de surface, en application de la directive européenne 2000/60/DCE du 23 octobre 2000, ainsi qu'à la démarche à adopter pendant la phase de transitoire (2005-2007)	



SUBSTANCES DE LA DIRECTIVE CADRE EAU



Au laboratoire - Matrice eau				Au laboratoire - Matrice sédiment			
Analyse - Exemples Extraction-Digestion				Analyse - Extraction - Digestion			
Minéralisation/Extraction - Norme		Minéralisation/Extraction - Intitulé		Minéralisation/Extraction - Norme		Minéralisation/Extraction - Intitulé	
EPA - Méthode 1614 (2007) eau, sédiment, sol, tissus		Diphényléthers bromés dans l'eau, sol, sédiment et tissus par CGHR/SMHR - extraction liquide/liquide ou extraction en phase solide ou extraction liquide/liquide en continu -pour les échantillons aqueux dont le taux de matière en suspension est <1%: l'extraction se fera soit par SPE (extraction en phase solide), soit par ELL (extraction liquide-liquide) ou soit par ELLC (extraction liquide-liquide en continue). -pour les échantillons aqueux dont le taux de matière en suspension est >1%: l'extraction se fera par SDS (montage soxhlet / Dean-Stark) sur une partie aliquote d'échantillon contenant 10 g de matière sèche.		NF EN ISO 22032 (mai 2009) (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 (CG/SM extraction solide/liquide) .L'extraction est réalisée au soxhlet par un solvant approprié à l'échantillon (ce peut être du toluène, de l'acétone, un mélange acétone/hexane, de l'hexane, de l'heptane, de l'iso-octane, du nonane ou du dichlorométhane) .L'extraction est réalisée par SDS (montage soxhlet / Dean-Stark) sur 10g d'échantillon homogénéisé et broyé < 1mm par du toluène	
Fiche méthode MA-4 (www.aquaref.fr)		Famille des PBDE - Méthode d'analyse dans l'eau - phase totale (MES<0,05 g/L) et phase dissoute (MES>0,05 g/L) Famille des PBDE - Méthode d'analyse dans l'eau - phase totale (MES<0,05 g/L) et phase dissoute (MES>0,05 g/L) - Extraction liquide/liquide		EPA - Méthode 1614 (2007) eau, sédiment, sol, tissus		Diphényléthers bromés dans l'eau, sol, sédiment et tissus par CGHR/SMHR (extraction solide liquide)	
				Fiche méthode MA5-MA6 (www.aquaref.fr)		Famille des PBDE : Méthode d'analyse dans les boues et les sédiments (extraction Pressurized Fluid Extraction des PBDE par un mélange binaire chlorure de méthylène ; hexane)	
				projet Horizontal CSS99044 (2007) ⁽¹²⁾ (Sols - Boues)		Détermination de diphényléthers polybromés (PBDE) sélectionnés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CG/SM) par impact électronique (IE) ou par ionisation chimique négative (ICN)	
Analyse - Exemples Méthodes analytiques				Analyse - Exemples Méthodes analytiques			
Analyse - Norme	Analyse - Intitulé	LQ usuelles [µg/L]	Atteinte NQE/3 [O/N]	Analyse (minéralisés) - Norme	Analyse - Intitulé	LQ usuelles [µg/kg] matière sèche	Atteint NQE/3 [N]
EPA - Méthode 1614 (2007) eau, sédiment, sol, tissus	Diphényléthers bromés dans l'eau, sol, sédiment et tissus par chromatographie gazeuse haute résolution couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (CGHR/SMHR) par impact électronique (IE)	0,00005 x 6 = 0,0003⁽⁶⁾ à 0,0002 x 6 = 0,0012⁽⁶⁾ (Σ 6 congénères)	N	NF EN ISO 22032 (mai 2009) (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 (CG/SM) par impact électronique (IE) ou par ionisation chimique négative (ICN)	ICN : 0,003 ⁽⁸⁾ (congénères tribromés à heptabromés) IE: 0,005 ⁽⁹⁾ à ICN : 0,05 ⁽⁹⁾ (congénères tétrabromés à octabromés)	O
				Fiche méthode MA5-MA6 (www.aquaref.fr)	Famille des PBDE : Méthode d'analyse dans les boues et les sédiments - chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (CG/SM) par impact électronique (IE) ou par ionisation chimique négative (ICN)	0,12 (Congénères BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154)	O
				EPA - Méthode 1614 (2007) eau, sédiment, sol, tissus	Diphényléthers bromés dans l'eau, sol, sédiment et tissus par chromatographie gazeuse haute résolution couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (CGHR/SMHR) par impact électronique (IE) ⁽¹⁰⁾	0,005 ⁽¹⁰⁾ à 0,020 ⁽¹⁰⁾ (congénères monobromés aux nonabromés) ⁽¹¹⁾	O
Fiche méthode MA-4 (www.aquaref.fr)	Famille des PBDE - Méthode d'analyse dans l'eau - phase totale (MES<0,05 g/L) et phase dissoute (MES>0,05 g/L) Famille des PBDE - Méthode d'analyse dans l'eau - phase totale (MES<0,05 g/L) et phase dissoute (MES>0,05 g/L) - Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse en mode d'ionisation chimique négative (par attachement électronique) (GC/SM-ICN)	0,001 x 6 = 0,006 (Σ BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154)	N	projet Horizontal CSS99044 (2007) ⁽¹²⁾ (Sols - Boues)	Détermination de diphényléthers polybromés (PBDE) sélectionnés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CG/SM) par impact électronique (IE) ou par ionisation chimique négative (ICN)	non disponible	O
Incertitudes - Matrice eau				Incertitudes - Matrice sédiment			
Incertitude usuelle (k=2)		Mode d'estimation		Incertitude usuelle (k=2)		Mode d'estimation	
CG/SM (à une concentration de 0,005 µg/l - eau naturelle) ⁽⁷⁾ 90% à 110% (composés tri- à heptabromés)		XPT 90-220, approche 4 (qui donnera une évaluation de la variation induite par l'intervention de plusieurs laboratoires en même point de mesure) OCIL : EIL-PBDE-INERIS-DRC-10-102844-01411A		Non disponible		Méthode en cours d'évaluation	
				Non disponible		Méthode en cours d'évaluation	
Références - Matrice eau				Références - Matrice sédiment			
⁽⁶⁾ Données issues des domaines d'application de l'EPA Méthode 1614 ⁽⁷⁾ Incertitudes provenant de EIL PBDE 2009, calculées en multipliant par 2 le coefficient de reproductibilité obtenu pour l'eau naturelle				⁽⁸⁾ Données venant du domaine d'application de la norme NF EN ISO 22032 ⁽⁹⁾ Détermination quantitative soit par étalonnage multi-points par dilution isotopique, dans le cas où le congénère marqué 13C de l'analyte d'intérêt existe, soit par étalonnage multi-points par étalonnage interne, dans le cas où le congénère marqué 13C de l'analyte d'intérêt n'existe pas, dans ce cas un congénère non marqué est choisi comme étalon interne en s'assurant auparavant son absence des échantillons à quantifier ⁽¹⁰⁾ Données venant de la méthode EPA 1614 ⁽¹¹⁾ Le mode de calcul de la LQ dans l'eau avec la méthode EPA n'est pas le même que celui employé par l'INERIS (la LQ est calculée selon la XPT 90-210) ⁽¹²⁾ Projets accessibles sous http : //www.ecn.nl/horizontal/			