

Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur la qualité des données de surveillance des parabènes et des alkylphénols en eaux de surface

Améliorer les opérations d'échantillonnage

B. Lepot, C. Ferret
avec la collaboration de F. Botta

Mai 2016

Programme scientifique et technique
Année 2015

Document final

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2015 (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) :

Bénédicte Lepot
INERIS
Benedicte.lepot@ineris.fr

Céline Ferret
INERIS
Celine.ferret@ineris.fr

Fabrizio Botta
INERIS
Fabrizio.botta@ineris.fr

Vérification du document :

Moreau Pauline
BRGM
p.moreau@brgm.fr

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

Les correspondants

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

Etablissement : Prénom Nom

Référence du document : 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.

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

PRÉAMBULE

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

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

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

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

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

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	C. Ferret / B. Lepot	C. Marchand	M. Durif
Qualité	Technicienne/Ingénieur à l'Unité « Chimie, Métrologie, Essais » Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité « Chimie, Métrologie, Essais » Direction des Risques Chroniques	Responsable du Pole « Caractérisation de l'Environnement » Direction des Risques Chroniques
Visa			

1. GLOSSAIRE	10
2. INTRODUCTION.....	11
3. IMPACT DE L'ETAPE D'ECHANTILLONNAGE SUR LA QUALITE DE LA MESURE DE 4 PARABENES DANS LES EAUX DE SURFACE	13
3.1 Conception des essais	13
3.1.1 Objectifs.....	13
3.1.2 Substances étudiées.....	13
3.1.3 Méthode analytique.....	14
3.1.4 Sélection du matériel.....	15
3.1.5 Sélection des produits d'hygiène corporels	16
3.1.6 Protocole.....	17
3.1.7 Site de réalisation de l'étude	18
3.2 Réalisation des essais	18
3.2.1 Préparation du matériel d'échantillonnage.....	18
3.2.2 Préparation du flaconnage	19
3.2.3 Contrôles qualité	19
3.2.4 Pré-application des produits cosmétiques et corporels.....	19
3.2.5 Echantillonnage sur la station.....	20
3.3 Résultats et discussions	22
3.3.1 Résultats obtenus pour les contrôles qualité	22
3.3.2 Résultats obtenus lors des opérations d'échantillonnage	26
3.5 Conclusion	40
4. IMPACTS DE L'ETAPE D'ECHANTILLONNAGE SUR LA QUALITE DE LA MESURE DE 8 ALKYLPHENOLS ET DU BISPHENOL A DANS LES EAUX DE SURFACE.....	41
4.1 Conception des essais	41
4.1.1 Objectifs.....	41
4.1.2 Substances étudiées.....	41
4.1.3 Méthode analytique.....	42
4.1.4 Sélection du matériel d'échantillonnage	42
4.1.5 Sélection des produits de nettoyage et des waders.....	43
4.1.6 Protocole.....	43
4.1.7 Site de réalisation de l'étude	44
4.2 Realisation des essais	44
4.2.1 Préparation du matériel d'échantillonnage.....	44
4.2.2 Préparation du flaconnage	44
4.2.3 Contrôles qualité	44
4.2.4 Conditionnement des matériels et des waders	45
4.2.5 Echantillonnage sur la station.....	45
4.3 Résultats et discussions	47
4.3.1 Résultats obtenus pour les contrôles qualité	47
4.3.2 Résultats obtenus lors des opérations d'échantillonnage	49
4.4 Conclusion	56
5. BIBLIOGRAPHIE.....	57

LISTE DES ANNEXES :

Annexe 1	Protocole des essais de la 1 ^{ère} campagne
Annexe 2	Protocole d'application des cosmétiques et des produits d'hygiène corporels en vue des opérations d'échantillonnage du 28/01/2015
Annexe 3	Protocole des essais de la 2 ^{ème} campagne
Annexe 4	Protocole des essais alkylphénols et bisphénol A
Annexe 5	Données brutes des essais alkylphénols et bisphénol A

RESUME

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 non 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 2015. 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 ainsi que celle conduite en 2013 sur les eaux de surface et les eaux de rejet [3]. 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 plan d'eau) et l'impact des opérateurs d'échantillonnage sur les données de surveillance de substances d'origine industrielle.

Dans ce travail, deux familles de substances chimiques ont été suivies. Il s'agit des parabènes, des alkylphénols. Les parabènes sont des substances utilisées dans la composition des produits cosmétiques, des aliments et des médicaments, et sont susceptibles d'être utilisés par les opérateurs de prélèvement. Toutefois, la législation européenne a limité l'ajout à 0,4% pour un seul congénère et à 0,8% pour le total des parabènes dans les produits cosmétiques. Les parabènes viennent récemment d'être inscrits comme substances pertinentes à surveiller [4] dans les eaux de surface suite aux résultats obtenus lors de l'étude prospective réalisée en métropole et dans les DOM sur les eaux de surface en 2012 [5]. Les parabènes seront donc suivis plus largement dans le cadre du deuxième cycle de la DCE (2016-2021). Tandis que les alkylphénols et le bisphénol A sont des substances utilisées dans de nombreuses applications industrielles, notamment les industries des plastiques et des polymères et qui sont susceptibles d'être présentes dans les matériaux utilisés pour les prélèvements. Les nonylphénols et leurs éthoxylats de nonylphénols sont aujourd'hui interdits d'utilisation et de mise sur le marché pour certaines applications [6]. Les 4-nonylphénols sont classés comme substances dangereuses prioritaires. Ils font partie des substances de l'état chimique des eaux de surface des programmes de surveillance [4].

Pour ce travail, plusieurs campagnes de prélèvements (2 campagnes en janvier pour la famille parabènes et 1 campagne en octobre pour les alkylphénols) ont eu lieu sur une station de mesure de référence appartenant au réseau pérenne du département de l'Oise. Des contrôles qualité (blanc matériel d'échantillonnage et blanc terrain) ont également été menés à l'aide d'une eau exempte de substances d'intérêt, Evian® en l'occurrence, en s'appuyant sur le FD T 90-524 [12]. L'ensemble des essais a été réalisé suivant les bonnes pratiques d'échantillonnage en eau en s'appuyant sur les guides techniques Aquaref [9] [10] et les analyses réalisées au sein de l'INERIS. Les résultats ont été comparés aux échantillonnages effectués directement dans la station de mesure (sans matériel de prélèvement intermédiaire).

Pour la famille parabènes, les résultats obtenus ont montré une réelle contamination de l'échantillon lors de l'utilisation de produits cosmétiques et/ou de produits d'hygiène corporels contenant des parabènes par les opérateurs (échantillonnage et/ou analyse). Les valeurs quantifiées ont pu atteindre des concentrations supérieures à 900 ng/L, valeurs bien au-dessus des LQ réglementaires (30 ng/L). Cet impact a concerné spécifiquement les parabènes suivants : méthylparabène, éthylparabène et propylparabène. Le port de gants nitrile par les opérateurs a réduit ces contaminations, mais n'est pas suffisant. Quant à l'impact du matériel d'échantillonnage sur les concentrations en parabènes, des concentrations non négligeables en parabènes ont

également été quantifiées (> 140 ng/L), pour les matériels utilisés dans le cadre d'un échantillonnage indirect (avec intermédiaire) pour quelques opérateurs.

Toutefois, la source de contamination est parfois difficile à mettre en évidence (contamination lors de l'étape analytique, contamination spécifique à un opérateur, contamination des gants, contamination matériel etc). Des études complémentaires seront nécessaires sur cette famille afin de statuer l'origine de cette contamination (matériel, opérateur, étape analytique ou gant) et de proposer des consignes techniques dans les divers guides techniques.

Pour la famille alkylphénols, les résultats ont montré que quel que soit le matériel d'échantillonnage utilisé (échantillonnage avec intermédiaire ou sans), les concentrations en alkylphénols (4 Ter BPOH, 4-t-OP, 4-NP, OP1EO, NP1EO, OP2EO et NP2EO) étaient inférieures au LQ laboratoire ou au LQ réglementaires. Les matériels d'échantillonnage mis en œuvre dans le cadre des programmes de surveillance eau de surface n'ont pas impacté la mesure des alkylphénols étudiés. Par contre, une contamination en bisphénol A a été fortement suspectée mais l'origine de cette contamination n'a pas été totalement identifiée (matériau des matériels d'échantillonnage, étape de nettoyage des matériels, opérateur de prélèvement ou opérateur de laboratoire). Des investigations complémentaires sur ce paramètre sont planifiées en 2016.

Pour ces deux familles, des contaminations au moment du prélèvement et/ou de l'analyse ont été observées dans ces travaux. Egalement, malgré les précautions prises tout au long de la chaîne analytique, des contaminations ponctuelles au moment de l'échantillonnage et/ou de l'analyse ont pu avoir lieu. Enfin, une variabilité importante a pu être mise en évidence, dans certains cas, entre les deux échantillons prélevés dans des conditions identiques (alkylphénols) ou entre un échantillon ayant été analysé en double (parabènes). Cela montre la complexité de la chaîne analytique pour la surveillance de telles substances.

Pour conclure, il est donc impératif de sensibiliser les opérateurs d'échantillonnage et d'analyse sur les risques de contamination liés à ces deux familles de substances.

Mots clés (thématique et géographique) :

Eau de surface, échantillonnage, alkylphénols, bisphénol A, parabènes

ABSTRACTS

This report was prepared by INERIS for the program AQUAREF and the partnership between ONEMA and INERIS. The aim of this work is to study the impact of the composition of sampling material or of sampling operator during the sampling operations of surface water. Water sampling within environmental monitoring programs often require operations that involve more or less prolonged contact between water sample and different materials such as bucket, horizontal water samplers....

The experimentations consisted of searching potential contaminations brought by sampling devices (e.g. devices not well washed) and sampling methods / equipment or by sampling operator. Two categories of substances were followed. The substances were alkylphenols (with bisphenol A) and parabens. They are widely used in several industrial applications such as plastic and polymere industries (alkylphenols) or used in the composition of cosmetic products, food and medicines (parabens). Some of the alkylphenols are already part of surveillance programs and some substances of parabens will be monitored more widely followed in the second round of the WFD (2016-2021).

For this work, several sampling campaigns were realized, on a measuring station of reference. Quality controls were also conducted with blanks, Evian® in this case. All testing was performed according to best practices in water sampling based on Aquaref technical guidances. The results were compared with samples taken directly in the measuring station (use of any material through sampling).

For parabens, results showed a real contamination when operators (sampling and / or analysis) used cosmetics and / or body care products containing parabens. Quantified values could reach concentrations greater than 900 ng / L, values above regulatory LOQ (30 ng / L). This impact was concerned methylparaben, ethyl paraben and propyl paraben. The use of nitrile gloves by operators has reduced the contamination, but is not sufficient. Concerning the impact of sampling devices on the concentrations of parabens, significant concentrations of parabens were quantified (> 140 ng / L) for indirect sampling method and for some operators. However, the source of contamination is difficult to identify (contamination during the analytical step, operator contamination, contamination of gloves, equipment contamination etc). Additional studies are needed on parabens in order to identify the origin of this contamination (equipment, operator, step analytical or glove) and provide technical instructions in various technical guides.

For alkylphenols, results showed that concentrations of alkylphenols (4 Ter BPOH, 4-t-OP, 4-NP, OP1EO, NP1EO, OP2EO and NP2EO) were below the LOQ laboratory or regulatory LOQ. The sampling device used in the context of surface water monitoring programs have not impacted the measurement of these alkylphenols. Bisphenol A contamination was suspected but the origin of this contamination has not been fully identified (sampling device, cleaning step of device, sampling operator or laboratory operator). Additional investigations on this parameter are planned in 2016.

For both, contamination during sampling and / or analysis were observed in these studies. In spite of the cautions during all the operations, some "one time" contaminations were also evidences. These contaminations could append during sampling or during analyze. The results show the complexity of the analytical network for surveillance of such substances.

To conclude, it is imperative to educate operators sampling and analysis of the risk of contamination associated with these substances.

Key words (thematic and geographical area) :

Natural water, sampling, alkylphenols, bisphenol A, parabens

1. GLOSSAIRE

MP	: méthylparabène,
EP	: éthylparabène,
PP	: propylparabène,
BP	: butylparabène,
4 Ter BPOH	: 4-tert-Butylphénol,
4-t-OP	: 4-tert-Octylphénol,
4-NP	: 4 Nonylphénol,
OP1EO	: 4-Octylphénol monoéthoxylate,
NP1EO	: 4-Nonylphénol monoéthoxylate,
BPA	: Bisphénol A,
OP2EO	: 4-Octylphénol diéthoxylate,
NP2EO	: 4-Nonylphénol diéthoxylate.

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 non suffisamment nettoyé, non inerte vis-à-vis des substances recherchées) et impacter la fiabilité des données.

Compte tenu de la diversité des substances recherchées, des niveaux de concentrations ciblés très bas, des conséquences financières, environnementales et sanitaires potentielles liées à l'acquisition de données erronées, il apparaît important de chercher à maîtriser l'intégralité de la chaîne d'acquisition de la donnée et donc également de maîtriser l'impact des opérations d'échantillonnage.

Ce rapport, rédigé dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2015 et de la convention de partenariat ONEMA-INERIS 2015, a pour objectif de déterminer l'impact éventuel de la nature des matériels d'échantillonnage utilisés en échantillonnage d'eau de surface (cours d'eau et plan d'eau) et l'impact des opérateurs d'échantillonnage sur les données de surveillance de substances d'origine industrielle.

Ce rapport complète les études réalisées dans le cadre d'Aquaref en 2012 [1] et 2014 [2] sur les eaux souterraines ainsi que celle conduite en 2013 sur les eaux de surface et les eaux de rejet [3]. Cette étude, réalisée en deux temps, porte sur deux familles de substances, à savoir les parabènes et les alkylphénols incluant le bisphénol A.

Les parabènes sont des substances utilisées dans la composition des produits cosmétiques (produits d'hygiène corporels, crème solaire, produit anti-moustiques, crèmes hydratantes, ...), les aliments et les médicaments. Les parabènes sont utilisés du fait de leurs propriétés antibactériennes et fongicides, permettant de conserver durablement et à faible coût les produits fabriqués.

Toutefois, la législation européenne a limité l'ajout à 0,4 % pour un seul congénère et à 0,8 % pour le total des parabènes dans les produits cosmétiques. Les parabènes viennent récemment d'être inscrits comme substances pertinentes à surveiller [4] dans les eaux de surface suite aux résultats obtenus lors de l'étude prospective réalisée en métropole et dans les DOM sur les eaux de surface en 2012 [5]. Les parabènes seront donc suivis plus largement dans le cadre du deuxième cycle de la DCE (2016-2021).

Les alkylphénols, sont (ou ont été) utilisés dans de nombreuses activités industrielles, principalement celle des détergents (détergents industriels, domestiques) et des résines phénoliques. Ce sont des substances ubiquitaires d'origine anthropique. En particulier, les nonylphénols peuvent entrer dans la composition des plastiques.

Les nonylphénols et leurs éthoxylats de nonylphénols sont aujourd'hui interdits d'utilisation et de mise sur le marché pour certaines applications [6]. Les 4-nonylphénols et 4-tert-octylphénol sont classés comme substances prioritaires dans les eaux de surface [7]. Les 4-nonylphénols sont classés comme substances dangereuses prioritaires. Ils font partie des substances de l'état chimique des eaux de surface des programmes de surveillance [4].

Le bisphénol A, est utilisé dans de nombreuses activités industrielles, notamment dans la fabrication des plastiques et des résines époxy phénoliques. Comme les alkylphénols, le bisphénol A est une substance ubiquitaire d'origine anthropique.

Dans ce contexte, et afin de contribuer à améliorer la fiabilité des données de surveillance de ces familles de substances 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 les différents matériels d'échantillonnage afin d'évaluer leur impact sur les résultats de surveillance des alkylphénols, bisphénol A et des parabènes. Ce rapport est scindé en deux parties, l'une traitant spécifiquement des parabènes et l'autre des alkylphénols et du bisphénol A.

3. IMPACT DE L'ETAPE D'ECHANTILLONNAGE SUR LA QUALITE DE LA MESURE DE 4 PARABENES DANS LES EAUX DE SURFACE

3.1 CONCEPTION DES ESSAIS

3.1.1 OBJECTIFS

L'objectif des essais est d'identifier les impacts liés aux opérations d'échantillonnage sur les résultats de surveillance des parabènes. Au regard des voies d'utilisation des parabènes dans les produits cosmétiques, tels que les produits de soins corporels, les crèmes solaires, les produits anti-moustiques, il a été jugé intéressant d'étendre notre étude, axée initialement sur l'impact des matériels utilisés pour les opérations d'échantillonnage, à l'impact des opérateurs sur la qualité des données des parabènes. Ainsi, au cours de cette étude, les deux aspects suivants ont été étudiés :

A1	l'impact des matériels utilisés pour les opérations d'échantillonnage en eau de surface sur les résultats de surveillance des parabènes ;
A2	l'impact des opérateurs en tant qu'utilisateurs potentiels de produits corporels contenant des parabènes sur les résultats de surveillance.

3.1.2 SUBSTANCES ETUDIEES

Les substances considérées dans cette étude sont les parabènes les plus utilisés en France, c'est-à-dire ceux qui sont utilisés comme agents conservateurs dans les cosmétiques et/ou les produits d'hygiène corporels et/ou qui ont été quantifiés dans plus de 99% des sites lors de l'étude exploratoire 2012 en métropole et dans les DOM [7].

Il s'agit du méthylparabène, de l'éthylparabène et du propylparabène. Ces 3 substances viennent d'être inscrites comme substances pertinentes à surveiller dans les eaux de surface [4]. Les parabènes seront donc suivis plus largement au cours du programme de surveillance de la DCE 2016-2021. A cette liste, a été rajouté le butylparabène du fait de sa présence dans certains produits cosmétiques.

Le Tableau 1 liste les 4 parabènes ciblés, les limites de quantification imposées par l'avis relatif aux limites de quantification des couples « paramètres-matrice » [17], ainsi que la méthode et les performances analytiques du laboratoire de l'INERIS, utilisées pour cette étude.

Tableau 1 : Liste de substances considérées dans l'étude, limite de quantification imposée par l'avis [17], méthode analytique et performances mises en œuvre par le laboratoire INERIS

Code paramètre SANDRE	Nom du paramètre	Avis agrément [17]		Méthode d'analyse mise en œuvre par le laboratoire INERIS : principes et performances associées		
		LQ Liste A (ng/L)	LQ Liste B (ng/l)	Méthode analytique	LQ labo (ng/L) 1ère campagne	LQ labo (ng/L) 2ème campagne
6695	Méthyl parabène	30	10	Analyse par extraction sur phase solide en ligne intégrée à la chromatographie en phase liquide haute performance et couplée à la spectrométrie de masse en tandem avec analyse par ionisation avec électronébulisation en mode négatif	5	20
6644	Ethyl parabène	30	10		5	20
6693	Propyl parabène	30	10		10	10
6988	Butylparabène	/	/		5	10

Légende :

Liste A : surveillance dès le début du cycle en respectant la LQ indiquée dans la colonne LQ Liste A

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

3.1.3 METHODE ANALYTIQUE

Les analyses ont été réalisées par le laboratoire de l'INERIS (RESA). Le protocole mis en œuvre pour le dosage des parabènes est issu du protocole utilisé par le laboratoire LHE-EPHE, Université Pierre et Marie Curie lors de l'étude prospective 2012 [7]. Le détail du protocole est présenté dans la fiche Méthode Aquaref référencée 57 [8].

La méthode consiste en une extraction sur phase solide en ligne sur 10 ml d'échantillon d'eau filtré à 1,2 µm à l'aide de filtre en fibre de verre type GF/C. Les analyses sont réalisées en ligne par couplage Chromatographie en phase Liquide Haute Performance (CLHP) et Spectrométrie de Masse Triple Quadripôle (SM-SM) avec ionisation par électronébulisation (ElectroSpray Ionization, ESI) en mode négatif. La quantification se fait par étalonnage interne à l'aide d'étalons internes marqués. Les performances analytiques de la méthode analytique mise en œuvre sont présentées dans le Tableau 1.

Il est à noter que les limites de quantification ont été augmentées entre la première et la deuxième campagne pour la matrice étudiée (cours d'eau « Le Thérain »). L'une des raisons de cette augmentation est due à une évolution de la composition chimique du cours d'eau (§ 0) en azote, en matières en suspension et en carbone.

3.1.4 SELECTION DU MATERIEL

L'objectif de cette étude étant d'identifier ou de vérifier les impacts liés aux matériels utilisés lors des opérations d'échantillonnage en eaux de surface sur les données de surveillance des parabènes, il est donc primordial de prendre en considération tout type de matériel pouvant être mis en œuvre lors d'échantillonnage en cours d'eau et en plans d'eau.

Les guides techniques AQUAREF relatifs à l'échantillonnage des eaux superficielles continentales [9] [10] recommandent l'utilisation des matériaux suivants : le téflon®, l'inox ou le verre comme matériaux acceptables pour les opérations d'échantillonnage lors de la surveillance des micropolluants organiques de l'état chimique et les polluants spécifiques de l'état écologique (DCE). Lors des visites sur site réalisées dans le cadre d'Aquaref, il a été observé également que les organismes de prélèvements utilisent aussi des matériaux en plastique.

Dans le cadre de cette étude, la liste des matériels sélectionnés est présentée dans le Tableau 2. Il s'agit de matériels d'échantillonnage ayant déjà été utilisés lors d'opérations d'échantillonnage.

Tableau 2 : Liste des matériaux testés

Matériel	Abréviation utilisée	Méthode
Flacon verre ambré de 1 litre	VA	<i>Echantillonnage direct sans intermédiaire</i>
Canne de prélèvement équipée d'un collecteur en plastique	Canne	<i>Echantillonnage indirect (avec un intermédiaire)</i>
Seau en plastique alimentaire	Seau PE	<i>Echantillonnage indirect (avec un intermédiaire)</i>
Seau en inox	Seau inox	<i>Echantillonnage indirect (avec un intermédiaire)</i>
Bouteille horizontale en téflon	PTFE	<i>Echantillonnage indirect (avec un intermédiaire)</i>

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

3.1.5 SELECTION DES PRODUITS D'HYGIENE CORPORELS

Le deuxième objectif de l'étude étant d'identifier l'impact des opérateurs sur les opérations d'échantillonnage, il est donc primordial de sélectionner des cosmétiques et des produits d'hygiène corporels contenant comme agents conservateurs des parabènes et susceptibles d'être mis en œuvre par les opérateurs. Les produits de maquillage ont été introduits volontairement dans l'étude suite aux observations faites lors des visites sur site réalisées par Aquaref. Une liste de cosmétiques et de produits corporels a été retenue. Le détail est présenté dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Liste de cosmétiques et produits d'hygiène corporels contenant des parabènes comme agents conservateurs retenus pour l'étude

Produits d'hygiène corporels	Agents conservateurs présents	Population susceptible d'utiliser
Mousse à raser	méthylparabène, propylparabène	Homme
Shampooing	méthylparabène, éthylparabène	Femme
Shampooing	méthylparabène	Homme
Crème soin du visage	méthylparabène, éthylparabène	Femme
Crème soin du visage	méthylparabène	Homme
Crème main	méthylparabène, propylparabène	Homme/ Femme
Crème solaire	méthylparabène, éthylparabène	Homme / Femme
Mascara	méthylparabène, propylparabène	Femme
Fond de teint	méthylparabène, éthylparabène, propylparabène, butylparabène	Femme

3.1.6 PROTOCOLE

Cette étude s'est déclinée en deux campagnes d'essais distinctes, qui ont duré chacune une journée :

- A1 Une première campagne impliquant un groupe de trois opérateurs féminins n'ayant pas utilisé de produits cosmétiques ou de produits d'hygiène corporels contenant des parabènes durant les 5 jours précédents l'essai et utilisant l'ensemble des matériels présentés en Tableau 2. L'objectif étant de mettre en évidence l'impact des matériels et des pratiques d'échantillonnage utilisés sans une pré-contamination apportée par les opérateurs. Des essais « avec et sans port de gants nitrile » ont été réalisés afin de mettre en évidence l'impact d'un opérateur n'ayant pas utilisé de produits cosmétiques. Le protocole détaillé est présenté en Annexe 1.
- A2 La seconde campagne a impliqué 5 opérateurs (2 hommes et 3 femmes) qui se sont appliqués, quelques jours avant les essais et durant les essais selon un protocole défini (Annexe 2), les cosmétiques et les produits d'hygiène corporels contenant différents parabènes, cités dans le Tableau 3. Les opérateurs ont également mis en œuvre sur le site l'ensemble des matériels du Tableau 2. Des essais « avec et sans port de gants nitrile » ont été réalisés. Les essais sans port de gants nitrile avaient pour objectif de mettre en évidence l'impact maximum de l'opérateur sur l'échantillon (compte tenu de ces pratiques d'utilisation de produits contenant des parabènes). Le protocole détaillé est présenté en Annexe 3.

En parallèle, des échantillonnages directs à pied dans le cours d'eau ont été réalisés le jour de chaque campagne. Ils ont été réalisés légèrement en amont de la zone d'échantillonnage dédiée à l'essai. L'objectif de ces échantillonnages directs était de connaître la concentration réelle en parabènes du cours d'eau au moment de la campagne, sans introduire un biais dû à l'utilisation d'un matériel intermédiaire. De même, des contrôles qualité (blanc de matériel d'échantillonnage et/ou blanc terrain) ont été réalisés durant les deux campagnes.

Les opérations d'échantillonnage ont été pratiquées conformément aux guides techniques Aquaref sur l'échantillonnage [9] [10]. A savoir :

- Pénétration dans le cours d'eau en aval de la zone d'échantillonnage ;
- Rinçage des matériels d'échantillonnage avec l'eau à échantillonner (3 fois) ;
- Remplissage à ras-bord des flacons en verre ambré destinés à l'analyse ;
- Conservation des échantillons au froid à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$ à l'aide de glacières équipées de pains de glace jusqu'au laboratoire puis réfrigération des échantillons dans une enceinte à $3\pm 2^{\circ}\text{C}$ jusqu'à l'analyse.

Pour les deux campagnes, le processus analytique a été doublé (deux analyses par flacon) et les échantillons ont été analysés dans un ordre aléatoire.

3.1.7 SITE DE REALISATION DE L'ETUDE

Le site retenu pour les campagnes de mesure correspond au même site que celui étudié lors des essais d'impact réalisés sur les perfluorés [3]. 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

3.2 REALISATION DES ESSAIS

Les essais ont été planifiés du 14 au 30 janvier 2015. Cette période englobe la préparation des matériels d'échantillonnage, du flaconnage, la réalisation des contrôles qualité au laboratoire ainsi que les opérations d'échantillonnage sur la station de référence.

3.2.1 PREPARATION DU MATERIEL D'ECHANTILLONNAGE

En amont de la première campagne d'essais, l'ensemble du matériel sélectionné pour cette étude (Tableau 2) a été conditionné, nettoyé au laboratoire de l'INERIS en appliquant la méthodologie décrite dans le guide technique opérationnel AQUAREF [11], soit :

- Lavage à l'eau du robinet ;
- Lavage à l'eau chaude suivi d'un lavage à l'aide d'une solution diluée de détergent alcalin ;
- Lavage à l'eau acidifiée (acide acétique 80% dilué au 1/4) ;
- Rinçage à l'eau déminéralisée ;
- Rinçage à l'acétone ultrapure (uniquement pour les matériaux en téflon, inox) ;
- Rinçage à l'eau déminéralisée (3 fois).

3.2.2 PREPARATION DU FLACONNAGE

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

3.2.3 CONTROLES QUALITE

Différents blancs ont été réalisés en amont et durant les essais : blanc de flaconnage, blanc de matériel d'échantillonnage, blanc de terrain et blanc analytique. Ils ont été mis en œuvre en respectant les recommandations AQUAREF [9] [10] et le FD T 90-524 [12].

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

Le blanc « flaconnage » et le blanc « matériel d'échantillonnage » permettent de vérifier que le matériel entrant en contact avec l'eau à échantillonner est vierge des substances étudiées ou qu'il n'a pas été contaminé lors du stockage. Ces blancs ont été réalisés au laboratoire en amont des essais (Annexe 1).

Le blanc terrain est réalisé sur la station de mesure le jour de l'échantillonnage. Il intègre les éléments qui entrent en contact avec l'eau à échantillonner (matériel, flacon), l'opérateur et les conditions externes liées à la station (retombées atmosphériques, trafic routier, ...).

Un blanc terrain a été réalisé sur la station mais uniquement lors de la seconde campagne (suite aux applications de produits cosmétiques et produits d'hygiène corporels par les opérateurs) afin d'évaluer l'impact lié à l'opérateur (Annexe 3).

3.2.4 PRE-APPLICATION DES PRODUITS COSMETIQUES ET CORPORELS

Trois jours avant la seconde campagne d'échantillonnage, les produits cosmétiques et d'hygiène corporels sélectionnés (Tableau 3) ont été distribués aux opérateurs d'échantillonnage (2 hommes et 3 femmes). Chaque opérateur a appliqué selon un protocole défini (Annexe 2) l'ensemble des produits.

Certains produits comme la crème solaire et la crème de protection des mains ont été également appliqués le jour de l'étude au cours des opérations d'échantillonnage afin de reproduire une pratique potentielle des opérateurs lors d'une journée d'échantillonnage.

3.2.5 ECHANTILLONNAGE SUR LA STATION

Les opérations d'échantillonnage ont été réalisées sur une journée complète :

- 1^{ère} campagne : le lundi 19 janvier 2015 par 3 opérateurs d'échantillonnage (femmes uniquement) ;
- 2^{ème} campagne le mercredi 28 janvier 2015 par 5 opérateurs d'échantillonnage (3 opérateurs féminins et 2 opérateurs masculins).

Chaque essai a été réalisé en respectant le protocole défini lors de la conception (§ 3.1.6). Le déroulement des opérations est présenté dans les annexes 1, 2 et 3. Chaque opérateur devait réaliser une opération d'échantillonnage à l'aide des différents matériels d'échantillonnage retenus. Lors de chaque campagne, cette opération a été réalisée une première fois sans porter de gant nitrile puis ensuite en portant des gants nitrile.

Une caractérisation de la station de référence a été réalisée en parallèle. Cela s'est traduit par un suivi des paramètres physico-chimiques *in situ* au cours des deux campagnes. Les résultats des mesures *in situ* sont les suivants (Tableau 4).

Tableau 4 : Paramètres physico-chimiques *in situ*

Paramètres physico-chimiques	1 ^{ère} campagne	2 ^{ème} campagne
pH	7,55	7,70
Conductivité à 25°C en µS/cm	607	622
Oxygène dissous en mg/L	11,25	10,89

Les paramètres physico-chimiques sont du même ordre de grandeur pour les deux campagnes. Il est à noter que le pH a augmenté lors de la deuxième campagne. Le pH a une influence sur la stabilité des parabènes, en effet, plus le pH augmente, moins les parabènes sont stables.

Les analyses de la composition chimique de l'eau ont été réalisées au laboratoire de l'INERIS. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Caractérisation du cours d'eau « le Thérain » lors des deux campagnes

Paramètres (en mg/L)	1 ^{ère} campagne d'essais	2 ^{ème} campagne d'essais
Calcium	85,9	118,5
Potassium	3,38	2,48
Magnésium	12,2	3,46
Sodium	10,5	9,47
Chlorures	18,2	18,4
Nitrates	9,87	22,5
Sulfates	31,3	10,7
Bicarbonates	357	320
Carbone organique total	2,98	<5
Matières en suspension	18,6	25,1

On constate une évolution des paramètres (COT, MES et calcium) entre la première et la deuxième campagne, ce qui peut expliquer l'augmentation des LQ pour les 4 parabènes entre la 1^{ère} et la 2^{ème} campagne.

Une recherche des 4 parabènes a également été réalisée par le laboratoire de l'INERIS. Pour cela, en début de chaque campagne, des échantillonnages directs à pied dans le cours d'eau ont été réalisés. L'objectif de ces échantillonnages directs est de connaître la concentration « réelle » en parabènes du cours d'eau au moment de la campagne, sans introduire un biais dû à l'utilisation d'un matériel intermédiaire.

Tableau 6 : Concentration en parabènes dans le cours d'eau
« le Thérain » lors des deux campagnes

Paramètres (en ng/L)	1 ^{ère} campagne d'essais		2 ^{ème} campagne d'essais	
	Echt 1	Echt 2	Echt 1	Echt2
Méthylparabène	<5	<5	<20	<20
Ethylparabène	73	62	<20	<20
Propylparabène	<10	<10	<10	<10
Butylparabène	<5	<5	<10	<10

Les résultats montrent la présence d'éthylparabène dans le milieu lors de la première campagne. Les blancs analytiques réalisés par le laboratoire d'analyse ont montré l'absence de contamination du processus analytique (valeurs < LQ laboratoire).

3.3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats obtenus sont présentés dans ce rapport sous différentes formes (résultats bruts sous forme de tableaux, d'histogrammes) afin de faciliter les interprétations. Ce rapport n'a pas pour objectif d'expliquer toutes les variations et toutes les tendances observées au cours de ces deux campagnes. Néanmoins, il doit tenter d'apporter une réponse aux questions suivantes :

- Y a-t-il un impact de la composition du matériel utilisé sur les concentrations mesurées en parabènes ?
- Y a-t-il un impact de l'opérateur sur les concentrations mesurées en parabènes ?
- Les concentrations mesurées sont-elles compatibles avec les limites de quantification réglementaires en vigueur ?

Pour l'exploitation, les limites de quantification réglementaires prises en considération sont la LQ de l'avis relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » [19] soit 30 ng/L (Liste A) pour le méthylparabène, l'éthylparabène et le propylparabène. Il a été décidé également de fixer arbitrairement cette valeur limite réglementaire pour le butylparabène. Elle est représentée sur les graphiques par une droite orange.

3.3.1 RESULTATS OBTENUS POUR LES CONTROLES QUALITE

3.3.1.1 CONTROLES QUALITE REALISES AU LABORATOIRE

Le Tableau 7 présente l'intégralité des résultats des contrôles qualité réalisés au laboratoire (blanc matériel d'échantillonnage, blanc flaconnage et blanc d'évian®). Ces contrôles ont été réalisés en amont des campagnes d'échantillonnage (§ 3.2.3).

Les concentrations obtenues en parabènes sont plus importantes en amont de la 1^{ère} campagne. Le méthylparabène et le butylparabène sont systématiquement présents lorsque des intermédiaires (flacon canne, seau PE, seau Inox, bouteille horizontale) sont utilisés pour effectuer l'échantillonnage (Figure 2). Toutefois, les valeurs quantifiées pour le méthylparabène restent en dessous de la limite de quantification réglementaire (30 ng/L).

Cela peut signifier que la procédure de nettoyage (§ 3.2.1) n'est pas suffisante pour les parabènes ou n'est pas suffisamment décrite, pour les blancs réalisés sur les intermédiaires (seau inox + flacon, seau plastique + flacon, bouteille horizontale + flacon).

Les blancs n'étant pas satisfaisants, le protocole mis en œuvre a été remis en cause. Il s'est avéré qu'il n'était pas suffisamment décrit. Les matériels avaient été nettoyés par simple application des différents nettoyants sur les matériels mais sans utilisation d'éponge. Les blancs ont donc été recommencés en appliquant le deuxième protocole. Les résultats sont conformes (<LQ) pour tous les paramètres.

Tableau 7 : Concentrations mesurées (sur 2 prises d'essais issues du même échantillon) dans les blancs « matériels d'échantillonnage » réalisés au laboratoire, avant chaque campagne, pour chaque substance.

Concentrations en ng/l		En amont de la 1 ^{ère} campagne				En amont de la 2 ^{nde} campagne			
		MP	EP	PP	BP	MP	EP	PP	BP
Matériel utilisé pour la réalisation du blanc matériel	VA	<5 - <5	<5 – 5,5	<10 - <10	5 - 14	<5 - <5	<5 - <5	<10 - <10	<5- <5
	Canne + VA	<5 - <5	<5 - <5	<10 - <10	88 - 61	<5 - <5	<5 - <5	<10 - <10	<5- <5
	Seau PE + VA	25 – 27	<5 – 5,7	<10 - <10	78 - 115	<5 - <5	<5 - <5	<10 - <10	<5- <5
	Seau inox + VA	28 - 26	<5 - <5	<10 - <10	465 - 429	<5 - <5	<5 - <5	<10 - <10	<5- <5
	PTFE + VA	6,3 -8	<5 - <5	<10 - <10	59 - 54	<5 - <5	<5 - <5	<10 - <10	<5- <5
Eau de blanc (Evian®) : témoin		<5 - <5	<5 - <5	<10 - <10	12 - 12	<5 - <5	<5 - <5	<10 - <10	<5- <5

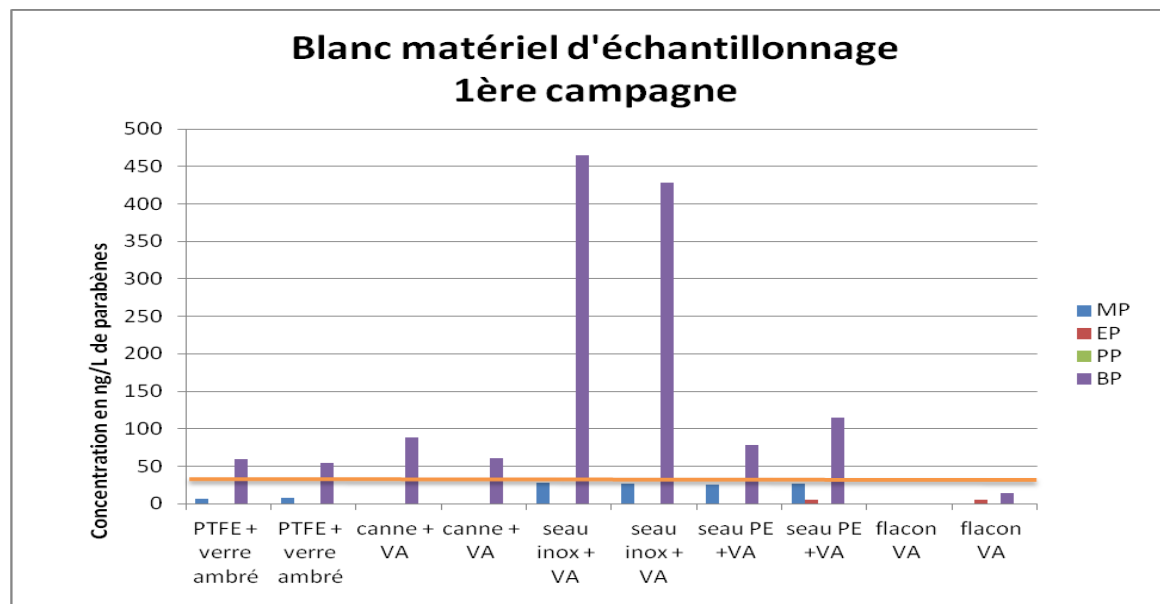


Figure 2 : Répartition des concentrations des 4 parabènes dans le blanc des matériels d'échantillonnage

3.3.1.2 CONTROLE QUALITE REALISE SUR LE TERRAIN

Lors de la seconde campagne d'échantillonnage (campagne au cours de laquelle les opérateurs se sont appliqués des produits cosmétiques et produits d'hygiène corporels contenant des parabènes en amont de l'essai), et uniquement lors de cette campagne, un blanc terrain a été réalisé en fin de journée sur la station à l'aide d'eau Evian®. Cette opération a été réalisée à l'aide de nouveaux gants nitrile par un même opérateur (féminin 3). L'objectif était d'évaluer l'impact lié à l'opérateur durant les étapes d'échantillonnage sans être influencé par la matrice (rivière).

Les résultats sont présentés dans le Tableau 8 et la Figure 3. Plusieurs échantillons (flacon verre ambré, canne de prélèvement, seau en plastique, bouteille horizontale) présentent des concentrations nettement supérieures aux limites de quantification du laboratoire pour le méthylparabène et l'éthylparabène. Or les blancs matériels d'échantillonnage réalisés en amont de la seconde campagne sont exempts de parabènes (Tableau 7) ainsi que l'eau (Evian®) utilisée (voir tableau 7). L'origine de cette contamination provient donc de l'opérateur utilisant des produits cosmétiques ou d'hygiène corporels contenant certains parabènes et éventuellement de retombées atmosphériques.

Tableau 8 : Concentrations mesurées (sur 2 prises d'essais issues du même échantillon) dans le blanc terrain réalisé, par un unique opérateur, à la fin de la seconde campagne sur la station de référence, pour chaque substance.

Blanc terrain réalisés avec de l'eau d'évian		En fin de la seconde campagne			
Concentrations en ng/l		MP	EP	PP	BP
Matériel utilisé pour la réalisation du blanc matériel	VA	65 - 101	<20 - 20	<10 - <10	<10 - <10
	Canne + VA	162 - 117	27 - 40	<10 - <10	<10 - <10
	Seau PE + VA	31 - 35	<20 - <20	<10 - <10	<10 - <10
	Seau inox + VA	< 20 - 22	<20 - <20	<10 - <10	<10 - < 10
	PTFE + VA	39 - 24	<20 - <20	<10 - <10	<10 - <10
Eau de blanc (Evian®) : témoin		<5 - < 5	<5 - <5	<10 - <10	<5 - <5

Si l'on se positionne en fonction des limites de quantification exigées dans la réglementation (30 ng/l), les concentrations en méthylparabène sont quasi systématiquement supérieures à ce seuil quelque soit le matériel utilisé. Or dans les produits cosmétiques appliqués (Tableau 3), c'est le seul paramètre qui est présent dans l'ensemble des produits appliqués, d'où un risque plus important de contaminer l'échantillon. L'opérateur féminin 3, même équipé de gants nitrile, contamine l'échantillon blanc de terrain, tout en respectant les recommandations Aquaref. Cette contamination peut se produire lors de l'enfilage des gants nitrile, dépôt des produits contenant des parabènes sur les gants, puis prise des différents matériels d'échantillonnage avec ces gants. Les premiers matériels utilisés (Canne + VA ; VA) pour la réalisation des blancs terrain sont les plus contaminés.

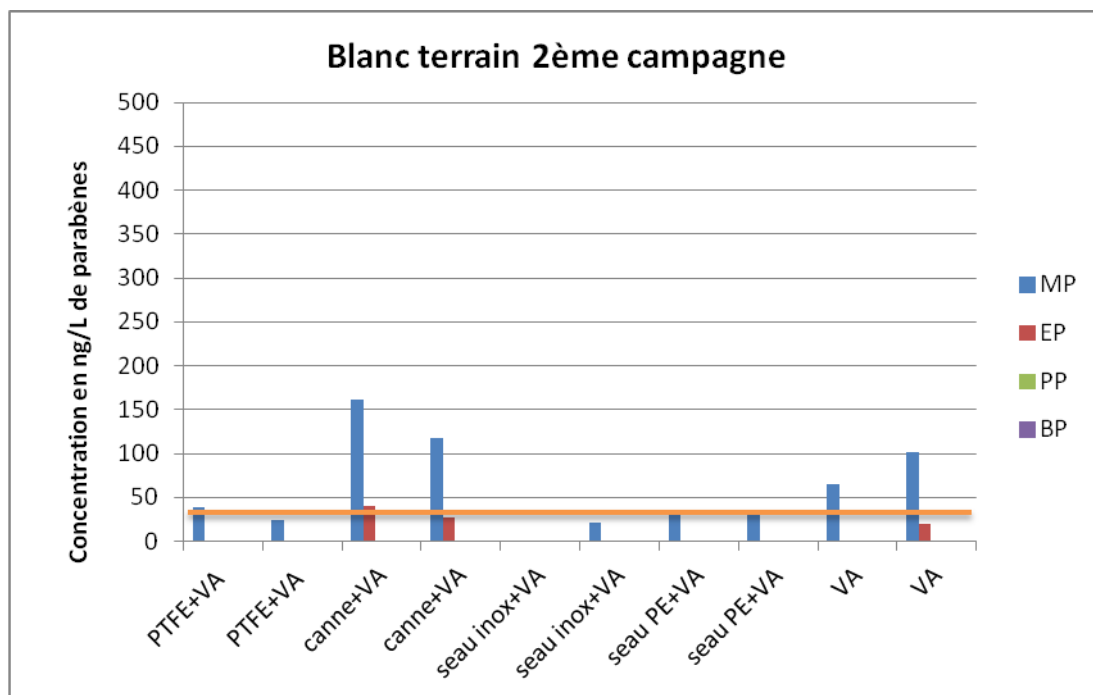


Figure 3 : Répartition des parabènes dans les blancs terrain pour chaque matériel testé

3.3.2 RESULTATS OBTENUS LORS DES OPERATIONS D'ECHANTILLONNAGE

3.3.2.1 METHODOLOGIE

Afin de faciliter la lecture et l'exploitation des données, plusieurs représentations ont été faites dans la suite du rapport :

- Un tableau synthétique rassemblant l'ensemble des concentrations mesurées pour chaque matériel d'échantillonnage, chaque opérateur et chaque campagne. Un code couleur a été défini afin de mettre en évidence les conditions d'échantillonnage risquant d'impacter l'échantillon (bleu : concentration mesurée < LQ laboratoire, LQ labo < concentration mesurée < LQ réglementaire, concentration mesurée < LQ réglementaire).
- Un graphe rassemblant les concentrations mesurées cumulées des 4 parabènes lorsqu'elles sont supérieures à la LQ laboratoire pour chaque matériel d'échantillonnage, chaque opérateur et chaque campagne.
- Un graphe par opérateur et par campagne présentant la répartition des parabènes quantifiés pour chaque matériel d'échantillonnage testé.

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

Pour chaque échantillonnage réalisé à l'aide d'un matériel d'échantillonnage, les analyses ont été doublées. Le résultat des 2 analyses est présenté individuellement dans chaque tableau et sur chaque graphe pour chaque matériel d'échantillonnage.

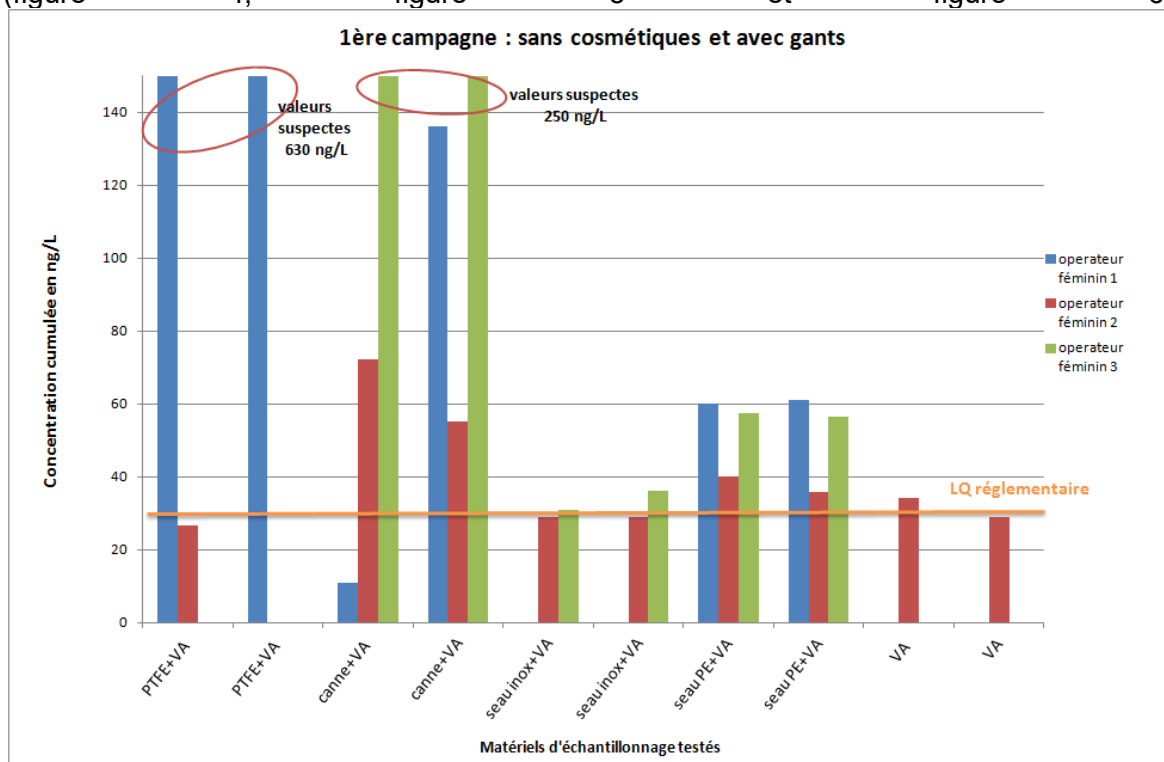
3.3.2.2 DIFFICULTES ANALYTIQUES SUR CE TYPE DE COMPOSES

Les divers travaux réalisés à l'INERIS sur les parabènes [13] ont mis en évidence que le méthylparabène et l'éthylparabène sont des substances peu stables au cours du temps (perte de 20% observée sur une matrice exempte de matières en suspension au bout de 4 jours). Par contre le propylparabène et le butylparabène sont plus stables au cours du temps (stables sur 7 jours). Cette dégradation rapide a également été mise en évidence sur les eaux résiduaires dans une étude conduite en 2010 en Espagne [14].

La stabilité des parabènes dépend de la nature de la matrice (dont le pH) et du délai entre échantillonnage et analyse. Lors de la première campagne, tous les échantillons ont été analysés dans les 48 heures après le prélèvement. Par contre, lors de la seconde campagne une partie des échantillons a été analysée tardivement, c'est-à-dire plus de 10 jours après les opérations d'échantillonnage ce qui peut conduire à des résultats sous-estimés dans ce cas, en particulier pour le méthylparabène et l'éthylparabène. Pendant cette période, les échantillons ont été stockés à $3\pm 2^\circ\text{C}$.

3.3.2.3 RESULTATS 1ERE CAMPAGNE (SANS PARABENES)

Pour rappel, l'objectif de cette première campagne était d'identifier les impacts liés aux opérations d'échantillonnage. Pour cela 3 opérateurs féminins ont réalisé, chacun, avec les mêmes outils les opérations d'échantillonnage sur la station de référence, une fois équipés de gants nitrile et la seconde fois sans gants nitrile. Les concentrations individuelles mesurées dans chaque échantillon sont présentées dans le Tableau 9 et les concentrations cumulées des 4 parabènes sont présentées dans les figures ci-dessous (figure 4, figure 5 et figure 6)



Toutes les analyses des échantillons ont été réalisées sous 48 heures après le prélèvement. On peut donc considérer que les échantillons ont peu évolué entre ce laps de temps.

Tableau 9 : 1^{ère} campagne : Concentrations mesurées en parabènes dans les deux prises d'essai issues du même échantillon en fonction de l'opérateur et du matériel d'échantillonnage

	1ère campagne : Matériels testés sans application de cosmétiques et opérateur équipé de gants nitrile																														
	PTFE + VA						canne + VA						seau inox + VA						seau PE +VA						flacon VA						
	Opérateur 1		Opérateur 2		Opérateur 3		Opérateur 1		Opérateur 2		Opérateur 3		Opérateur 1		Opérateur 2		Opérateur 3		Opérateur 1		Opérateur 2		Opérateur 3		Opérateur 1		Opérateur 2		Opérateur 3		
MP	5	5	5,5	5	5	5	11	14	5	5	13	6,3	5	5	5	5	31	36	5	5	5	5	5,5	7,3	5	5	5	5	5	5	
EP	621	647	5	5	5	5	5	5	6,2	5	242	263	5	5	29	29	5	5	10	10	25	22	52	49	5	5	5	5	5	5	
PP	10	10	21	10	10	10	10	10	10	10	12	10	10	10	10	10	10	10	27	29	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
BP	117	126	5	5	5	5	5	122	66	55	5	5	5	5	5	5	5	5	23	22	15	8,9	5	5	5	5	34	12	5	5	
	1ère campagne : Matériels testés sans application de cosmétiques et opérateur sans gants nitrile																														
	PTFE + VA						canne + VA						seau inox + VA						seau PE +VA						flacon VA						
	Opérateur 1		Opérateur 2		Opérateur 3		Opérateur 1		Opérateur 2		Opérateur 3		Opérateur 1		Opérateur 2		Opérateur 3		Opérateur 1		Opérateur 2		Opérateur 3		Opérateur 1		Opérateur 2		Opérateur 3		
MP	19	19	5	5	5	5	5	5	5	5	20	22	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5,2	5	30	57	5	5	5	5	5	5
EP	5	5	6,3	5	5,5	5	6,5	6,1	22	16	20	20	5	5	5	5	104	103	5,7	5,7	27	27	20	20	5	5	5	5	5	5	
PP	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
BP	5	5	5	5	5	57	5	5	5	5	10	10	13	5,1	5	5	5	5	25	25	29	11	10	10	5	5	15	16	5	9,4	

Légende :

	Concentration mesurée < LQ laboratoire
	LQ laboratoire < concentration mesurée < LQ réglementaire
	Concentration mesurée < LQ réglementaire

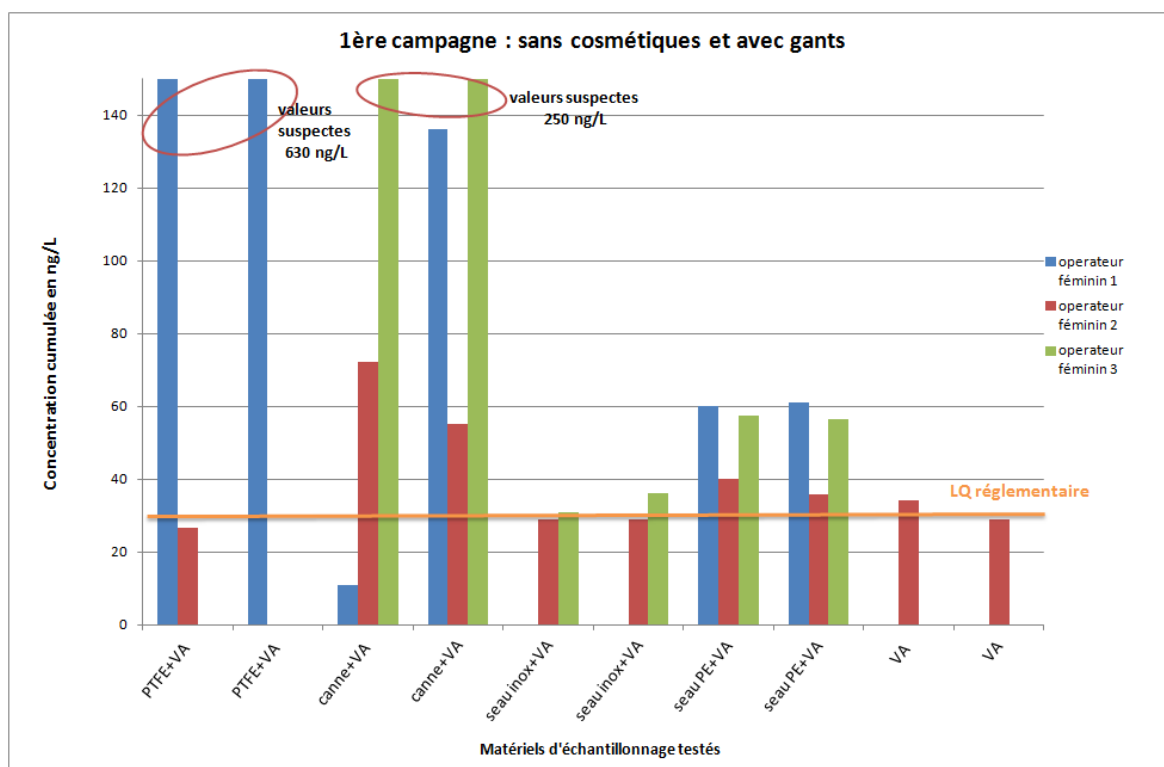


Figure 4 : 1ère campagne : Concentration cumulée des 4 parabènes dans tous les échantillons, en fonction du matériel d'échantillonnage utilisé et par chaque opérateur – opérateurs équipés de gants en nitrile et n'ayant pas utilisé de cosmétiques contenant des parabènes

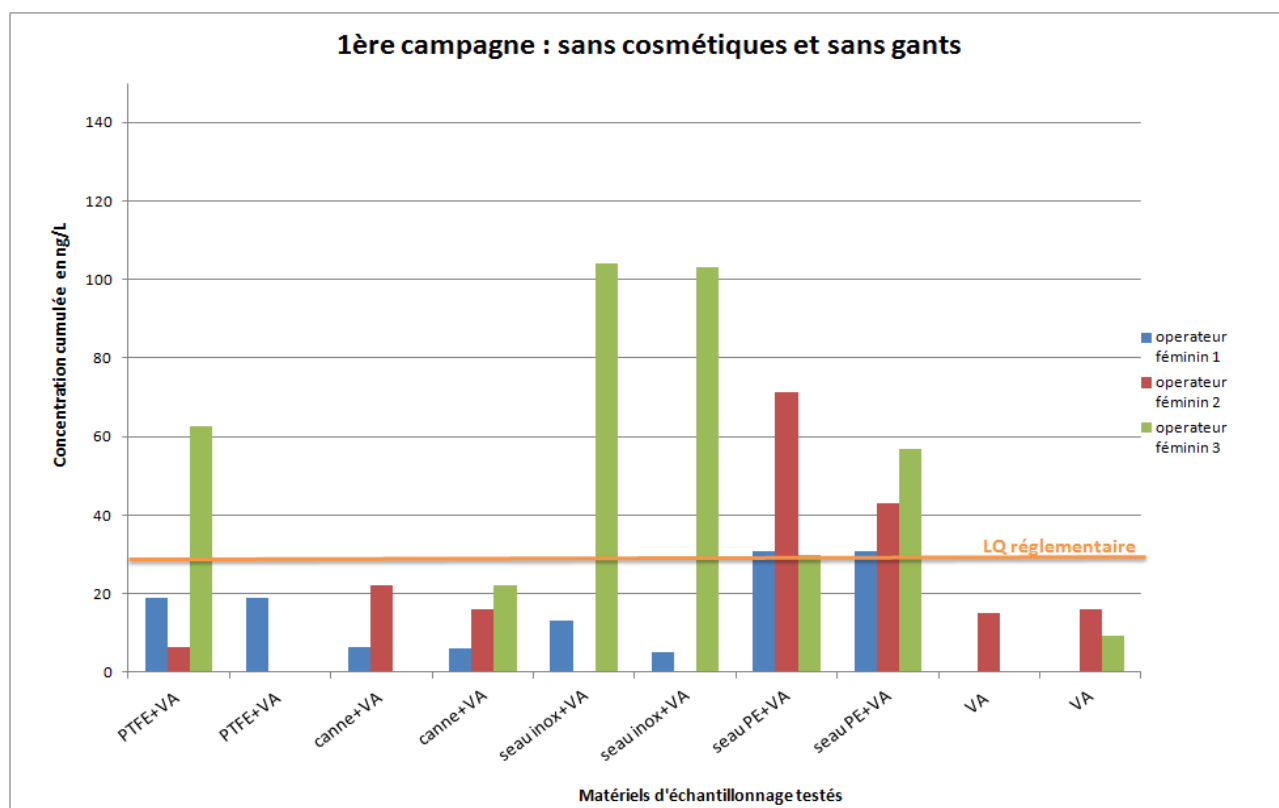


Figure 5 : 1ère campagne : Concentration cumulée des 4 parabènes dans les échantillons obtenus en fonction du matériel d'échantillonnage utilisé et par chaque opérateur – opérateurs sans gants nitrile et n'ayant pas utilisé de cosmétiques contenant des parabènes

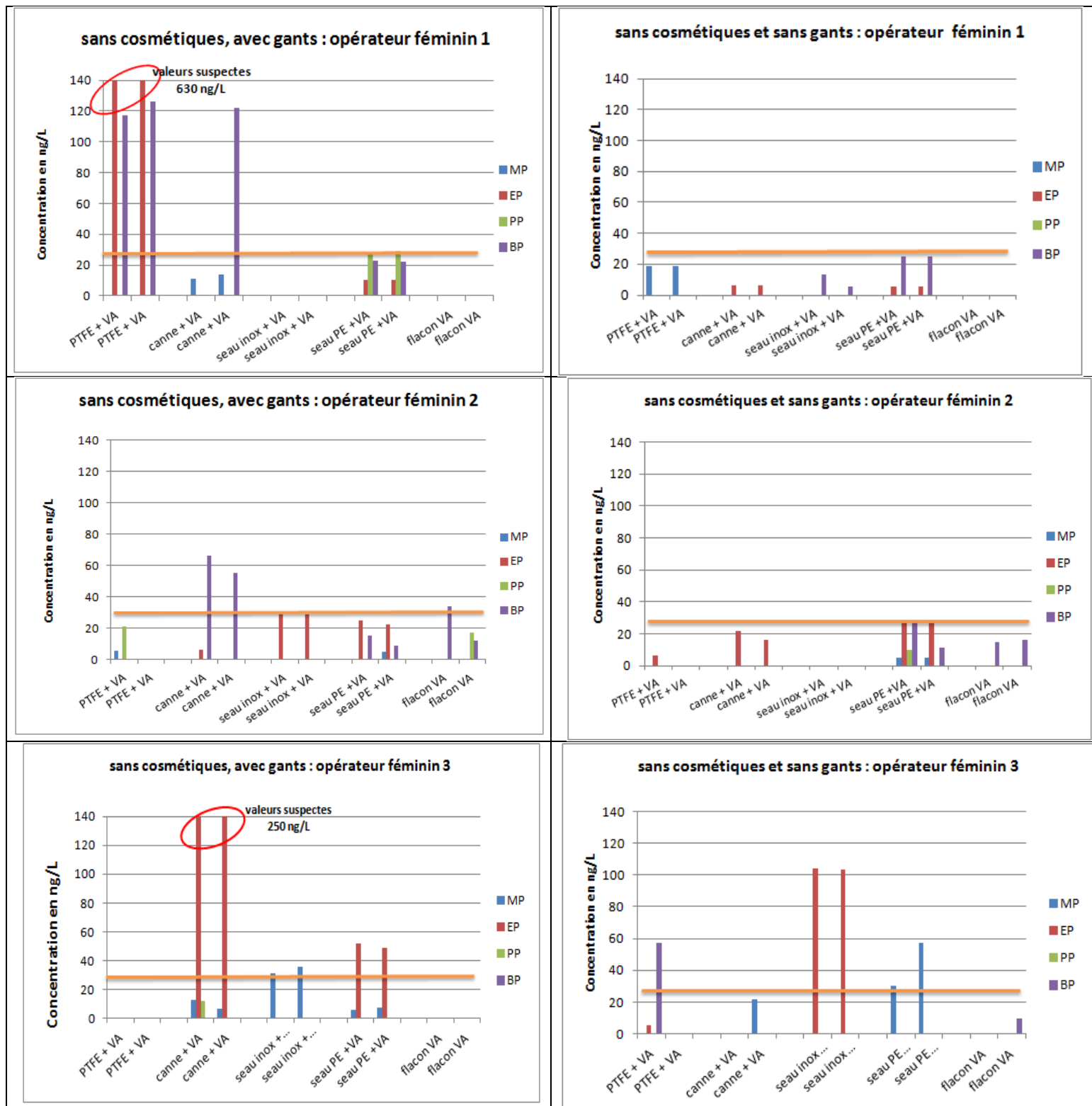


Figure 6 : 1^{ère} campagne : Concentration mesurée pour chaque parabène, pour chaque matériel et par chaque opérateur (gauche : opérateur équipé de gants nitrile, droite : opérateur sans gants nitrile) avec indication de la LQ réglementaire (ligne orange)

Il en ressort que :

- Dans tous les cas de figures testées (Figure 6), les concentrations retrouvées dans les échantillonnages réalisés directement dans le milieu (Flacon VA) sont systématiquement inférieures à la LQ réglementaire (30 ng/L). Il s'agit donc du matériel le plus approprié pour les opérations d'échantillonnage en vue de l'analyse des parabènes.
- Des concentrations non négligeables, en parabènes, c'est à dire supérieures aux limites de quantification du laboratoire et de la LQ réglementaire sont mesurées dès lors qu'un matériel intermédiaire est utilisé que l'opérateur soit équipé ou non de gants (Figure 4, Figure 5).
- Les réplicats sont généralement cohérents entre eux (Tableau 9) sauf pour quelques matériels mis en œuvre lors de l'échantillonnage indirect par l'opérateur 1 (canne +VA) et l'opérateur 3 (PTFE+VA). Les dispersions observées pour ces quelques échantillons semblent dues à une contamination lors de l'étape analytique.
- Les fortes concentrations mesurées dans les échantillons réalisés par l'opérateur 1 avec gants dans le cas de l'utilisation du matériel PTFE + VA (figure 4) ne peuvent pas être expliquées par un relargage du matériel utilisé (ici PTFE). En effet, une étude américaine a clairement mis en évidence l'absence de relargage par les plastiques (FEP, FFA et PTFE) [15]. Les hypothèses émises (§ 3.2.3.1) sont une éventuelle contamination due à un rinçage partiel des matériels ou à l'utilisation insoupçonnée de produits parabènes par l'opérateur mais non ciblés dans l'étude comme par exemple le dentifrice, le parfum ou à une contamination lors de l'étape analytique.
- Les concentrations sont nettement plus importantes lorsque les opérateurs sont équipés de gants. Cela est peut-être dû à une réelle contamination des échantillons par les gants nitrile. Ou alors à la succession de rinçage des équipements qui conduit à une diminution notable de la contamination en parabènes (Figure 4, Figure 5) lors des opérations suivantes sans gants car les opérations d'échantillonnage ont débuté par les opérations avec port de gants.
- Les concentrations les plus importantes concernent les matériels d'échantillonnage mettant en œuvre des intermédiaires (canne + VA, seau PE + VA,...). Les hypothèses émises sont un effet d'exposition des matériels intermédiaires à l'air ambiant et à l'opérateur. Plus l'échantillon lors de sa confection est en contact avec divers matériaux, plus les risques de contamination existent (air, opérateur...).
- Tous les parabènes (méthylparabène, éthylparabène, propylparabène et butylparabène) ont été quantifiés au moins une fois par le laboratoire (c'est-à-dire supérieure à la LQ laboratoire), mais seuls l'éthylparabène, le butylparabène et le méthylparabène sont supérieurs à la LQ réglementaire (Figure 6). A partir du cinquième échantillonnage (opérateur féminin 2 et opérateur féminin 1 sans gants, Figure 6), toutes les concentrations en parabènes sont en dessous de la LQ réglementaire fixée (30 ng/L). Le rinçage successif du matériel intermédiaire avec l'eau du milieu et/ou la mise à l'eau des mains des opérateurs dans le milieu peuvent expliquer ce constat.

- Un effet opérateur semble être soupçonné pour l'opérateur 3 (Tableau 9) pour les matériels d'échantillonnage mettant en œuvre des intermédiaires (seau PE + VA, sans gants et seau inox +VA, avec gants) pour le méthylparabène car les échantillons prélevés par les 2 autres opérateurs dans les mêmes conditions ont conduit à des concentrations inférieures à la LQ laboratoire. L'utilisation insoupçonnée de produits parabènes par l'opérateur 3 mais non ciblés dans l'étude pourrait être à l'origine de cette contamination

Ces premiers résultats montrent que des contaminations (valeurs suspectes) semblent exister. Toutefois, l'origine est parfois difficile à mettre clairement en évidence (contamination lors de l'étape analytique, contamination spécifique à un opérateur, contamination des gants, etc). Il serait nécessaire de poursuivre l'investigation afin de statuer l'origine de cette contamination (matériel, opérateur, étape analytique ou gant).

3.3.2.4 RESULTATS 2EME CAMPAGNE

Pour rappel, l'objectif de cette seconde campagne était d'identifier l'impact potentiel des opérateurs utilisant des produits d'hygiène corporels qui contiennent des parabènes comme agents conservateurs sur les résultats de surveillance. Pour cela, 3 opérateurs féminins et 2 opérateurs masculins ont réalisé à tour de rôle avec les mêmes outils les opérations d'échantillonnage sur la station de référence, une première fois équipés de gants nitrile et la seconde fois sans gants nitrile. Les concentrations individuelles mesurées dans chaque échantillon sont présentées dans le Tableau 9 et les concentrations cumulées des 4 parabènes sont présentées dans les figures ci-dessous (Figure 7, Figure 8).

Toutes les analyses des échantillons n'ont pas été réalisées au même moment. Une partie a été analysée sous les 48 heures et l'autre partie, 10 jours plus tard. Ce retard est dû à un problème instrumental.

Ces échantillons analysés tardivement sont indiqués par un astérisque. Du fait d'une dégradation rapide des parabènes au cours du temps (§ 3.3.2.2), les concentrations retrouvées dans ces échantillons sont sous-estimées et ne seront pas représentatives de la concentration du jour de l'échantillonnage. Toutefois si des valeurs > LQ laboratoire au bout de 10 jours sont retrouvées cela signifiera que l'impact opérateur est bien réel.

Tableau 10 : 2^{ème} campagne : Concentrations mesurées en parabènes dans les deux prises d'essai issues du même échantillon en fonction de l'opérateur et du matériel d'échantillonnage

2ème campagne : Matériels testés avec application de cosmétiques et opérateur équipés de gants nitrile																																																		
PTFE + VA										canne + VA										seau inox + VA										seau PE +VA										flacon VA										
	Op fém. 1		Op masc. 1		Op masc. 2		Op fém. 2		Op fém. 3		Op fém. 1		Op masc. 1		Op masc. 2		Op fém. 2		Op fém. 3		Op fém. 1		Op masc. 1		Op masc. 2		Op fém. 2		Op fém. 3		Op fém. 1		Op masc. 1		Op masc. 2		Op fém. 2		Op fém. 3											
MP	84	68	246	899	95	132	88	288	85	89	20	20	20	20	105	20	94	122	20	20	85	53	109	95	23*	24*	10	10	20	20	103	124	20*	20*	21	31	57	80	20*	20*	61	56	103	137	396	114	20*	20*	20	22
EP	52	42	98	371	40	49	55	192	27	32	20	20	20	20	123	29	55	102	20	20	83	26	21	22	20*	20*	10	10	20	20	31	32	20*	20*	20	34	26	44	75*	23*	51	79	56	71	288	42	27*	20*	20	71
PP	10	10	21	176	10	10	10	55	10	10	10	10	10	20	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	15*	22*	10	10	10	10	10	10	10*	17*	10	10	10	10	10*	11*	10	10	10	10	45	21	10*	10*	10	12
BP	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	20	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10*	10*	10	10	10	10	10	10	10*	10*	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
2ème campagne : Matériels testés avec application de cosmétiques et opérateur sans gants nitrile																																																		
PTFE + VA										canne + VA										seau inox + VA										seau PE +VA										flacon VA										
	Op fém. 1		Op masc. 1		Op masc. 2		Op fém. 2		Op fém. 3		Op fém. 1		Op masc. 1		Op masc. 2		Op fém. 2		Op fém. 3		Op fém. 1		Op masc. 1		Op masc. 2		Op fém. 2		Op fém. 3		Op fém. 1		Op masc. 1		Op masc. 2		Op fém. 2		Op fém. 3											
MP	20*	20*	20*	20*	79*	79*	910	911	618	838	20*	20*	20	20	474	426	34*	35*	194	149	22	/	271	264	125	335	20*	20*	314	251	20*	20*	20*	20*	20	20	706	774	820	700	20*	20*	20*	20*	20*	20*	20*	20*	20*	
EP	20*	20*	20*	20*	20*	20*	412	384	239	328	20*	31*	20	20	82	81	39*	20*	78	94	20	/	84	77	64	114	20*	20*	138	103	30*	20*	60*	41*	20	20	171	169	192	188	20*	20*	20*	23*	20*	29*	62*	20*	20*	20*
PP	25*	25*	48*	47*	15*	18*	73	89	177	210	10*	11*	10	10	12	14	23*	23*	20	16	10	/	10	28	10	27	17*	16*	19	17	10*	11*	10*	10*	10	10	10	10	37	41	22*	23*	48*	48*	10*	10*	13*	11*	48*	43*
BP	10*	10*	10*	10*	10*	10*	10	10	10	10	10*	10*	10	10	10	10	10*	10*	10	10	10	/	10	10	10	10	10*	10*	10	10	10*	10*	10*	10*	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

Légende :

	Concentration mesurée < LQ laboratoire
	LQ laboratoire < concentration mesurée < LQ réglementaire
	Concentration mesurée < LQ réglementaire
*	Analyse tardive des échantillons (10 jours après l'échantillonnage)
/	Non analysé

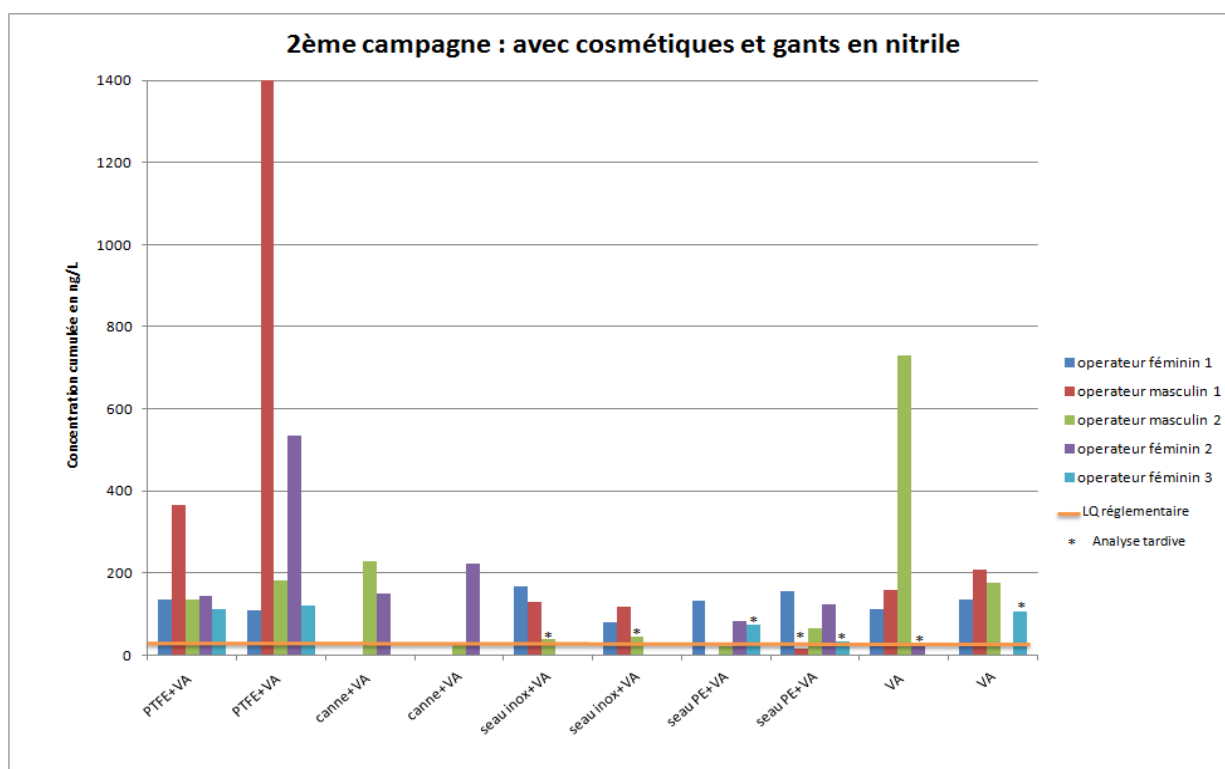


Figure 7 : 2^{ème} campagne : Concentration cumulée des 4 parabènes quantifiée dans chaque matériel d'échantillonnage testé – Opération avec cosmétiques et équipé de gants en nitrile

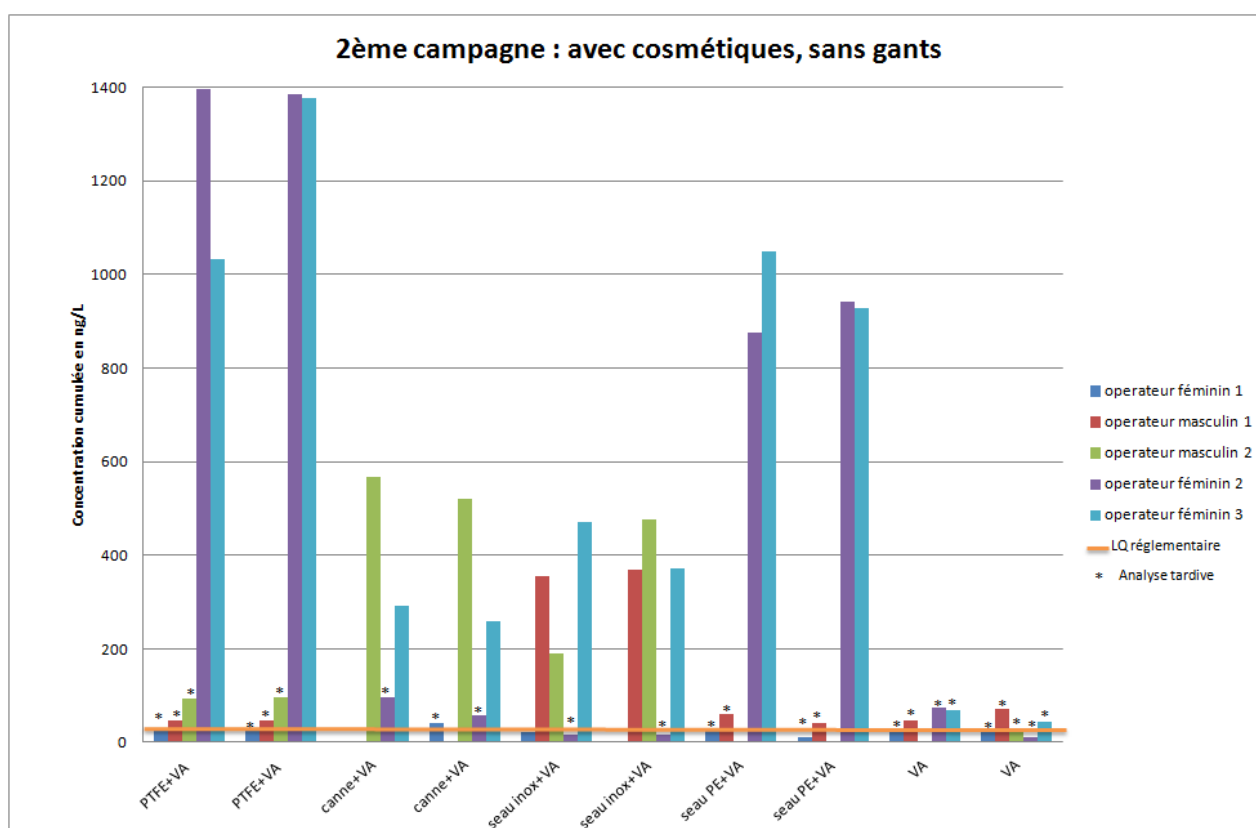
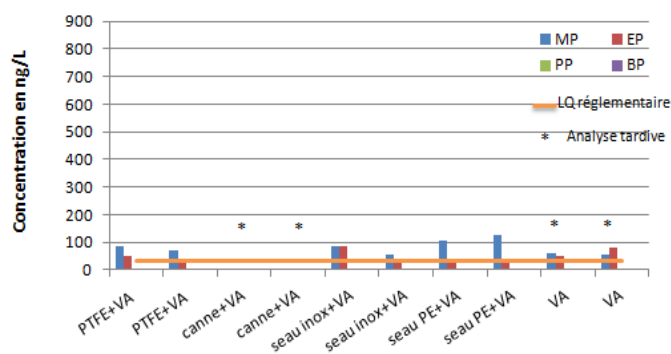
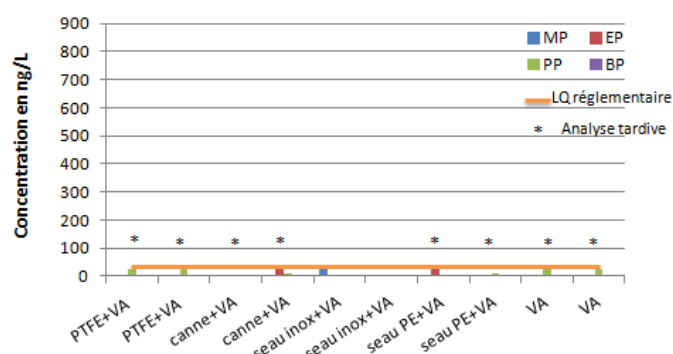


Figure 8 : 2^{ème} campagne : Concentration cumulée des 4 parabènes quantifiée dans chaque matériel d'échantillonnage testé – Opération avec cosmétiques et sans protection des mains

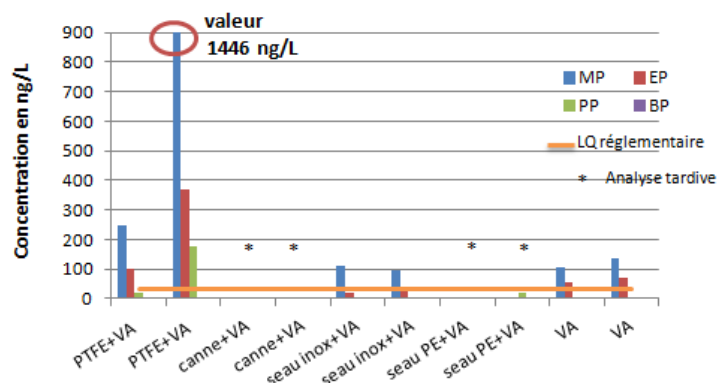
**2ème campagne : avec cosmétiques, avec gants
Opérateur féminin 1**



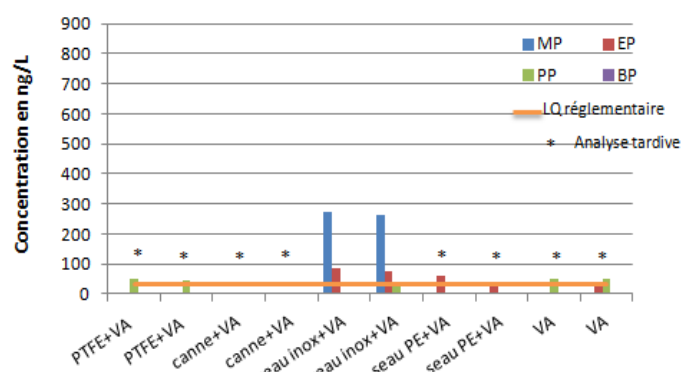
**2ème campagne : avec cosmétiques, sans gants
Opérateur féminin 1**



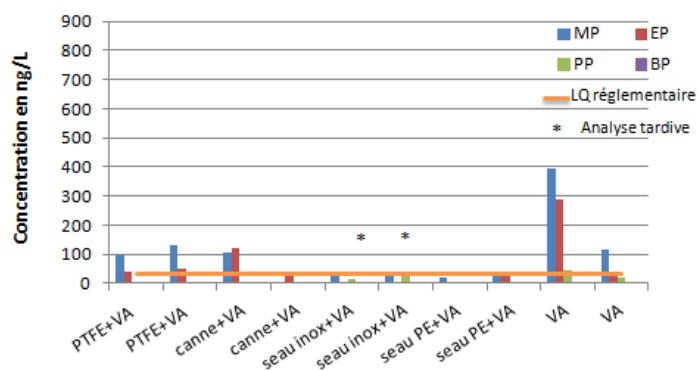
**2ème campagne : avec cosmétiques, avec gants
Opérateur masculin 1**



**2ème campagne : avec cosmétiques, sans gants
Opérateur masculin 1**



**2ème campagne : avec cosmétiques, avec gants
Opérateur masculin 2**



**2ème campagne : avec cosmétiques, sans gants
Opérateur masculin 2**

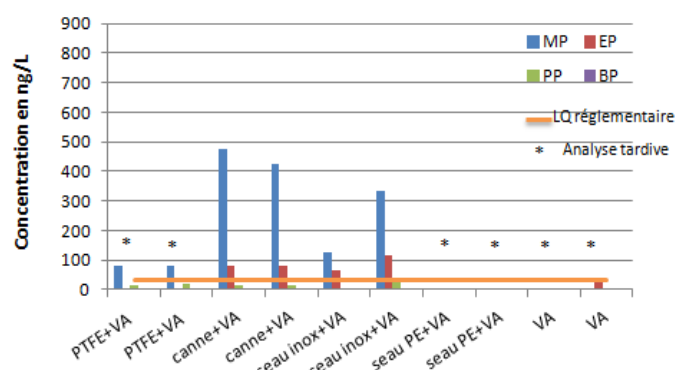




Figure 9 : 2^{ème} campagne : Concentration mesurée dans les échantillons obtenus par chaque matériel d'échantillonnage et par chaque opérateur s'étant appliqué des cosmétiques contenant des parabènes (gauche : opérateur équipé de gants nitrile, droite : opérateur sans gants nitrile)

Il en ressort que :

- L'absence d'histogramme pour certains opérateurs et certains matériels ne signifie pas forcément qu'au moment de l'échantillonnage, les parabènes ne sont pas présents dans l'échantillon. Ceci est dû à l'analyse tardive et à un manque de stabilité de ces substances au cours du temps, les parabènes se sont dégradés entre le moment de l'échantillonnage et la date de l'analyse (ici 10 jours après l'échantillonnage). Les parabènes et principalement le méthylparabène et l'éthylparabène ont été quantifiés *a minima* dans les échantillons prélevés par 2 opérateurs quel que soit le matériel d'échantillonnage mis en œuvre que les opérateurs soient équipés ou non de gants nitrile (Tableau 10). Un impact opérateur existe bien.
- Les concentrations sont nettement plus élevées lorsque les opérateurs ne portent pas de gants nitrile (Figure 8). Par exemple, pour l'opérateur féminin 3, on observe un facteur multiplicatif de 10 entre les valeurs obtenues pour le matériel d'échantillonnage (PTFE+VA) selon qu'il porte ou non des gants. Les gants nitrile permettent de réduire l'impact de l'opérateur sur l'échantillon mais ne l'exclut pas totalement (risque de contamination des gants lors de la phase d'enfilage des gants, transfert possible sur les gants des parabènes présents dans les crèmes utilisées pour l'étude).
- Les plus fortes concentrations (Figure 8) observées proviennent des opérateurs féminins 2 et 3, ces concentrations concernent le méthylparabène, l'éthylparabène et le propylparabène lors des prélèvements réalisés à l'aide des matériels intermédiaire suivants : PTFE+VA et seau PE+VA. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'elles se sont appliquées, en plus des opérateurs masculins, des produits cosmétiques (fond de teint, mascara) et que les produits corporels utilisés contiennent plus de parabènes (différents composés). De plus certaines études ont montré que les gants nitrile pouvaient être perméables au méthylparabène mais ce point mériterait d'être confirmé.
- Tous les échantillons analysés dans les délais raisonnables (sous les 48 heures) présentent des teneurs en méthylparabène, en éthylparabène et en propylparabène supérieures à la LQ réglementaire (30 ng/L) (Figure 9, Tableau 10). Les opérateurs ont donc impacté les opérations d'échantillonnage par l'utilisation de produits cosmétiques et d'hygiène corporels contenant des parabènes comme agents de conservation.
- Par contre le butylparabène n'a jamais été retrouvé dans les échantillons analysés sous les 48 heures. Seuls les opérateurs féminins auraient pu apporter une contamination avec cette molécule durant les opérations d'échantillonnage, du fait de sa présence dans le fond de teint uniquement. Ceci peut s'expliquer en partie par le fait que le butylparabène est plus hydrophobe que les autres.

3.4.1.1 COMPARAISON 1ERE CAMPAGNE ET 2EME CAMPAGNE

Cette partie compare les résultats obtenus lors de la 1ère campagne au cours de laquelle les opérateurs féminins non exposés aux produits corporels sélectionnés pour l'étude ont réalisés plusieurs opérations d'échantillonnage sur la même station de référence en mettant en œuvre plusieurs matériels d'échantillonnage avec les résultats obtenus lors de la 2ème campagne au cours de laquelle les opérateurs ont été exposés volontairement à des produits corporels contenant des parabènes. Cette comparaison a été réalisée uniquement pour les données issues des opérateurs féminins. Les résultats sont présentés ci-dessous (Figure 10, opération d'échantillonnage sans gants et Figure 11, opération d'échantillonnage avec gants nitrile).

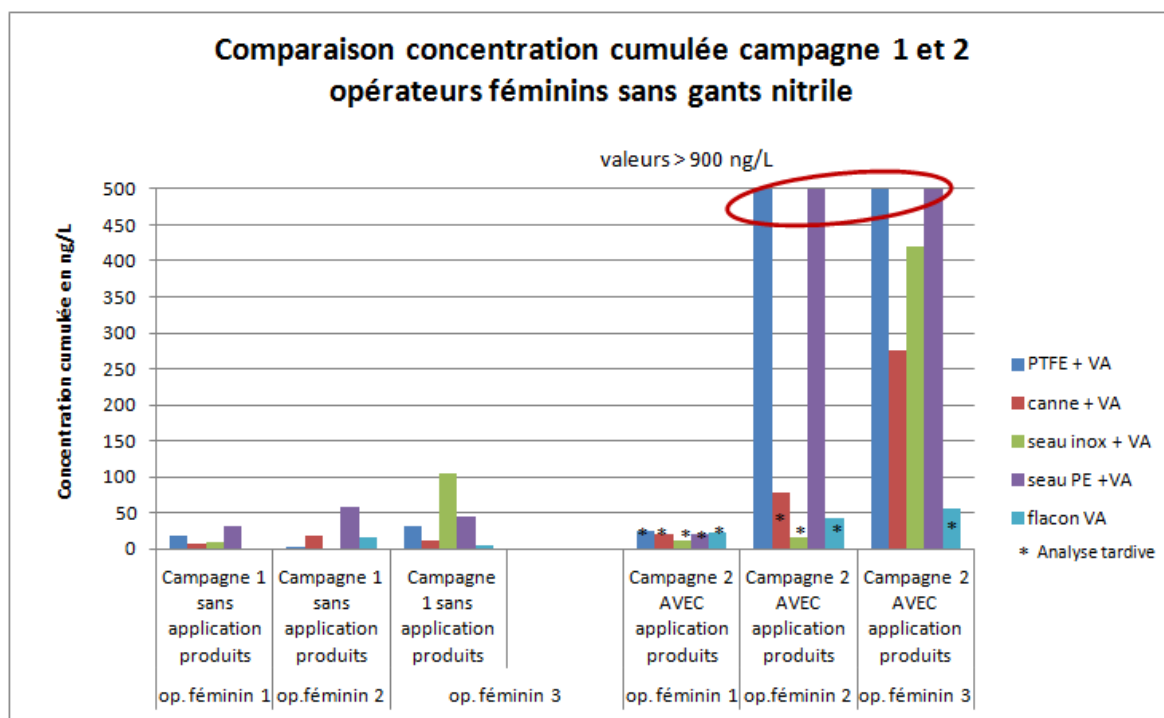


Figure 10 : Concentration cumulée des 4 parabènes dans les échantillons obtenus lors de la 1ère et 2ème campagne par les opérateurs féminins sans gants nitrile

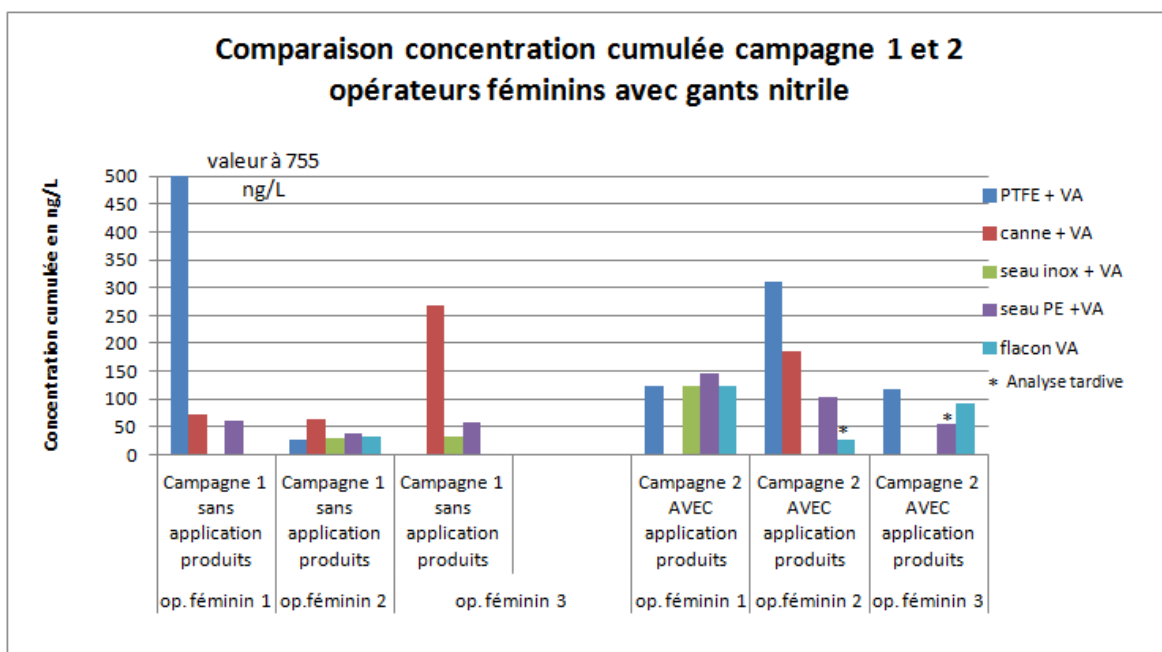


Figure 11 : Concentration cumulée des 4 parabènes dans les échantillons obtenus lors de la 1^{ère} et 2^{ème} campagne par les opérateurs féminins avec gants nitrile

Il en ressort que :

- Pour les échantillons analysés dans les délais (c'est-à-dire sous les 48 heures), lorsque l'opérateur féminin utilise des produits d'hygiène corporels sans gants nitrile (Figure 10), quel que soit le matériel d'échantillonnage utilisé, les parabènes sont quantifiés à des teneurs plus importantes dans les échantillons que lors de la 1^{ère} campagne (facteur multiplicatif compris entre 4 et 40).
- Le butylparabène n'a jamais été quantifié lors de la 2^{ème} campagne (Tableau 10). Par contre, il avait été quantifié à plusieurs reprises lors de la 1^{ère} campagne (Tableau 9) par plusieurs opérateurs lors de l'utilisation des matériels d'échantillonnage suivants : seau PE+VA et flacon VA). Toutefois, les concentrations quantifiées étaient inférieures à la LQ réglementaire (sauf pour le PTFE+VA opérateur 3). Mais les dispersions analytiques observées sur cet échantillon étant importantes (un facteur 10 entre les deux prises d'essai issues du même échantillon), une contamination au niveau de l'étape analytique a été soupçonnée.
- Les plus fortes différences en concentration sont observées pour les opérations d'échantillonnage réalisées avec un matériel intermédiaire (PTFE+VA et seau PE + VA, pour les opérateurs féminin 2 et 3, Figure 10). Les valeurs observées pour l'opérateur 1 féminin sont faibles mais supérieures à la LQ laboratoire. L'opérateur 1 impacte également les résultats en parabènes (analyse tardive).
- Pour les opérations d'échantillonnage direct (VA), même si les échantillons ont été analysés tardivement, les concentrations obtenues lors de la 2^{ème} campagne restent supérieures à celles observées lors de la 1^{ère} campagne (facteur multiplicatif de 4, Figure 10). Le parabène concerné est essentiellement le propylparabène (quantifiés par les 3 opérateurs).
- Mais dès que les opérateurs féminins portent des gants nitrile, les concentrations en parabènes dans les échantillons prélevés à l'aide de différents matériels d'échantillonnage diminuent (d'un facteur compris entre 7 (PTFE +VA) et 9 (seau

PE+VA) mais les concentrations restent quasi-systématiquement supérieures à celles quantifiées lors de la 1^{ère} campagne (hormis pour le PTFE+VA (opérateur 1) et canne +VA (opérateur 3)).

3.5 CONCLUSION

Ces travaux mettent en évidence que :

- L'utilisation par les opérateurs d'échantillonnage de produits cosmétiques et/ou de produits d'hygiène corporels contenant des parabènes comme agents conservateurs a un impact direct et non négligeable sur les concentrations mesurées en parabènes dans les échantillons d'eau. Les valeurs quantifiées sont bien au-dessus des LQ réglementaires retenues (30 ng/L). Cet impact concerne spécifiquement les parabènes suivants : méthylparabène, éthylparabène et propylparabène. Ceci s'explique par le fait que ces 3 parabènes sont les principaux parabènes intégrés dans les produits cosmétiques ou produits d'hygiène corporels.
- Cette contamination semble plus importante pour les opérateurs féminins que pour les opérateurs masculins, du fait de la présence d'un nombre plus important de composés parabènes dans les produits d'hygiène corporels féminins et de l'utilisation possible de produits cosmétiques tels que les fonds de teint, les mascaras mais également les vernis à ongles ou d'une application le jour de l'essai plus importante (quantité) de crème solaire ou de crème de protection des mains ...
- Une sensibilisation auprès des opérateurs de prélèvement et de laboratoire paraît primordiale pour minimiser les risques de contamination par les produits cosmétiques et produits d'hygiène corporels et garantir une plus grande représentativité/intégrité des échantillons et in fine la qualité des données bancarisées.
- Les matériaux d'échantillonnage utilisés pour la mise en œuvre d'un échantillonnage indirect (canne de prélèvement, seau inox ou plastique, bouteille horizontale en PTFE) semblent relarguer les parabènes suivants : éthylparabène, méthylparabène, butylparabène car ils ont été contaminés par manipulation par les opérateurs. Les valeurs quantifiées sont supérieures à la LQ réglementaire retenue (30 ng/L). Toutefois, il semblerait que la répétition des opérations d'échantillonnage (rinçage répété sur la station avec l'eau à échantillonner) tend à réduire considérablement cet impact sur les données parabènes (en fin de journée les valeurs pour ces 3 parabènes se sont retrouvées dessous de la LQ réglementaire).
- L'échantillonnage direct qui consiste à utiliser directement le flacon du laboratoire n'a montré aucun impact sur la qualité des données parabènes en absence d'application de produits d'hygiène corporels contenant des parabènes. C'est ce type d'échantillonnage qui est fortement recommandé dans les guides AQUAREF, lorsque la station de mesure le permet.

La surveillance des parabènes dans les eaux de surface est très délicate aussi bien pendant les opérations d'échantillonnage que pendant l'étape d'analyse. La contamination des échantillons est la principale difficulté. Cette contamination se fait via les opérateurs (prélèvement, analyse). Le port de gants nitrile limitent ces contaminations, mais n'est pas suffisant. Il est donc impératif de sensibiliser les opérateurs d'échantillonnage et d'analyse sur les risques de contamination liés à l'utilisation des produits d'hygiène corporels contenant des parabènes.

4. IMPACTS DE L'ETAPE D'ECHANTILLONNAGE SUR LA QUALITE DE LA MESURE DE 8 ALKYLPHENOLS ET DU BISPHENOL A DANS LES EAUX DE SURFACE

4.1 CONCEPTION DES ESSAIS

4.1.1 OBJECTIFS

L'objectif de ces essais est d'étudier l'impact des matériels utilisés pour les opérations d'échantillonnage, pour les différentes masses d'eau et supports, sur les résultats de surveillance des alkylphénols et du bisphénol A.

Les alkylphénols sont principalement utilisés pour la fabrication de produits de nettoyage (industriel et domestique) et de plastiques (résines), mais aussi dans les vêtements.

Le bisphénol A est surtout utilisé comme additif pour la fabrication de plastiques (emballages alimentaires et produits plastiques non alimentaires). Ces différents usages des alkylphénols et du bisphénol A 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 et supports
- l'impact de l'utilisation de produits de nettoyage pour le conditionnement des équipements de l'opérateur (waders) sur les résultats de surveillance.

4.1.2 SUBSTANCES ETUDIEES

Les paramètres recherchés dans le cadre de cette étude sont listés dans le Tableau 11. 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 » [17], la méthode analytique ainsi que les performances analytiques du laboratoire de l'INERIS, qui a réalisé les analyses lors de cette étude.

Tableau 11 : Liste des paramètres considérés dans l'étude, limite de quantification réglementaire, méthode analytique et performances mises en œuvre par le laboratoire INERIS

Acronyme	Nom du paramètre	LQ réglementaire (ng/L) Eau douce	Méthode analytique	LQ labo (ng/L)
4-Tert-BP	4-tert-Butylphénol (4-t-BP)	100	Extraction par SPE, dérivation et analyses par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC/SM	100
4-tert-OP	4-tert-Octylphénol	30		10
4-NP	4 Nonylphénol	100		50
OP1EO	4-Octylphénol monoéthoxylate	-		10
NP1EO	4-Nonylphénol monoéthoxylate	100		50
BPA	Bisphénol A	50		10
OP2EO	4-Octylphénol diéthoxylate	-		10
NP2EO	4-Nonylphénol diéthoxylate	-		50

4.1.3 METHODE ANALYTIQUE

Les analyses ont été réalisées par le laboratoire de l'INERIS (RESA). La norme NF EN ISO 18857-2 [16] a été appliquée. A réception des échantillons au laboratoire, les échantillons ont été amenés à pH $2 \pm 0,2$ par ajout d'acide chlorhydrique concentré. Puis, des étalons internes y ont été ajoutés. L'extraction a été réalisée par extraction sur phase solide SPE. L'extrait obtenu a été dérivé, puis analysé par couplage de chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse.

4.1.4 SELECTION DU MATERIEL D'ECHANTILLONNAGE

L'un des objectifs de cet essai était de vérifier si les matériaux utilisés pour les opérations d'échantillonnage, pour les différentes masses d'eau, avaient un impact sur les résultats de surveillance des alkylphénols et du bisphénol A.

Les matériels d'échantillonnage mis en œuvre peuvent varier en fonction du type de masse d'eau étudiée. Les guides techniques AQUAREF relatifs à l'échantillonnage des eaux superficielles continentales [9], [10] recommandent l'utilisation des matériaux suivants : le téflon®, l'inox ou le verre comme matériaux acceptables pour les opérations d'échantillonnage lors de la surveillance des substances de l'état chimique et les polluants spécifiques de l'état écologique (PSEE). Lors des visites sur site réalisées dans le cadre d'Aquaref, il a également été observé que les organismes de prélèvements utilisent aussi des matériaux en plastiques.

Dans le cadre de cette étude, nous avons mis en œuvre des matériels d'échantillonnage ayant déjà été utilisés par le passé, la liste de ces matériels est présentée dans le Tableau 12 ci-après.

Tableau 12 : Liste des matériels testés

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

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

4.1.5 SELECTION DES PRODUITS DE NETTOYAGE ET DES WADERS

Le deuxième objectif de cet essai était de vérifier si les produits de nettoyage utilisés pour le conditionnement de l'équipement de l'opérateur (waders) avaient un impact sur les résultats de surveillance des alkylphénols et du bisphénol A.

La liste des produits de nettoyage utilisés dans le cadre de cette étude est présentée dans le Tableau 13. Les modes de préparation des différents produits de nettoyage respectent les préconisations des fournisseurs.

Tableau 13 : Liste des produits de nettoyage testés

Produits de nettoyage	Abréviation utilisée	Utilisation	Mode de Préparation
Labwash*	L	Détergent alcalin	Solution diluée à 1%
Teepol	T	Détergent multi usages pour le nettoyage de toutes les surfaces lavables	Solution diluée à 0,5%
Nettoyant concentré pin	NCP	Détergent multi usages pour le nettoyage de toutes les surfaces lavables	Solution diluée à 2%

* : Le labwash est utilisé en tant que détergent alcalin, par l'INERIS pour la préparation du matériel d'échantillonnage (voir § 3.2.1).

La recherche des alkylphénols et du bisphénol A a été recherchée dans ces 3 détergents en parallèle.

Deux matières de waders ont été testées : le néoprène et le PVC.

4.1.6 PROTOCOLE

Cette campagne a été réalisée sur plusieurs jours. Chaque journée s'est déroulée de la manière suivante :

- Etape 1 : Echantillonnages direct dans le cours d'eau mais sans pénétration dans le cours d'eau afin de connaître la concentration réelle en alkylphénols et en bisphénol A au moment de la campagne ;
- Etape 2 : Echantillonnages directs à pied dans le cours d'eau par deux opérateurs équipés de waders conditionnées avec un détergent. L'objectif est de vérifier si le détergent utilisé pour nettoyer les waders impacte les résultats des échantillonnages effectués ;
- Etape 3 : 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 effectués.

En amont de la campagne, des blancs de systèmes d'échantillonnage ont été réalisés.

Les opérations d'échantillonnage ont été réalisées par du personnel habilité et pratiquées conformément aux guides techniques Aquaref sur l'échantillonnage [9] [10]. A savoir :

- Pénétration dans le cours d'eau en aval de la zone d'échantillonnage ;
- Rinçage des matériels d'échantillonnage avec l'eau à échantillonnée (3 fois) ;
- Remplissage à ras-bord des flacons en verre ambré destinés à l'analyse ;
- Conservation des échantillons au froid à 5°C+/-3°C dans des glacières équipées de pains de glace jusqu'au laboratoire puis réfrigération des échantillons dans une enceinte à 3±2°C jusqu'à l'analyse.

Pour cette campagne, le processus analytique a été doublé (deux analyses par flacon) pour certains matériels (§ 4.3.2.1) et les échantillons ont été analysés dans un ordre aléatoire.

4.1.7 SITE DE REALISATION DE L'ETUDE

Les essais ont été réalisés à Héricourt sur Thérain, à la station de référence (Voir § 0).

4.2 REALISATION DES ESSAIS

Les essais ont été planifiés du 28 septembre au 16 octobre 2015. Cette période englobe la préparation des matériels d'échantillonnage, du flaconnage, la réalisation des contrôles qualités au laboratoire ainsi que les opérations d'échantillonnage sur la station de référence.

4.2.1 PREPARATION DU MATERIEL D'ECHANTILLONNAGE

En amont de la campagne d'essai, l'ensemble du matériel sélectionné pour cette étude (Tableau 12) a été préparé comme décrit au § 3.2.1.

4.2.2 PREPARATION DU FLACONNAGE

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

4.2.3 CONTROLES QUALITE

En amont de la campagne, des blancs de système d'échantillonnage ont été réalisés sur l'ensemble des matériels du Tableau 12 afin de vérifier que ces matériels, entrant en contact avec l'eau à échantillonner, étaient exempts des paramètres recherchés. Les résultats sont présentés dans le Tableau 17.

Les blancs ont été mis en œuvre en respectant les recommandations AQUAREF [9] [10] et le FD T 90-524 [12].

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

4.2.4 CONDITIONNEMENT DES MATERIELS ET DES WADERS

Une fois les blancs réalisés, les matériels d'échantillonnage ont été conditionnés à nouveau, comme décrit au § 3.2.1.

Les waders ont été conditionnées selon le protocole suivant :

- Lavage à l'eau du robinet ;
- Lavage à l'eau chaude ;
- Lavage à l'eau chaude avec détergent* ;
- Rinçage à l'eau du robinet.

* : labwash, teepol ou nettoyant concentré pin dilué suivant les recommandations du fournisseur

4.2.5 ECHANTILLONNAGE SUR LA STATION

Les opérations d'échantillonnage ont été réalisées sur trois journées consécutives, selon le protocole décrit au § 4.1.6. Le déroulement des opérations est décrit dans l'annexe 4.

Les opérations d'échantillonnage en vue de caractériser le cours d'eau, de rechercher la présence d'alkylphénols et de bisphénol A dans le cours d'eau et d'étudier l'impact des matériels ont été réalisées par le même opérateur.

Chaque jour d'essai, des mesures *in-situ* ont été réalisées durant les opérations d'échantillonnage. Les résultats des mesures *in-situ* sont présentés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Résultats des mesures *in situ*

Paramètres physico-chimiques	Jour 1 13/10/2015	Jour 2 14/10/2015	Jour 3 15/10/2015
pH	7,5	7,4	7,6
Conductivité à 25°C en $\mu\text{S}/\text{cm}$	586	582	586
Oxygène dissous en mg/L	10,4	10,6	10,6

Les paramètres physico-chimiques sont stables sur les trois jours.

Les analyses de caractérisation de l'eau ont été réalisées au laboratoire de l'INERIS. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 15.

*Tableau 15 : Caractérisation du cours d'eau « Héricourt sur Thérain »
le 1^{er} et le 3^{ème} jour*

Paramètres (en mg/L)	1 ^{er} jour	3 ^{ème} jour
Calcium	122	111
Potassium	2,0	1,9
Magnésium	3,6	3,4
Sodium	9,3	9
Chlorures	20,4	20,1
Nitrates	20,9	21,2
Sulfates	8	8
Bicarbonates	323	332
Carbone organique total	1	0,8
Matières en suspension	27	13

Les résultats montrent que les concentrations du milieu sont relativement stables. La concentration en MES est plus faible le troisième jour.

Chaque jour de campagne, un échantillonnage direct (sans intermédiaire et sans pénétration dans le cours d'eau) a été réalisé en vue de connaître la concentration en alkylphénols et en bisphénol A au moment des essais. Les analyses ont été effectuées par le laboratoire de l'INERIS. Les résultats sont présentés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Concentrations en alkylphénols et bisphénol A dans le cours d'eau

Paramètres (en ng/L)	Jour 1	Jour 2	Jour 3
4-tert-Butylphénol (4-t-BP)	<100	<100	<100
4-tert-Octylphénol	<10	<10	<10
4 Nonylphénol	<50	<50	<50
4-Octylphénol monoéthoxylate	<10	18	<10
4-Nonylphénol monoéthoxylate	<100	<100	<100
Bisphénol A	14	18	86
4-Octylphénol diéthoxylate	<10	<10	<10
4-Nonylphénol diéthoxylate	<200	<200	<200

Les concentrations des deux premiers jours sont très proches des LQ (LQ = 10 ng/L). Par contre, on observe une augmentation de la concentration en bisphénol A le 3^{ème} jour. Les origines possibles sont soit une contamination réelle du cours d'eau ce jour-là ou un problème analytique.

4.3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats obtenus sont présentés dans ce rapport sous différentes formes (résultats brutes sous forme de tableaux, d'histogrammes) afin de faciliter les interprétations.

Ce rapport n'a pas pour objectif d'expliquer toutes les variations et toutes les tendances observées au cours de ces deux campagnes. Néanmoins, il doit tenter d'apporter une réponse aux questions suivantes :

- Y a-t-il un impact de la composition du matériel utilisé sur les données des alkylphénols et du bisphénol A ?
- Y a-t-il un impact du conditionnement de l'équipement de l'opérateur sur les données des alkylphénols et du bisphénol A ?

Pour l'exploitation, les limites de quantification réglementaires prises en considération sont les LQ de l'avis relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » [17], soit :

- 30 ng/L pour le 4-ter-octylphénol (4-t-OP),
- 100 ng/L pour le 4 nonylphénol (4-NP),
- 100 ng/L pour le 4-nonylphénol monoéthoxylate (NP1EO) et
- 50 ng/L pour le bisphénol A (BPA).

4.3.1 RESULTATS OBTENUS POUR LES CONTROLES QUALITE

Le Tableau 17 présente les résultats des blancs de système d'échantillonnage, réalisés au laboratoire, en amont de la campagne (§4.2.3).

Pour certains échantillonnages, l'analyse a été doublée. La sélection a porté sur les échantillonnages réalisés à l'aide d'un matériel d'échantillonnage jugé « critique », c'est-à-dire, composé de plastique : canne de prélèvement équipée d'un collecteur en plastique, seau polyéthylène ou bouteille horizontale. Dans ce cas, l'histogramme représente la moyenne des deux valeurs avec l'écart-type associé, sous forme de barres d'erreur. Si l'un des deux résultats était <LQ, il a été pris égal à LQ/2, pour le calcul de la moyenne.

Tableau 17 : Concentrations mesurées dans les blancs « système d'échantillonnage »

Concentrations en ng/L		4 Ter BPOH	OP	NPOH	OP1EO
		4-ter-Butylphénol	4-ter-Octylphénol	4 Nonylphénol	4-Octylphénol monoéthoxylate
Matériels testés	VA	<100	25	<150	14
	Canne + VA	<100	<10	<50	<10
	Seau PE + VA	<100	<10	<50	<10
	Seau Inox + VA	<100	<10	<50	<10
	BH + VA	<100	<10	<50	<10
	PTFE + VA	<100	<10	<50	13
Concentrations en ng/L		NP1EO	BPA	OP2EO	NP2EO
		4-Nonylphénol monoéthoxylate	Bisphénol A	4-Octylphénol diéthoxylate	4-Nonylphénol diéthoxylate
Matériels testés	VA	<150	461	22	<250
	Canne + VA	<100	18	<10	<200
	Seau PE + VA	<100	32,5	<10	<200
	Seau Inox + VA	<100	35	<10	<200
	BH + VA	<100	<10	17,5	<200
	PTFE + VA	<100	43	<10	<200
	Valeurs quantifiées				

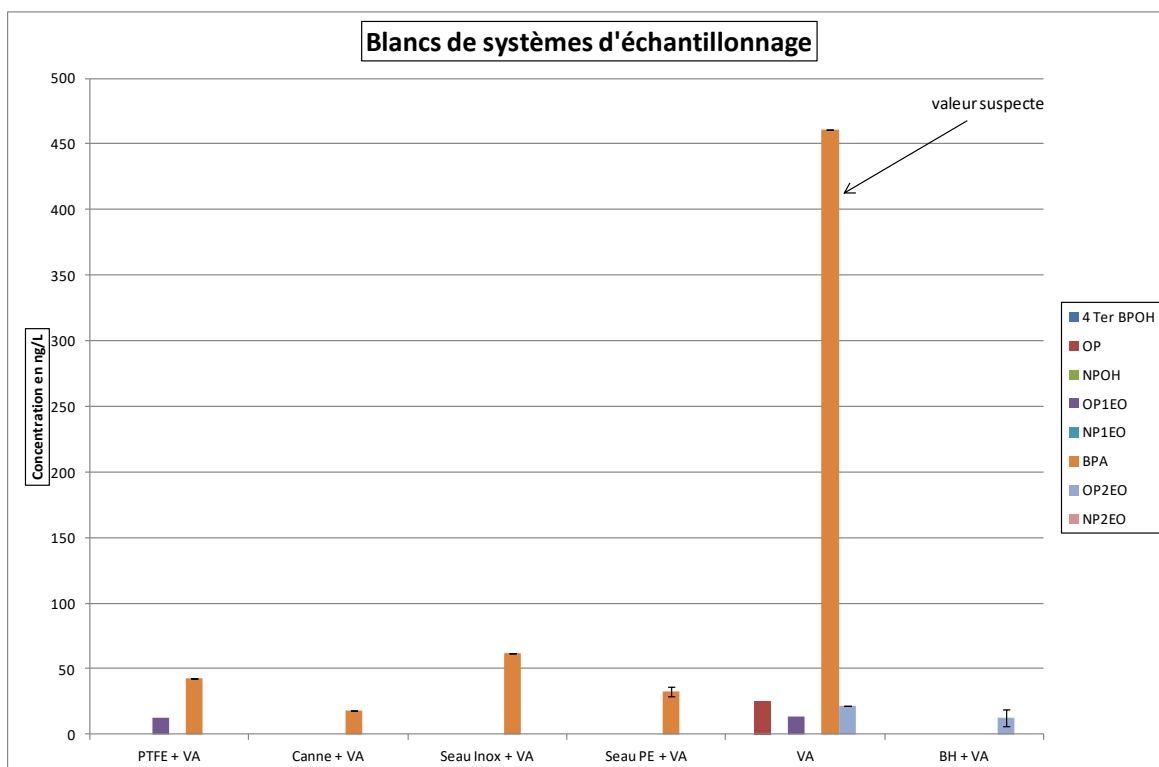


Figure 12 : Résultats des blancs système d'échantillonnage

Pour l'ensemble des matériels testés, les concentrations retrouvées en 4-tert-Octylphénol, 4 Nonylphénol, 4-Octylphénol monoéthoxylate et en bisphénol A sont inférieures aux limites réglementaires sauf pour le flacon verre ambré, qui présente une concentration à 461 ng/L de bisphénol A. Le flacon verre ambré est le matériel qui nécessite le moins de manipulations pour la réalisation des blancs. Tous les blancs de système d'échantillonnage ont été réalisés le même jour, dans les mêmes conditions et par le même opérateur. L'analyse de ces substances présentant des difficultés (§ 4.3.2.2), un problème analytique sur cette valeur est suspecté.

4.3.2 RESULTATS OBTENUS LORS DES OPERATIONS D'ECHANTILLONNAGE

4.3.2.1 METHODOLOGIE

Afin de faciliter la lecture et l'exploitation des données, plusieurs graphiques ont été représentés dans la suite du rapport :

- Un graphique présentant l'impact des matériels d'échantillonnage.
Pour certains échantillonnages, l'analyse a été doublée. Il s'agit d'échantillonnages réalisés à l'aide d'un matériel d'échantillonnage jugé « critique », c'est-à-dire, composé de plastique : flacon canne, seau polyéthylène et bouteille horizontale. Dans ce cas, l'histogramme représente la moyenne des deux valeurs avec l'écart-type associé, sous forme de barres d'erreur. Si un des deux résultats était <LQ, il a été pris égal à LQ/2 pour le calcul de la moyenne.
- Des graphiques présentant l'impact du conditionnement de l'équipement de l'opérateur ;
- Les données brutes sont disponibles en Annexe 5.

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

4.3.2.2 DIFFICULTES ANALYTIQUES SUR CE TYPE DE COMPOSES

L'analyse des alkylphénols et du bisphénol A est sujette aux contaminations. Les voies de contamination sont multiples : par les ambiances (détergents ménagers, poussières), par les opérateurs (ne pas utiliser de gants latex, PVC mais des gants nitriles), par les matériels (ne pas utiliser de matériaux plastiques mais du verre borosilicaté, ne pas laisser la verrerie à l'air libre, utiliser des bouchons ou de l'aluminium), et lors du nettoyage (ne pas utiliser de détergents ni de solvants de laboratoire et privilégier la calcination quand cela est possible). L'analyse des alkylphénols et du bisphénol A requiert donc une attention particulière à toutes les étapes de sa réalisation.

4.3.2.3 RESULTATS « IMPACT DU MATERIEL D'ECHANTILLONNAGE »

L'objectif de cet essai était de vérifier si le matériel utilisé pour réaliser des échantillonnages dans différents milieux avait un impact sur les données de surveillance des alkylphénols et du bisphénol A et si le protocole de nettoyage des matériels d'échantillonnage était adapté à ces paramètres (absence de relargage d'alkylphénols ou de bisphénol A lors des échantillonnages).

Les opérations d'échantillonnage ont été réalisées conformément au guide technique Aquaref [9].

Pour mémoire, avant de procéder à l'échantillonnage, il est nécessaire de rincer le matériel d'échantillonnage, ainsi que le flacon destiné à l'analyse, 3 fois avec l'eau du site. Afin de simuler une campagne d'échantillonnage (plusieurs points différents sur une même journée), les matériels d'échantillonnage ont été rincés chaque jour 3 fois avec l'eau du site. Ils n'ont pas été nettoyés en fin de journée, ce qui fait qu'au troisième jour, chaque matériel a été rincé 9 fois avec l'eau du site.

Les résultats pour le bisphénol A sont présentés dans la Figure 13 car seul le bisphénol A a été quantifié. Les données brutes en bisphénol A sont également présentées en annexe 5.

Pour les alkylphénols, la plupart des résultats sont <LQ ou proches de la LQ (+/- 50%). Le détail des résultats donné en annexe 5 et commenté au cas par cas.

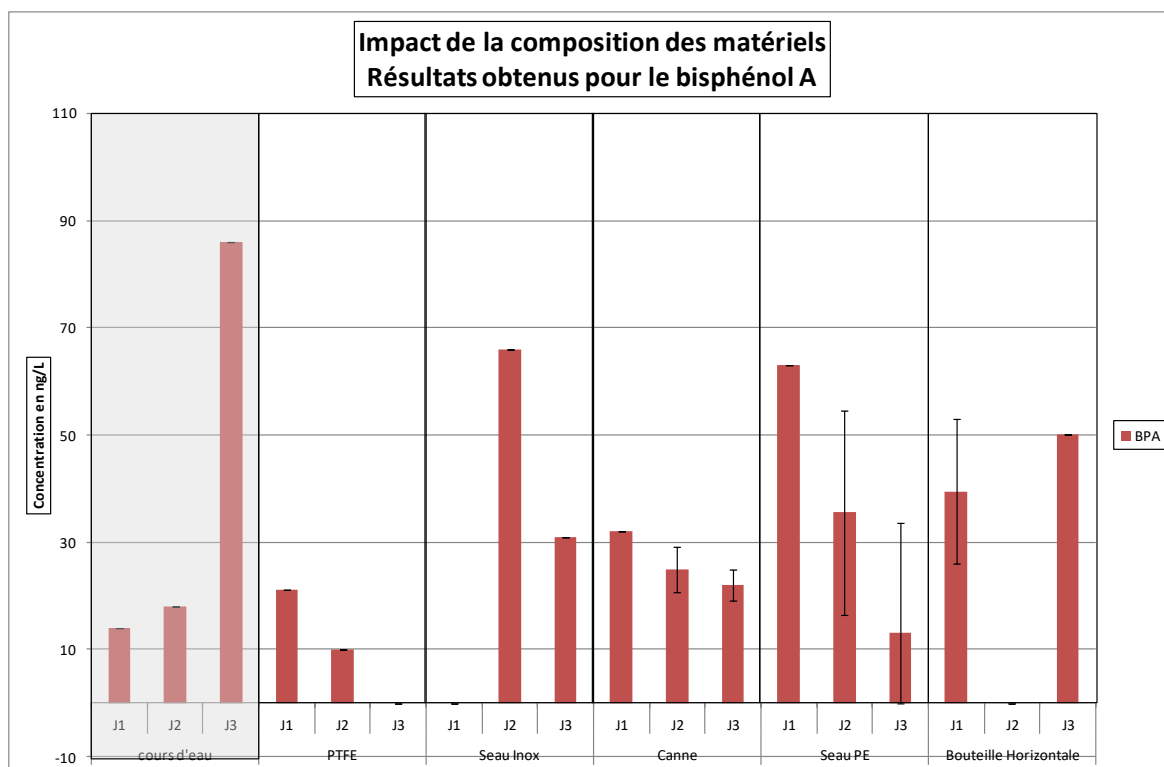


Figure 13 : Impact de la méthode d'échantillonnage sur les mesures de Bisphénol A

Pour trois des matériels : le PTFE, la canne de prélèvement équipée d'un collecteur en plastique et le seau PE, on observe :

- à J1 que les concentrations retrouvées avec ces 3 matériels sont supérieures à celles du cours d'eau ;
- une diminution de la concentration en bisphénol A jour après jour.

On peut supposer que le conditionnement (§ 3.2.1) du matériel contamine le système d'échantillonnage ou que le matériel lui-même relargue du bisphénol A. Pour ce paramètre, il faudrait éventuellement réaliser plus de rinçages avant de procéder à l'échantillonnage.

De plus, certains échantillons ont été analysés en double : « Canne » J2 et J3, « seau PE » J2 et J3 et « Bouteille Horizontale » J1. Les résultats montrent une forte variabilité analytique pour les échantillons confectionnés à l'aide des matériels suivants « seau PE » et la « Bouteille Horizontale ». Ceci montre que la contamination peut également provenir des étapes analytiques.

4.3.2.4 RESULTATS « IMPACT DU CONDITIONNEMENT DE L'EQUIPEMENT DE L'OPERATEUR (WADERS) AVEC DU DETERGENT »

L'objectif de cet essai était de vérifier si les détergents utilisés pour le conditionnement des waders avaient un impact sur les résultats de surveillance des alkylphénols et du bisphénol A. Le protocole d'organisation des essais est présenté en annexe 4.

Pour cela, deux types de waders ont été testés : waders en néoprène et waders en PVC.

Avant départ sur la station de référence, les deux types de waders ont été conditionnés (§ 4.2.4) avec l'un des détergents suivants : labwash (L), teepol (T) ou nettoyant concentré pin (NCP).

Sur la station de référence, les deux opérateurs équipés chacun du même type de waders (ayant subi le même nettoyage) ont effectué un échantillonnage direct à pied dans le cours d'eau. Chaque opérateur a rempli deux flacons par type de waders testé.

Cette opération a été conduite sur plusieurs jours afin de tester les 3 types de détergents. Les résultats sont présentés dans les Figure 14 (waders en néoprène) et Figure 15 (waders en PVC).

En parallèle, une recherche des alkylphénols et du bisphénol A dans les 3 détergents purs a été réalisée. Aucun alkylphénol ou biphénol A n'a été retrouvé dans ces détergents (concentration < LQ laboratoire).

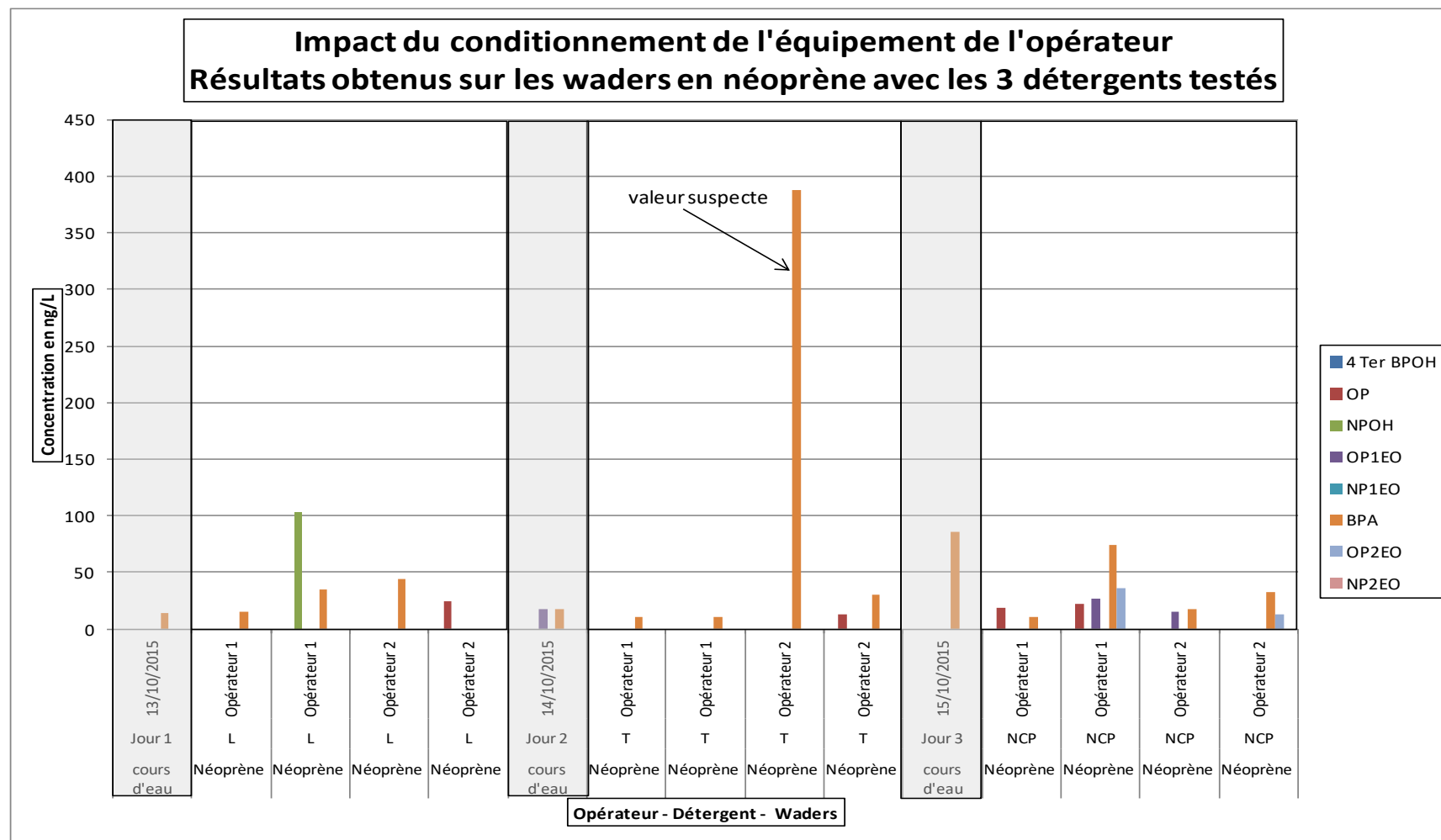


Figure 14 : Résultats obtenus avec les waders néoprène, pour les 3 jours d'essai

Légende :
 L : détergent labwash
 T : détergent teepol
 NCP : nettoyeur concentré pin

Concernant l'utilisation de waders en néoprène :

- Le bisphénol A est systématiquement quantifié dans le cours d'eau et dans tous les essais à des teneurs généralement inférieures à la limite de quantification réglementaire (50 ng/L).
- Une valeur a été identifiée comme étant suspecte. Il s'agit du résultat « jour 2 – Teepol – opérateur 2 », pour lequel on obtient dans le premier échantillon une concentration de 388 ng/L de bisphénol A. Dans le deuxième échantillon (qui a été réalisé tout de suite après le premier et dans les mêmes conditions (soit un double échantillonnage)) la concentration quantifiée est de 30 ng/L de bisphénol A. Ce même constat est observé le troisième jour. Il s'agit du résultat « jour 3 – NCP – opérateur 1 », pour lequel on obtient dans le deuxième échantillon une concentration de 74 ng/L de bisphénol A.
- La variabilité analytique observée (résultats « jour 2 – Teepol – opérateur 2 » et « jour 3 – NCP – opérateur 1 ») semble mettre en évidence la présence de contamination lors de l'étape d'analyse.
- Concernant les alkylphénols, seul le 4-nonylphénol est quantifié à 103 ng/L, valeur très proche de la LQ réglementaire qui est à 100 ng/L ; pour les autres, ils ne sont pas quantifiés ou à des valeurs inférieures aux limites de quantification réglementaires.

Les résultats obtenus avec les waders néoprène montrent que le conditionnement des waders ne semble pas avoir eu d'impact sur les résultats d'échantillonnage, quel que soit le détergent testé.

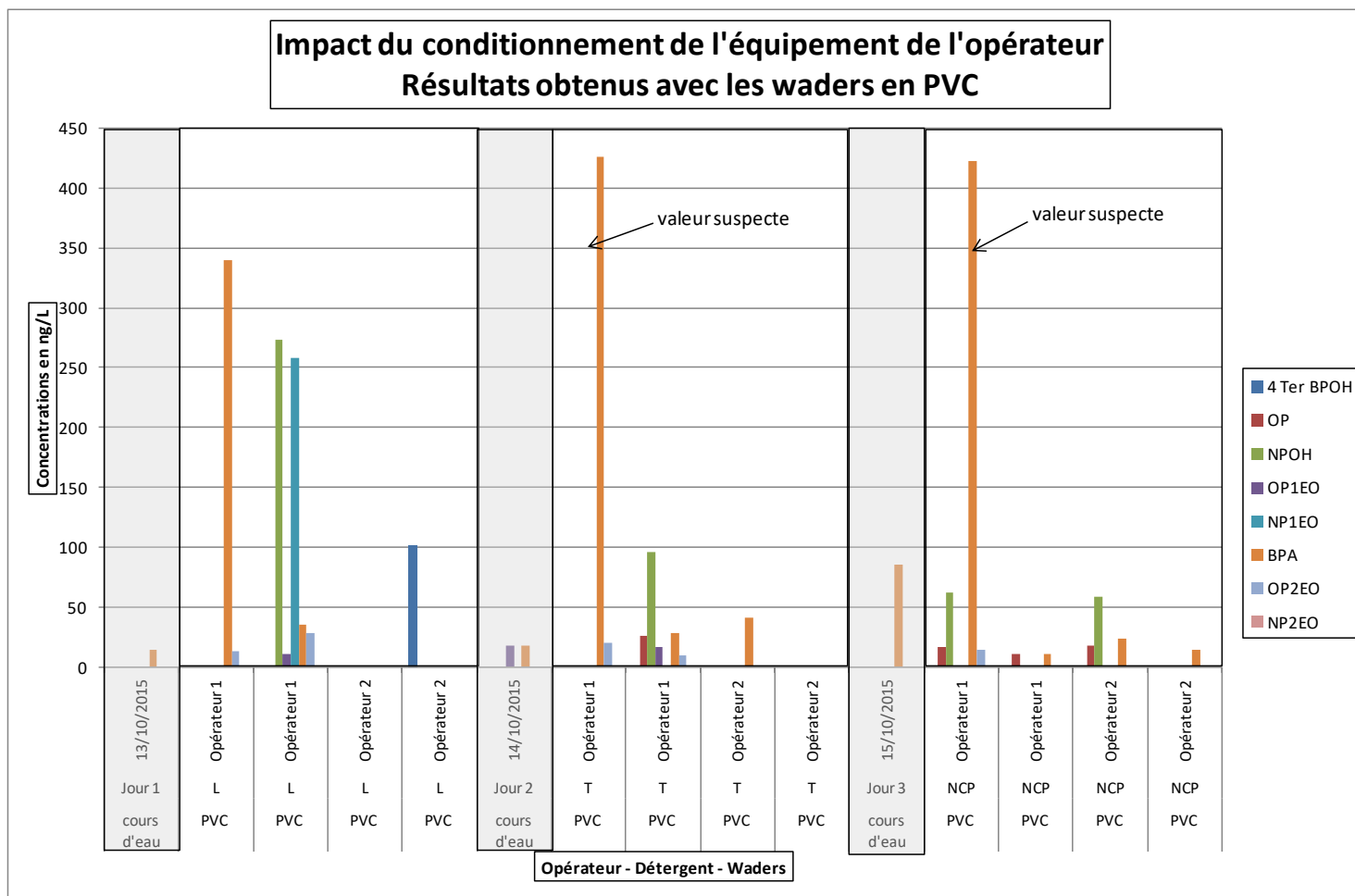


Figure 15 : Résultats obtenus avec les waders PVC, pour les 3 jours d'essai

Légende :
L : détergent labwash
T : détergent teepol
NCP : nettoyeur concentré pin

Concernant l'utilisation de waders en PVC :

- Les résultats obtenus avec les waders PVC montrent que le bisphénol A est quantifié dans 12 échantillons sur les 15 analysés.
- Pour chaque journée d'essai, un échantillonnage direct dans le cours d'eau a été réalisé afin de savoir si le milieu contenait des alkylphénols et du bisphénol A. Les concentrations en bisphénol A dans le cours d'eau pendant les essais sont comprises entre 14 et 86 ng/L, la contamination ne vient donc pas du milieu. Elle peut provenir soit de l'équipement de l'opérateur ou d'une contamination pendant l'analyse.
- Pour l'opérateur 1, lors de l'échantillonnage 1, quel que soit le détergent testé, le BPA est quantifié à des teneurs comprises entre 340 et 430 ng/L. Cependant, lors de l'échantillonnage 2, le BPA n'est quantifié qu'à des teneurs de 40 ng/L maximum. Pour l'opérateur 2, les teneurs en BPA sont au maximum de 40 ng/L. La contamination la plus plausible semble être une contamination liée à l'étape d'analyse.

Les résultats obtenus avec les waders en PVC montrent la présence de contamination sur les résultats en bisphénol A et en certains alkylphénols. Toutefois, l'origine de cet impact est difficilement explicable. Des essais complémentaires sont nécessaires afin de statuer si l'origine de cette contamination est spécifique à la nature des waders (PVC), à l'étape d'analyse ou à l'opérateur.

4.4 CONCLUSION

Ces travaux mettent en évidence que :

- L'analyse des alkylphénols et du bisphénol A est très sensible aux contaminations. Elle requiert donc une attention particulière à toutes les étapes de sa réalisation (échantillonnage et analyse).
- Les détergents testés, utilisés pour le conditionnement des waders ne contiennent pas d'alkylphénols ou de bisphénol A et de ce fait ne semblent pas avoir d'impact sur les résultats obtenus pour les alkylphénols et le bisphénol A.
- L'utilisation de waders en néoprène ne semble pas avoir d'impact sur les résultats obtenus. Les dispersions observées entre deux échantillonnages par un même opérateur semblent plutôt liées à une contamination durant l'étape analytique.
- Par contre au regard des données disponibles concernant les waders en PVC, il est difficile d'en tirer des conclusions (contamination lors de l'étape d'analyse, relargage des waders etc.). Toutefois, la matière de ces waders (PVC) est susceptible de relarguer du bisphénol A.
- Le rinçage du matériel avant de procéder à l'échantillonnage est une étape importante, primordiale pour la recherche des alkylphénols et du bisphénol A. Le nombre de rinçages devrait être plus conséquent pour la recherche de ces paramètres (> 3 fois). Ceci devrait être intégré aux recommandations des guides techniques AQUAREF.
- La nécessité de poursuivre ce type d'étude, notamment sur le bisphénol A, afin de confirmer ou d'infirmer les résultats de cette étude (impact waders PVC, impact matériel).

5. 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 composés perfluorés dans les eaux AQUAREF 2013 –45p, DRC-13-136902-13436A
- [4] Arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R, 212-22 du code de l'environnement
- [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] Directive 2003/53/CE du parlement européen et du conseil du 18 juin 2003, 2003/53/CE, 2003/53/CE,
- [7] Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil du 12 août 2013, 2013/39/UE, 2013/39/UE,
- [8] Fiche Méthode AQUAREF MA-57 « Parabènes Méthode d'analyse dans l'eau (fraction aqueuse) »
- [9] 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
- [10] 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
- [11] 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
- [12] FD T 90-524 « Contrôle qualité - Contrôle qualité pour l'échantillonnage et la conservation des eaux »
- [13] Comparaisons interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau Campagne 2015 :« Parabènes » INERIS – DRC-15-136908-10539A.
- [14] González-Mariño I, Quintana JB, Rodríguez I, Cela R. - Evaluation of the occurrence and biodegradation of parabens and halogenated by-products in wastewater by accurate-mass liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight-mass spectrometry (LC-QTOF-MS) - Water Res. 2011 Dec 15;45(20):6770-80.
- [15] Bahal SM, Romansky JM – Sorption of parabens by flexible tubings – Pharm Dev Technol. 2001 Aug ; 6(3) : 431-40
- [16] NF EN ISO 18857-2 Qualité de l'eau - Dosage d'alkylphénols sélectionnés - Partie 2 : dosage par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse d'alkylphénols, de leurs éthoxylates et du bisphénol A dans des échantillons non filtrés après extraction sur phase solide et dérivation
- [17] 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

ANNEXE 1

Parabènes - Protocole des essais de la 1ère campagne

Annexe 1 : Parabènes - Protocole des essais de la 1ère campagne

Etapes	Matériels concernés	Moyens
Préparation de la 1^{ère} campagne, opération réalisée au laboratoire du 14 /01 au 16 janvier 2015		
Conditionnement du matériel	Flacon verre ambré	Calcination à 500°C pendant quelques heures
	Seau en plastique Seau en inox Bouteille horizontale (téflon) Flacon de la canne	Application du protocole de nettoyage (guide technique opérationnel Aquaref)
	Flacon verre ambré Seau en plastique + flacon ambré Seau inox + flacon ambré Bouteille horizontale + flacon ambré Flacon de la canne + flacon ambré	Application du protocole « Blanc matériel d'échantillonnage » du FD T 90-524
		Eau de blanc mis en œuvre : Evian
1^{ère} campagne d'échantillonnage, opération réalisée sur la station de référence « Le Thérain à Héricourt-sur –Thérain » le 19/01/2015		
Echantillonnage de référence	Flacon verre ambré	Application du protocole du guide technique AQUAREF échantillonnage d'eau en cours d'eau
Avec gants nitrile à usage unique		Echantillonnage direct : à pied dans le cours d'eau
Echantillonnage	Flacon verre ambré Seau en plastique + flacon ambré Seau inox + flacon ambré Bouteille horizontale + flacon ambré Flacon de la canne + flacon ambré	3 opérateurs féminins
Sans utilisation de cosmétiques		Application du protocole du guide technique AQUAREF échantillonnage d'eau en cours d'eau
Avec gants nitrile à usage unique		
Echantillonnage	Flacon verre ambré Seau en plastique + flacon ambré Seau inox + flacon ambré Bouteille horizontale + flacon ambré Flacon de la canne + flacon ambré	3 opérateurs féminins
Sans utilisation de cosmétiques		Application du protocole du guide technique AQUAREF échantillonnage d'eau en cours d'eau
Sans gants nitrile à usage unique		

ANNEXE 2

Parabènes - Protocole d'application des cosmétiques et des produits d'hygiène corporels

*Annexe 2 : Parabènes - Protocole d'application des cosmétiques et des produits d'hygiène corporels
en vue des opérations d'échantillonnage du 28/01/2015*

	Mousse à raser	Shampooing	Crème soin du visage	Crème protection main	Crème solaire	Mascara	Fond de teint
Opérateur concerné	Masculin	Masculin / Féminin	Masculin / Féminin	Masculin / Féminin	Masculin / Féminin	Féminin	Féminin
Application	1 fois/jour	1 fois/jour	2 fois/jour	3 fois/jour	Avant essai	Avant essai	Avant essai
Démarrage de l'application	26/01/2015	26/01/2015	26/01/2015	26/01/2015	28/01/2015	28/01/2015	28/01/2015
Fin de l'application	28/01/2015 matin	28/01/2015 matin	28/01/2015 matin	28/01/2015 soir	28/01/2015 soir	28/01/2015 matin	28/01/2015 matin
Nombre total d'applications	3	3	5	9	3	1	1

ANNEXE 3

Protocole des essais de la seconde campagne

Annexe 3 : Parabènes - Protocole des essais de la seconde campagne

Etapes	Matériels concernés	Moyens
2ème campagne d'échantillonnage, opération réalisée sur la station de référence « Le Thérain à Héricourt-sur-Thérain » le 28/01/2015		
<u>Echantillonnage de référence</u> Avec gants nitrile à usage unique	Flacon verre ambré	Application du protocole du guide technique AQUAREF échantillonnage d'eau en cours d'eau Echantillonnage direct : à pied dans le cours d'eau
<u>Echantillonnage</u> Avec application de cosmétiques, produits d'hygiène corporels contenant des parabènes Avec gants nitrile à usage unique	Flacon verre ambré Seau en plastique + flacon ambré Seau inox + flacon ambré Bouteille horizontale + flacon ambré Flacon de la canne + flacon ambré	3 opérateurs féminins et 2 opérateurs masculins ayant appliqués durant les jours précédents et le jour de l'essai des cosmétiques et des produits d'hygiène corporels contenant des parabènes Application du protocole du guide technique AQUAREF échantillonnage d'eau en cours d'eau
<u>Echantillonnage</u> Avec application de cosmétiques, produits d'hygiène corporels contenant des parabènes Sans gants nitrile à usage unique (impact maximal)	Flacon verre ambré Seau en plastique + flacon ambré Seau inox + flacon ambré Bouteille horizontale + flacon ambré Flacon de la canne + flacon ambré	3 opérateurs féminins et 2 opérateurs masculins ayant appliqués durant les jours précédents et le jour de l'essai des cosmétiques et des produits d'hygiène corporels contenant des parabènes Application du protocole du guide technique AQUAREF échantillonnage d'eau en cours d'eau
<u>Contrôle Qualité :</u> Réalisation de blanc terrain Avec application de cosmétiques, produits d'hygiène corporels contenant des parabènes Avec gants nitrile à usage unique	Flacon verre ambré Seau en plastique + flacon ambré Seau inox + flacon ambré Bouteille horizontale + flacon ambré Flacon de la canne + flacon ambré	Application du protocole « Blanc terrain » du FD T 90-524 1 opérateur féminin Eau de blanc mis en œuvre : Evian

ANNEXE 4

Protocole des essais alkylphénols et bisphénol A

Annexe 4 : Protocole des essais alkylphénols et bisphénol A

Semaine s / Jours	Lieu	Equipements concernés	Tâches réalisées	Opérateurs
41	Laboratoire	Systèmes d'échantillonnage : VA, Canne, Seau PE, Seau Inox, BH, PTFE	Nettoyage des systèmes d'échantillonnage en appliquant la méthodologie décrite dans le guide technique opérationnel AQUAREF [11]	Opérateur 1
		Systèmes d'échantillonnage : VA, Canne, Seau PE, Seau Inox, BH, PTFE	Réalisation de blancs de systèmes d'échantillonnage	Opérateur 1
		Systèmes d'échantillonnage : VA, Canne, Seau PE, Seau Inox, BH, PTFE	Nettoyage des systèmes d'échantillonnage en appliquant la méthodologie décrite dans le guide technique opérationnel AQUAREF [11]	Opérateurs 1 et 2
		Waders : 2 néoprène, 2 PVC	Nettoyage avec le détergent 1	Opérateurs 1 et 2
42 Jour 1	Station de référence	Sonde multiparamètres	Mesures <i>in situ</i> ; Caractérisation du cours d'eau ; Recherche des alkylphénols et du bisphénol A ;	Opérateur 1
		Waders néoprène	Echantillonnage direct à pied dans le cours d'eau, détergent 1	Opérateurs 1 et 2
		Waders PVC	Echantillonnage direct à pied dans le cours d'eau, détergent 1	Opérateurs 1 et 2
		Systèmes d'échantillonnage : VA, Canne, Seau PE, Seau Inox, BH, PTFE	Echantillonnage avec les 6 systèmes d'échantillonnage hors du cours d'eau	Opérateur 1
	Laboratoire	Waders : 2 néoprène, 2 PVC	Nettoyage avec le détergent 2	Opérateurs 1 et 2
42 Jour 2	Station de référence	Sonde multiparamètres	Mesures <i>in situ</i> Recherche des alkylphénols et du bisphénol A ;	Opérateur1
		Waders néoprène	Echantillonnage direct à pied dans le cours d'eau, détergent 2	Opérateurs 1 et 2
		Waders PVC	Echantillonnage direct à pied dans le cours d'eau, détergent 2	Opérateurs 1 et 2
		Systèmes d'échantillonnage : VA, Canne, Seau PE, Seau Inox, BH, PTFE	Echantillonnage avec les 6 systèmes d'échantillonnage hors du cours d'eau	Opérateur 1
	Laboratoire	Waders : 2 néoprène, 2 PVC	Nettoyage avec le détergent 3	Opérateurs 1 et 2
42 Jour 3	Station de référence	Sonde multiparamètres	Caractérisation du cours d'eau ; Recherche des alkylphénols et du bisphénol A ; mesures <i>in situ</i>	Opérateur 1
		Waders néoprène	Echantillonnage direct à pied dans le cours d'eau, détergent 3	Opérateurs 1 et 2
		Waders PVC	Echantillonnage direct à pied dans le cours d'eau, détergent 3	Opérateurs 1 et 2
		Systèmes d'échantillonnage : VA, Canne, Seau PE, Seau Inox, BH, PTFE	Echantillonnage avec les 6 systèmes d'échantillonnage hors du cours d'eau	Opérateur 1
	Laboratoire	Waders : 2 néoprène, 2 PVC	Nettoyage pour stockage	Opérateurs 1 et 2

ANNEXE 5

Données brutes des essais Alkylphénols et bisphénol A

Annexe 5 : Données brutes des essais Alkylphénols et bisphénol A

libellé	4 Ter BPOH	OP	NPOH	OP1EO	NP1EO	BPA	OP2EO	NP2EO
	4-tert- butylphénol	4-tert- Octylphénol	4 Nonylphénol	4-Octylphénol monoéthoxylate	4-Nonylphénol monoéthoxylate	Bisphénol A	4-Octylphénol diéthoxylate	4- Nonylphénol diéthoxylate
Limite de quantification	<100	<10	<50	<10	<100	<10	<10	<200
Blanc Système échantillonnage Flacon PTFE	<100	<10	<50	13	<100	43	<10	<200
Blanc Système échantillonnage Flacon Canne	<100	<10	<50	<10	<100	18	<10	<200
Blanc Système d'échantillonnage Seau Inox	<100	<10	<50	<10	<100	62	<10	<200
Blanc Système d'échantillonnage Seau PE	<100	<10	<50	<10	<100	32,5	<10	<200
Blanc Système d'échantillonnage Flacon Verre Ambré	<100	25	<150	14	<150	461	22	<250
Blanc Système d'échantillonnage Bouteille Horizontale	<100	<10	<50	<10	<100	<10	17,5	<200
Recherche Alkylphénols + Bisphénol A dans le cours d'eau	<100	<10	<50	<10	<100	14	<10	<200
Waders Néoprène Détergent 1 Opérateur 1	<100	<10	<50	<10	<100	15	<10	<200
Waders Néoprène Détergent 1 Opérateur 1	<100	<10	103	<10	<100	35	<10	<200
Waders Néoprène Détergent 1 Opérateur 2	<100	<10	<50	<10	<100	44	<10	<200
Waders Néoprène Détergent 1 Opérateur 2	<100	25	<50	<10	<100	<10	<10	<200
Waders PVC Détergent 1 Opérateur 1	<100	<10	<50	<10	<100	340	13	<200
Waders PVC Détergent 1 Opérateur 1	<100	<10	273	11	258	35	28	<200
Waders PVC Détergent 1 Opérateur 2	<100	<10	<50	<10	<100	<10	<10	<200
Waders PVC Détergent 1 Opérateur 2	102	<10	<50	<10	<100	<10	<10	<200
Système échantillonnage Flacon PTFE	<100	<10	<50	<10	<100	21	<10	<200
Système échantillonnage Flacon Canne	<100	<10	<50	<10	<100	32	<10	<200
Système échantillonnage Seau Inox	<100	<10	<50	18	<100	<10	<10	<200
Système échantillonnage Seau PE	<100	<10	<50	<10	<100	63	<10	<200
Système échantillonnage Bouteille Horizontale	<100	<10	<50	<10	<100	39,5	<10	<200
Recherche Alkylphénols + Bisphénol A dans le cours d'eau	<100	<10	<50	18	<100	18	<10	<200
Waders Néoprène Détergent 2 Opérateur 1	<100	<10	<50	<10	<100	10	<10	<200
Waders Néoprène Détergent 2 Opérateur 1	<100	<10	<50	<10	<100	11	<10	<200
Waders Néoprène Détergent 2 Opérateur 2	<100	<10	<50	<10	<100	388	<10	<200
Waders Néoprène Détergent 2 Opérateur 2	<100	13	<50	<10	<100	30	<10	<200
Waders PVC Détergent 2 Opérateur 1	<100	<10	<50	<10	<100	426	20	<200
Waders PVC Détergent 2 Opérateur 1	<100	26	96	17	<100	29	10	<200
Waders PVC Détergent 2 Opérateur 2	<100	<10	<50	<10	<100	41	<10	<200
Waders PVC Détergent 2 Opérateur 2	<100	<10	<50	<10	<100	<10	<10	<200
Système échantillonnage Flacon PTFE	<100	<10	<50	<10	<100	10	<10	<200
Système échantillonnage Flacon Canne	<100	94	<50	29,5	<100	25	21	<200
Système échantillonnage Seau Inox	<100	<10	<50	<10	<100	66	<10	<200
Système échantillonnage Seau PE	<100	19,5	<50	<10	<100	35,5	<10	<200
Système échantillonnage Bouteille Horizontale	<100	<10	<50	<10	<100	<10	<10	<200
Recherche Alkylphénols + Bisphénol A dans le cours d'eau	<100	<10	<50	<10	<100	86	<10	<200
Waders Néoprène Détergent 3 Opérateur 1	<100	19	<50	<10	<100	11	<10	<200
Waders Néoprène Détergent 3 Opérateur 1	<100	22	<50	27	<100	74	36	<200
Waders Néoprène Détergent 3 Opérateur 2	<100	<10	<50	15	<100	17	<10	<200
Waders Néoprène Détergent 3 Opérateur 2	<100	<10	<50	<10	<100	32	13	<200
Waders PVC Détergent 3 Opérateur 1	<100	17	62	<10	<100	422	14	<200
Waders PVC Détergent 3 Opérateur 1	<100	11	<50	<10	<100	11	<10	<200
Waders PVC Détergent 3 Opérateur 2	<100	18	59	<10	<100	24	<10	<200
Waders PVC Détergent 3 Opérateur 2	<100	<10	<50	<10	<100	15	<10	200
Système échantillonnage Flacon PTFE	<100	58	<50	<10	<100	<10	<10	<200
Système échantillonnage Flacon Canne	<100	<10	<50	<10	<100	22	<10	<200
Système échantillonnage Seau Inox	<100	12	<50	34	<100	31	<10	<200
Système échantillonnage Seau PE	<100	<10	<50	<10	<100	27,5	<10	<200
Système échantillonnage Bouteille Horizontale	<100	<10	<50	<10	<100	50	<10	<200
		Valeurs retrouvées ponctuellement probablement dues à un problème analytique						