

Paramètres concernés : numéro CAS, code SANDRE

Les PolyBromoDiphénylEthers (PBDE) font partie de la famille des « retardateurs de flamme bromés ». Les PBDE sont principalement incorporés en tant qu'additifs ignifugeants dans de nombreux produits industriels et de consommation. En théorie, 209 congénères sont possibles selon le nombre d'atomes de brome et leur positionnement. Les PBDE sont commercialisés sous formes de mélanges techniques sous l'appellation : PentaBDE, OctaBDE, DécaBDE. Il convient de ne pas confondre ces appellations commerciales avec les familles de congénères de PBDE (par exemple, l'HexaBDE est l'ensemble des congénères comprenant 6 atomes de brome). En effet, les produits commerciaux sont constitués de mélanges de familles de PBDE comme présenté dans le tableau ci-dessous¹ :

| Nom du mélange | Proportions relatives des congénères constituant le mélange commercial en % | | | | | | |
|----------------|---|----------|---------|----------|---------|---------|---------|
| | TétraBDE | PentaBDE | HexaBDE | HeptaBDE | OctaBDE | NonaBDE | DécaBDE |
| PentaBDE | 33,7 | 54,6 | 11,7 | - | - | - | - |
| OctaBDE | - | - | 5,5 | 74,9 | 3,6 | 13,9 | 2,1 |
| DécaBDE | - | - | - | - | - | 3,0 | 97,0 |

La dégradation des PBDE dans l'environnement s'effectue par pertes successives d'atomes de brome conduisant à la formation de congénères PBDE de plus faible degré de bromation (ex : hexaBDE vers pentaBDE). Les congénères suivants sont actuellement surveillés dans les programmes de surveillance des milieux aquatiques et les eaux résiduaires :

| Paramètre SANDRE | N°CAS | Synonyme (selon le SANDRE) | Code SANDRE |
|----------------------------------|-------------|--|-------------|
| Tribromodiphényl éther BDE 28 | 41318-75-6 | 2,4,4'- tribromodiphényléther | 2920 |
| Tétabromodiphényl éther BDE 47 | 5436-43-1 | 2,2',4,4'- tétabromodiphényléther | 2919 |
| Pentabromodiphényl éther BDE 99 | 60348-60-9 | 2,2',4,4',5- pentabromodiphényléther | 2916 |
| Pentabromodiphényl éther BDE 100 | 189084-64-8 | 2,2',4,4',6- pentabromodiphényléther | 2915 |
| Hexabromodiphényl éther BDE 153 | 68631-49-2 | 2,2',4,4',5,5'- hexabromodiphényléther | 2912 |
| Hexabromodiphényl éther BDE 154 | 207122-15-4 | 2,2',4,4',5,6'- hexabromodiphényléther | 2911 |
| Somme 6 PBDE | - | Somme des BDE28, BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153 et BDE 154 | 7705 |
| Heptabromodiphényl éther BDE 183 | 207122-16-5 | 2,2',3,4,4',5',6- heptabromodiphényléther | 2910 |
| Décabromodiphényl éther BDE209 | 1163-19-5 | Décabromodiphényl oxyde | 1815 |

D'autres congénères de PBDE (regroupés au sein du groupe de paramètres [66]² du SANDRE) peuvent être présents dans les milieux aquatiques et les eaux résiduaires. Toutefois, ils ne sont pas actuellement inclus dans les listes réglementaires.

¹ Rapport BRGM/RP-54484-FR. 2006, Les composés perturbateurs endocriniens dans les eaux
(<http://www.brgm.fr/publication/pubDetailRapportSP.jsp?id=RSP-BRGM/RP-54484-FR>)

² <http://www.sandre.eaufrance.fr>

Contexte des mesures : Etat chimique et/ou substances pertinentes des eaux de surface et eaux souterraines (2^e cycle DCE - 2016-2021), et surveillance des eaux résiduaires

Norme de Qualité Environnementale (NQE) et Limites de Quantification (LQ) pour les PBDE inclus dans la surveillance

| Eaux de surface | | | | | | | | |
|---|-----------|-------------|--|--------------|--|-------------------------------------|---|----------------------|
| | Paramètre | Code SANDRE | NQE MA($\mu\text{g/L}$) ³ | | NQE CMA($\mu\text{g/L}$) ³ | | LQ ($\mu\text{g/L}$) ⁴ | |
| | | | Eaux douces | Eaux marines | Eaux douces | Eaux marines | Eaux douces | Eaux marines |
| Support Eau [3] | BDE 28 | 2920 | - | - | $\Sigma\text{PBDE}=0,14$ | $\Sigma\text{PBDE}=0,014$ | 0,001 | 0,001 |
| | BDE 47 | 2919 | | | | | 0,001 | 0,001 |
| | BDE 99 | 2916 | | | | | 0,001 | 0,001 |
| | BDE 100 | 2915 | | | | | 0,001 | 0,001 |
| | BDE 153 | 2912 | | | | | 0,001 | 0,001 |
| | BDE 154 | 2911 | | | | | 0,001 | 0,001 |
| Support Sédiment [6] | Paramètre | Code SANDRE | Mode de surveillance | | | | LQ ($\mu\text{g/kg MS}$) ⁴ | |
| | BDE 209 | 1815 | Substance pertinente Métropole et DOM ⁶ | | | | 20 | Objectif au 31.12.18 |
| Support Biote | Paramètre | Code SANDRE | NQE ($\mu\text{g/kg}$ poids humide) ³ | | LQ ($\mu\text{g/kg}$ poids humide) ⁷ | | | |
| | | | | | Poisson [4] - fraction analysée : muscle | Crustacés - gammarès [81] | Bivalves [21] | |
| | BDE 28 | 2920 | $\Sigma\text{PBDE}= 0,0085$ | | 0,05 | 2 | 0,05 | |
| | BDE 47 | 2919 | | | 0,05 | 2 | 0,05 | |
| | BDE 99 | 2916 | | | 0,05 | 2 | 0,05 | |
| | BDE 100 | 2915 | | | 0,05 | 2 | 0,05 | |
| BDE 153 | 2912 | 0,05 | | | 2 | 0,05 | | |
| BDE 154 | 2911 | 0,05 | | | 2 | 0,05 | | |
| Eaux souterraines | | | | | | | | |
| Support Eau [3] | Paramètre | Code SANDRE | Mode de surveillance | | | | LQ ($\mu\text{g/L}$) ⁴ | |
| | BDE 99 | 2916 | Analyse photographique métropole | | | | 0,001 | |
| | BDE 100 | 2915 | Analyse photographique métropole | | | | 0,001 | |
| Eaux résiduaires (RSDE-STEU) ⁵ | | | | | | | | |
| Support Eau [3] | Paramètre | Code SANDRE | LQ ($\mu\text{g/L}$) ⁴ | | | LQ ($\mu\text{g/L}$) ⁵ | | |
| | BDE 28 | 2920 | 0,02 | | | 0,04 | | |
| | BDE 47 | 2919 | 0,02 | | | 0,04 | | |
| | BDE 99 | 2916 | 0,02 | | | 0,04 | | |
| | BDE 100 | 2915 | 0,02 | | | 0,04 | | |
| | BDE 153 | 2912 | 0,02 | | | 0,04 | | |
| | BDE 154 | 2911 | 0,02 | | | 0,04 | | |
| | BDE 183 | 2910 | 0,02 | | | 0,04 | | |
| | BDE 209 | 1815 | 0,05 | | | 0,1 | | |

Dans le cadre de l'action RSDE ICPE⁸, seule une surveillance dans les matières en suspension (MES) était exigée lorsque le taux de MES était supérieur à 50 mg/L avec une LQ par PBDE fixée à 0,05 $\mu\text{g/L}$ en équivalent eau.

³ Les NQE proviennent de l'arrêté du 27 juillet 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement (MA : moyenne annuelle, CMA : concentration maximale admissible).

⁴ Les LQ sont issues de l'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, publié au Journal Officiel du 11 février 2017, à l'exception des LQ RSDE-STEU pour les eaux d'entrée de station d'épuration avec séparation des fractions avant analyse (MES > 250 mg/L)⁵.

Maîtrise de la qualité des données

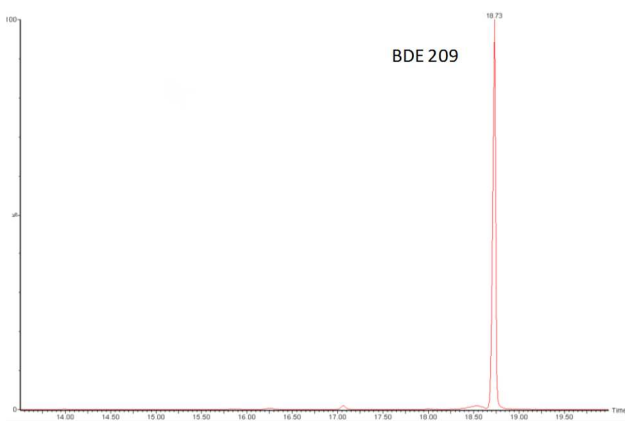
Les enjeux de la maîtrise de la qualité des données pour la mesure des PBDE sont principalement :

- Les risques de dégradation des composés au sein de l'échantillon et du processus de mesure en raison de leur caractère photosensible
- Le choix des étalons : identité des molécules et pureté
- La maîtrise de l'analyse instrumentale : séparation des congénères, levée des co-élutions, préservation du BDE 209 (connu pour être thermolabile)
- La maîtrise des blancs (un blanc de méthode doit être réalisé pour chaque série analytique)
- L'utilisation de matériaux de référence certifiés (MRC) : il existe des MRC permettant d'établir la traçabilité métrologique (solutions de référence certifiées) et MRC à matrice (sédiments, biote) permettant de démontrer l'exactitude des méthodes⁹.

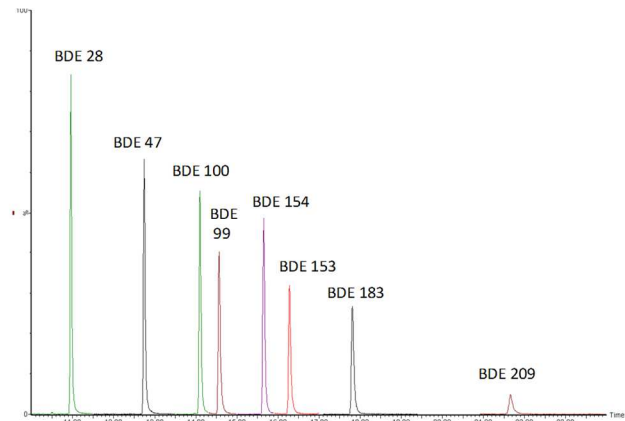
Focus sur l'analyse du BDE-209

Le BDE-209 est particulièrement instable sous l'exposition de la lumière et de la chaleur. Des précautions spécifiques doivent donc être mises en œuvre pour garantir la fiabilité de son analyse :

- Utilisation impérative d'un étalon isotopique ¹³C afin de refléter les effets de pertes et de dégradation lors de la préparation d'échantillon et de l'analyse
- Utilisation d'une colonne chromatographique courte (ex : 15 m) afin de réduire le temps d'exposition à la chaleur lors de l'analyse et la formation de produits de dégradation (voir exemples ci-dessous).



Chromatogramme de l'analyse du BDE 209 (pas de formation de sous-produit de dégradation avec une colonne courte)



Chromatogramme type de l'analyse d'un mélange de PBDE sur une colonne courte

⁵ Note technique du 12 août 2016 relative à la recherche de micropolluants dans les eaux brutes et dans les eaux traitées de stations de traitement des eaux usées et à leur réduction.

⁶ Substances pertinentes définies dans l'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.

⁷ Valeurs guide proposées par AQUAREF dans le guide « Opérations d'analyse physico-chimique du biote en milieu continental dans le cadre des programmes de surveillance DCE », version 2017.

⁸ Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation.

⁹ Cabillic, G. Labarraque – Inventaire des MRC disponibles pour les substances prioritaires de la DCE- Rapport AQUAREF 2014 – 13p.

<http://www.aquaref.fr/inventaire-mrc-disponibles-substances-prioritaires-dce>.

Méthodes normalisées et fiches méthodes AQUAREF

La technique instrumentale la plus largement utilisée pour l'analyse des PBDE est la GC/MS en mode EI ou NCI. Elle permet d'identifier et de quantifier l'ensemble des molécules à surveiller. D'autres méthodes comme celles utilisant la GC- HRMS sont possibles. La liste des méthodes ci-dessous n'est pas exhaustive.

(MA = méthode d'analyse Aquaref, librement accessible sur le site internet : http://www.aquaref.fr/methodes_validees)

■ Analyse dans l'eau

Norme NF EN 16694 (2015) Qualité de l'eau — Dosage du pentabromodiphényléther (PBDE) dans des échantillons d'eau totale — Méthode par extraction en phase solide (SPE) avec disques SPE, avec couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS).

MA-04 : Méthode d'analyse dans l'eau brute (MES < 0,05 g/L) et l'eau filtrée (MES > 50 mg/L) (extraction liquide/liquide avec du dichlorométhane puis analyse par GC/MS (EI ou NCI)).

MA-40 : Méthode d'analyse dans l'eau brute (MES < 100 mg/L) et l'eau filtrée (MES > 100 mg/L) (extraction liquide/liquide avec du dichlorométhane puis analyse par GC/MS/MS (EI)).

Enjeux de l'extraction : sélection d'une technique sur eau brute

Les propriétés physico-chimiques des PBDE favorisent fortement leur association à la phase particulaire. Les méthodes d'extraction doivent donc prendre en compte l'eau brute [fraction SANDRE 23]. Il peut être nécessaire de mener deux analyses en parallèle, sur la phase aqueuse de l'eau [fraction SANDRE 3] et sur la phase particulaire de l'eau [fraction SANDRE 156].

AQUAREF recommande l'extraction séparée des phases et l'emploi des techniques d'extraction suivantes :

| | Technique d'extraction de l'eau brute (seuil de coupure au-dessus duquel une extraction en parallèle des deux phases est recommandée*) | | | Technique d'extraction de la phase particulaire** |
|--|---|----------------|-------------------|---|
| | LLE | SPE sur disque | SPE sur cartouche | |
| BDE 28, BDE47, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154 | MES >150 mg/L | MES ≥ 500 mg/L | MES >30 mg/L | Soxhlet, PLE, sonication |

* Ces seuils sont des valeurs guides qui pourront être adoptées par le laboratoire s'il ne dispose pas d'autres données. Ces valeurs guides ne se substituent pas à une exigence réglementaire.

** D'autres méthodes (agitation, micro-ondes, ...) peuvent être utilisées mais il appartient au laboratoire d'en démontrer l'applicabilité.

■ Analyse dans les sédiments

Norme NF EN ISO 22032 (2009) : Dosage d'une sélection d'éthers diphenyliques polybromés dans des sédiments et des boues d'épuration.

MA-05 : Méthode d'analyse dans les boues et les sédiments (extraction par PLE avec dichlorométhane/hexane (v/v 1/1), purification par colonne de verre puis analyse par GC/MS (NCI)).

MA-49 : 6 polybromodiphényléthers, 17 polychlorobiphényles et 8 organochlorés. Méthode d'analyse dans les sédiments et les matières en suspension (extraction par PLE (cyclohexane/ acétone (90/10 v/v)), purification SPE florisol, analyse GC/ECD).

■ Analyse dans le biote

MA-07 : PBDE dans les biotes marins (extraction par PLE (dichlorométhane), purification GPC puis colonne de verre et analyse GC/MS (NCI)).

NB : Pour la définition des acronymes, se référer à la fiche méthode AQUAREF réf. MA-00.