

ETUDE DE STABILITE DE 4 PARABENES ET DE 7 COMPOSES PERFLUORES DANS DES ECHANTILLONS D'EAU DE SURFACE

A. ASSOUMANI, J. BEAUMONT, J.-P. BLANQUET,
A. EL-MASRI, S. NGO
Avril 2019

Programme scientifique et technique
Années 2017-2018

Document final

Avec le soutien de

**AGENCE FRANÇAISE
POUR LA BIODIVERSITÉ**
ÉTABLISSEMENT PUBLIC DE L'ÉTAT



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour les années 2017 et 2018 (convention AFB-INERIS) au titre de l'action C « Améliorer les opérations d'échantillonnage ».

Auteurs :

Azziz Assoumani
azziz.assoumani@ineris.fr

Jérôme Beaumont
jerome.beaumont@ineris.fr

Jean-Pierre Blanquet
jean-pierre.blanquet@ineris.fr

Ahmad El-Masri
ahmad.el-masri@ineris.fr

Sylvie Ngo
sylvie.ngo@ineris.fr

Vérification du document :

Cécile Miège (Irstea)
cecile.miege@irstea.fr

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

Pauline Moreau (BRGM)
P.Moreau@brgm.fr

Les correspondants

AFB : Nicolas Gaury, nicolas.gaury@afbiodiversite.fr

INERIS : Azziz Assoumani

Référence du document : Azziz Assoumani, Jérôme Beaumont, Jean-Pierre Blanquet, Ahmad El-Masri, Sylvie Ngo - Etude de stabilité de 4 parabènes et 7 composés perfluorés dans des échantillons d'eau de surface - Rapport AQUAREF 2018 - 33 p.

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

1. INTRODUCTION	7
2. ETUDE DE STABILITE DES PARABENES	8
2.1 Etudes préliminaires et recherche bibliographique	8
2.2 Méthodologie.....	8
2.3 Etude des moyens de stabilisation des parabènes.....	9
2.3.1 Moyens de stabilisation testés	9
2.3.2 Caractérisation initiale des deux types d'eau	10
2.3.3 Dopage des échantillons	10
2.3.4 Extraction et analyse.....	10
2.3.5 Exploitation des résultats.....	11
2.4 Etude de stabilité	14
2.4.1 Caractérisation de la matrice	14
2.4.2 Protocole de l'étude et niveau de dopage	14
2.4.3 Exploitation des résultats.....	15
2.5 Conclusion	18
3. ETUDE DE STABILITE DES COMPOSES PERFLUORES	19
3.1 Méthodologie.....	19
3.1.1 Choix des molécules	19
3.1.2 Extraction et analyse.....	19
3.1.3 Caractérisation initiale des matrices	19
3.1.4 Protocole de l'étude de stabilité et niveaux de dopage	20
3.1.5 Dopage des matrices	21
3.2 Exploitation des résultats	21
3.3 Conclusion	25
4. CONCLUSION DE L'ETUDE	26
5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	27
ANNEXES	29

RESUME

Cette étude avait pour objectif l'évaluation de la stabilité dans l'eau de 4 parabènes (Méthylparabène, Ethylparabène, Propylparabène et Butylparabène) d'une part et de 7 composés perfluorés (Acide perfluoro-n-hexanoïque (PFHxA), Acide perfluoro-n-heptanoïque (PFHpA), Acide perfluoro-n-octanoïque (PFOA), Acide perfluoro-décanoïque (PFDA), Acide perfluorohexane sulfonique (PFHxS), Acide perfluorooctane sulfonique (PFOS) et Acide perfluorodécane sulfonique (PFDS)), d'autre part.

Pour l'étude de la stabilité des parabènes, une étude préliminaire a été réalisée sur une eau minérale (eau d'Evian) et une eau de surface, dopées à 200 ng/L pour chaque parabène, pour identifier un moyen de stabiliser les concentrations des composés ciblés. Les résultats ont montré que l'acidification à pH = 3 (avec acide nitrique et acide formique) et la congélation permettaient de stabiliser les concentrations des parabènes testés dans ces eaux pendant 7 jours.

Ensuite, une étude de stabilité a été réalisée, dans le cadre d'un essai interlaboratoires, avec de l'eau de surface dopée et stabilisée au moyen de deux acides (acide ascorbique et acide nitrique). L'acide nitrique a permis de maintenir les concentrations des parabènes constantes durant 7 jours à 5 ± 3 °C (avec une instabilité maximale admissible à 20 %).

L'acide nitrique pourrait être employé lors du prélèvement des échantillons pour la stabilisation des concentrations des parabènes jusqu'à 7 jours à 5 ± 3 °C.

L'étude de stabilité des 7 composés perfluorés a été réalisée à 5 ± 3 °C sur une eau de surface dopée à deux niveaux de concentration (20 ng/L et 70 ng/L). Avec une instabilité maximale admissible à 20 %, tous les composés perfluorés étaient stables dans l'eau jusqu'à 4 jours quel que soit le niveau de concentration. Six composés (PFOA, PFDA, PFOS, PFHxA, PFHpA et PFHxS) perfluorés étaient stables jusqu'à 7 jours, dont 3 (PFHxA, PFHpA et PFHxS) jusqu'à 11 jours.

Mots clés (thématique et géographique) :

stabilité, parabènes, composés perfluorés, eau de surface, délai maximal avant analyse

ABSTRACT

The objective of the study was the assessment of the stability in water of 4 parabens (Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben et Butylparaben) and 7 perfluorinated compounds (Perfluoro-n-hexanoic acid (PFHxA), Perfluoro-n-heptanoic acid (PFHpA), Perfluoro-n-octanoic acid (PFOA), Perfluoro-decanoic acid (PFDA), Perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS), Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and Perfluorodecane sulfonic acid (PFDS)).

For the study of paraben stability, a preliminary study was carried out on mineral water (Evian water) and surface water, spiked at 200 ng/L for each paraben, to identify a way to stabilize the concentrations of the targeted compounds. The results showed that acidification at pH = 3 (with nitric acid and formic acid) and freezing allowed to stabilize the concentrations of parabens tested in water for 7 days. Subsequently, a stability study was performed in an interlaboratory test with surface water stabilized with two acids (ascorbic acid and nitric acid). Nitric acid maintained constant paraben concentrations for 7 days at 5 ± 3 °C (with maximum allowable instability at 20 %).

Nitric acid could be used when taking samples for stabilization of paraben concentrations up to 7 days at 5 ± 3 °C.

The stability study of the 7 perfluorinated compounds was carried out at 5 ± 3 °C on surface water spiked at two concentration levels (20 ng/L and 70 ng/L). With maximum allowable instability at 20 %, all perfluorinated compounds were stable in water for up to 4 days irrespective of the level of concentration. Six perfluorinated compounds (PFOA, PFDA, PFOS, PFHxA, PFHpA and PFHxS) were stable for up to 7 days, including 3 (PFHxA, PFHpA and PFHxS) up to 11 days.

Key words (thematic and geographical area):

stability, parabens, perfluorinated compounds, surface water, maximal time before analysis

PRÉAMBULE

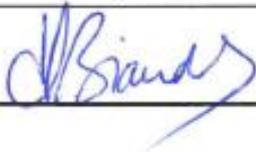
Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

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 équivalents 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	A. Assoumani	H. Biaudet	M. Durif
Qualité	Unité « Analyses pour l'environnement » Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité « Analyses pour l'environnement » Direction des Risques Chroniques	Responsable du Pôle « Caractérisation de l'Environnement » Direction des Risques Chroniques
Visa			

1. INTRODUCTION

Dans le cadre de la surveillance des milieux aquatiques, de fortes contraintes concernant l'analyse d'échantillons d'eau existent pour les départements et régions d'outre-mer (DROM). En effet, l'analyse de certains paramètres tels que les substances organiques n'est pas réalisée par les laboratoires locaux. Ainsi, de nombreux échantillons d'eau sont envoyés en métropole pour y être analysés, ce qui induit un délai de mise en analyse allant de 48 à 72 h. Le problème de la conservation des échantillons et par extension de la stabilité des substances à surveiller se pose particulièrement pour les DROM.

En 2014 et 2015, un état des lieux [1] a été effectué sur les données de stabilité pour environ 450 substances dont la plupart font partie des listes de surveillance actuelles. Ce rapport montre qu'actuellement les données sont manquantes ou contradictoires pour de nombreuses substances, soulignant la nécessité d'apporter des informations supplémentaires en réalisant des études de stabilité.

C'est dans ce contexte qu'en 2015, le BRGM a réalisé une étude de stabilité de 46 pesticides dans des échantillons d'eau de surface [2]. En 2016, le BRGM a étudié la stabilité dans des eaux de surface de 11 substances pertinentes à surveiller [3], et l'INERIS et le LNE ont mené une étude sur la stabilité dans des eaux de surface de 17 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) [4]. En 2017 et 2018, deux études de stabilité ont été réalisées par l'INERIS au titre des programmes AQUAREF 2017 et 2018. Les résultats de ces études sont repris dans ce rapport ; ces études avaient porté sur 4 parabènes, faisant suite à des études conduites par le BRGM [3] et l'INERIS [5], et 7 composés perfluorés.

Les études de stabilité ont été réalisées en appliquant les lignes directrices d'un guide développé au sein d'AQUAREF [6]. La finalité de ces travaux est de mettre à disposition des laboratoires et des gestionnaires des exigences consolidées et harmonisées à respecter vis-à-vis des délais maximaux admissibles avant analyse (DMAA) des échantillons d'eau de surface.

Ce rapport présente les études de stabilité de 4 parabènes (Méthylparabène, Ethylparabène, Propylparabène et Butylparabène) d'une part et de 7 composés perfluorés (Acide perfluoro-n-hexanoïque (PFHxA), Acide perfluoro-n-heptanoïque (PFHpA), Acide perfluoro-n-octanoïque (PFOA), Acide perfluoro-décanoïque (PFDA), Acide perfluorohexane sulfonique (PFHxS), Acide perfluorooctane sulfonique (PFOS) et Acide perfluorodécane sulfonique (PFDS)), d'autre part, dans les eaux de surface. La méthodologie choisie ainsi que la mise en œuvre de l'étude y sont décrites. Puis, une discussion sur la validation des données et leur exploitation sont présentées. Pour chaque substance, le DMAA découlant de cette étude est annoncé.

2. ETUDE DE STABILITE DES PARABENES

2.1 ETUDES PRELIMINAIRES ET RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

En matière de travaux techniques, l'INERIS a organisé en 2015 une comparaison interlaboratoires (CIL) sur l'analyse des parabènes dans l'eau. Réalisée sans stabilisation des échantillons, une dégradation rapide et notable des méthylparabène et éthylparabène a été constatée (une baisse de concentration allant jusqu'à 85 % en 24 h pour le méthylparabène, et jusqu'à 47 % en 48 h pour l'éthylparabène). A la suite de cette CIL, l'INERIS a contacté le bureau interprofessionnel d'études analytiques (BIPEA) afin de participer à la conduite d'une autre CIL sur l'analyse des parabènes. Cette fois, les échantillons d'eau ont été acidifiés à l'acide ascorbique, utilisé par le BIPEA pour des raisons de praticité. En effet, cet acide était utilisé sous forme d'ampoule dont le contenu était directement ajouté à l'échantillon. Les résultats de l'étude de stabilité conduite durant la CIL ont montré que l'acidification à l'acide ascorbique n'était pas suffisamment efficace pour permettre la stabilisation des concentrations des parabènes dans les échantillons d'eau testés.

A la suite des études réalisées par le BRGM [3] et l'INERIS [5] et des CIL Parabènes mettant en évidence l'instabilité des concentrations des parabènes dans l'eau, une étude bibliographique a été conduite afin d'identifier (i) si les causes de cette instabilité étaient connues ou suspectées et (ii) si des moyens pour la contrôler ou l'enrayer avaient été développés. Dans la revue de Haman et al. [7], il est rapporté que les parabènes sont biodégradables en conditions aérobies, photodégradables, et hydrolysables à pH basiques supérieurs à 7. Le degré de dégradation varie selon le type de parabène. En revanche, ils sont stables en solution acide. En effet, Eriksson et al. [8] ont évalué la stabilité des 4 parabènes de notre étude dans des eaux grises (eaux usées domestiques faiblement polluées, par exemple, eaux d'évacuation d'une douche ou d'un lavabo) et de l'eau ultra pure à différents pH (pH 3, 7 et 11) conservées à 15 °C pendant 18 jours. Les concentrations des 4 parabènes sont restées stables pour les échantillons d'eau à pH 3, alors qu'une diminution notable de la concentration a été observée au bout d'un jour pour les échantillons d'eau à pH 7 et 11. Une autre étude a montré l'impact du chlore dans l'eau sur la stabilité des parabènes [9]. En présence de chlore libre, 80 % des parabènes se transforment en parabènes chlorés. De plus, plus la concentration de chlore est élevée, plus vite les parabènes se dégradent. L'étude a notamment montré que l'effet du chlore est accentué lorsque le pH de l'eau est basique. Les résultats de cette étude suggèrent que l'ajout de thiosulfate de sodium, pour neutraliser le chlore, et l'acidification pourraient ainsi permettre de stabiliser les concentrations de parabènes.

2.2 METHODOLOGIE

Deux études ont été réalisées sur la famille des parabènes. Tout d'abord une étude des moyens de stabilisation des parabènes a été conduite dans l'eau d'Evian et dans une eau de surface. Par la suite, une étude de stabilité a été menée dans le cadre d'une comparaison interlaboratoires organisée par le BIPEA dans une eau de surface. Les lignes directrices du guide méthodologique pour la réalisation d'études de stabilité publié par AQUAREF [6] ont été mises en œuvre dans ces études.

Pour ces deux études, le travail s'est focalisé sur les 4 parabènes présentés dans le Tableau 1, pour lesquels les objectifs étaient d'identifier un moyen de stabilisation et de l'éprouver en conditions de CIL. Certains de ces parabènes sont inclus dans l'arrêté du 07 août 2015 en tant que substances pertinentes, d'où l'intérêt de consolider les connaissances sur leur stabilité.

Tableau 1 : Parabènes sélectionnés pour l'étude de stabilité

Substances	Code SANDRE
Méthylparabène*	6695
Ethylparabène*	6644
Propylparabène*	6693
Butylparabène	6988

* : substances incluses dans l'arrêté du 07 août 2015 en tant que substances pertinentes à surveiller

2.3 ETUDE DES MOYENS DE STABILISATION DES PARABENES

2.3.1 Moyens de stabilisation testés

Les moyens de stabilisation ont été sélectionnés sur la base des études conduites précédemment par le BRGM et l'INERIS, et de l'étude bibliographique (paragraphe 2.1).

Un témoin et quatre stratégies potentielles de stabilisation ont été mis en œuvre :

- témoin (sans moyen de stabilisation)
- acidification à l'acide formique (pH = 3)
- acidification à l'acide nitrique (pH = 3)
- ajout de thiosulfate de sodium ($[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 50 \text{ mg/L}$)
- congélation

Ce protocole a donc été effectué selon les étapes suivantes :

- dopage par flacon pour les 2 types d'eau le premier jour de l'essai (T_0) ;
- stockage des échantillons (témoin, et tests de stabilisation avec les acides et avec le thiosulfate de sodium) en flacons à une température de $5 \pm 3 \text{ °C}$ afin de simuler les conditions de transports des échantillons recommandées par AQUAREF et la norme NF EN ISO 5667-3 [10]. Pour le test de conservation par congélation, les flacons ont été conservés au congélateur à une température de $- 18 \text{ °C}$;
- extraction et analyse des échantillons à chaque date de prélèvement. Le terme « prélèvement » se réfère à l'action de prendre un des flacons de l'étude pour réaliser l'analyse. Le Tableau 2 présente les dates des prélèvements réalisés pour l'étude des moyens de stabilisation dans les deux types d'eau. Six prélèvements ont été réalisés pour les échantillons conservés à $5 \pm 3 \text{ °C}$; et deux prélèvements, un en début et un en fin de manipulation, ont été réalisés pour les échantillons conservés à $- 18 \text{ °C}$.

Tableau 2 : Date des prélèvements pour la réalisation de l'étude des moyens de stabilisation des parabènes dans l'eau

Eau d'Evian	T_0	$T_{1 \text{ jour}}$	$T_{2 \text{ jours}}$	$T_{3 \text{ jours}}$	$T_{4 \text{ jours}}$	$T_{7 \text{ jours}}$	$T_{9 \text{ jours}}$
Témoin	1	1	1	1	1	1	
Ac. formique	1	1	1	1	1	1	
Ac. nitrique	1	1	1	1	1	1	
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1	1	1	1	1	1	
Congélation	1						1
Eau de l'Oise	T_0	$T_{1 \text{ jour}}$	$T_{2 \text{ jours}}$	$T_{5 \text{ jours}}$	$T_{6 \text{ jours}}$	$T_{7 \text{ jours}}$	
Témoin	1	1	1	1	1	1	
Ac. formique	1	1	1	1	1	1	
Ac. nitrique	1	1	1	1	1	1	
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1	1	1	1	1	1	
Congélation	1					1	

Conformément au plan d'expériences présenté dans le Tableau 2, pour chaque type d'eau, 26 flacons de 10 mL ont été préparés. Un seul flacon a été préparé par date de prélèvement et condition de stabilisation testé, c'est-à-dire qu'aucun réplicat de manipulation n'a été réalisé pour cette étude préliminaire dont l'objectif était d'identifier un mode de stabilisation adéquat. Chaque flacon a ensuite été dopé et homogénéisé individuellement (cf paragraphe 2.3.3). Les flacons correspondant à la date de prélèvement T_0 ont été extraits directement après leur préparation.

2.3.2 Caractérisation initiale des deux types d'eau

L'étude des moyens de stabilisation des parabènes dans l'eau a été conduite dans l'eau d'Evian et une eau de surface (eau de l'Oise). Chaque type d'eau a été caractérisé sans étape de filtration préalable. Les résultats de la caractérisation physico-chimique des deux eaux sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Caractérisation physico-chimique des eaux d'Evian et de surface avant dopage et ajout des stabilisants

	pH	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	MES mg/L
Evian	7,2	595	-
Eau de surface	8,0	604	26

L'eau de surface est légèrement plus basique que l'eau d'Evian. En matière de conductivité, l'eau d'Evian et l'eau de surface ont des valeurs proches.

Les résultats de cette étude sont uniquement représentatifs de ce type de matrice, et ne peuvent être généralisés à toute eau de surface.

2.3.3 Dopage des échantillons

Le dopage des échantillons a été réalisé flacon par flacon. Les flacons en verre ambré de 10m L contenant 10 mL d'eau ont été dopés à l'aide d'une solution concentrée d'un mélange des 4 parabènes.

Le même niveau de concentration, représentatif du milieu (c'est-à-dire, qui est souvent retrouvé dans le milieu), a été sélectionné pour les deux types d'eau. La concentration sélectionnée est de 200 ng/L (soit 20 % du domaine d'application de la méthode analytique [5]).

L'étude a été conduite selon l'approche chronologique qui consiste à préparer la totalité des échantillons à T_0 , puis à extraire et analyser les échantillons à chaque date de prélèvement. La répétabilité de la méthode (fidélité intermédiaire) d'analyse des parabènes au niveau de concentration testé était suffisante pour permettre la conduite de l'étude des moyens de stabilisation des parabènes selon cette approche [5].

Après dopage et ajout d'acide ou de thiosulfate de sodium, les échantillons ont été répartis de manière aléatoire pour les différentes dates de prélèvement.

2.3.4 Extraction et analyse

Les échantillons d'eau dopés et les blancs ont été analysés selon la méthode AQUAREF MA-57 [5]. Brièvement, cette méthode consiste en :

- une filtration sur filtre en fibre de verre du type GF/F
- une extraction sur phase solide en ligne (SPE en ligne) ;
- une analyse par chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse triple quadripôle (LC-MS/MS) avec ionisation avec électrobulisaison (ElectroSpray Ionization, ESI) en mode négatif.

2.3.5 Exploitation des résultats

La Figure 1 présente l'évolution des concentrations des 4 parabènes dans les échantillons d'eau d'Evian selon le mode de stabilisation. La Figure 2 présente l'évolution des concentrations des parabènes dans l'eau de surface selon les mêmes conditions.

Une analyse de la concentration des 4 parabènes dans l'eau de surface avant dopage a également été réalisée. Pour les 4 parabènes, les concentrations étaient en-dessous des limites de quantification (< 5 ng/L) de la méthode.

Dans l'eau d'Evian (Figure 1), les concentrations des 4 parabènes sont stables jusqu'à 7 jours pour le témoin et les échantillons stabilisés par ajout d'acide ou de thiosulfate de sodium. Une diminution de concentration maximale de 4,7 % pour l'éthylparabène dans l'échantillon témoin a été observée. Ces résultats suggèrent que l'ajout d'agent stabilisant n'est pas nécessaire pour stabiliser les concentrations des parabènes étudiés dans l'eau d'Evian. Au bout de 9 jours, pour la stabilisation par congélation, une diminution plus importante de la concentration des 4 parabènes est observée, entre 15 et 19 %.

Dans l'eau de surface (Figure 2), les concentrations des 4 parabènes diminuent pour le témoin de 34 à 53 % entre T_0 et T_7 . La stabilité des parabènes semble liée à la taille de la chaîne alkyl : les parabènes à la chaîne alkyl la plus longue sont les plus stables, comme cela a déjà été observé dans les études du BRGM et de l'INERIS. En effet, le méthylparabène et l'éthylparabène présentent les diminutions de concentration les plus fortes avec 47 et 53 %, respectivement. Le propylparabène et le butylparabène présente des diminutions moins marquées avec 34 et 40 %, respectivement.

L'ajout d'acide (nitrique ou formique) et la congélation montrent des performances comparables pour la stabilisation des 4 parabènes. La diminution des concentrations mesurées varie de 3 à 14 % au bout de 7 jours, pour les 3 modes de stabilisation confondus.

En revanche, le thiosulfate de sodium semble moins efficace que l'ajout d'acide (nitrique ou formique) ou la congélation, quel que soit le parabène considéré. En effet, une diminution des concentrations des 4 parabènes allant de 21 à 28 % est observée. Ceci indique que la diminution du pH semble plus efficace pour stabiliser les concentrations de parabènes que l'ajout de thiosulfate de sodium.

Les résultats obtenus pour l'eau de l'Oise suggèrent que le pH basique ($\text{pH} > 8$) favorise l'instabilité des concentrations des parabènes, comme cela a été montré par Eriksson et al. [8]. Des phénomènes de sorption sur les matières en suspension (MES) pourraient également jouer un rôle dans l'instabilité des concentrations dans les échantillons d'eau de l'Oise.

Les différences de pH et de concentration de MES entre l'eau d'Evian et l'eau de Oise pourraient être à l'origine de la différence de stabilité des concentrations observée. Des études complémentaires de stabilité dans l'eau d'Evian (par exemple, à $\text{pH} > 8$) et l'eau de l'Oise filtrée permettraient confirmer ces hypothèses. Il est également possible que les bactéries présentes dans l'eau de l'Oise favorisent la dégradation des parabènes.

En pratique, l'ajout d'acide nitrique semble être le mode de stabilisation qui pourrait être utilisé pour les prélèvements sur le terrain. En effet, cette pratique est plus simple que la congélation en matière de logistique, et les opérateurs de prélèvement sont formés à l'utilisation de l'acide nitrique, contrairement à l'acide formique.

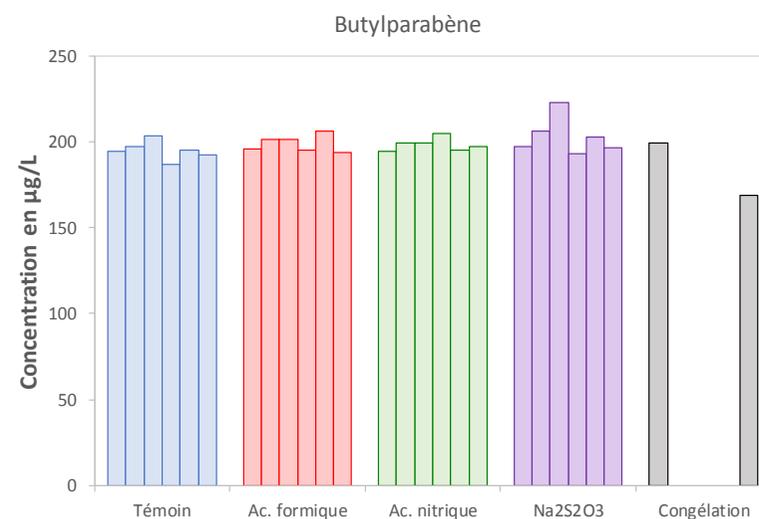
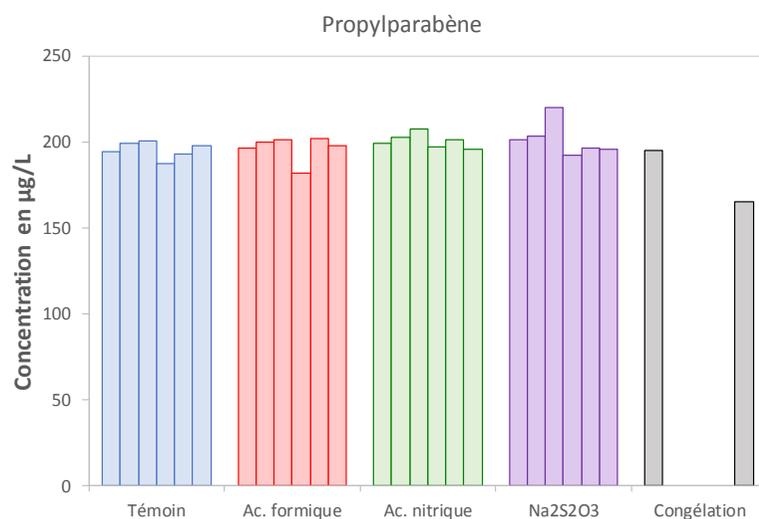
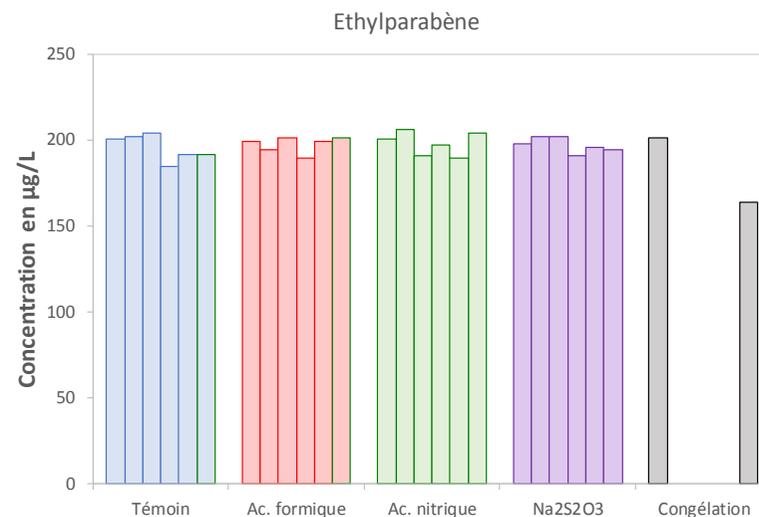
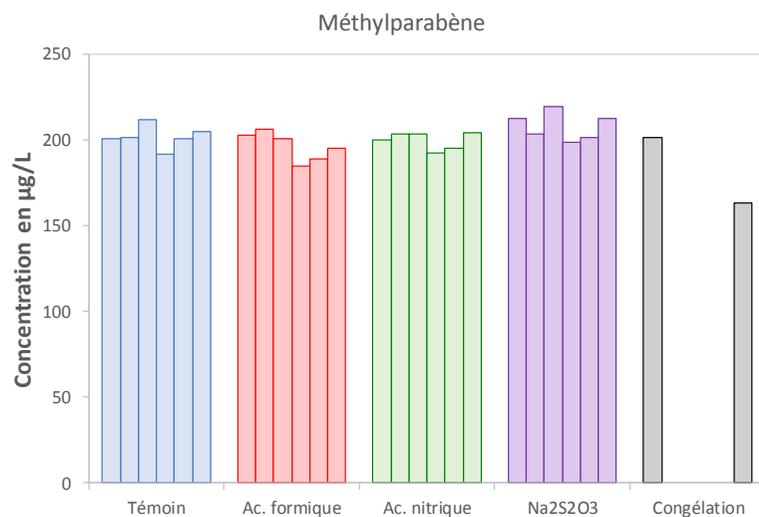


Figure 1 : Evolution des concentrations des 4 parabènes dans les échantillons d'eau d'Evian selon le mode de stabilisation mis en œuvre à T_0 . Conservation à 5 ± 3 °C, ou congélation à -18 °C. Pour chaque moyen de stabilisation testé, les six barres représentent la concentration aux six dates de prélèvement.

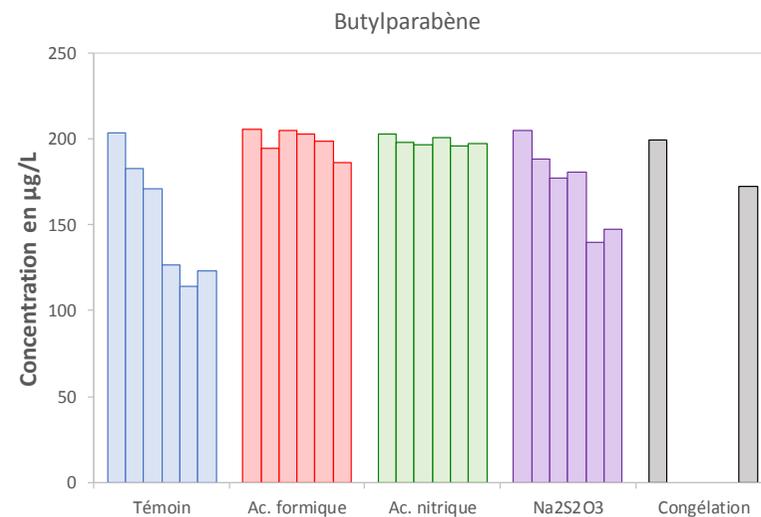
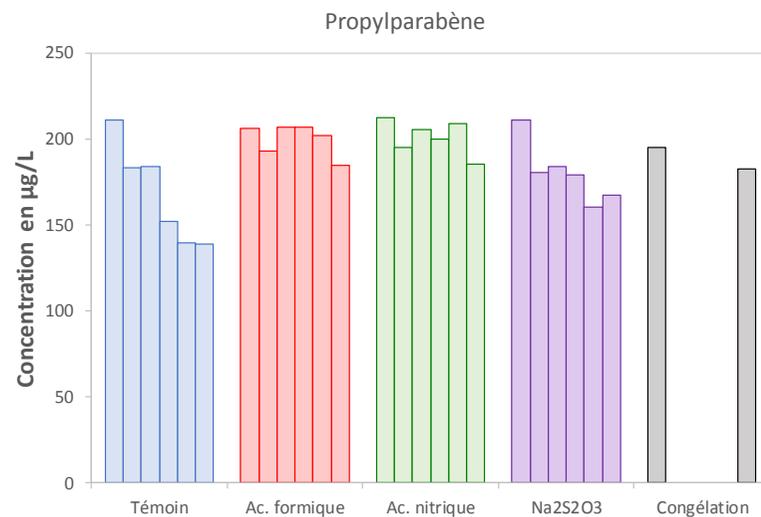
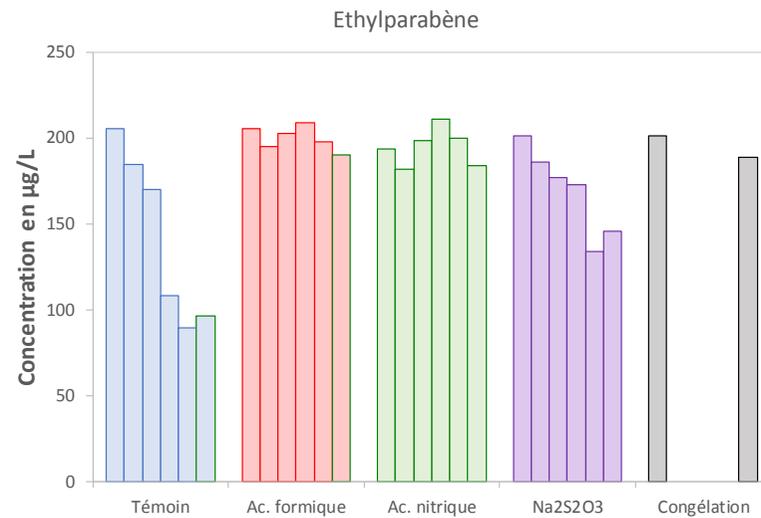
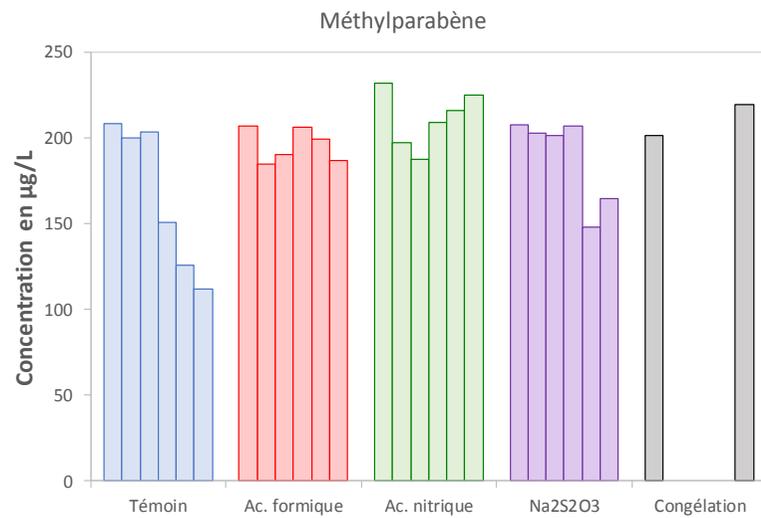


Figure 2 : Evolution des concentrations des 4 parabènes dans les échantillons d'eau de surface selon le mode de stabilisation mis en œuvre à T_0 . Conservation à 5 ± 3 °C, ou congélation à -18 °C. Pour chaque moyen de stabilisation testé, les six barres représentent la concentration aux six dates de prélèvement.

2.4 ETUDE DE STABILITE

2.4.1 Caractérisation de la matrice

Pour l'étude de stabilité des parabènes dans l'eau, une eau de surface a été sélectionnée par le BIPEA, dans le cadre d'une comparaison interlaboratoire. Les résultats de la caractérisation physico-chimique de l'eau de surface utilisée pour cette étude sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 4 : Caractérisation physico-chimique de l'eau de surface avant dopage

	pH	Conductivité (µS/cm)	MES	COT	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ (mg/L)	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Eau de surface	8,2	760	30	4,0	140	21	12	27	23	79	347

Les résultats de cette étude sont uniquement représentatifs de ce type de matrice, et ne peuvent être généralisés à toute eau de surface.

2.4.2 Protocole de l'étude et niveau de dopage

Deux moyens de stabilisation des parabènes ont été appliqués :

- ajout d'acide ascorbique (1 g/L), généralement employé par le BIPEA pour stabiliser les échantillons d'eau,
- ajout d'acide nitrique à 65 % (1 mL dans 1 L).

L'eau de surface utilisée pour cette étude a tout d'abord été stabilisée selon ces deux moyens de stabilisation. Le dopage des échantillons a été réalisé à la suite de la stabilisation.

Une analyse de la concentration des 4 parabènes dans l'eau de surface stabilisée avec l'acide ascorbique et l'acide nitrique avant dopage a également été réalisée. Avant dopage, les concentrations des parabènes étaient inférieures aux limites de quantification (5 ng/L) de la méthode d'analyse mise en œuvre. Le dopage des échantillons a été réalisé flacon par flacon.

Les concentrations théoriques de dopage (concentrations cibles) des 4 parabènes variaient de 307 à 384 ng/L dans l'échantillon acidifié avec l'acide ascorbique et de 192 à 240 ng/L dans l'échantillon acidifié avec l'acide nitrique. Le Tableau 5 présente les concentrations théoriques des parabènes dans les échantillons selon le moyen de stabilisation appliqué.

Tableau 5. Concentrations théoriques des parabènes dans les échantillons d'eau préparés pour l'essai interlaboratoires et l'étude de stabilité selon le moyen de stabilisation

Acide ascorbique	Concentration ng/L
Méthylparabène	384
Ethylparabène	333
Propylparabène	358
Butylparabène	307
Acide nitrique	Concentration ng/L
Méthylparabène	240
Ethylparabène	208
Propylparabène	224
Butylparabène	192

L'étude de stabilité a été conduite selon l'approche chronologique qui consiste à préparer la totalité des échantillons à T_0 , puis à extraire et analyser les échantillons à chaque date de prélèvement définie dans l'étude de stabilité. La répétabilité de la méthode d'analyse (en conditions de fidélité intermédiaire) des parabènes au niveau de concentration testé était suffisante pour permettre la conduite de l'étude des moyens de stabilité selon cette approche [5].

Le protocole d'étude a été effectué selon les étapes suivantes :

- dopage de la totalité des échantillons le premier jour de l'essai par le BIPEA et récupération par l'INERIS le jour même pour analyse des échantillons T_0 dans un délai de 5 heures ;
- stockage des échantillons en flacon à une température de 5 ± 3 °C afin de simuler les conditions de transports des échantillons conformément à la norme NF EN ISO 5667-3 [10] ;
- extraction et analyse des échantillons à chaque date de prélèvement. Quatre prélèvements (T_0 , $T_{1 \text{ jour}}$, $T_{3 \text{ jours}}$ et $T_{7 \text{ jours}}$) ont été réalisés. A chaque date de prélèvement, un blanc a été réalisé, afin de vérifier qu'il n'y a pas eu de contamination dans le processus analytique. Le Tableau 6 présente les dates des prélèvements et le nombre de réplicats réalisés pour l'étude de stabilité selon les deux moyens de stabilisation. En se basant sur les lignes directrices du guide méthodologique d'AQUAREF [1] et afin d'assurer la robustesse de l'étude, les essais à T_0 ont été réalisés avec 8 réplicats. Pour les dates de prélèvement suivantes, les essais ont été réalisés en triplicat ($n = 3$).

Tableau 6 : Date des prélèvements et nombre de réplicats pour la réalisation de l'étude de stabilité des parabènes dans l'eau de surface selon les deux moyens de stabilisation

Acide ascorbique	T_0	$T_{1 \text{ jour}}$	$T_{3 \text{ jours}}$	$T_{7 \text{ jours}}$
Blanc	1	1	1	1
Echantillons	8	3	3	3
Acide nitrique	T_0	$T_{1 \text{ jour}}$	$T_{3 \text{ jours}}$	$T_{7 \text{ jours}}$
Blanc	1	1	1	1
Echantillons	8	3	3	3

L'extraction et l'analyse des échantillons ont été réalisées selon le protocole décrit au paragraphe 2.3.4. La stabilité des parabènes a été évaluée par comparaison des concentrations à T_0 en appliquant une instabilité maximale admissible (IMA) de 20 %.

2.4.3 Exploitation des résultats

Justesse des concentrations à T_0

Le Tableau 7 présente les concentrations théoriques et moyennes des parabènes à T_0 pour les échantillons stabilisés par les deux acides, ainsi que les écarts relatifs à la concentration théorique. Pour les échantillons stabilisés par l'acide ascorbique, les écarts à la concentration théorique à T_0 variaient de -12,8 à -17,2 %. Pour les échantillons stabilisés par l'acide nitrique, ces écarts variaient de -8,8 à -12,5 %.

Tableau 7 : Concentrations théoriques et moyennes des parabènes à T_0 pour les échantillons stabilisés par les deux acides, et écarts relatifs à la concentration théorique

	Concentration théorique (ng/L)	Concentration moyenne (ng/L) (n = 8)	Ecart relatif à la concentration théorique (%)
Acide ascorbique			
Méthylparabène	384	318	-17,2
Ethylparabène	333	278	-16,5
Propylparabène	358	312	-12,8
Butylparabène	307	266	-13,4

Acide nitrique			
Méthylparabène	240	219	-8,8
Ethylparabène	208	182	-12,5
Propylparabène	224	201	-10,3
Butylparabène	192	172	-10,4

Validation des données à T₀

La validation des données à T₀ est une étape cruciale pour la conclusion de l'étude de stabilité puisqu'elle valide la préparation des matériaux d'essai (niveaux ciblés et homogénéité). La véracité des interprétations repose donc sur la fiabilité des données recueillies à T₀. Cette validation est réalisée en évaluant la dispersion des données à T₀, conformément aux lignes directrices du guide méthodologique pour la réalisation d'études de stabilité [6].

La répétabilité de la méthode analytique définit la plus faible variation observable des données. La dispersion des données à T₀ doit être inférieure ou égale à la dispersion de la méthode pour être valide. C'est pourquoi, dans un premier temps, la dispersion des données à T₀ est calculée en appliquant la formule suivante :

$$CV_r = \frac{\text{Ecart Type } T_0}{\text{Moyenne } T_0}$$

avec CV_r : coefficient de variation de répétabilité.

Les valeurs des CV_r sont présentées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Détermination de la dispersion des concentrations de parabènes à T₀ pour l'eau de surface stabilisée avec de l'acide ascorbique et avec de l'acide nitrique

Substances	CV _r de la méthode (%)	CV _r à T ₀ (%)	
		Eau de surface + Acide ascorbique	Eau de surface + Acide nitrique
Méthylparabène	2,7	1,2	1,9
Ethylparabène	2,3	0,8	2,2
Propylparabène	2,0	1,4	0,9
Butylparabène	8,0	2,5	2,1

Le Tableau 8 montre que la dispersion à T₀ est inférieure à la répétabilité de la méthode. Les données à T₀ sont homogènes et donc validées. Les résultats de l'étude de stabilité peuvent être exploités et interprétés.

Evolution des concentrations

La Figure 3 montre l'évolution des concentrations des 4 parabènes entre 0 et 7 jours dans l'eau de surface stabilisée par les deux acides.

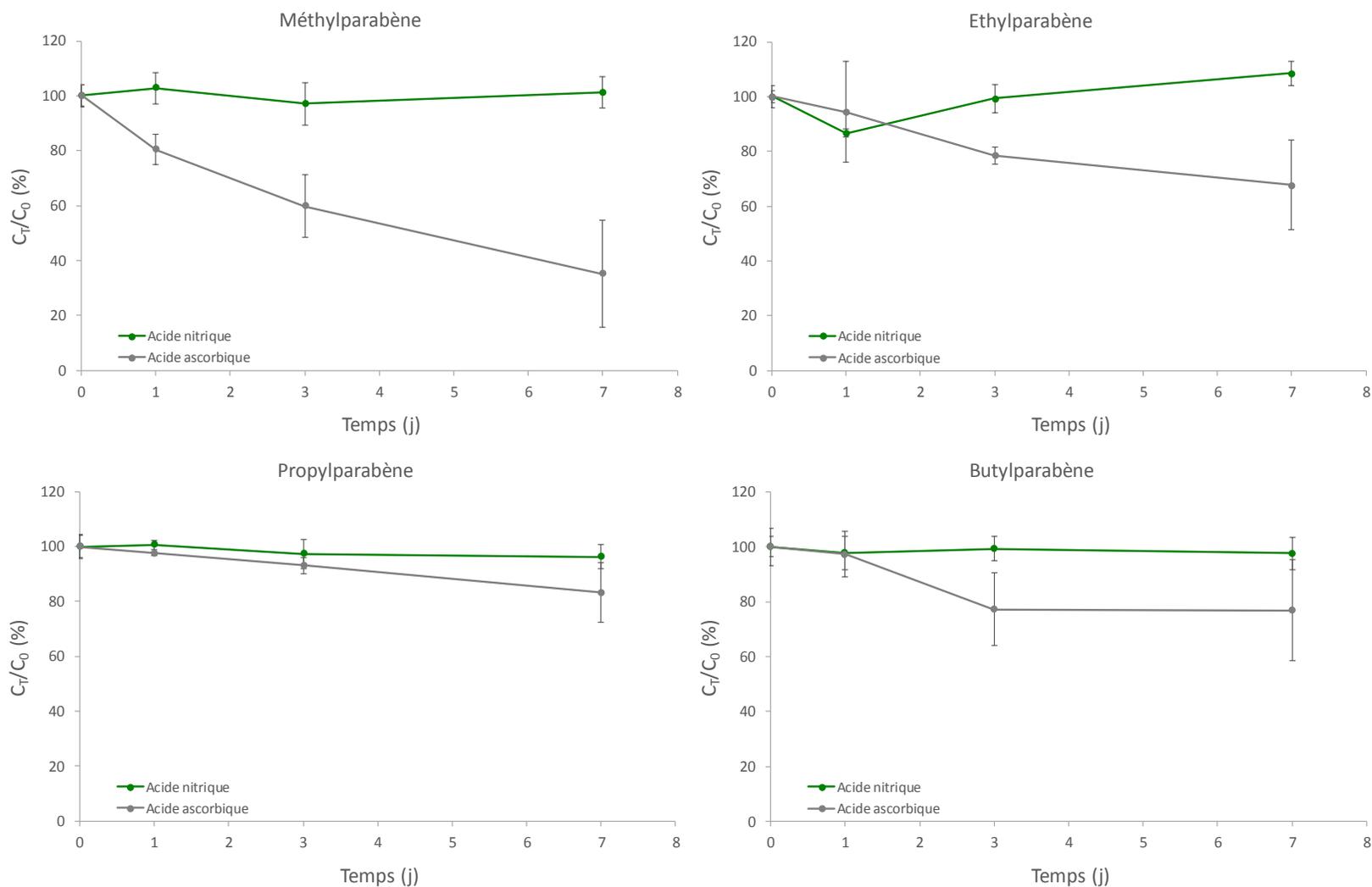


Figure 3 : Evolution des concentrations des parabènes dans les échantillons d'eau de surface stabilisée à l'acide nitrique et à l'acide ascorbique à T_0 . Conservation à 5 ± 3 °C. Les concentrations sont normalisées par les concentrations moyennes à T_0

L'acide ascorbique ne permet pas de stabiliser suffisamment les concentrations des 4 parabènes. En effet, une baisse de la concentration de près de 65 % a été observée au bout de 7 jours pour le méthylparabène. Pour l'éthylparabène, le propylparabène et le butylparabène, des diminutions de concentration de 32 %, de 17 % et de 22 %, respectivement, ont été observées au bout de 7 jours. En présence d'acide ascorbique, en considérant 20 % comme instabilité maximale admissible (IMA), seul le propylparabène peut être considéré comme stable au bout de 7 jours.

Bien qu'aucun témoin (sans stabilisation) n'ait été réalisé, la Figure 3 confirme l'instabilité des concentrations de parabènes, car l'ajout d'acide ascorbique n'a pas permis de conserver les concentrations des parabènes constantes entre 0 et 7 jours.

En revanche, la Figure 3 confirme que l'ajout d'acide nitrique permet de stabiliser les concentrations des 4 parabènes sur 7 jours. Les variations entre 0 et 7 jours vont de -4 à +8 % dans cet échantillon d'eau, pour les 4 parabènes. Elles sont donc inférieures à l'IMA (20 %) et à l'incertitude de mesure, qui est, au niveau de concentration de 200 ng/L, de 10 % pour les méthylparabène, éthylparabène, et propylparabène, et de 25 % pour le butylparabène.

2.5 CONCLUSION

Les études conduites par le BRGM et l'INERIS ont montré que les concentrations des parabènes diminuent de façon importante dès le lendemain du dopage dans différents échantillons d'eau de surface. Pour apporter des informations complémentaires sur ces substances, une étude a été menée en 2 temps par l'INERIS :

- une étude préliminaire pour tester plusieurs acides, le thiosulfate de sodium et la congélation, pour voir s'ils peuvent permettre de maintenir les concentrations de parabènes sur plusieurs jours ;
- puis, une étude de stabilité en présence d'acide nitrique et d'acide ascorbique a été réalisée dans le cadre d'un essai interlaboratoires conduit par le BIPEA.

L'étude de stabilité a montré que l'acide nitrique est l'agent de conservation à retenir. En effet, il permet de stabiliser les 4 parabènes dans l'eau jusqu'à 7 jours.

L'acide nitrique pourrait donc être utilisé pour stabiliser les concentrations des parabènes testés dans cette étude lors des prélèvements d'eau sur le terrain. Des études complémentaires permettraient d'émettre des recommandations quant à l'utilisation de l'acide nitrique sur le terrain, notamment vis-à-vis des proportions et des pratiques à mettre en œuvre. La stabilisation à l'acide sur le terrain devra également être réalisée en concertation avec le laboratoire d'analyse.

3. ETUDE DE STABILITE DES COMPOSES PERFLUORES

3.1 METHODOLOGIE

Les lignes directrices du guide méthodologique pour la réalisation d'études de stabilité publié par AQUAREF [6] ont été mises en œuvre dans cette étude.

3.1.1 Choix des molécules

Le choix des substances s'est effectué parmi celles listées dans l'état des lieux sur les données de stabilité publié par AQUAREF en 2015 [1] et dont les données sur la stabilité étaient manquantes ou discordantes. Pour cette étude, le travail s'est focalisé sur la famille des perfluorés. Certains perfluorés sont inclus dans l'arrêté du 07 août 2015 en tant que substances pertinentes, d'où l'intérêt de parfaire les connaissances sur leur stabilité. Les composés sélectionnés pour cette étude sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Composés perfluorés sélectionnés pour l'étude de stabilité

Substances	Code SANDRE
Acide perfluoro-n-hexanoïque (PFHxA)*	5978
Acide perfluoro-n-heptanoïque (PFHpA)	5977
Acide perfluoro-n-octanoïque (PFOA)*	5347
Acide perfluoro-décanoïque (PFDA)*	6509
Acide perfluorohexane sulfonique (PFHxS)*	6830
Acide perfluorooctane sulfonique (PFOS)	6560
Acide perfluorodécane sulfonique (PFDS)	6550

* : substances incluses dans l'arrêté du 07 août 2015 en tant que substances pertinentes à surveiller

3.1.2 Extraction et analyse

Les échantillons ont été analysés selon la méthode AQUAREF MA-74 [11]. Brièvement, cette méthode consiste en :

- une filtration sur filtre en fibre de verre du type GF/F
- une extraction en phase solide (SPE) sur une cartouche échangeuse d'anion faible (WAX) ;
- une analyse en chromatographie liquide ultra-haute performance couplée à un spectromètre de masse en tandem (UHPLC/MS/MS) avec ionisation par électro-nébulisation en mode négatif (ESI-).

3.1.3 Caractérisation initiale des matrices

Une eau de surface (eau de l'Oise) a été sélectionnée pour cette étude. Elle a été caractérisée au début de l'étude. Le Tableau 10 présente le pH, la conductivité et la concentration MES.

Tableau 10 : Caractérisation physico-chimique de l'eau de surface avant dopage

	pH	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	MES (mg/L)
Eau de surface	8,03	604	26,3

Une analyse de la concentration des 7 composés perfluorés dans l'eau de surface avant dopage a été réalisée. Ces concentrations sont données dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Concentrations avant dopage (en ng/L) des 7 composés perfluorés dans les échantillons d'eau de surface

Substances	Concentrations dans l'échantillon non dopé (ng/L)
Acide perfluoro-n-hexanoïque (PFHxA)	4,8
Acide perfluoro-n-heptanoïque (PFHpA)	1,0
Acide perfluoro-n-octanoïque (PFOA)	2,4
Acide perfluoro-décanoïque (PFDA)	< 1,0
Acide perfluorohexane sulfonique (PFHxS)	1,6
Acide perfluorooctane sulfonique (PFOS)	2,4
Acide perfluorodécane sulfonique (PFDS)	< 2,0

3.1.4 Protocole de l'étude de stabilité et niveaux de dopage

L'étude de stabilité des composés perfluorés dans l'eau de surface a été réalisée à deux niveaux de dopage représentatifs du milieu. Le Tableau 12 présente les concentrations théoriques des composés aux deux niveaux de dopage.

Tableau 12 : Concentrations théoriques des composés perfluorés dans les échantillons d'eau préparés pour l'étude de stabilité

Substances	Niveau bas (ng/L)	Niveau haut (ng/L)
Acide perfluoro-n-hexanoïque (PFHxA)	20,0	70,0
Acide perfluoro-n-heptanoïque (PFHpA)	20,0	70,0
Acide perfluoro-n-octanoïque (PFOA)	20,0	70,0
Acide perfluoro-décanoïque (PFDA)	20,0	70,0
Acide perfluorohexane sulfonique (PFHxS)	19,0	66,4
Acide perfluorooctane sulfonique (PFOS)	19,2	67,1
Acide perfluorodécane sulfonique (PFDS)	19,3	67,5

L'étude de stabilité a été conduite selon l'approche pseudo isochrone qui consiste à préparer la totalité des échantillons à T_0 puis à extraire les échantillons à chaque date de prélèvement définie dans l'étude de stabilité. Ces extraits sont ensuite stockés dans des conditions de référence [10, 11] jusqu'à leur analyse dans la même séquence d'analyse à la fin de l'étude.

Le protocole d'étude a été effectué selon les étapes suivantes :

- dopage des échantillons le premier jour de l'essai (T_0) ;
- répartition de échantillons de manière aléatoire pour les différentes dates de prélèvement ;
- stockage des échantillons en flacon à une température de 5 ± 3 °C afin de simuler les conditions de transports des échantillons comme recommandées par AQUAREF et la norme NF EN ISO 5667-3 [10] ;
- extraction des échantillons à chaque date de prélèvement, et conservation des extraits à 5 ± 3 °C jusqu'à l'analyse ;
- et analyse de la totalité des extraits à la fin de l'étude (dans l'ordre croissant des concentrations des échantillons).

Le Tableau 13 présente les dates des prélèvements et le nombre de réplicats réalisés pour l'étude de stabilité pour les deux niveaux de concentration, en se basant sur les lignes directrices du guide méthodologique d'AQUAREF [1].

Tableau 13 : Date des prélèvements et nombre de réplicats pour la réalisation de l'étude de stabilité des composés perfluorés dans l'eau pour les deux niveaux de dopage

Niveau bas	T ₀	T 1 jour	T 4 jours	T 7 jours	T 11 jours
Echantillons	10	3	3	3	3
Niveau haut	T ₀	T 1 jour	T 4 jours	T 7 jours	T 11 jours
Echantillons	5	3	3	3	3

Au total, 39 flacons ont été préparés au début de l'étude.

3.1.5 Dopage des matrices

Pour chaque niveau, un volume de 12 L d'eau a été dopé, puis homogénéisé. Ce volume a ensuite été réparti dans 22 flacons en plastique (polyéthylène haute densité de 500 mL) pour le niveau bas de concentration et 17 flacons pour le niveau haut (cf. Tableau 13). Les échantillons ont été répartis de manière aléatoire pour les différentes dates de prélèvement. A l'exception des flacons T₀ qui ont été extraits directement après leur préparation (voir paragraphe 3.2.5), les flacons ont été stockés à 5 ± 3°C, afin de simuler les conditions de transport des échantillons entre le lieu de prélèvement et le laboratoire d'analyse.

3.2 EXPLOITATION DES RESULTATS

L'étude de stabilité des composés perfluorés dans l'eau a été réalisée avec de l'eau Oise, à deux niveaux de concentration.

Justesse des concentrations à T₀

Le Tableau 14 présente les concentrations ciblées et moyennes des composés à T₀ pour les deux niveaux de concentration, ainsi que les écarts relatifs à la concentration ciblée. Pour le niveau bas de concentration, les écarts à la concentration ciblée à T₀ variaient de -24,9 à 13,5 %. Pour le niveau haut de concentration, ces écarts variaient de -6,6 à 6,0 %.

Validation des données à T₀

Le Tableau 14 présente les concentrations des composés perfluorés dans les échantillons et le CV associé à T₀ pour les deux niveaux de concentration, ainsi que la répétabilité de la méthode.

Tableau 14 : Détermination de la dispersion des concentrations de composés perfluorés à T_0 pour l'eau de surface à deux niveaux de concentration

Substances	Niveau bas					Niveau haut				
	Cible de dopage (ng/L)	Concentration moyenne (ng/L) (n = 10)	Ecart relatif à la cible de dopage (%)	Coefficient de variation à T_0 (%) (n = 10)	Répétabilité de la méthode (%)	Cible de dopage (ng/L)	Concentration moyenne (ng/L) (n = 5)	Ecart relatif à la cible de dopage (%)	Coefficient de variation à T_0 (%) (n = 5)	Répétabilité de la méthode (%)
PFHxA	20,0	22,7	13,5	6	7,5	70,0	73,7	5,3	3	8,2
PFHpA	20,0	21,2	6,0	9	8,1	70,0	70,8	1,1	5	9,0
PFOA	20,0	21,5	7,5	6	8,4	70,0	71,0	1,4	6	8,4
PFDA	20,0	16,0	-20,0	6	9,5	70,0	65,4	-6,6	1	8,2
PFHxS	19,0	20,4	7,4	4	6,5	66,4	70,4	6,0	3	7,2
PFOS	19,2	19,3	0,5	8	10,4	67,1	66,9	-0,3	5	7,2
PFDS	19,3	14,5	-24,9	8	16,6	67,5	65,2	-3,4	5	11,8

Le Tableau 14 montre que la dispersion à T_0 est inférieure à la répétabilité de la méthode. Les données à T_0 sont homogènes et donc validées. Les résultats de l'étude de stabilité peuvent être exploités et interprétés. De plus, il peut être constaté que les concentrations des échantillons à T_0 (en tenant compte des valeurs obtenues pour la matrice non dopée) sont proches des cibles définies.

Evolution des concentrations

La Figure 4 montre, à titre d'exemple, l'évolution des concentrations du PFOA et du PFOS dans l'eau de l'Oise aux deux niveaux de concentrations entre 0 et 11 jours. Les évolutions de concentration des composés perfluorés sont présentés en Annexe.

En considérant 20 % d'IMA pour l'évaluation de la stabilité, le PFOA et le PFOS sont stables pendant 7 jours.



Figure 4 : Evolution des concentrations du PFOA (à gauche) et du PFOS (à droite) dans les échantillons d'eau de surface aux niveaux bas (en bas) et haut (en haut) de concentration. Conservation à 5 ± 3 °C. Les droites jaunes représentent l'IMA à 20 % et la droite rouge représente la concentration initiale (100 %)

Le Tableau 15 présente l'évolution des ratios, exprimés en %, de concentrations aux dates de prélèvement (T_0+X) et à T_0 pour les composés perfluorés dans l'eau de surface, aux deux niveaux de concentration. Le tableau permet de visualiser les durées de stabilité pour chaque composé, aux deux niveaux de concentration.

Tableau 15 : Evolution du ratio des concentrations (C_T/C_0) des composés perfluorés dans l'eau de surface aux deux niveaux de concentration

Composé	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFDA	PFHxS	PFOS	PFDS
niveau de dopage (ng/L)	20	20	20	20	19,0	19,2	19,3
IMA = fixé 20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%
T₀ (n = 10)	100 ± 6%	100 ± 9%	100 ± 6%	100 ± 6%	100 ± 4%	100 ± 8%	100 ± 8%
T₀+1 (n = 3)	86 ± 12%	82 ± 15%	85 ± 14%	92 ± 13%	86 ± 12%	89 ± 11%	86 ± 14%
T₀+4 (n = 3)	86 ± 1%	82 ± 5%	85 ± 1%	92 ± 2%	86 ± 1%	89 ± 3%	86 ± 7%
T₀+7 (n = 3)	83 ± 5%	84 ± 5%	82 ± 5%	92 ± 5%	86 ± 5%	89 ± 2%	71 ± 12%
T₀+11 (n = 3)	80 ± 4%	80 ± 4%	79 ± 3%	93 ± 22%	84 ± 6%	85 ± 11%	55 ± 11%
Composé	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFDA	PFHxS	PFOS	PFDS
niveau de dopage (ng/L)	70	70	70	70	66,4	67,1	67,5
IMA = fixé 20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%
T₀ (n = 5)	100 ± 3%	100 ± 5%	100 ± 6%	100 ± 1%	100 ± 3%	100 ± 3%	100 ± 5%
T₀+1 (n = 3)	111 ± 6%	109 ± 4%	110 ± 3%	108 ± 2%	105 ± 4%	108 ± 5%	96 ± 10%
T₀+4 (n = 3)	111 ± 7%	109 ± 4%	110 ± 5%	108 ± 10%	105 ± 5%	108 ± 4%	96 ± 3%
T₀+7 (n = 3)	88 ± 2%	88 ± 2%	88 ± 3%	84 ± 4%	86 ± 1%	86 ± 3%	72 ± 6%
T₀+11 (n = 3)	86 ± 2%	86 ± 3%	87 ± 5%	73 ± 4%	86 ± 4%	75 ± 6%	64 ± 9%

L'IMA a été fixé à 20 % et les valeurs en rouge dans le tableau sont celles qui dépassent cette IMA. Il peut alors être conclu que :

- tous les composés perfluorés étudiés sont stables dans l'eau de surface pendant 4 jours lorsqu'ils sont conservés à 5 ± 3 °C, ce qui est compatible avec les durées de transport d'échantillons depuis le point de prélèvement jusqu'au laboratoire d'analyse ;
- le PFOA, le PFDA et le PFOS sont stables pendant 7 jours à 5 ± 3 °C; et
- le PFHxA, le PFHpA et le PFHxS sont stables pendant 11 jours à 5 ± 3 °C.

Concernant la durée de stabilité des concentrations du PFOA, du PFDA et du PFOS, des résultats différents ont été obtenus selon le niveau de concentration. Pour ces trois composés, la durée de stabilité la plus courte a été retenue.

3.3 CONCLUSION

Les composés perfluorés ont été sélectionnés pour cette étude parmi les substances listées dans l'état des lieux sur les données de stabilité publié par AQUAREF en 2015 [1] et dont les données sur la stabilité étaient manquantes ou discordantes.

Les tests de stabilité ont été réalisés sur 11 jours de façon randomisée à une température de 5 ± 3 °C. Les résultats ont montré que tous les composés testés sont stables pendant 4 jours (en tenant compte d'une IMA de 20 %), ce qui est compatible avec les durées de transport d'échantillons depuis le point de prélèvement jusqu'au laboratoire d'analyse.

4. CONCLUSION DE L'ETUDE

Cette étude avait pour objectif l'évaluation de la stabilité dans l'eau de 4 parabènes (Méthylparabène, Ethylparabène, Propylparabène et Butylparabène) d'une part et de 7 composés perfluorés (Acide perfluoro-n-hexanoïque (PFHxA), Acide perfluoro-n-heptanoïque (PFHpA), Acide perfluoro-n-octanoïque (PFOA), Acide perfluoro-décanoïque (PFDA), Acide perfluorohexane sulfonique (PFHxS), Acide perfluorooctane sulfonique (PFOS) et Acide perfluorodécane sulfonique (PFDS)), d'autre part.

Pour l'étude de la stabilité des parabènes, une étude préliminaire a été réalisée sur de l'eau d'Evian et une eau de surface pour identifier un moyen de stabiliser les concentrations des composés ciblés. Les résultats ont montré que l'acidification (acide nitrique et acide formique) et la congélation permettaient de stabiliser les concentrations des parabènes testés dans l'eau. Ensuite, une étude de stabilité a été réalisée, dans le cadre d'un essai interlaboratoires, avec de l'eau de surface stabilisée au moyen de deux acides (acide ascorbique et acide nitrique). L'acide nitrique a permis de maintenir les concentrations des parabènes constantes durant 7 jours à 5 ± 3 °C (avec une instabilité maximale admissible à 20 %). L'acide nitrique pourrait être employé lors du prélèvement des échantillons pour la stabilisation des parabènes jusqu'à 7 jours à 5 ± 3 °C.

L'étude de stabilité de 7 composés perfluorés a été réalisée sur d'une eau de surface à deux niveaux de concentration à 5 ± 3 °C. Avec une instabilité maximale admissible à 20 %, tous les composés perfluorés étaient stables dans l'eau jusqu'à 4 jours quel que soit le niveau de concentration. Six composés (PFOA, PFDA, PFOS, PFHxA, PFHpA et PFHxS) perfluorés étaient stables jusqu'à 7 jours, dont 3 (PFHxA, PFHpA et PFHxS) jusqu'à 11 jours.

En matière de perspective, des tests de stabilité supplémentaires pourraient être réalisés sur d'autres types d'eau de surface afin de compléter ces résultats.

5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Moreau P. (2016) – Délais de mise en analyse de paramètres surveillés dans les eaux naturelles continentales : synthèse documentaire et premières recommandations opérationnelles. Rapport final. BRGM/RP-65507-FR

[2] Moreau P., Yari A., Ghestem J-P. (2016) – Etude de stabilité de 46 pesticides dans des échantillons d'eau de surface. Rapport final. BRGM/RP-65034-FR

[3] Moreau P. - Etude de la stabilité dans des eaux de surface de 11 substances pertinentes à surveiller – Rapport AQUAREF 2016 – BRGM/RP- 66632 –FR

[4] Ngo S., Lepot B., Lardy-Fontan S. – Etude de stabilité de 17 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans des échantillons d'eau de surface – Rapport AQUAREF 2016 – DRC-17-158271-05624A

[5] Méthode d'analyse AQUAREF – MA 57 - Parabènes dans les eaux - 2014

[6] Lardy-Fontan S., Lalere B. – Lignes directrices pour la conduite et la validation d'études de stabilité des paramètres physico-chimiques dans le domaine de l'eau – Rapport AQUAREF 2016

[7] Haman C., Dauchy X., Rosin C., Munoz J.-F. - Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review, Water Research 68 (2015) 1-11

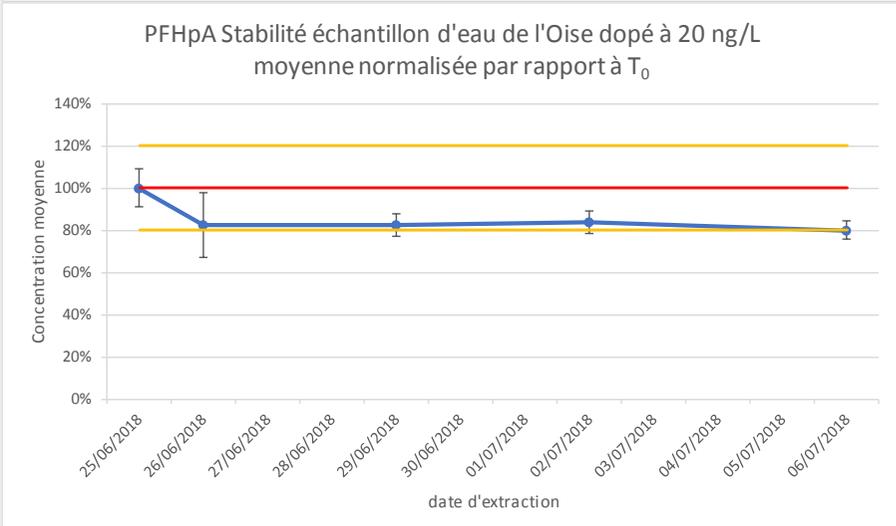
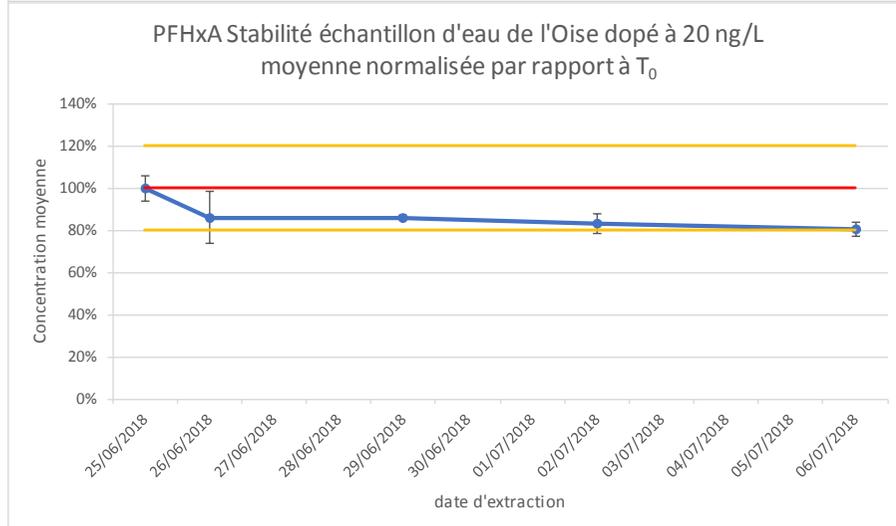
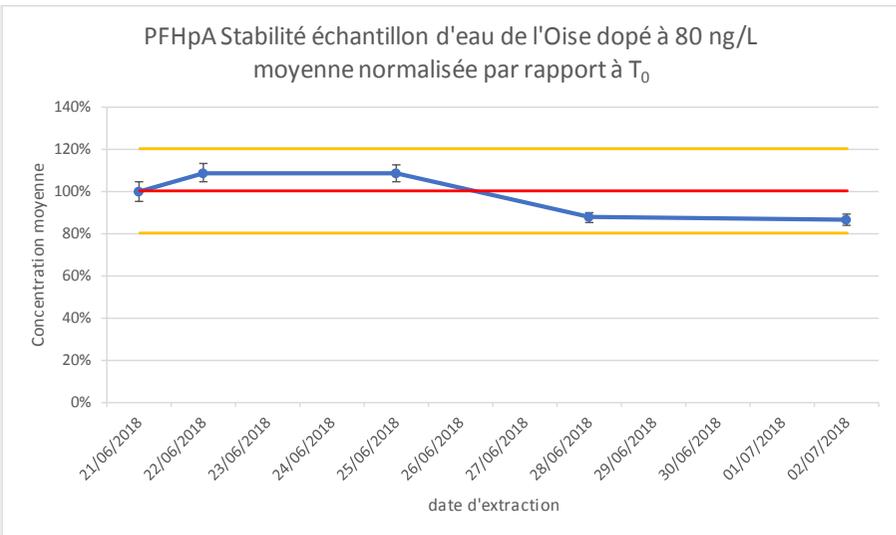
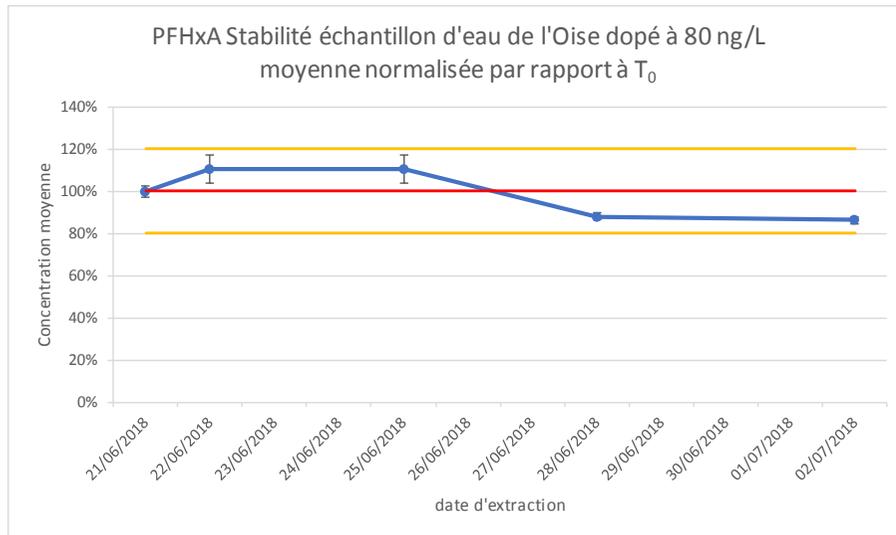
[8] Eriksson E., Andersen H. R., Madsen T. S., Ledin A. - Greywater pollution variability and loadings, Ecological Engineering 35 (2009) 661–669

[9] Canosa P., Rodriguez I., Rubi E., Negreira N., Cela R. - Formation of halogenated by-products of parabens in chlorinated water, Analytica Chimica Acta 575 (2006) 106–113

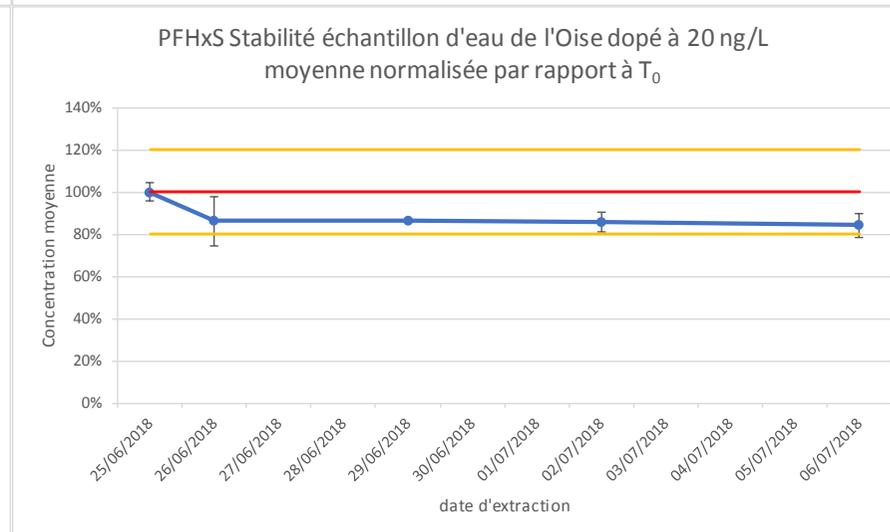
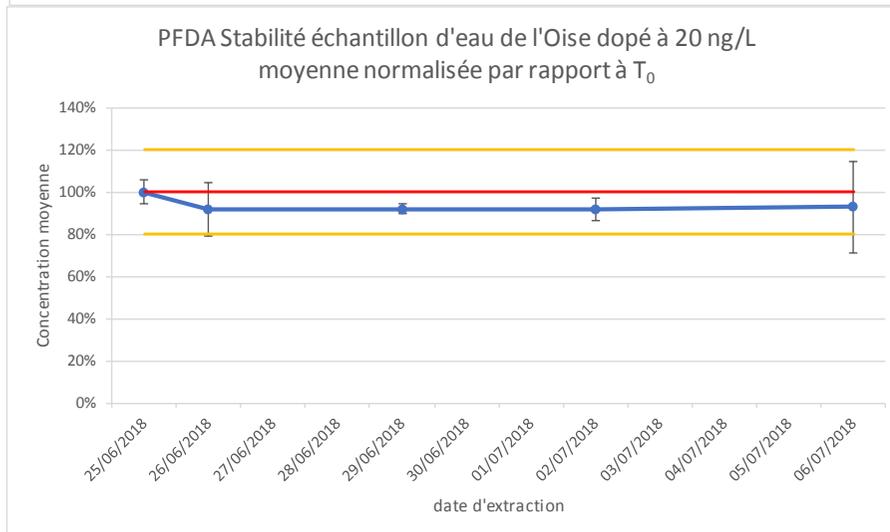
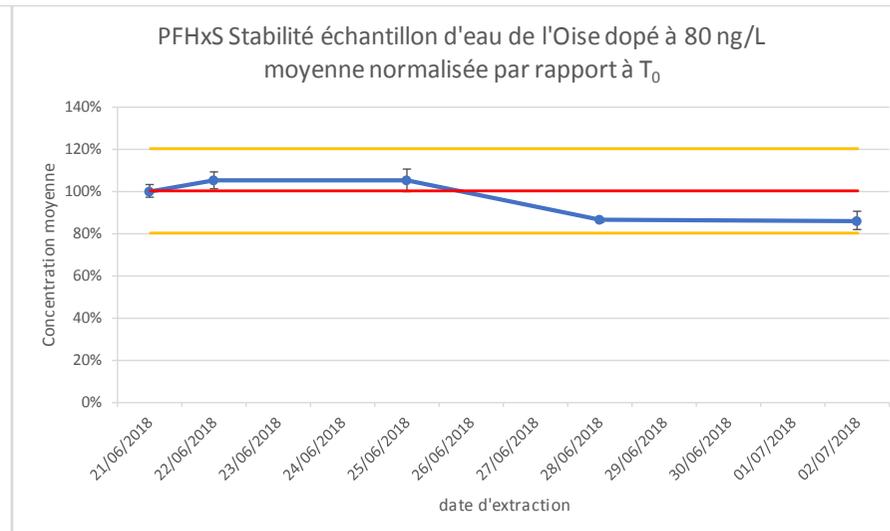
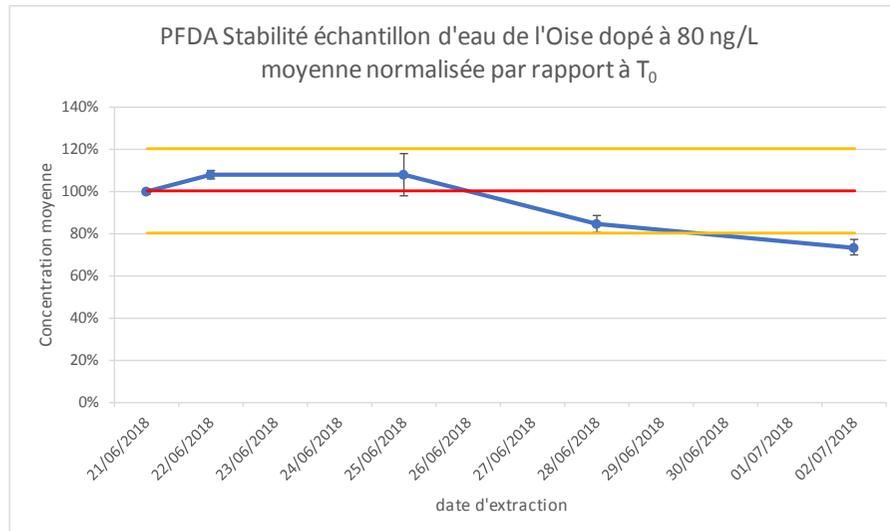
[10] NF EN ISO 5667-3 (Mai 2013) – Qualité de l'eau – Echantillonnage – Partie 3 : Conservation et manipulation des échantillons d'eau.

[11] Méthode d'analyse AQUAREF – MA 74 - Composés Perfluorés PFCs - Méthode d'analyse dans l'eau brute- 2018

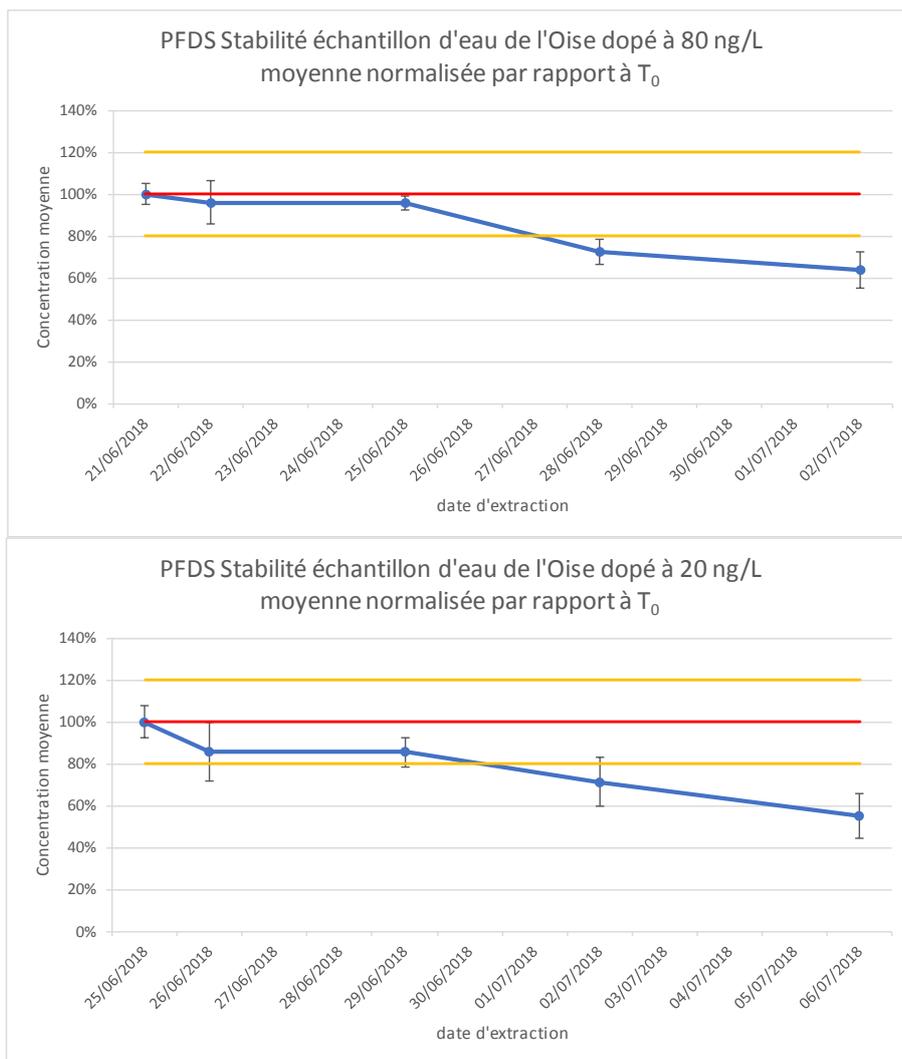
ANNEXES



Evolution des concentrations du PFHxA (à gauche) et du PFHpA (à droite) dans les échantillons d'eau de surface aux niveaux bas (en bas) et haut (en haut) de concentration. Conservation à 5 ± 3 °C. Les droites jaunes représentent l'IMA à 20 % et la droite rouge représente la concentration initiale (100 %)



Evolution des concentrations du PFDA (à gauche) et du PFHxS (à droite) dans les échantillons d'eau de surface aux niveaux bas (en bas) et haut (en haut) de concentration. Conservation à 5 ± 3 °C. Les droites jaunes représentent l'IMA à 20 % et la droite rouge représente la concentration initiale (100 %)



Evolution des concentrations du PFDS dans les échantillons d'eau de surface aux niveaux bas (en bas) et haut (en haut) de concentration. Conservation à 5 ± 3 °C. Les droites jaunes représentent l'IMA à 20 % et la droite rouge représente la concentration initiale (100 %)