

Evaluation de méthodes d'analyse dans les eaux résiduaires : polybromodiphényléthers

**Hervé Adrien, Francois Lestremau, Serguei Stavrovski,
Ahmad El Masri**

Septembre 2021

Document final

Avec le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2020/2021, au titre de l'action « thème D - Amélioration des opérations d'analyses physico-chimiques ».

Auteurs :

Hervé Adrien
Ineris
Hervé.adrien@ineris.fr

Francois Lestremau
Ineris
Francois.lestremau@ineris.fr

Sergueï Stavrovski
Ineris
Serguei.stavrovski@ineris.fr

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

Vérification du document :

Laurence Amalric
BRGM
L.amalric@brgm.fr

Approbation : Document approuvé le 04/08/2021 par BOUDET CELINE

Les correspondants

OFB : Pierre-François Staub : pierre-francois.staub@ofb.gouv.fr

Ineris : Francois Lestremau

Référence du document : Hervé Adrien, Francois Lestremau, Serguei Stavrovski, Ahmad El Masri - Evaluation de méthodes d'analyse dans les eaux résiduaires : polybromodiphénylethers - Rapport AQUAREF 2020 - 33 p.

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

1. INTRODUCTION.....	7
2. MATERIEL ET METHODES.....	8
2.1 Matériel	8
2.2 Méthode d'extraction et d'analyse	10
3. RESULTATS.....	13
3.1 Analyse avec méthode de purification par colonne multicouches	13
3.2 Analyse avec méthode d'alumine basique	15
4. CONCLUSION.....	17
5. REFERENCES	18
6. LISTE DES ANNEXES	19

Les polybromodiphényléthers (PBDE) sont des substances utilisées en tant que retardateurs de flamme pour ignifuger notamment les textiles, matériaux électroniques ou les matières plastiques. Elles ont été incluses dans la liste des substances prioritaires de la directive cadre eau (DCE) dès son introduction en 2000 et de ce fait, sont systématiquement suivies dans les campagnes de surveillance des milieux aquatiques dont celles consacrées aux eaux de rejets.

Suite aux problèmes remontés ou constatés lors des retours d'expérience des RSDE STEU ou ICPE, cette étude visait à évaluer différentes méthodes de traitement d'échantillons pour l'analyse des PBDE dans les eaux des rejets.

Elle s'est intéressée en particulier à différentes méthodes de purification d'échantillon déjà utilisées dans d'autres types d'analyses en les mettant en œuvre sur des effluents industriels ou urbains.

Comme préconisé pour les travaux précédents consacrés aux alkylphénols ou aux organoétains, l'utilisation d'étalons internes marqués isotopiquement pour chacun des congénères visés est particulièrement cruciale afin de compenser des effets de matrices importants générés par les eaux de rejets urbains ou industriels.

La mise en œuvre d'une étape de purification à l'aide d'une colonne multicouches à base de silices activées a permis d'obtenir des résultats globalement satisfaisants dans tous les cas testés. L'utilisation d'une purification supplémentaire de chromatographie par perméation de gel (GPC) à la suite de cette première étape a semblé apporter une amélioration particulièrement pour les effluents industriels. Son utilisation ne semble cependant bénéfique que pour les effluents avec les matrices les plus complexes notamment celles contenant une quantité importante de matières grasses.

L'emploi de la colonne constituée d'alumine basique a produit des résultats satisfaisants pour les échantillons d'effluents industriels, avec cependant des écarts-types plus élevés qu'avec la purification sur colonne multi-couches. Par contre, de très faibles rendements ou des variabilités importantes ont été constatées pour les résultats obtenus pour les échantillons de STEU.

Mots clés (thématique et géographique) :

PBDE, eaux de rejets, purification, étalons internes

ABSTRACT

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are substances used as flame retardants used notably in textiles, electronic materials or plastics. They were included in the initial list of priority substances of the Water Framework Directive (WFD) in 2000 and are therefore systematically monitored in aquatic environment monitoring campaigns, including those dedicated to wastewater.

Following the problems raised or observed during feedback from RSDE STEU or ICPE, this study aimed to evaluate different sample treatment methods for the analysis of PBDE in wastewater.

It particularly focused to different sample purification methods already used for the analysis of other environmental samples by implementing them on industrial or urban effluents.

As recommended for previous work on alkylphenols or organotins, the use of internal standards labeled isotopically for each of the target congeners is particularly crucial in order to compensate for the large matrix effects generated by urban or industrial wastewater.

The implementation of a clean-up step using a multilayer column based on activated silica produced generally satisfactory results in all the tested cases. The use of further clean-up by gel permeation chromatography (GPC) following this first step appeared to provide an improvement especially for industrial effluents. However, its use only seems beneficial for effluents with the most complex matrices, in particular those containing large amount of fat.

The use of the basic alumina column produced satisfactory results for industrial effluent samples, however with higher standard deviations than with multi-layer column purification. On the other hand, very low yields or significant variability were observed for the results obtained for the wastewater treatment samples.

Key words (thematic and geographical area):

PBDE, wastewater, clean-up, internal standard

1. INTRODUCTION

Les polybromodiphényléthers (PBDE) sont des substances utilisées en tant que retardateurs de flamme pour ignifuger par exemple les textiles, matériaux électroniques ou les matières plastiques.

En théorie, 209 congénères de bromodiphényléthers (BDE) sont possibles. Les PBDE sont cependant principalement utilisés commercialement en mélange d'isomères appelés pentabromodiphényléther (PentaBDE), octabromodiphényléther (OctaBDE) et décabromodiphényléther (DecaBDE). En réalité, ces mélanges ne contiennent pas exclusivement ces substances mais des BDE avec des degrés de bromation divers dont la moyenne correspond globalement au degré de bromation indiqué.

Contrairement à d'autres retardateurs de flamme qui sont liés structurellement à la matrice des matériaux traités dans lesquels ils sont incorporés, les PBDEs sont intégrés aux matériaux. Par conséquent, ils sont plus susceptibles de migrer dans la matrice de polymère puis d'en être expulsés ou lessivés vers les milieux aquatiques.

Leur présence notamment dans les eaux usées contribue ainsi largement à une dissémination dans les écosystèmes aquatiques continentaux. Six congénères BDE (BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154) considérés comme marqueurs de l'ensemble des autres substances de cette famille (provenant des produits utilisés commercialement et leurs produits de dégradation), ont été inclus dans la liste des substances prioritaires de la directive cadre eau (DCE) dès son introduction en 2000 [1].

Le décabromodiphényléther (BDE 209), composé majoritairement présent (à 97%) du mélange commercial « DecaBDE » ainsi que le BDE 183, constituant majoritaire (à 74%) du mélange « OctaBDE », ont été également inclus pour la surveillance dans les matrices rejets, dans le cadre du suivi RSDE (Rejet de Substances Dangereuses dans l'Eau) consacrés aux Stations de Traitement des Eaux Usées (STEU) [2] et Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) [3].

Les PBDE sont des composés considérés comme hydrophobes présentant une gamme de polarité en termes de $\log K_{ow}$ de 5,88 (BDE 28) à 10,42 (BDE 209). Ainsi, pour l'exercice RSDE ICPE, leur recherche avait été préconisée uniquement dans la phase particulière (la quantité de MES à prélever pour l'analyse devait permettre d'atteindre une limite de quantification (LQ) équivalente dans l'eau de 0,05 µg/l pour chaque BDE. Dans ces conditions, ces substances avaient été largement retrouvées avec des fréquences de quantification (FQ) de 45% pour le BDE 209 et compris entre 18 et 21% pour les autres BDE recherchés. Pour l'exercice RSDE STEU pour lequel leur surveillance a été menée dans l'eau brute, ces substances ont été plus fréquemment retrouvées en eaux d'entrée notamment le BDE 209 (FQ 55%) alors que les autres BDE étaient retrouvés entre 2 et 4%. Pour les eaux de sorties, les FQ sont beaucoup plus faibles, de l'ordre de 4% pour le BDE 209 et 1% pour les autres BDE.

Ces résultats confirment que les PBDE, de par leur nature hydrophobe, semblent être plus particulièrement présents sur les éléments solides des milieux rejets (boues ou matières en suspension).

Dans le cadre de la surveillance régulière, les PBDE sont généralement analysés par chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) ou spectrométrie de masse en tandem (GC/MS/MS).

Des précautions particulières doivent être prises pour l'analyse des BDE car ils ont un caractère photo sensible. De plus, le BDE 209 est particulièrement thermolabile. Ainsi, pour leur analyse en GC, l'utilisation d'une colonne chromatographique courte (15 m) est recommandée afin de limiter le temps d'exposition du BDE 209 à la chaleur et donc sa dégradation dans l'équipement analytique durant l'analyse [4].

Avec des matrices aussi complexes que les eaux de rejets non traitées, les nombreux composants de la matrice peuvent potentiellement perturber le processus analytique et empêcher d'obtenir des performances satisfaisantes. Ainsi, lors de l'exercice sur le RSDE ICPE, les PBDE faisaient l'objet de nombreuses demandes de dérogation par les laboratoires prestataires en charge des analyses de ces substances, sur la LQ exigée [5]. Des retours sur les difficultés liées à leur analyse ont été également remontés pour l'exercice sur le RSDE STEU, particulièrement pour le BDE 209 [2].

Face à ces difficultés, une enquête auprès des laboratoires d'analyse environnementale et une analyse documentaire des méthodes analytiques existantes disponibles dans la littérature scientifique et la documentation normative, ont été réalisées en se focalisant sur un groupe de substances problématiques dont les PBDE. Le travail documentaire a été élargi à d'autres domaines que celui de l'environnement pour plus d'exhaustivité. Un bilan des méthodes de préparation d'échantillons et notamment de purification a été dressé en 2019 [6]. Il a été conclu qu'une préparation spécifique pour les échantillons des matrices rejets était nécessaire pour en fiabiliser la surveillance.

Ainsi, après des travaux sur les alkyphénols en 2018 [7] et les organoétains en 2019 [8], cette étude est consacrée à l'analyse des 8 PBDE visés dans la surveillance des eaux de rejets. Elle a ainsi été consacrée à évaluer la faisabilité analytique de ces 8 composés sur différentes matrices complexes de type ICPE et STEU, en se focalisant en particulier sur l'étape de préparation des échantillons.

2. MATERIEL ET METHODES

2.1 MATERIEL

Composés étudiés et solution étalons

Les PBDE considérés lors de cette étude sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1. Liste des PBDE considérés lors de cette étude

Paramètre Sandre	Abréviation	N° CAS	Code SANDRE
Tribromodiphényl éther BDE 28	BDE 28	41318-75-6	2920
Tétabromodiphényl éther BDE 47	BDE 47	5436-43-1	2919
Pentabromodiphényl éther BDE 99	BDE 99	60348-60-9	2916
Pentabromodiphényl éther BDE 100	BDE 100	189084-64-8	2915
Hexabromodiphényl éther BDE 153	BDE 153	68631-49-2	2912
Hexabromodiphényl éther BDE 154	BDE 154	207122-15-4	2911
Heptabromodiphényl éther BDE 183	BDE 183	207122-16-5	2910
Décabromodiphényl éther BDE 209	BDE 209	1163-19-5	1815

Pour plus de renseignements sur les PBDE, un mémo AQUAREF est disponible sur le site AQUAREF récapitulant les informations sur la codification Sandre, les aspects réglementaires et certains points d'intérêt au niveau analytique [4].

Solutions d'étalons et d'étalons internes

Un mélange de PBDE à 2,5 µg/mL dans l'isooctane a été utilisé (PBDE-Congeners of Primary Interest Calibration Mix d'Accustandard).

Une solution fille contenant tous les composés ciblés à une concentration de 0,5 µg/mL en PBDE dans l'acétonitrile a été utilisée pour les dopages.

Des étalons internes isotopiquement marqués ont été utilisés pour chacun des composés suivis. Une solution contenant les PBDE marqués isotopiquement en C13 à 1 µg/mL dans du nonane (Mass_labelled *C13 mix BDE 1614, LGC Standard) a été utilisée.

Matrices utilisées

Cinq matrices d'eaux de rejets ont été utilisées :

- eau synthétique (appelée « synthétique » dans les graphes), matrice indiquée par la FD T 90-230 [9] sous le nom « Effluent synthétique 3, préparée par dilution dans 1 litre d'eau minérale « Évian » de 10 mL de Viandox® (solution à 1%), 1 g de levure de boulanger fraîche et 0,1 mL d'huile végétale (isio 4 de Lesieur),
- effluent de sortie d'une industrie textile (« ICPE Textile »),
- effluent de sortie de papeterie (« ICPE Papeterie »),
- eau d'entrée de STEU de la station de Montataire (« STEU Montataire ») dans l'Oise
- eau d'entrée de STEU de la station de Villers St Paul dans l'Oise (« STEU Villers »).

Les caractéristiques physico-chimiques des matrices testées sont présentées en annexe 1. Il peut être notamment observé que la gamme de pH s'étend de 6,4 à 8,5, les taux de MES de 16 à 640 mg/L et le taux de COT de 26 à 520 mg/L.

Pour les analyses, selon les disponibilités, 400 mL ont été utilisés pour l'eau synthétique et les eaux d'entrée de STEU Montataire et Villers, et 200 mL pour les effluents de textile et de papeterie.

Pour chaque technique mise en œuvre, tous les échantillons ont été analysés avant et après dopage.

Tous les essais ont été effectués en triplicat.

Dopage des échantillons

Dans le cadre de cette étude, toutes les matrices ont été analysées sans et avec dopage des substances étudiées. Le dopage a été effectué par ajout de 100 ng de chaque BDE (1000 ng pour BDE 209) pour obtenir une concentration ajoutée de 250 ng/L pour tous les PBDE (2500 ng/L pour BDE-209) dans les eaux de STEU et l'effluent synthétique et 500 ng/L (5 000 ng/L pour BDE 209) dans les eaux ICPE (de façon à obtenir une quantité ajoutée identique pour tous les échantillons testés). Ces concentrations de dopage ont été sélectionnées car l'ajout à ces niveaux de concentration permettaient de distinguer et d'évaluer les pertes de composés en termes de récupération et de rendements.

Un temps de contact sans agitation des échantillons d'environ 24h à 4°C a été utilisé pour tous les échantillons dopés avant d'entamer le traitement d'échantillon.

50 ng d'étalons internes (500 ng pour BDE 209) ont été ajoutés à tous les échantillons avant le début de la mise en œuvre du protocole analytique.

Instrumentation

Les analyses ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (GC/MS/MS Agilent 7010). Ce type de couplage constitue un instrument de base des laboratoires prestataires pour l'analyse de polluants organiques, dont les PBDE, à l'état de traces dans les milieux aqueux.

La séparation est obtenue avec une colonne courte Rtx-1614 (15m x 0,25 mm x 0,10 µm, Restek) afin de minimiser la dégradation du BDE 209.

2.2 METHODE D'EXTRACTION ET D'ANALYSE

Méthode analytique sélectionnée

La méthode analytique utilisée est basée sur celle décrite pour l'analyse des PBDE dans les eaux de surface dans la fiche AQUAREF MA-40 [10]. Cette méthode était elle-même basée pour la partie extraction sur la méthode AQUAREF MA-04 [11]. La différence entre la méthode MA-04 et MA-40 se situe donc au niveau de la détection. La MA-04 faisait usage d'un chromatographe à phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse simple quadrupôle (GC/MS) et détection en mode ionisation chimique négative. Ce type d'analyse est sensible et très spécifique pour les PBDE car l'analyse est focalisée sur la détection des atomes de brome pour la majorité des congénères. Cela constitue également un des principaux désavantages. En effet, il ne peut pas être utilisé dans ce cas des étalons internes isotopiquement marqués correspondant à ces mêmes congénères, car le mode de détection ne permet pas de les distinguer. C'est pourquoi la méthode MA-04 avait été revue et adaptée pour une détection par spectrométrie de masse en tandem (GC/MS/MS). Ce type de détection est sensible car elle permet de réduire considérablement le bruit mais est également sélective de façon à pouvoir effectuer la distinction des composés ciblés et de leurs homologues isotopiquement marqués.

L'utilisation d'étalons internes isotopiquement marqués est particulièrement importante dans la cadre de l'analyse des eaux de rejets car ils doivent permettre de compenser les effets de matrices particulièrement forts et inégaux qui sont générés. Leur utilisation est également bénéfique dans le cas d'échantillons avec des taux de matières en suspensions importants [12].

Le procédé d'extraction pour les PBDE dans MA-40 est basée sur une extraction liquide/liquide à base de dichlorométhane. L'efficacité de ce type d'extraction est cependant limitée pour des échantillons présentant des teneurs en MES élevées, d'autant plus pour des matrices complexes comme les eaux de rejets. L'applicabilité de la méthode MA-40 a ainsi été définie à un maximum de 100 mg/L de MES (ce qui correspondait aux échantillons testés lors de cette étude ayant le taux de MES le plus élevé). Le guide technique AQUAREF recommande pour les PBDE extraits par LLE une limite maximum de 150 mg/L [13].

De plus, pour des échantillons avec des taux de MES > 250 mg/L, les préconisations sont, notamment dans le cadre des exercices RSDE STEU [2] et RSDE ICPE [3], qu'une séparation des phases doit être mise en œuvre avec analyses séparées des phases. Les résultats obtenus pour ces 2 analyses sont ensuite additionnés pour produire un résultat global sur l'eau brute.

Pour la mesure des PBDE dans les particules solides, la méthode AQUAREF MA-05 [14] a été développée pour application dans les boues et les sédiments. Le principe est d'effectuer une extraction par fluide pressurisé avec un mélange de dichlorométhane/hexane (1/1).

Dans le cadre de ces travaux, les échantillons ont donc été systématiquement filtrés à 0,7 µm puis la phase particulaire extraite telle quelle (sans étape de séchage) sur le filtre selon la méthode MA-05. Les extraits ont été ensuite ajoutés à la phase aqueuse pour extraction selon la méthode MA-40.

Méthodes de purification

Les méthodes MA-04, MA-05 et MA-40 indiquent l'utilisation d'une méthode de purification à base de colonne de silice multicouches (repris de la norme NF EN ISO 22032 [15]) si les échantillons ne peuvent être traités directement et nécessitent une étape de purification. Cette colonne est constituée de 5 couches distinctes : de silice non traitée, de silice traitée avec une base (hydroxyde de sodium destiné à l'élimination des composés acides), de silice traitée avec un acide (acide sulfurique destiné à l'élimination des composés basiques et aromatiques) et du nitrate d'argent (destiné à l'élimination du soufre et des composés contenant du soufre). Du sulfate de sodium anhydre est également ajouté afin d'éliminer l'eau résiduelle. L'élution de la cartouche est effectuée avec 50 mL de cyclohexane puis 50 mL de cyclohexane/dichlorométhane (DCM) (80/20). La norme NF EN ISO 22032, qui est dédiée à l'analyse des PBDE dans les boues et sédiments, indique également que pour les échantillons supposément moins chargés matriciellement, une autre purification peut être mise en œuvre avec une colonne remplie d'alumine basique (élution avec 200 mL d'hexane/DCM (50/50) après lavage de 150 mL d'hexane/DCM (98/2)).

Enfin, cette norme mentionne dans le cas où il y aurait besoin d'enlever des substances grasses, qu'une purification par GPC (Gel Permeation Chromatography) peut être mise en œuvre à la suite d'une purification par colonne (multicouches ou par alumine basique). La GPC est une technique qui est généralement employée pour les échantillons particulièrement chargés en matières grasses comme certains aliments (poisson par exemple) ou certaines matrices environnementales.

Pour les analyses de cette étude, quatre approches ont ainsi été testées pour l'étape de purification :

- Analyse des échantillons avec purification par colonne multicouches
 - sans mise en œuvre de purification par GPC
 - avec mise en œuvre de purification par GPC
- Analyse des échantillons avec purification par colonne alumine basique
 - sans mise en œuvre de purification par GPC
 - avec mise en œuvre de purification par GPC

Le détail des protocoles de purification mises en œuvre est indiqué en annexe 2.

Un schéma récapitulatif des processus analytiques utilisés est présenté en figure 1.

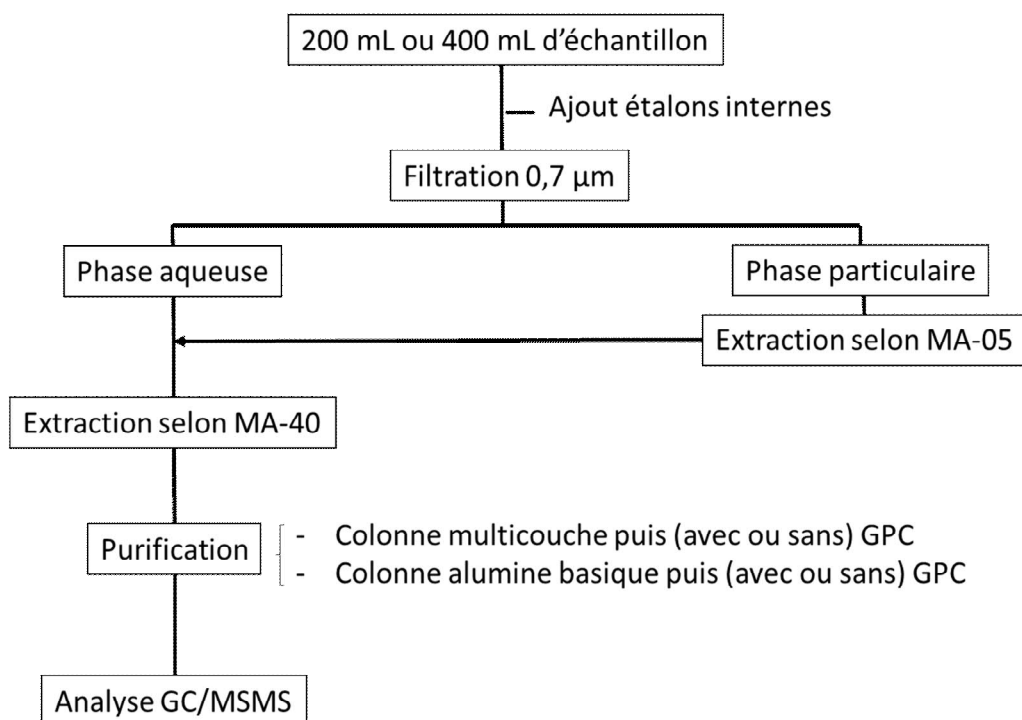


Figure 1 : Schéma descriptif des protocoles testés (400 mL ont été utilisés pour les eaux de STEU et synthétique et 200 mL pour les eaux ICPE)

3. RESULTATS

NB : Les valeurs retrouvées dans les échantillons non-dopés ont été déterminées peu impactantes, à part pour le BDE 209, au regard du niveau de dopage et les résultats sont donc présentés sans soustraction dans le calcul des rendements. Pour le BDE 209, il est précisé dans le texte les rendements obtenus après soustraction de la valeur retrouvée dans les échantillons non-dopés.

3.1 ANALYSE AVEC METHODE DE PURIFICATION PAR COLONNE MULTICOUCHES

Les résultats obtenus selon la mise en œuvre du protocole de la figure 1 avec purification par colonne multicouches sont présentés dans cette section.

Sans mise œuvre de GPC

Analyse des échantillons non-dopés

Les résultats des 5 échantillons non-dopés analysés sont présentés en détail en annexe 3. Hormis pour le BDE 209, de faibles concentrations jusqu'à un maximum de 17 ng/L ont été mesurées dans les différents échantillons. Pour le BDE 209, des valeurs beaucoup plus importantes et variées ont été constatées selon les échantillons. Pour l'eau synthétique, une concentration de 133 ng/L a été obtenue qui pourrait provenir d'une contamination. Les effluents ICPE textile et papeterie ont présenté des concentrations respectives de 370 et 220 ng/L. Les plus fortes concentrations ont été observées pour les eaux de STEU Montataire et Villers avec respectivement 1141 et 328 ng/L.

Analyse des échantillons dopés

Les rendements obtenus pour l'analyse des différents échantillons sont présentés en figure 3. Pour le BDE 47, les résultats obtenus sont situés entre 65 et 66% pour toutes les matrices à part la STEU Montataire. Pour le BDE 209, les rendements obtenus sont de 167 et 154% respectivement pour les STEU Montataire et Villers. Cependant, si les teneurs observées dans les échantillons non dopés sont retranchées, des rendements respectifs de 121% et 141% sont obtenus. Pour tous les autres résultats, ils sont globalement acceptables avec cette méthode car situés entre 70 et 130%. Les échantillons ICPE présentent des rendements plus faibles que ceux observés pour les STEU (généralement autour de 75% contre 105%). Les chromatogrammes, présentés en annexe 4, ne présentent pas d'interférences ou de bruits marqués à l'exception des échantillons de STEU pour les fenêtres d'élution des congénères 47, 99 et 100.

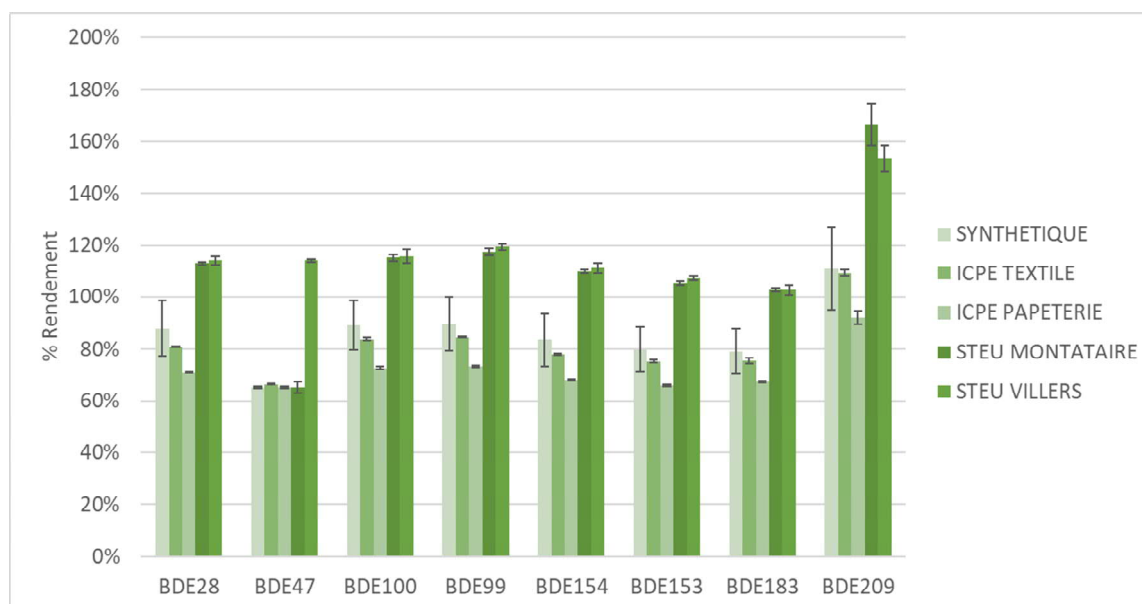


Figure 2 : Rendements calculés avec prise en compte des étalons internes pour les différents effluents dopés traités avec une purification par colonne multicouches (n=3).

Avec mise en œuvre de GPC

Analyse des échantillons non-dopés

Les résultats des 5 échantillons non-dopés analysés sont présentés en détail en annexe 3. Les résultats pour les échantillons non-dopés analysés sont globalement cohérents avec ceux déterminés pour la même technique mais sans mise en œuvre de GPC. Deux des 3 résultats correspondant à l'échantillon synthétique ont été écartés car ils présentaient pour tous les BDE une concentration mesurée aux alentours de 80 ng/L (*10 pour BDE 209). Cette augmentation étant strictement proportionnelle pour chaque BDE suivi, cela semblait correspondre à une pollution engendrée lors de l'étape de GPC.

Analyse des échantillons dopés

Les rendements obtenus pour l'analyse des différents échantillons sont présentés en figure 4. Ils sont cohérents avec ceux obtenus pour l'analyse sans GPC. Il peut être noté en général une légère amélioration des rendements notamment pour les 2 effluents ICPE qui sont systématiquement au-delà de 70% hormis pour le BDE 183- Textile (69%). Pour le BDE 209 des STEU Montataire et Villers, les rendements retranchés des concentrations retrouvées dans les échantillons non dopés amènent à des rendements respectivement de 121% et 123%.

Avec cette purification supplémentaire, les chromatogrammes (annexe 4) semblent présenter un bruit relativement en baisse notamment pour les fenêtres d'élution des congénères 99 et 100.

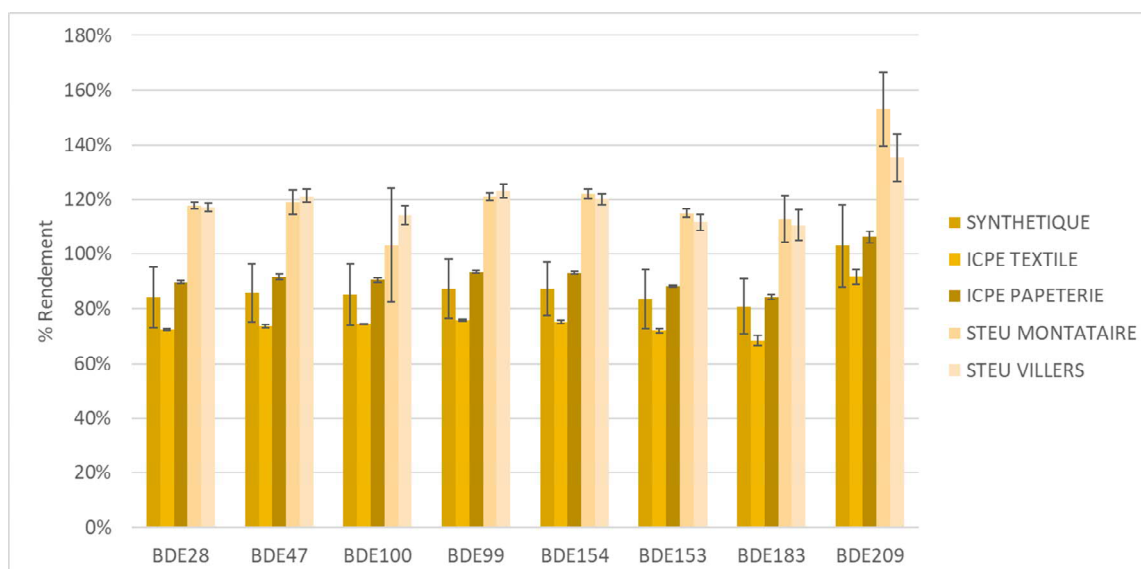


Figure 3 : Rendements calculés avec prise en compte des étalons internes pour les différents effluents dopés traités avec une purification par colonne multicouches suivie d'une étape de GPC (n=3)

3.2 ANALYSE AVEC METHODE D'ALUMINE BASIQUE

Les résultats obtenus selon la mise en œuvre du protocole de la figure 1 avec purification par colonne d'alumine basique sont présentés dans cette section

Sans mise œuvre de GPC

Analyse des échantillons non-dopés

Les résultats des 5 échantillons sont cohérents et globalement du même ordre de grandeur avec ceux retrouvés pour la purification par colonne multicouches (annexe 3).

Analyse des échantillons dopés

Les rendements obtenus pour l'analyse des différents échantillons sont présentés en figure 4.

Pour les 2 échantillons ICPE, à part pour le BDE 209, des résultats plus proches de la valeur de dopage ont été mesurées par rapport à ceux observés avec la colonne multicouches avec des rendements aux alentours de 100%. Pour le BDE 209, en retranchant la valeur des échantillons non-dopés, des rendements de 140 et 128% pour respectivement les échantillons ICPE de textile et de papeterie ont été obtenus. Les résultats pour la matrice synthétique et STEU Villers sont acceptables car compris respectivement dans la gamme 72-100% et 82-106% (90% avec les valeurs des échantillons non dopés retranchés). Des écarts-types importants ont cependant été constatés pour cette eau de STEU (de 30 à 60%).

Des rendements très faibles, de 3 à 36%, ont été obtenus pour la STEU Montataire. Les écarts types sont élevés avec 1 des triplicats présentant des rendements entre 0% (non quantifié - BDE 47) et 93% (BDE 153) et les 2 autres des valeurs homogènes et très faibles dans la gamme de 5 à 10%. Ces mauvais résultats peuvent être attribués soit à des interférences spécifiques provoquées par cette matrice mais plus probablement à un problème survenu lors de l'analyse de cette matrice.

En effet, alors que, avec ce mode de purification, les chromatogrammes présentent particulièrement pour les congénères 47, 99 et 100 un bruit intense et cela pour la majorité des échantillons testés, l'échantillon de STEU Montataire semble subir moins d'effets de matrices importants par rapport aux autres échantillons (annexe 4).

Globalement, il peut donc être constaté que les écarts-types obtenus avec cette méthode de purification sont beaucoup plus importants qu'avec la méthode de purification sur colonne multicouches.

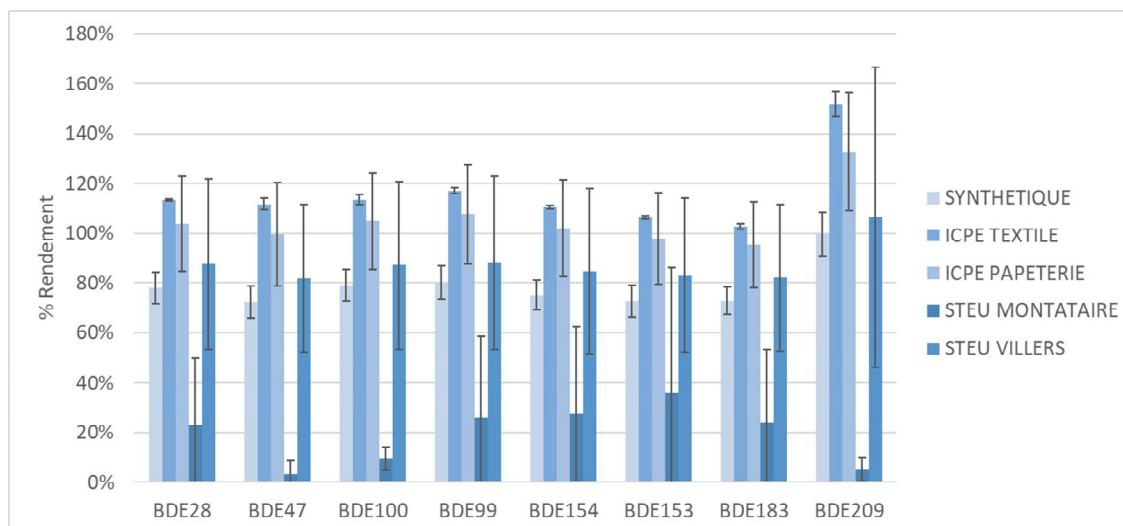


Figure 4: Rendements calculés avec prise en compte des étalons internes pour les différents effluents dopés traités avec une purification par colonne d'alumine basique (n=3)

Avec mise en œuvre de GPC

Analyse des échantillons non-dopés

Les résultats obtenus pour l'analyse de tous les échantillons montrent des concentrations peu cohérentes et nettement plus élevées que celles observées pour les autres types d'analyses. Etant donné que les concentrations observées pour les autres expériences effectuées sur ces échantillons semblaient cohérentes entre elles, cela provient très probablement de problèmes de contamination qui seraient survenus lors de cette étape pour ces échantillons. L'utilisation de la GPC n'a pas engendré de problème de contamination pour les expériences avec la méthode multicouches donc il peut être supposé que cela ne provenait pas directement du système GPC. Il peut ainsi être envisagé un effet de mémoire qui pourrait être survenu après le passage d'un étalon concentré dans le système GPC avant la purification de ces échantillons.

Analyse des échantillons dopés

L'analyse des échantillons a également montré une forte incohérence avec les résultats obtenus sans GPC. Comme pour les échantillons non-dopés, ces résultats reflètent très probablement des problèmes liés à la mise en œuvre de la GPC et n'ont donc pas été considérés comme représentatifs.

4. CONCLUSION

Suite aux problèmes remontés ou constatés lors des retours d'expérience des RSDE STEU ou ICPE, cette étude visait à évaluer différentes méthodes de traitement d'échantillons pour l'analyse des polybromodiphényléthers (PBDE) dans les eaux des rejets.

Elle s'est intéressée en particulier à différentes méthodes de purification d'échantillon déjà utilisées dans d'autres types d'analyses en les mettant en œuvre sur des effluents industriels ou urbains.

Comme préconisé pour les travaux précédents consacrés aux alkylphénols ou aux organoétains, l'utilisation d'étalons internes marqués isotopiquement pour chacun des congénères visés est particulièrement cruciale afin de compenser des effets de matrices importants générés par les eaux de rejets urbains ou industriels.

La mise en œuvre d'une étape de purification à l'aide d'une colonne multicouches à base de silices activées a permis d'obtenir des résultats globalement satisfaisants dans tous les cas testés. L'utilisation d'une purification supplémentaire de GPC à la suite de cette première étape a semblé apporter une amélioration particulièrement pour le BDE47 des effluents industriels. Son utilisation ne semble cependant bénéfique que pour les effluents avec les matrices les plus complexes notamment celles contenant une quantité importante de matières grasses.

L'emploi de la colonne constituée d'alumine basique a produit des résultats satisfaisants pour les échantillons d'effluents industriels, avec cependant des écarts-types plus élevés qu'avec la purification sur colonne multicouches. Par contre, de très faibles rendements ou des variabilités importantes ont été constatées pour les résultats obtenus pour les échantillons de STEU. Les essais effectués par GPC suite à cette purification n'ont pas pu être exploités.

L'emploi d'une purification avec une colonne multicouches a permis ainsi de produire des résultats satisfaisants dans tous les cas et est donc à privilégier.

5. REFERENCES

- [1] Directive n° 2013/39/UE du 12/08/13 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau
- [2] 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
- [3] Circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la 2ème phase de l'action RSDE pour les ICPE soumises à autorisation
- [4] Mémo AQUAREF : Surveillance des PBDE. (<https://www.aquaref.fr/memos-techniques>)
- [5] Lepot B., Lestremau F., Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées (RSDE) – seconde phase - retour d'expérience sur le volet métrologique – Rapport INERIS - 2016
- [6] Assoumani A., Amélioration de la surveillance dans les matrices complexes - stratégies de traitement d'échantillons pour l'analyse d'alkylphénols, organoétains et PBDE, rapport INERIS, 2019
- [7] F. Lestremau, S. Stavrovski, A. El Masri, Evaluation de méthodes d'analyse dans les eaux résiduelles : alkylphénols (nonyl et octyl) et leurs éthoxylés – Rapport AQUAREF - 2018
- [8] J. Beaumont, F. Aït Ben Ahmad, F. Lestremau, S. Stavrovski, A. El Masri, Evaluation de méthodes d'analyse dans les eaux résiduelles : organoétains – Rapport AQUAREF - 2019
- [9] FD T 90-230 (2015) : Qualité de l'eau - Caractérisation des méthodes d'analyses - Guide pour la sélection d'une matrice représentative d'un domaine d'application
- [10] Fiche méthode Aquaref MA-40 : PBDE dans les eaux
<https://www.aquaref.fr/Famille%20des%20PBDE%20%20>
- [11] Fiche méthode Aquaref MA-04 : PBDE dans les eaux
<https://www.aquaref.fr/PBDE%20dans%20les%20eaux>
- [12] J. Beaumont, F. Lestremau – Influence des matières en suspension sur le dosage de polluants organiques dans l'eau naturelle : étude des polybromodiphényléthers (PBDE), des alkylphénols, des alkylphénol-éthoxylés et du bisphénol A – Rapport AQUAREF 2010
- [13] AQUAREF -Opérations d'analyse physico-chimique des eaux et des sédiments en milieu continental dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques –Edition 2018
- [14] Fiche méthode Aquaref MA-05 : PBDE dans les sédiments
<https://www.aquaref.fr/domaine/chimie/pbde-dans-les-sediments>
- [15] Norme NF EN ISO 22032 (2009): Dosage d'une sélection d'éthers diphenyliques polybromés dans des sédiments et des boues d'épuration.

6. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation
Annexe 1	Caractérisation des matrices rejets testées
Annexe 2	Protocoles de purifications testés
Annexe 3	Résultats détaillés pour les analyses des échantillons non dopés
Annexe 4	Chromatogrammes des analyses d'échantillons d'eau de rejets

Annexe 1

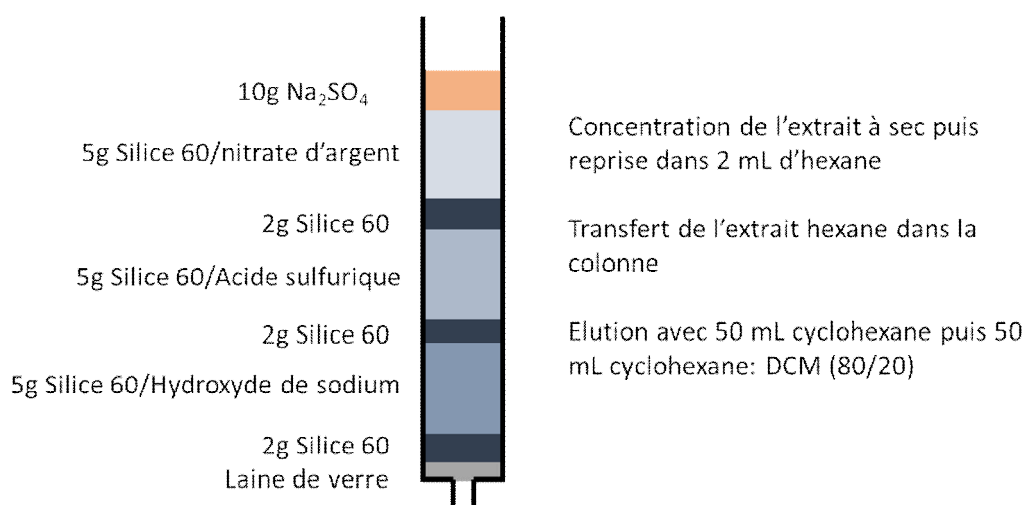
Caractérisation des matrices rejets utilisées

	Norme	Unités	Eau de rejet synthétique	Eau de rejets ICPE industrie textile	Eau de rejets ICPE industrie papeterie	Eau d'entrée de STEU Montataire	Eau d'entrée de STEU Villers St Paul
pH	NF EN ISO 10523	/	6,4	8,5	8,4	7,6	7,6
Conductivité avec correction automatique à 25°C	NF EN 27888	µS/cm	4570	2900	1270	1570	1630
MES sur filtre sans liant Sartorius	NF EN 872	mg/l	640	16	16	520	360
Carbone organique total	NF EN 1484	mg(C)/L	520	40	26	140	140

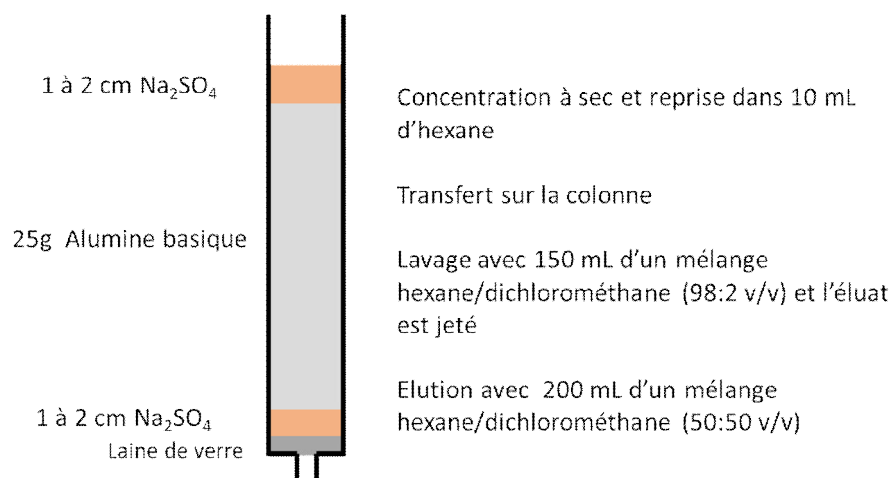
Annexe 2

Protocoles de purification testés

Norme ISO 22032 Méthode 1
(repris dans MA-04/MA-05/MA-40)



Norme ISO 22032 Méthode 2

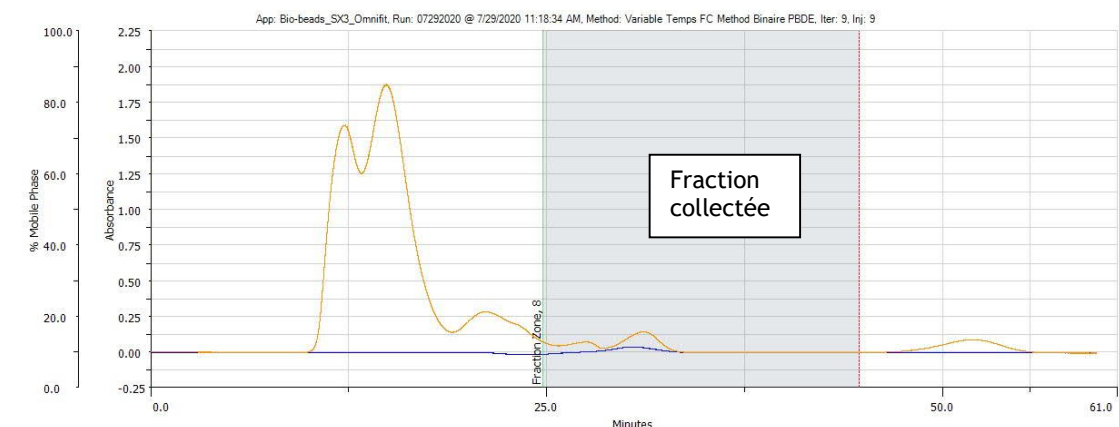


Norme ISO 22032 Méthode 3

Purification par GPC

La purification sur GPC a été réalisée sur un système de la marque Gilson (GX271). Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Concentration de l'extrait obtenu après purification sur colonne jusqu'à 1 mL.
- Division de 1 mL d'extrait (0,5 mL – injection GC-MS ; 0,5 mL – purification GPC)
- Evaporation jusqu'à quasi-siccité et reprise dans un mélange de 1 mL d'acétate d'éthyle:cyclohexane (1:1).
- Volume injecté : 1 mL
- Débit d'élution : 1mL/min
- Phase mobile : Cyclohexane-acétate d'éthyle (fraction volumique de 1:1).
- Elution isocratique
- Colonne : Colonne Omnifit® EZ SolventPlus en verre : Longueur 500 mm/ Diamètre 10 mm
- Phase stationnaire : bio-beads SX3 Biorad
- Durée d'élution : 60 minutes
- Fraction récupérée : entre 25-45 minutes
- Détection : UV à 254 nm
- Concentration de la fraction récupérée en évaporant à quasi-siccité à 40 °C, reprise dans 0,5 mL d'isooctane, puis analyse en GC-MS



Chromatogramme GPC (avec détection UV) représentant en orange une solution d'étalonnage de GPC (CLP-342-1(GPC Solution)) et en bleu une solution étalon contenant les PBDE. Les tests préalables ont été réalisés en injectant un étalon, puis les fractions collectées toutes les 5 minutes ont été analysées en GC-MS pour déterminer leur fenêtre d'élution. Ces tests ont montré que la fenêtre d'élutions des PBDE se situe entre 25 et 45 minutes avec le temps total de purification de 60 minutes, la matière grasse étant éluée au début du programme de la GPC.

Annexe 3

Résultats détaillés pour les analyses des échantillons non dopés

Table A3.1 Concentrations déterminées en utilisant la méthode de purification par colonne multicouches sans GPC dans les matrices non dopées (en ng/L) (n=3) (LQ estimées pour tous les composés à 1 ng/L sauf pour BDE 209 =10 ng/L)

	BDE28	BDE47	BDE100	BDE99	BDE154	BDE153	BDE183	BDE209
SYNTHETIQUE	11.8*	4.3*	12.8*	4.3*	4.5*	<LQ	2 ± 1	133*
ICPE TEXTILE	17 ± 16	12*	12 ± 17	11 ± 15	11 ± 13	10 ± 13	15 ± 13	370 ± 182
ICPE PAPETERIE	15 ± 1	9*	10 ± 9	4 ± 1	3 ± 1	2 ± 2	1 ± 1	221 ± 113
STEU MONTATAIRE	4 ± 1	6 ± 3	3 ± 1	6 ± 1	3 ± 1	3 ± 3	4 ± 3	1141 ± 489
STEU VILLERS	4 ± 1	<1	2 ± 1	5 ± 1	2 ± 1	2 ± 1	1 ± 1	328 ± 149

*n=1, certains résultats ont été écartés à cause de problèmes suspectés de contamination ou d'interférences

Table A3.2 Concentrations déterminées en utilisant la méthode de purification par colonne multicouches avec GPC dans les matrices non-dopée (en ng/L) (n=3) (LQ estimées pour tous les composés à 1 ng/L sauf pour BDE 209 =10 ng/L)

	BDE28	BDE47	BDE100	BDE99	BDE154	BDE153	BDE183	BDE209
SYNTHETIQUE	11*	4*	10*	13*	5*	1*	1*	303*
ICPE TEXTILE	18 ± 10	10 ± 14	10 ± 15	9 ± 14	9 ± 13	8 ± 14	2 ± 1	237 ± 128
ICPE PAPETERIE	15 ± 2	3 ± 1	8 ± 2	1 ± 1	4 ± 2	2 ± 2	4 ± 5	479 ± 145
STEU MONTATAIRE	5 ± 1	11 ± 8	4 ± 1	3 ± 3	1 ± 1	1 ± 1	2 ± 3	800 ± 187
STEU VILLERS	5 ± 2	9 ± 5	4 ± 3	3 ± 2	1 ± 1	1 ± 1	1 ± 1	311 ± 126

*n=1, les 2 autres résultats des échantillons synthétiques ont été écartés car des problèmes de contamination ont été observés

Table A3.3 Concentrations déterminées en utilisant la méthode de purification par alumine basique sans GPC dans les matrices non dopées (en ng/L) (n=3) (LQ estimées pour tous les composés à 1 ng/L sauf pour BDE 209 =10 ng/L)

	BDE28	BDE47	BDE100	BDE99	BDE154	BDE153	BDE183	BDE209
SYNTHETIQUE	7 ± 1	3 ± 4	7 ± 7	4 ± 5	4 ± 5	4 ± 5	5 ± 5	98 ± 87
ICPE TEXTILE	7 ± 3	31 ± 18	5 ± 1	10 ± 1	4 ± 1	5 ± 1	5 ± 1	639 ± 394
ICPE PAPETERIE	18 ± 16	2 ± 1	14 ± 17	13 ± 15	12 ± 13	11 ± 14	9 ± 16	247 ± 177
STEU MONTATAIRE	4 ± 2	19 ± 4	3 ± 1	6 ± 1	4 ± 1	4 ± 1	4 ± 4	1271 ± 571
STEU VILLERS	1 ± 1	1 ± 1	1 ± 1	1 ± 1	1 ± 1	1 ± 1	1 ± 1	382 ± 634

Table A3.4 Concentrations déterminées en utilisant la méthode de purification par alumine basique avec GPC dans les matrices non dopées (en ng/L) (n=3)
(LQ estimées pour tous les composés à 1 ng/L sauf pour BDE 209 =10 ng/L)

	BDE28	BDE47	BDE100	BDE99	BDE154	BDE153	BDE183	BDE209
SYNTHETIQUE	181 ± 86	695 ± 234	59 ± 2	83 ± 34	32 ± 21	86 ± 71	54 ± 20	2631 ± 987
ICPE TEXTILE	457 ± 155	1349 ± 1060	113 ± 5	137 ± 49	80 ± 13	38 ± 35	141 ± 144	4612 ± 1299
ICPE PAPETERIE	146 ± 72	279*	111 ± 3	161 ± 27	302 ± 326	85 ± 44	210 ± 170	3072 ± 3578
STEU MONTATAIRE	77 ± 52	210 ± 1	63 ± 5	92 ± 14	75 ± 31	59 ± 33	29 ± 23	1295 ± 577
STEU VILLERS	125 ± 76	109 ± 82	63 ± 2	103 ± 24	93 ± 19	91 ± 75	48 ± 38	1096 ± 577

*n=1, certains résultats ont été écartés à cause de problèmes suspectés d'interférences

Annexe 4

Chromatogrammes des analyses d'échantillons dopés d'eau de rejets

