

Méthodes normalisées et fiches méthodes AQUAREF

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

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

Analyse dans l'eau

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Analyse dans les sédiments

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

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

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

Analyse dans le biote

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

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

Paramètres concernés : numéro CAS, code SANDRE

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

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

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

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

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

¹ Rapport BRGM/RP-54484-FR. 2006, Les composés perturbateurs endocriniens dans les eaux

(<http://www.brgm.fr/publication/pubDetailRapportSP.jsp?id=RSP-BRGM/RP-54484-FR>)

² <http://www.sandre.eaufrance.fr>

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

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

Eaux de surface																
Paramètre	Code SANDRE	Eaux MA(µg/L) ³		Eaux marines	Eaux douces	Eaux marines	LQ (µg/L) ⁴									
		douces	marines				Eaux douces	Eaux marines	Eaux marines							
BDE 28	2920	-	-	ΣPBDE=0,14	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001							
BDE 47	2919	-	-	ΣPBDE=0,14	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001							
BDE 99	2916	-	-	ΣPBDE=0,14	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001							
BDE 100	2915	-	-	ΣPBDE=0,14	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001							
BDE 153	2912	-	-	ΣPBDE=0,14	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001							
BDE 154	2911	-	-	ΣPBDE=0,14	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001							
Paramètre	Code SANDRE	Eaux MA(µg/L) ³		NQE CMA(µg/L) ³	Eaux douces	Eaux marines	LQ (µg/L) ⁴									
BDE 28	2920	douces	marines				Eaux douces	Eaux marines	Eaux marines							
Support	Paramètre	BDE 28	BDE 47	BDE 99	BDE 100	BDE 153	BDE 154	Mode de surveillance								
Sédiment	Paramètre	Code SANDRE	Substance pertinente Métropole et DOM ⁶		2017	31.12.18	LQ (µg/kg MS) ⁴									
			BDE 209	1815			20	5	Mode de surveillance							
Support	Paramètre	Code SANDRE	NQE (µg/kg poids humide) ³	Bivalves [21]	Poisson [4] - fraction analysée : Crustacés - gammares [81] - muscle	LQ (µg/L) ⁴	Eaux souterraines									
							BDE 28	2920	2	0,05	0,05	0,05				
							BDE 47	2919	2	0,05	0,05	0,05				
							BDE 99	2916	2	0,05	0,05	0,05				
							BDE 100	2915	2	0,05	0,05	0,05				
							BDE 153	2912	2	0,05	0,05	0,05				
							BDE 154	2911	2	0,05	0,05	0,05				
							ΣPBDE= 0,0085			2	0,05	0,05	0,05			
							Support	Paramètre	BDE 28	BDE 47	BDE 99	BDE 100	BDE 153	BDE 154	Mode de surveillance	
							Eau [3]	Paramètre	Code SANDRE	Analyse photographique métropole	LQ (µg/L) ⁴	Eaux résiduaires (RSDE-STEU) ⁵				
												BDE 100	2915	0,001	0,001	0,001
Support	Paramètre	Code SANDRE	LQ (µg/L) ⁴	Eau [3]	Analyse photographique métropole	LQ (µg/L) ⁴	Eaux souterraines									
							BDE 28	2920	2	0,05	0,05	0,05				
							BDE 47	2919	2	0,05	0,05	0,05				
							BDE 99	2916	2	0,05	0,05	0,05				
							BDE 100	2915	2	0,05	0,05	0,05				
							BDE 153	2912	2	0,05	0,05	0,05				
							BDE 154	2911	2	0,05	0,05	0,05				
							ΣPBDE= 0,0085			2	0,05	0,05	0,05			
							Support	Paramètre	BDE 28	BDE 47	BDE 99	BDE 100	BDE 153	BDE 154	Mode de surveillance	
							Eau [3]	Paramètre	Code SANDRE	Analyse photographique métropole	LQ (µg/L) ⁴	Eaux résiduaires (RSDE-STEU) ⁵				
												BDE 100	2915	0,001	0,001	0,001

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

⁴ Les LQ sont issues de l'avis relatif aux limites de quantification des couples "paramètre-matrice" de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques, publié au Journal Officiel du 11 février 2017, à l'exception des LQ RSDE-STEU pour les eaux d'entrée de station d'épuration avec séparation des fractions avant analyse (MES > 250 mg/L).

Maîtrise de la qualité des données

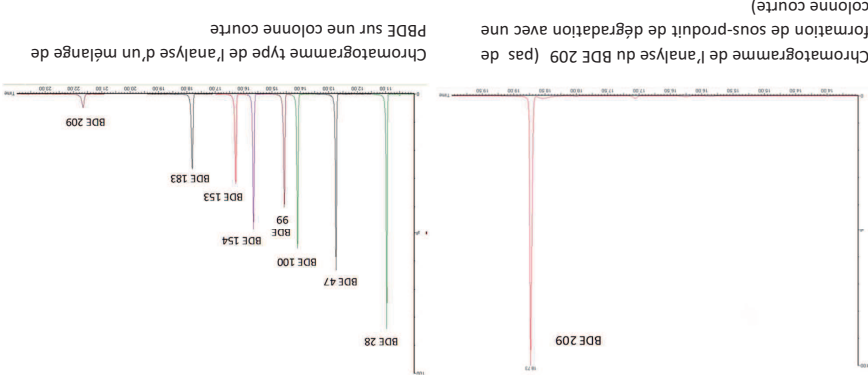
Les enjeux de la maîtrise de la qualité des données pour la mesure des PBDE sont principalement :

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

Focus sur l'analyse du BDE-209

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

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



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

⁶ Substances pertinentes définies dans l'arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement.

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

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

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

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