

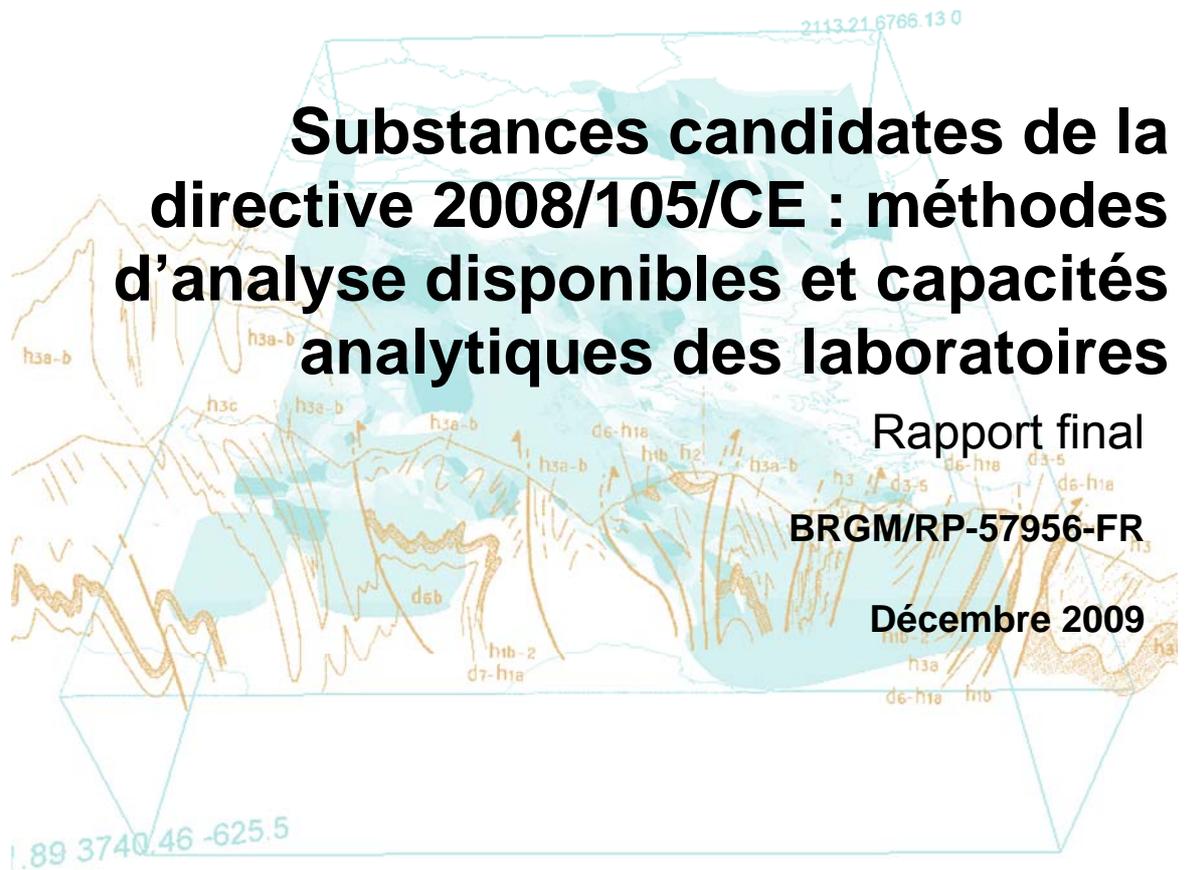


# Substances candidates de la directive 2008/105/CE : méthodes d'analyse disponibles et capacités analytiques des laboratoires

Rapport final

BRGM/RP-57956-FR

Décembre 2009





# Substances candidates de la directive 2008/105/CE : méthodes d'analyse disponibles et capacités analytiques des laboratoires

Rapport final

**BRGM/RP 57956-FR**

Décembre 2009

Étude réalisée dans le cadre des projets  
de Service public du BRGM 2009

**L. Amalric, J.P. Ghestem**

**Vérificateur :**

Nom : L CHERY

Date : 13/01/10

Signature :

**Approbateur :**

Nom : G. HERVOUET

Date : 18/01/10

Signature :

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,  
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

**Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.**

**Mots clés** : Directive 2008/105/CE ; substances candidates ; bentazone ; bisphénol A ; dicofol ; glyphosate ; AMPA ; mécoprop ; musc xylène ; PCB ; dioxines ; quinoxylène ; sulfonate de perfluorooctane ; EDTA ; cyanures libres ; norme ; analyse ; eaux ; sédiments

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

**AMALRIC L. GHESTEM J.P.** (2009) – Substances candidates de la directive 2008/105/CE : méthodes d'analyse disponibles et capacités analytiques des laboratoires. Rapport BRGM/RP-57956-FR, 97 pages.

© BRGM, 2009, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

## Synthèse

Le bon état chimique d'une masse d'eau est défini par la Directive Cadre sur l'Eau (Directive 2000/60/CE) à partir des concentrations de 41 substances prioritaires. La liste de ces 41 substances est donnée dans l'annexe X de la directive 2000/60/CE et depuis 2008 par la directive 2008/105/CE qui précise également les normes de qualité environnementale auxquelles les concentrations de ces substances doivent être comparées afin de définir l'état chimique de la masse d'eau pour la substance considérée.

La DCE prévoit que la liste des substances prioritaires soit revue régulièrement. Dans cet objectif, la directive 2008/105/CE établit une liste de 13 substances potentiellement candidates à devenir « substances prioritaires ». La commission européenne doit faire des propositions pour la révision de la liste et notamment pour la prise en compte ou pas de ces 13 substances avant le 13 Janvier 2011.

Ces substances « candidates » sont pour certaines des substances dont les méthodes d'analyse sont encore peu répandues dans les laboratoires français ou pour lesquelles il n'existe pas de méthode normalisée. Avant de lancer des programmes de surveillance exploratoires de ces substances, ce rapport fait une synthèse des méthodes d'analyse disponibles pour les matrices eaux et sédiments et des capacités analytiques des laboratoires français.

Outre des généralités sur chaque substance, les principales données qui ont été recherchées pour rédiger ce rapport sont :

- le nombre de laboratoires agréés ou accrédités,
- les méthodes d'analyses normalisées,
- les méthodes et les limites de quantification déclarées par les laboratoires,
- les outils de contrôles qualité et notamment les essais interlaboratoires,
- les exigences analytiques actuelles des agences de l'eau concernant la surveillance de ces substances (de façon non exhaustive quelques informations concernant des programmes de surveillance existant actuellement pour les eaux de surface sont également données).

Les normes de qualité disponibles ont également été répertoriées.

L'exploitation des données sur ces 13 substances met en évidence des différences en ce qui concerne les capacités analytiques et les connaissances sur la présence de ces substances au plan national.

Pour le glyphosate, l'AMPA, le dicofol, la bentazone et le mécoprop, des données de surveillance nationale existent déjà. Des méthodes d'analyse normalisées existent et le nombre de laboratoires pratiquant les analyses dans le cadre de l'accréditation est important.

Pour les PCB et les cyanures libres, des données de surveillance existent également et le nombre de laboratoires accrédités est également important mais pour des niveaux de concentrations bien supérieurs aux exigences des normes de qualité provisoires. L'analyse des PCB-DL est à l'inverse peu pratiquée et les congénères suivis au niveau national sont différents d'une région à l'autre.

Très peu de laboratoires sont accrédités pour l'analyse des substances bisphénol A, EDTA, PFOS, dioxines, quinoxylène. Les quelques laboratoires pratiquant ces analyses notamment dans le cadre de l'accréditation déclarent des limites de quantification en accord avec les normes de qualité provisoires quand elles existent. La capacité analytique nationale devrait pouvoir s'accroître assez facilement à l'exception probablement des dioxines compte tenu du coût associé à la mise en place de la méthode.

Enfin, pour le musc xylène, la pratique est très faible voire inexistante et aucun laboratoire ne pratique l'analyse dans le cadre de l'accréditation.

Pour la matrice sédiment, pour toutes les substances candidates à l'exception des PCB, les méthodes d'analyse sont inexistantes. Les capacités des laboratoires sont très faibles. Quelques laboratoires pratiquent ces analyses mais hors accréditation. Seuls les PCB-indicateurs sont largement analysés par les laboratoires sous accréditation.

Dans le cadre de ce rapport un choix de molécules concernant la famille de PCB est proposé. Ce choix devra être discuté et validé.

Le paramètre cyanures libres est également source de confusion en ce qui concerne sa définition ainsi que les méthodes à utiliser.

En fin de rapport un tableau de synthèse est proposé. Ce tableau récapitule pour chaque substance les principales informations extraites du rapport. Il propose également une information qualitative relative aux capacités analytiques actuelles au niveau français des laboratoires pour le suivi de ces substances (capacité FAIBLE, MOYENNE, FORTE). Cette information est simplifiée et prend en compte de façon globale, les données suivantes :

- nombre de laboratoires accrédités et/ou agréés,
- disponibilité de normes analytiques,
- disponibilité d'essais interlaboratoires

## Sommaire

<b>1. Introduction</b> .....	<b>13</b>
<b>2. Liste des abréviations</b> .....	<b>15</b>
<b>3. Méthodologie appliquée</b> .....	<b>17</b>
3.1. DONNEES GENERALES .....	17
3.2. NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALES (NQE).....	17
3.3. NORMES ANALYTIQUES .....	18
3.4. CAPACITE DES LABORATOIRES.....	18
3.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU.....	19
3.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE .....	20
3.7. SYNTHESE .....	20
<b>4. Bentazone</b> .....	<b>21</b>
4.1. DONNEES GENERALES .....	21
4.2. NORMES DE QUALITE.....	21
4.3. NORMES ANALYTIQUES DE DOSAGE DE LA BENTAZONE .....	22
4.4. CAPACITE DES LABORATOIRES.....	22
4.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU.....	23
4.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE .....	24
4.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE.....	24
<b>5. Bisphénol-A</b> .....	<b>25</b>
5.1. DONNEES GENERALES .....	25
5.2. NORMES DE QUALITE.....	26
5.3. NORMES ANALYTIQUES DE DOSAGE DU BISPHENOL A .....	26
5.4. CAPACITE DES LABORATOIRES.....	27

5.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU .....	28
5.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE.....	28
5.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE .....	28
<b>6. Dicofol .....</b>	<b>31</b>
6.1. DONNEES GENERALES.....	31
6.2. NORMES DE QUALITE .....	31
6.3. NORMES ANALYTIQUES DE DOSAGE DU DICOFOL .....	32
6.4. CAPACITE DES LABORATOIRES .....	32
6.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU .....	33
6.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE.....	34
6.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE .....	34
<b>7. Glyphosate et AMPA .....</b>	<b>35</b>
7.1. DONNEES GENERALES.....	35
7.1.1. Glyphosate .....	35
7.1.2. AMPA .....	36
7.2. NORMES DE QUALITE .....	37
7.3. NORMES ET METHODES ANALYTIQUES DE DOSAGE DU GLYPHOSATE ET DE L'AMPA.....	37
7.4. CAPACITE DES LABORATOIRES .....	39
7.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU .....	40
7.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE.....	41
7.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE .....	41
<b>8. Mecoprop .....</b>	<b>43</b>
8.1. DONNEES GENERALES.....	43
8.2. NORMES DE QUALITE .....	44
8.3. NORMES ANALYTIQUES DE DOSAGE DU MECOPROP .....	44

8.4. CAPACITE DES LABORATOIRES.....	45
8.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU.....	46
8.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE .....	46
8.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE.....	46
<b>9. Musc xylène .....</b>	<b>49</b>
9.1. DONNEES GENERALES .....	49
9.2. NORMES DE QUALITE.....	49
9.3. NORMES ANALYTIQUES DE DOSAGE DU MUSC XYLENE.....	50
9.4. CAPACITE DES LABORATOIRES.....	50
9.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU.....	50
9.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE .....	51
9.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE.....	51
<b>10. PCB et dioxines .....</b>	<b>53</b>
10.1. DONNEES GENERALES.....	53
10.1.1. PCB.....	53
10.1.2. Dioxines .....	53
10.2. NORMES DE QUALITE .....	57
10.3. NORMES ANALYTIQUES DE DOSAGE DES PCB ET PCB-DL.....	57
10.3.1. PCB.....	57
10.3.2. Normes analytiques de dosage des dioxines .....	59
10.4. CAPACITE DES LABORATOIRES .....	60
10.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU .....	62
10.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE.....	63
10.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE .....	64
<b>11. Quinoxylène .....</b>	<b>65</b>
11.1. DONNEES GENERALES.....	65

11.2.	NORMES DE QUALITE .....	65
11.3.	NORMES ANALYTIQUES DE DOSAGE DU QUINOXYFENE .....	66
11.4.	CAPACITE DES LABORATOIRES.....	67
11.5.	DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU .....	68
11.6.	DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE .....	68
11.7.	COMMENTAIRES ET SYNTHESE.....	68
<b>12.</b>	<b>Sulfonate de perfluorooctane .....</b>	<b>71</b>
12.1.	DONNEES GENERALES .....	71
12.2.	NORMES DE QUALITE .....	72
12.3.	NORMES ANALYTIQUES DE DOSAGE DU SULFONATE DE PERFLUOROOCANE .....	72
12.4.	CAPACITE DES LABORATOIRES.....	73
12.5.	DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU .....	73
12.6.	DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE .....	74
12.7.	COMMENTAIRES ET SYNTHESE.....	74
<b>13.</b>	<b>Cyanures libres .....</b>	<b>77</b>
13.1.	DONNEES GENERALES .....	77
13.2.	NORMES DE QUALITE .....	79
13.3.	NORMES ANALYTIQUES DE DOSAGE DES CYANURES LIBRES.....	79
13.4.	CAPACITES DES LABORATOIRES .....	81
13.5.	DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU .....	82
13.6.	DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE .....	82
13.7.	COMMENTAIRES ET SYNTHESE.....	82
<b>14.</b>	<b>EDTA.....</b>	<b>85</b>
14.1.	DONNEES GENERALES .....	85

14.2.	NORMES DE QUALITE .....	86
14.3.	NORMES ANALYTIQUES DE DOSAGE DE L'EDTA.....	86
14.4.	CAPACITES DES LABORATOIRES.....	86
14.5.	DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU .....	87
14.6.	DISPONIBILITE DE CONTROLES QUALITE .....	88
14.7.	COMMENTAIRES ET SYNTHESE .....	88
<b>15.</b>	<b>Bilan pour les 13 substances .....</b>	<b>89</b>
<b>16.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>93</b>
<b>17.</b>	<b>Perspectives.....</b>	<b>95</b>
<b>18.</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>97</b>



## 1. Introduction

Ce rapport a été élaboré dans le cadre du programme d'activité d'AQUAREF pour l'année 2009 et dans le cadre de la convention de partenariat ONEMA-BRGM 2009.

La Directive 2008/105/CE [1] du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 établit des normes de qualité environnementale (NQE) dans le domaine de l'eau, et modifie la directive 2000/60/CE [2] (Directive Cadre sur l'Eau). Ces NQE sont établies pour une liste de substances prioritaires mentionnées dans les annexes I et II de la directive. Ces substances ont déjà été intégrées depuis plusieurs années dans les programmes de surveillance nationaux des états membres puisqu'elles participent à l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau.

L'annexe III de la directive présente une liste de 13 substances ou famille de substances qui pourraient à terme être intégrées dans les listes de substances prioritaires ou prioritaires dangereuses.

Dans le cadre du réexamen de l'annexe X de la directive 2000/60/CE [2], la commission européenne examinera notamment ces substances énumérées à l'annexe III en vue de leur identification éventuelle comme substances prioritaires ou comme substances dangereuses prioritaires. La commission fera un rapport sur les résultats de ce réexamen au Parlement européen et au Conseil au plus tard le 13 janvier 2011. Ce rapport devrait également mentionner les NQE pour les substances qui seront identifiées comme prioritaires.

En France, des programmes de surveillance de ces substances devraient être lancés en 2010 (pour quelques substances, ces programmes existent déjà).

L'objectif de ce rapport est de faire le point sur les méthodes disponibles pour l'analyse de ces substances ainsi que sur les capacités analytiques actuelles des laboratoires français (notamment en termes d'accréditation et d'agrément) pour les matrices eaux et sédiments. Il devrait être utilisé dans la préparation des cahiers des charges relatifs à la surveillance de ces substances.

La liste des 13 substances « candidates » telle qu'elle apparaît dans la directive 2008/105/CE [1] est présentée ci-dessous.

Numéro CAS	Numéro UE	Nom de la substance
1066-51-9	—	AMPA
25057-89-0	246-585-8	Bentazone
80-05-7		Bisphénol-A
115-32-2	204-082-0	Dicofol
60-00-4	200-449-4	EDTA
57-12-5		Cyanure libre
1071-83-6	213-997-4	Glyphosate
7085-19-0	230-386-8	Mecoprop (MCPP)
81-15-2	201-329-4	Musc xylène
1763-23-1		Sulfonate de perfluorooctane (SPFO)
124495-18-7	—	Quinoxylène (5,7-dichloro-4-(p-fluorophénoxy)quinoline) Dioxines PCB

## 2. Liste des abréviations

- AEAG : Agence de l'Eau Adour Garonne
- AELB : Agence de l'Eau Loire Bretagne
- AERM : Agence de l'Eau Rhin Meuse
- AESN : Agence de l'Eau Seine Normandie
- DT50 : représente le potentiel de dégradation de la substance, et sa vitesse de dégradation dans le sol.
- EIL : Essai Interlaboratoires
- IFEN : Institut Français de l'environnement
- Kd : représente le coefficient d'adsorption dans les sols
- L/L : extraction liquide/liquide
- log Kow (log P) : mesure l'hydrophilie (valeurs faibles) ou la lipophilie (valeurs fortes) de la substance.
- MR : Matériau de référence
- MRC : Matériau de Référence Certifié
- NQ : Norme de Qualité
- NQE : Norme de qualité environnementale
- PCB : polychlorobiphényles
- PCB-DL : polychlorobiphényles de type dioxine
- PCDD : dibenzo-p-dioxines polychlorées
- PCDF : dibenzofuranes polychlorés
- PNEC : Concentrations Prédites Sans Effet (Predicted No Effect Concentration)
- SPE : extraction en phase solide



## 3. Méthodologie appliquée

Pour chaque substance de l'annexe III de la directive 2008/105/CE [1], les paragraphes suivants seront développés.

### 3.1. DONNEES GENERALES

Dans ce paragraphe sont rappelées quelques caractéristiques générales de la substance ou de la famille de substances (code SANDRE, formule, caractéristiques physico chimiques, principales utilisations, ...).

### 3.2. NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALES (NQE)

Lorsqu'elles existent pour la substance considérée, des informations relatives à des normes ou limites de qualité issues de la réglementation française ou européenne sont rappelées.

Elles sont pour la plupart issues des trois textes suivants :

- Circulaire 2007-23 (7 mai 2007) - Circulaire définissant les « normes de qualité environnementale provisoires (NQEp)<sup>a</sup> » des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau [3].
- Arrêté du 17 décembre 2008 établissant les critères d'évaluation et les modalités de détermination de l'état des eaux souterraines et des tendances significatives et durables de dégradation de l'état chimique des eaux souterraines [6]
- Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique [4].

Des valeurs de NQE pour ces substances sont en cours d'élaboration par l'INERIS. La fourniture de ces NQE n'entre pas dans le cadre de ce rapport.

---

<sup>a</sup> Ces « normes de qualité environnementale provisoires (NQEp) » correspondent en réalité à des PNEC<sub>eau</sub>, c'est-à-dire à des seuils qui ne permettent la protection que des organismes aquatiques, sans tenir compte d'éventuels processus de bioconcentration et/ou biomagnification des substances dans la chaîne trophique, ainsi que des possibles effets sur la santé humaine *via* l'environnement. Ces objectifs de protection de la santé humaine et de l'environnement dans sa globalité sont *a contrario* inclus dans la NQE telle qu'elle est définie par la DCE.

Certains projets de NQE établies par l'INERIS (mais sans lien avec les « NQE provisoires » de la Circulaire 2007-23 citée ci-dessus) sont disponibles mais doivent être validés par un groupe d'experts externes à l'institut. Ces projets de NQE sont néanmoins cités dans ce rapport afin de confronter les capacités analytiques actuelles aux futures exigences environnementales.

Quelques données de Concentrations Prédites Sans Effet, ou PNEC (Predicted No Effect Concentration), issues de la littérature sont également données à titre d'information.

Ces données sont à comparer aux limites de quantification accessibles par les laboratoires ou fournies par les normes d'analyse afin d'évaluer les capacités des laboratoires. La règle fixée au niveau européen par la Directive QAQC est que la limite de quantification soit inférieure ou égale au tiers de la NQE.

### **3.3. NORMES ANALYTIQUES**

Les méthodes d'analyse disponibles pour les substances ont été recherchées auprès de l'AFNOR, du CEN ou de l'ISO. Le principe est rapidement présenté, ainsi que le domaine d'application de la norme et la limite de quantification indiquée.

### **3.4. CAPACITE DES LABORATOIRES**

Afin d'évaluer le nombre de laboratoires nationaux en mesure de réaliser aujourd'hui les analyses des substances candidates, le site LABEAU du MEEDDM (Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de la Mer) pour la gestion des agréments des laboratoires et le site du Cofrac ont été consultés.

Une enquête a également été réalisée auprès des laboratoires eux-mêmes au moyen d'un questionnaire diffusé par le biais de la commission AFNOR micropolluants (T91M) et de l'association ASLAE (Association des directeurs et des cadres des laboratoires publics agréés pour les analyses des eaux).

Les requêtes issues du site du ministère en charge de l'environnement ont été triées par matrice pour chacun des codes sandre afin de déterminer le nombre de laboratoires agréés pour chaque substance pour les matrices eaux douces et sédiments. Les limites de quantification ont été relevées et triées afin de connaître la valeur la plus largement atteinte, ainsi que les valeurs extrêmes. Les méthodes utilisées par les laboratoires ont été examinées pour connaître les pratiques les plus fréquentes. Ce dernier point a été plus délicat pour

certaines substances, en raison de nombreuses indications de méthodes internes (code méthode sandre inconnue « 0 ») qui ne fournissent que très peu d'informations quant à la pratique exacte du laboratoire, mais également en raison de libellés de méthodes codées peu détaillés voire non renseignés.

Le site du Cofrac a permis d'obtenir le nombre de laboratoires accrédités pour l'analyse des substances candidates dans les matrices eaux douces et sédiments et d'accéder aux annexes techniques détaillées des laboratoires concernés pour examiner le détail de la méthode (méthode d'extraction et méthode d'analyse). En revanche, les limites de quantification ne font pas partie des exigences à mentionner sur la portée d'accréditation.

Pour être plus exhaustif et consigner le savoir faire des laboratoires qui auraient développé des méthodes pour les substances candidates sans avoir éprouvé le besoin de se faire accréditer ou agréer, un questionnaire a été proposé aux laboratoires sur la base du volontariat et de l'anonymat. Ce questionnaire a permis de connaître les limites de quantification et les détails des méthodes pour chaque matrice, ainsi que la participation aux essais interlaboratoires. Dix laboratoires ont répondu au questionnaire.

Les auteurs remercient vivement les laboratoires suivants pour avoir bien voulu répondre au questionnaire et contribuer ainsi à ce rapport :

- Laboratoire CAR (Centre d'Analyses et de Recherche – Illkirch-Graffenstaden)
- DGA développement
- Institut Louise Blanquet SAS - Laboratoire d'hydrologie et d'hygiène
- Veolia Environnement - Laboratoire Central - Centre d'Analyses Environnementales
- Laboratoire Départemental de la Sarthe
- Laboratoire de Rouen
- Laboratoire Départemental de la Drome
- Laboratoire Départemental du Jura;
- Laboratoire Départemental du Vaucluse
- LERES (Laboratoire d'Etude et de Recherche en Environnement et Santé).

### **3.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU**

Les agences de l'eau ont été interrogées afin de connaître les éventuelles substances déjà recherchées dans le réseau national. Des informations ont également été recueillies concernant la présence des substances déjà surveillées dans les masses d'eau ainsi que les exigences des agences sur les

limites de quantification. Les réponses reçues (agences Adour-Garonne, Loire Bretagne, Rhin-Meuse et Seine-Normandie) ont été compilées et concernent les eaux de surface. Nous remercions les agences ayant répondu à cette enquête.

### **3.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE**

La disponibilité des essais interlaboratoires pour les substances candidates dans les eaux et les sédiments sur le plan national et en Europe a été recherchée grâce à la base EPTIS [5].

Quelques informations non exhaustives concernant la disponibilité de matériaux de référence sont également présentées.

### **3.7. SYNTHESE**

Pour chaque substance, une synthèse compilant l'ensemble des informations est réalisée.

Un tableau général récapitulatif des principales informations utiles pour la rédaction de cahiers des charges analytiques est également présenté à la fin du rapport.

Une information qualitative relative aux capacités analytiques actuelles au niveau français pour le suivi de ces substances est proposée (capacité FAIBLE, MOYENNE, FORTE). Cette information est très simplifiée et prend en compte de façon globale, les données suivantes :

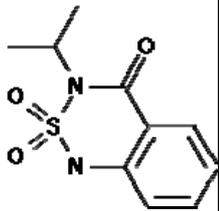
- nombre de laboratoires accrédités et/ou agréés,
- disponibilité de normes analytiques,
- disponibilité d'essais interlaboratoires.

Cette information a essentiellement pour objectif de mettre en évidence les substances pour lesquelles des efforts plus ou moins importants sont à prévoir dans le futur si des programmes de surveillance pérennes étaient mis en place. Une indication de type « capacité FORTE » ne signifie pas qu'aucune action destinée à améliorer la fiabilité des résultats est nécessaire.

## 4. Bentazone

### 4.1. DONNEES GENERALES

La bentazone est une substance active de produit phytosanitaire qui présente un effet herbicide (inhibiteur de la photosynthèse). C'est un herbicide de contact sélectif, utilisé par l'agriculture (céréales de printemps et d'hiver, légumineuses, pois, etc.).

Substance	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques
Bentazone	1113	25057-89-0		<sup>a</sup> pKa = 3,3 (24°C) log Kow = -0.46 (pH7) Solubilité (eau) = 570 mg/l Stabilité : très stable vis-à-vis de l'hydrolyse - se décompose rapidement à la lumière du soleil - faible persistance dans les sols : DT50 = 12 jours <sup>a</sup> Koc = 42 ml/g (moyenne)

### 4.2. NORMES DE QUALITE

NQEp eau de surface intérieure [3]	70 µg/l
NQEp eau de transition [3]	70 µg/l
NQEp eau marine [3]	70 µg/l
NQ Eau souterraine [6]	0,1 µg/l (total pesticides 0,5 µg/l)
Sédiment	-
Limite de qualité eau potable [4]	0,1 µg/l (total pesticides 0,5 µg/l)

<sup>a</sup> *The Pesticides Manual*, 12<sup>ème</sup> édition, C.D.S. Tomlin ed., 2000.

### 4.3. NORMES ANALYTIQUES DE DOSAGE DE LA BENTAZONE

#### NF EN ISO 15913 (octobre 2003)

**Qualité de l'eau - Dosage de certains herbicides phénoxyalcanoïques, y compris bentazones et phénoxybenzonnitriles, par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse après extraction en phase solide et dérivation.**

La méthode consiste à extraire les échantillons d'eaux sur support solide après acidification puis à dériver les composés d'intérêt par méthylation au diazométhane avant analyse par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse. La norme est destinée aux eaux souterraines et aux eaux destinées à la consommation humaine. La bentazone est traitée dans la norme et la LQ indiquée est de 0,05 µg/l.

Il n'y a pas de norme dédiée à l'analyse de la bentazone dans les sédiments.

### 4.4. CAPACITE DES LABORATOIRES

<b>Agrément du ministère en charge de l'écologie</b>	
Nombre de laboratoires agréés eaux douces	15
LQ minimum	0,01 µg/l (3/15)
LQ majoritaire	0,02 µg/l (9/15)
LQ maximale	0,05 µg/l (1/15)
Méthode d'analyse eau	Variées* : injection directe ou extraction L/L ou SPE et analyse par HPLC/UV, HPLC/MSMS ou GC/MS
Nombre de laboratoires agréés sédiments	0

\* Le libellé Sandre de la méthode n'est pas toujours suffisamment explicite et ne permet pas de connaître précisément le mode d'extraction et la méthode d'analyse.

<b>Accréditation Cofrac</b>	
Nombre de laboratoires accrédités eaux douces	28
Nombre de laboratoires accrédités sédiments	0

<b>Consultation des laboratoires (10 réponses)</b>	
Laboratoires réalisant l'analyse dans les eaux	80 % (8/10) tous accrédités
LQ eau	min 0,01 µg/l maj 0,02 µg/l max 0,05 µg/l
Méthode d'analyse eau	Extraction SPE et LC/MSMS majoritairement
Laboratoires réalisant l'analyse dans les sédiments	20 % (2/10)
LQ sédiment	20 et 50 µg/kg
Méthode d'analyse sédiment	Extraction et LC/MSMS ou GC/MSMS

#### 4.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

La bentazone fait partie des substances prises en compte par le réseau de surveillance des agences de l'eau et est assez peu rencontrée (valeurs supérieures à la LQ) dans les bassins à l'exception du bassin Adour Garonne.

<b>Données agence de l'eau</b>	
Recherché par les agences de l'eau dans leur réseau de surveillance	Oui
Depuis	1993 (AERM) 2000 (AELB) 2006 (AEAG) 2007 (AESN)
Exigence de LQ par l'agence	Oui
Valeur de la LQ exigée par l'agence	0,02 ou 0,05 µg/l
Pourcentage de points positifs par rapport au nombre de points échantillonnés	
AEAG	27 % en 2008
AERM	4 % de 1993 à 2008
AELB	8 %
AESN	0 %

#### 4.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE

EIL eaux	Oui en France (0,05 à 0,25 µg/l) et en Europe (0,005 à 0,12 µg/l)
EIL sédiments	non
MRC eaux	non
MRC sédiments	non

#### 4.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Il existe une norme dédiée à la bentazone (NF EN ISO 15913 - octobre 2003) qui permet d'atteindre une limite de quantification proche du tiers de la norme de qualité « eau souterraine » (norme de qualité la plus basse). Le domaine d'application de la norme n'incluant pas les eaux de surface cette méthode doit être validée pour l'application aux eaux de surface, qui peuvent être plus chargées en matière en suspension.

Pour la détermination de la bentazone dans l'eau, les laboratoires utilisent des méthodes différentes tant au niveau de l'extraction (liquide/liquide, liquide/solide à pH neutre ou acide) que de la méthode d'analyse (HPLC/MSMS, GC/MSMS, HPLC/UV) mais ils sont accrédités. Ils disposent des contrôles externes nécessaires au moyen des essais interlaboratoires.

Les concentrations visées dans les essais interlaboratoires sont en accord avec la norme la plus basse (0,1 µg/l).

Les limites de quantification déclarées par les laboratoires diffèrent d'un facteur de 2 à 5 et se situent aux environs du tiers de la norme la plus basse (NQ eau souterraine). Elles sont très inférieures à la NQE donnée pour les eaux de surface (la valeur validée proposée par l'INERIS étant égale à la NQEp fixée par la Circulaire 2007-3).

La recherche de la bentazone dans les sédiments semble peu pertinente au regard des propriétés physico-chimiques de la molécule.

La bentazone fait partie des substances prises en compte par le réseau de surveillance des agences de l'eau et est assez peu rencontrée dans les bassins. Les limites de quantification demandées par les agences correspondent à celles des laboratoires et sont largement inférieures à la NQE.

## 5. Bisphénol-A

### 5.1. DONNEES GENERALES

Le bisphénol A est une molécule chimique qui fut étudiée dans les années 1930 pour son activité similaire aux œstrogènes, comme œstrogène de synthèse. Il ne fut jamais utilisé comme œstrogène de synthèse car d'autres molécules aux propriétés plus intéressantes furent découvertes au même moment.

Le bisphénol A est utilisé à l'heure actuelle comme monomère pour la fabrication industrielle par polymérisation de plastiques de type polycarbonate et de résines époxy. Il est également utilisé comme antioxydant dans les plastifiants et le PVC, et comme inhibiteur de polymérisation dans le PVC. On le trouve ainsi dans l'intérieur des boîtes de conserve, certains récipients plastiques alimentaires et surtout dans la très grande majorité des biberons (en France).

Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques
Bisphénol-A	2766	80-05-7		<sup>a</sup> pKa = 3,3 (24°C) <sup>b</sup> log Kow = -0.46 (pH7) Solubilité (eau) = 570 mg/l <sup>a</sup> Stabilité : très stable vis-à-vis de l'hydrolyse - se décompose rapidement à la lumière du soleil - faible persistance dans les sols : DT50 = 12 jours <sup>a</sup> Koc = 42 ml/g (moyenne)

<sup>a</sup> A Multimedia Assessment of the Environmental Fate of Bisphenol A, I.T. Cousins, C.A. Staples, G.M. Klečka and D. Mackay, Human and Ecological Risk Assessment: Vol. 8, No. 5, pp. 1107-1135 (2002)

<sup>b</sup> A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A, C. A. Staples, P.B. Dome, G. M. Klecka, S. T. Oblock, L. R. Harris, Chemosphere, Volume 36, Issue 10, April 1998, Pages 2149-2173

## 5.2. NORMES DE QUALITE

NQE eau surface intérieure [3]	néant
NQE eau de transition [3]	néant
NQE eau marine [3]	néant
NQ eau souterraine [6]	néant
Sédiment	néant
Limite de qualité eau potable [4]	néant
PNEC eau douce <sup>c</sup>	1,6 µg/l
PNEC sédiment <sup>c</sup>	2,6 µg/kg poids humide

## 5.3. NORMES ANALYTIQUES DE DOSAGE DU BISPHEENOL A

### ISO 18857-2 (septembre 2009)

**Qualité de l'eau - Dosage d'alkylphénols sélectionnés - Partie 2 : dosage par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse d'alkylphénols, de leurs éthoxylates et de bisphénol A dans des échantillons non filtrés après extraction en phase solide et dérivation.**

La méthode consiste en une extraction sur phase solide suivie d'une dérivation avant analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse.

La norme s'applique aux eaux potables, eaux souterraines, eaux de surface et eaux usées. Elle traite du bisphénol A et permet d'atteindre une limite de quantification de 0,05 µg/l.

### NF EN ISO 18857-1 (novembre 2006)

**Qualité de l'eau - Dosage d'alkylphénols sélectionnés - Partie 1 : Méthode pour échantillons non filtrés par extraction en phase liquide-liquide et chromatographie en phase gazeuse avec détection sélective de masse.**

La méthode consiste à extraire l'échantillon avec du toluène après acidification. Après purification éventuelle l'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse.

<sup>c</sup> 4,4'-ISOPROPYLLIDENEDIPHENOL (BISPHEENOL-A), Summary Risk Assessment Report, Final report 2003, Special Publication I.03.149 United Kingdom

La norme s'applique aux eaux potables, eaux souterraines et eaux de surface, avec une limite de quantification de 0,005 ou 0,02 µg/l selon les alkylphénols. **Elle ne traite pas du bisphénol A mais peut être adaptée après validation.**

#### 5.4. CAPACITE DES LABORATOIRES

<b>Agrément du ministère en charge de l'écologie</b>	
Nombre de laboratoires agréés eaux douces	1
LQ eau	0,10 µg/l
Méthode d'analyse	NF EN ISO 18857-1
Nombre de laboratoires agréés sédiments	1
LQ sédiment	10 µg/kg

<b>Accréditation Cofrac</b>	
Nombre de laboratoires accrédités eaux douces	2
Nombre de laboratoires accrédités sédiments	0

<b>Consultation des laboratoires (10 réponses)</b>	
Laboratoires réalisant l'analyse dans les eaux	30 % (3/10) dont 1 accrédité
LQ eau	min 0,02 µg/l max 0,20 µg/l
Méthode d'analyse	Extraction L/L (pH N ou A) ou SPE et GC/MS selon NF EN ISO 18857-1
Laboratoires réalisant l'analyse dans les sédiments	0

## 5.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Le bisphénol-A fait partie des substances prises en compte par le réseau de surveillance de l'AELB et il est peu présent dans le bassin.

Il y a peu de données à ce jour sur la présence de cette substance dans le réseau national.

Données agence de l'eau	
Recherché par les agences de l'eau dans leur réseau de surveillance	AELB uniquement
Depuis	2008 (AELB)
Exigence de LQ par l'agence	oui
Valeur de la LQ exigée par l'agence	0,1 µg/l
Pourcentage de points positifs par rapport au nombre de points échantillonnés	
AELB	8 % (eau +sédiment +MES)

## 5.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE

EIL eaux	non
EIL sédiments	non
MRC eaux	non
MRC sédiments	non

## 5.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Très peu de laboratoires pratiquent l'analyse du bisphénol A. Pour l'analyse de l'eau, les laboratoires utilisent des méthodes différentes pour l'extraction (liquide/liquide à pH neutre ou acide, ou solide/liquide mais selon les normes NF EN ISO 12857-1 ou -2, et une analyse par GC/MS indiquée dans les normes. Seulement deux laboratoires sont accrédités.

Les contrôles externes nécessaires sont inexistants.

Pour l'eau, les limites de quantification diffèrent d'un facteur 5 à 10 et se situent en dessous de la valeur PNEC citée dans ce rapport (paragraphe 5.2) d'un facteur 8 à 80.

Il y a peu de données à ce jour sur la présence du bisphénol-A dans le réseau national des eaux de surface. La limite de quantification exigée par les agences est inférieure à la valeur PNEC disponible.

Très peu de laboratoires pratiquent l'analyse des sédiments. Un seul est agréé et donc accrédité mais il n'a pas été identifié sur le site du Cofrac lors de la recherche par molécule. Pour les sédiments, la limite de quantification est 4 fois supérieure à la valeur PNEC citée (paragraphe 5.2).

Compte tenu de ses propriétés physico-chimiques, le bisphénol A, modérément hydrophobe et assez soluble dans l'eau est présent dans les matières en suspension et les sédiments mais également dans la phase dissoute. Il semble donc pertinent de le rechercher dans l'eau dans sa globalité et dans les sédiments.



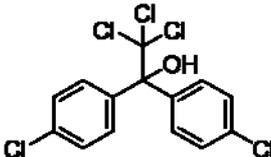
## 6. Dicofol

### 6.1. DONNEES GENERALES

Le dicofol est un acaricide organochloré non systémique possédant une petite activité insecticide. Il est proche du DDT (produit au cours des réactions de chloration du DDT).

Les autorisations de mise sur marché de préparation contenant du dicofol ont été retirées le 30 mars 2009. L'utilisation sera interdite le 30 mars 2010.

Utilisé par l'agriculture (arbres fruitiers à noyaux et à pépins, vigne) pour les cultures légumières et ornementales.

Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques <sup>a</sup>
Dicofol	1172	115-32-2		log Kow = 4,30 Solubilité (eau) = 0,8 mg/l Stabilité 64-99 heures à pH7 - se décompose à la lumière du soleil - persistance modérée à forte dans les sols, DT50 = 60-100 jours Koc = 5868-8383 ml/g

### 6.2. NORMES DE QUALITE

NQE eau surface intérieure [3]	Néant
NQE eau de transition [3]	Néant
NQE eau marine [3]	Néant
NQ eau souterraine [6]	0,1 µg/l (total pesticides 0,5 µg/l)
Sédiment	Néant
Limite de qualité eau potable [4]	0,1 µg/l (total pesticides 0,5 µg/l)

<sup>a</sup>The Pesticides Manual, 12<sup>ème</sup> édition, C.D.S. Tomlin ed., 2000

### 6.3. NORMES ANALYTIQUES DE DOSAGE DU DICOFOL

Il n'existe pas de méthode d'analyse spécifique.

#### NF EN ISO 6468 (février 1997)

**Qualité de l'eau - Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes. Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide.**

**La norme ne traite pas du dicofol mais peut être appliquée après validation.** La méthode consiste à extraire l'échantillon d'eau en mode liquide/liquide avant analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons. L'utilisation de la détection par spectrométrie de masse est mentionnée en méthode de confirmation. La limite de détection varie de 0,001 à 0,05 µg/l selon les composés.

Il n'y a pas de norme dédiée à l'analyse du dicofol dans les sédiments.

### 6.4. CAPACITE DES LABORATOIRES

<b>Agrément du ministère en charge de l'écologie</b>	
Nombre de laboratoires agréés eaux douces	4
LQ minimum	0,01 µg/l (1/4)
LQ majoritaire	0,05 µg/l (2/4)
LQ maximale	0,05 µg/l (2/4)
Méthode d'analyse eau	Extraction L/L et GC/MS principalement selon NF EN ISO 6468
Nombre de laboratoires agréés sédiments	0

<b>Accréditation Cofrac</b>	
Nombre de laboratoires accrédités eaux douces	11
Nombre de laboratoires accrédités sédiments	0

<b>Consultation des laboratoires (10 réponses)</b>	
Laboratoires réalisant l'analyse dans les eaux	50 % (5/10) dont 60 % accrédités
LQ eau	min 0,01 µg/l maj 0,01 µg/l max 0,05 µg/l
Méthode d'analyse eau	Extraction L/L et GC/MS, GC/MSMS ou GC/ECD
Laboratoires réalisant l'analyse dans les sédiments	20 % (2/10)
LQ sédiment	20 et 50 µg/kg
Méthode d'analyse sédiment	Extraction et GC/MS ou GC/ECD

## 6.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Le dicofol fait partie des substances prises en compte par le réseau de surveillance de certaines agences de l'eau et est rarement rencontré (valeurs supérieures à la LQ) dans les bassins.

<b>Données agence de l'eau</b>	
Recherché par les agences de l'eau dans leur réseau de surveillance	Oui mais pas toutes
Depuis	2002 (AERM) 2007 (AELB) 2008 (AESN)
Exigence de LQ par l'agence	Oui
Valeur de la LQ exigée par l'agence	0,05 ou 0,1 µg/l
Pourcentage de points positifs par rapport au nombre de points échantillonnés	
AERM	0,10 % de 2002 à 2008
AELB	Aucun (eau + MES)
AESN	aucun

## 6.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE

<b>EIL eaux</b>	<b>non</b>
<b>EIL sédiments</b>	non
<b>MRC eaux</b>	non
<b>MRC sédiments</b>	non

## 6.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Il n'y a pas de norme spécifiquement dédiée à l'analyse du dicofol. Pour l'analyse de l'eau, les laboratoires utilisent dans le cadre de l'accréditation une méthode adaptée de la norme NF EN ISO 6468 (février 1997) : extraction liquide/liquide à pH neutre et analyse par CPG avec détection par ECD ou MS et MSMS.

Ils ne disposent pas des contrôles externes nécessaires.

Les limites de quantification diffèrent d'un facteur de 2 à 5 et se situent 2 à 10 fois en dessous de la norme de qualité « eau souterraine » de 0,1 µg/l.

Le dicofol fait partie des substances prises en compte par le réseau de surveillance des eaux de surface de certaines agences de l'eau et est rarement rencontré dans les bassins.

La limite de quantification demandée par les agences est un peu élevée par rapport à la pratique des laboratoires et par rapport à la NQE.

Au regard des propriétés physico-chimiques de la molécule il semble pertinent de la rechercher également dans les sédiments où son adsorption est attendue compte tenu de sa très faible solubilité et de son très fort coefficient d'adsorption.

Très peu de laboratoires pratiquent l'analyse des sédiments. La méthode est adaptée de la norme XPX 33 012 avec analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons ou spectrométrie de masse. La limite de quantification varie entre 10 et 50 µg/kg.

## 7. Glyphosate et AMPA

### 7.1. DONNEES GENERALES

#### 7.1.1. Glyphosate

Le glyphosate est un acide organique faible, analogue d'un acide aminé naturel, la glycine, doté d'un groupement phosphonate.

C'est un herbicide systémique qui bloque la synthèse des acides aminés aromatiques, utilisé par l'agriculture (tous types de culture), par les particuliers (jardins) et les services techniques (espaces verts, jardins, routes, voies ferrées).

C'est l'herbicide le plus vendu dans le monde.

Le glyphosate est très soluble dans l'eau et très polaire. Dans les sols, il est assez rapidement adsorbé, et cette adsorption (plus ou moins importante selon le pH) le rend normalement assez peu mobile, sauf s'il est adsorbé aux particules colloïdales. Dans les systèmes aquatiques, il a tendance à se retrouver dans les sédiments ; il s'adsorbe sur les argiles minérales et la matière organique<sup>a</sup>.

---

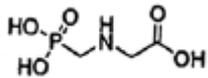
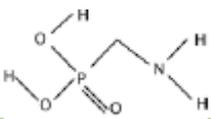
<sup>a</sup>*Environmental Fate of glyphosate, J. Schuette, 1998*

---

a

### 7.1.2. AMPA

L'AMPA est un produit de dégradation du glyphosate (perte du groupe acétate) mais également d'autres substances.

Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques
Glyphosate	1506	1071-83-6		<sup>b</sup> pKa : 2,18 ± 0,02 et 5,77 ± 0,03 <sup>b</sup> log Kow < -3,2 <sup>b</sup> Solubilité (eau) = 11,6 g/l <sup>b</sup> Stabilité : Eau : DT50 = 2 à 91 jours, photodégradation dans les conditions naturelles – Sols : DT50 = 3 à 174 jours – résistant à la dégradation chimique et à la photodégradation <sup>a</sup> Kd = 61 g/m <sup>3</sup>
AMPA acide amino méthyl phosphonique	1907	1066-51-9		<sup>c</sup> log Kow = -2,17

<sup>a</sup> *Environmental Fate of glyphosate*, J. Schuette, 1998

<sup>b</sup> *The Pesticides Manual*, 12<sup>ème</sup> édition, C.D.S. Tomlin ed., 2000

<sup>c</sup> Ineris Portail Substances Chimiques aux adresses <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/1031> et <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/2279>

## 7.2. NORMES DE QUALITE

	Glyphosate	AMPA
NQE eau surface intérieure [3]	Néant	néant
NQE eau de transition [3]	Néant	néant
NQE eau marine [3]	Néant	néant
NQ eau souterraine [6]	0,1 µg/l (total pesticides 0,5 µg/l)	0,1 µg/l (total pesticides 0,5 µg/l)
Sédiment	Néant	néant
Limite de qualité eau potable [4]	0,1 µg/l (total pesticides 0,5 µg/l)	0,1 µg/l (total pesticides 0,5 µg/l)
PNEC eau douce <sup>d</sup>	64 µg/l	néant
PNEC eau douce <sup>e</sup>	20 µg/l	80 µg/l

## 7.3. NORMES ET METHODES ANALYTIQUES DE DOSAGE DU GLYPHOSATE ET DE L'AMPA

### NF ISO 21458 (2009-02-01)

**Qualité de l'eau - Dosage du glyphosate et de l'AMPA - Méthode par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) et détection fluorimétrique.**

La méthode consiste à dériver le glyphosate et l'AMPA par le 9-fluorénylméthyl chloroformate (FMOC-Cl) en milieu basique puis à purifier l'échantillon par extraction liquide/liquide avant l'analyse par chromatographie en phase liquide sur une colonne de phase polaire couplée à une détection fluorimétrique. La norme est destinée aux eaux souterraines, eaux de surface et eaux potables.

<sup>d</sup> COMMISSION D'ETUDE DE LA TOXICITE DES PRODUITS ANTIPARASITAIRES A USAGE(S) AGRICOLE(S) ET DES PRODUITS ASSIMILES, Procès-verbal de la séance du 21 janvier 2004, Séance du 18 février 2004

<sup>e</sup> INERIS, 2010, Valeurs validées par le groupe d'experts externes. Consulter le Portail Substances Chimiques aux adresses <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/1031> et <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/2279>

**Projet XP T 90-187-1**

**Dosage du glyphosate et de l'acide amino méthyle phosphonique (AMPA) - Méthode d'analyse par chromatographie liquide avec détection fluorimétrique utilisant la dérivation post colonne.**

La méthode consiste à séparer le glyphosate et l'AMPA par chromatographie en phase liquide puis à les dériver par l'orthophtaldéhyde et le thiofluor en milieu basique avant leur détection fluorimétrique.

**Aquaref MA-1 ([www.aquaref.fr](http://www.aquaref.fr))-2008**

**Pesticides (glyphosate et AMPA) dans les eaux par SPE-LC/MSMS.**

La méthode consiste à dériver le glyphosate et l'AMPA par le 9-fluorénylméthyl chloroformate (FMOC-Cl) puis à purifier l'échantillon par extraction liquide/liquide et le concentrer sur phase solide avant l'analyse par chromatographie en phase liquide sur une colonne de phase inversée couplée à une détection par spectrométrie de masse en mode tandem (HPLC-ESI-MS/MS). La norme est destinée aux eaux douces de surface et est appliquée après filtration à 0,45 µm. Elle ne prend donc pas en compte l'eau dans son intégralité (eau brute).

**Projet de norme ISO**

**Qualité de l'eau — Dosage du glyphosate et de l'AMPA — Méthode par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) et détection par spectrométrie de masse en tandem.**

La méthode consiste à dériver l'échantillon avec le 9-fluorénylméthyl chloroformate (FMOC-Cl) après filtration puis à le purifier par extraction liquide/liquide avant concentration par extraction sur phase solide. L'analyse est réalisée par chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem (HPLC-ESI-MS/MS).

Elle s'applique aux eaux superficielles, aux eaux souterraines et aux eaux de distribution, et permet d'atteindre des limites de quantification de 0,04 µg/l pour le glyphosate et 0,03 µg/l pour l'AMPA.

Il n'y a pas de méthode dédiée à l'analyse du glyphosate et de l'AMPA dans les sédiments.

**7.4. CAPACITE DES LABORATOIRES**

<b>Agrément du ministère en charge de l'écologie</b>		
	<b>Glyphosate</b>	<b>AMPA</b>
Nombre de laboratoires agréés eaux douces	16	16
LQ minimum	0,02 µg/l (1/16)	0,05 µg/l (9/16)
LQ majoritaire	0,05 µg/l (8/16)	0,05 µg/l (9/16)
LQ maximale	0,10 µg/l (6/16)	0,10 µg/l (6/16)
Méthode d'analyse	Dérivation et analyse par HPLC/ Fluorescence (majoritaire) ou HPLC/MSMS	Dérivation et analyse par HPLC/ Fluorescence (majoritaire) ou HPLC/MSMS
Nombre de laboratoires agréés sédiments	0	0

<b>Accréditation Cofrac</b>		
	<b>Glyphosate</b>	<b>AMPA</b>
Nombre de laboratoires accrédités eaux douces	36	34
Nombre de laboratoires accrédités sédiments	0	0

<b>Consultation des laboratoires (10 réponses)</b>		
	<b>Glyphosate</b>	<b>AMPA</b>
Laboratoires réalisant l'analyse dans les eaux	80 % (8/10) tous accrédités	80 % (8/10) tous accrédités
LQ eaux	min 0,05 µg/l maj 0,05 µg/l max 0,10 µg/l	min 0,05 µg/l maj 0,05 µg/l max 0,10 µg/l
Méthode d'analyse eaux		
Laboratoires réalisant l'analyse dans les sédiments	20 % (2/10) non accrédités	20 % (2/10) non accrédités
LQ sédiments	20 - 50 µg/kg	20 - 50 µg/kg
Méthode d'analyse sédiments	Extraction et analyse par HPLC/ Fluorescence ou HPLC/ MS	Extraction et analyse par HPLC/ Fluorescence ou HPLC/ MS

## 7.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Le glyphosate et l'AMPA font partie des substances prises en compte par le réseau de surveillance des eaux de surface des agences de l'eau et sont assez voire très fréquemment rencontrés dans les bassins (valeurs supérieures à la LQ).

Une étude de l'IFEN<sup>f</sup> a montré qu'en 2003 et 2004 le glyphosate et l'AMPA étaient les substances les plus retrouvées dans les eaux superficielles (de 2 à 165 et de 2 à 48 µg/l pour le glyphosate et l'AMPA respectivement), et que le glyphosate faisait partie des 3 molécules les plus retrouvées dans les eaux souterraines (de 2,4 à 6,8 µg/l).

Données agence de l'eau		
	Glyphosate	AMPA
Recherché par les agences de l'eau dans leur réseau de surveillance	Oui	Oui
Depuis	2002 (AERM et AELB) 2006 (AEAG) 2007 (AESN)	2002 (AERM et AELB) 2006 (AEAG) 2007 (AESN)
Exigence de LQ par l'agence	Oui	Oui
Valeur de la LQ exigée par l'agence	0,05 ou 0,10 µg/l	0,05 µg/l ou 0,10 µg/l
Pourcentage de points positifs par rapport au nombre de points échantillonnés:		
AEAG	45 % en 2008	73 % en 2008
AERM	27 % de 2002 à 2008	61 % de 2002 à 2008
AELB	22 %	43 %
AESN	de 2003 à 2005 : 24 % des cours d'eau 2 % des eaux souterraines	de 2003 à 2005 : 59 % des cours d'eau 2 % des eaux souterraines

<sup>f</sup> Les pesticides dans les eaux, Données 2003 et 2004 Les dossiers IFEN, Les pesticides dans les eaux, Données 2003 et 2004, numéro 05 août 2006

## 7.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE

	<b>Glyphosate</b>	<b>AMPA</b>
<b>EIL eaux</b>	Oui en France (0,1 à 0,2 µg/l environ) et en Europe (0,005 à 0,12 µg/l)	Oui en France (0,1 µg/l environ) et en Europe (0,005 à 0,12 µg/l)
<b>EIL sédiments</b>	non	non
<b>MRC eaux</b>	non	non
<b>MRC sédiments</b>	non	non

## 7.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Il existe deux normes dédiées à l'analyse du glyphosate et de son métabolite principal, l'AMPA dans les eaux.

Pour la détermination dans l'eau, les laboratoires utilisent ces normes avec les détecteurs indiqués ou avec la spectrométrie de masse en mode tandem (MSMS) ; ils sont accrédités et disposent des contrôles externes nécessaires au moyen des essais interlaboratoires.

Les limites de quantification des laboratoires diffèrent entre elles d'un facteur 2 à 5. Elles se situent en général de 2 à 5 fois en dessous de la norme de qualité « eau souterraine » (0,1 µg/l) mais peuvent parfois atteindre cette valeur. Les limites de quantification se situent largement en dessous des valeurs PNEC référencées dans ce rapport (cf. § 7.2).

Le glyphosate et l'AMPA font partie des substances prises en compte par le réseau de surveillance des agences de l'eau et sont assez voire très fréquemment rencontrés dans les bassins (valeurs supérieures à la LQ). Les limites de quantification demandées correspondent à celles des laboratoires et répondent globalement aux exigences analytiques (cf ci-dessus).

La recherche du glyphosate dans les sédiments semble pertinente au regard des propriétés physico-chimiques de la molécule, car même s'il est très soluble dans l'eau, il présente un fort coefficient d'adsorption sur les particules argileuses et se retrouve au final dans les sédiments.



## 8. Mecoprop

### 8.1. DONNEES GENERALES

Le mécoprop ou MCPP (acide méthylchlorophenoxypropionique) est un mélange de 2 stéréoisomères, l'énantiomère (R)-(+) ou mécoprop-P possédant l'activité herbicide.

C'est un herbicide systémique et sélectif, utilisé par l'agriculture (céréales, arbres fruitiers, vigne), les particuliers et les services techniques (espaces verts, golfs).

Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques
Mecoprop	1214	7085-19-0		<sup>a</sup> log Kow = 3,3 <sup>a</sup> Solubilité (eau) = 734 mg/l <sup>a</sup> Stabilité : résistant à l'hydrolyse (31 jours). <sup>a</sup> DT50 sol = 13 jours – <sup>b</sup> 3 à 21 jours <sup>a</sup> Koc = 12 à 25 ml/g

<sup>a</sup>The Pesticides Manual, 12<sup>ème</sup> édition, C.D.S. Tomlin ed., 2000

<sup>b</sup>I Johnson, C Atkinson, S.J Hope and N Sorokin, Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: mecoprop, Science Report – HOEP670085/SR19, Environment Agency, UK, 2007

## 8.2. NORMES DE QUALITE

NQEp eau surface intérieure [3]	22 µg/l
NQEp eau de transition [3]	22 µg/l
NQEp eau marine [3]	22 µg/l
NQE INERIS (valeur validée par le groupe d'experts externe, décembre 2009)	20 µg/l <sup>a</sup>
NQ eau souterraine [6]	0,1 µg/l total pesticides 0,5 µg/l
Sédiment	aucun
Limite de qualité eau potable [4]	0,1 µg/l total pesticides 0,5 µg/l
PNEC eaux douces	5,5 µg/l <sup>b</sup>
PNEC sédiment	Non calculable par manque de donnée <sup>b</sup>

## 8.3. NORMES ANALYTIQUES DE DOSAGE DU MECOPROP

### NF EN ISO 15913 (octobre 2003)

**Qualité de l'eau - Dosage de certains herbicides phénoxyalcanoïques, y compris bentazones et phénoxybenzonnitriles, par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse après extraction en phase solide et dérivation.**

La méthode consiste à extraire les échantillons d'eaux sur support solide après acidification puis à dériver les composés d'intérêt par méthylation au diazométhane avant analyse par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse. La norme est destinée aux eaux souterraines et aux eaux destinées à la consommation humaine. Le mecoprop est traité dans la norme et la LQ indiquée est de 0,05 µg/l.

Il n'y a pas de norme dédiée à l'analyse du mecoprop dans les sédiments.

<sup>a</sup> Cette norme de qualité environnementale, exprimée dans l'eau, est fondée sur la plus faible des normes de qualité disponible pour cette substance, à savoir la norme de qualité pour la protection de la santé humaine via la consommation de produits de la pêche. Cette NQE de 20 µg/l correspond dans le biote à une valeur de 60 µg/kg biote.

<sup>b</sup> I Johnson, C Atkinson, S.J Hope and N Sorokin, Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: mecoprop, Science Report – HOEP670085/SR19, Environment Agency, UK, 2007

## 8.4. CAPACITE DES LABORATOIRES

<b>Agrément du ministère en charge de l'écologie</b>	
Nombre de laboratoires agréés eaux douces	13
LQ minimum	0,01 µg/l (2/13)
LQ majoritaire	0,02 µg/l (7/13)
LQ maximale	0,05 µg/l (4/13)
Méthode d'analyse eau	variées (L/L, SPE) analyse par HPLC/UV, HPLC/MSMS, GC/MS
Nombre de laboratoires agréés sédiments	0

<b>Accréditation Cofrac</b>	
Nombre de laboratoires accrédités eaux douces	21
Nombre de laboratoires accrédités sédiments	0

<b>Consultation des laboratoires (10 réponses)</b>	
Laboratoires réalisant l'analyse dans les eaux	80 % (8/10) dont 75 % accrédités
LQ eau	min 0,02 µg/l maj 0,02 µg/l max 0,05 µg/l
Méthode d'analyse eau	Extraction L/L à pH A ou SPE à pH N ou A, et LC/MSMS
Laboratoires réalisant l'analyse dans les sédiments	20 % (2/10)
LQ sédiment	5 et 20 µg/kg
Méthode d'analyse sédiment	Extraction et LC/MSMS

## 8.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Le Mecoprop fait partie des substances prises en compte par le réseau de surveillance des eaux de surface des agences de l'eau et est assez peu rencontré dans les bassins (valeurs supérieures à la LQ).

Données agence de l'eau	
Recherché par les agences de l'eau dans leur réseau de surveillance	Oui
Depuis	2002 (AERM) 2000 (AELB) 2006 (AEAG) 2008 (AESN)
Exigence de LQ par l'agence	Oui
Valeur de la LQ exigée par l'agence	0,02 et 0,05 µg/l
Pourcentage de points positifs par rapport au nombre de points échantillonnés	
AERM	6 % de 1994 à 2008
AELB	6 %
AEAG	3,8 % en 2008
AESN	Aucun

## 8.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE

<b>EIL eaux</b>	<b>Oui en France (0,05 à 0,25 µg/l)</b>
<b>EIL sédiments</b>	Non
<b>MRC eaux</b>	Non
<b>MRC sédiments</b>	Non

## 8.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Il existe une norme dédiée au mecoprop (NF EN ISO 15913 - octobre 2003) qui permet d'atteindre une concentration proche du tiers de la norme de qualité la plus faible (norme de qualité eau souterraine de 0,1 µg/l). Cette méthode cependant doit être validée pour son application aux eaux de surface qui sont plus riches en matière en suspension.

Pour la détermination du mecoprop dans l'eau, les laboratoires utilisent peu la norme précédente, qui est une méthode contraignante. Ils emploient plus fréquemment une méthode par extraction en phase solide avec une détection par HPLC/MSMS principalement, qui peut être réalisée en ligne. D'autres méthodes sont utilisées telle que l'extraction liquide/liquide à pH neutre. Les laboratoires sont accrédités. Ils disposent des contrôles externes nécessaires au moyen des essais interlaboratoires.

Les concentrations visées dans les essais interlaboratoires sont en accord avec la valeur de la NQ « eau souterraine ».

Les limites de quantification des laboratoires diffèrent d'un facteur de 2 à 5 mais se situent à des concentrations proches du tiers de la norme de qualité « eau souterraine ».

La recherche du mecoprop dans les sédiments semble peu pertinente au regard des propriétés physico-chimiques de la molécule ; le mecoprop ne s'accumule pas dans les sédiments mais reste dans la colonne d'eau <sup>c</sup>.

Très peu de laboratoires pratiquent l'analyse des sédiments. La LQ varie de 5 à 20 µg/kg.

Le Mecoprop fait partie des substances prises en compte par le réseau de surveillance des agences de l'eau et est assez peu rencontré dans les eaux de surface des bassins (valeurs supérieures à la LQ).

Les limites de quantification exigées par les agences correspondent aux capacités des laboratoires. Elles se situent au tiers de la NQ « eau souterraine » et sont très inférieures aux NQEp en eau de surface.

---

<sup>c</sup> I Johnson, C Atkinson, S.J Hope and N Sorokin, *Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: mecoprop*, Science Report – HOEP670085/SR19, Environment Agency, UK, 2007

---

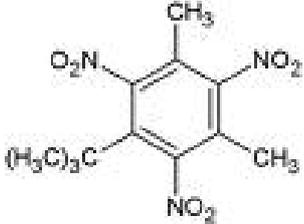


## 9. Musc xylène

### 9.1. DONNEES GENERALES

Le musc xylène est un produit synthétique appartenant à la famille des muscs nitrés. Les muscs synthétiques sont les principaux composants de produits de soins personnels et de nettoyants ménagers.

Le musc xylène a été le musc nitré le plus largement utilisé, principalement dans les détergents. Il est toujours autorisé dans les produits cosmétiques.

Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques
Musc xylène	6342	81-15-2		<sup>a,b</sup> log Kow = 4,9 <sup>a,b</sup> Solubilité (eau) = 0,15 mg/l <sup>b</sup> Stabilité : résistant à l'hydrolyse — non biodégradable <sup>b</sup> Koc = 4,07 l/kg

### 9.2. NORMES DE QUALITE

NQE eau surface intérieure [3]	néant
NQE eau de transition [3]	néant
NQE eau marine [3]	néant
NQ eau souterraine [6]	néant
Sédiment	néant
Limite de qualité eau potable [4]	néant
PNEC <sub>eau</sub>	1,1 µg/l <sup>b</sup>
PNEC <sub>sédiment</sub>	0,3 mg/kg <sup>b</sup>

<sup>a</sup>J. W. Tasa, F. Balkb, R. A. Fordc and E. J. van de Plassche, Environmental risk assessment of musk ketone and musk xylene in the Netherlands in accordance with the EU-TGD, Chemosphere 35 (12) 2973-3002, 1997

<sup>b</sup>5-TERT-BUTYL-2,4,6-TRINITRO-M-XYLENE (MUSK XYLENE) CAS No: 81-15-2  
 EINECS No: 201-329-4 SUMMARY RISK ASSESSMENT REPORT, Final report, Special Publication I.05.15, 2005, The Netherlands

### 9.3. NORMES ANALYTIQUES DE DOSAGE DU MUSC XYLENE

Il n'existe pas de méthode dédiée à l'analyse du musc xylène.

Selon la littérature le musc xylène peut être analysé par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse ou ionisation de flamme, après extraction en mode liquide/liquide ou solide/liquide.

### 9.4. CAPACITE DES LABORATOIRES

<b>Agrément du ministère en charge de l'écologie</b>	
Nombre de laboratoires agréés eaux douces	0
Nombre de laboratoires agréés sédiments	0

<b>Accréditation Cofrac</b>	
Nombre de laboratoires accrédités eaux douces	0
Nombre de laboratoires accrédités sédiments	0

<b>Consultation des laboratoires (10 réponses)</b>	
Laboratoires réalisant l'analyse dans les eaux	20 % (2/10) dont aucun accrédité
LQ eau	min 0,02 µg/l max 0,10 µg/l
Méthode d'analyse	Extraction L/L à pH N et GC/MS
Laboratoires réalisant l'analyse dans les sédiments	0

### 9.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Le musc xylène ne fait pas partie des substances prises en compte par le réseau de surveillance des agences de l'eau mais est recherché à titre exploratoire depuis 2009 par l'AELB. Les résultats des échantillons de l'AELB n'ont pas encore été délivrés. Il n'y a donc aucune donnée à ce jour sur la présence de cette substance dans le réseau national.

<b>Données agence de l'eau</b>	
Recherché par les agences de l'eau dans leur réseau de surveillance	AELB uniquement
Depuis	2009 (AELB)
Exigence de LQ par l'agence	non
Valeur de la LQ exigée par l'agence	/
Pourcentage de points positifs par rapport au nombre de points échantillonnés	
AELB	Analyses en cours

## 9.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE

<b>EIL eaux</b>	<b>Non</b>
<b>EIL sédiments</b>	Non
<b>MRC eaux</b>	Non
<b>MRC sédiments</b>	Non

## 9.7. COMMENTAIRES ET SYNTHÈSE

Aucun laboratoire n'est accrédité pour l'analyse du musc xylène dans les eaux ou les sédiments.

Le petit nombre de laboratoires réalisant l'analyse dans l'eau utilise la même méthode d'extraction liquide/liquide suivie d'une part GC/MS.

Les contrôles externes nécessaires sont inexistantes.

Les limites de quantification diffèrent d'un facteur de 5 et se situent 10 à 50 fois en dessous de la valeur PNEC citée dans ce rapport (§ 9.2)

Aucun laboratoire ne pratique l'analyse dans les sédiments.

Le musc xylène ne fait pas partie des substances prises en compte par le réseau de surveillance des agences de l'eau mais est recherché à titre exploratoire depuis 2009 par l'AELB (analyses en cours).

Compte tenu de ses propriétés physico-chimiques, le musc xylène pourrait être recherché dans l'eau et dans les sédiments.



## 10. PCB et dioxines

### 10.1. DONNEES GENERALES

#### 10.1.1. PCB

Les polychlorobiphényles comprennent 209 congénères (CB). On distingue les PCB non coplanaires ou « non dioxine like » (PCB) des PCB coplanaires de type dioxine ou « dioxine like (PCB-DL) qui présentent une toxicité similaire, selon l'OMS, à celle des dioxines PCDD/PCDF chlorosubstitués en position 2, 3, 7,8.

Les sept congénères les plus fréquents dans l'environnement sont appelés PCB indicateurs. Ces PCB regroupent six congénères non coplanaires (CB 28, 52, 101, 138, 153 et 180) et un congénère de type dioxine (CB 118).

Les mélanges commerciaux de PCB portent le nom d'Aroclor et leur teneur en chlore peut varier de 21 à 68 % en masse. Cette gamme est composée des Aroclor 1221, 1232, 1016, 1242, 1248, 1254, 1260, 1262.

Les PCB sont des produits de synthèse utilisés dans les installations électriques (isolants diélectriques, transformateurs, condensateurs). En France leur usage ouvert (vernis, solvants, pesticides) est interdit depuis 1975 mais leur présence est tolérée dans certains systèmes clos permettant leur récupération.

Peu solubles dans l'eau et peu biodégradables, les PCB se sont fixés dans le temps sur les matières en suspension et les sédiments dans les canaux et les cours d'eau.

Parmi les PCB-DL, seuls 12 congénères, considérés comme les plus toxiques et présents dans l'environnement et les organismes vivants, sont régulièrement dosés (indiqués dans le tableau ci dessous).

#### 10.1.2. Dioxines

Les dioxines sont composées de deux groupes de dibenzo-éthers aromatiques chlorés voisins connus sous le nom de dibenzo-p-dioxines polychlorées (PCDD) et dibenzofuranes polychlorés (PCDF). Les dioxines comprennent un total de 210 substances différentes (congénères) : 75 PCDD et 135 PCDF. Parmi ces nombreux congénères, seuls les 17 congénères comportant 4

atomes de chlore en positions 2, 3, 7 et 8 sont considérés comme toxiques, soit 7 PCDD et 10 PCDF. Parmi les 17 congénères considérés comme ayant une toxicité importante (indiqués dans le tableau suivant), la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine est la plus toxique. (Rapport de l'INSERM - Dioxines dans l'environnement, quels risques pour la santé ? [http://ist.inserm.fr/basisrapports/dioxine\\_gch.html](http://ist.inserm.fr/basisrapports/dioxine_gch.html))

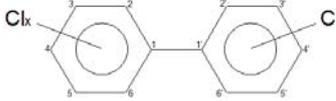
Les dioxines sont des sous-produits issus de combustions incomplètes de matière organique en présence de composés chlorés (incinération de déchets urbains, cimenteries, blanchiment des pâtes à papier), ou de synthèses organiques impliquant le chlore telle que la synthèse du trichlorophénol.

Les PCDD/PCDF pénètrent dans notre environnement par les émissions de ces deux processus et par l'utilisation de matériaux contaminés. En fait, en concentrations infimes, ils sont ubiquitaires. Les congénères chlorosubstitués en position 2, 3, 7,8 sont importants d'un point de vue toxicologique ; ainsi les 74 congénères de dibenzodioxines et dibenzofuranes monochlorés à trichlorés sont beaucoup moins importants que les congénères tétrachlorés à octachlorés.

Les dioxines ont une très grande stabilité chimique et physique qui, avec leur caractère lipophile, explique qu'elles se concentrent au long des chaînes alimentaires (notamment dans les graisses, le lait) au bout desquelles se trouve l'espèce humaine. Au niveau des eaux, les dioxines pénètrent les systèmes aquatiques par les dépôts atmosphériques, l'érosion par les eaux des sols pollués (fleuves et autres cours d'eaux), les rejets aqueux des industries utilisant le chlore. Les dioxines s'associent alors rapidement à des particules en suspension et sédimentent. Une fois adsorbées sur les couches superficielles des sédiments, elles s'enfouissent. Elles peuvent être remises en suspension par des phénomènes physiques (vents, vagues, courants, dragages) ou biologiques (agitation des couches superficielles des sédiments par la faune aquatique). Elles peuvent alors entrer dans les chaînes alimentaires aquatiques par le biais des poissons et du phytoplancton.

**Le texte de la directive 2008/105/CE ne donne comme indication que les appellations PCB et dioxines. Dans le cadre de ce rapport, les substances qui ont été choisies sont répertoriées dans le tableau suivant. Ces substances ont été sélectionnées car ce sont celles qui sont le plus largement suivies (et indicatrices de la présence d'autres substances de la même famille) et qui sont considérées comme les plus toxiques.**

- 7 PCB indicateurs
- 12 PCB DL
- 7 PCDD
- 10 PCDF

Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule
<b>PCB</b>			
<b>PCB congénères indicateurs (7) :</b> 28-52-101-118-138-153-180			
CB 28 2,4,4'-Trichlorobiphenyl	1239	7012-37-5	
CB 52 2,2',5,5'-tetrachloro-1,1'-Biphenyl	1241	35693-99-3	
CB 101 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	1242	37680-73-2	
CB 118 2,3',4,4',5- pentachlorobiphenyl	1243	31508-00-6	
CB 138 2,2',3,4,4',5-Hexachlorobiphenyl	1244	35065-28-2	
CB 153 2,2',4,4',5,5',-Hexachlorobiphenyl	1245	35065-27-1	
CB 180 2,2',3,4,4',5,5'- heptachlorobiphenyl	1246	35065-29-3	
<b>PCB-DL (12) :</b> 77-81-105-114-118-123-126-156-157-167-169-189			
CB 77 3,3',4,4'- tétrachlorobiphenyl	1091	32598-13-3	
CB 81 3,4,4',5- tétrachlorobiphenyl	5432	70362-50-4	
CB 105 2,3,3',4,4'- pentachlorobiphenyl	1627	32598-14-4	
CB 114 2,3,4,4',5- pentachlorobiphenyl	5433	74472-37-0	
CB 118 2,3',4,4',5- pentachlorobiphenyl	1243	31508-00-6	
CB 123 2,3',4,4',5'-Pentachlorobiphenyl	5434	65510-44-3	
CB 126 3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	1089	57465-28-8	
CB 156 2,3,3',4,4',5-hexachlorobiphenyl	2032	38380-08-4	
CB 157 2,3,3', 4,4', 5'-Hexachlorobiphényle	5435	69782-90-7	
CB 167 2,3', 4,4', 5,5' '-Hexachlorobiphényle	5436	52663-72-6	
CB 169 3,3'4, 4', 5,5'- Hexachlorobiphényle	1090	32774-16-6	
CB 189 2,3,3', 4,4', 5,5' '- Heptachlorobiphényle	5437	39635-31-9	

Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule
<b>Dioxines</b>			
<b>dibenzo-p-dioxines polychlorées (PCDD)</b>			
2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-tétrachloro-1,4-dioxine)	2562	1746-01-6	
1,2,3,7,8-PeCDD	2145	40321-76-4	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2149	39227-28-6	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2148	57653-85-7	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2573	19408-74-3	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2151	35822-46-9	
OCDD	2147	3268-87-9	
<b>dibenzofuranes polychlorés (PCDF)</b>			
2,3,7,8-TCDF	2152	51207-31-9	
1,2,3,7,8-PeCDF	2153	57117-41-6	
2,3,4,7,8-PeCDF	2154	57117-31-4	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2155	70648-26-9	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2156	57117-44-9	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2158	72918-21-9	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2157	60851-34-5	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2159	67562-39-4	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2160	55673-89-7	
OCDF	2605	39001-02-0	

## 10.2. NORMES DE QUALITE

	PCB indicateurs	PCB-DL	Dioxines
NQEp eau surface intérieure [3]	0,001 µg/l	néant	néant
NQEp eau de transition [3]	0,001 µg/l	néant	néant
NQEp eau marine [3]	0,001 µg/l	néant	néant
Projet de NQE INERIS (valeur provisoire au 19/01/2010, validation prévue par un groupe d'experts en 2010)	$1 \cdot 10^{-9} \mu\text{g/l}^a$		
Valeur guide sédiment (donnée INERIS)	1.3-39.6 µg/kg MS	1.3-39.6 µg/kg MS	néant
Limite de qualité eau potable [4]	néant	néant	néant

<sup>a</sup> Cette valeur de NQE est basée sur une valeur de concentration maximale à ne pas dépasser dans l'alimentation (C.E., 2006), établie par la Commission Européenne sur la base de données toxicologiques. Pour la somme des dioxines et PCB-DL la concentration maximale à ne pas dépasser pour les produits de la pêche est de 8 pg/g de poids à l'état frais (soit 8000 pg/kgbiota = 0.008 µg/kgbiota). La valeur correspondante dans l'eau est donc :  $0.008 / (BCF \cdot BMF) = 0.008 / (500000 \cdot 16) = 1 \cdot 10^{-9} \mu\text{g/l}$ .

## 10.3. NORMES ANALYTIQUES DE DOSAGE DES PCB ET PCB-DL

### 10.3.1. PCB

#### NF EN ISO 6468 (février 1997)

**Qualité de l'eau - Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes - Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide.**

La norme consiste en une extraction liquide/liquide avec purification éventuelle, suivie de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons, et mentionne la possibilité d'utiliser la spectrométrie de masse.

Elle est applicable aux eaux souterraines, eaux de surface, eaux potables et eaux usées, jusqu'à 0,05 g/l de matières en suspension. Elle traite les congénères 28, 52, 101, 138, 153, 180 et 194 et permet d'atteindre une limite de quantification de 1 à 50 ng/l selon les composés. Elle peut être appliquée aux autres congénères notamment le CB 118 après validation.

### **ISO 17858:2007 (février 2007)**

#### **Qualité de l'eau - Dosage des biphényles polychlorés de type dioxine - Méthode par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse**

La méthode décrit l'analyse des biphényles polychlorés de type dioxine du tétra à l'heptachlorés par chromatographie en phase gazeuse haute résolution et spectrométrie de masse haute résolution (HRGC/HRMS).

Elle est applicable aux eaux naturelles et aux eaux usées contenant moins de 1 % de matières solides. La limite de quantification est de 10 à 50 pg/l selon les congénères, en absence d'interférence dans l'échantillon.

La méthode peut être utilisée pour les matrices sédiments, air et biote avec des purifications supplémentaires.

L'analyse des PCB dans les sédiments peut être réalisée au moyen des méthodes suivantes :

#### **Méthode Ifremer (2005) [7]**

La méthode consiste en une extraction accélérée par solvant, suivie d'une purification et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons. Elle s'applique aux sédiments marins pour la recherche de 31 PCB dont les 7 congénères indicateurs et 5 PCB-DL : 18, 28, 30, 31, 44, 49, 52, 60, 66, 87, 101, 103, 105, 110, 112, 118, 123, 138, 143, 151, 153, 156, 167, 170, 174, 180, 183, 189, 194, 198, 209.

Elle permet d'atteindre une limite de quantification de 2 pg en valeur absolue.

#### **NOAA-NST (Mars 1998) [8]**

La méthode consiste en une extraction par solvant à chaud, suivie d'une purification et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons. Elle s'applique aux sédiments marins pour la recherche de 43 PCB dont les 7 congénères indicateurs et 7 PCB-DL : 8, 18, 28, 30, 31, 44, 49, 52, 60, 66, 87, 101, 103, 105, 110, 112, 118, 123, 138, 143, 151, 153, 156, 167, 170, 174, 180, 183, 189, 194, 198, 209.

Elle permet d'atteindre une limite de quantification de 0,82 à 2,46 µg/kg.

La norme suivante est également utilisée mais son application aux sédiments doit être validée par le laboratoire.

#### **XP X 33-012 (mars 2000)**

#### **Caractérisation des boues - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des polychlorobiphényles (PCB)**

La méthode décrit plusieurs méthodes d'extractions suivies de purifications puis une analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons ou spectrométrie de masse. Son domaine d'application concerne les boues susceptibles d'être épandues, pour la détermination des 7 PCB congénères indicateurs : 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180.

### **10.3.2. Normes analytiques de dosage des dioxines**

#### **ISO 18073 (juin 2004)**

#### **Qualité de l'eau - Dosage des dioxines et furanes tétra- à octachlorés - Méthode par dilution d'isotopes HRGC/SMHR.**

La méthode décrit l'analyse des dibenzo-p-dioxines (PCDD) et des dibenzofuranes (PCDF) tétra- à octachlorés par chromatographie en phase gazeuse haute résolution et spectrométrie de masse haute résolution (HRGC/HRMS).

Elle est applicable aux eaux contenant moins de 1 % de matières solides.

Certains laboratoires utilisent les méthodes des normes dédiées à l'air pour l'analyse des dioxines dans l'eau et les sédiments. Ces normes ont permis de mettre en place la méthode d'analyse mais l'ensemble de la procédure à partir du traitement de l'échantillon solide a dû faire l'objet d'une validation complète.

#### **NF EN 1948-2 (Juin 2006)**

#### **Qualité de l'air - Émissions de sources fixes**

#### **Détermination de la concentration massique en PCDD/PCDF et PCB de type dioxine.**

#### **Partie 2 : Extraction et purification des PCDD/PCDF**

La norme présente les modes opératoires basés sur une extraction au Soxhlet (extraction par solvant à chaud) des filtres et des adsorbants et une extraction liquide-liquide du condensat. La purification de l'échantillon est effectuée à l'aide de techniques chromatographiques en phase liquide à plusieurs colonnes utilisant différents adsorbants.

La détermination des PCDD/PCDF se base sur la quantification par la technique de dilution isotopique utilisant la HRGC/HRMS. Des congénères de PCDD/PCDF marqués au carbone 13 sont ajoutés à différentes étapes de la méthode.

**NF EN 1948-3 (Juillet 2006)****Qualité de l'air - Émissions de sources fixes****Détermination de la concentration massique en PCDD/PCDF et PCB de type dioxine****Partie 3 : Identification et quantification des PCDD/PCDF**

La méthode décrit l'analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse, associée à la dilution isotopique des échantillons pour permettre la séparation, la détection et la quantification des PCDD/PCDF dans les extraits prélevés à l'émission. Elle permet de mesurer des concentrations en PCDD/PCDF de l'ordre de 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> dans les émissions de sources fixes.

**10.4. CAPACITE DES LABORATOIRES**

<b>Agrément du ministère en charge de l'écologie</b>			
	<b>PCB indicateurs</b>	<b>Autres PCB (dont PCB-DL)</b>	<b>Dioxines</b>
Nombre de laboratoires agréés eaux douces	55	CB 31 (1886) : 3 CB 77 (1091) : 1 CB 105 (1627) : 4 CB 169 (1090) : 1 CB 194 (1625) : 10	1 pour 2,3,7,8-TCDD et 1,2,3,7,8,9-HxCDD
LQ minimum	0,001 µg/l	0,005 ou 0,01 µg/l selon les CB	0,001 µg/l
LQ majoritaire	0,01 µg/l	/	/
LQ maximale	0,05 µg/l	0,01 µg/l	/
Méthode d'analyse eau	L/L et GC/ECD ou GC/MS	L/L et GC/ECD ou GC/MS	L/L et HRGC/HRMS
Nombre de laboratoires agréés sédiments	27	CB 31 (1886) : 2 CB 77 (1091) : 1 CB 105 (1627) : 2 CB 169 (1090) : 1 CB 194 (1625) : 2	1 pour 2,3,7,8-TCDD et 1,2,3,7,8,9-HxCDD
LQ minimum	0,01 µg/kg	1, 2 ou 10 µg/kg selon les CB	0,05 µg/kg
LQ majoritaire	10 µg/kg	/	/
LQ maximale	50 µg/kg	10 µg/kg	/
Méthode d'analyse sédiment	Extraction ASE et GC/ECD ou GC/MS	Extraction ASE et GC/ECD ou GC/MS	HRGC/HRMS

<b>Accréditation Cofrac</b>			
	<b>PCB indicateurs</b>	<b>Autres PCB (dont PCB-DL)</b>	<b>Dioxines</b>
Nombre de laboratoires accrédités eaux douces	64	7 pour le PCB-DL105 5 pour le PCB-DL156 2 pour le PCB-DL 126 1 pour les PCB-DL 77 - 81- 114 - 157 -167	4
Nombre de laboratoires accrédités sédiments	37	4 pour le PCB-DL105 5 pour le PCB-DL156 1 pour les PCB-DL 77 - 81- 114 -126 - 157 - 167	3

<b>Consultation des laboratoires (10 réponses)</b>			
	<b>PCB indicateurs</b>	<b>Autres PCB (dont PCB-DL)</b>	<b>Dioxines</b>
Laboratoires réalisant l'analyse dans les eaux	80 % (8/10) tous accrédités	30% (3/10) pour les 12 congénères de l'OMS  dont 50% accrédités  et 10% (1/10) pour CB 35, 44, 132, 149, 170, 193, 194, 209 accrédité	20 % (2/10) pour les 17 congénères toxiques  2,3,7,8-TeCDD 1,2,3,7,8-PeCDD 1,2,3,4,7,8-HxCDD 1,2,3,6,7,8-HxCDD 1,2,3,7,8,9-HxCDD 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD OCDD 2,3,7,8-TeCDF 1,2,3,7,8-PeCDF 2,3,4,7,8-PeCDF 1,2,3,4,7,8-HxCDF 1,2,3,6,7,8-HxCDF 1,2,3,7,8,9-HxCDF 2,3,4,6,7,8-HxCDF 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF OCDF dont 50 % accrédité
LQ eaux	min 0,001 µg/l max 0,02 µg/l	0,4 à 0,8 pg/l 1 ng/l	2 à 20 pg/l
Méthode d'analyse eaux	L/L et GC/MS principalement ou GC/ECD ou SPE et GC/MSMS ou HRGC/HRMS	L/L et HRGC/HRMS ou GC/ECD, GC/MS ou MSMS	Extraction au Soxhlet et HRGC/HRMS
	50 % (5/10)	10 % (1/10)	20 % (2/10)

Laboratoires réalisant l'analyse dans les sédiments	dont 60 % accrédités	pour les 12 congénères de l'OMS accrédité  et 10 % (1/10) pour CB 44, 105, 170, 194, 209 accrédité	1 accrédité
LQ sédiments	min 0,05 µg/kg max 20 µg/kg	min 0,7 à 0,12 ng/kg max 1 µg/kg	0,25 à 1 pg/g
Méthode d'analyse sédiments	Extraction ASE et GC/MS ou GC/ECD ou GC/MSMS ou HRGC/HRMS selon XPX 33012	Extraction ASE ou soxhlet et HRGC/HRMS ou GC/ECD, GC/MS ou MSMS	Extraction ASE ou Soxhlet et HRGC/HRMS

## 10.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Les PCB font partie des substances prises en compte par le réseau de surveillance des agences de l'eau.

Les données récentes des réseaux de suivi nationaux mettent en évidence une contamination des sédiments par les PCB plus forte dans 3 bassins : Artois-Picardie, Rhône Méditerranée Corse et Seine-Normandie<sup>b</sup>. Le bassin Rhin-Meuse présente aussi des sites contaminés mais dans une moindre mesure. En revanche, dans les bassins Loire-Bretagne et Adour-Garonne, il y a peu de contamination observée.

<sup>b</sup> Les PCB ou PolyChloroBiphényles : état des lieux et plan national d'actions, Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de la Mer, 30 juillet 2009, [www.ecologie.gouv.fr/pcb](http://www.ecologie.gouv.fr/pcb)

	<b>PCB et PCB -DL</b>	<b>Dioxines</b>
Recherché par les agences de l'eau dans leur réseau de surveillance	Oui	Oui
Depuis	1997 (AERM sédiment) 2005 (AERM sur eau) 2007 (AELB) 1997 (AEAG sédiment)	2007 (AELB) AESN
Exigence de LQ	Oui	-
Valeur de la LQ	0,001 à 0,1 µg/l (selon les agences et les molécules)	-
Pourcentage de points positifs par rapport au nombre de points échantillonnés		
AERM	Les 7 PCB indicateurs, 4 PCB DL (77-105-126-169) et le congénère <sup>35</sup> et Arochlor 1242, 1254, 1260 0,5% de 2005 à 2008 (eau)	-
AELB	Les 7 PCB indicateurs, 1 PCB DL (105) et les congénères 31-35-44-149-156-170-194-209 Eau + sédiment + MES 0,17 % (eau)	2,3,7,8-TCDD 1,2,3,7,8-PCDD HxCDD 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD OCDD  sédiments uniquement, 53 %
AEAG	Les 7 PCB indicateurs, 1 PCB DL (77, 169) et les congénères 35-128 Sur sédiments < 1 % en 2007	
AESN	Les 7 PCB indicateurs et les congénères 31-35-54-128-149-194	12 congénères de l'OMS

## 10.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE

	<b>PCB</b>	<b>Dioxines</b>
<b>EIL eaux</b>	Oui PCB indicateurs, en France (0,01 à 0,05 µg/l) en Europe (0,001 à 0,1 µg/l)	non
<b>EIL sédiments</b>	Oui en France (30 à 100 µg/kg)	non
<b>MRC eaux</b>	non	non
<b>MRC sédiments</b>	oui	non (existe pour boues et sols)

## 10.7. COMMENTAIRES ET SYNTHÈSE

Pour l'analyse des PCB dans l'eau, les laboratoires sont nombreux ; ils utilisent principalement la méthode normalisée avec une détection par spectrométrie de masse ou capture d'électrons.

Ils sont accrédités et disposent des contrôles externes nécessaires au moyen des essais interlaboratoires.

Les limites de quantification diffèrent d'un facteur de 10 à 50 en fonction des laboratoires et se situent très au dessus des NQE : 10 fois au dessus de la NQEp [3] et  $10^7$  fois au dessus de la NQE proposée par l'INERIS (valeur provisoire au 19/01/2010).

Compte tenu de leurs propriétés physico chimiques et des seuils environnementaux dans la matrice « eau », la surveillance des PCB dans l'environnement est plus aisée dans les matrices accumulatrices comme les sédiments.

De nombreux laboratoires pratiquent l'analyse des PCB dans les sédiments à partir de la norme XPX33-012 et sont accrédités. Les LQ varient entre elles d'un facteur 100 à 500. La valeur la plus basse, 0,01 µg/kg, permet de répondre aux exigences de la valeur guide sédiment. La valeur la plus répandue, 10 µg/kg, permet seulement de répondre à la valeur guide sédiment la plus élevée.

Les 7 PCB indicateurs sont largement suivis. Parmi les PCB-DL, seuls quelques uns des 12 congénères considérés comme les plus toxiques sont analysés (77-105-126-169). Les limites de quantification demandées par les agences correspondent aux capacités analytiques des laboratoires mais restent importantes au regard des NQE.

**Dans le cadre de ce rapport, un choix a été fait concernant une liste de substances à suivre dans les familles PCB et dioxines. (7 PCB indicateurs, 11 PCB DL, 7 PCDD et 10 PCDF). Ce choix devra être discuté et validé.**

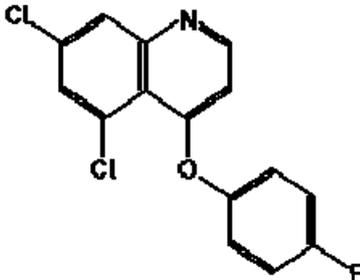
Pour les dioxines le nombre de laboratoires est beaucoup plus réduit, du fait de l'équipement nécessaire à utiliser et des étalons marqués nécessaires qui conduisent à un coût d'analyse élevé. Les limites de quantification sont relativement basses en raison de la sensibilité de l'équipement analytique.

Leur suivi dans les compartiments environnementaux eaux et sédiments est moins répandu que celui des PCB.

## 11. Quinoxylène

### 11.1. DONNEES GENERALES

Le quinoxylène est un fongicide : inhibition de la germination et de la formation des appressoria ; il est utilisé par l'agriculture pour lutter contre l'oïdium des céréales et de la vigne.

Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques <sup>a</sup>
Quinoxylène	2028	124495-18-7		log Kow = 4,66 Solubilité (eau) = 116 µg/l Stabilité : stable vis-à-vis de l'hydrolyse - se décompose à la lumière du soleil - sol ; DT50 = 123 à 494 jours Koc = 15415-34985 ml/g

### 11.2. NORMES DE QUALITE

NQE eau surface intérieure [3]	néant
NQE eau de transition [3]	néant
NQE eau marine [3]	néant
NQ eau souterraine [6]	0,1 µg/l total pesticides 0,5 µg/l
Sédiment	néant
Limite de qualité eau potable [4]	0,1 µg/l total pesticides 0,5 µg/l

<sup>a</sup>The Pesticides Manual, 12<sup>ème</sup> édition, C.D.S. Tomlin ed., 2000

### 11.3. NORMES ANALYTIQUES DE DOSAGE DU QUINOXYFENE

Il n'y a pas de méthode spécifique pour le dosage du quinoxylène dans les eaux ou dans les sédiments.

Cependant les méthodes suivantes ne traitent pas du quinoxylène mais peuvent être appliquées après validation :

#### **NF EN ISO 11369 (novembre 1997)**

**Qualité de l'eau - Dosage de certains agents de traitement des plantes. Méthode par chromatographie en phase liquide haute performance (CHLP) avec détection UV après extraction solide-liquide**

La méthode consiste à extraire les échantillons d'eaux sur support solide avant analyse par chromatographie en phase liquide et détection UV. La LQ indiquée est de 0,05 µg/l ou 0,1 µg/l selon les molécules.

#### **NF EN ISO 15913 (octobre 2003)**

**Qualité de l'eau - Dosage de certains herbicides phénoxyalcanoïques, y compris bentazones et phénoxybenzonnitriles, par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse après extraction en phase solide et dérivatisation**

La méthode consiste à extraire les échantillons d'eaux sur support solide après acidification puis à dériver les composés d'intérêt par méthylation au diazométhane avant analyse par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse. La méthode s'applique aux eaux souterraines et aux eaux destinées à la consommation humaine. La LQ indiquée est de 0,05 µg/l.

#### **NF EN ISO 6468 (février 1997)**

**Qualité de l'eau - Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes. Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide**

La méthode consiste à extraire l'échantillon d'eau en mode liquide/liquide avant analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons. L'utilisation de la détection par spectrométrie de masse est mentionnée en méthode de confirmation. La limite de détection varie de 0,001 à 0,05 µg/l selon les composés.

#### **NF EN ISO 10695 (juin 2000)**

**Qualité de l'eau - Dosage de certains composés organiques azotés et phosphorés. Méthode par chromatographie en phase gazeuse.**

La méthode décrit deux méthodes d'extraction soit en mode liquide-liquide, soit en mode liquide-solide, avant analyse par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur azote/phosphore. L'utilisation de la détection par spectrométrie de masse est mentionnée en méthode de confirmation. La limite de détection indiquée est de 0,05 µg/l selon les composés.

#### 11.4. CAPACITE DES LABORATOIRES

<b>Agrément du ministère en charge de l'écologie</b>	
Nombre de laboratoires agréés eaux douces	3
LQ minimum	0,02 µg/l (1/3)
LQ majoritaire	0,05 µg/l (2/3)
LQ maximale	0,05 µg/l (2/3)
Méthode d'analyse eau	Méthodes internes par GC/MS ou LC/MSMS selon NF EN ISO 11369 et NF EN ISO 15913 principalement
Nombre de laboratoires agréés sédiments	0

<b>Accréditation Cofrac</b>	
Nombre de laboratoires accrédités eaux douces	7
Nombre de laboratoires accrédités sédiments	0

<b>Consultation des laboratoires (10 réponses)</b>	
Laboratoires réalisant l'analyse dans les eaux	40 % (4/10) tous accrédités
LQ eau	min 0,02 µg/l max 0,05 µg/l
Méthode d'analyse eau	Extraction L/L ou SPE et LC/MSMS ou GC/MS ou GC/ECD
Laboratoires réalisant l'analyse dans les sédiments	0

## 11.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Le quinoxylène fait partie des substances prises en compte par le réseau de surveillance de certaines agences de l'eau et est rarement rencontré dans les bassins (valeurs supérieures à la LQ).

Données agence de l'eau	
Recherché par les agences de l'eau dans leur réseau de surveillance	Oui mais pas toutes
Depuis	2007 (AERM) 2002 (AELB) 2008 (AESN)
Exigence de LQ par l'agence	Oui
Valeur de la LQ exigée par l'agence	0,05 ou 0,01 µg/l
Pourcentage de points positifs par rapport au nombre de points échantillonnés	
AERM	0
AELB	4 %
AESN	0

## 11.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE

<b>EIL eaux</b>	<b>Non</b>
<b>EIL sédiments</b>	Non
<b>MRC eaux</b>	Non
<b>MRC sédiments</b>	Non

## 11.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Pour l'analyse de l'eau, les laboratoires utilisent des méthodes différentes tant au niveau de l'extraction (liquide/liquide, liquide/solide avec pH neutre ou acide) que de la méthode d'analyse (HPLC/MSMS, GC/MSMS ou GC/ECD). Peu de laboratoires sont accrédités. Ils ne disposent pas des contrôles externes nécessaires. Il n'existe pas de méthode normalisée.

Les limites de quantification diffèrent d'un facteur de 2,5 et se situent de 2 à 5 fois en dessous de la norme de qualité « eau souterraine ».

Le quinoxylène fait partie des substances prises en compte par le réseau de surveillance de certaines agences de l'eau et est rarement rencontré dans les eaux de surface des bassins (valeurs supérieures à la LQ). Les limites de quantification demandées par les agences correspondent à celles des laboratoires et sont donc de 2 à 5 fois en dessous de la NQE.

Aucun laboratoire n'est accrédité pour l'analyse du quinoxylène dans les sédiments.

La recherche du quinoxylène dans les compartiments eau et sédiments peut s'avérer pertinent au regard des propriétés de la molécule, mais une absence de données expérimentales pour la matrice sédiment a été constatée.



## 12. Sulfonate de perfluorooctane

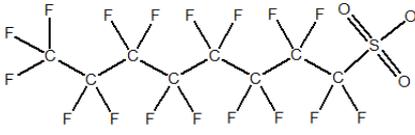
### 12.1. DONNEES GENERALES

Le sulfonate de perfluorooctane (PFOS), ses sels et ses précurseurs font partie d'une grande catégorie de substances chimiques fluorées synthétiques communément appelées composés perfluoroalkylés ou perfluorés.

L'anion du sulfonate de perfluorooctane n'a pas de numéro CAS spécifique. La substance apparentée, l'acide sulfonique possède le numéro CAS 1763-23-1. Ses sels les plus importants commercialisés sont les sels de potassium, ammonium et diéthanolamine.

Le groupement perfluorooctanesulfonyl ( $C_8F_{17}SO_2$  ou  $C_8F_{17}SO_3$ ,  $C_8F_{17}SO_2N$ ) entre dans la composition de nombreux composés qui peuvent se transformer ou se dégrader en PFOS dans l'environnement.

Le PFOS et ses précurseurs servent principalement à la fabrication d'agents hydrofuges, oléofuges et antisalissures, utilisés sur les surfaces et les papiers, notamment les tapis et les moquettes, les tissus et rembourrages et les emballages alimentaires. Le PFOS et ses précurseurs peuvent aussi avoir des applications chimiques spécialisées comme la fabrication des mousses extinctrices, des fluides hydrauliques, des détachants pour tapis, des agents tensioactifs pour les mines et les puits de pétrole, et d'autres formulations chimiques spécialisées.

Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques
PFOS	5348	1763-23-1		<p>log Kow = non mesurable</p> <p><sup>a</sup>Solubilité du sel (eau) = 519 mg/l (20°C)</p> <p><sup>b</sup>Stabilité : très stable vis-à-vis de l'hydrolyse, de la photolyse et de la dégradation microbienne</p>

<sup>a</sup> UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.5, 2006, Descriptif des risques : sulfonate de perfluorooctane SPFO.

<sup>b</sup> Rapport d'évaluation préalable des effets sur l'environnement du sulfonate de perfluorooctane, de ses sels et de ses précurseurs contenant les groupes fonctionnels  $C_8F_{17}SO_2$  ou  $C_8F_{17}SO_3$ , Avril 2004, Environnement Canada

## 12.2. NORMES DE QUALITE

NQE eau surface intérieure	néant
NQE eau de transition	néant
NQE eau marine	néant
Sédiment	néant
Limite de qualité eau potable	néant
PNEC <sub>eau</sub>	25 - 36 µg/l <sup>c</sup>

## 12.3. NORMES ANALYTIQUES DE DOSAGE DU SULFONATE DE PERFLUOROCTANE

### ISO 25101 (mars 2009)

**Qualité de l'eau - Détermination du sulfonate de perfluorooctane (PFOS) et de l'octanoate perfluoré (PFOA) - Méthode par extraction en phase solide et chromatographie liquide/spectrométrie de masse pour des échantillons non filtrés.**

La méthode consiste en une extraction sur phase solide suivie d'une analyse par chromatographie en phase liquide avec détection par spectrométrie de masse en mode tandem (LC/MSMS) pour déterminer les isomères linéaires du sulfonate de perfluorooctane (PFOS) et de l'octanoate perfluoré (PFOA). Les échantillons sont au préalable dopés avec les composés correspondants marqués au carbone 13.

La méthode s'applique aux eaux potables, aux eaux souterraines et aux eaux de surface dont les eaux marines. Elle permet d'atteindre une limite de quantification de 2 ng/l pour le PFOS.

<sup>c</sup> OSPAR Commission, 2006 Update: OSPAR Background Document on Perfluorooctane Sulphonate, Publication Number: 269/2006

## 12.4. CAPACITE DES LABORATOIRES

<b>Agrément du ministère en charge de l'écologie</b>	
Nombre de laboratoires agréés eaux douces	0
Nombre de laboratoires agréés sédiments	0
<b>Accréditation Cofrac</b>	
Nombre de laboratoires accrédités eaux douces	2
Nombre de laboratoires accrédités sédiments	0

<b>Consultation des laboratoires (10 réponses)</b>	
Laboratoires réalisant l'analyse dans les eaux	3 dont 2 accrédités
LQ (eau)	min 0,001 µg/l max 0,10 µg/l
Méthode d'analyse	variées (injection directe, SPE ou L/L) avec analyse par HPLC/MSMS
Laboratoires réalisant l'analyse dans les sédiments	0

## 12.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Le PFOS ne fait pas partie des substances prises en compte par le réseau de surveillance des agences de l'eau mais est recherché à titre exploratoire depuis 2009 par l'AELB. Les résultats des échantillons de l'AELB n'ont pas encore été délivrés, il n'y a donc aucune donnée à ce jour sur la présence de cette substance dans le réseau national.

<b>Données agence de l'eau</b>	
Recherché par les agences de l'eau dans leur réseau de surveillance	AELB uniquement
Depuis	2009 (AELB)
Exigence de LQ par l'agence	non
Valeur de la LQ exigée par l'agence	/
Pourcentage de points positifs par rapport au nombre de points échantillonnés	
AELB	Analyses en cours

## 12.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE

EIL eaux	Oui en Europe (traces à 1000 µg/l)
EIL sédiments	Non
MRC eaux	Non
MRC sédiments	Non

## 12.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Très peu de laboratoires réalisent l'analyse du sulfonate de perfluorooctane dans l'eau. Ils utilisent des méthodes variées pour l'extraction (injection directe, SPE ou L/L) avec une analyse commune par HPLC/MSMS. Deux laboratoires uniquement sont accrédités. Ils disposent des contrôles externes nécessaires au moyen d'essais interlaboratoires en Europe, mais ces essais devraient être renforcés.

Les limites de quantification diffèrent d'un facteur 100 entre laboratoires mais sont très inférieures à la valeur PNEC mentionnée.

Aucun laboratoire ne pratique l'analyse du SPFO dans les sédiments.

Le PFOS ne fait pas partie des substances prises en compte par le réseau de surveillance des agences de l'eau mais est recherché à titre exploratoire depuis 2009 par l'AELB.

Il s'avère difficile d'estimer le devenir du PFOS dans l'environnement sur la base de ses caractéristiques physico chimiques uniquement. Il possède des propriétés tensio-actives et contrairement aux autres hydrocarbures, les interactions hydrophobes et hydrophiles ne sont pas les principaux mécanismes de séparation ; les interactions électrostatiques pourraient être plus importantes. Selon certaines études, l'absorption du PFOS se ferait par chimisorption. L'adsorption du PFOS intervient sur diverses matrices de sol, de sédiments et de boues ; les sédiments de rivière ont affiché le taux de désorption le plus élevé (soit 39 % après 48 heures), mais aucune désorption perceptible n'a été observée dans les échantillons de boues. Si le PFOS se lie à des matières particulaires dans la colonne d'eau, on peut s'attendre à ce qu'il finisse par se déposer et qu'il persiste dans les sédiments.

Bien que la pression de vapeur du PFOS soit similaire à celle d'autres composés répandus partout dans le monde, sa solubilité dans l'eau indique que le PFOS est moins susceptible d'être libéré et d'être transporté dans l'air. La solubilité dans l'eau du PFOS (sel de potassium) est de 519 mg/L, mais cette

valeur diminue considérablement à mesure qu'augmente la teneur en sel. Selon les résultats préliminaires de la modélisation du partage à l'équilibre, le PFOS serait présent principalement dans l'eau (80 %), et une fraction modérée (20 %) seulement se retrouverait dans les sols et les sédiments. L'examen fait par l'OCDE des données sur le PFOS laisse croire que tout PFOS libéré dans un plan d'eau aurait tendance à persister dans ce milieu, à moins qu'il ne soit adsorbé sur des matières particulières ou ingéré par des organismes.

Il semble donc pertinent de le rechercher dans les deux compartiments eaux et sédiments.



## 13. Cyanures libres

### 13.1. DONNEES GENERALES

Substance	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico chimiques
Cyanures libres (CNL)	1084	57-12-5	HCN, CN <sup>-</sup>	pKa=9,2 Solubilité : miscible (eau)

*Dans les eaux, les cyanures totaux comprennent:*

- Les cyanures alcalins de formule générale  $A(CN)_x$  (A étant un composé alcalin de type K, Na, ...)
- Les cyanures métalliques qui sont des complexes plus ou moins « forts » de formule générale  $A_yM(CN)_x$  (avec M mis pour Fe, Cd, Ni, Zn, Ag, Pb, Hg, etc.)

*Dans les eaux les cyanures libres comprennent les cyanures alcalins et une fraction plus ou moins importante des cyanures métalliques. Cette fraction est fonction des conditions de « libération » des ions cyanures de ces complexes.*

*La toxicité des cyanures pour les organismes aquatiques est liée à la présence d'acide cyanhydrique « disponible », donc à la présence d'ion cyanures CN<sup>-</sup> libre ou encore facilement libérable par des variations douces des conditions physico chimiques. C'est la raison pour laquelle on distingue souvent les cyanures dits « libres » des cyanures dits « totaux » (Rodier 9<sup>ème</sup> édition).*

En toute rigueur, les cyanures libres correspondent aux formes CN<sup>-</sup> et HCN en solution. Cependant il est difficile de faire la distinction entre ces formes et des formes faiblement complexées en solution. Certaines méthodes d'analyse évoquent la détermination de « cyanures aisément libérables » ou cyanures WAD « Weak acid dissociable cyanide ». La principale norme internationale pour l'analyse des cyanures dans l'eau (NF EN ISO 14403) ne fait pas de distinction. Elle définit les *cyanures libres comme des cyanures aisément libérables* ou encore, de façon opérationnelle, *comme la somme des ions cyanure et des cyanures liés en cyanures métalliques simples, déterminée selon la présente Norme internationale.*

La norme NF ISO 11262 (Qualité des sols-Janvier 2004) donne la définition suivante des *cyanures aisément libérables* : *composés qui contiennent des groupes cyanogènes pouvant former de l'acide cyanhydrique à pH 4 et sous*

*reflux. Une note précise la définition : il est important de noter que les cyanures aisément libérables, extraits selon la méthode indiquée (...), donnent des résultats notablement plus élevés que les méthodes aux cyanures libres faisant appel à une acidification à la température ambiante, car ces autres méthodes permettent uniquement le dosage des ions cyanure hydratés, tandis que la méthode mentionnée (...) permet le dosage des ions cyanure hydratés ainsi que de certains complexes cyanurés. Par conséquent, le résultat obtenu pour les complexes cyanurés en recourant à ces autres méthodes est différent de celui obtenu par la présente méthode. Les cyanures aisément libérables détermineront les ions cyanure hydratés et certains complexes cyanurés*

La définition du paramètre SANDRE 1084 est la suivante : *ensemble des cyanures autres que ferricyanures, ferrocyanures et aurocyanures. Commentaire : La méthode permet de doser la totalité des cyanures alcalins et une partie plus ou moins importante des cyanures complexés avec un métal.* La norme indiquée dans la fiche SANDRE est une norme française annulée depuis la création de la fiche (norme NF T90-108 : Qualité de l'eau- dosage des cyanures libres – méthode par microdiffusion)

En conclusion il est important de noter que cette « substance » peut donner lieu à des interprétations différentes en termes de définition et donc de méthodes d'analyses à utiliser. Il paraît raisonnable de retenir comme définition, une définition proche de la définition donnée par la norme NF EN ISO 14403 : somme des ions cyanures (cyanures alcalins) et des cyanures métalliques faiblement complexés ou aisément libérables. Les raisons pour le choix d'une telle définition sont les suivantes :

- D'un point de vue environnemental, l'hypothèse faite de rapprocher la toxicité des cyanures « aisément libérables » de celle des cyanures « libres » paraît raisonnable.
- Cette définition permet de faire référence à une norme internationale largement utilisée par les laboratoires.

Il faut cependant rappeler que cette définition dépasse le strict cadre des espèces HCN et CN<sup>-</sup>.

Quelle que soit la définition choisie, la notion de « cyanures libres » sera très probablement liée à la méthode d'analyse qui sera choisie par le laboratoire.

Le choix de la définition devra être validé aux plans national et européen. Les historiques d'introduction de cette « substance » à la fois dans la directive fille NQE ainsi que dans la circulaire française du 7 Mai 2007 pourront aider à préciser la définition.

### 13.2. NORMES DE QUALITE

Attention : les normes reportées dans le tableau ne s'appliquent pas toutes aux « cyanures libres ».

NQEp eau [3]	0,57 µg/l (HCN, CN <sup>-</sup> )
Sédiment	néant
Limite de qualité eau potable [4]	50µg/l cyanures totaux (CNT)

### 13.3. NORMES ANALYTIQUES DE DOSAGE DES CYANURES LIBRES

Suite à la discussion du paragraphe 11.1, certaines normes citées ci-dessous ne sont pas spécifiques des « cyanures libres ». Elles donnent cependant un aperçu de la normalisation de façon générale sur le paramètre « cyanures »

#### NF EN ISO 14403 (Mai 2002)

##### Qualité de l'eau - Dosage des cyanures totaux et des cyanures libres par analyse en flux continu

Dans le cas de l'analyse des cyanures totaux, les cyanures complexes sont décomposés dans un flux continu à un pH de 3,8 sous l'effet de rayons UV de caractéristiques bien définies. Le cyanure d'hydrogène présent à pH 3,8 est séparé par distillation en ligne ou par diffusion gazeuse à travers une membrane hydrophobe. Le cyanure d'hydrogène est alors dosé par spectrométrie. Pour le dosage des cyanures libres, la lampe UV est éteinte. Lors de la distillation à pH 3,8 pour la séparation du cyanure d'hydrogène présent, une solution de sulfate de zinc est ajoutée au flux d'échantillon de manière à précipiter tous les cyanures de fer présents sous forme de complexe de cyanoferrate de zinc.

#### ISO 6703-2 (Septembre 1984)

##### Qualité de l'eau. Dosage des cyanures. Partie 2 : dosage des cyanures aisément libérables.

Cette norme propose une méthode de dosage des cyanures aisément libérables par colorimétrie avec un mélange pyridine/acide barbiturique ou bien par titrimétrie à des concentrations allant de 0,002 à 50 mg/l

Les normes suivantes ne traitent pas de l'analyse des cyanures libres.

### **NF T90-107 (Aout 2002)**

#### **Qualité de l'eau - Détermination de l'indice cyanure**

Les cyanures complexes sont décomposés par chauffage à reflux en présence de sulfate de cuivre (II), de chlorure d'étain (II) et d'acide sulfurique. L'acide cyanhydrique libéré est entraîné par un courant gazeux et recueilli dans une solution d'hydroxyde de sodium. Il est ensuite dosé par spectrophotométrie (ou chromatographie ionique et ampérométrie). Il s'agit d'une méthode d'analyse de type « indice ». La limite de quantification est de 10 µg/l.

### **ISO 6703-1 (Septembre 1984)**

#### **Qualité de l'eau - Dosage des cyanures - Partie 1 : dosage des cyanures totaux**

Cette norme propose une méthode de dosage des cyanures totaux par colorimétrie avec un mélange pyridine/acide barbiturique ou bien par titrimétrie à des concentrations allant de 0,002 à 50 mg/l

Il n'y a pas de méthode d'analyse spécifique des cyanures libres ou totaux dans les sédiments. Les normes sols suivantes peuvent être adaptées pour application aux sédiments après validation. Cependant elles ne concernent que des analyses de cyanures totaux et/ou d'analyse de cyanures aisément libérables, qui peuvent de façon simplifiée être assimilés aux cyanures libres (cf discussion §11.1).

### **ISO 17380 (2004)**

#### **Qualité du sol - Détermination des cyanures totaux et des cyanures aisément libérables - Méthode d'analyse en flux continu**

Cette norme spécifie une méthode de détermination photométrique de la fraction massique des cyanures totaux et des cyanures aisément libérables dans le sol par analyse en flux continu et distillation automatisée.

Elle s'applique à tous les types de sol ayant une fraction massique de cyanures supérieure à 1 mg/kg de matière sèche, exprimée sous forme d'ion cyanure.

### **NF ISO 11262 (2004)**

#### **Qualité du sol - Dosage des cyanures**

Les cyanures aisément libérables sont extraits de l'échantillon de sol par traitement à pH 4 et sous reflux. Ce traitement libère les cyanures sous forme d'acide cyanhydrique, lequel est absorbé par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Un ajout de sulfate de zinc permet d'éviter la libération d'ions cyanure par les complexes cyanurés. Les complexes cyanurés ont une stabilité

plus grande; pour cette raison ils sont extraits, sous reflux, avec de l'acide orthophosphorique. L'ajout de sel d'étain(II) et de sel de cuivre(II) permet d'éliminer les interférences induites par les composés soufrés et de catalyser la décomposition des complexes cyanurés.

Le dosage des ions cyanures dans les solutions absorbantes d'hydroxyde de sodium s'effectue soit par voie colorimétrique soit par titrimétrie.

#### 13.4. CAPACITES DES LABORATOIRES

<b>Agrément du ministère en charge de l'écologie</b>	
Nombre de laboratoires agréés eaux douces	11
LQ minimum	1 µg/l
LQ majoritaire	5-10 µg/l
LQ maximale	20 µg/l
Méthode d'analyse majoritaire eau	NF EN ISO 14403 flux continu
Nombre de laboratoires agréés sédiments	0

<b>Accréditation Cofrac</b>	
Nombre de laboratoires accrédités eaux douces	39 (4 laboratoires sont accrédités pour cyanures aisément libérables)
Nombre de laboratoires accrédités sédiments	0 (2 laboratoires sont accrédités pour cyanures libres ou aisément libérables sur sols)

<b>Consultation des laboratoires (10 réponses)</b>	
Laboratoires réalisant l'analyse dans les eaux	6
LQ eau	Min : 0,2 µg/l Maj : 5-10 µg/l Max : 100 µg/l
Méthode d'analyse eau	NF EN ISO 14403
Laboratoires réalisant l'analyse dans les sédiments	0

Une quarantaine de laboratoires sont accrédités pour les cyanures libres dans les eaux douces suivant la norme NF EN ISO 14403. Quelques laboratoires

indiquent « cyanures aisément libérables dans leur portée » à la place de « cyanures libres ».

### 13.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Données agence de l'eau	
Recherché par les agences de l'eau dans leur réseau de surveillance	Oui (AESN, AELB)
Depuis	2009 pour AELB à titre exploratoire
Exigence de LQ par l'agence	oui
Valeur de la LQ exigée par l'agence	3 -10 µg/l
Pourcentage de points positifs par rapport au nombre de points échantillonnés	
AELB	0
AESN	0

### 13.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE

<b>EIL eaux</b>	<b>Très rares voire absents pour CNL (1 seul essai sur la base EPTIS pour eau traitée) – beaucoup d'essais pour CNT</b>
<b>EIL sédiments</b>	Pas d'essai - Des essais existent pour CNT
<b>MRC eaux</b>	-
<b>MRC sédiments</b>	-

### 13.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

La notion de cyanures libres est potentiellement ambiguë. Elle peut recouvrir suivant les définitions et les normes des fractions différentes (HCN, CN<sup>-</sup>, et éventuellement cyanures faiblement complexés). Elle est souvent définie de façon opérationnelle (les conditions expérimentales définissent la « substance ») notamment dans la principale norme internationale d'analyse (norme NF EN ISO 14403). Il est proposé dans le cadre de ce rapport de définir les cyanures libres comme la somme des ions cyanures et des cyanures métalliques faiblement complexés ou aisément libérables (cf 11.1).

La norme NF EN ISO 14403 est la méthode la plus fréquemment appliquée dans les laboratoires d'analyse français principalement pour l'analyse des cyanures totaux (paramètre le plus recherché jusqu'à présent). Cette norme décrit également l'analyse de « cyanures libres » et c'est la seule norme appliquée par les laboratoires français accrédités pour le paramètre « cyanures libres ».

Les limites de quantification typiques rencontrées et qui sont issues de la norme NF EN ISO 14403 sont de l'ordre de 5 à 10 µg/l. Ces limites sont supérieures à la NQp de la circulaire 2007-23 du 7 Mai 2007 (0,57 µg/l). Lors de l'enquête auprès des laboratoires une limite de quantification à 0,2 µg/l a cependant été annoncée.

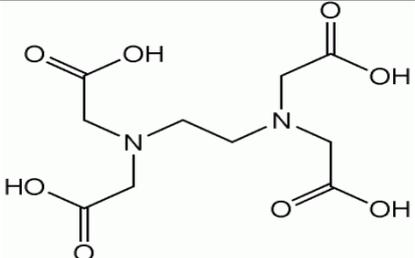
Les limites de quantification exigées par les agences de l'eau sont du même ordre de grandeur que les limites de quantification classiques annoncées par les laboratoires et sont en accord avec les normes d'analyse actuelles. Elles sont supérieures à la NQp.

De nombreux laboratoires accrédités et agréés existent pour l'analyse de cette substance dans les eaux. Les essais interlaboratoires sont très rares voire inexistants. Ils sont au contraire répandus pour les cyanures totaux.



## 14. EDTA

### 14.1. DONNEES GENERALES

Substance	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques
EDTA	1493	60-00-4		<sup>a</sup> Log Kow = 5,01 Solubilité : 400 mg/l (eau 20°C)

L'EDTA est un agent chélateur ou séquestrant qui a la propriété de se combiner avec des ions positifs bi ou trivalents tels que le calcium, le cuivre, le plomb, le fer et le chrome en donnant des complexes particulièrement stables.

L'EDTA est utilisé en particulier dans les générateurs de vapeur pour éviter les précipitations de calcium, de magnésium et d'autres sels de métaux et permettre dans certaines conditions l'élimination des dépôts de ces éléments. L'EDTA est très largement employé dans l'industrie chimique, les papeteries et les tanneries, il est aussi très employé dans l'industrie nucléaire pour les traitements de surface destinés à décontaminer les matériels en éliminant les particules radioactives. L'EDTA est aussi utilisé comme substitut aux phosphates dans certains détergents. Du fait des propriétés physico chimiques différentes du métal chélaté par rapport à celles de sels métalliques ou des composés organo métalliques habituels, les complexes avec l'EDTA échappent plus facilement aux traitements classiques d'épuration des eaux (...) L'OMS recommande une valeur guide provisoire de 200 µg/l (d'après Rodier 9th éd)

En agronomie, l'EDTA est un chélateur capable de véhiculer certains éléments nutritifs dans la plante. Un ajout d'EDTA dans un sol permet de lutter contre les carences en oligo-éléments.

Les propriétés complexantes de l'EDTA font de cette molécule un poison, en particulier avec des éléments essentiels comme le calcium et le magnésium, indispensables à la vie.

<sup>a</sup> Ineris Portail Substances Chimiques aux adresses <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/1031> et <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/2279>

## 14.2. NORMES DE QUALITE

Il n'existe pas de norme de qualité environnementale pour cette substance.

## 14.3. NORMES ANALYTIQUES DE DOSAGE DE L'EDTA

### NF EN ISO 16588 (Juillet 2004)

#### Qualité de l'eau - Dosage de six agents complexants - Méthode par chromatographie en phase gazeuse

Cette norme spécifie une méthode pour le dosage de 6 agents complexants organiques solubles dans l'eau. Elle indique que l'adsorption des six agents complexants par les matières solides est négligeable. Le principe de l'analyse est une estérification des agents complexants suivie d'une extraction puis d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (ou utilisation d'un détecteur spécifique de l'azote). La limite de quantification indiquée par la norme est de 0,5 µg/l.

## 14.4. CAPACITES DES LABORATOIRES

Agrément du ministère en charge de l'écologie	
Nombre de laboratoires agréés eaux douces	0
LQ minimum	so
LQ majoritaire	so
LQ maximale	so
Méthode d'analyse majoritaire	so
Nombre de laboratoires agréés sédiments	0

Accréditation Cofrac	
Nombre de laboratoires accrédités eaux douces	1
Nombre de laboratoires accrédités sédiments	0

<b>Consultation des laboratoires (10 réponses)</b>	
Laboratoires réalisant l'analyse dans les eaux	2
LQ eau	2 à 50 µg/l
Méthode d'analyse eau	HPLC UV-DAD (1 laboratoire)
Laboratoires réalisant l'analyse dans les sédiments	0
LQ sédiment	so
Méthode d'analyse	so

#### 14.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

<b>Données agence de l'eau</b>	
Recherché par les agences de l'eau dans leur réseau de surveillance	AELB : oui AERM : oui (sur les stations internationales uniquement) AESN : oui
Depuis	1996 (AERM) 2008 (AESN) 2009 (AELB)
Exigence de LQ par l'agence	Oui (AERM)
Valeur de la LQ exigée par l'agence	1 µg/l
Pourcentage de points positifs par rapport au nombre de points échantillonnés	
AERM	Pour AERM, 67% des points suivis présentent des résultats positifs 0

#### 14.6. DISPONIBILITE DE CONTROLES QUALITE

<b>EIL eaux</b>	non
<b>EIL sédiments</b>	non
<b>MRC eaux</b>	non
<b>MRC sédiments</b>	non

#### 14.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Très peu de laboratoires sont accrédités en eaux douces pour cet élément (une accréditation et pas d'agrément). Il n'existe pas d'agrément pour sédiment mais cette matrice ne semble pas pertinente pour la recherche de cette substance.

La seule norme d'analyse de l'EDTA est la norme NF EN ISO 16588. Cette norme n'est pas utilisée par le seul laboratoire accrédité pour cette substance.

Les outils de contrôle qualité externe (EIL, MRC) sont inexistant.

La limite de quantification proposée pour le monitoring est de 0,5 µg/l comme le permet la norme NF EN ISO 16588. Les limites demandées par les agences sont très légèrement supérieures à cette valeur.

## 15. Bilan pour les 13 substances

Le tableau ci-dessous reprend les principales informations du rapport pour les 13 substances « candidates » de la Directive 2008/105/CE pour la matrice eau.

Il propose également des limites de quantification à demander au laboratoire pour les analyses de surveillance de ces substances. Ces limites de quantification « proposées » sont issues

- des niveaux de qualité environnementaux existant (y compris provisoires) quand ils existent (LQ fixée au tiers de la NQE). Ce point a été privilégié quand le niveau de qualité existe.
- des informations figurant dans les normes analytiques
- des capacités annoncées des laboratoires.

Aucune distinction n'a été faite à ce niveau entre les différents types d'eau. Ainsi, par exemple pour le mécoprop, la NQEp eau de surface est de 22 µg/l et la NQ eau souterraine est de 0,1 µg/l. Les capacités des laboratoires étant suffisantes, une limite de quantification de 30% de la norme de qualité la plus basse (0,1 µg/l) a été retenue soit 0,03 µg/l.

L'information qualitative relative aux capacités actuelles des laboratoires (cf. §3.7) est également reportée dans ce tableau.

Pour la matrice sédiment, des choix seront à faire pour décider des substances à suivre dans cette matrice. Par ailleurs, les méthodes disponibles sont pour la plupart des substances peu développées ou disponibles. Les capacités des laboratoires sont faibles pour cette matrice de façon générale. Les essais interlaboratoires sont peu disponibles voire inexistantes pour la plupart des substances candidates. Pour ces raisons, le tableau ci-dessous ne reprend pas de donnée spécifique aux sédiments.

Numéro CAS	Numéro UE	Nom de la substance	Code SANDRE	Limite de quantif. proposée	Norme principale d'analyse	Nombre de laboratoires accrédités « eau douce »	Capacité actuelle des laboratoires
1066-51-9	—	AMPA	1907	0,03 µg/l	NF ISO 21458	34	FORTE
25057-89-0	246-585-8	Bentazone	1113	0,03 µg/l	NF EN ISO 15913	28	FORTE
80-05-7		Bisphénol-A	2766	0,05 µg/l	ISO 18857-2	2	FAIBLE
115-32-2	204-082-0	Dicofol	1172	0,03 µg/l	NF EN ISO 6468 (après validation)	11	FORTE
60-00-4	200-449-4	EDTA	1493	0,5 µg/l	NF EN ISO 16588	1	FAIBLE
57-12-5		Cyanure libre	1084	0,2 µg/l	NF EN ISO 14403	39	FAIBLE (à 0.2µg/l)
1071-83-6	213-997-4	Glyphosate	1506	0,03 µg/l	NF ISO 21458	36	FORTE
7085-19-0	230-386-8	Mecoprop (MCP)	1214	0,03 µg/l	NF EN ISO 15913	21	FORTE
81-15-2	201-329-4	Musc xylène	6342	0,1 µg/l	Aucune	0	FAIBLE
1763-23-1		Sulfonate de perfluorooctane (SPFO)	5348	0,002 µg/l	ISO 25101	2	FAIBLE
124495-18-7		Quinoxifène (5,7-dichloro-4-(p-fluorophénoxy)quinoline)	2028	0,03 µg/l	Aucune	7	FAIBLE

Numéro CAS	Numéro UE	Nom de la substance	Code SANDRE	Limite de quantif. proposée	Norme principale d'analyse	Nombre de laboratoires accrédités « eau douce »	Capacité actuelle des laboratoires
7012-37-5		PCB :				64 pour PCB	Pour les indicateurs : <b>FAIBLE</b> à 0,0003 µg/l  Pour les PCB-DL : <b>FAIBLE</b>
35693-99-3		Les 7 indicateurs :				7 pour le PCB-DL105	
37680-73-2		28	1239			5 pour le PCB-DL156	
31508-00-6		52	1241			2 pour le PCB-DL 126	
35065-28-2		101	1242			1 pour les PCB-DL 77 – 81 – 114 - 157 – 167	
35065-27-1		118	1243				
35065-29-3		138	1244				
		153	1245				
		180	1246				
		et 11 PCB-DL					
32598-13-3		77	1091	0,0003 µg/l	NF EN ISO 6468		
70362-50-4		81	5432		Et ISO 17858		
32598-14-4		105	1627				
74472-37-0		114	5433				
31508-00-6		118	1243				
65510-44-3		123	5434				
57465-28-8		126	1089				
38380-08-4		156	2032				
69782-90-7		157	5435				
52663-72-6		167	5436				
32774-16-6		169	1090				
39635-31-9		189	5437				

Numéro CAS	Numéro UE	Nom de la substance	Code SANDRE	Limite de quantif. proposée	Norme principale d'analyse	Nombre de laboratoires accrédités « eau douce »	Capacité actuelle des laboratoires
1746-01-6		Dioxines					<b>FAIBLE</b>
40321-76-4		2,3,7,8-TCDD	2562				
39227-28-6		1,2,3,7,8-PCDD	2145				
57653-85-7		1,2,3,4,7,8-HxCDD	2149				
19408-74-3		1,2,3,6,7,8-HxCDD	2148				
35822-46-9		1,2,3,7,8,9-HxCDD	2573				
3268-87-9		1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2151				
		OCDD	2147				
51207-31-9		2,3,7,8-TCDF	2152	2 à 20 pg/l	ISO 18073 et ISO 17858	4	
57117-41-6		1,2,3,7,8-PeCDF	2153				
57117-31-4		2,3,4,7,8-PeCDF	2154				
70648-26-9		1,2,3,4,7,8-HxCDF	2155				
57117-44-9		1,2,3,6,7,8-HxCDF	2156				
72918-21-9		1,2,3,7,8,9-HxCDF	2157				
60851-34-5		2,3,4,6,7,8-HxCDF	2158				
67562-39-4		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2159				
55673-89-7		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2160				
39001-02-0		OCDF	2605				

## 16. Conclusion

En conclusion pour la **matrice eau**, 5 substances parmi les 13 candidates à savoir le **glyphosate**, l'**AMPA**, le **dicofol**, la **bentazone** et le **mécoprop** sont déjà largement suivies au plan national et avec des indices de confiance rassurant puisque les méthodes normalisées existent (sauf dans le cas du dicofol, mais la méthode employée est dérivée de la norme) et que le nombre de laboratoires les pratiquant sous accréditation est important.

De la même façon pour les **PCB** et le **cyanure libre**, le suivi national existe et l'analyse sous accréditation est très largement répandue (nombre de laboratoire le plus important) mais pour un niveau de concentration bien supérieur aux exigences des normes de qualité. Un effort conséquent reste à faire pour atteindre les exigences de limite de quantification. Pour les **PCB-DL**, le cas est plus critique puisque leur détermination est très peu pratiquée par les laboratoires et que les congénères suivis au plan national sont différents d'une région à l'autre.

La notion de « cyanures libres » est potentiellement ambiguë. En fonction des méthodes utilisées, elle peut recouvrir différents types de composés des cyanures. La norme internationale largement répandue dans les laboratoires paraît être la référence à choisir pour la surveillance de cette substance.

Pour un grand nombre de substances, **bisphénol-A**, **EDTA**, **PFOS**, **dioxines**, **quinoxifène**, et **EDTA** la pratique sous accréditation des laboratoires est faible mais existante et les limites de quantification sont en accord avec les normes de qualité provisoires ou les valeurs des PNEC recensées. La capacité analytique nationale devrait pouvoir s'accroître assez facilement, le cas échéant, à l'exception probablement des dioxines compte tenu du coût de la mise en place de la méthode.

Enfin pour le **musc xylène**, l'état de l'art est inexistant puisqu'aucun laboratoire ne pratique l'analyse sous accréditation et que le suivi national n'est que très récent et isolé (les seules données 2009 ne sont pas encore disponibles).

Pour la **matrice sédiment** pour toutes les substances à l'exception des PCB, les méthodes d'analyse des substances candidates sont inexistantes. Les capacités des laboratoires sont très faibles, quelques laboratoires pratiquent ces analyses mais hors accréditation. Pour le musc xylène, le PFOS et le quinoxifène la pratique des analyses dans cette matrice est inexistante.

Seuls les PCB indicateurs sont largement analysés par les laboratoires sous accréditation.

De façon générale, les contrôles qualité accessibles aux laboratoires, essais interlaboratoires et matériaux de référence, doivent être renforcés tant sur le nombre que sur le domaine de concentration qui doit être plus représentatif des normes de qualité à respecter et des limites de quantification en découlant. Cela est d'autant plus vrai pour la matrice sédiment.

Enfin, la proposition faite dans ce rapport des molécules constituant les familles PCB et dioxines (familles non détaillées dans la Directive) devra être validée.

## 17. Perspectives

Les discussions sur la révision de la liste des substances prioritaires devraient débuter en 2010 au niveau européen. La liste des 13 substances mentionnée dans la directive fille 2008/105/CE et qui fait l'objet de ce rapport sera discutée dans ce cadre. Une liste élargie de substances devrait également être discutée. Ce rapport pourra servir de base à certaines de ces discussions notamment pour la définition précise des substances ou familles à surveiller (voir les éléments de discussions sur famille PCB et dioxines et sur le paramètre cyanures libres notamment). Les capacités analytiques des laboratoires ainsi que les quelques données de surveillance citées pourront également être utilisées même si ces dernières infos devront être complétées.

Certaines des informations données dans le rapport et notamment concernant la proposition actuelle de NQE pour les PCB devraient renforcer les discussions sur la pertinence ou la non pertinence des matrices choisies pour la surveillance. Ainsi, cette NQE proposée pour les PCB ( $10^{-9}$  µg/l) est excessivement faible et entrainerait une incapacité au moins provisoire des laboratoires à réaliser les analyses. La valeur est tellement faible qu'on peut se demander si la matrice eau est la matrice la mieux adaptée dans ce cas. La matrice sédiment pourrait être préférée. Outre le cas spécifique des PCB, cette discussion devrait être élargie aux futures (et/ou actuelles) substances prioritaires.

Si les délais de mise en œuvre et de discussion le permettent, l'acquisition de données de surveillance sur différents milieux et/ou matrices (eaux et sédiments de surface, eaux souterraines) devrait rapidement être envisagée (ou complétée par rapport à l'existant) au niveau national afin de disposer d'argument dans les échanges à venir au niveau européen sur le choix des futures substances prioritaires. Dans ce cadre, le présent rapport servira de base pour les exigences analytiques.

Enfin, ce rapport devrait être utilisé par AQUAREF pour cibler les développements de méthode les plus urgents à réaliser. Certains sont d'ores et déjà prévus en 2010 (musc xylène, bentazone, mecoprop). Ces développements devront être précisés pour les années suivantes avec la mise en place des textes réglementaires relatifs à la surveillance, à la fois en termes de type de substance et de niveaux de concentrations ciblés. En particulier les méthodes disponibles concernant la matrice « sédiment » sont rares. Enfin, il sera nécessaire de mettre en place au niveau national (ou européen) les outils

de contrôle qualité nécessaires à la fiabilité des données (matériau de référence, essais interlaboratoires).

## 18. Bibliographie

[1] Directive 2008/105/CE du Parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE

[2] Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, du 23 octobre 2000, établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau

[3] Circulaire 2007-23 (7 mai 2007) - Circulaire définissant les « normes de qualité environnementale provisoires (NQEp) » des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau.

[4] Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique.

[5] EPTIS : Proficiency Testing Information System; Worldwide PT Directory [www.eptis.bam.de](http://www.eptis.bam.de)

[6] Arrêté du 17 décembre 2008 établissant les critères d'évaluation et les modalités de détermination de l'état des eaux souterraines et des tendances significatives et durables de dégradation de l'état chimique des eaux souterraines

[7] MUNSCHY C. et al., 2005. Analyse de contaminants organiques (PCB, OCP, HAP) dans les organismes marins. Editions de l'Ifremer. 44 p. ISBN 2-84433-144-0.

[8] NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 130. March 1998. Silver Spring, MD. 233pp.





**Centre scientifique et technique**  
**Service Métrologie, Monitoring, Analyse**  
3, avenue Claude-Guillemin  
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34