

PROPOSITION DE LIMITES DE QUANTIFICATION POUR LA SURVEILLANCE DE SUBSTANCES PRIORITAIRES DANS LES SEDIMENTS

Action I-B-01 – Appui aux donneurs d'ordre pour la surveillance milieux

Lionard E. et Coquery M.
Avec la collaboration de J-P Ghestem (BRGM)
Janvier 2013

Programme scientifique et technique
Année 2012

Rapport final

En partenariat avec



AVEC L'APPROBATION ET LE SOUTIEN DE



ET LE SOUTIEN DE



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2012, Action I-B-01 (« Appui aux donneurs d'ordre pour la surveillance milieux ») dans le cadre du partenariat ONEMA-Irstea 2012, au titre de l'action 94 « AQUAREF Chimie DCIE ».

Auteurs :

Eva Lionard
Irstea
eva.lionard@irstea.fr

Marina Coquery
Irstea
marina.coquery@irstea.fr

Vérification du document :

Anne Morin
INERIS
anne.morin@ineris.fr

Les correspondants

Onema : Christian Jourdan, ONEMA-DAST, christian.jourdan@onema.fr

Etablissement : Marina Coquery, Irstea, marina.coquery@irstea.fr

Référence du document : Lionard E., Coquery M. (2012). Proposition de limites de quantification pour la surveillance de substances prioritaires dans les sédiments. Rapport final. Irstea-Aquaref, 16p.

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

SOMMAIRE

1.	Contexte	8
2.	Méthodologie et compilation des données	8
2.1	Méthodologie générale	8
2.2	Description du tableau de compilation des données	9
	Identification des substances concernées (partie bleue)	9
	Informations concernant les valeurs guide environnementales dans les sédiments (partie verte) ..	9
	Informations concernant les limites de quantification pour l'analyse des substances dans les sédiments (partie orange)	10
	Informations relatives au choix de LQ proposé par Aquaref (partie blanche)	11
3.	Conclusions et perspectives	15

Liste des tableaux :

Tableau 1: Récapitulatif des données pour la matrice sédiment	13
---	----

RESUME

Ce document propose des limites de quantification (LQ) atteignables dans la matrice sédiment pour 26 substances prioritaires de la directive cadre sur l'eau (24 substances organiques hydrophobes [$\log K_{ow} > 3$] et 4 métaux), afin de proposer une $LQ_{\text{séd}}$ en vue d'inscrire le couple substances-sédiment à l'agrément des laboratoires pour la matrice sédiment.

Nous avons comparé les LQ atteintes par les laboratoires agréés en 2011, les LQ de laboratoires prestataires en 2012, les LQ des méthodes de référence existantes et les LQ des meilleures techniques des laboratoires de recherche avec des « valeurs guides environnementales » (VG). L'ensemble de ces informations a été obtenu grâce à la contribution de l'INERIS et de l'ONEMA.

Les valeurs guides environnementales sont des valeurs indicatives non réglementaires. A l'heure actuelle aucune norme de qualité environnementale (NQE) sédiment n'existe pour la matrice sédiment. Ces VG sont soit calculées à partir des valeurs seuils (NQE) dans l'eau en fonction du coefficient de partage avec le carbone organique total (Koc), soit obtenues à partir d'études toxicologiques. Dans le cas des métaux, nous comparons les LQ sédiment aux VG que sont les TEC (Threshold Effect Concentration) et aux fonds géochimiques.

Suite à ces travaux, nous avons sélectionné un ensemble de valeurs : les LQ sélectionnées sont majoritairement inférieures à 30% de la valeur guide fournie (exigence de la directive QA/QC). La qualité des $LQ_{\text{séd}}$ sélectionnées vis-à-vis des LQ ciblées est quelquefois variable au sein d'une même famille de substance :

- pour les métaux, le pentachlorophénol, les diphenyléthers bromés (PBDE) et le DEHP, la LQ proposée est en dessous de 30% de la VG.
- dans le cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), pour 6 substances sur 8 la LQ proposée est inférieure à 30% de la VG, pour une substance la LQ proposée est entre 30% de la VG et la VG.
- dans le cas des organochlorés, pour 3 substances sur 5, la LQ proposée est inférieure à 30% de la VG, pour une substance la LQ proposée est entre 30% de la VG et la VG.
- dans le cas des pesticides, pour 3 substances sur 10, la LQ proposée est inférieure à 30% de la VG, pour 1 substance la LQ proposée est entre 30% de la valeur guide et la valeur guide.
- dans le cas des alkylphénols, pour une substance la LQ proposée est inférieure à 30% de la VG, pour l'autre substance la LQ proposée est entre 30% de la valeur guide et la valeur guide.
- pour les composés du tributylétain, la LQ est supérieure à la VG.

Dans la plupart des cas, nous pouvons proposer une LQ prenant en compte aussi bien la valeur guide environnementale (VG) que les capacités des laboratoires (LQ). Pour les 7 substances pour lesquelles aucune VG n'existe à l'heure actuelle, des travaux supplémentaires sur la définition de valeurs guides devront être effectués afin de pouvoir statuer sur une LQ prenant en compte l'aspect environnemental.

A terme, des LQ permettant une surveillance fiable et adaptée des masses d'eau devront être définies pour les autres substances surveillées dans les programmes DCE.

Mots clés (thématique et géographique) : Limite de quantification, sédiment, substances prioritaires polluantes et hydrophobes, norme de qualité environnementale

**PROPOSITION OF LIMIT OF QUANTIFICATION VALUES FOR THE MONITORING OF PRIORITY SUBSTANCES IN SEDIMENT
- PROGRESS REPORT
LIONARD E., COQUERY M.**

ABSTRACT

This document proposes limits of quantification (LQ) achievable in sediment for 26 priority substances of water framework directive (24 hydrophobic substances [$\log K_{ow} > 3$] and 4 metals), to propose an LQ_{sed} so as to register the couple substance-sediment to the accreditation of the laboratories for the sediment matrix.

We compared the LQ reached in 2011 by the registered laboratories, the LQ reached by service provider laboratories in 2012, the LQ reached by present references methods, and the LQ reached by research laboratories, with “environmental guide values” (VG) in order to propose a limit of quantification for the approval of laboratories for sediment matrix. All these information have been obtained thanks to the collaboration of INERIS and ONEMA.

The VG are indicative values, not regulatory. Currently, Environmental Quality Standards (EQS) in sediments do not exist. Guide values are calculated either from EQS_{water} and the total organic carbon partitioning coefficient (K_{oc}) or from toxicological studies. For metals, as the K_{oc} does not exist, the LQ are compared to geochemical background and TEC (Threshold Effect Concentration).

Following this work, we have selected a set of values: the selected limits of quantification are mostly below 30% of the given guide value (demand of the QA/QC directive). The quality of the selected limits of quantification against targeted limits of quantification is sometimes variable within a chemical family:

- for metals, pentachlorophenol, polybrominated diphenyl ethers (PBDE) and DEHP, the suggested limit of quantification is below 30% of the guide value.
- in the case of PAHs, for 6 substances out of 8, the proposed limit of quantification is below 30% of the guide value, for 1 substances the limit of quantification proposed is between 30% of the guide value and the guide value.
- in the case of organochlorine compounds, for 3 substances out of 5, the proposed limit of quantification is below 30% of the guide value, for 1 substance the limit of quantification proposed is between 30% of the guide value and the guide value.
- in the case of pesticides, for 3 substances out of 10 the limit of quantification proposed is below 30% of the guide value, for 1 substances the limit of quantification proposed is between 30% of the guide value and the guide value.
- in the case of alkylphenols, for 1 substance, the limit of quantification proposed is below 30% of the guide value, for the other substance the limit of quantification proposed is between 30% of the guide value and the guide value.
- for tributyltin compounds, the suggested limit of quantification is above the guide value.

In most cases, we could provide a LQ considering the environmental guide values and the laboratories capacities. The 7 substances for which no LQ have been defined, additional work must be done on guide values in order to determine a LQ taking into account the environmental aspect.

Full term, LQ that allows a reliable and adapted monitoring of water status should be defined for all the other Water Framework Directive (WFD) substances.

Key words (thematic and geographical area): limit of quantification, sediment, hydrophobic priority and pollutant substance

Remerciements :

La réalisation de ce travail a bénéficié de la précieuse collaboration de plusieurs personnes, que nous remercions pour leur grande disponibilité :

- Marie-Pierre Strub et Anne Morin de l'INERIS.
- Olivier Perceval de l'ONEMA.
- Hélène Angot d'Irstea Lyon.

Glossaire :

DCE : Directive cadre sur l'eau

NQE : Normes de qualité environnementale

$\log K_{ow}$: coefficient de partage octanol-eau

$LQ_{séd}$: LQ proposée pour la mesure des SP dans les sédiments

LQ : Limite de quantification

K_{oc} : Coefficient de partage carbone organique total/eau

VG : Valeur guide

SQG : Sediment quality guideline

AE RM&C : Agence de l'eau Rhône-Méditerranée et Corse

MES : Matières en suspension

SP : Substance prioritaire

TEC : Threshold effect concentration

PEC : Probable effect concentration

QS : Quality standard

EqP : Equilibre de partage

RCS : Réseau de contrôle de surveillance

1. Contexte

La directive cadre sur l'eau (DCE ; EC, 2000) et la directive « fille » (EC, 2008) définissent 33 substances prioritaires et 8 autres substances à surveiller dans les masses d'eau et fixent les normes de qualité environnementale (NQE) à respecter dans les eaux. Selon l'arrêté du 25 janvier 2010 (MEDD, 2010), des prélèvements d'eau doivent être effectués de façon mensuelle sur les cours d'eau du réseau. Egalement, lorsque le support sédiment est considéré pertinent (suivi d'une substance hydrophobe), des prélèvements de sédiment doivent être effectués régulièrement.

Parmi les 41 substances ou familles de substance définies par la DCE, 22 substances organiques présentent un log de K_{ow} (coefficient de partage octanol-eau) supérieur à 3, ce qui sous entend que la substance est accumulable et donc pertinente pour une surveillance dans les sédiments. Les 4 métaux prioritaires sont également considérés dans cette étude. L'ensemble de ces substances correspond à celles identifiées dans la circulaire 2007 définissant les « normes de qualité environnementale provisoires » (MEDAD, 2007) et dans le guide européen Chemical monitoring activity (CMA Guide no 25 EC, 2010).

Le but de ce travail est de proposer des limites de quantification pour les couples paramètre - matrice dans le cas des sédiments ($LQ_{séd}$), conformément à ce qui a été demandé à Aquaref par la directrice de l'eau le 29 juillet 2011. Pour cela il est essentiel d'une part, d'étudier les capacités des laboratoires en termes de limite de quantification (LQ) pour les substances prioritaires et polluantes hydrophobes dans la matrice sédiment, ainsi qu'avoir une vision d'ensemble des capacités des laboratoires de recherche. D'autre part, ces LQ doivent être confrontées aux valeurs guides environnementales (VG) afin de prendre en compte la protection de l'environnement et proposer une $LQ_{séd}$ cohérente avec tous ces critères.

Nous avons effectué un recensement des capacités données par les normes analytiques, les méthodes développées par les organismes partenaires et les laboratoires. Nous souhaitons que les $LQ_{séd}$ proposées correspondent à un optimum entre coûts, performance, méthode et disponibilité pour les laboratoires de routine.

2. Méthodologie et compilation des données

2.1 Méthodologie générale

Un travail de collecte d'information a été mené dans le but de proposer une $LQ_{séd}$ atteignable par les laboratoires et prenant en compte l'aspect écotoxicologique (protection de la santé humaine et de l'environnement).

Nous avons à disposition les capacités des laboratoires du réseau LABEAU mais pour certaines substances ces informations ne suffisaient pas pour définir les capacités des laboratoires de routine. Ainsi une enquête complémentaire auprès des laboratoires de routine a été lancée par AQUAREF, courant 2012, afin d'obtenir un maximum d'information sur les LQ atteintes par ces laboratoires.

Parallèlement à ce recensement des capacités des laboratoires, des recherches ont été menées afin d'identifier les normes analytiques (NF/CEN/ISO et EPA) traitant des substances ciblées dans la matrice sédiment et d'en extraire les LQ. La même démarche a été faite avec d'autres méthodes d'analyse des laboratoires de recherche notamment les fiches Méthodes AQUAREF. Lors de ce recensement,

uniquement les LQ atteintes avec un matériel « de routine » ont été recensées (e.g., pas d'appareil haute résolution pour la spectrométrie de masse).

Souhaitant également prendre en compte la protection de la santé humaine et de l'environnement, des valeurs guides (VG) comparables à des NQE dans le sédiment ont été recherchées. L'absence de valeur réglementaire est problématique. Avec la participation de l'Ineris et de l'Onema, un tableau regroupant les informations extraites des dossiers européens a permis d'identifier des VG. Ainsi, une valeur guide a été obtenue pour un grand nombre de substances. Nous avons utilisé les valeurs guide pour la qualité des sédiments (SQG) afin de compléter ces informations.

L'ensemble de ces données ont été analysées et une proposition de $LQ_{séd}$ a été formulée. Cette proposition est le résultat d'un compromis entre capacité des laboratoires de routine, performance des méthodes d'analyse normatives ou non et aspect écotoxicologique.

Un code couleur a été établi afin de mettre en avant la correspondance entre la $LQ_{séd}$ et la valeur guide. Ce code couleur permet de voir si, avec la $LQ_{séd}$ proposée, l'évaluation de la qualité du sédiment est possible.

Enfin, afin de vérifier la pertinence de la $LQ_{séd}$ avec les teneurs qui sont retrouvées dans l'environnement, nous avons récoltés des informations auprès du réseau de surveillance de l'agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse (AE RM&C) sur les matières en suspension (MES) des années 2000 à 2009.

2.2 Description du tableau de compilation des données

Le tableau 1 est découpé en 4 parties. La partie bleue traite de l'identification des substances prioritaires (SP). La partie verte recense l'ensemble des valeurs guides environnementales disponibles. La partie orange regroupe l'ensemble des limites de quantification. La dernière partie (en blanc) rassemble les informations explicitant le choix de la LQ proposée et son applicabilité.

Identification des substances prioritaires concernées (partie bleue)

Cette partie concerne l'identification de la substance étudiée. Les substances sont décrites selon l'ordre donné dans la DCE (EC, 2008). Pour une identification plus aisée, le code Sandre, le numéro CAS et la famille de la substance sont également indiqués.

Informations concernant les valeurs guide environnementales dans les sédiments (partie verte)

Les valeurs guides environnementales sont des valeurs indicatives non réglementaires. A l'heure actuelle aucune norme de qualité environnementale (NQE) sédiment n'existe pour la matrice sédiment. Ces VG sont soit calculées à partir des valeurs seuils (NQE) dans l'eau en fonction du coefficient de partage avec le carbone organique total (Koc), soit obtenues à partir d'études toxicologiques. Dans le cas des métaux, nous comparons les LQ sédiment aux VG que sont les TEC (Threshold Effect Concentration) et aux fonds géochimiques.

Sediment Quality Guideline (SQG) for freshwater ecosystems [1]

Ces valeurs guide pour la qualité des sédiments (SQG) ont été déterminées sur 28 substances (métaux, hydrocarbures aromatiques polycycliques, polychlorobiphényles et pesticides) à partir de données

toxicologiques et chimiques récoltées aux Etats-Unis. Pour l'établissement de ces valeurs de SQG, l'étude toxicologique a porté sur les organismes vivants au sein des sédiments. Le potentiel de bioaccumulation des substances dans les organismes biologiques n'a pas été étudié, ni les risques associés pour les espèces consommant les organismes aquatiques. Ces concentrations reflètent la toxicité des substances en présence d'autres contaminants dans le sédiment.

Threshold effect concentration and Probable effect concentration (TEC, PEC; $\mu\text{g/kg}$) : La TEC correspond à la concentration en dessous de laquelle aucun effet n'a été constaté et la PEC correspond à la concentration en dessus de laquelle un effet a de fortes chances d'être constaté. La gamme de concentration donnée par la TEC et la PEC permet d'évaluer la pertinence de la $\text{LQ}_{\text{séd}}$ choisie ou de fournir une VG en absence de plus d'informations.

Informations extraites des dossiers Européens

Les "valeurs guides environnementales" présentées dans le tableau 1 correspondent à des normes de qualité (quality standards - QS) et sont soit issues de calculs selon la méthode EqP (approche avec l'équilibre de partage), soit des valeurs toxicologiques prenant en compte uniquement la protection des organismes benthiques. Lorsque les deux types de valeur guide sont disponibles, nous devons accorder plus de confiance aux valeurs toxicologiques (Cf. Olivier Perceval, communication personnelle). Ces informations issues des travaux européens sur les NQE ont été fournies par l'Onema (tableau Excel NQE_INERIS du 12/10/210).

Les « valeurs guide environnementales » obtenues ont été calculées selon les calculs détaillés dans le Technical Guidance Document (2011).

Performances analytiques des laboratoires pour l'analyse des substances prioritaires dans les sédiments (partie orange)

LABEAU (2011)

Les données présentées dans cette partie du Tableau 1 sont issues des informations de la base de données du site LABEAU en février 2011 qui regroupe les informations concernant les laboratoires agréés par le ministère chargé de l'environnement.

Limites de quantification minimales et médianes (LQ_{min} , LQ_{med} ; $\mu\text{g/kg}$) : ces valeurs correspondent à la plus faible LQ de toutes les méthodes recensées et à la plus forte LQ médiane.

À chaque valeur est associé le nombre minimum de laboratoires capable d'atteindre cette LQ. Pour les valeurs de LQ médianes présentées, la LQ médiane la plus élevée a été retenue parmi les LQ_{med} reportées pour une substance donnée, et le nombre minimum de laboratoires capables d'atteindre cette valeur a été estimé à l'aide des informations disponibles. Pour permettre de justifier le choix de la $\text{LQ}_{\text{séd}}$, le nombre total de laboratoires ayant renseigné les informations est indiqué. Afin d'avoir un maximum d'informations, les unités exprimées en $\mu\text{g/kg}$ et $\mu\text{g(X)}/\text{kg}$ pour l'élément X ont été considérées comme identiques.

Enquête AQUAREF (2012)

Les informations présentées sont issues d'une enquête AQUAREF menée au cours de l'été 2012 auprès des laboratoires prestataires en France via les associations de laboratoires et l'AFNOR. Au total, 44 laboratoires ont répondu à l'enquête, dont 20 effectuent des analyses sur les sédiments. Les performances de ces 20 laboratoires ont été prises en compte.

Limites de quantification minimales et médianes (LQ_{min} , LQ_{med} ; $\mu\text{g/kg}$) : ces valeurs correspondent à la LQ_{min} et à la plus forte LQ_{med} parmi toutes les LQ recueillies pour une substance donnée. À chaque LQ est associé le nombre de laboratoires capables d'atteindre cette valeur. Pour les LQ médianes, la LQ médiane la plus haute est utilisée. Pour permettre de justifier le choix de la LQ_{sed} , le nombre total de laboratoires ayant répondu pour cette substance est renseigné.

Méthodes de référence existantes pour l'analyse des substances prioritaires dans les sédiments [2]

Ce document recense les normes et les méthodes reconnues d'analyse de 44 substances ou familles de substances pertinentes accumulables (MEDAD, 2007) dans les sédiments et le biote (ou organisme biologique) jusqu'en 2009. Les méthodes de préparation des échantillons et d'analyse des substances pour ces matrices sont présentées, ainsi que les LQ atteintes. Les LQ les plus faibles obtenues avec un appareillage accessible au plus grand nombre de laboratoires sont retenues.

LQ normes ($\mu\text{g/kg}$) et référence : ce sont les LQ minimales correspondant aux normes (NF/CEN/ISO ou EPA) existantes pour chacune des substances. La norme correspondant à cette LQ est citée avec la technique et la matrice associée (sédiments, sols, boues). Seulement si aucune autre LQ n'est disponible, alors les LQ des normes utilisant un appareillage haute résolution ont été retenues dans le tableau.

Méthodes des laboratoires de recherche

LQ ($\mu\text{g/kg}$) et référence : ce sont les meilleures LQ accessibles pour ces substances. Ces LQ sont issues de sources diverses (Fiches méthodes AQUAREF, Ifremer, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, fiches substances AQUAREF). À chaque LQ est associée à la technique analytique utilisée.

Informations relatives au choix de LQ proposé par AQUAREF (partie blanche)

Valeur guide ciblée

Une des conditions de **qualité** requise pour qu'une méthode analytique soit applicable dans le cadre de la DCE est que la limite de quantification soit inférieure ou égale à 30% de la NQE (directive QAQC, C.E. 2009). Considérant cette condition, la VG ciblée est 30% de la VG définie pour le sédiment.

Proposition de LQ_{sed} et application

Cette colonne permet de mettre en avant ce qui peut aider au choix de la LQ_{sed} . Une proposition de LQ est faite pour chaque substance avec indiqué entre parenthèses ou crochets le nombre minimum de laboratoires LABEAU et le nombre de laboratoires de routine capables d'atteindre cette LQ_{sed} .

Pour le choix de la LQ_{sed} , les capacités minimales des laboratoires (enquêtes LABEAU 2011 et AQUAREF 2012) sont comparées à la valeur guide. Dans le cas où plusieurs VG sont renseignées, le choix est fait selon l'ordre de priorité suivant : $QS_{test\ tox} > QS_{calcul\ EqP} > TEC-PEC$.

Un compromis est fait entre capacité minimale, nombre de laboratoires atteignant cette capacité minimale et valeur guide.

La LQ_{sed} obtenue est alors comparée aux LQ des méthodes de référence existantes et des meilleures techniques afin de vérifier l'adéquation des capacités des techniques avec cette proposition. La LQ_{sed} est finalement comparée avec les résultats du réseau de l'AE RM&C entre 2000 et 2009 (concentrations

dans les matières en suspension (MES) et les sédiments) afin d'estimer la quantité d'information disponible avec la $LQ_{séd}$ sélectionnée.

Le code couleur utilisé est celui proposé dans le rapport de Schiavone et Coquery (2011). Ainsi en comparant la $LQ_{séd}$ proposée et la VG définie pour le sédiment, nous pouvons répartir les substances en 3 classes avec une couleur associée :

$LQ_{séd} < 30\% VG$
$30\% VG < LQ_{séd} < VG$
$LQ_{séd} > VG$

Données du réseau de contrôle AE RM&C MES 2000-2009

Les informations sur les concentrations des substances dans les MES sur les stations du RCS ont été extraites des données de l'agence de l'eau RM&C pour les années 2000 à 2009.

LQ_{MES} ($\mu g/kg$) et fréquence de quantification : la LQ renseignée est la plus faible sur ces neuf années. A chaque LQ est associée la fréquence de quantification, la plage temporelle et l'intervalle des concentrations retrouvées. Les fréquences de quantifications sont calculées à partir des concentrations mesurées à la station Rhône à Arles (station la plus polluée) sur les matières en suspension (MES) dans le cadre du réseau Eau & MES de l'Agence de l'Eau RM&C.

Données du réseau de contrôle AE RM&C Sédiment 2007-2009

Les informations sur les concentrations des substances dans les sédiments sur les stations du RCS ont été extraites des données de l'agence de l'eau RM&C pour les années 2007 à 2009.

LQ ($\mu g/kg$) et fréquence de quantification : les LQ renseignées sont les LQ des méthodes utilisées pour la quantification des substances. A chaque LQ est associée la fréquence de quantification et l'intervalle des concentrations retrouvées.

Tableau 1 : Récapitulatif des données pour la matrice sédiment (partie 1)

Identification des substances					Valeur guide environnementale			Limite de quantification														LQ séd et application							
Substance	Code SANDRE	Numero CAS	Numérotation DCE	Famille	SQG* for Freshwater Ecosystems [1]	Infos extraites des dossiers Européens		LABEAU (2011)					Enquête AQUAREF 2012					Méthodes de référence existantes [2]		Meilleure technique Méthodes des laboratoires de recherche		VG ciblée	Proposition de LQséd et application [nombre de laboratoires du réseau LABEAU] (nombre de laboratoires de l'enquête Aquaref)	Données réseau de contrôle AE RMBC MES 2000-2009		Données réseau de contrôle AE RMBC Sédiment 2007-2009			
						Q _S sed (µg/kg) calcul EqP	Q _S sed (µg/kg p.sec) test tox.	réf.	LQ min µg/ (kg MS)	nbr labo LQ min	LQ med µg/ (kg MS)	nbr labo LQ med	nbr total labo	LQ min µg/ (kg MS)	nbr labo LQ min	LQ median µg/ (kg MS)	nbr labo LQ med	nbr total labo (sur 20)	LQ normes (µg/kg)	ref. [technique, matrice]	LQ (µg/kg)			ref. [technique]	LQ _{MS} (µg/kg)	fréquence de quantification	LQ (µg/kg)	fréquence de quantification	
Anthracène	1458	120-12-7	1	HAP	57,2 - 845	310	24 AF=50	EU_EQS substance data sheet (2005-EqP) (2011-tox...)	1	1	20	15	25	1	1	10	10	14	10	NF ISO 18287 (août 2006) [GC-MS, sols]	10	projet horizontal CSS99015 (2007) [GC-MS ou LC-UV ou LC-Fluo]	7	10 [au moins 7 sur 25] (10 sur 14)	20	39,3% [06-2007 à 2009] 22-108 µg/kg	20	62% 20-1328 µg/kg	
Diphenylethers bromés	1921	32534-81-9	2	PBDE	17,5 - 6667531	22,9 AF=100	EU_EQS substance data sheet (2011)		20	1	20	1	1	1	1	5	3	5	0,05	ISO 22032 (dec. 2006) [GC/NCI-MS, sédiments]	0,12*	Aquaref MA-05 [GC-MS]			10	0% [06-2007 à 2009]	10	0%	
PBDE28	2920	41318-75-6	2	PBDE					0,02	1	0,02	1	1	1	2	5	3	5					7	5 [1sur 1] (3 sur 5)					
PBDE47	2919	5436-43-1	2	PBDE					1	1	1	1	1	1	2	5	3	5					7	5 [1sur 1] (3 sur 5)					
PBDE99	2916	60348-60-9	2	PBDE					20	1	20	1	1	1	2	5	3	5					7	5 [4 sur 5]					
PBDE100	2915	189084-64-8	2	PBDE					20	1	20	1	1	1	2	5	3	5					7	5 [4 sur 5]					
PBDE153	2912	68631-49-2	2	PBDE					0,02	1	0,02	1	1	1	2	5	3	5					7	5 [1sur 1] (3 sur 5)					
PBDE154	2911	207122-15-4	2	PBDE					0,02	1	0,02	1	1	1	2	5	3	5					7	5 [1sur 1] (3 sur 5)					
Cadmium	1388	7440-43-9	3	Métaux	990 - 4980	2300	EU_EQS substance data sheet (2005)	100	8	500	21	32	1	1	450	17	20	30*	NF ISO 22036 (fév. 2009) [ICP/AES, sols]	40	Méthode Ifremer (2003) [ICP-MS] (2)	690	100 [au moins 8 sur 32] (6 sur 20)	20	90,9% [2000 à 2002] 200-800 µg/kg	200	32% 200 - 14300 µg/kg		
Chloroalcanes C10-C13	1955	85535-84-8	4	Organochlorés	998		EU_EQS substance data sheet (2005)						50	1 à 2	1000	5	5					300	1000 (3 sur 5)	100	0% [06-2007 à 2009]	100	0%		
Chlorfenvinphos	1464	470-90-6	5	Pesticides					20	1	35	1	2	0,7	1	1015	3	6						20 [1 sur 1] (3 sur 6)	10	0% [2000 à 2002 et 06-2007 à 2009]	10	0%	
Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos)	1083	2921-88-2	6	Pesticides					20	1	35	1	2	1	2	10	4	7	0,01	EPA 1699 (dec. 2007) [HRGC/HRMS, sédiments, sols,...]				10 (4 sur 7)	10	0% [06-2007 à 2009]	10	0%	
Di(2-éthylhexyl)phthalate DEHP	1461	117-81-7	7	Phthalates		100 000	EU_EQS substance data sheet (2005)							50	2	100	5	6	660	EPA 8270 D (jan. 1998) [GC-MS, sédiments, sols,...]	100-500	Projet Horizontal CSS 99042 [GC-MS]	30000	100 (5 sur 6)	100	56,8% [2006 à 2009] 321-38688 µg/kg	100	48% 100-12808 µg/kg	
	6616		7																										10 [3 sur 5] (5 sur 8)
Endosulfan_alpha	1178	959-98-8	8	Pesticides					1	1	15	3	5	0,7	1	10	5	8	0,3-12* EIL 300* (sols) EIL 1170* (sédiment)	NF ISO 10382 (mars 2003) [GC-ECD, sols]				10 [3 sur 5] (5 sur 8)					
Endosulfan_beta	1179	33213-65-9	8	Pesticides					1	1	15	3	5	0,7	1	10	5	8										10 [3 sur 5] (5 sur 8)	
Endosulfan total	1743	115-29-7	8	Pesticides										1	2	11	4	8											
Fluoranthène	1191	206-44-0	9	HAP	423 - 2230	2000 AF=10	EU_EQS substance data sheet (2011)	2	2	22,5	15	27	2	1	10	12	17	10	NF ISO 18287 (août 2006) [GC-MS, sols]	10	projet horizontal CSS99015 (2007)	600	10 [au moins 9 sur 27] (12 sur 17)	40	100% [06-2007 à 2009] 54-758 µg/kg	40	67% 40-6776 µg/kg		
Hexachlorobenzène	1199	118-74-1	10	Organochlorés	16,9		EU_EQS substance data sheet (2005)	1	3	10	8	10	1	2	10	6	8	0,3-12* EIL 1200* (sols) EIL 1500* (sédiment)	NF ISO 10382 (mars 2003) [GC-ECD, sols]	2,0 à 11,5	MA_400-Clbz 1,0 (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2009) [GC-MS]	5	1 [au moins 3 sur 10] (2 sur 8)	3	54,5% [2000 à 2002] 4-11 µg/kg	10	0%		
Hexachlorobutadiène	1652	87-68-3	11	Organochlorés	493		EU_EQS substance data sheet (2005)	5	1	5	1	1	1	1	1	10	4	7	660	EPA 8270 D (jan. 1998) [GC-MS, sédiments, sols,...]			148	10 [1 sur 1] (4 sur 7)	0,1	9,1% [2000 à 2002] 3,3-120 µg/kg	1	0%	
Hexachlorocyclohexane	5537	608-73-1	12	Pesticides	10,3		EU_EQS substance data sheet (2005)							1	1	5	4	7	0,3-12* EIL 300* (sols) EIL 690* (sédiment)	NF ISO 10382 (mars 2003) [GC-ECD, sols]					5	0% [2000 à 2005 et 06-2007 à 2009]			
Hexachlorocyclohexane_alpha	5537	608-73-1	12	Pesticides										0,5	1	6	4	8					3	2 (4 sur 8)					
Hexachlorocyclohexane_beta	5537	608-73-1	12	Pesticides										0,5	1	6	4	8					3	2 (4 sur 8)					
Hexachlorocyclohexane_gamma	5537	608-73-1	12	Pesticides										0,2	1	6	4	8					3	2 (4 sur 8)					
Hexachlorocyclohexane_delta	5537	608-73-1	12	Pesticides										0,5	1	10	6	8					3	2 (4 sur 8)					
Hexachlorocyclohexane_epsilon	5537	608-73-1	12	Pesticides										1	2	5	4	7					3	2 (4 sur 8)					
Plomb	1382	7439-92-1	13	Métaux	35800 - 128000	131000 AF=4 (SSD)	EU_EQS substance data sheet (2011)	200	1	5000	14	32	1	2	2000	11	20	120*	NF ISO 22036 (fév. 2009) [ICP/AES, sols]	1300*	Méthode Ifremer (2003) [ICP-MS]	39300	1300 [au moins 6 sur 32] (9 sur 20)	200	100% [06-2007 à 2009] 2800-361500 µg/kg	200	96% 200-52400 µg/kg		
Mercur	1387	7439-97-6	14	Métaux	180 - 1060				10	1	50	15	32	5	1	50	10	18	100	NF ISO 16772 (sept. 2004) [CV/AAS, sols]	10	Aquaref MA-02 [AAS]	54	10 [au moins 1 sur 32] (3 sur 19)	5	90,9% [2000 à 2002] 28 - 300 µg/kg	20	49% 20-70000µg/kg	

Tableau 1 : Récapitulatif des données pour la matrice sédiment (suite)

Identification					SQO* for Freshwater Ecosystems (1)	Infos extraites des dossiers Européens				LABEAU (2011)					Enquête AQUAREF 2012					Méthodes de référence existantes [2]		Meilleure technique Méthodes "de référence"		VG citée	Proposition de LQéd et application [nombre de laboratoires du réseau LABEAU] (nombre de laboratoires de l'enquête Aquaref)	Données réseau de contrôle AE RM&C MES 2000-2009		Données réseau de contrôle AE RM&C Sédiment 2007-2009	
Substance	Code SANDRE	Numero CAS	Numerotation DCE	Famille	TEC-PEC (µg/kg)	Q5sed (µg/kg p.s.ec) calcul EqP	Q5sed (µg/kg p.s.ec) test tox.	réf.	LQ min µg/ (kg MS)	nbr labo LQ min	LQ med µg/ (kg MS)	nbr labo LQ med	nbr total labo	LQ min µg/ (kg MS)	nbr labo LQ min	LQ median µg/ (kg MS)	nbr labo LQ med	nbr total labo (sur 20)	LQ normes (µg/kg)	ref. [technique, matrice]	LQ (µg/kg)	ref. [technique]	LQus (µg/kg)			fréquence de quantification	LQ (µg/kg)	fréquence de quantification	
Naphtalène	1517	91-20-3	15	HAP	176 - 561	138	56937 AF=1000	EU_EQS substance data sheet (2005- EqP) (2011-tox.)	10	2	50	8	14	1	1	10	9	14	10	NF ISO 18287 (août 2006) [GC-MS, sols]	10	projet horizontal CS59015 (2007) [LC ou GC]	17100	10 [au moins 2 sur 12] (9 sur 14)	5	81,8% [2000 à 2002] 9-101 µg/kg	25	16% 25-424 µg/kg	
Nickel	1386	7440-02-0	16	Métaux	22700 - 48600				200	2	5000	21	33	2	1	2000	12	20	90*	NF ISO 22036 (fév. 2009) [ICP/AES, sols]			6810	200 [au moins 2 sur 33] (3 sur 20)	200	100% [06-2007 à 2009] 18000 - 51900 µg/kg	200	98% 500-131000 µg/kg	
Nonylphénol (4-nonylphénol)	1958	84852-15-3	17	Alkylphénols		180		EU_EQS substance data sheet (2005)	20	1	20	1	1	10	3	10	3	5			20 à 100	Projet horizontal CS59040 (2006) [GC-MS]	54	10 (3 sur 5)	10	0% [06-2007 à 2009]	10	0%	
Nonylphenol_4n	5474		17	Alkylphénols					20	1	20	1	1	10	3	100	4	5					10	10	0%	10	0%		
Nonylphenols	1957	25154-52-3	17	Alkylphénols					20	1	20	1	1	10	4	100	4	5					10	10	0%	10	0%		
Octylphenol_4tert	1959		18	Alkylphénols		34		EU_EQS substance data sheet (2005)	20	1	20	1	1	10	4	10	4	5					10	10	0%	10	0%		
Octylphenol_pn	1920	1806-26-4	18	Alkylphénols					20	1	20	1	1	10	4	10	4	5			20 à 100	projet horizontal CS59040 (2006) [GC-MS]	10	10 (4 sur 5)	10	0% [06-2007 à 2009]	10	0%	
Pentachlorobenzène	1888	608-93-5	19	Organochlorés		400		EU_EQS substance data sheet (2005)	5	1	5	1	1	1	2	45	4	6	0,3-12* EIL 900* (sols) EIL 1500*(sédiments)	NF ISO 10382 (mars 2003) [GC-ECD, sols]	2-11,5	MA, 400- Clbz 1,0 (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2009) [GC-MS]	120	10 [1 sur 11] (2 sur 6)	5	8,9% [06-2007 à 2009] 10 - 376 µg/kg	5	2% 5-243 µg/kg	
Pentachlorophénol	1235	87-86-5	20	Chlorophénols		119		EU_EQS substance data sheet (2005)						5	1	20	4	7	10 à 50	NF ISO 14154 (juil. 2005) [GC-ECD, solides]			36	10 (3 sur 7)			20	0%	
Benzo(a)pyrène (Z1-1)	1115	50-32-8	21	HAP	150 - 1450	91,5		EU_EQS substance data sheet (2011)	2	1	30	15	27	2	1	10	13	18	10	NF ISO 18287 (août 2006) [GC-MS, sols]	10	projet horizontal CS59015 (2007) [GC-MS ou LC-UV ou LC-Fluo]	28	10 [au moins 12 sur 27] (13 sur 18)	10	98,2% [06-2007 à 2009] 24 - 416 µg/kg	10	76% 10-2801 µg/kg	
Benzo(b)fluoranthène (Z1-2)	1116	205-99-2	21	HAP		70,7		EU_EQS substance data sheet (2011)	1	1	20	16	29	1	1	10	13	18	10	NF ISO 18287 (août 2006) [GC-MS, sols]	10	projet horizontal CS59015 (2007) [GC-MS ou LC-UV ou LC-Fluo]	22	10 [au moins 11 sur 27] (13 sur 18)	10	100% [06-2007 à 2009] 23 - 477 µg/kg	10	84% 10-3340 µg/kg	
Benzo(k)fluoranthène (Z1-3)	1117	207-08-9	21	HAP		67,5		EU_EQS substance data sheet (2011)	1	1	20	15	26	1	1	10	13	15	10	NF ISO 18287 (août 2006) [GC-MS, sols]	10	projet horizontal CS59015 (2007) [GC-MS ou LC-UV ou LC-Fluo]	21	10 [au moins 11 sur 26] (13 sur 15)	10	87,2% [06-2007 à 2009] 15 - 166 µg/kg	10	70% 10-1645 µg/kg	
Benzo(g,h,i)peryène (Z1-4)	1118	191-24-2	21	HAP		42		EU_EQS substance data sheet (2011)	1	1	35	16	27	1	1	10	13	15	10	NF ISO 18287 (août 2006) [GC-MS, sols]	10	projet horizontal CS59015 (2007) [GC-MS ou LC-UV ou LC-Fluo]	13	10 [au moins 10 sur 27] (13 sur 15)	5	90,9% [2000 à 2002] 18 - 116 µg/kg	10	77% 10-1879 µg/kg	
Indéno(1,2,3-cd)pyrène (Z1-5)	1204	193-39-5	21	HAP					1	1	35	15	26	1	1	10	13	15	10	NF ISO 18287 (août 2006) [GC-MS, sols]	10	projet horizontal CS59015 (2007) [GC-MS ou LC-UV ou LC-Fluo]		10 [au moins 11 sur 27] (13 sur 15)	5	81,8% [2000 à 2002] 14 - 461 µg/kg			
Composés du tributylétain	1820	36643-28-4	22	Organostains		0,02		EU_EQS substance data sheet (2005)	2	1	15	7	10	1	1	5	5	6	4-360	PR NF ISO 23161 (août 2005) [GC-MS, FPD, AES, ASS, AED, ICP-MS, solides]	10	Aquaref MA-39 [GC/ICP-MS]	0,006	5 [au moins 3 sur 10] (5 sur 6)	10	5,5% [06-2007 à 2009] 11 - 158 µg/kg			
Trichlorobenzènes (somme)	1774	12002-48-1	23	Organochlorés										3	1	50	4	7											
Trichlorobenzene 123	1630	87-61-6	23	Organochlorés					5	1	5	1	1	1	1	10	4	7	0,3-12* EIL 4800* (sols) EIL 1800* (sédiment)	NF ISO 10382 (mars 2003) [GC-ECD, sols]	5,2 à 11,5*	MA, 400- Clbz 1,0 (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2009) [GC-MS]		10 [1 sur 11] (4 sur 7)			10	2% 10-41 µg/kg	
Trichlorobenzene 124	1283	120-82-1	23	Organochlorés					5	1	5	1	1	1	1	10	4	7								10	2% 10-119 µg/kg		
Trichlorobenzene 135	1629	108-70-3	23	Organochlorés					5	1	5	1	1	1	1	10	4	7								10	0%		
Trifluraline	1289	1582-09-8	24	Pesticides		3140 AF=50		EU_EQS substance data sheet (2005)						1	2	10	4	7					942	10 (4 sur 7)	5	0% [06-2007 à 2009]	5	0%	
DDT total	6497		25	Pesticides	5,28 - 572									1	1	10	5	8											
DDT op	1147		25	Pesticides					1	1	10	4	5	1	3	10	6	8	0,3-12* EIL 120* (sols) EIL 900* (sédiment)				2	5 [au moins 2 sur 5] (4 sur 8)	5	5,7% [06-2007 à 2009] 8,4 - 12 µg/kg	5	1% 10-64 µg/kg	
DDT pp	1148		25	Pesticides	4,88 - 28,0				1	3	7,5	5	8	1	3	10	6	8	0,3-12* EIL 13200* (sols) EIL 600* (sédiment)	NF ISO 10382 (mars 2003) [GC-ECD, sols]			2	5 [au moins 2 sur 5] (4 sur 8)		24,5% [06-2007 à 2009] 5,1 - 43 µg/kg	5	3% 8-170 µg/kg	
DDE pp	1146		25	Pesticides	3,16 - 31,3				1	1	7,5	3	5	1	3	10	6	8	0,3-12* EIL 2400* (sols) EIL 300* (sédiment)				1	5 [au moins 2 sur 5] (4 sur 8)		15,5% [06-2007 à 2009] 5-16 µg/kg			
DDD pp	1144	50-29-3	25	Pesticides	4,16 - 62,9				1	1	10	4	6	1	3	10	6	8	0,3-12* EIL 1200* (sols) EIL 450* (sédiment)				2	5 [au moins 2 sur 5] (4 sur 8)		25% [06-2008 à 2009] 5 - 22 µg/kg			
Aldrine (Z6-1)	1103	309-00-2	26	Pesticides					1	2	10	7	12	1	3	6	4	8	0,3-12* EIL 600* (sols) EIL 1500* (sédiments)	NF ISO 10382 (mars 2003) [GC-ECD, sols]				5 [au moins 3 sur 12] (4 sur 8)	10	0% [2003 à 2005 et 06-2007 à 2009]	10	0%	
Dieldrine (Z6-2)	1173	60-57-1	26	Pesticides	1,9 - 61,9				1	3	10	10	13	1	4	10	5	8	0,3-12* EIL 900* (sols) EIL 600* (sédiments)	NF ISO 10382 (mars 2003) [GC-ECD, sols]			1	1 [au moins 3 sur 13] (4 sur 8)	5	0% [06-2007 à 2009]	100	0%	
Endrine (Z6-3)	1181	72-20-8	26	Pesticides	2,22 - 207				1	1	10	6	6	1	4	10	5	8	0,3-12* EIL 1200* (sols) EIL 900* (sédiment)	NF ISO 10382 (mars 2003) [GC-ECD, sols]	0,005	EPA 1699 (déc. 2007) [HRGC HRMS]	2	1 [1 sur 6] (4 sur 8)	10	0% [2000 à 2005 et 06-2007 à 2009]	10	0%	
Isodrine (Z6-4)	1207	465-73-6	26	Pesticides					1	1	1	1	1	1	3	6	4	8						1 [1 sur 1] (3 sur 8)	10	0% [06-2007 à 2009]	10	0%	

* - 3°LD

* issues du domaine d'application de la norme

3. Conclusions et perspectives

Après validation de ce travail, les LQ proposées auront vocation à être intégrées dans les avis officiels qui précisent les exigences pour les laboratoires agréés.

Pour synthétiser, les LQ_{séd} proposées sont globalement inférieures à 30% de la valeur guide environnementale fournie. Elles sont quelquefois variables au sein d'une même famille de substance. La tableau peut être résumé en disant que :

- pour les métaux, le pentachlorophénol, les diphenyléthers bromés (PBDE) et le DEHP, la LQ proposée est en dessous de 30% de la VG.
- dans le cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), pour 6 substances sur 8 la LQ proposée est inférieure à 30% de la VG, pour une substance la LQ proposée est entre 30% de la VG et la VG.
- dans le cas des organochlorés, pour 3 substances sur 5, la LQ proposée est inférieure à 30% de la VG, pour une substance la LQ proposée est entre 30% de la VG et la VG.
- dans le cas des pesticides, pour 3 substances sur 10, la LQ proposée est inférieure à 30% de la VG, pour 1 substance la LQ proposée est entre 30% de la valeur guide et la valeur guide.
- dans le cas des alkylphénols, pour une substance la LQ proposée est inférieure à 30% de la VG, pour l'autre substance la LQ proposée est entre 30% de la valeur guide et la valeur guide.
- pour les composés du tributylétain, la LQ est supérieure à la VG.

À la suite de ce travail, des recherches complémentaires doivent être effectuées afin de pouvoir proposer des LQ prenant en compte l'aspect environnemental pour les 7 substances prioritaires manquantes : chlorfenvinphos, éthyl chlorpyrifos, endosulfan, indéno(1,2,3-c,d)pyrène, trichlorobenzène, aldrine et isodrine. L'absence de VG_{ciblée} s'explique par le manque de « valeur guide environnementale » pour chacune de ces substances dans la matrice sédiment. Ainsi, il s'agit en priorité d'établir des VG pertinentes pour ces 7 substances (travaux hors AQUAREF, coordonnés par l'INERIS).

De façon plus générale, des LQ permettant une surveillance fiable et adaptée des masses d'eau devront, à terme, être fournies pour toutes les substances surveillées dans les programmes DCE.

Références

E.C. (European Commission) (2008). 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. Journal officiel de l'Union Européenne L348/85.

E.C. (2009). Directive établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux, Journal officiel de l'Union européenne. 2009/90/CE: 201/236 - 201/238.

E.C. (2009) Directive 2009/90/CE établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux, 2009, 36-38

E.C. (2010). CMA. Guidance on Surface Water Chemical Monitoring under the Water Framework Directive. Guidance Document no 25. Technical Report 210.3991. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive, EC, Brussels, Belgium. 82p.

E.C. (2011) Technical Guidance Document for deriving Environmental Quality Standards (TGD-EQS) Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical guidance for deriving environmental quality standards. Guidance document N° 27.

MacDonald DD, Ingersoll CG, Berger TA. (2000). Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. Arch Environ Contam Toxicol. 39: 20-31.

MEDAD. Circulaire du 7 mai 2007 définissant les « normes de qualité environnementale provisoires (NQE_p) » 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. MEDAD 2007/15, 2007, 13 p.

Schiavone S., Coquery M. (2009). Méthodes de référence existantes pour l'analyse des substances prioritaires dans les sédiments et le biote. Irstea-Aquaref, 56p.

Schiavone S., Coquery M. (2011). Choix de la matrice pour la surveillance des substances prioritaires et polluantes hydrophobes. Irstea-Aquaref, 30p.