

Mise en place de la surveillance biote dans les milieux aquatiques

Propositions de limites de quantification recommandées

H. Biaudet

Décembre 2018

Note de synthèse

En partenariat avec



Avec le soutien de

Avec le soutien de :
**AGENCE FRANÇAISE
POUR LA BIODIVERSITÉ**
ÉTABLISSEMENT PUBLIC DE L'ÉTAT



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2017 (convention ONEMA-INERIS) au titre de l'action A « Recommandations, aide à la décision » et s'inscrit dans le thème A1j « Appui à la mise en œuvre de la surveillance chimique sur biote : Coordination des différentes actions et acteurs AQUAREF concernant la surveillance biote ».

Auteur :

Hugues Biaudet
INERIS
hugues.biaudet@ineris.fr

Participants : Marina Coquery (IRSTEA), Jean-Philippe Ghestem (BRGM), Anne Grouhel-Pellouin (IFREMER), Sophie Lardy-Fontan (LNE), François Lestremau (INERIS), Sylvie Ngo (INERIS), Hugues BiauDET (INERIS)

Vérification du document :

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

Marina Coquery
IRSTEA
marina.coquery@irstea.fr

Anne Grouhel-Pellouin
IFREMER
anne.grouhel@ifremer.fr

Jean-Philippe Ghestem
BRGM
jp.ghestim@brgm.fr

Les correspondants

AFB : Olivier Perceval, olivier.perceval@afbiodiversite.fr

INERIS : Hugues BiauDET, hugues.biaudet@ineris.fr

Référence du document : Hugues BiauDET - Mise en place de la surveillance biote dans les milieux aquatiques : Propositions de limites de quantification - Rapport AQUAREF 2018 - 47 p.

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

1. ABREVIATIONS.....	7
2. INTRODUCTION.....	8
3. DONNEES D'ENTREE POUR LA DETERMINATION DES LQ PROVISOIRES	9
3.1 Les normes de qualité environnementale.....	9
3.2 Les fiches méthodes AQUAREF	12
3.3 Les données issues de l'enquête auprès des laboratoires d'analyses.....	12
4. PROPOSITIONS DE LIMITES DE QUANTIFICATION.....	14
4.1 Mercure total.....	14
4.2 Hexachlorobenzène (HCB)	14
4.3 Hexachlorobutadiène (HCBd).....	15
4.4 Polybromodiphényléthers (PBDE)	15
4.5 Fluoranthène	15
4.6 Benzo(a)pyrene	16
4.7 Acide Perfluorooctane sulfonique (PFOS).....	16
4.8 Hexabromocyclododécane (HBCDDs)	16
4.9 Dioxines, furanes et PCB-dl	17
4.10 Heptachlore et heptachlore époxyde	17
4.11 Dicofol	18
4.12 Chloroalcanes à chaînes courtes	18
4.13 Di(2-éthylhexyl) phtalate (DEHP)	18
4.14 Pentachlorobenzène	18
5. CONCLUSION.....	19
6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	21

Liste des annexes :

Annexe 1 : Données des fiches méthode AQUAREF : LQ_{AQUAREF} et prises d'essai
 Annexe 2 : Résultats de l'enquête détaillés substance par substance
 Annexe 3 : Liste des dioxines, furanes et PCB-dl ciblés par l'enquête

RESUME

Pour répondre aux objectifs de la directive 2013/39/UE, la stratégie nationale de surveillance des contaminants chimiques dans le biote des eaux de surface continentales et eaux littorales a été définie par la note de cadrage méthodologique de l'Agence française pour la biodiversité (AFB) portant sur la mise en œuvre des NQE applicables dans le biote dans les eaux de surface continentales et les eaux littorales de métropole et par le Ministère de la transition écologique et solidaire dans la note technique du 26 décembre 2017.

Dans ce contexte, l'objet de cette note est de donner les éléments sur lesquels AQUAREF s'est appuyé pour émettre des propositions de limites de quantification (LQ) pour la mesure des substances prioritaires dans la matrice biote dans le cadre de la révision de l'avis agrément, publié le 14 avril 2018.

Ces propositions de limites de quantification ont été établies sur la base des données suivantes :

- les valeurs de NQE "biote" exigées par la directive cadre sur l'eau (DCE, 2013/39/EU), ainsi que pour les crustacés et bivalves les données fournies par l'AFB tenant compte de l'ajustement pour les substances bio-amplifiées dans les réseaux trophiques,
- les limites de quantification atteintes par les laboratoires d'AQUAREF et mentionnées dans les fiches méthodes,
- les données issue d'une enquête menée auprès des laboratoires prestataires visant à recenser les capacités analytiques pour la mesure des substances prioritaires dans le biote [5].

Ce travail était principalement orienté vers une application réglementaire, en s'assurant qu'un nombre minimal de laboratoires prestataires était capable de répondre à ces exigences. Les LQ proposées sont donc la résultante d'un compromis. Pour tenir compte des capacités actuelles des laboratoires, nous avons été amenés pour plusieurs couples substances/matrices à proposer deux LQ :

- LQ 1 : pour application immédiate ;
- LQ 2 : ce sont des LQ qui ne nous semblaient pas, au vu des retours sur les capacités des laboratoires, exigibles immédiatement.

Mots clés (thématique et géographique) : limite de quantification, substances DCE, biote, poisson, crustacés, gammarès, mollusques

PRÉAMBULE

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

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	H. Biaudet	F. Lestremau	M. Durif
Qualité	Responsable de l'Unité « Méthodes & Développements en analyses pour l'environnement » Direction des Risques Chroniques	Ingénieur de l'Unité « Méthodes & Développements en analyses pour l'environnement » Direction des Risques Chroniques	Responsable du Pôle « Caractérisation de l'Environnement » Direction des Risques Chroniques
Visa			

1. Abréviations

B(a)P : Benzo(a)pyrene

BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières

COFRAC : Comité français d'accréditation

DCE : Directive cadre sur l'eau

DCSMM : Directive cadre sur la stratégie pour le milieu marin

DEHP : Di(2-éthylhexyl)phtalate

HBCDDs : Hexabromocyclododécane

HCB : Hexachlorobenzène

HCBD : Hexachlorobutadiène

IFREMER : Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer

IRSTEA : Institut national de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture

LNE : Laboratoire National de métrologie et d'Essais

LQ : Limite de quantification

NQE : Norme de qualité environnementale

PBDE : Polybromodiphényléthers

PCB-dl : Polychlorobiphényles - *dioxin like*

PF : poids frais

PS : poids sec

PFOS : Acide perfluorooctane sulfonique

2. Introduction

L'entrée en vigueur de la directive 2013/39/UE [1] a, entre autres, introduit l'obligation de la surveillance de substances hydrophobes dans une nouvelle matrice d'analyse : le biote. Ce choix s'explique par l'insuffisance de la surveillance pour certaines substances prioritaires (contaminants organiques hydrophobes et Hg) dans la matrice eau compte tenu de leur très faibles concentrations dans l'eau et des difficultés à atteindre des performances analytiques suffisantes. De plus, un risque pour l'Homme à travers la consommation de produits de la pêche contaminés ou pour les prédateurs supérieurs (oiseaux, mammifères) via un empoisonnement secondaire existe, puisque des concentrations élevées de ces substances hydrophobes sont retrouvées au sommet de la chaîne trophique aquatique. Ces substances ayant tendance à s'accumuler dans le biote, le développement de la surveillance dans cette matrice permet également d'obtenir une information plus pertinente sur l'occurrence de ces substances/familles de substances dans les milieux aquatiques. La directive cible une liste de substances considérées comme prioritaires et pour lesquelles une valeur de norme de qualité environnementale (NQE) dans le biote est établie.

Pour répondre aux objectifs de la directive 2013/39/UE, la stratégie nationale de surveillance des contaminants chimiques dans le biote des eaux de surface continentales et eaux littorales a été définie par la note de cadrage méthodologique de l'Agence française pour la biodiversité (AFB) portant sur la mise en œuvre des NQE applicables dans le biote dans les eaux de surface continentales et les eaux littorales de métropole [2] et par le Ministère de la transition écologique et solidaire dans la note technique du 26 décembre 2017 [3].

Dans ce contexte, l'objet de cette note est de donner les éléments sur lesquels AQUAREF s'est appuyé pour émettre des propositions de limites de quantification (LQ) pour la mesure des substances prioritaires dans la matrice biote dans le cadre de la révision de l'avis agrément, publié le 14 avril 2018 [4].

Ces propositions de limites de quantification ont été établies sur la base des données suivantes :

- les valeurs de NQE "biote" exigées par la directive cadre sur l'eau (DCE, 2013/39/EU), ainsi que pour les crustacés et bivalves les données fournies par l'AFB tenant compte de l'ajustement pour les substances bio-amplifiées dans les réseaux trophiques,
- les limites de quantification atteintes par les laboratoires d'AQUAREF et mentionnées dans les fiches méthodes,
- les données issue d'une enquête menée auprès des laboratoires prestataires visant à recenser les capacités analytiques pour la mesure des substances prioritaires dans le biote [5].

Ce travail était principalement orienté vers une application réglementaire, en s'assurant qu'un nombre minimal de laboratoires prestataires était capable de répondre à ces exigences. Les LQ proposées sont donc la résultante d'un compromis. Pour tenir compte des capacités actuelles des laboratoires, nous avons été amenés pour plusieurs couples substances/matrices à proposer deux LQ :

- LQ 1 : pour application immédiate ;
- LQ 2 : ce sont des LQ qui ne nous semblaient pas, au vu des retours sur les capacités des laboratoires, exigibles immédiatement. Cependant, au regard des exigences réglementaires, ces LQ peuvent être proposées dans un moyen terme (date à définir). Ces valeurs constituent une première cible, provisoire, qui sera amenée à évoluer en fonction des évolutions techniques et des données/connaissances relatives aux concentrations des substances prioritaires dans le biote observées dans le milieu (eaux de surface continentales et eaux littorales). En effet, **le travail qui a mené à ces propositions de LQ ne s'est pas ou peu appuyé sur des données existantes de concentrations retrouvées dans le milieu. Ce travail serait utile dans une seconde phase et permettrait dans l'avenir d'affiner/modifier les LQ.**

3. Données d'entrée pour la détermination des LQ provisoires

3.1 Les normes de qualité environnementale

Le suivi dans la matrice biote s'applique à 11 substances, parmi lesquelles 6 déjà présentes dans la liste des substances prioritaires du premier cycle DCE et 5 substances introduites par la directive 2013/39/UE. Le tableau 1 présente les substances concernées, les normes de qualité environnementale applicables dans le biote (« NQE biote ») associées, les taxons de biote visés ainsi que les NQE eau correspondantes si elles existent.

Tableau 1. Substances prioritaires dont la NQE est applicable dans le biote [3]

SUBSTANCE chimique	SUBSTANCE dangereuse prioritaire	NQE BIOTE (µg/kg poids frais)	BIOTE AUQUEL la NQE se rapporte	NQE MA ¹ équivalente dans l'eau (µg/L)	NQE CMA (µg/L)
Hg	X	20	Poisson (entier)		0,07 (ESC et EL) ²
Hexachlorobenzène	X	10	Poisson (filet)		0,05 (ESC et EL)
Hexachlorobutadiène	X	55	Poisson (entier)		0,6 (ESC et EL)
PBDE (Σ BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154)	Uniquement tétra, penta, hexa et hepta-BDE	0,0085	Poisson (filet)		0,14 (ESC) 0,014 (EL)
Acide perfluorooctane sulfonique (PFOS)	X	9,1	Poisson (filet)	6,5 × 10 ⁻⁴ (ESC) 1,3 × 10 ⁻⁴ (EL)	36 (ESC) 7,2 (EL)
HBCDD (somme des trois isomères)	X	167	Poisson (entier)	0,0016 (ESC) 0,0008 (EL)	0,5 (ESC) 0,05 (EL)
Dioxines et PCB de type dioxine (Σ 7 PCDD, 10 PCDF et 12 PCB-di)	X	0,0065 TEQ ₂₀₀₅ ³	Poisson (filet) Crustacé Mollusque		s.o.
Heptachlore et époxyde d'heptachlore	X	6,7 × 10 ⁻³	Poisson (filet)	2 × 10 ⁻⁷ (ESC) 1 × 10 ⁻⁸ (EL)	3 × 10 ⁻⁴ (ESC) 3 × 10 ⁻⁵ (EL)
Fluoranthène		30	Crustacé Mollusque	0,0063 (ESC et EL)	0,12 (ESC et EL)
HAP à 5 et 6 anneaux					
Benzo[a]pyrène	X	5	Crustacé Mollusque	1,7 × 10 ⁻⁴ (ESC et EL)	0,27 (ESC) 0,027 (EL)
Benzo[b]fluoranthène	X				0,017 (ESC et EL)
Benzo[k]fluoranthène	X				0,017 (ESC et EL)
Benzo[g,h,i]perylène	X				8,2 × 10 ⁻³ (ESC) 8,2 × 10 ⁻⁴ (EL)
Indéno[1, 2, 3-cd]-pyrène	X				s.o.

SUBSTANCE chimique	SUBSTANCE dangereuse prioritaire	NQE BIOTE (µg/kg poids frais)	BIOTE AUQUEL la NQE se rapporte	NQE MA ¹ équivalente dans l'eau (µg/L)	NQE CMA (µg/L)
Dicofol	X	33	Poisson (entier)	$1,3 \times 10^{-3}$ (ESC) $3,2 \times 10^{-5}$ (EL)	s.o.
1 NQE-MA: norme en concentration moyenne annuelle/NQE-CMA: norme en concentration maximum acceptable. 2 ESC: eaux de surface continentales/EL: eaux littorales. 3 TEQ: équivalents toxiques conformément aux facteurs de 2005 de l'Organisation mondiale de la santé.					

En France, il a été décidé de rajouter le DEHP, les chloroalcanes à chaînes courtes et le pentachlorobenzène comme substances prioritaires complémentaires à suivre dans le biote. Pour ces substances, les NQE indiquées dans la directive se rapportent à l'eau. Néanmoins, celles-ci ont été rétrocalculées sur la base de valeurs seuils écotoxicologiques dans le biote. C'est la raison pour laquelle ces substances sont incluses dans la stratégie nationale de suivi sur biote.

Tableau 2. Normes de qualité environnementale dans l'eau et le biote des substances prioritaires complémentaires à suivre dans le biote [3]

SUBSTANCE chimique	SUBSTANCE dangereuse prioritaire	NQE BIOTE (µg/kg poids frais)	BIOTE AUQUEL la NQE se rapporte	NQE MA équivalente dans l'eau (µg/L)	NQE CMA (µg/L)
Chloroalcanes C10-13	X	$16,6 \times 10^3$	Poisson (entier)	0,4 (ESC et EL)	1,4 (ESC et EL)
DEHP	X	$3,2 \times 10^3$	Mollusque Crustacé	1,3 (ESC et EL)	s.o.
Pentachlorobenzène	X	367	Poisson (entier)	0,007 (ESC) 0,0007 (EL)	s.o.

Bien que la DCE mentionne des NQE dans le poisson se rapportant, selon les substances ou familles de substances, soit au poisson entier, soit au filet de poisson, la note technique du 26 décembre 2017 [3] préconise des analyses uniquement dans le filet de poisson dans le cadre de la surveillance. En conséquence, AQUAREF a émis des préconisations uniquement pour des limites de quantification dans le filet de poisson.

Par ailleurs, l'AFB a demandé à AQUAREF de proposer également des limites de quantification dans les taxons autres que celui pour lequel une NQE existe, c'est-à-dire :

- une LQ pour les crustacés et les bivalves pour toutes les substances ou familles de substances pour lesquelles une NQE existe dans le poisson ;
- une LQ pour les filets de poisson pour les HAP, le fluoranthène et le DEHP, pour lesquels la NQE a été définie pour les crustacés et mollusques.

Pour ce faire, le travail s'est appuyé sur des NQE provisoires, issus de travaux en cours pour ajuster les NQE biote faisant généralement référence à des organismes de niveau trophique 4 (poissons) à des organismes de niveaux trophiques inférieurs (NT = 2 pour les gammares et les bivalves). Cet ajustement n'est pertinent que pour les substances bio-amplifiées dans les réseaux trophiques.

Cet ajustement se fait comme suit [6] :

$$NQE_{bivalve} = (NQE_{biote} / TMF^{4-2}) \times (teneur\ en\ lipide_{bivalve} / teneur\ en\ lipide_{poisson}) (*)$$

Les valeurs de TMF (facteurs d'amplification trophique) sont encore à préciser pour la plupart des substances prioritaires (travaux programmés en 2019)

L'objectif ciblé pour la limite de quantification, conformément à la Directive QA/QC adoptée par la commission européenne le 31 Juillet 2009 [13], est la concentration correspondant au 1/3 de la NQE définie dans le taxon correspondant. Ainsi les LQ à atteindre pour les crustacés et bivalves sont données à titre indicatif en raison du caractère provisoire de la NQE utilisée (sauf pour les paramètres : dioxines et composés de type dioxine, fluoranthène, HAP et DEHP).

Le tableau ci-dessous recense ainsi les objectifs de LQ exprimées par kg de poids frais pour toutes les substances et familles de substances dans le filet de poisson, les crustacés et les bivalves.

(*) en partant du principe qu'un poisson contient 5% de lipides et qu'un bivalves contient 1% de lipides

Tableau 3. Objectifs ciblés pour les LQ (soit 1/3 de la NQE), exprimées en µg/kg de poids frais (PF), pour chaque support biote

	LQ exprimées en µg/kg de poids frais		
	Support Biote		
	Filet de poisson	Crustacés	Bivalves
Mercuré et ses composés (= mercure total)	6	$6 / (4,7^2) = 0,3$ (indicatif)	0,3 (indicatif)
Hexachlorobenzène (HCB)	3,3	$(3,3 / 2,88^2) \times (0,01 / 0,05) = 0,08$ (indicatif)	$(3,3 / 2,88^2) \times (0,01 / 0,05) = 0,08$ (indicatif)
Hexachlorobutadiène (HCBd)	18	< 18	< 18
Somme des 6 PBDE (BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154)	min LQ atteignable par les meilleurs labos	min LQ atteignable par les meilleurs labos	min LQ atteignable par les meilleurs labos
Perfluorooctane sulfonate (PFOS)	3,0	$3,0 / 4,09^2 = 0,18$ (indicatif)	$3,0 / 4,09^2 = 0,18$. (indicatif)
Somme de 3 Hexabromocyclododecanes (HBCDDs)	55	$(55 / 7,92^2) \times (0,01 / 0,05) = 0,2$ (indicatif)	$(55 / 7,92^2) \times (0,01 / 0,05) = 0,2$ (indicative)
Somme équivalent toxique dioxine, furane, PCB-DL	0,0022	0,0022	0,0022
Heptachlore et Heptachlore époxyde exo cis	min LQ atteignable par les meilleurs labos	min LQ atteignable par les meilleurs labos	min LQ atteignable par les meilleurs labos
Fluoranthène	10	10	10
HAP à 5 et 6 anneaux : B(a)P, B(b)F, B(k)F, B(g,h,i)P, Indéno(1,2,3-cd)-Pyrène	1,7	1,7	1,7
Dicofol	11	< 11	< 11
Chloroalcanes C10-13	$5,5 \times 10^3$	< $5,5 \times 10^3$	< $5,5 \times 10^3$
Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)	1 060	1 060	1 060
Pentachlorobenzène	120	< 120	< 120

Notes :

- Sont surlignées en bleu les LQ correspondant au taxon pour lequel la NQE existe ; elles correspondent au 1/3 de la NQE, sauf pour les PBDE, Heptachlore et Heptachlore époxyde exo cis, substances pour lesquelles les NQE sont trop faibles au regard des techniques analytiques disponibles.
- Les chiffres ont été arrondis à l'unité la plus basse.

Pour les PBDE, l'heptachlore et l'heptachlore epoxide, les NQE étant extrêmement basses, l'objectif assigné par l'AFB à AQUAREF était de proposer la LQ pouvant être atteinte par les meilleurs laboratoires.

3.2 Les fiches méthodes AQUAREF

Des fiches méthodes, incluant des données de validation (LQ, incertitudes), sont disponibles sur le site AQUAREF pour un grand nombre de substances réglementaires pour les poissons et/ou crustacés (librement accessibles sous http://www.aquaref.fr/methodes_validees). Ces fiches méthodes constituent l'une des premières sources d'informations disponibles sur les limites de quantification pouvant être atteintes dans cette matrice. Le tableau 4 liste les méthodes ou rapports disponibles pour les substances prioritaires de la DCE. Les LQ AQUAREF et prises d'essais pour l'analyse de ces substances sont listées en annexe 1.

Tableau 4. Fiche méthode ou rapport AQUAREF pour les substances prioritaires DCE ou recommandées en France pour le suivi dans le biote

Substances	Code SANDRE	Méthode
Mercure	1387	MA-02
Hexachlorobenzène	1199	MA-31
Hexachlorobutadiène	1652	MA-31
Polybromodiphényléthers (PBDE)	7705	MA-31
Sulfonate de perfluorooctane (PFOS)	6561	MA-46
Hexabromocyclododécane (HBCDD)	7128	MA-50
PCB -DL	Cf. annexe 3	MA-31
Heptachlore/heptachlore époxyde	1197/1748	MA-70
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dont fluoranthène/benzo(a)pyrène	1191/1115	AQUAREF, 2015 [7]
Dicofol	1172	MA-70
Chloroalcanes C10-C13	1955	-
Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)	6616	AQUAREF, 2010 [8]
Pentachlorobenzène	1888	MA-31

A ce jour, il n'existe pas de fiche méthode AQUAREF pour les chloroalcanes à chaîne courte dans le biote.

3.3 Les données issues de l'enquête auprès des laboratoires d'analyses

Pour compléter ces données, une enquête a été lancée auprès des laboratoires d'analyses nationaux en 2017 [5]. Elle avait pour objectif de collecter des informations sur les capacités analytiques des laboratoires en termes de méthodes analytiques mises en place, sur les prises d'essai utilisées, mais aussi sur les LQ atteintes pour chaque support biote.

L'enquête a été élaborée en janvier 2017 avec les partenaires AQUAREF (BRGM, LNE, IRSTEA et IFREMER) au sein du groupe de travail « Biote » et en collaboration avec l'AFB et le Comité français d'accréditation (COFRAC). Elle concernait les substances citées par la DCE ainsi que celles citées par la Directive Cadre sur la Stratégie pour le Milieu Marin (DCSMM). Dans le cadre de cette note, seules les substances de la DCE sont traitées. Plus particulièrement, cette enquête a ciblé les 11 substances ou familles de substances considérées comme prioritaires par la DCE et pour lesquelles une valeur de NQE biote est établie. L'enquête a également intégré les 3 substances complémentaires, considérées comme prioritaires par la DCE mais pour lesquelles la NQE est définie à partir d'un risque d'empoisonnement envers les prédateurs secondaires.

L'enquête a permis de faire l'état des lieux des capacités analytiques des laboratoires sur quatre supports biote :

- le filet de poisson ;
- le poisson entier ;
- les crustacés (par exemple les gammarès) ;
- les bivalves (par exemple les moules).

Les données de l'enquête relatives au poisson entier n'ont pas été prises en compte dans ce travail, puisque la note technique du 26 décembre 2017 [3] préconise des analyses uniquement dans le filet de poisson dans le cadre de la surveillance. Les laboratoires ont dû renseigner les méthodes de préparation d'échantillon et d'analyse mises en œuvre pour analyser les 14 substances/familles de substances d'intérêt dans ces 4 supports biote. La prise d'essai nécessaire à la réalisation de ces analyses ainsi que les LQ correspondant à ces méthodes ont été demandées. Les résultats détaillés de l'enquête sont donnés en annexe 2.

Dans la figure 1 est indiqué le nombre de laboratoires ayant répondu à l'enquête pour chacune des substances ou famille de substances.

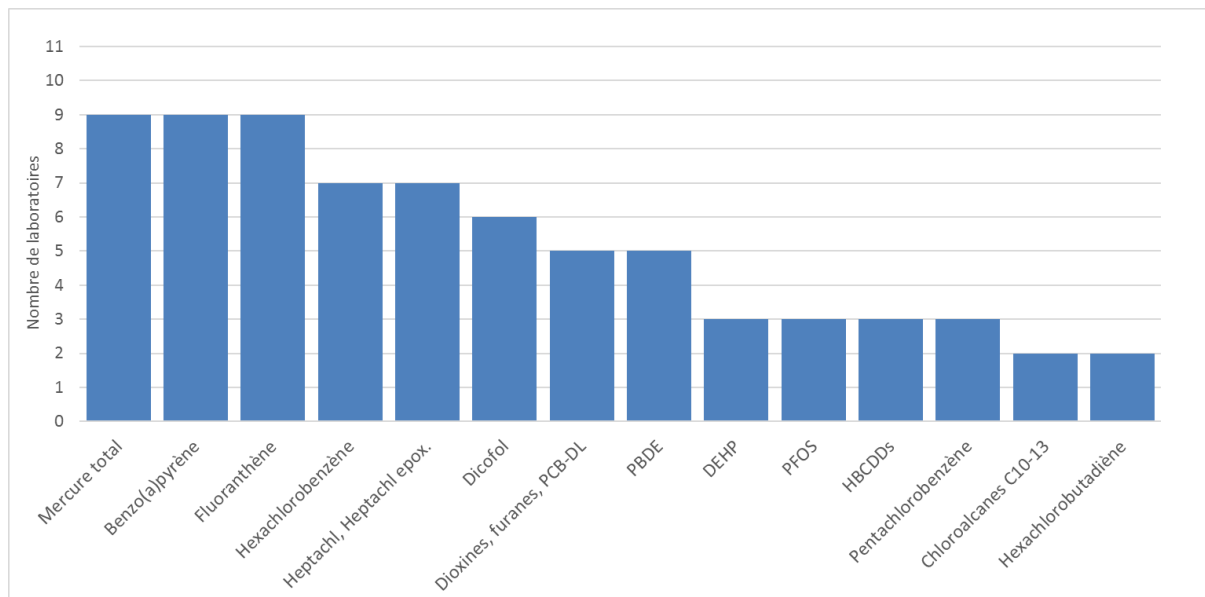


Figure 1 : Nombre de réponses des laboratoires (en cours de développement, sous et hors accréditations) selon les substances ou familles de substances. « Heptachl, Heptachl epox. » : Heptachlore et Heptachlore epoxyde exo cis ; « Dioxines, furanes, PCB-dl » : somme équivalente toxique dioxine, furane et PCB-dl ; « PBDE » : somme des 6 PBDE ; « DEHP » : Di(2-éthylhexyl)phthalate ; « PFOS » : Acide perfluorooctane sulfonique ; « HBCDDs » : Somme de 3 Hexabromocyclododecanes.

Les substances les plus analysées sont le **mercure**, le **benzo(a)pyrène** et le **fluoranthène** qui le sont par 9 laboratoires sur les 11 laboratoires ayant répondu à l'enquête.

D'un point de vue global, le paramètre pour lequel l'analyse est la moins maîtrisée dans la matrice biote est la famille des **chloroalcanes** à chaîne courte car d'une part, seulement 2 laboratoires ont renseigné des informations pour cette famille de substances ; d'autre part, 1 seul parmi ces 2 laboratoires les analyse (sans accréditation). L'autre laboratoire n'en est qu'à l'étape de développement de méthode.

Le choix avait été laissé aux laboratoires de renseigner les prises d'essais et les LQ en µg/kg de poids sec ou de poids frais. Afin de les traiter, ces données ont donc été harmonisées. Les informations renseignées en poids sec ont alors été converties en poids frais permettant d'être en cohérence avec les exigences de la DCE 2013/39/EU [1]. Pour cela, il a été considéré les taux de matière sèche suivants :

- 26% pour les poissons [6] ;
- 20% pour les crustacés [9] ;
- 20% pour les bivalves [10].

Le taux de matière sèche des bivalves est un taux moyen tenant seulement compte des moules et des huîtres (*Mytilus sp.* et *Crassostrea gigas*). Quant aux crustacés, ce taux correspond aux *Gammarus sp.*

Il est important de noter par ailleurs que ce travail repose sur les données de LQ rapportées par les laboratoires ayant répondu à l'enquête, et que les modalités d'évaluation/détermination de ces LQ diffèrent nécessairement d'un laboratoire à un autre, aussi bien en ce qui concerne la méthodologie mise en œuvre pour la détermination de ces LQ que par l'hétéogénéité des matrices utilisées pour les validations. Ces différences ont nécessairement un impact sur le travail qui a été mené et cet impact ne doit pas être sous-estimé.

4. Propositions de limites de quantification

4.1 Mercure total

- Poissons :

La NQE_{biote} est de 20 µg/kg de PF dans le poisson. La LQ à atteindre, correspondant au tiers de cette NQE est donc de 6 µg/kg de PF.

Les performances des laboratoires ayant répondu à l'enquête montrent que cette LQ est atteinte par la moitié d'entre eux. Par ailleurs, la $LQ_{AQUAREF}$, recalculée sur la base d'une prise d'essai standard de 1 g de PF, est de 1 µg/kg de PF.

La LQ1 proposée pour le mercure dans le poisson est donc de **6 µg/kg de PF**.

AQUAREF propose néanmoins qu'à terme la LQ soit réduite à 1 µg/kg de PF (LQ2) afin d'améliorer la connaissance sur les niveaux de concentration dans le milieu.

- Bivalves et crustacés :

La LQ à atteindre pour les crustacés et bivalves (0,3 µg/kg de PF) doit être considérée à titre indicatif en raison du caractère provisoire de la NQE utilisée. Cette LQ n'est atteinte par aucun des laboratoires et n'apparaît pas actuellement techniquement accessible.

En raison à la fois du caractère provisoire de cette NQE et des limites techniques actuelles, la LQ1 proposée pour le mercure dans les bivalves et crustacés est donc **6 µg/kg de PF** comme pour le poisson.

AQUAREF propose néanmoins qu'à terme la LQ soit réduite à 1 µg/kg de PF (LQ2) afin d'améliorer la connaissance sur les niveaux de concentration dans le milieu et se rapprocher de la LQ ciblée par la NQE provisoire.

4.2 Hexachlorobenzène (HCB)

- Poissons :

La NQE_{biote} est de 10 µg/kg de PF dans le poisson. La LQ à atteindre, correspondant au tiers de cette NQE est donc de 3 µg/kg de PF.

Les performances des laboratoires ayant répondu à l'enquête montrent que cette LQ est atteinte par 6 des 7 laboratoires. Par ailleurs, la $LQ_{AQUAREF}$, recalculée sur la base d'une prise d'essai standard de 10 g de PF, est de 0,12 µg/kg de PF.

La LQ proposée pour le HCB dans le poisson est donc de **3 µg/kg de PF**.

- Bivalves et crustacés :

La LQ à atteindre pour les crustacés et bivalves (0,08 µg/kg de PF) ne peut être considérée qu'à titre indicatif en raison du caractère provisoire de la NQE utilisée. L'atteinte de cette LQ n'est revendiquée que par un seul des laboratoires et uniquement pour les bivalves. Cette LQ apparaît actuellement techniquement difficilement accessible.

En raison à la fois du caractère provisoire de cette NQE et des limites techniques actuelles, la LQ1 proposée pour le HCB dans les bivalves et crustacés est donc **3 µg/kg de PF** comme pour le poisson.

AQUAREF propose néanmoins qu'à terme la LQ soit réduite à 1,2 µg/kg de PF dans les crustacés et à 0,12 µg/kg de PF dans les bivalves (LQ2) afin de se rapprocher de la LQ ciblée par la NQE provisoire. Ces valeurs correspondent aux LQ pouvant être atteintes selon la fiche méthode AQUAREF. La différence de LQ pour chaque matrice biote est liée à la différence de prise d'essai.

4.3 Hexachlorobutadiène (HCBd)

- Poissons :

La NQE_{biote} est de 55 µg/kg de PF dans le poisson. La LQ à atteindre, correspondant au tiers de cette NQE est donc de 18 µg/kg de PF.

Les performances des 2 seuls laboratoires ayant répondu à l'enquête montrent que cette LQ est très facilement atteignable : la LQ maximale obtenue par ces laboratoires est 55 fois inférieure à la NQE dans le poisson entier.

Par ailleurs, la $LQ_{AQUAREF}$, recalculée sur la base d'une prise d'essai standard de 10 g de PF, est de 0,025 µg/kg de PF.

La LQ1 proposée pour le HCBd dans le poisson est de **10 µg/kg de PF**.

AQUAREF propose néanmoins qu'à terme la LQ soit réduite à 1 µg/kg de PF (LQ2) afin d'améliorer la connaissance sur les niveaux de concentration dans le milieu.

- Bivalves et crustacés :

Il n'existe pas de NQE pour le HCBd pour les crustacés et les bivalves. A défaut, il est proposé que la LQ à atteindre dans ces matrices soit la même que celle fixée pour le poisson.

La LQ1 proposée pour le HCBd dans les bivalves et crustacés est donc **10 µg/kg de PF** comme pour le poisson.

De la même manière, la LQ2 proposée pour le HCBd dans les bivalves et crustacés est de 1 µg/kg de PF.

4.4 Polybromodiphényléthers (PBDE)

- Poissons :

La NQE_{biote} pour la somme des BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 et BDE-154 est de 0,0085 µg/kg de PF dans le poisson.

Les performances des laboratoires ayant répondu à l'enquête montrent que ces niveaux de concentration sont difficiles à atteindre. Par ailleurs, la $LQ_{AQUAREF}$, recalculée sur la base d'une prise d'essai standard de 40 g de PF, est de 0,05 µg/kg de PF pour la somme des 6 PBDE.

La LQ proposée pour la somme des PBDE dans le poisson est donc la LQ correspondant à la fiche méthode AQUAREF, soit **0,05 µg/kg de PF**.

Dans l'attente d'une décision relative à la prise en compte des sommes de paramètres, il est proposé la même LQ pour chacun des 6 PBDE individuels.

- Bivalves et crustacés :

Comme pour le poisson, la limite de quantification proposée s'appuie sur les performances de la fiche méthode AQUAREF. En raison des différences de prises d'essai pour les matrices bivalves et crustacés, les LQ proposées pour la somme des 6 PBDE dans ces 2 matrices sont : **0,05 µg/kg de PF** pour les bivalves et **2 µg/kg de PF** pour les crustacés.

Dans l'attente d'une décision relative à la prise en compte des sommes de paramètres, il est proposé la même LQ pour chacun des 6 PBDE individuels.

4.5 Fluoranthène

- Poissons :

La NQE_{biote} est de 30 µg/kg de PF dans les crustacés et bivalves. En absence de NQE_{biote} dans le poisson, c'est la valeur de NQE_{biote} dans les crustacés et mollusques qui est prise comme référence. La LQ à atteindre, correspondant au tiers de cette NQE, est donc de 10 µg/kg de PF.

Les performances des laboratoires ayant répondu à l'enquête montrent que des LQ inférieures sont très facilement atteintes. La plupart des laboratoires (8 sur 9) atteignent des LQ inférieures à 5 µg/kg de PF.

La LQ proposée pour le fluoranthène dans le poisson est donc de **5 µg/kg de PF**.

Cette LQ est donnée à titre indicatif puisque les HAP et le fluoranthène doivent être mesurés dans des biotes de niveaux trophiques inférieurs en raison de la biodilution de ces composés (métabolisables par les vertébrés) dans les réseaux trophiques.

- Bivalves et crustacés :

La NQE_{biote} est de 30 µg/kg de PF dans les crustacés et bivalves. AQUAREF propose la même LQ que pour le poisson soit **5 µg/kg de PF**.

4.6 Benzo(a)pyrene

Selon la directive 2013/39/UE [1], le Benzo(a)pyrene peut être considéré comme un traceur des autres HAP et de ce fait seul le benzo(a)pyrène doit être surveillé dans le biote.

- Poissons :

La NQE_{biote} est de 5 µg/kg de PF dans les crustacés et bivalves. En absence de NQE_{biote} dans le poisson, c'est la valeur de NQE_{biote} dans les crustacés et mollusques qui est prise comme référence. La LQ à atteindre, correspondant au tiers de cette NQE, est donc de 1,7 µg/kg de PF.

Les performances des laboratoires ayant répondu à l'enquête montrent que ces LQ sont atteintes par plus de la moitié des laboratoires (6 sur 9).

La LQ proposée pour le benzo(a)pyrène dans le poisson est donc de **1,7 µg/kg de PF**.

Cette LQ est donnée à titre indicatif puisque les HAP doivent être mesurés dans des biotes de niveaux trophiques inférieurs en raison de la biodilution de ces composés (métabolisables par les vertébrés) dans les réseaux trophiques.

- Bivalves et crustacés :

La NQE_{biote} est de 5 µg/kg de PF dans les crustacés et bivalves. AQUAREF propose la même LQ que pour le poisson soit **1,7 µg/kg de PF**.

4.7 Acide Perfluorooctane sulfonique (PFOS)

- Poissons :

La NQE_{biote} est de 9,1 µg/kg de PF dans le poisson. La LQ à atteindre, correspondant au tiers de cette NQE est donc de 3 µg/kg de PF.

Cette LQ est très facilement atteinte par les deux laboratoires ayant répondu à l'enquête (de l'ordre de 0,02 µg/kg de PF). Par ailleurs, la LQ_{AQUAREF}, recalculée sur la base d'une prise d'essai standard de 10 g de PF, est de 0,5 µg/kg de PF.

La LQ1 proposée pour le PFOS dans le poisson correspond à la LQ ciblée et est donc de **3 µg/kg de PF**.

AQUAREF propose néanmoins qu'à terme la LQ soit réduite à 0,18 µg/kg de PF (LQ2) afin d'améliorer la connaissance sur les niveaux de concentration dans le milieu. Cette valeur de 0,18 µg/kg de PF correspond à la LQ proposée dans les bivalves et crustacés et déjà très largement atteinte par les deux laboratoires ayant répondu à l'enquête.

- Bivalves et crustacés :

La LQ à atteindre pour les crustacés et bivalves (0,18 µg/kg de PF) ne peut être considérée qu'à titre indicatif en raison du caractère provisoire de la NQE utilisée. Cette LQ est atteinte pour les bivalves par les deux laboratoires ayant répondu à l'enquête, mais n'est atteinte que par un seul laboratoire pour les crustacés.

AQUAREF propose une LQ de **0,18 µg/kg de PF** pour les bivalves et de manière provisoire une LQ1 de **3 µg/kg de PF** pour les crustacés (comme pour les poissons).

AQUAREF propose néanmoins qu'à terme la LQ soit également réduite à 0,18 µg/kg de PF (LQ2) dans les crustacés afin d'améliorer la connaissance sur les niveaux de concentration dans le milieu et se rapprocher de la LQ ciblée par la NQE provisoire.

4.8 Hexabromocyclododécane (HBCDDs)

Cette famille de substances comprend les 3 isomères alpha-HBCDD, beta-HBCDD et delta-HBCDD.

- Poissons :

La NQE_{biote} est de 167 µg/kg de PF dans le poisson pour la somme des 3 isomères. La LQ à atteindre, correspondant au tiers de cette NQE est donc de 55 µg/kg de PF.

Cette LQ est très facilement atteinte par les deux seuls laboratoires ayant répondu à l'enquête (au moins un facteur 200 avec la LQ ciblée). Par ailleurs, la LQ_{AQUAREF}, recalculée sur la base d'une prise d'essai standard de 10 g de PF, est de 15 µg/kg de PF.

La LQ proposée pour les HBCDDs dans le poisson est donc de **15 µg/kg de PF**.

- Bivalves et crustacés :

La LQ à atteindre pour les crustacés et bivalves (0,2 µg/kg de PF) ne peut être considérée qu'à titre indicatif en raison du caractère provisoire de la NQE utilisée. Toutefois, cette LQ est atteinte pour les bivalves par les deux laboratoires ayant répondu à l'enquête et par un des deux laboratoires pour les crustacés (et avec une technique analytique classique).

La LQ proposée pour les HBCDDs dans les bivalves et crustacés est donc de **0,2 µg/kg de PF**.

4.9 Dioxines, furanes et PCB-dl

Cette famille de substances comprend 7 dioxines, 10 furanes et 12 polychlorobiphényles-*dioxin like* (PCB-dl).

- Poissons :

La NQE_{biote} est de 0,0065 µg/kg TEQ₂₀₀₅ de PF dans le poisson. La LQ à atteindre, correspondant au tiers de cette NQE est donc de 0,0022 µg/kg TEQ₂₀₀₅ de PF.

Cette LQ est atteinte par les 4 laboratoires ayant répondu à l'enquête.

La LQ proposée pour la somme des dioxines, furanes et PCB-dl dans le poisson est donc de **0,0022 µg/kg TEQ₂₀₀₅ de PF**.

Afin de décliner des LQ pour chacun des congénères, AQUAREF a retenu pour chacun d'entre eux la LQ maximale obtenue par les 4 laboratoires (voir annexe 3). Il est vérifié que la somme de ces LQ individuelles exprimées en µg/kg TEQ₂₀₀₅ est inférieure à **0,0022 µg/kg TEQ₂₀₀₅ de PF**.

- Bivalves et crustacés :

La NQE_{biote} est de 0,0065 µg/kg TEQ₂₀₀₅ de PF dans les bivalves et crustacés, comme pour le poisson. La LQ proposée pour les dioxines, furanes et PCB-dl dans les bivalves et crustacés est donc de **0,0022 µg/kg TEQ₂₀₀₅ de PF**.

Afin de décliner des LQ pour chacun des congénères, AQUAREF a retenu pour chacun d'entre eux la LQ maximale obtenue par les 4 laboratoires ayant répondu à l'enquête (voir annexe 3). Il est vérifié que la somme de ces LQ individuelles exprimées en µg/kg TEQ₂₀₀₅ est inférieure à **0,0022 µg/kg TEQ₂₀₀₅ de PF**.

4.10 Heptachlore et heptachlore époxyde

La Directive Cadre sur l'Eau cite l'heptachlore époxyde et ne mentionne que le numéro CAS de l'isomère heptachlore époxyde exo cis. Néanmoins, il avait été décidé au niveau national en 2015, par la DEB et l'AFB, qu'il était plus pertinent de suivre les formes CIS et TRANS (cette dernière pouvant représenter jusqu'à 30% du CIS dans certains échantillons) et donc de suivre l'appellation heptachlore époxyde mentionnée dans la directive plutôt que le numéro CAS.

La surveillance doit être effectuée sur les 3 substances individuelles et l'évaluation doit donc être faite sur la somme de l'heptachlore (code SANDRE 1197) et des deux isomères de l'heptachlore époxyde CIS et TRANS (codes SANDRE 1748 et 1749).

- Poissons :

La NQE_{biote} correspondant à la somme de l'heptachlore et de l'heptachlore époxyde est de 0,0067 µg/kg de PF dans le poisson. La LQ à atteindre, correspondant au tiers de cette NQE est donc de 0,0022 µg/kg de PF pour la somme de ces deux substances.

Les performances des 7 laboratoires ayant répondu à l'enquête montrent que cette LQ n'est pas atteignable. L'objectif est donc de proposer une LQ qui puisse être atteinte par la moitié des laboratoires. 3 des 7 laboratoires ayant répondu à l'enquête ont une LQ égale ou inférieure à 2 µg/kg de PF pour l'heptachlore comme pour l'heptachlore époxyde. La LQ1 proposée pour l'heptachlore et l'heptachlore époxyde dans le poisson est donc de **2 µg/kg de PF** pour chacune de ces deux substances.

Par ailleurs, la LQ_{AQUAREF}, recalculée sur la base d'une prise d'essai standard de 10g de PF, est de 0,1 µg/kg de PF pour l'heptachlore et l'heptachlore époxyde. AQUAREF propose donc qu'à terme la LQ soit réduite à 0,1 µg/kg de PF (LQ2) pour chacune de ces deux substances.

- Bivalves et crustacés :

Pour les mêmes raisons que pour les poissons, la LQ1 proposée pour les bivalves est **2 µg/kg de PF** et AQUAREF propose donc qu'à terme la LQ soit réduite à 0,1 µg/kg de PF (LQ2) pour chacune de ces deux substances.

Pour les crustacés, la prise d'essai standard étant 10 fois inférieure, la LQ1 proposée est fixée à **20 µg/kg de PF** et AQUAREF propose donc qu'à terme la LQ soit réduite à 1 µg/kg de PF (LQ2) pour chacune de ces deux substances.

4.11 Dicofol

- Poissons :

La NQE_{biote} du dicofol est de 33 µg/kg de PF dans le poisson. La LQ à atteindre, correspondant au tiers de cette NQE est donc de 11 µg/kg de PF.

Les 6 laboratoires ayant répondu à l'enquête ont une LQ inférieure à 10 µg/kg de PF.

La LQ proposée pour le dicofol dans le poisson est donc de **10 µg/kg de PF**.

- Bivalves et crustacés :

Il n'existe pas de NQE pour le dicofol pour les crustacés et les bivalves. A défaut, il est proposé que la LQ à atteindre dans ces matrices soit la même que celle fixée pour le poisson.

La LQ proposée pour le dicofol dans les bivalves et crustacés est donc de **10 µg/kg de PF**.

4.12 Chloroalcanes à chaînes courtes

Cette famille est constituée d'un mélange d'isomères dont la longueur de la chaîne de carbones (C10 à C13) et le pourcentage de chlore (de 50 à 67%) varient. Une méthode indiciaire est exigée pour leur surveillance dans l'eau (NF EN ISO 12010 [11]) et dans les sédiments et MES (ISO 18635 [12]) afin de prendre en compte les variations dans les mélanges rencontrés dans les milieux aquatiques. Actuellement, aucune étude Aquaref ou autre n'existe pour valider cette approche dans le biote. Le seul laboratoire ayant répondu pour cette famille de substances ne met pas en œuvre une méthode indiciaire similaire à celles exigées pour les matrices eaux, sédiments et MES. En conséquence et dans l'attente d'éléments supplémentaires, AQUAREF a décidé de ne pas proposer à ce stade de LQ pour les chloroalcanes à chaînes courtes dans la matrice biote.

4.13 Di(2-éthylhexyl) phtalate (DEHP)

- Poissons :

La NQE_{biote} du DEHP est de 3 200 µg/kg de PF dans les crustacés et bivalves. En absence de NQE_{biote} dans le poisson, c'est la valeur de NQE_{biote} dans les crustacés et mollusques qui est prise comme référence. La LQ à atteindre, correspondant au tiers de cette NQE, est donc de 1 060 µg/kg de PF.

Cette LQ apparaît comme très élevée et est largement atteinte par les 2 laboratoires ayant répondu à l'enquête (LQ inférieure à 1 µg/kg de PF pour les 2 laboratoires). Dans un souci d'amélioration des connaissances, AQUAREF propose une LQ sensiblement inférieure au tiers de la NQE.

La LQ proposée pour le DEHP dans le poisson est de **100 µg/kg de PF**.

Cette LQ est donnée à titre indicatif puisque le DEHP doit être mesuré dans des biotes de niveaux trophiques inférieurs.

- Bivalves et crustacés :

Il n'existe pas de NQE pour le DEHP dans les crustacés et les bivalves. A défaut, il est proposé que la LQ à atteindre dans ces matrices biotes soit la même que celle fixée pour le poisson.

La LQ proposée pour le DEHP dans les bivalves et crustacés est donc de **100 µg/kg de PF**.

4.14 Pentachlorobenzène

- Poissons :

La NQE_{biote} du pentachlorobenzène est de 367 µg/Kg de PF dans le poisson. La LQ à atteindre, correspondant au tiers de cette NQE est donc de 120 µg/Kg de PF.

Cette LQ apparaît comme très élevée et est largement atteinte par les 3 laboratoires ayant répondu à l'enquête (LQ inférieure à 5 µg/Kg de PF pour les 3 laboratoires). Dans un souci d'amélioration des connaissances, AQUAREF propose une LQ sensiblement inférieure au tiers de la NQE.

La LQ proposée pour le pentachlorobenzène dans le poisson est de 5 µg/kg de PF.

- Bivalves et crustacés :

Il n'existe pas de NQE pour le pentachlorobenzène dans les crustacés et les bivalves. A défaut, il est proposé que la LQ à atteindre dans les bivalves soit la même que celle fixée pour le poisson, soit 5 µg/kg de PF.

Pour les crustacés, et en raison de la différence de prise d'essai standard, la LQ proposée pour le pentachlorobenzène est plus élevée que pour les 2 autres matrices et correspond à la LQ pouvant être atteinte par les 2 laboratoires ayant répondu à l'enquête, soit 50 µg/kg de PF.

5. Conclusion

L'objet de cette note était de donner les éléments sur lesquels AQUAREF s'est appuyé pour émettre des propositions de limites de quantification pour la mesure des substances prioritaires dans la matrice biote dans le cadre de la révision de l'avis agrément, publié le 14 avril 2018 [4]. Ces propositions de LQ ont été établies sur la base des données suivantes :

- les valeurs de NQE "biote" exigées par la DCE (2013/39/EU),
- les limites de quantification atteintes par les laboratoires d'AQUAREF et mentionnées dans les fiches méthodes,
- les données issues d'une enquête menée auprès des laboratoires prestataires visant à recenser les capacités analytiques pour la mesure des substances prioritaires dans le biote.

Ce travail était principalement orienté vers une application réglementaire en vue de la révision de l'agrément relatif aux LQ des couples paramètres-matrice, en s'assurant qu'un nombre minimal de laboratoires prestataires était capable de répondre à ces exigences. Les LQ proposées sont donc la résultante d'un compromis. Pour tenir compte des capacités actuelles des laboratoires, AQUAREF a été amené, pour plusieurs couples substances/matrices, à proposer deux LQ :

- LQ 1 : pour application immédiate ;
- LQ 2 : ce sont des LQs qui ne semblaient pas, au vu des retours sur les capacités des laboratoires, exigibles immédiatement. Cependant, au regard des exigences réglementaires, ces LQs peuvent être proposées dans un moyen terme (date à définir). Ces valeurs constituent une première cible, provisoire, qui sera amenée à évoluer en fonction des évolutions techniques et des données/connaissances relatives aux niveaux de concentration dans le milieu. En effet, **le travail ne s'est pas ou peu appuyé sur des données existantes de concentrations retrouvées dans le milieu. Ce travail serait utile dans une seconde phase et permettrait dans l'avenir d'affiner/modifier les LQ2.** Par ailleurs, le travail sur les équivalences entre niveaux trophiques (via les TMF) permettra également de préciser les LQ à atteindre pour les matrices alternatives aux poissons pour les substances bioamplifiables.

Aucune LQ n'a été proposée pour les chloroalcane à chaînes courtes en raison de l'absence de méthode AQUAREF pour cette famille de substances dans le biote et en raison du nombre très limité de réponses reçues lors de l'enquête auprès des laboratoires. Une méthode a été développée par un laboratoire universitaire, mais cette méthode ne repose pas sur l'analyse multivariée qui est préconisée par AQUAREF dans les eaux et sédiments.

Pour les dioxines et PCB-dl, la valeur proposée pour chaque substance correspond à la LQ maximale reportée par les laboratoires ayant répondu à l'enquête (voir annexe 3). La somme de ces LQ individuelles exprimées en µg/kg TEQ₂₀₀₅ est inférieure au tiers de la NQE pour cette famille de substances

Les LQ proposées sont synthétisées dans le tableau suivant.

Tableau 5. Tableau de synthèse des LQ proposées pour chaque substance et famille de substances et pour chaque support biote, exprimées en µg/kg de poids frais

Paramètre	Code SANDRE	Filet de poisson		Bivalves		Crustacés	
		LQ1 (µg/Kg PF)	LQ2 (µg/Kg PF)	LQ1 (µg/Kg PF)	LQ2 (µg/Kg PF)	LQ1 (µg/Kg PF)	LQ2 (µg/Kg PF)
Mercure	1387	6	1	6	1	6	1
Hexachlorobenzene	1199	3		3	0,12	3	1,2
Hexachlorobutadiene	1652	10	1	10	1	10	1
PBDE	7705	0,05		0,05		2	
PBDE individuel (28, 47, 99, 100, 153, 154)		0,05		0,05		2	
Fluoranthene	1191	5		5		5	
Benzo(a)pyrene	1115	1.7		1.7		1.7	
PFOS	6561	3	0,18	0.18		3	0,18
HBCDD	7128	15		0.2		0.2	
Dioxines, furanes, PCB-dl		Voir tableau		Voir tableau		Voir tableau	
Heptachlore	1197	2	0,1	2	0,1	20	1
Heptachlore expoxide	1748	2	0,1	2	0,1	20	1
Dicofol	1172	10		10		10	
DEHP	6616	100		100		100	
Pentachlorobenzene	1888	5		5		50	

Le travail réalisé avait pour principal objectif de proposer des recommandations pour la révision de l'avis agrément. Concernant cet avis, AQUAREF n'a pas recommandé l'ajout de LQ pour les supports/substances pour lesquelles il n'existe pas d'exigence réglementaire stricte : c'est le cas des mollusques et crustacés pour un certain nombre de substances. Il paraissait en effet prématuré d'inclure des LQ dans l'avis à la fois compte tenu des incertitudes fortes sur les niveaux à atteindre et sur les capacités des laboratoires (le nombre de laboratoires ayant répondu étant très faible et le nombre de laboratoires ayant une compétence sur l'analyse des gammars encore plus limité), mais aussi en raison de la masse d'échantillons disponible possiblement plus faible que dans le filet de poisson.

6. Références bibliographiques

- [1] Directive n° 2013/39/UE du 12/08/13 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau
- [2] Note de cadrage méthodologique portant sur la mise en œuvre des NQE applicables dans le biote dans les eaux de surface continentales et les eaux littorales de métropole - AFB - Version 0.4 (04/05/2017).
- [3] Note technique du 26 décembre 2017 relative à la mise en œuvre du suivi des substances de l'état chimique des eaux de surface dans le biote dans le cadre de la DCE conformément à la directive 2013/39/UE du Parlement Européen et du Conseil du 12 août 2013.
- [4] Avis relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques - JORF du 14 avril 2018, 159 - 181.
- [5] Mise en place de la surveillance biote dans les milieux aquatiques - Enquête sur les capacités analytiques des laboratoires - AQUAREF 2018 (en cours de publication).
- [6] Commission européenne (2014) - Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) - Guidance Document N° 32 on biota monitoring (the implementation of EQS_{BIOTA}) under the Water Framework Directive.
- [7] J. Cabillic et C. Fallot- rapport final sur l'Etude de faisabilité de l'extraction et/ou de la purification par QuEChERS pour l'analyse des HAP dans le biote - Rapport AQUAREF 2015 - <http://www.aquaref.fr>
- [8] Schiavone, S., Coquery, M. - Synthèse bibliographique : méthodes d'analyse du DEHP (di(2-éthylhexyl)phtalate) dans les organismes biologiques. Rapport AQUAREF 2010 - <http://www.aquaref.fr>
- [9] Khan, F R., Irving, J R., Bury, N R., Hogstrand, C., 2011. Differential tolerance of two *Gammarus pulex* populations transplanted from different metallogenic regions to a polymetal gradient. *Aquatic Toxicology* 102, 95-103.
- [10] Amouroux I., Brun M., - Substances prioritaires DCE : Cohérence et applicabilité des seuils mollusques existants en milieu marin : DCE (NQE, VGE) et OSPAR (EAC, BAC) - Ifremer, RBE/BE/ARC/2017.01 - (*en cours de publication*)
- [11] NF EN ISO 12010 (2014) - Qualité de l'eau - Détermination des alcanes polychlorés à chaîne courte (SCCP) dans l'eau - Méthode par chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) avec ionisation chimique négative (ICN).
- [12] ISO 18635 (2016) - Qualité de l'eau - Détermination des alcanes polychlorés à chaîne courte dans les sédiments et matières en suspension (particules) - Méthode par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CPG-SM) et ionisation chimique négative (ICN).
- [13] Directive 2009/90/CE de la Commission du 31 juillet 2009 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

ANNEXE 1

Données des fiches méthode AQUAREF : LQ_{AQUAREF} et prises
d'essai

Substances	Fiches Méthodes	Support Biote analysé	Prise d'essai	Prise d'essai (g, PF)	LQ _{AQUAREF}	LQ (µg/kg, PF)
Mercure	MA-02	Poisson (filet)	20-100 mg (PS)	0,38	10 µg/kg (PS)	2,6
		Crustacé		0,5		2,0
		Mollusque		0,5		2,0
Hexachlorobenzène	MA-31	Poisson (filet)	500 mg (PS)	1,92	2,4 µg/kg (PS)	0,62
		Crustacé (gammare)		2,5		0,48
		Mollusque (dreissènes)		2,5		0,48
Hexachlorobutadiène	MA-31	Poisson (filet)	500 mg (PS)	1,92	0,5 µg/kg (PS)	0,13
		Crustacé (gammare)		2,5		0,10
		Mollusque (dreissènes)		2,5		0,10
PBDE	MA-31	Poisson (filet)	500 mg (PS)	1,92	4,4 µg/kg (PS)	1,14
		Crustacé (gammare)		2,5		0,88
		Mollusque (dreissènes)		2,5		0,88
Pentachlorobenzène	MA-31	Poisson (filet)	500 mg (PS)	1,92	0,6 µg/kg (PS)	0,16
		Crustacé (gammare)		2,5		0,12
		Mollusque (dreissènes)		2,5		0,12
PFOS	MA-46	Poisson (filet)	1 g (PS)	3,85	5 µg/kg (PS)	1,30
		Crustacé *		5,00		1,00
		Mollusque *		5,00		1,00
HBCDD	MA-50	Poisson (filet)	5 g (PF)	5	10 µg/kg (PF)	10
		Crustacé *		5		10
		Mollusque *		5		10
Heptachlor	MA-70	Poisson (filet)	5 g (PF)	5	0,2 µg/kg (PF)	0,2
Heptachlor epoxide exo cis	MA-70	Poisson (filet)	5 g (PF)	5	0,4 µg/kg (PF)	0,4
Dicofol	MA-70	Poisson (filet)	5 g (PF)	5	0,8 µg/kg (PF)	0,8

PS : poids sec, PF : poids frais. Fiches méthodes disponibles sur : http://www.aquaref.fr/methodes_validees

(*) Supports biote non analysés dans le cadre de l'élaboration de la fiche méthode ;

ANNEXE 2

Résultats de l'enquête détaillés substance par substance

Les graphiques représentant les LQ des différents laboratoires disposent d'un code couleur qui différencie ces LQ selon la méthode d'analyse mise en place par le laboratoire.

Sur les graphiques des LQ :

- la droite horizontale bleue représente la LQ_{AQUAREF} dont la valeur est affichée dans l'encadré bleu ;
- la droite horizontale noire représente la NQE biote dont la valeur est donnée dans l'encadré noir.

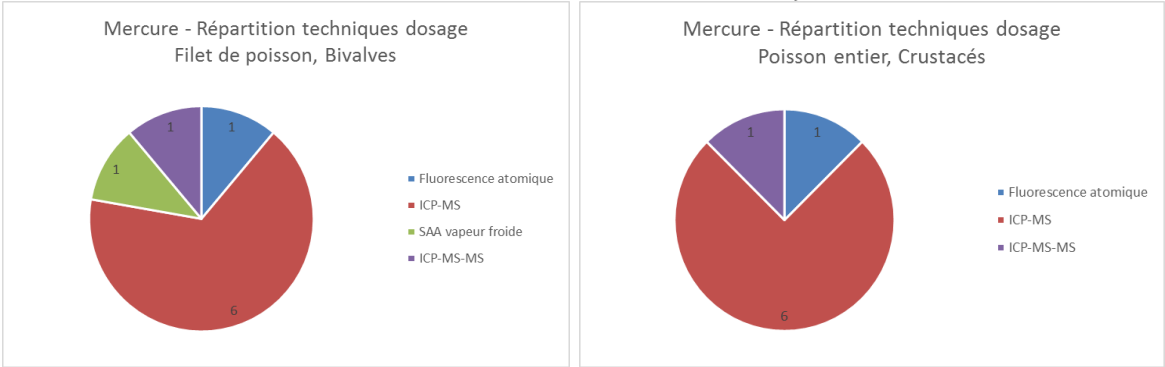
Lorsqu'un laboratoire analyse une substance mais n'a renseigné aucune LQ, l'indication « N.C. » (non communiquée) apparaît sur le graphique.

Chaque laboratoire mettant en œuvre une prise d'essai différente, les LQ de chaque laboratoire ont été standardisées sur la base d'une prise d'essai standard pour pouvoir être comparées entre elles. Ces prises d'essai standard, qui ne constituent pas des recommandations AQUAREF pour la mise en œuvre de l'analyse dans la matrice considérée, ont été définies à partir des informations renseignées par les laboratoires lors de l'enquête sur leur performance analytique dans la matrice biote. Ces prises d'essai standard diffèrent selon les substances ou familles de substances. Les prises d'essai standard utilisées dans le cadre de cette étude sont les suivantes :

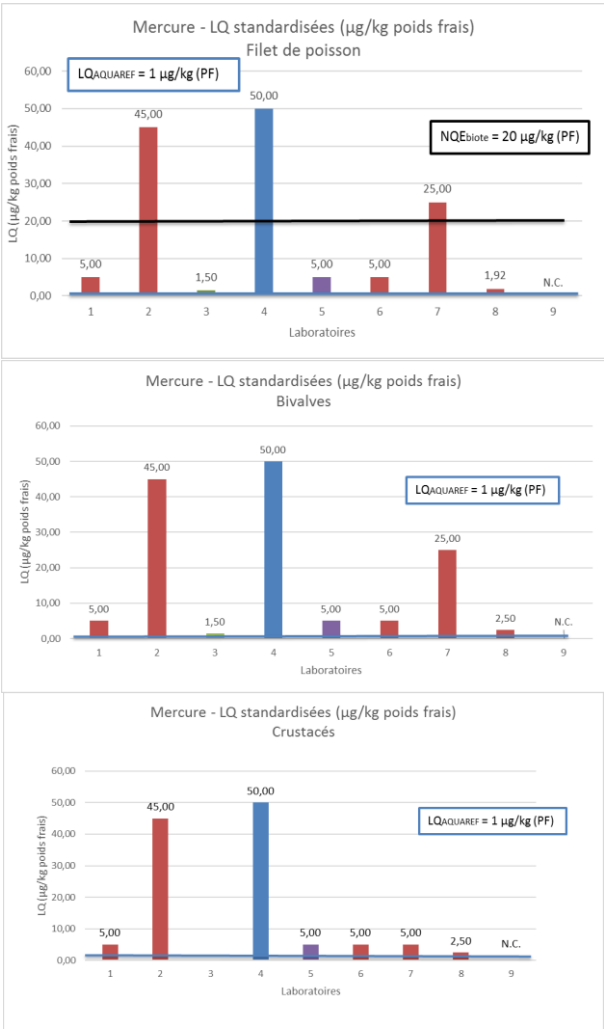
	Filet de poisson	Crustacés	Bivalves
Mercure	1 g	1 g	1 g
Hexachlorobenzène	10 g	1 g	10 g
Hexachlorbutadiène	10 g	1 g	10 g
PBDE (somme des 6)	40 g	1 g	40 g
Fluoranthène	10 g	1 g	10 g
Benzo(a)pyrène	10 g	1 g	10 g
PFOS	10 g	1 g	10 g
HBCDD (somme des 3)	10 g	1 g	10 g
Dioxines et PCB-dl	40 g	1 g	40 g
Heptachlore et Epoxyde heptachlore	10 g	1 g	10 g
Dicofol	10 g	1 g	10 g
Chloroalcanes	10 g	1 g	10 g
DEHP	10 g	1 g	10 g
Pentachlorobenzène	10 g	1 g	10 g

Mercur

Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

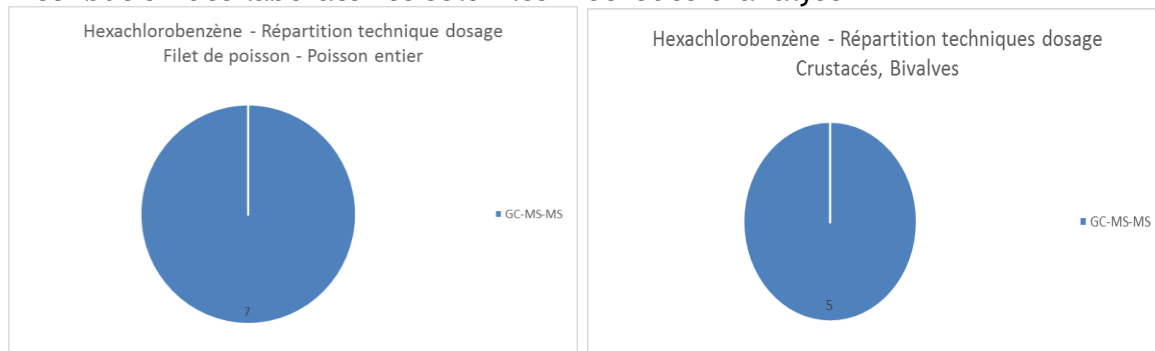


Représentation des LQ selon les laboratoires, comparaison avec LQ Aquaref et NQE biote

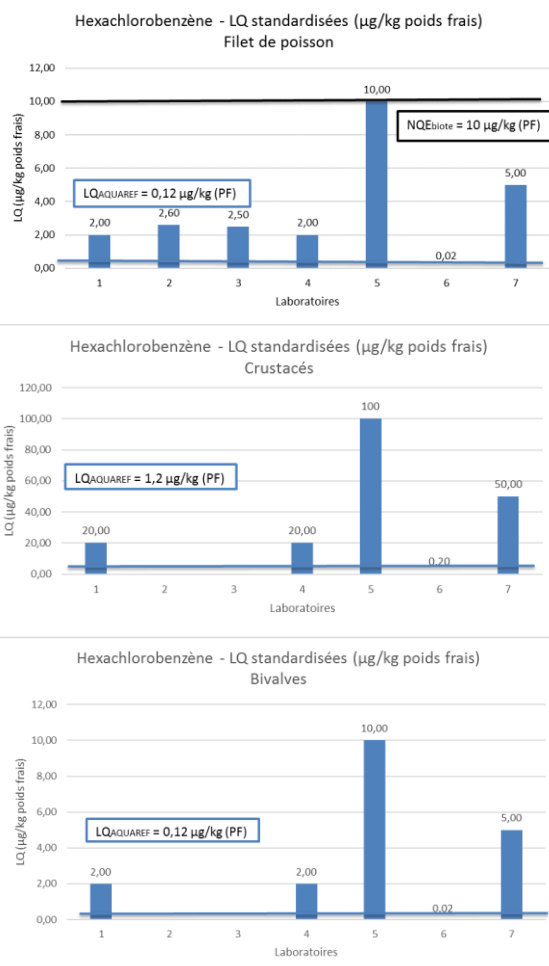


Hexachlorobenzène

Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

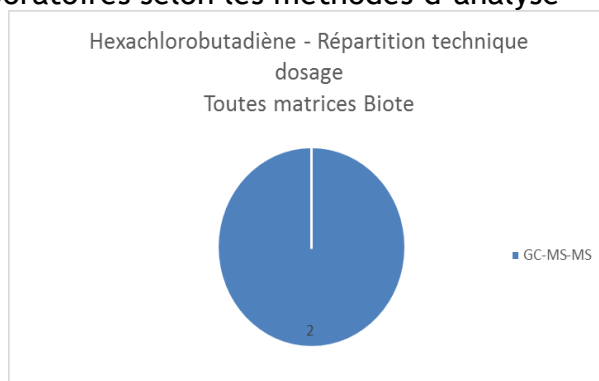


Représentation des LQ selon les laboratoires, comparaison avec LQ Aquaref et NQE biote

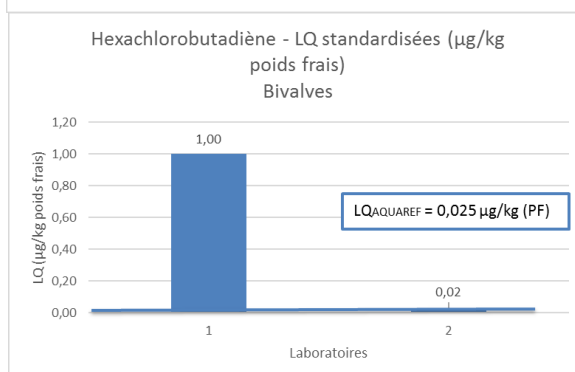
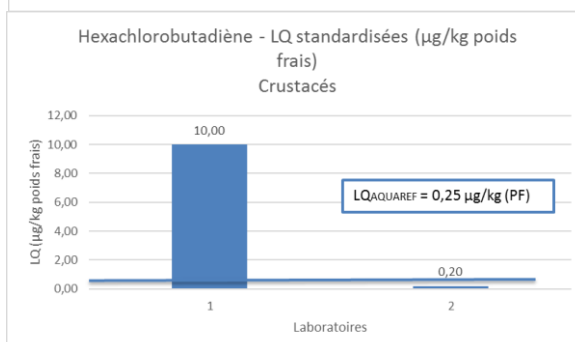
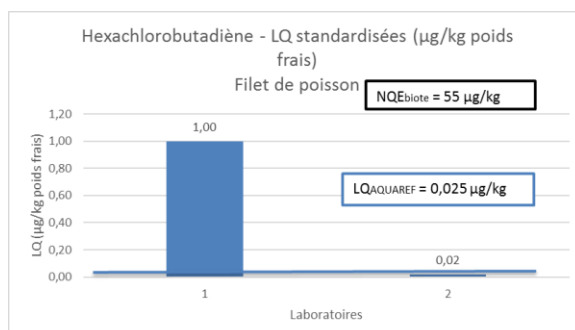


Hexachlorobutadiène

Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

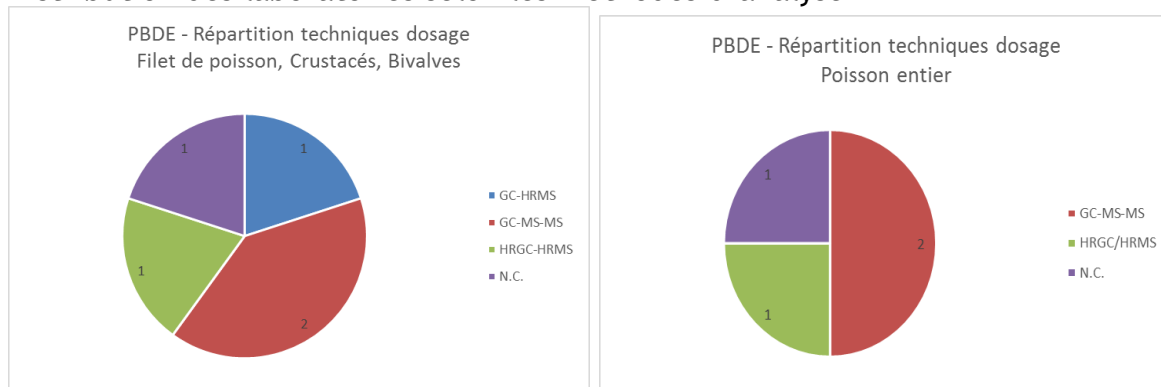


Représentation des LQ selon les laboratoires, comparaison avec LQ Aquaref et NQE biote

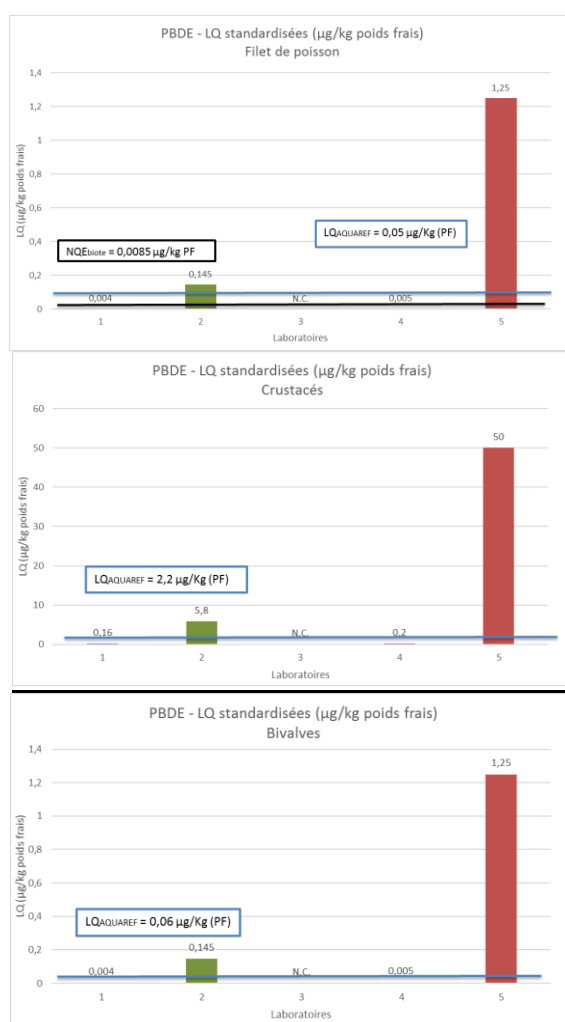


PBDE

Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

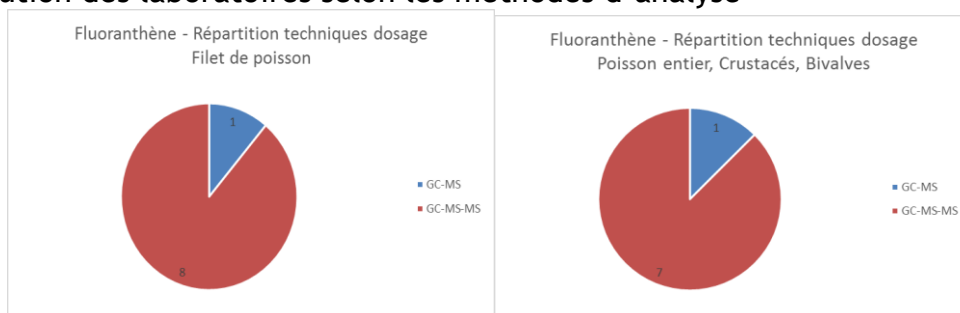


Représentation des LQ selon les laboratoires, comparaison avec LQ Aquaref et NQE biote

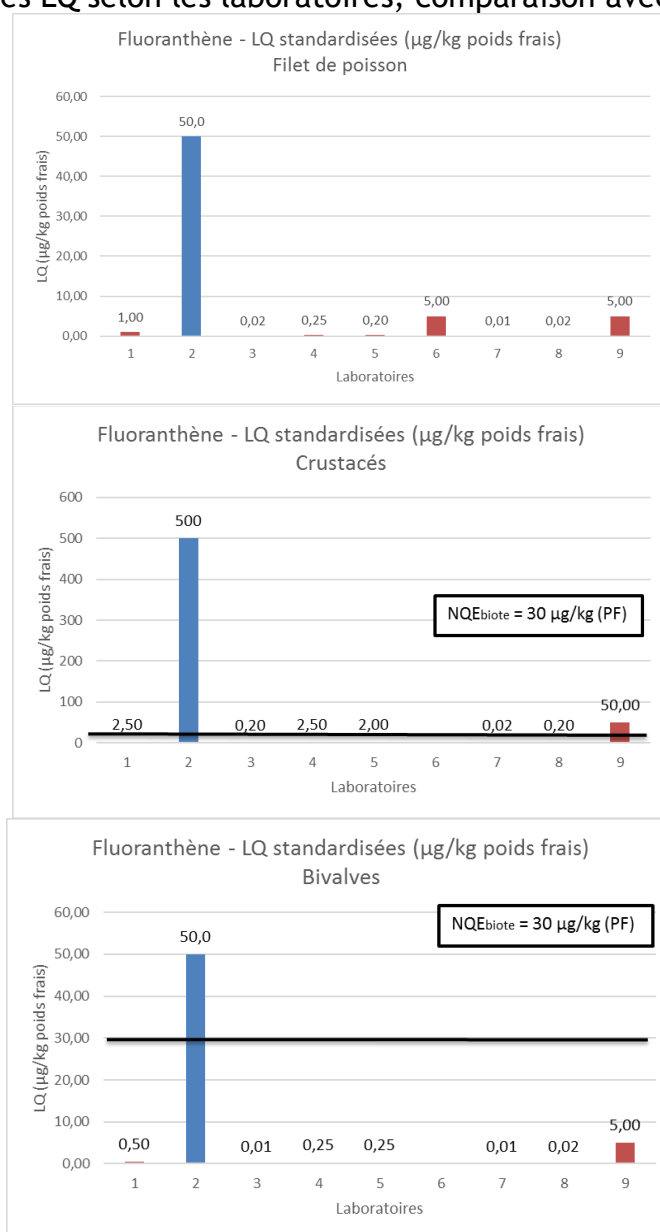


Fluoranthène

Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

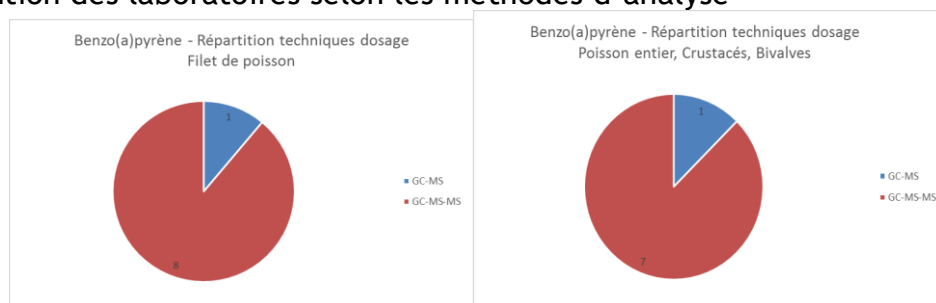


Représentation des LQ selon les laboratoires, comparaison avec NQE biote

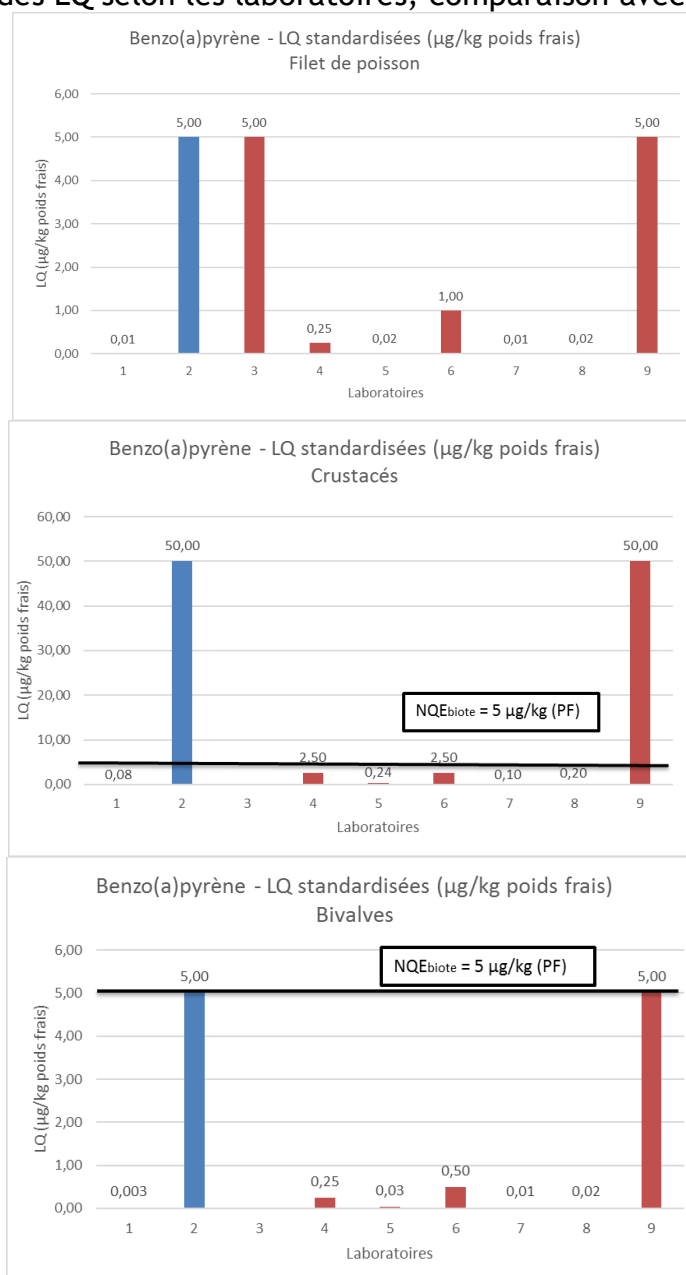


Benzo(a)pyrène

Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

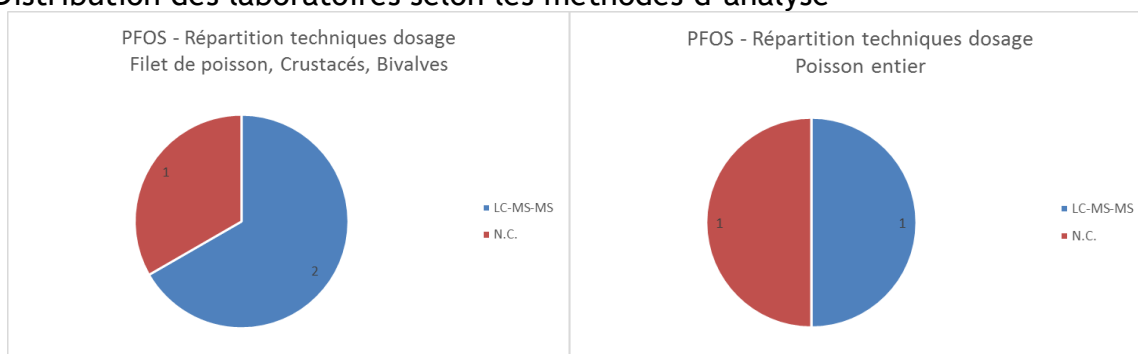


Représentation des LQ selon les laboratoires, comparaison avec NQE biote

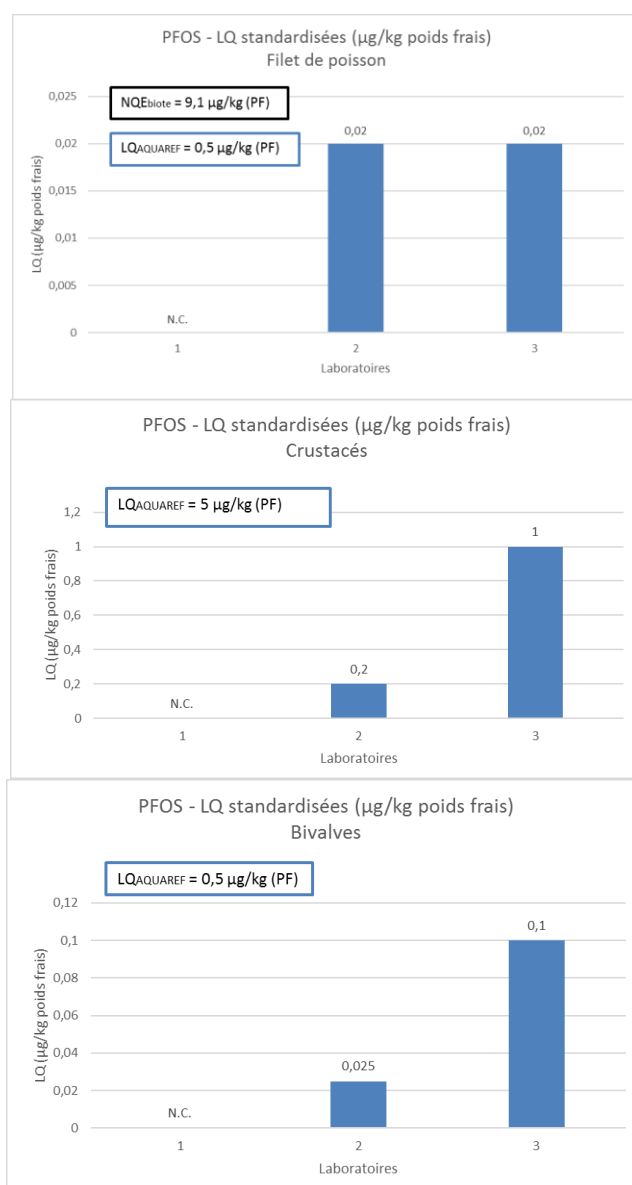


PFOS

Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

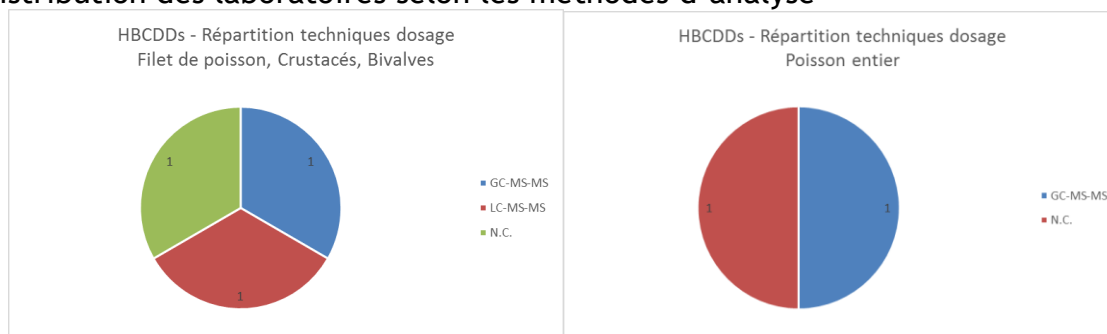


Représentation des LQ selon les laboratoires, comparaison avec LQ Aquaref et NQE biote

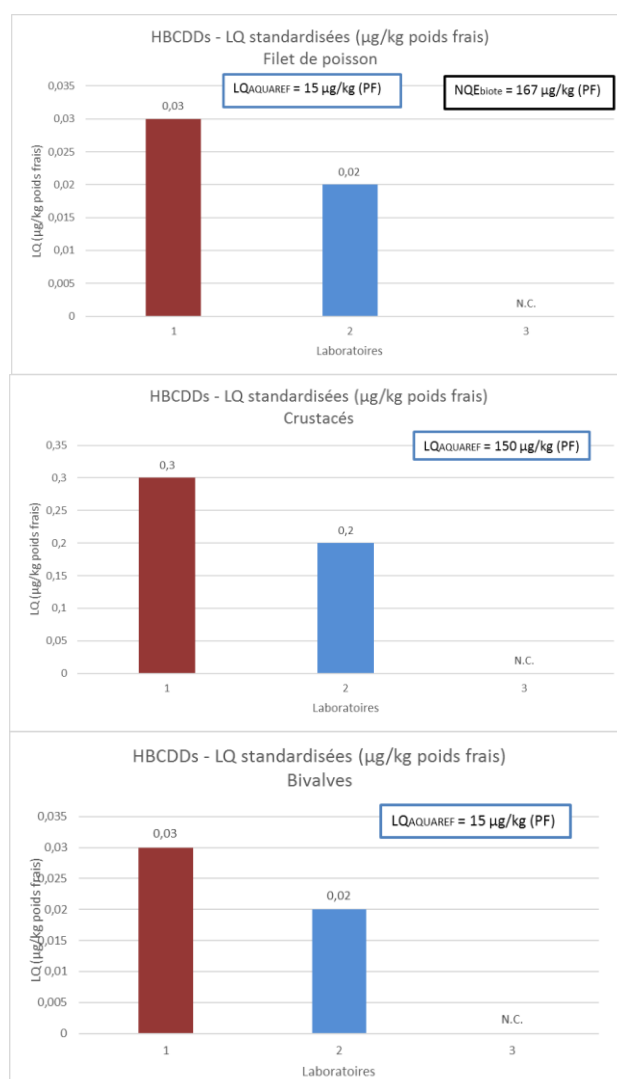


HBCDD

Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

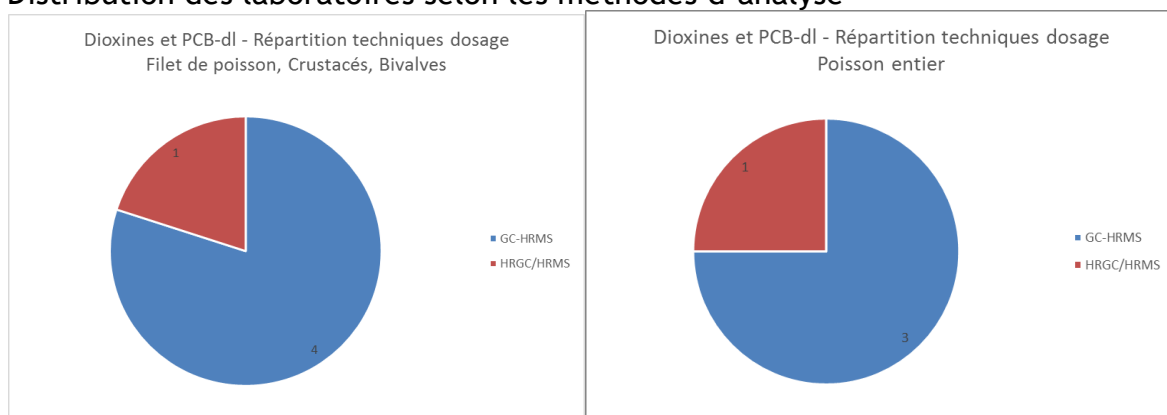


Représentation des LQ selon les laboratoires, comparaison avec LQ Aquaref et NQE biote

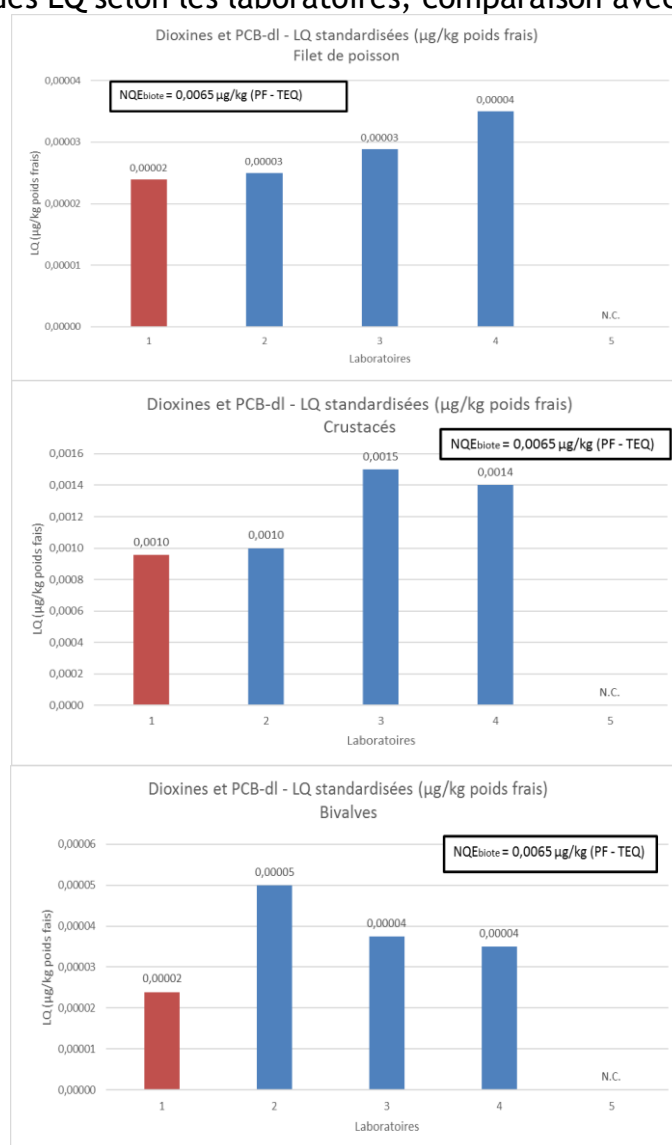


Dioxines, Furanes et PCB-dl

Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

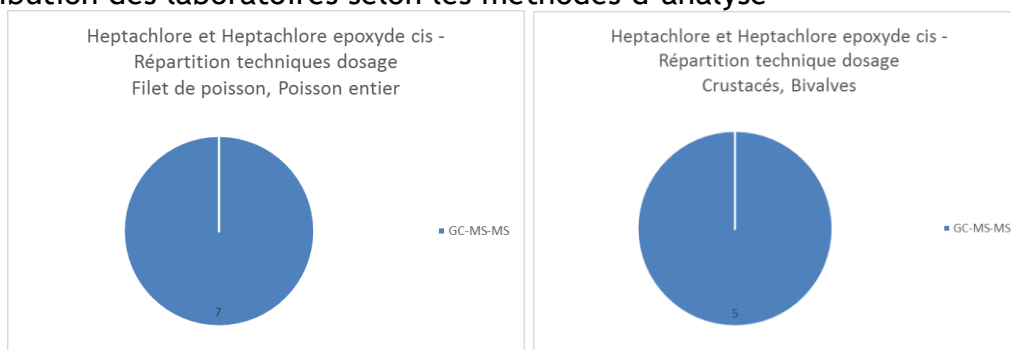


Représentation des LQ selon les laboratoires, comparaison avec NQE biote

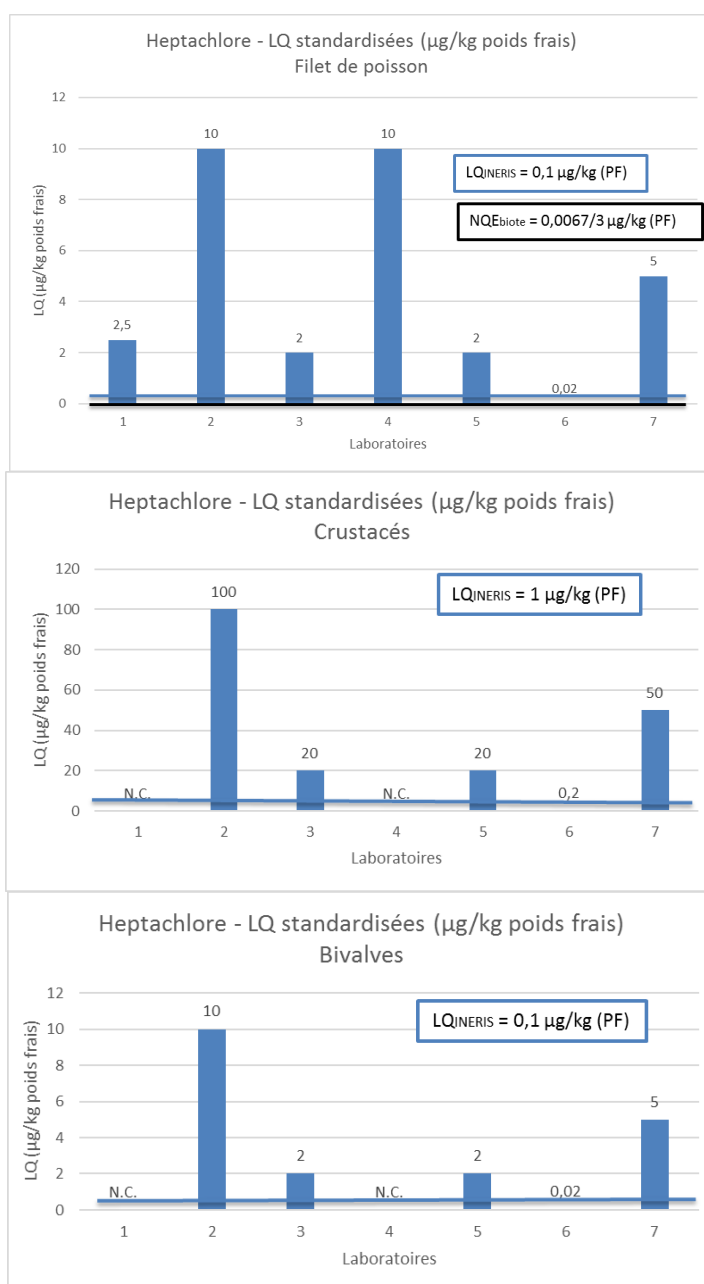


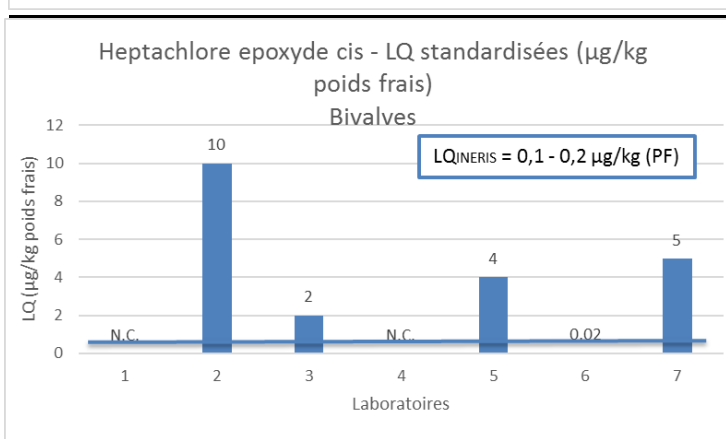
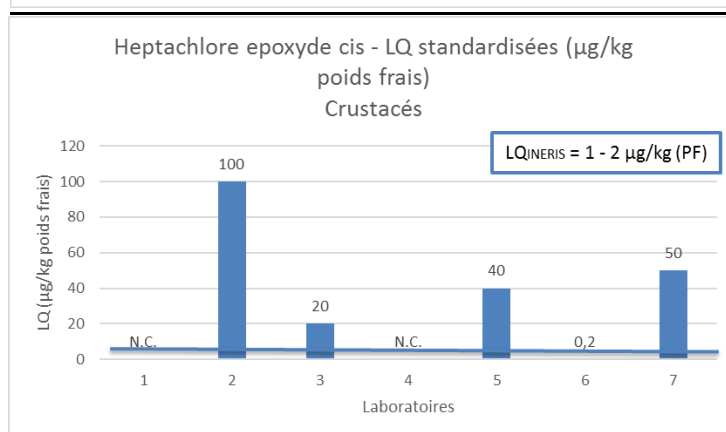
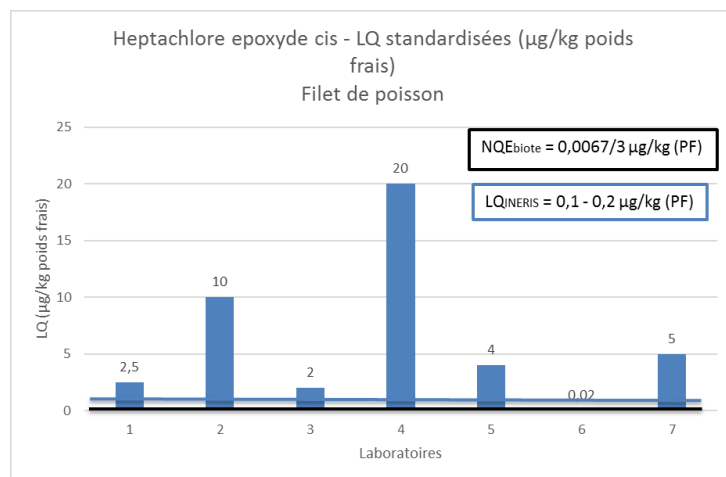
Heptachlore et Heptachlore Epoxyde

Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse



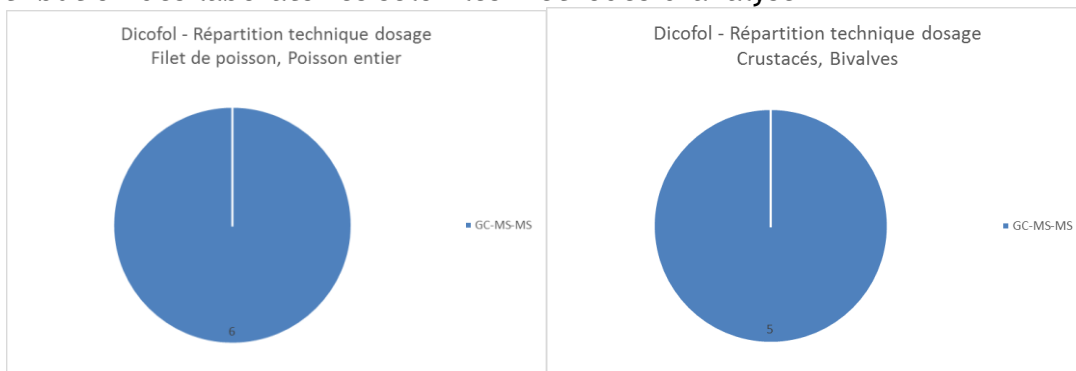
Représentation des LQ selon les laboratoires, comparaison avec LQ AQUAREF et NQE biote



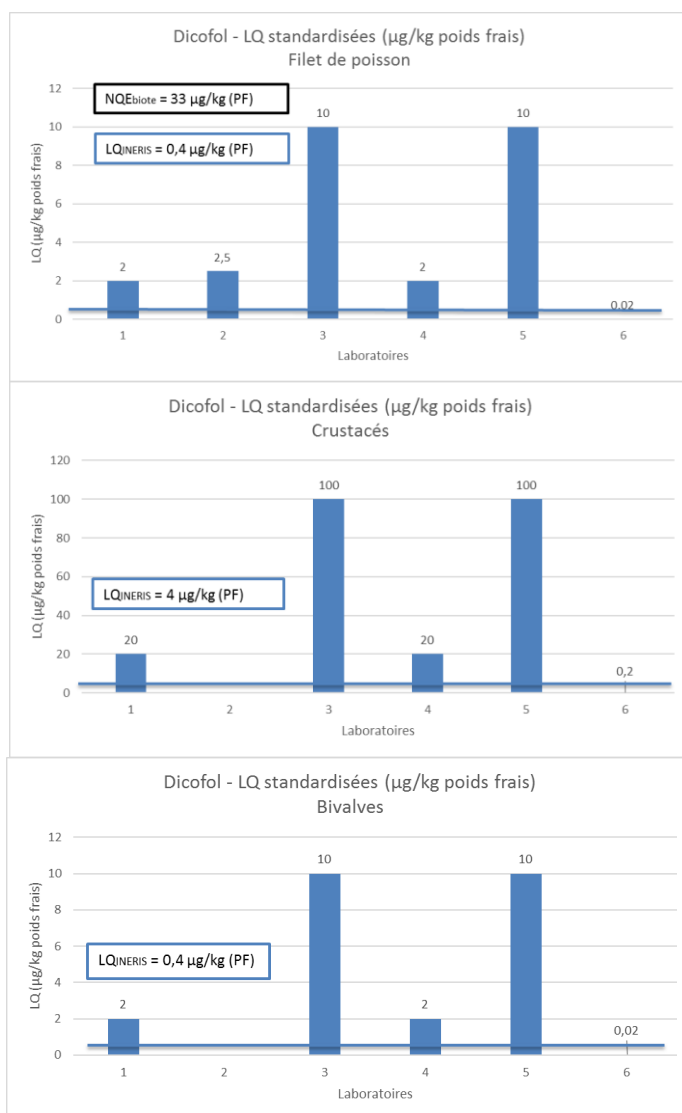


Dicofol

Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

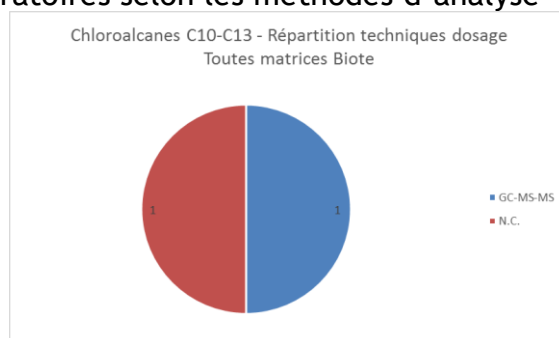


Représentation des LQ selon les laboratoires, comparaison avec NQE biote

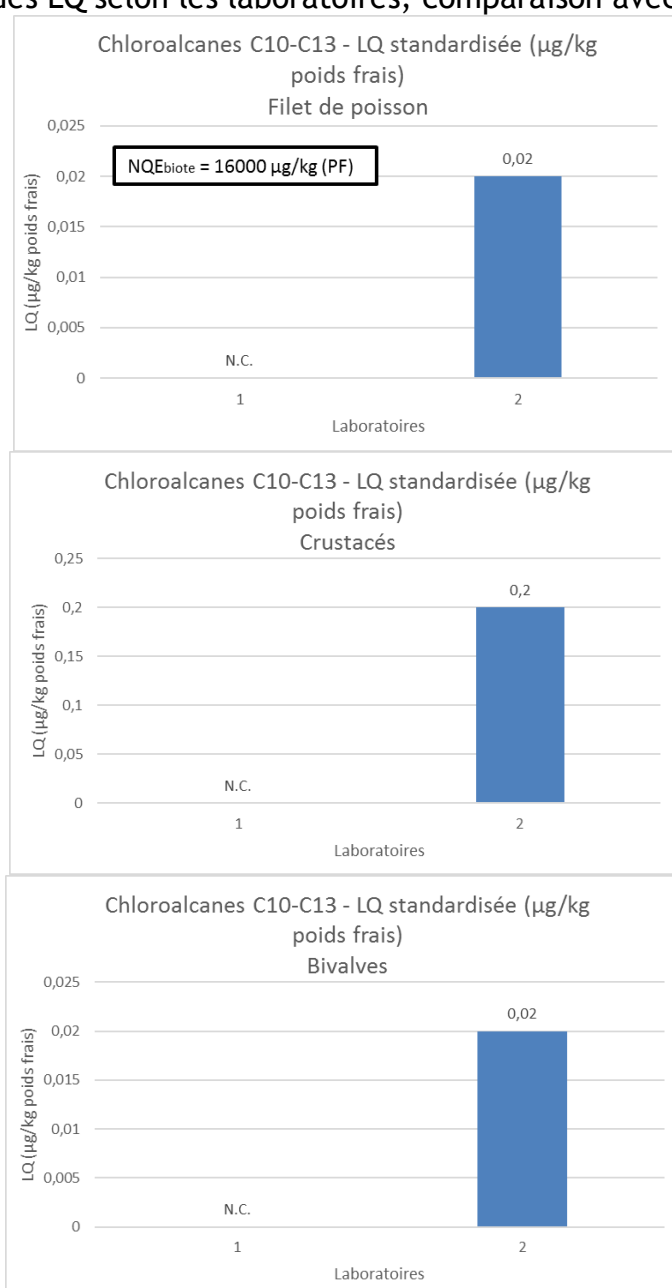


Chloroalcanes à chaines courtes C10-C13

Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

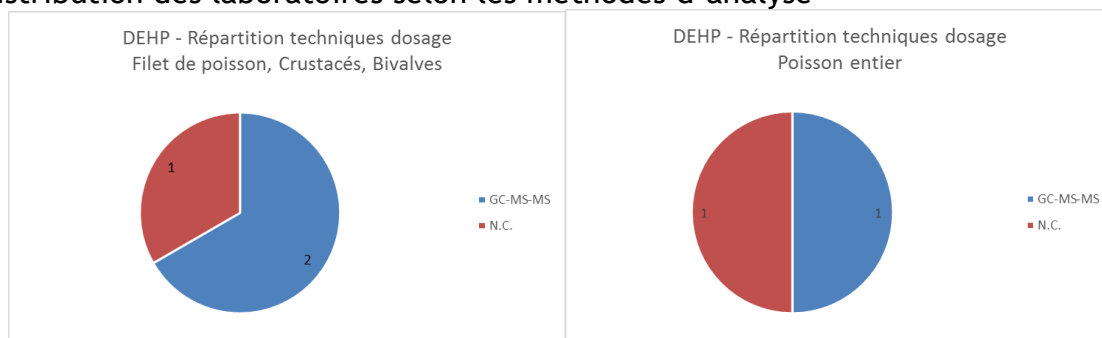


Représentation des LQ selon les laboratoires, comparaison avec NQE biote

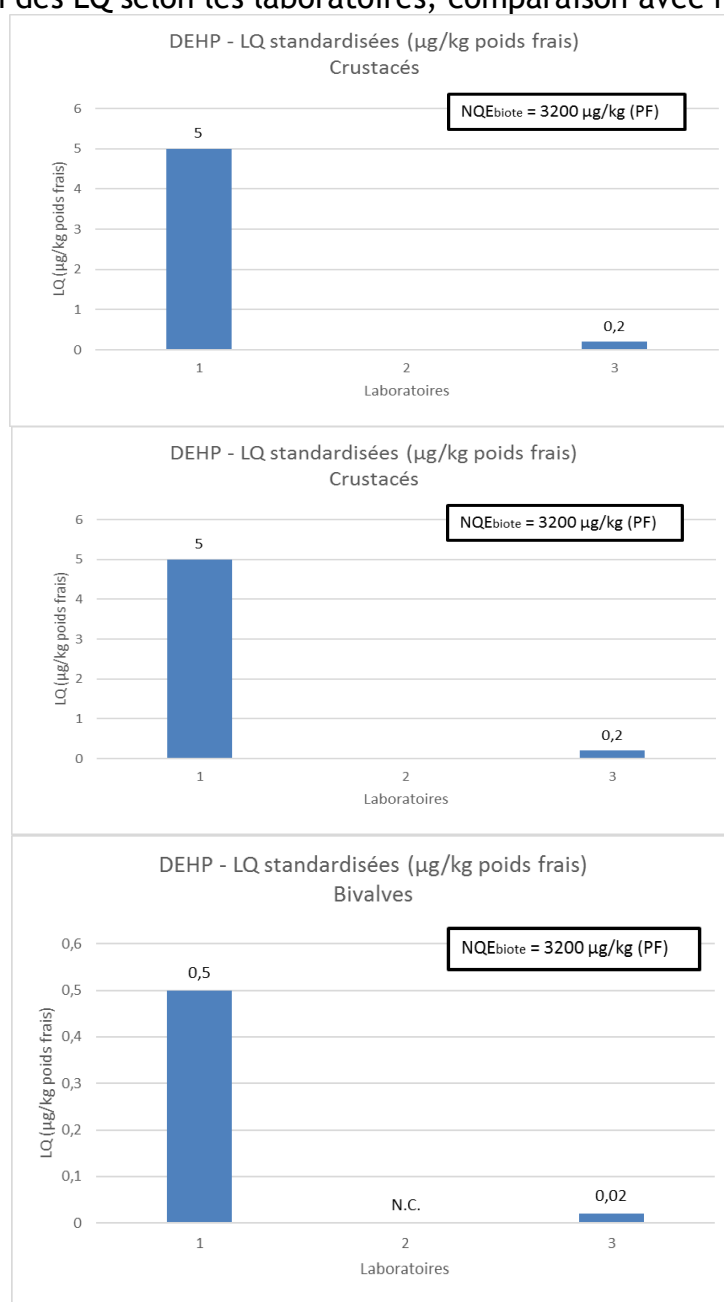


DEHP

Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

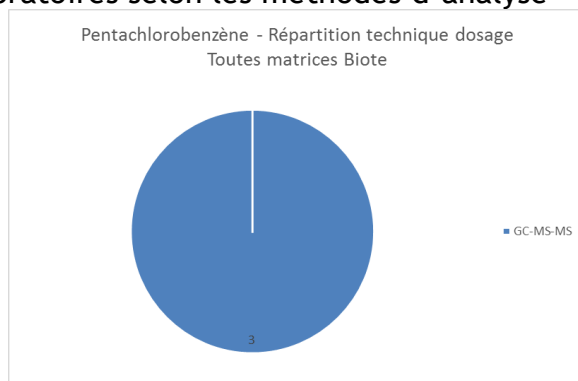


Représentation des LQ selon les laboratoires, comparaison avec NQE biote

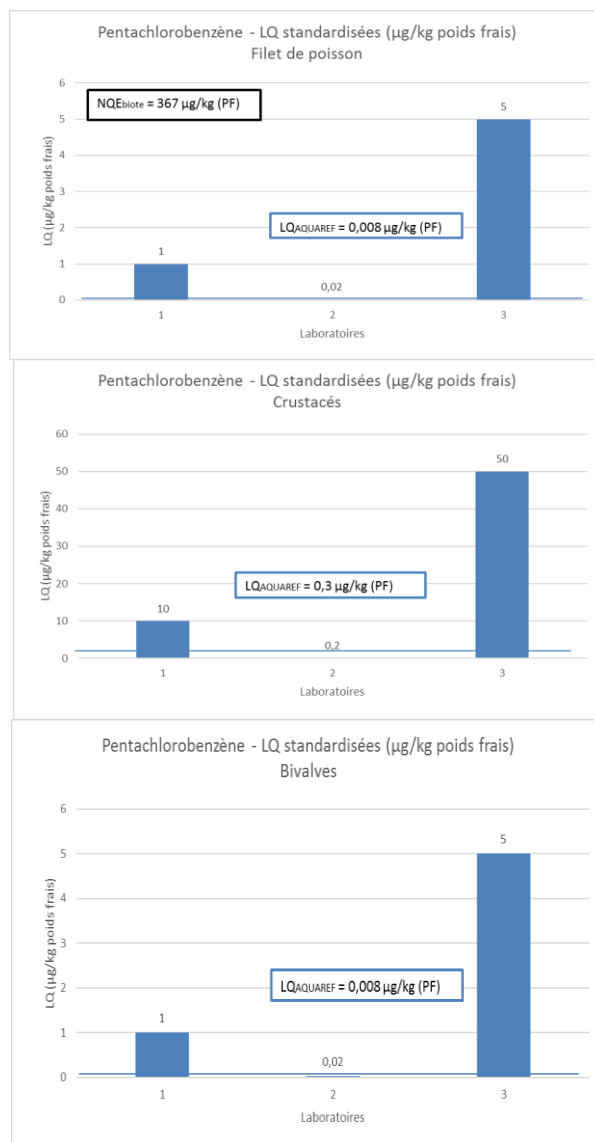


Pentachlorobenzène

Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse



Représentation des LQ selon les laboratoires, comparaison avec LQ Aquaref et NQE biote



ANNEXE 3

Propositions de LQ pour les dioxines, furanes et PCB-dl

Dioxines, furanes, PCB-dl	Code SANDRE	Poissons	Bivalves	Crustacés
		LQ (µg/kg PF)	LQ (µg/kg PF)	LQ (µg/kg PF)
1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzodioxine	2566	4,0E-05	4,0E-04	5,0E-04
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzodioxine	2575	2,0E-05	2,0E-04	2,5E-04
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofurane	2596	1,3E-05	5,0E-05	2,5E-04
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofurane	2597	1,3E-05	5,0E-05	2,5E-04
1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo[b,e][1,4]dioxine	2571	1,3E-05	2,5E-05	2,5E-04
1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzofurane	2591	1,3E-05	2,5E-05	2,5E-04
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane	2592	1,3E-05	2,5E-05	2,5E-04
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxine	2572	1,3E-05	2,5E-05	2,5E-04
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofurane	2594	1,3E-05	2,5E-05	2,5E-04
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo-p-dioxine	2573	1,3E-05	2,5E-05	2,5E-04
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofurane	2588	1,3E-05	2,5E-05	2,5E-04
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-p-dioxine	2569	1,3E-05	2,5E-05	2,5E-04
2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane	2593	1,3E-05	2,5E-05	2,5E-04
2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofurane	2589	1,3E-05	2,5E-05	2,5E-04
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofurane	2586	6,0E-06	4,0E-05	5,0E-05
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxine	2562	6,0E-06	1,0E-05	5,0E-05
Octachlorodibenzofuranne	5248	2,6E-05	1,0E-04	5,0E-04
PCB 105	1627	1,0E-03	4,0E-03	2,0E-02
PCB 114	5433	1,0E-03	4,0E-03	2,0E-02
PCB 118	1243	6,2E-03	2,4E-02	1,2E-01
PCB 126	1089	1,5E-04	3,0E-04	1,0E-03
PCB 156	2032	1,0E-03	4,0E-03	2,0E-02
PCB 157	5435	1,0E-03	4,0E-03	2,0E-02
PCB 167	5436	1,0E-03	4,0E-03	2,0E-02
PCB 169	1090	1,5E-04	3,0E-04	1,0E-03
PCB 77	1091	8,0E-05	8,0E-04	1,0E-03
PCB 81	5432	5,2E-05	2,0E-04	1,0E-03
PCB123	5434	1,0E-03	4,0E-03	2,0E-02
PCB189	5437	1,0E-03	4,0E-03	2,0E-02