

RECOMMANDATIONS DE PERFORMANCES A EXIGER POUR LA SURVEILLANCE DE SUBSTANCES PRIORITAIRES HYDROPHOBES DANS LES SEDIMENTS CONTINENTAUX

**SUBSTANCES DE L'ETAT ECOLOGIQUE ET CANDIDATES DE
L'ETAT CHIMIQUE (2012)**

Action A – Recommandation, aide à la décision

Lionard E. et Coquery M.
Avec la collaboration de J-P Ghestem (BRGM)
Décembre 2014

Programme scientifique et technique
Année 2013

Rapport final

En partenariat avec



AVEC LE SOUTIEN DE

ET DE



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2013, Action A (« Recommandation, aide à la décision ») dans le cadre du partenariat ONEMA-Irstea 2013, au titre de l'action 75 « Recommandation, aide à la décision ».

Auteurs :

Eva Lionard
Irstea
eva.lionard@irstea.fr

Marina Coquery
Irstea
marina.coquery@irstea.fr

Vérification du document :

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

François Lestremau
Marie-Pierre Strub
INERIS
francois.lestremau@ineris.fr
marie-pierre.strub@ineris.fr

Les correspondants

Onema : Isabelle Barthe Franquin, Onema DCIE, isabelle.barthe-franquin@onema.fr

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

Référence du document : Lionard E., Coquery M. (2014). Recommandations de performances à exiger pour la surveillance de substances prioritaires hydrophobes dans les sédiments continentaux - Substances de l'état écologique et candidates de l'état chimique (2012). Rapport final. Irstea-Aquaref, 27p.

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

SOMMAIRE

Contexte	10
1. Définitions	11
2. Méthodologie et compilation des données.....	10
2.1 Méthodologie générale	10
2.2 Description du tableau de compilation des données	12
2.2.1 Identification des substances concernées (partie bleue)	12
2.2.2 Informations concernant les valeurs guides environnementales dans les sédiments (partie verte)	12
2.2.3 Informations concernant les valeurs guides environnementales, les limites de quantification et fréquences de quantification dans les sédiments extraites des travaux Aquaref (partie violette)	13
2.2.4 Performances analytiques des laboratoires prestataires pour l'analyse des substances prioritaires dans les sédiments et méthodes de référence (partie orange)	15
2.2.5 Informations relatives au choix de LQ _{séd} atteignable recommandée par AQUAREF (partie blanche)	16
2.3 Tableau de synthèse	17
3. Données bibliographiques	21
4. Conclusions et perspectives	24
Références.....	25

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Récapitulatif du tableau de données pour la matrice sédiment (partie 1).....	18
Tableau 1 : Récapitulatif du tableau de données pour la matrice sédiment (partie 2).....	19
Tableau 2 : LQ des méthodes de référence utilisant de l'appareillage haute résolution et comparaison à la VGE ciblée	20
Tableau 3 : Revue bibliographique sur les performances analytiques sur 4 substances : PFOS, MCPA, oxadiazon et linuron (partie 1).....	22
Tableau 3 : Revue bibliographique sur les performances analytiques sur 4 substances : PFOS, MCPA, oxadiazon et linuron (partie 2).....	23
Tableau 4 : Synthèse de l'étude bibliographique	24

LIMITES DE QUANTIFICATION RECOMMANDEES POUR LA SURVEILLANCE DES SUBSTANCES PRIORITAIRES DANS LES
SEDIMENTS CONTINENTAUX

E. LIONARD, M. COQUERY

RESUME

Ce rapport a pour objectif de définir les recommandations d'AQUAREF en termes de limites de quantification (LQ) pour la matrice sédiment pour certaines substances de l'état écologique et de la proposition de révision de la directive cadre sur l'eau (2012) (19 substances ou familles de substances organiques hydrophobes [$\log K_{ow} > 3$] et 4 métaux). Ces recommandations prennent en compte, dans la mesure du possible, à la fois les objectifs de surveillance environnementale mais aussi les capacités analytiques actuelles des laboratoires prestataires.

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 » (VGE). 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. À l'heure actuelle aucune norme de qualité environnementale (NQE) n'existe pour la matrice sédimentaire. Ces VGE 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 avons comparé les LQ aux TEC (Threshold Effect Concentration).

Grace aux informations récoltées, nous avons recommandé une $LQ_{séd}$ en dessous de 30% de la VGE pour 7 substances ou familles de substances à savoir le quinoxifène, les hexabromocyclododécane, l'aclonifène, l'arsenic, le chrome, le cuivre et le zinc. Pour 7 substances ou familles de substances, la $LQ_{séd}$ ne permet pas d'atteindre la VGE. En utilisant un appareillage de haute résolution, ce nombre de substances ou familles de substances peut être réduit à 4.

Pour les 6 substances ou familles de substances pour lesquelles aucune VGE n'existe à l'heure actuelle (2013), des travaux supplémentaires sur la définition de VGE devront être effectués afin de pouvoir statuer sur une $LQ_{séd}$ prenant en compte l'aspect environnemental. Cependant, malgré l'absence de VGE, des $LQ_{séd}$ ont été recommandées pour les polychlorobenzodioxines (PCDD), polychlorodibenzofuranes (PCDF), terbutrine et diclofénac.

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

REQUIRING PERFORMANCE RECOMMENDATIONS FOR THE MONITORING OF HYDROPHOBIC PRIORITY SUBSTANCES IN CONTINENTAL SEDIMENT

E. LIONARD, M. COQUERY

ABSTRACT

The aim of this work is to define AQUAREF recommendations in terms of limits of quantification (LQ) in the sediment matrix for substances of the ecological status and substances of the proposal to revise the Water Framework Directive (2012) (19 hydrophobic substances or families of substances [$\log K_{ow} > 3$] and 4 metals). These recommendations take into account environmental monitoring objectives and also the capacities of the service provider laboratories.

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” (VGE). All these information have been obtained in collaboration with INERIS and ONEMA.

These VGE are not regulatory indicative values. Currently, Environmental Quality Standards (EQS) in sediment 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 K_{oc} do not exist, LQ are compared to TEC (Threshold Effect Concentration).

We recommended a LQ under 30 % of the guide value for 7 substances or families of substances namely quinoxifen, hexabromocyclododecane, aclonifen, arsenic, chromium, copper and zinc. VGE can't be reached with the recommended LQ for 7 substances or families of substances. This number can be reduced to 4 if high resolution equipment is used.

The 6 substances or family of substances for which no LQ has been defined, additional work must be done on guide values in order to determine a LQ taking into account the environmental aspect. However, despite the absence of VGE, a LQ_{sed} has been recommended for the polychlorobenzodioxines (PCDD), the polychlorodibenzofuranes (PCDF), terbutrine and diclofénac.

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

Remerciements :

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

- Sandrine Andres, Fabrizio Botta, Valéria Dulio, Christine Feray et Anne Morin de l'INERIS.
- Olivier Perceval de l'ONEMA.
- Hélène Giot de l'AE RMC.

Liste d'abréviations :

DCE : Directive cadre sur l'eau

NQE : Norme de qualité environnementale

log K_{ow} : Coefficient de partage octanol/eau

LQ_{séd} : LQ recommandée pour la mesure des substances prioritaires dans les sédiments

LQ : Limite de quantification

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

VGE : Valeur guide environnementale

LD : Limite de détection

SQG : (« Sediment Quality Guidelines ») Valeurs guides pour la qualité des sédiments

AE RMC : Agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse

SP : Substance prioritaire

TEC : (« Threshold Effect Concentration ») Correspond à une concentration en dessous de laquelle on ne se s'attend pas à observer des effets (Mac Donald, 2002)

PEC : (« Probable Effect Concentration ») Correspond à une concentration à partir de laquelle une forte probabilité d'avoir des effets est attendue (Mac Donald, 2002)

QS : (« Quality standard ») Normes de qualité

EqP : Equilibre de partage

PNEC : (« Predicted No Effect Concentration ») Correspond à la concentration d'une substance chimique au-dessous de laquelle il ne devrait pas y avoir d'effets nocifs sur les organismes des écosystèmes considérés (Annexe I du règlement REACH).

RCS : Réseau de contrôle de surveillance

PCDD : Polychlorodibenzo-p-dioxines

PCDF : Polychlorodibenzo-furanes

PCB-DL : Polychlorobiphényles de type dioxine-like

BFR : (« Brominated Flame Retardant ») Retardateurs de flamme bromés

FQ : Fréquence de quantification (exprimée en %)

PFOS : Acide perfluorooctanesulfonique

MCPA : Acide 4-chloro-2-méthyl phénoxy acétique

Contexte

Ce travail est basé sur la proposition de directive de janvier 2012 (CE, 2012), car la directive 2013/39/CE (CE, 2013) n'était pas encore parue lors de la définition de ce travail. Le choix des substances et leur dénomination suit donc le texte de cette proposition de directive.

La directive cadre sur l'eau (DCE ; CE, 2000), la directive « fille » (CE, 2008) et la directive 2013/39/CE amendant les précédentes (CE, 2013) définissent les 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, 2010a), des prélèvements d'eau doivent être effectués de façon mensuelle sur les cours d'eau. De plus, lorsque le support sédiment est considéré pertinent (suivi d'une substance hydrophobe), des prélèvements de sédiment doivent être effectués régulièrement.

Les substances prioritaires et candidates de la proposition de révision de la directive (CE, 2012) et les substances de l'état écologique (MEDD, 2010b) sont ciblées dans ce rapport¹. Les substances organiques présentant un log de K_{ow} (coefficient de partage octanol/eau) supérieur à 3, ce qui signifie que la substance est potentiellement adsorbable et accumulable et donc pertinente pour une surveillance dans les sédiments, sont étudiées. Ce rapport cible d'une part, 16 substances ou familles de substances organiques de la proposition de révision de la directive (CE, 2012), et d'autre part, les 4 métaux et 3 substances organiques de l'état écologique.

L'objectif de ce travail est de définir les recommandations d'AQUAREF en termes de limites de quantification (LQ) pour la surveillance environnementale. Ces recommandations de performances sont à exiger dans les cahiers des charges des opérations de surveillance de substances prioritaires dans les sédiments. Les LQ recommandées pour les couples paramètre - matrice dans le cas des sédiments ($LQ_{séd}$) correspondent à un optimum entre coût analytique, performance, et technique analytique disponible pour les laboratoires prestataires.

Pour cela il est essentiel d'une part, d'étudier les capacités des laboratoires prestataires en termes de LQ pour les substances ciblées dans la matrice sédiment, et d'autre part d'avoir une vision d'ensemble des performances analytiques (LQ) des laboratoires de recherche. Nous avons effectué un recensement des LQ données par les méthodes des laboratoires prestataires, les méthodes développées et validées par Aquaref, et les méthodes de référence. D'autre part, ces LQ doivent être confrontées aux valeurs guides environnementales (VGE) afin de prendre en compte la protection de l'environnement et de recommander une $LQ_{séd}$ pertinente. La vérification de la pertinence est renforcée par une confrontation de la $LQ_{séd}$ aux données de surveillance.

1. Méthodologie et compilation des données

1.1 Méthodologie générale

Nous avons mené un travail de collecte d'information dans le but de recommander une $LQ_{séd}$ atteignable par les laboratoires prestataires et prenant en compte l'aspect écotoxicologique (protection de de l'environnement) pour 19 substances prioritaires (SP) ou famille de SP organiques et 4 métaux (Cf. tableau annexe).

¹ Ce travail est basé sur la proposition de directive de 2012, car la directive 2013/39/CE n'était pas encore publiée lors de la définition de ce travail. Les substances : diclofénac, β estradiol et α éthinylestradiol figurent comme SP dans la proposition de directive de 2012, tandis qu'elles figurent dans la liste de vigilance de la directive 2013/39/CE.

Nous avons à disposition les capacités des laboratoires de la base de données LABEAU, mais pour un grand nombre de substances, ces informations ne suffisaient pas pour définir les capacités des laboratoires prestataires en termes de LQ atteignable. Ainsi, une enquête complémentaire auprès des laboratoires prestataires a été lancée par AQUAREF, en 2012, afin d'obtenir plus d'informations sur les LQ atteintes par ces laboratoires dans les sédiments.

Parallèlement à ce recensement des performances des laboratoires, des recherches ont été menées afin d'identifier les méthodes analytiques de référence (NF/CEN/ISO et EPA) traitant des substances ciblées dans la matrice sédiment et d'en extraire les données de validation sur les LQ dans les sédiments. La même démarche a été réalisée pour les méthodes d'analyse des laboratoires de recherche, notamment au travers des fiches Méthodes AQUAREF. Lors de ce recensement, les LQ atteintes avec un matériel « de routine » ont été privilégiées aux LQ atteintes avec des appareils haute résolution (e.g., haute résolution pour la spectrométrie de masse ou la chromatographie) sauf pour l'analyse des PCDD/PCDF du fait de la réglementation.

Les $LQ_{\text{séd}}$ recommandées doivent permettre d'atteindre les NQE selon les prescriptions de la directive QA/QC (i.e. la LQ à atteindre doit être inférieure ou égale à 30% de la NQE) (CE, 2009). En absence de NQE dans les sédiments, des valeurs guides environnementales (VGE) 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 VGE. Nous avons aussi recensé les valeurs guides pour la qualité des sédiments (SQG) que sont les TEC (Threshold Effect Concentration) (MacDonald *et al.*, 2000) afin de compléter ces informations.

Etant donné le faible niveau d'information pour les substances ciblées, les travaux d'Aquaref traitant de l'analyse des substances pertinentes accumulables dans les sédiments (Schiafone *et al.*, 2009 et 2011) ont été revus afin d'en extraire des VGE, fréquences de quantification (FQ) et LQ.

Malgré ce travail de collecte d'information, nous ne sommes pas en mesure de recommander une $LQ_{\text{séd}}$ pour toutes les substances. Afin de compléter nos connaissances sur les performances des laboratoires ainsi que sur les concentrations retrouvées dans l'environnement, une recherche bibliographique a été effectuée sur les 4 substances présentant le moins d'information, à savoir PFOS, MCPA, oxadiazon et linuron.

L'ensemble de ces données a été analysé et, lorsque possible, une recommandation de $LQ_{\text{séd}}$ atteignable est formulée.

Cette recommandation est le résultat d'un compromis entre coût analytique, performance des laboratoires prestataires, performance des méthodes de référence et aspect écotoxicologique.

Un code couleur a été établi afin de mettre en avant la correspondance entre la $LQ_{\text{séd}}$ recommandée et la VGE. L'attribution de la couleur verte aux $LQ_{\text{séd}}$ inférieures ou égales à 30% de la VGE permet de voir rapidement si, avec la $LQ_{\text{séd}}$ recommandée, l'évaluation de la qualité des sédiments serait possible.

Enfin, afin de vérifier la pertinence de la $LQ_{\text{séd}}$ atteignable avec les teneurs qui sont retrouvées dans l'environnement, nous avons récolté des informations auprès du réseau de surveillance de l'agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse (AE RMC) sur le suivi des micropolluants dans les sédiments pour les années 2000 à 2012.

1.2 Définitions

Comme défini dans le rapport de S. Schiafone et M. Coquery (2009), les méthodes de référence sont soit les normes (AFNOR, ISO, CEN) soit les méthodes EPA.

L'ensemble de ce rapport traite de limites de quantification. Il est donc nécessaire de préciser avant toute chose que les LQ peuvent être déterminées différemment selon que les laboratoires soient accrédités ou pas. Ainsi les LQ validées selon la norme NF T 90-210 (AFNOR, 2009) sont probablement plus hautes que les LQ (ou les limites de détection - LD) déterminées par le rapport signal sur bruit (Pharmacopée Européenne, 2013)².

Les données de performances établies de manières différentes ne sont pas *stricto sensu* comparables. Cependant, nous considérons que ces deux manières de calculer les LQ mènent à des LQ d'un même ordre de grandeur.

L'ensemble des LQ et valeurs guides environnementales présentées dans ce rapport (et dans le tableau annexe) sont exprimées en poids sec.

1.3 Description du tableau de compilation des données

Le tableau annexe est découpé en 5 parties. La partie bleue traite de l'identification des SP. La partie verte recense l'ensemble des VGE disponibles. La partie violette reprend les informations sur les LQ présentes dans les travaux effectués par Aquaref. La partie orange regroupe l'ensemble des LQ des laboratoires prestataires et des méthodes de référence. La dernière partie (en blanc) rassemble les informations explicitant le choix de la LQ_{séd} atteignable recommandée et son applicabilité.

1.3.1 Identification des substances concernées (partie bleue)

Cette partie concerne l'identification de la substance étudiée. Les 16 substances ou familles de substances sont décrites selon l'ordre donné dans la DCE (CE, 2013), puis se trouvent les 4 métaux et 3 substances organiques hydrophobes de l'état écologique. Pour une identification plus aisée, le code Sandre, le numéro CAS et la famille de la substance sont également indiqués. Le log de Kow (coefficient de partage octanol/eau) est précisé, ainsi que la source justifiant le choix de la substance pour cette étude. Les log de Kow sont extraits du portail substances chimiques de l'INERIS³.

1.3.2 Informations concernant les valeurs guides environnementales dans les sédiments (partie verte)

Les valeurs guides environnementales (VGE) sont des valeurs indicatives non réglementaires. À l'heure actuelle aucune NQE n'existe pour la matrice sédiment. Ces VGE 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. Pour les métaux et certaines substances, les VGE indiquées sont les TEC (MacDonald *et al.*, 2000).

- *Valeurs guide pour la qualité des sédiments (Sediment Quality Guideline (SQG) for freshwater ecosystems)*

Ces valeurs guides 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 (MacDonald *et al.*, 2000). Pour l'établissement de ces valeurs de SQG, les études toxicologiques ont porté sur des 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

² Usuellement $LQ = 10 \cdot \text{signal} / \text{bruit}$ et $LD = 3 \cdot \text{signal} / \text{bruit}$

³ <http://www.ineris.fr/substances/fr/> (consulté le 02/12/2013)

concentrations reflètent la toxicité des substances en présence d'autres contaminants dans le sédiment.

Informations extraites du document et présentées dans le tableau annexe :

La TEC (Threshold effect concentration, µg/kg) correspond à la concentration en dessous de laquelle aucun effet n'a été constaté et la PEC (Probable effect concentration, µg/kg) 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 (MacDonald *et al.*, 2000) permet d'évaluer la pertinence de la LQ_{séd} choisie ou de fournir une VGE en absence de plus d'information.

- *Informations extraites des dossiers Européens*

Informations extraites du document et présentées dans le tableau annexe :

Les VGE correspondent à des normes de qualité (quality standards - QS) et sont soit issues de calcul 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 VGE sont disponibles, nous accordons plus de confiance aux valeurs toxicologiques (Cf. Olivier Perceval, communication personnelle). Ces informations, issues des travaux européens⁴ sur les NQE, ont été fournies par l'Onema (tableau Excel NQE_INERIS du 12/10/2010).

Les VGE obtenues ont été calculées selon les calculs détaillés dans le Technical Guidance Document (EC, 2011).

1.3.3 Informations concernant les valeurs guides environnementales, les limites de quantification et fréquences de quantification dans les sédiments extraites des travaux Aquaref (partie violette)

- *Proposition pour la révision de la liste des « polluants spécifiques de l'état écologique » (Dulio et al., 2012)*

Informations extraites du document et présentées dans le tableau annexe :

Les valeurs seuils (PNEC) proposées ne sont pas déduites de valeurs écotoxiques sur organismes benthiques et elles n'ont pas pour objectif la protection des populations des sédiments. Elles ont été obtenues par une conversion reposant sur la méthode du coefficient de partage à l'équilibre. Elles correspondent donc à des concentrations dans le sédiment équivalentes aux concentrations dans l'eau quand le système est à l'équilibre. Le calcul est effectué à partir du coefficient de partition entre l'eau et les solides (Koc), normalisé par rapport à la teneur en carbone organique. La méthode présente de nombreuses approximations, à commencer par l'hypothèse que le système est à l'équilibre, mais constitue aujourd'hui une méthode consensuellement admise. Trois PNEC sont utilisées dans le tableau selon les informations disponibles, à savoir :

- PNEC ECO : valeurs seuil pour l'état écologique (PNEC écologiques) qui prennent en compte à la fois la toxicité pour les organismes aquatiques et l'empoisonnement secondaire des prédateurs (valeurs validées par l'INERIS) ;
- PNEC : PNEC_{eau} qui ne prennent en compte que la toxicité pour les organismes aquatiques, et non l'empoisonnement secondaire (valeurs validées par l'INERIS) ;

⁴ 12th Meeting of the Working Group E on Chemical Aspects Agenda item 3(2)(b): Identification of new priority substances: EQS Derivation WG E(12)-11-03.2(B), EUROPEAN COMMISSION DIRECTORATE-GENERAL ENVIRONMENT, Directorate D - Water, Chemicals and Biotechnology, ENV.D1 - Water, Brussels, 26/01/2011.

- P-PNEC EXP: PNEC_{eau} dérivées à partir de EC50 et NOEC (données expérimentales) ; ni la complétude du jeu de données (au moins trois taxons couvrant trois niveaux trophiques), ni la validité des études n'ont été vérifiées. Un facteur de sécurité maximum a donc été appliqué par défaut.
- *Substances prioritaires candidates DCE : méthodes d'analyse disponibles et capacités analytiques des laboratoires (Mathon et al., 2011).*

L'objectif principal du document étudié est de faire le point sur les méthodes disponibles pour l'analyse de certaines substances prioritaires DCE dans les eaux, les sédiments et le biote, ainsi que sur les capacités analytiques des laboratoires français. Des informations sur le nombre de laboratoires agréés et accrédités (consultation de la base de données LABEAU et du site du COFRAC) sont également fournies.

Informations extraites du document et présentées dans le tableau annexe :

Nous avons recensé les normes de qualité environnementale provisoires (NQEp ; µg/kg) : il s'agit de valeurs validées par le "Expert Group on Review of Priority Substances", travaillant sous l'égide du Working Group E (Cf. note de bas de page 13).

Limites de quantification des laboratoires (LQ labos ; µg/kg) : les données sont extraites d'une enquête réalisée en 2011 (sur la base du volontariat) auprès des laboratoires prestataires. Un questionnaire avait été diffusé par le biais de la commission AFNOR micropolluants organiques (T91M). Neuf réponses ont été reçues et exploitées afin de connaître les LQ et les principes techniques des méthodes.

- *Etude exploratoire 2012*

Cette étude concerne la recherche des substances émergentes dans les eaux de surface continentales et littorales au niveau national, ainsi que dans des eaux souterraines des départements d'outre-mer. Elle a été initiée en 2012 par la direction de l'eau et de la biodiversité du ministère chargé de l'écologie. Elle permettra d'identifier les substances à enjeu en matière de développement, de connaissances toxicologiques et écotoxicologiques des substances et de techniques analytiques.

Informations extraites du document et présentées dans le tableau annexe :

Limites de quantification (LQ ; µg/kg) et fréquences de quantification (FQ %) : ces valeurs correspondent aux LQ annoncées pour le sédiment par les laboratoires de recherche impliqués dans cette étude (EPOC-LPTC université Bordeaux, Laboratoire d'hydraulique environnementale de Lausanne, IPREM université de Pau, CNRS-LYON UMR 5280 ISA) et à la FQ de chacune des substances sur un total de 110 échantillons de sédiment répartis sur le territoire national (cours d'eau continentaux et DOM, plan d'eau continentaux).

- *Données du réseau de contrôle AE*

Ces données du réseau de contrôle ont été fournies par les Agences de l'eau (AE) à Aquaref dans le cadre d'une étude réalisée à la demande de la direction de l'eau et de la biodiversité concernant l'établissement de LQ de substances pertinentes à atteindre dans les eaux de surface, les eaux souterraines et les sédiments continentaux.

Informations extraites et présentées dans le tableau annexe :

Limites de quantification (LQ ; $\mu\text{g}/\text{kg}$) : Ces valeurs correspondent aux LQ atteintes par les laboratoires travaillant pour le compte des Agences de l'eau. Entre crochets sont précisés les Agences de l'eau et la date des marchés concernés.

1.3.4 Performances analytiques des laboratoires prestataires pour l'analyse des substances dans les sédiments et méthodes de référence (partie orange)

Dans cette partie, des calculs de LQ médiane sont effectués. Lorsque le nombre de valeur est pair, nous avons choisi de présenter la plus forte des deux valeurs centrales.

- *LABEAU (2011)*

Les données présentées sont issues des informations de la base de données du site LABEAU (février 2011) qui regroupe les informations concernant les laboratoires agréés par le ministère chargé de l'environnement.

Informations extraites et présentées dans le tableau annexe :

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

À chaque valeur est associé le nombre minimum de laboratoires capable d'atteindre cette LQ. Pour les valeurs de LQ médianes présentées, le nombre minimum de laboratoires capables d'atteindre cette valeur a été estimée à l'aide des informations disponibles. Pour permettre de justifier le choix de la $LQ_{\text{séd}}$, le nombre total de laboratoires ayant renseigné les informations est indiqué. Afin d'avoir un maximum d'information, les unités exprimées en $\mu\text{g}/\text{kg}$ et $\mu\text{g}(\text{X})/\text{kg}$ 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 (AGLAE et ALCESE) et le biais de la commission AFNOR micropolluants organiques (T91M). 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.

Informations extraites et présentées dans le tableau annexe :

Limites de quantification minimales et médianes (LQ_{\min} , LQ_{med} ; $\mu\text{g}/\text{kg}$) : 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 parmi les 20 laboratoires réalisant des analyses sur les sédiments. Pour permettre de justifier le choix de la $LQ_{\text{séd}}$, 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 (Schiaivone et al., 2009)*

Le rapport étudié recense les normes et les méthodes d'analyse de référence 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 préférées.

Informations extraites du document et présentées dans le tableau annexe :

LQ normes ($\mu\text{g}/\text{kg}$) : 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.

- *Meilleure technique - Méthodes des laboratoires de recherche*

Informations présentées dans le tableau annexe :

LQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) 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 la technique analytique utilisée pour l'atteindre.

1.3.5 Informations relatives au choix de $LQ_{\text{séd}}$ atteignable recommandée par AQUAREF (partie blanche)

- *LQ ciblée*

Une des conditions de **qualité** requise pour qu'une méthode analytique soit applicable dans le cadre de la DCE est que la LQ soit inférieure ou égale à 30% de la NQE (directive QAQC, CE, 2009). Considérant cette condition, la LQ ciblée est 30% de la VGE définie pour le sédiment en absence de NQE pour la matrice sédiment.

- *Recommandation de $LQ_{\text{séd}}$ atteignable et application*

Cette colonne permet de mettre en avant ce qui peut aider au choix de la $LQ_{\text{séd}}$. Une recommandation de $LQ_{\text{séd}}$ est faite pour chaque substance.

La LQ ciblée correspond à 30% de la VGE. Dans le cas où plusieurs VGE sont renseignées, le choix de la VGE est fait selon l'ordre de priorité suivant : $QS_{\text{test tox}} > QS_{\text{calcul EqP}} > \text{TEC}$.

Pour le choix de la $LQ_{\text{séd}}$, les performances des laboratoires (enquêtes LABEAU 2011 et AQUAREF 2012) sont comparées à la LQ ciblée. Un compromis est fait entre performance minimale, nombre de laboratoires atteignant cette performance minimale et valeur guide.

La $LQ_{\text{séd}}$ atteignable 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 recommandation. La $LQ_{\text{séd}}$ est finalement comparée avec les résultats du réseau de l'AE RMC entre 2000 et 2012 (concentrations dans les sédiments) afin d'estimer la FQ (%) obtenue avec la $LQ_{\text{séd}}$ sélectionnée.

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

$LQ_{\text{séd}} < 30\% \text{ VGE}$
$30\% \text{ VGE} < LQ_{\text{séd}} < \text{VGE}$
$LQ_{\text{séd}} > \text{VGE}$

- *Données du réseau de contrôle AE RMC Sédiment 2000-2012*

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 RMC pour les années 2000 à 2012.

Informations extraites et présentées dans le tableau annexe :

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

1.4 Tableau de synthèse

Le tableau de synthèse reprend les résultats du tableau annexe. Les informations que comporte le tableau de synthèse sont :

- La substance, son code SANDRE et numéro CAS ;
- Les informations concernant les valeurs guides environnementales (VGE) dans les sédiments (Cf. 2.2) ;
- Les informations relatives au choix de $LQ_{\text{séd}}$ atteignable recommandée par AQUAREF (Cf. 2.2).

Tableau 1 : Récapitulatif du tableau de données pour la matrice sédiment (partie 1)

	Identification des		Valeurs guides environnementales				Recommandation de LQ séd et application			
	Identification		SQG* for Freshwater Ecosystems [1]	Infos extraites des dossiers Européens			LQ ciblée (30% VGE) (µg/kg)	Recommandation de LQséd (µg/kg) et application	Données réseau de contrôle AE RMC Sédiment 2000-2012	
Substance	Code SANDRE	Numero CAS	TEC-PEC (µg/kg)	QSsed (µg/kg p.sec) calcul EqP	QSsed (µg/kg p.sec) test tox.	réf.			LQ (µg/kg)	fréquence de quantification
Dicofol	1172	115-32-2		0,25		Portail substances de l'Ineris	0,075	10	10 [2000-2002] 0,003% 10 à 64 µg/kg	
PFOS et ses dérivés	6560	1763-23-1								
Quinoxifén	2028	124495-18-7			5,5 AF= 100	EU_EQS substance data sheet (2011)	1,6	1		
PCDDs										
2,3,7,8 - T4CCD	2562	1746-01-6						0,0001 [2011]	33% 1,00E-05 à 1,9E-04 µg/kg	
1,2,3,7,8 - P5CDD	2569	40321-76-4						0,001 (appareillage HR)	66% 1,00E-05 à 1,10E-03 µg/kg	
1,2,3,4,7,8 - H6CDD	2571	39227-28-6							66% 1,00E-05 à 1,80E-03 µg/kg	
1,2,3,6,7,8 - H6CDD	2572	57653-85-7							100% 1,20E-04 à 5,20E-03 µg/kg	
1,2,3,7,8,9 - H6CDD	2573	19408-74-3							100% 1,20E-04 à 3,80E-03 µg/kg	
1,2,3,4,6,7,8 - H7CDD	2575	35822-46-9							100% 1,40E-03 à 4,00E-02 µg/kg	
1,2,3,4,6,7,8,9 - O8CDD	2566	3268-87-9							0,0006 [2011]	100% 7,80E-03 à 1,00E-01 µg/kg
PCDFs										
2,3,7,8 - T4CDF	2586	51207-31-9						0,0006 [2011]	100% 6,00E-05 à 3,70E-03 µg/kg	
1,2,3,7,8 - P5CDF	2588	57117-41-6						0,0001 [2011]	66% 1,00E-05 à 3,80E-03 µg/kg	
2,3,4,7,8 - P5CDF	2589	57117-31-4						0,001 (appareillage HR)	100% 9,00E-05 à 4,50E-03 µg/kg	
1,2,3,4,7,8 - H6CDF	2591	70648-26-9							66% 1,00E-05 à 8,90E-03 µg/kg	
1,2,3,6,7,8 - H6CDF	2592	57117-44-9							66% 1,00E-05 à 7,10E-03 µg/kg	
1,2,3,7,8,9 - H6CDF	2594	72918-21-9							66% 1,00E-05 à 5,30E-04 µg/kg	
2,3,4,6,7,8 - H6CDF	2593	60851-34-5							66% 1,00E-05 à 4,30E-03 µg/kg	
1,2,3,4,6,7,8 - H7CDF	2596	67562-39-4							100% 3,30E-04 à 2,30E-02 µg/kg	
1,2,3,4,7,8,9 - H7CDF	2597	55673-89-7							66% 1,00E-05 à 3,90E-03 µg/kg	
1,2,3,4,6,7,8,9 - O8CDF	5248	39001-02-0						0,0006 [2011]	100% 5,40E-04 à 1,10E-02 µg/kg	
PCB-DL										
PCB 77	1091	32598-13-3					1,50E-05	1	10 [2007-2008] 1 [2008-2012]	0% 8% 1 à 205 µg/kg
PCB 81	5432	70362-50-4					2,00E-05		1 [2007-2012]	2% 1 à 452 µg/kg
PCB 105	1627	32598-14-4							10 [2003-2007] 1 [2008-2012]	0,5% 11% 1 à 142 µg/kg
PCB 114	5433	74472-37-0							1 [2007-2012]	0%
PCB 118	1243	31508-00-6					3,00E-05		10 [2003-2007] 1 [2008-2012]	4% 24% 1 à 1092 µg/kg
PCB 123	5434	65510-44-3							1 [2007-2012]	0%
PCB 126	1089	57465-28-8							10 [2007] 1 [2008-2012]	0% 0%
PCB 156	2032	38380-08-4							10 [2007] 1 [2008-2012]	1% 5% 1 à 206 µg/kg
PCB 157	5435	69782-90-7							1 [2007-2012]	0,2% 1 à 8 µg/kg
PCB 167	5436	52663-72-6							1 [2007-2012]	3% 1 à 68 µg/kg
PCB 169	1090	32774-16-6					6,00E-05		10 [2007] 1 [2008-2012]	0% 3% 1 à 20 µg/kg
PCB 189	5437	39635-31-9							1 [2008-2012]	3% 1 à 133 µg/kg

Tableau 1 : Récapitulatif du tableau de données pour la matrice sédiment (partie 2).

	Identification des		Valeurs guides environnementales				Recommandation de LQ séd et application			
	Identification		SQG* for Freshwater Ecosystems [1]	Infos extraites des dossiers Européens			LQ ciblée (30% VGE) (µg/kg)	Recommandation de LQséd (µg/kg) et application	Données réseau de contrôle AE RMC Sédiment 2000-2012	
Substance	Code SANDRE	Numero CAS	TEC-PEC (µg/kg)	QSsed (µg/kg p.sec) calcul EqP	QSsed (µg/kg p.sec) test tox.	réf.			LQ (µg/kg)	fréquence de quantification
Aclonifène	1688	74070-46-5		32	760 AF=100	EU_EQS substance data sheet (2011)	250	10	10 [2000-2002] 0%	
Bifénox	1119	42576-02-3		0,33 - 25,5		EU_EQS substance data sheet (2011)	8	10	10 [2000-2002] 100 [2006-2007 et 2010-2012] 2% 10 à 6290 µg/kg 0%	
Cyperméthrine	1140	52315-07-8			0,033 AF = 50	EU_EQS substance data sheet (2011)	2	10	10 [2000-2002] 0,23% 10 à 30 µg/kg	
Hexabromocyclododécanes										
1,3,5,7,9,11 - HBCDD		25637-99-4								
1,2,5,6,9,10 - HBCDD		3194-55-6								
α HBCDD	6651	134237-50-6			860 AF = 10	EU_EQS substance data sheet (2011)	250	10 (somme)		
β HBCDD	6652	134237-51-7								
γ HBCDD	6653	134237-52-8								
Heptachlore	1197	76-44-8				EU_EQS substance data sheet (2011)		1	10 [2000-2012] 0%	
Heptachlore epoxide (somme cis/trans)	1198	1024-57-3	2,47 - 16,0	0,0015			4,50E-04		10 [2000-2012] 0	
Terbutrine	1269	886-50-0						3	10 [2000-2006] 0%	
Diclofénac	5349	15307-79-6						10		
β Estradiol	5397	50-28-2			0,33	EU_EQS substance data sheet (2011)	0,1	10		
α Ethinylestradiol	2629	57-63-6			0,022	EU_EQS substance data sheet (2011)	6,00E-03	10		
Arsenic	1369	7440-38-2	9790 - 33000				3000	200	200 [2002-2012] 96% 200 à 6,1E5 µg/kg	
Chrome	1389	7440-47-3	43400 - 111000				13000	200	200 [2002-2012] 100% 200 à 1,15E7 µg/kg	
Cuivre	1392	7440-50-8	31600 - 149000				10000	200	200 [2002-2012] 100% 200 à 5,26E6 µg/kg	
Zinc	1383	7440-66-6	121000 - 459000				36000	200	200 [2002-2012] 100% 200 à 1,80E7 µg/kg	
Oxadiazon	1667	19666-30-9			0,892 - 1,371	Portail substances de l'Ineris	1		10 [2000-2002 et 2007-2009] 0,03% 10 à 345 µg/kg	
Linuron	1209	330-55-2			59,34 - 102,58	Portail substances de l'Ineris	60		10 [2000-2002] 0%	
2,4 - MCPA	1212	94-74-6			2,3	Portail substances de l'Ineris	0,7		10 [2000-2002] 0%	

Les LQ_{séd} recommandées ont été sélectionnées sur la base de LQ obtenues avec un appareillage accessible au plus grand nombre de laboratoires prestataires.

Pour les substances pour lesquelles la LQ_{séd} atteignable recommandée est supérieure à la LQ ciblée (LQ_{séd} identifiées en rouge), nous avons recherché les méthodes de référence proposant l'utilisation de couplages haute résolution et donc permettant d'atteindre une LQ plus basse.

Le résultat de ces recherches est présenté dans le tableau 2.

Tableau 2 : LQ des méthodes de référence utilisant de l'appareillage haute résolution et comparaison à la LQ ciblée

Substance	LQ méthode de référence (µg/kg)	Référence [technique, matrice]	LQ ciblée (30% VGE)
Dicofol	Non disponible		0,075
PCB-DL ⁵	≤ 0,001	XP CEN/TS 16190 (mar. 2012) [GC-HRMS, boues et sols]	Entre 1,5 E-05 et 6,0E-05
Bifénox	Non disponible		8
Cyperméthrine	0,0024	EPA 1699 (déc. 2007) [HRCG-HRMS, sédiments]	2
Heptachlore	0,0003	EPA 1699 (déc. 2007) [HRCG-HRMS, sédiments]	4,5E-04
β Estradiol	0,2	EPA 1698 (déc. 2007) [HRGC-HRMS, échantillons solides]	0,1
α Éthynylestradiol	0,2	EPA 1698 (déc. 2007) [HRGC-HRMS, échantillons solides]	0,006

Le code couleur appliqué est celui explicité page 14 à savoir :

LQ _{séd} < 30% VGE
30% VGE < LQ _{séd} < VGE
LQ _{séd} > VGE

Ainsi, aucune méthode de référence utilisant un appareillage de haute résolution n'est disponible pour le dicofol et le bifénox. Concernant les PCB-DL et l'α-éthynylestradiol, la LQ ciblée n'est pas atteinte même en utilisant les méthodes de référence haute résolution. Par contre, pour la cyperméthrine et l'heptachlore, l'utilisation d'appareillage haute résolution permettrait d'atteindre 30% de la VGE. Enfin, pour le β estradiol, la LQ atteignable avec des couplages haute résolution est comprise entre 30% de la VGE et la VGE.

⁵ A l'instar des PCDD/PCDF, l'analyse des PCB DL ne peut être envisagée qu'en HRMS, pour des raisons réglementaires.

2. Données bibliographiques

Pour les 4 substances (PFOS, MCPA, oxadiazon et linuron), les données compilées dans le tableau annexe n'ont pas permis de recommander une LQ_{séd.} Une recherche bibliographique a été menée pour définir des LQ atteignables dans les sédiments. Les mots clés de ces recherches (base Web of Science) sont le nom de la substance, sa famille ainsi que le support sédiment. En l'absence de réponse, nous avons étendu les recherches aux matrices solides de type boues, matières en suspension ou sols. Il est difficile de trouver des publications sur la contamination des sédiments européens, aussi nous avons pris en compte les informations trouvées au niveau international.

Le tableau 3 synthétise les résultats du travail de bibliographique effectué. Par substance, le tableau présente, selon la publication, la localisation de l'application de la méthode et la matrice concernée. Le principe de la méthode analytique est détaillé en fonction de la prise d'essai, du protocole de préparation d'échantillon et de la technique d'analyse. Les limites de détection (LD) et LQ sont renseignées lorsque disponibles. Dans la colonne « valeurs constatées dans l'environnement », les résultats des applications de ces méthodes permettent d'estimer la contamination du milieu étudié.

Tableau 3 : Revue bibliographique sur les performances analytiques sur 4 substances : PFOS, MCPA, oxadiazon et linuron (partie 1)

Substance	Publication, année	Localisation de l'application	Matrice	Principe			LD (µg/kg)	LQ (µg/kg)	Valeurs constatées dans l'environnement
				Prise d'essai (g)	Préparation	Analyse			
PFOS	Esparza et al., 2011	Pays Bas et Allemagne	sédiment et boue	1	Extraction par agitation (THF: Eau), purification par SPE (Oasis WAX)	LC-(APCI)-MS/MS	PFOS : 0,01		Sédiments (Allemagne) de 0,07 à 1,9 ng/g ; Boues (Pays Bas) de 35-48 ng/g
	Myers et al., 2012	Canada	sédiment	2 5	Extraction par agitation (différents solvants), purification (selon laboratoire prestataire) par SPE (Oasis WAX) et filtration (0,2µm nylon)	LC-MS/MS	0,05 à 0,2 0,1 à 0,2 (selon méthode)		PFOS: de 0,4 à 70 ng/g PFOA: de 0,05 à 3,5 ng/g
	Theobald et al., 2012	Mer du Nord et Mer Baltique	sédiment	10 à 20	Extraction par centrifugation (MeOH), purification par SPE (Chromabond HR-P)	LC-MS/MS	PFOS : 0,015 PFOA : 0,050		PFOS : 0,025 à 2,425 ng/g PFOA : 0,061 à 1,575 ng/g
	Naile et al., 2013	Corée	sol sédiment	1	Extraction et purification par SPE (Oasis HLB)	LC-MS/MS	PFOS : 0,2 PFOA : 0,2		PFOS : < 0,2 à 5,8 ng/g sédiment et < 0,2 à 1,7 ng/g sol PFOA : < 0,2 à 2,4 ng/g sédiment et < 0,2 à 3,4 ng/g sol
	Beskoski et al., 2013	Serbie	sédiment	5	Extraction par US (MeOH), purification par SPE (Presep PFC II)	LC-MS/MS	PFOS : 0,04 PFOA : 0,02	PFOS : 0,12 PFOA : 0,06	PFOS 0,29 à 5,7 ng/g
MCPA	Crespin et al., 2001		sol	0,1 - 10	Extraction sous agitation avec NaOH, filtration, purification SPE (XAD-2), dérivatisation (triméthylsilyldiazométhane : méthanol)	GC-MS		15	Application non adaptée
	Pozo et al., 2001		sol	1,25	Extraction par centrifugation (KOH), purification SPE (C18)	LC-MS/MS		0,3	non disponible
	Patsias et al., 2002		sol	10	Extraction micro-onde (10 mM tampon phosphate (pH 7):méthanol), filtration 0,2µm, purification SPE en ligne (Hysphere-GP)	LC-DAD	40 ou 50		Pas d'application
	Ricart et al., 2010	Espagne	sédiment	5	Extraction PLE (acétone: méthanol), purification SPE (Carbograph Extract-Clean)	LC-MS/MS	0,02 - 6,7		entre 0,46 et 1,96 ng/g
	Degenhardt et al., 2011		sédiment	5	Extraction PLE (acétonitrile:eau), purification SPE	LC-MS/MS	1		Application non adaptée
	Kock-Schulmeyer et al., 2013		sédiment	5	Extraction PLE (acétone: dichlorométhane, 1% acide formique), purification SPE (Oasis HLB)	LC-MS/MS	16,98		Pas d'application
Oxadiazon	Crane et al., 1992	USA	sédiment	n.c.	Extraction US	GC-MS		<1,3	1.3 et 12, 87 ng/g p.s.
	Schafer et al., 2008		MES		Extraction PLE (acétate d'éthyl: acétone), purification par chromatographie à exclusion stérique (Biobeads S-X3)	GC-MS		12,5	Quantifié mais concentrations non disponibles

Tableau 3 : Revue bibliographique sur les performances analytiques sur 4 substances : PFOS, MCPA, oxadiazon et linuron (partie 2)

Substance	Publication, année	Localisation de l'application	Matrice	Principe			LD (µg/kg)	LQ (µg/kg)	Valeurs constatées dans l'environnement
				Prise d'essai (g)	Préparation	Analyse			
Linuron	Long et al., 1998	Angleterre	sédiment	n.c.	Extraction par fluide supercritique	GC-MS	0,5		2 à 51 µg/kg (n= 45, FQ =9%)
	Molins et al., 2000		sol	5	Extraction micro-onde (dichlorométhane:méthanol)	LC-LC-UV	10		Pas d'application
	Belmonte Vega et al., 2005	Espagne	sol	30	Extraction US (MeOH:Eau), filtration puis purification par SPE(Oasis HLB)	LC-MS	1,5		non quantifié
	Dagnac et al., 2005		sol	15	Extraction PLE (acétone)	LC-ESI-MS/MS LC-APCI-MS/MS		7,5 0,7	Pas d'application
	Lesueur et al., 2008		sol	10 25 20 5	QuEChERS puis filtration DIN12393 (norme EU) US puis filtration PLE puis filtration	LC-MS/MS	0,09 0,04 0,05 0,02	0,3 0,12 0,16 0,08	Pas d'application
	Schafer et al., 2008	France	MES	10	Extraction PLE (acetate d'éthyl: acétone), purification par chromatographie à exclusion stérique (Biobeads S-X3)	GC-MS		12,5	Quantifié mais concentrations non disponibles
	Ricart et al., 2010	Espagne	sédiment	5	Extraction PLE (acétone: méthanol), purification SPE (Carbograp Extract-Clean)	LC-MS/MS	0,02 - 6,7		< LQ
	Kock-Schulmeyer et al., 2013		sédiment	5	Extraction PLE (acétone: dichlorométhane, 1% acide formique), purification SPE (Oasis HLB)	LC-MS/MS	1,87		Pas d'application
	Yurtkuran et al., 2013	Turquie	sédiment	10	Extraction QuEChERS, purification SPE (SUPELCO PSA/C18), filtration 0,45µm (PTFE)	GC-MS	1	14,9	de 7,56 à 54,7 µg/kg

Les résultats des recherches bibliographiques permettent de recommander des LQ atteignables dans les sédiments et pertinentes par rapport aux concentrations retrouvées dans l'environnement. La colonne « quantification dans les supports solides » du tableau 4 présente la gamme de concentration de la substance toutes matrices solides confondues.

Tableau 4 : Synthèse de l'étude bibliographique

<i>Substance</i>	<i>LQ atteignables (µg/kg p.s.)</i>	<i>Quantification dans les supports solides (µg/kg p.s.)</i>
PFOS (et PFOA)	0,6	0,025 à 70 (et 0,061 à 3,5)
MCPA	15	0,46 à 1,96
Oxadiazon	1,5	1,3 à 12,87
Linuron	3	2 à 54,7

Les LQ recommandées suite à ce travail bibliographique sont uniquement une indication des limites atteignables permettant de quantifier les substances dans l'environnement et ne prennent pas en compte les VGE.

3. Conclusions et perspectives

Grâce aux informations récoltées, nous sommes en mesure de recommander aux pouvoirs publics une LQ_{séd} atteignable en dessous de 30% de la valeur guide ciblée pour 7 substances ou familles de substances à savoir le quinoxifène, les hexabromocyclododécane, l'aclonifène, l'arsenic, le chrome, le cuivre et le zinc. Pour 7 substances ou familles de substances, la LQ atteignable ne permet pas d'atteindre la VGE ciblée.

De plus, des recherches bibliographiques ont permis de recommander une LQ atteignable, avec du matériel de routine, pour les 4 substances ou familles de substances (PFOS, MCPA, oxadiazon et linuron) pour lesquelles le manque d'information ne permettait pas de recommander de LQ_{séd}.

Pour les polychlorobenzodioxines (PCDD), les polychlorodibenzofuranes (PCDF), terbutrine et diclofénac, des LQ_{séd} ont été recommandées malgré l'absence de VGE car nous avons des informations en provenance des laboratoires. Néanmoins, des recherches complémentaires sont nécessaires afin de pouvoir recommander des LQ_{séd} prenant en compte les seuils environnementaux pour les PCDD, PCDF, terbutrine, diclofénac et PFOS pour lesquels aucune valeur de VGE n'est disponible. L'absence de VGE 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 VGE pertinentes pour ces 5 substances ou familles de substances. De plus amples investigations doivent être menées pour le MCPA, l'oxadiazon et le linuron afin de définir une LQ_{séd} à atteindre pour les laboratoires prestataires et en accord avec les besoins de surveillance.

Moyennant un investissement dans un appareillage haute résolution, il est possible d'atteindre une LQ inférieure à 30% des VGE pour la cyperméthrine et l'heptachlore et, une LQ égale à la VG pour le β estradiol.

A terme, ce travail constitue un élément d'aide à la décision pour l'évolution de la surveillance.

Références

12th Meeting of the Working Group E on Chemical Aspects Agenda item 3(2)(b): Identification of new priority substances: EQS Derivation WG E(12)-11-03.2(B), European commission directorate-general environment, Directorate D - Water, Chemicals and Biotechnology, ENV.D1 - Water, Brussels, 26/01/2011.

AFNOR, NF T90-210, Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une method dans un laboratoire, mai 2009, 43p.

Beskoski, V. P., S. Takemine, T. Nakano, L. S. Beskoski, G. Gojgic-Cvijovic, M. Ilic, S. Miletic and M. M. Vrvic (2013). "Perfluorinated compounds in sediment samples from the wastewater canal of Pancevo (Serbia) industrial area." Chemosphere **91**(10): 1408-1415.

CE. (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.

CE. (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.

CE. (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.

CE. (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, Brussels, Belgium. 82p.

CE. (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.

CE. (2012) Proposal for a directive of the European parliament and of the council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy, Brussels, Belgium. 35p.

CE. (2013) Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil du 12 aout 2013 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. /JO L226 du 24.08.2013, 17 p

Crane, D. B. and C. Younghanshaug (1992). "Oxadiazon residue concentrations in sediment, fish and shellfish from a combined residential agricultural area in southern California." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **48**(4): 608-615.

Crespin, M. A., M. Gallego, M. Valcarcel and J. L. Gonzalez (2001). "Study of the degradation of the herbicides 2,4-D and MCPA at different depths in contaminated agricultural soil." Environmental Science & Technology **35**(21): 4265-4270.

Dagnac, T., S. Bristeau, R. Jeannot, C. Mouvet and N. Baran (2005). "Determination of chloroacetanilides, triazines and phenylureas and some of their metabolites in soils by pressurised liquid extraction, GC-MS/MS, LC-MS and LC-MS/MS." Journal of Chromatography A **1067**(1-2): 225-233.

Degenhardt, D., A. J. Cessna, R. Raina, A. Farenhorst and D. J. Pennock (2011). "Dissipation of six acid herbicides in water and sediment of two Canadian prairie wetland." Environmental Toxicology and Chemistry **30**(9): 1982-1989.

Dulio V., Andres S. (2012). Proposition pour la révision de la liste des « polluants spécifiques de l'état écologique ». Rapport AQUAREF 2012 - 36p.

Esparza, X., E. Moyano, J. de Boer, M. T. Galceran and S. P. J. van Leeuwen (2011). "Analysis of perfluorinated phosphonic acids and perfluorooctane sulfonic acid in water, sludge and sediment by LC-MS/MS." Talanta **86**: 329-336.

Kock-Schulmeyer, M., M. Olmos, M. L. de Alda and D. Barcelo (2013). "Development of a multiresidue method for analysis of pesticides in sediments based on isotope dilution and liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry." Journal of Chromatography A **1305**: 176-187.

Lesueur, C., M. Gartner, A. Mentler and M. Fuerhacker (2008). "Comparison of four extraction methods for the analysis of 24 pesticides in soil samples with gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-ion trap-mass spectrometry." Talanta **75**(1): 284-293.

Long, J. L. A., W. A. House, A. Parker and J. E. Rae (1998). "Micro-organic compounds associated with sediments in the Humber rivers." Science of the Total Environment **210**(1-6): 229-253.

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.

Mathon E., Amalric L., Ghestem J.P., Schiavone S., Coquery M. (2011). Substances prioritaires candidates DCE : méthodes d'analyse disponibles et capacités analytiques des laboratoires. Rapport BRGM/RP-60413-FR, 189 p.

MEDAD. Circulaire du 7 mai 2007 définissant les « normes de qualité environnementale provisoires (NQEp) » des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau. MEDAD 2007/15, 2007, 13 p.

MEDD. Arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement. 2010a, 120p.

MEDD. Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement. 2010b, 55 p.

Molins, C., E. A. Hogendoorn, E. Dijkman, H. A. G. Heusinkveld and R. A. Baumann (2000). "Determination of linuron and related compounds in soil by microwave-assisted solvent extraction and reversed-phase liquid chromatography with UV detection." Journal of Chromatography A **869**(1-2): 487-496.

Myers, A. L., P. W. Crozier, P. A. Helm, C. Brimacombe, V. I. Furdui, E. J. Reiner, D. Burniston and C. H. Marvin (2012). "Fate, distribution, and contrasting temporal trends of perfluoroalkyl substances (PFASs) in Lake Ontario, Canada." Environment International **44**: 92-99.

Naile, J. E., J. S. Khim, S. Hong, J. Park, B. O. Kwon, J. S. Ryu, J. H. Hwang, P. D. Jones and J. P. Giesy (2013). "Distributions and bioconcentration characteristics of perfluorinated compounds in environmental samples collected from the west coast of Korea." Chemosphere **90**(2): 387-394.

Patsias, J., E. N. Papadakis and E. Papadopoulou-Mourkidou (2002). "Analysis of phenoxyalkanoic acid herbicides and their phenolic conversion products in soil by microwave assisted solvent extraction and subsequent analysis of extracts by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography." Journal of Chromatography A **959**(1-2): 153-161.

Pharmacopée Européenne, Volume 1, 8ème édition, 01/07/2013.

Pozo, O., E. Pitarch, J. V. Sancho and F. Hernandez (2001). "Determination of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid and its main metabolite, 4-chloro-2-methylphenol in water and soil by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry." Journal of Chromatography A **923**(1-2): 75-85.

Ricart, M., H. Guasch, D. Barcelo, R. Brix, M. H. Conceicao, A. Geiszinger, M. J. L. de Alda, J. C. Lopez-Doval, I. Munoz, C. Postigo, A. M. Romani, M. Villagrasa and S. Sabater (2010). "Primary and complex stressors in polluted mediterranean rivers: Pesticide effects on biological communities." Journal of Hydrology **383**(1-2): 52-61.

Schafer, R. B., A. Paschke, B. Vrana, R. Mueller and M. Liess (2008). "Performance of the Chemcatcher (R) passive sampler when used to monitor 10 polar and semi-polar pesticides in 16 Central European streams, and comparison with two other sampling methods." Water Research **42**(10-11): 2707-2717.

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.

Theobald, N., C. Caliebe, W. Gerwinski, H. Huhnerfuss and P. Lepom (2012). "Occurrence of perfluorinated organic acids in the North and Baltic Seas. Part 2: distribution in sediments." Environmental Science and Pollution Research **19**(2): 313-324.

Vega, A. B., A. G. Frenich and J. L. M. Vidal (2005). "Monitoring of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry." Analytica Chimica Acta **538**(1-2): 117-127.

Yurtkuran, Z. and Y. Saygi (2013). "Assessment of Pesticide Residues in Karabogaz Lake from Kizilirmak Delta, Turkey." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **91**(2): 165-170.