

Mise en place de la surveillance biote dans les milieux aquatiques

Enquête sur les capacités analytiques des laboratoires

S. Ngo

Janvier 2019

Rapport final

En partenariat avec



Avec le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 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 :

Sylvie Ngo
INERIS
sylvie.ngo@ineris.fr

Vérification du document :

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

Marina Coquery
IRSTEA
marina.coquery@irstea.fr

Les correspondants

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

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

Référence du document : Sylvie Ngo - Mise en place de la surveillance biote dans les milieux aquatiques : Enquête sur les capacités analytiques des laboratoires - Rapport AQUAREF 2017 - 39 p. + Annexes

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. GLOSSAIRE	11
2. INTRODUCTION.....	12
3. PRESENTATION DE L'ENQUETE.....	12
3.1 Champs de l'enquête	12
3.2 Déroulement de l'enquête	14
4. RESULTATS GENERAUX	15
5. RESULTATS DETAILLES PAR SUBSTANCE (OU FAMILLE DE SUBSTANCES) .	18
5.1 Mercure total.....	28
5.2 Hexachlorobenzène (HCB)	28
5.3 Hexachlorobutadiène (HCBd).....	28
5.4 Polybromodiphényléthers (PBDE)	29
5.5 Fluoranthène	29
5.6 Benzo(a)pyrène (B(a)P).....	29
5.8 Acide Perfluorooctane sulfonique (PFOS).....	30
5.9 Hexabromocyclododécane (HBCDD)	30
5.10 Dioxines, furanes et PCB-dl	30
5.11 Heptachlore et heptachlore époxyde	31
5.12 Dicofol	31
5.13 Chloroalcanes	31
5.14 Di(2-éthylhexyl) phtalate (DEHP)	31
5.15 Pentachlorobenzène	32
6. PRISE D'ESSAI PAR FILIERE ANALYTIQUE.....	32
6.1 Prises d'essais issues de l'enquête.....	32
6.2 Comparaison des prises d'essais analytiques avec la quantité de biote disponible.....	35
7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	37
8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	39

Liste des annexes :

-
- Annexe 1 : Résultats de l'enquête détaillés substance par substance
 - Annexe 2 : Récapitulatif des informations des fiches méthodes AQUAREF pour l'analyse dans le biote
 - Annexe 3 : Liste des dioxines, furanes et PCB-dl ciblés par l'enquête
 - Annexe 4 : Méthodologie de comptabilisation des prises d'essais des laboratoires
 - Annexe 5 : Analyse des gammes - Prises d'essais médiane, maximale et percentile 75 des laboratoires

RESUME

Une enquête a été diffusée en mars 2017 auprès d'une centaine de laboratoires français accrédités (LAB GTA 26) afin de connaître leurs pratiques sur les analyses chimiques dans la matrice biote. Cette étude s'est focalisée sur 14 substances (ou familles de substances) prioritaires de la DCE et pour lesquelles une NQE appliquée dans le biote est disponible (i.e. le mercure et 13 substances organiques hydrophobes). L'intérêt s'est porté sur les capacités analytiques des laboratoires sur 4 supports biote : le filet de poisson, le poisson entier, les crustacés et les bivalves. Après plusieurs phases de relance, les réponses de 11 laboratoires ont été reçues et traitées dans le cadre de cette note.

De manière générale, il y a eu peu d'écart entre le nombre de réponses pour les différents supports biote. Parmi les 11 laboratoires, seulement 2 analysent ou développent une méthode pour la totalité des substances de l'enquête.

La substance la plus maîtrisée dans la matrice biote est le mercure avec un maximum de réponses de 9 laboratoires sur 11, dont 7 qui l'analysent sous accréditation. Le fluoranthène et le benzo(a)pyrène font aussi partie des substances les plus analysées avec 9 laboratoires déclarant les analyser ou développer une méthode d'analyse dans au moins un des 4 supports biote demandés. Par contre, les substances les moins documentées, avec seulement 2 réponses, sont les chloroalcanes et l'hexachlorobutadiène.

Une comparaison a été effectuée entre les LQ annoncées par les laboratoires et les valeurs de la NQE. Sur les 14 substances (ou familles de substances) de l'enquête, la LQ de tous les laboratoires (sauf exceptions précisées) est inférieure ou égale à la NQE concernant :

- le mercure total (sauf pour 2 laboratoires sur 7) ;
- l'hexachlorobenzène ;
- l'hexachlorobutadiène ;
- le fluoranthène ;
- le B(a)P ;
- le PFOS ;
- les dioxines, furanes et PCB-dl ;
- le dicofol ;
- le DEHP ;
- le pentachlorobenzène.

Pour toutes ces substances, la mise en place de leur surveillance dans la matrice biote ne devrait pas poser de problème au regard des capacités analytiques des laboratoires ayant répondu à l'enquête.

Pour 2 familles de substances, les LQ des laboratoires sont supérieures à la NQE :

- la somme des 6 PBDE : 3 laboratoires sur 4 obtiennent des LQ supérieures à la NQE ;
- l'heptachlore et l'heptachlore epoxyde : la LQ minimale est 116 fois supérieure à la NQE.

Au regard des capacités analytiques actuelles des laboratoires interrogés, la surveillance de la somme des 6 PBDE, de l'heptachlore et de l'heptachlore epoxyde dans la matrice biote semble difficile.

Concernant les HBCDD et les chloroalcanes, l'enquête n'ayant apporté qu'une seule réponse dans le support biote dans lequel leur NQE est fixée (poisson entier), les informations qui en sont issues sont donc à considérer avec précaution.

Des écarts importants ont été observés entre les valeurs minimales et maximales des prises d'essais et des LQ renseignées. Ces valeurs maximales sont parfois expliquées par une méthode d'analyse en cours de développement. Celles-ci ont été communiquées à titre indicatif et ne reflètent pas la capacité analytique finale de ces laboratoires. Dans d'autres cas, les valeurs de prises d'essais maximales permettent l'obtention d'une LQ très faible. Or ces prises d'essais pourraient être diminuées afin d'optimiser le ratio « Prise d'essai/LQ » dans le but de mettre en place la surveillance dans le biote avec une quantité d'échantillon réaliste.

Par ailleurs, la quantité de poisson pêchée disponible sur une station pour la surveillance est de 800 g à 1 kg (PF) (soit 200-250g de filet de poisson, pour un ratio filet/poids entier de 1/4). L'enquête a ainsi été l'occasion d'estimer la quantité de poisson nécessaire aux laboratoires pour analyser les 14 substances (ou familles de substances) citées par la DCE dans les conditions de LQ les plus faibles possible. Cette estimation permet de savoir si cette quantité requise par les laboratoires est en accord avec les quantités de poisson pêchées pour la surveillance.

A partir des prises d'essais regroupées par filière analytique et d'un traitement harmonisé des réponses fournies étant donné leur hétérogénéité, la somme du percentile 75 des prises d'essais et la somme des prises d'essais maximales ont été respectivement estimées à 299 g et 382 g (poids frais) de filet de poisson. Ces quantités sont donc supérieures à la quantité de poisson pêchée. Quant à la somme des prises d'essai médiane, celle-ci a été évaluée à 174 g de filet de poisson frais. Elle est donc inférieure à la quantité de poisson pêchée dédiée à la surveillance.

Néanmoins, les valeurs des prises d'essais pourraient être optimisées si l'analyse des PBDE et des dioxines, furanes et PCB-dl sont réalisées au sein d'une même filière analytique. Dans ce cas, la somme du percentile 75 des prises d'essai pourrait être réduite à environ 200 g (PF) et serait alors inférieure à la quantité de poisson destinée à la surveillance.

Concernant l'analyse des crustacés, et plus particulièrement des gammarès, au regard des réponses des laboratoires participants, la quantité d'échantillon nécessaire pour l'analyse de ces substances prioritaires est très importante (prises d'essai médiane d'environ 140 g PF) vis-à-vis du volume de gammarès disponibles (environ 300 gammarès exposés par cage représentant entre 7 et 8 g PF).

Il serait alors intéressant d'adresser une nouvelle enquête auprès des laboratoires à l'horizon 2019-2020, suite à la mise en œuvre des premiers marchés d'analyses afin de voir si les capacités analytiques des laboratoires ont évolué dans les différents supports biote (optimisation du ratio prise d'essai/LQ, amélioration des LQ...).

Mots clés (thématique et géographique) : Biote, Surveillance, Directive Cadre sur l'Eau (DCE), Norme de Qualité Environnementale (NQE), Substances prioritaires, Poissons, Crustacés, Bivalves, Prise d'essai, Limite de Quantification (LQ), Méthode d'analyse, Méthode de préparation d'échantillon.

ABSTRACT

In March 2017, a survey was sent to over a hundred of french accredited laboratories (LAB GTA 26). This survey aims to know their analytical procedure for chemical analysis in biota. This study focuses on 14 substances (or groups of substances) listed as priority substances (PS) by the water framework directive and for which an environmental quality standard applicable in biota (EQS) has been derived (i.e. mercury and 13 hydrophobic organic compounds, HOC). Laboratories were questioned about their analytical capabilities for 4 biota matrix : fish fillet, entire fish, crustaceans and molluscs. Several reminders were sent to laboratories but only 11 answers were received and thus discussed in this report.

From a general point of view, there were tiny differences between numbers of answers given for the 4 different biota matrix. Among the 11 laboratories, 2 are developing an analytical procedure or are currently analyzing all the substances (or groups of substances) required. Mercury, fluoranthene and benzo(a)pyrene (B(a)P) are the substances the most analysed in biota with a maximum of 9 answers. 7 laboratories are accredited for mercury. Fluoranthene and B(a)P are analysed (or analytical procedures are being developed) by 9 laboratories. However, chloroalkanes and hexachlorobutadiene are the less documented substances with only 2 answers. On the one hand, comparisons between limits of quantifications (LoQ) of laboratories and EQS values reveal that LoQ of laboratories are lower than EQS for :

- mercury (except for 2 laboratories) ;
- hexachlorobenzene ;
- hexachlorobutadiene ;
- fluoranthene ;
- B(a)P ;
- PFOS ;
- dioxins, furans and PCB-dl ;
- dicofol ;
- DEHP ;
- Pentachlorobenzene.

Based on the analytical performance of questioned laboratories, there should not be any problem for the implementation of biota monitoring for the substances listed above.

On the other hand, LoQ of laboratories are greater than EQS for :

- Sum of 6 PBDE : 3 laboratories out of 4 have LoQ greater than EQS;
- Heptachlor and Heptachlor epoxide : the minimum LoQ is 116 times greater than EQS.

Based on the current analysis capabilities of questioned laboratories, biota monitoring for PBDE, heptachlor and heptachlor epoxide seems to be difficult.

As this survey brought very few answers for hexabromocyclododecane (HBCDD) and chloroalkanes, its outcomes for these substances must be considered with caution.

Significant gaps are observed between minimum and maximum values indicated by laboratories regarding their LoQ and quantities of test samples used. In some cases, maximum values are related to an analytical process under development. These values were given for informational purposes and don't reflect the final analytical capability of these laboratories. In other cases, maximum test samples are related to very low LoQ. Yet, these test samples could be reduced to optimize the ratio "test sample/LoQ" in order to implement biota monitoring with a realistic quantity of test sample.

Furthermore, the available amount of fish caught for biota monitoring is limited from 800 g to 1 kg (fresh weight) per sampling site (equivalent to 200 - 250 g of fresh fish fillet as the ratio fish fillet/entire fish is 1/4). Thus, this survey has given the opportunity to know if the amount of fish required by laboratories is in accordance with the available amount of caught fish.

Once test sample grouped by analytical methods, the sum of 75-percentiles of test samples is equivalent to 299 g (fresh weight) and the sum of maximums test samples is 382 g of fresh fish fillet. Thus, these quantities are greater than the amount of caught fish for biota monitoring.

However, the sum of medians test samples is equivalent to 174 g of fresh fish fillet which is lower than the available quantity of caught fish.

Nevertheless, test samples indicated by questioned laboratories could be optimized if both PBDE and Dioxins, Furans and PCB-dl are analysed in the same analytical method. This way, the sum of 75-percentiles of test samples could be reduced to approximately 200 g (fresh weight) and this quantity would be lower than the available amount of caught fish for biota monitoring.

Regarding to the analysis of crustaceans - particularly gammarids - according to the answers of laboratories, the necessary quantity of sample for the analysis of the 14 substances is very significant (the median test sample is 136 g fresh weight) in comparison with the quantity of gammarids available for biota monitoring (around 300 gammarus exposed which is equivalent to 7-8 g fresh weight).

It might be interesting to send a new survey in 2019-2020, after the implementation of the first monitoring campaigns. That would be the occasion to see if the analytical capabilities of laboratories have evolved for the different biota matrix (optimization of test sample/LoQ ratio, improvement of LoQ ...).

Key words (thematic and geographical area) : Biota, Monitoring, Water Framework Directive, Environmental Quality Standard, Priority substances, Fish, Crustacean, Mollusc, Test Sample, Limit of Quantification, Analysis procedure, Sample preparation procedure.

PRÉAMBULE

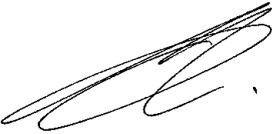
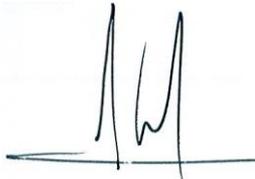
Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

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 équivalents 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	Bénédicte LEPOT	Caroline MARCHAND	Marc DURIF
Qualité	Ingénieur à l'Unité « Accompagnement à la SURveillance de la qualité de l'air et des eaux de surfaces » Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité « Accompagnement à la SURveillance de la qualité de l'air et des eaux de surfaces » Direction des Risques Chroniques	Responsable de Pôle « Caractérisation de l'Environnement » Direction des Risques Chroniques
Visa			

1. GLOSSAIRE

AAS	: Spectrophotométrie d'absorption atomique,
B(a)P	: Benzo(a)pyrène,
DCE	: Directive Cadre sur l'Eau,
DCSMM	: Directive Cadre « Stratégie pour le Milieu Marin »,
DEHP	: Di(2-éthylhexyl)phtalate,
DROM	: Département et Région d'Outre-Mer,
GC-HRMS	: Chromatographie en phase gazeuse – Spectrométrie de masse haute résolution,
GC-MS	: Chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse,
GC-MS-MS	: Chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse tandem,
HBCDD	: Hexabromocyclododécane,
HCB	: Hexachlorobenzène,
HCBD	: Hexachlorobutadiène,
ICP-MS	: Plasma à couplage inductif – spectrométrie de masse,
IPC-MS-MS	: Plasma à couplage inductif – spectrométrie de masse tandem,
LC-MS-MS	: Chromatographie en phase liquide – spectrométrie de masse tandem,
LQ	: Limite de quantification,
NQE	: Norme de qualité environnementale,
PF	: Poids frais,
PBDE	: Polybromodiphényléthers,
PCB-dl	: Polychlorobiphényles - <i>dioxin like</i> ,
PFOS	: Acide perfluorooctane sulfonique,
PLE	: Extraction liquide pressurisée,
SAA	: Spectrométrie d'absorption atomique,
SPE	: Extraction en phase solide,
TEQ	: Quantité équivalent toxique.

2. INTRODUCTION

L'entrée en vigueur de la directive 2013/39/UE [1] a, entre autres, introduit la surveillance de nouvelles substances hydrophobes dans le biote. Ce choix s'explique par l'insuffisance de la surveillance pour certaines substances dans la matrice eau compte tenu de leurs très faibles concentrations dans l'eau et des difficultés à atteindre des performances analytiques suffisantes dans cette matrice. 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 peuvent être 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 permettra 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 11 substances (ou famille de substances) considérées comme prioritaires et pour lesquelles une valeur de norme de qualité environnementale (NQE) dans le biote est établie. A ce jour, des fiches de méthodes d'analyse dans le biote ont été publiées par AQUAREF (www.aquaref.fr) et ne concernent qu'une partie des substances citées par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). Elles constituent l'une des premières sources d'informations disponibles sur les performances des méthodes d'analyse dans cette matrice. Pour compléter ces données, une enquête a été lancée auprès des laboratoires d'analyses de routine au niveau national. Elle a pour objectif de collecter des informations sur les capacités analytiques actuelles des laboratoires en termes de limites de quantification (LQ), de méthodes analytiques mises en place, ou encore de prises d'essai pour l'analyse selon les différents supports biote. Elle permet ainsi l'établissement d'un état des lieux à l'échelle nationale des laboratoires de routine en mesure d'effectuer des analyses sur la matrice biote.

Les données de cette enquête ont été traitées en collaboration avec les autres organismes AQUAREF.

Dans un premier temps, cette note décrit les champs et le déroulement de l'enquête adressée aux laboratoires. Puis, les résultats généraux issus de l'exploitation des réponses à l'enquête et le traitement des données par substance sont présentés. Et enfin, la quantité de poissons disponibles pour la surveillance répondant à des critères d'espèce, d'abondance et de taille étant généralement limitée, cette quantité est comparée aux prises d'essai renseignées par les laboratoires pour les analyses dans le filet de poisson.

3. PRESENTATION DE L'ENQUETE

3.1 CHAMPS DE L'ENQUETE

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'Agence Française pour la Biodiversité (AFB) et le Comité français d'accréditation (COFRAC).

Elle concerne les substances citées par la directive cadre pour l'eau (DCE) ainsi que celles citées par la directive cadre « stratégie pour le milieu marin » (DCSMM). Ce rapport traite seulement des substances de la DCE. Plus particulièrement, cette enquête cible les 11 substances/familles de substances considérées comme prioritaires de l'état chimique par la DCE et pour lesquelles une valeur de norme de qualité environnementale (NQE) dans le biote est établie. Dans le cadre de l'application de la DCE au niveau national, la note de cadrage méthodologique [2] définissant les grandes orientations de la stratégie nationale de surveillance des contaminants dans le biote a également élargi cette liste en ajoutant 3 substances complémentaires.

Ces 3 dernières sont considérées comme prioritaires par la DCE mais leur NQE est définie dans l'eau alors que l'objectif de protection prioritaire vise les prédateurs supérieurs (oiseaux, mammifères) contre un risque d'empoisonnement secondaire lié à l'ingestion de proies contaminées.

Ainsi, les 14 substances/familles de substances ciblées par l'enquête sont présentées dans le Tableau 1. Les 3 substances complémentaires sont indiquées par le signe « * ».

Tableau 1 : Liste des 14 substances (ou familles de substances) à surveiller dans le biote et considérées dans l'enquête adressée aux laboratoires, NQE applicable dans le biote (µg/kg, poids frais) et support biote dans lequel la NQE se rapporte

Substance/famille de substances	Code SANDRE	NQE (µg/kg, poids frais)	Support biote auquel la NQE se rapporte
Mercure total	1387	20	Poisson entier
Hexachlorobenzène	1199	10	Poisson (filet)
Hexachlorobutadiène	1652	55	Poisson entier
Somme des 6 PBDE BDE 100, BDE 153, BDE 154, BDE 28, BDE 47, BDE 99	7705	0,0085	Poisson (filet)
Fluoranthène	1191	30	Crustacés Bivalves
Benzo(a)pyrène	1115	5	Crustacés Bivalves
Acide perfluorooctane sulfonique (PFOS)	6561	9,1	Poisson (filet)
Somme de 3 Hexabromocyclododécanes (HBCDDs) Alpha HBCDD, Beta HBCDD, Delta HBCDD	7128	167	Poisson entier
Somme équivalent toxique Dioxines, Furanes, PCB-dl	7707	0,0065 (TEQ 2005) ¹	Poisson (filet) Crustacés Bivalves
Heptachlore	1197	0,0067	Poisson (filet)
Heptachlore epoxyde exo cis	1748		
Dicofol	1172	33	Poisson entier
Chloroalcanes C10-C13 *	1955	16,6.10 ³	Poisson entier
Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP) *	6616	3,2.10 ³	Crustacés Bivalves
Pentachlorobenzène *	1888	367	Poisson entier

¹ TEQ : Quantité équivalent toxique. Les valeurs TEQ considérées sont celles qui ont été révisées par l'OMS (organisation mondiale pour la santé) en 2005.

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

- le filet de poisson ;
- le poisson entier² ;
- les crustacés (par exemple les gammares) ;
- les bivalves (par exemple les moules).

Les laboratoires ont dû renseigner les méthodes de préparation 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 limites de quantification (LQ) inhérentes à ces méthodes ont été demandées. La quantité de biote dédiée à la surveillance de ces substances prioritaires étant limitée [2], ces informations ont pour objectif d'estimer la quantité de biote (et notamment de poissons) nécessaire aux laboratoires pour l'analyse des 14 substances ciblées par l'enquête afin de la comparer à la quantité de poisson normalement prélevée dans les réseaux de surveillance en application de la stratégie nationale (i.e. lot monospécifique de 800 g à 1 kg de poids frais, constitué d'un minimum de 8 individus entiers).

Un intérêt a également été porté au statut des analyses : accréditées ou non, ou en cours de développement. Les laboratoires ont été également interrogés sur le référentiel normatif utilisé pour la validation de la LQ. Enfin, une colonne du questionnaire a été réservée aux commentaires éventuels. Les réponses au questionnaire étaient ouvertes, les laboratoires participants étaient donc libres de le remplir avec les termes qu'ils souhaitaient.

3.2 DEROULEMENT DE L'ENQUETE

La diffusion de l'enquête par le COFRAC et l'AFB s'est déroulée au début du mois de mars 2017. Elle a été adressée aux laboratoires accrédités pour le guide technique « LAB GTA 26 » portant sur l'analyse de résidus de pesticides et contaminants organiques dans l'alimentaire et dans les matrices biologiques d'origine animale.

L'enquête a ainsi été envoyée à une centaine de laboratoires français qui avaient jusqu'au 20 avril 2017 pour soumettre leur réponse. Un rappel a été adressé à ces laboratoires le 13 avril 2017.

Au vu du faible nombre de réponses reçues, des relances ont été effectuées en mai puis en juin 2017. Sur la centaine de laboratoires questionnés, un total de 11 laboratoires a répondu à l'enquête suite aux relances.

Après un premier traitement des données, une troisième phase de relance a eu lieu en juillet 2017. Adressée seulement aux laboratoires ayant répondu, cette relance avait pour objectif de demander des précisions et/ou des confirmations sur les réponses fournies.

² Au début des travaux du GT Biote et lors de la diffusion de l'enquête aux laboratoires, il était envisagé d'effectuer la surveillance dans le biote dans le poisson entier. Mais depuis la parution de la nouvelle version de la note de cadrage pour la surveillance [2] et de la note technique du 27/12/2017 du ministère de l'environnement [3], ce support biote n'est plus d'actualité.

4. RESULTATS GENERAUX

L'exploitation des réponses des 11 laboratoires concernant l'analyse des 14 substances/familles de substances dans chaque support biote a permis la détermination des :

- taux d'analyses effectuées sous accréditation ;
- taux d'analyses effectuées hors accréditation ;
- taux d'analyses en cours de développement par les laboratoires participants.

Ces taux sont présentés dans le Tableau 2. Si tous les laboratoires analysaient toutes les substances, il y aurait 154 réponses (11 laboratoires x 14 substances) par support biote.

Pour une réponse, un laboratoire a pu indiquer réaliser ses analyses sous ou hors accréditation. Les analyses effectuées sous accréditation le sont sous l'accréditation pour des matrices alimentaires (« LAB GTA 26 ») et/ou l'accréditation sur des matrices environnementales (non précisées par les laboratoires). Dans certains cas, les laboratoires ont répondu effectuer des analyses à la fois sans et sous accréditation pour une même substance. Dès lors, ces réponses ont été comptabilisées en double (une fois dans chaque catégorie).

Les prises d'essais ou encore les LQ n'ont pas été renseignées pour certaines réponses catégorisées « en développement ».

Tableau 2 : Répartition des réponses de l'enquête pour toutes les substances et par type de support biote : nombre d'analyses sous accréditation, hors accréditation ou en développement

Support biote	Analyses sous accréditation	Analyses hors accréditation	Analyses en développement
Poisson (Filet)	- Alimentaire : 29 / 154 - Environnementale : 1/154 - Alimentaire et Environnementale : 2/154 - Sans précision : 4/154 Sous-total : 36/154	34/154	13/154
Poisson entier	- Alimentaire : 22 / 154 - Alimentaire et Environnementale : 2/154 - Sans précision : 2/154 Sous-total : 26/154	35/154	14/154
Crustacés	- Alimentaire : 25 / 154 - Alimentaire et Environnementale : 6/154 Sous-total : 31/154	28/154	14/154
Bivalves	- Alimentaire : 26 / 154 - Environnementale : 1/154 - Alimentaire et Environnementale : 2/154 Sous -total : 29/154	33/154	15/154

Pour tous les supports biote, le Tableau 2 montre qu'il y a peu d'écart entre les taux de réponses. Le nombre de réponses pour les analyses sous accréditation est similaire pour les 4 supports. Il en est de même pour le nombre d'analyses hors accréditation et celles en développement.

Globalement, les laboratoires ont principalement indiqué effectuer les analyses sous accréditation et hors accréditation avec des taux similaires entre ces 2 catégories. Lorsque les laboratoires sont accrédités, ils le sont majoritairement selon le programme « LAB GTA 26 », conformément à ce qui pouvait être attendu.

Malgré ces faibles écarts, le support récoltant le plus grand nombre de réponses est le filet de poisson. En effet, ce support compte le plus grand taux d'analyses sous accréditation et le plus faible taux dans la catégorie « en développement ».

Au regard de ces taux de réponses pour tous les supports biote (Tableau 2), peu de laboratoires sont en capacité d'analyser actuellement toutes les substances listées dans l'enquête. Ce constat est confirmé par la Figure 1 présentant le nombre de substances (ou famille de substances) analysées (tous supports confondus) ou en développement de méthode par les laboratoires. Seulement 2 laboratoires sur 11 ont apporté une réponse pour toutes les substances de l'enquête dont 1 déclarant avoir des analyses en cours de développement. La majorité des laboratoires analyse moins de la moitié des substances.

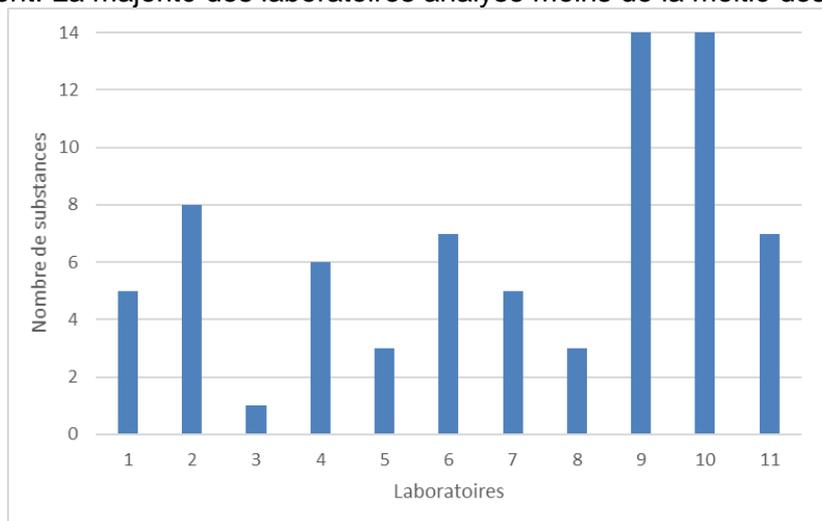


Figure 1 : Nombre de substances analysées ou en cours de développement par les laboratoires

Le nombre de laboratoires apportant une réponse pour les substances (ou familles de substances) tous supports biote confondus est représenté sur la Figure 2. Certains laboratoires n'analysent pas les substances dans tous les supports biote, le nombre de laboratoires varie donc pour une substance en fonction des supports biote. Toutefois, un laboratoire a été comptabilisé s'il a renseigné des informations pour au moins l'un des 4 supports. Sont prises en compte les analyses en cours de développement, celles effectuées sous et hors accréditation.

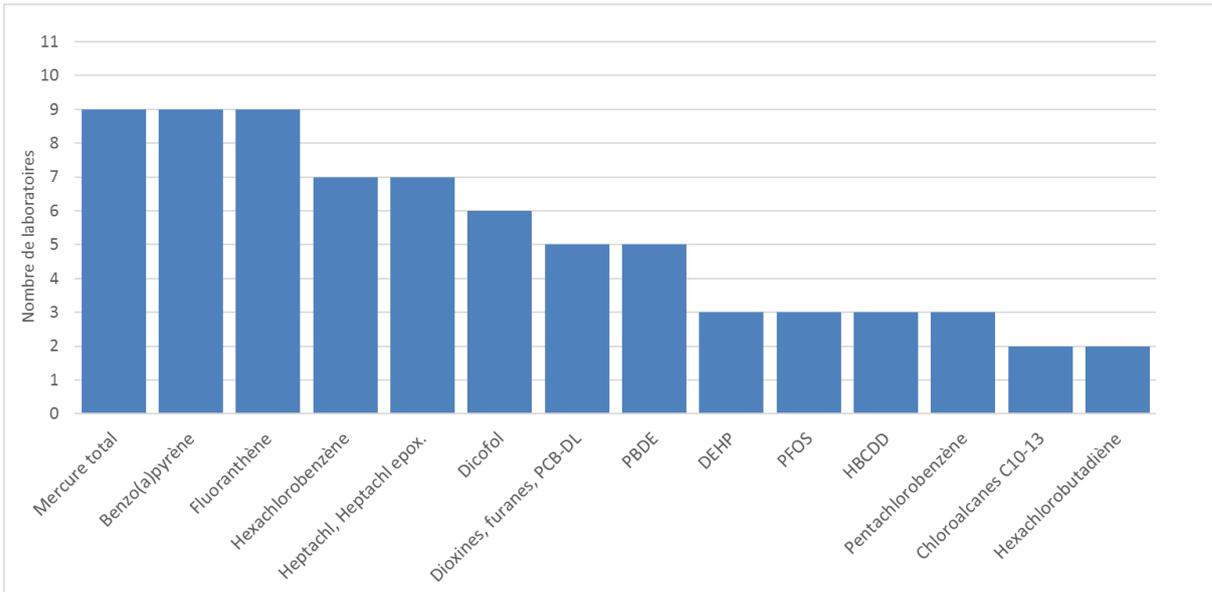


Figure 2 : Nombre de réponses des laboratoires (en cours de développement, sous et hors accréditation) selon les substances ou familles de substances.

« Heptachl, Heptachl epox. » : Heptachlore et Heptachlore époxyde exo cis ; « Dioxines, furanes, PCB-DL » : somme équivalent toxique dioxine, furane et PCB-dl ; « PBDE » : somme des 6 PBDE ; « DEHP » : Di(2-éthylhexyl)phtalate ; « PFOS » : Acide perfluorooctane sulfonique ; « HBCDD » : somme de 3 hexabromocyclododécane.

D'après la Figure 2, les substances les plus analysées sont le **mercure** et deux HAP, le **benzo(a)pyrène** et le **fluoranthène**, qui le sont par 9 laboratoires sur 11.

Les proportions des réponses « accréditation », « hors accréditation » et « en développement » dans les 4 supports biote sont détaillées pour chaque substance en Annexe 1. En prenant en compte ces proportions, l'analyse du mercure est aussi la plus accréditée avec 7 laboratoires l'analysant sous accréditation pour des matrices alimentaires et/ou environnementales dans 3 supports biote. Le benzo(a)pyrène dénombre 5 laboratoires accrédités pour son analyse dans 2 supports biote et 1 laboratoire en développement de méthode. Quant au fluoranthène, 4 laboratoires sont accrédités pour son analyse dans 2 supports biote et 1 laboratoire déclare travailler sur une méthode d'analyse.

Tous supports biote confondus, les **chloroalcanes** et l'**hexachlorobutadiène (HCBD)** sont les substances les moins analysées puisque seulement 2 laboratoires interrogés sur 11 déclarent les analyser ou être en train de développer une méthode. Ce constat est inattendu pour l'HCBD puisque cette substance fait partie des substances historiquement ciblées dans la matrice biote [4]. En complément, en considérant les données pour chacun des supports biote (Annexe 1), il est remarqué que les substances suivantes sont également peu analysées puisque l'enquête a apporté moins de 3 réponses pour :

- l'acide perfluorooctane sulfonique (PFOS) : 2 réponses pour le filet de poisson et les crustacés et 1 réponse pour le poisson entier ;
- les dioxines, furanes et PCB-dl pour le poisson entier (3 réponses) ;
- le Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP) : 2 réponses sur le filet de poisson et les crustacés et 1 réponse pour le poisson entier.

Concernant les réponses « en développement », le **pentachlorobenzène** et les **polybromodiphényléthers (PBDE)** sont les 2 paramètres comptabilisant le plus grand nombre de laboratoires dans cette catégorie : 2.

D'un point de vue global, le paramètre pour lequel l'analyse est la moins documentée dans la matrice biote est la famille des **chloroalcanes** 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 (hors accréditation). L'autre laboratoire n'en est qu'à l'étape de développement de méthode. Le **mercure** est quant à lui le paramètre le plus souvent analysé dans la matrice biote avec un maximum de 9 laboratoires dont 7 l'analysant sous accréditation. Ce constat est cohérent puisque le mercure fait partie des substances ciblées dans la matrice biote depuis la directive 2008/105/CE [4].

5. RESULTATS DETAILLES PAR SUBSTANCE (OU FAMILLE DE SUBSTANCES)

Le choix a 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 été converties en poids frais (PF) pour être en cohérence avec la DCE 2013/39/EU [1]. Pour cela, les taux de matière sèche suivants ont été utilisés :

- 26% pour les poissons [5] ;
- 20% pour les crustacés [6] ;
- 20% pour les bivalves [7].

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

Les Tableau 3 à Tableau 6 synthétisent les réponses apportées par les laboratoires, pour chaque support biote et pour les 14 substances (ou familles de substances) de la DCE. Ils présentent :

- les méthodes de préparation de l'échantillon et les méthodes d'analyse mises en œuvre ;
- les prises d'essai minimales, maximales et médianes pratiquées (exprimées en grammes (g) poids frais) ;
- les LQ minimales, maximales et médianes renseignées par les laboratoires (exprimées en µg/kg poids frais et en TEQ 2005 pour la famille des dioxines, furanes et PCB-dl).

Afin d'expliquer la lecture de ces tableaux, le cas du mercure analysé dans les bivalves est pris en exemple. D'après les réponses obtenues, les laboratoires ont recours à la minéralisation pour toutes les méthodes d'analyse par ICP-MS, ICP-MS-MS ou fluorescence atomique et aucune minéralisation n'est effectuée pour une analyse en spectrométrie d'absorption atomique (SAA). Les réponses au questionnaire étant ouvertes, il n'y a pas de différence entre les laboratoires renseignant une extraction par « minéralisation micro-ondes » et ceux qui ont simplement indiqué « minéralisation ».

Certains laboratoires dont le procédé analytique était en cours de développement au moment de l'enquête n'ont pas souhaité communiquer leur méthode de préparation d'échantillon, leur méthode d'analyse ou encore leur LQ. D'autres ont renseigné avoir recours à une « méthode interne ». Pour tous ces cas, l'information a été transcrite comme étant « Non communiquée » dans les tableaux 3 à 6.

Lorsque seulement 2 laboratoires ont répondu pour une substance, les calculs de la prise d'essai médiane et de la LQ médiane n'ont pas été effectués faute d'un nombre suffisant

de valeurs. Dès lors, le signe « / » apparaît à la place des médianes dans les tableaux. C'est par exemple le cas pour l'HCBD dans tous les supports biote ou encore pour le PFOS dans le filet de poisson.

Lorsque la réponse d'un seul laboratoire est disponible, une seule valeur de prise d'essai ou de LQ apparaît dans ces tableaux récapitulatifs. Cela concerne :

- les chloroalcanes dans les 4 supports biote ;
- le PFOS pour le poisson entier ;
- les HBCDDs pour le poisson entier ;
- le DEHP pour le poisson entier.

D'autre part, les valeurs médianes des substances suivantes ont été déterminées à partir de seulement 3 valeurs :

- les PBDE pour le poisson entier ;
- le PFOS pour les bivalves ;
- les dioxines, furanes et PCB-dl pour le poisson entier ;
- le DEHP pour les bivalves ;
- le pentachlorobenzène pour tous les supports biote.

Certaines des 14 substances de l'enquête sont analysées au sein d'une même filière analytique (même technique de préparation d'échantillon et d'analyse) et ces filières peuvent varier d'un laboratoire à un autre. Par conséquent, les sommes des prises d'essais présentées dans les tableaux 3 à 6 ne sont pas représentatives du besoin des laboratoires. Le travail de détermination de la quantité de biote nécessaire aux laboratoires pour l'analyse de ces 14 substances est réalisé en partie 6.

Tableau 3 : Récapitulatif des réponses par substance (ou famille de substances) pour le filet de poisson : méthode d'analyse (nombre de réponses), méthode de préparation d'échantillon (nombre de réponses), prise d'essai (minimum, maximum, médiane) en g poids frais, limite de quantification (minimum, maximum et médiane) en µg/kg poids frais

Filet de poisson (1/2)								
Substances/Famille de Substances	Méthode d'analyse instrumentale	Méthode de préparation d'échantillon	Prise d'essai (g, poids frais)			LQ (µg/kg) poids frais		
			Minimum	Maximum	Médiane	Minimum	Maximum	Médiane
Mercuré total (n=9)	ICP-MS (n=6)	Minéralisation micro-ondes (n=4)	0,19	38,5	1,00	3,90	50,0	7,50
	Fluorescence atomique (n=1)	Minéralisation (n=4)						
	ICP-MS-MS (n=1)							
	SAA vapeur froide (n=1)	Aucune minéralisation (n=1)						
Hexachlorobenzène (n=7)	GC-MS-MS (n=7)	Lyophilisation + PLE (n=2)	0,77	38,5	10,0	0,26	10,0	1,30
		Par solvant + SPE (n=2)						
		Solide/liquide à froid (n=1)						
		Non Communiquée (n=2)						
Hexachlorobutadiène (n=2)	GC-MS-MS (n=2)	Quechers (n=1)	0,77	10,0	/	0,26	1,00	/
		Lyophilisation + PLE (n=1)						
Somme des 6 PBDE (n=5)	GC-MS-MS (n=2)	Lyophilisation + PLE (n=2)	0,77	100	38,5	1,60E-03	1,30	0,16
	GC-HRMS (n=2)	Lyophilisation + PLE + purification sur colonne (n=1)						
		Lyophilisation + Liquide-Solide (n=1)						
	Non Communiquée (n=1)	Non Communiquée (n=1)						
Fluoranthène (n=9)	GC-MS (n=1)	Soxhlet (n=1)	0,77	100	7,69	0,02	5,00	0,50
	GC-MS-MS (n=8)	Lyophilisation + PLE (n=5)						
		Lyophilisation + PLE + purification sur colonne (n=1)						
		SPE (n=1)						
		Non Communiquée (n=1)						
Benzo(a)pyrène (n=9)	GC-MS (n=1)	Soxhlet (n=1)	0,77	100	7,69	0,02	1,30	0,33
	GC-MS-MS (n=8)	Lyophilisation + PLE (n=5)						
		Lyophilisation + PLE+ purification sur cartouche SPE (n=1)						
		SPE (n=1)						
		Non Communiquée (n=1)						

Filet de poisson (2/2)								
Substances/Famille de Substances	Méthode d'analyse instrumentale	Méthode de préparation d'échantillon	Prise d'essai (g, poids frais)			LQ (µg/kg) poids frais		
			Minimum	Maximum	Médiane	Minimum	Maximum	Médiane
Acide Perfluorooctane sulfonique (PFOS) (n=3)	LC-MS-MS (n=2)	Lyophilisation + extraction solide/liquide + purification sur cartouche SPE (n=1)	0,77	38,5	4,00	0,05	0,26	/
		Lyophilisation + Agitation au méthanol (n=1)						
	Non Communiquée (n=1)	Non Communiquée (n=1)						
Somme de 3 Hexabromocyclododecanes (HBCDDs) (n=3)	GC-MS-MS (n=1)	Lyophilisation + PLE (n=1)	0,77	100	38,5	3,00E-03	0,26	/
	LC-MS-MS (n=1)	Lyophilisation + PLE+ purification sur colonne (n=1)						
	Non Communiquée (n=1)	Non Communiquée (n=1)						
Somme équivalent toxique dioxine, furane, PCB-DL (n=5)	GC-HRMS (n=5)	Lyophilisation + PLE+ purification sur colonne (n=1)	0,77	100	38,5	9,56E-06	3,64E-05	2,00E-05
		Lyophilisation + PLE (n=3)						
		Lyophilisation + Liquide-Solide (n=1)						
Heptachlore et Heptachlore epoxyde exo cis (n=7)	GC-MS-MS (n=7)	Lyophilisation + PLE (n=2)	0,77	38,5	10,0	0,26	10,0	2,00
		Par solvant + SPE (n=2)						
		Solide/liquide à froid (n=1)						
		Non Communiquée (n=2)						
Dicofol (n=6)	GC-MS-MS (n=6)	Lyophilisation + PLE (n=1)	0,77	38,5	10,0	0,26	10,0	2,00
		Lyophilisation + Quechers (n=1)						
		Par solvant + SPE (n=1)						
		Solide/liquide à froid (n=1)						
		Non Communiquée (n=2)						
Chloroalcanes C10-13 (n=2)	GC-MS-MS (n=1)	Lyophilisation + PLE (n=1)	0,77	38,5	/		0,26	
	Non Communiquée (n=1)	Non Communiquée (n=1)						
Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP) (n=3)	GC-MS-MS (n=2)	Lyophilisation + extraction solide/liquide (n=1)	0,77	38,5	5,00	0,26	1,00	/
		Lyophilisation + PLE (n=1)						
	Non Communiquée (n=1)	Non Communiquée (n=1)						
Pentachlorobenzène (n=3)	GC-MS-MS (n=3)	Lyophilisation + PLE (n=2)	0,77	38,5	10,0	0,26	1,30	1,00
		Quechers (n=1)						

Tableau 4 : Récapitulatif des réponses par substance (ou famille de substances) pour le poisson entier : méthode d'analyse (nombre de réponses), méthode de préparation d'échantillon (nombre de réponses), prise d'essai (minimum, maximum, médiane) en g poids frais, limite de quantification (minimum, maximum et médiane) en µg/kg poids frais

Poisson entier (1/2)								
Substances/Famille de Substances	Méthode d'analyse instrumentale	Méthode de préparation d'échantillon	Prise d'essai (g, poids frais)			LQ (µg/kg) poids frais		
			Minimum	Maximum	Médiane	Minimum	Maximum	Médiane
Mercuré total (n=8)	Fluorescence atomique (n=1)	Minéralisation (n=4)	0,19	38,5	1,00	5,00	50,0	10,0
	ICP-MS-MS (n=1)							
	ICP-MS (n=6)							
Hexachlorobenzène (n=7)	GC-MS-MS (n=7)	Lyophilisation + PLE (n=2)	0,77	38,5	10,0	0,26	10,0	1,30
		Par solvant + SPE (n=2)						
		Solide/liquide à froid (n=1)						
		Non Communiquée (n=2)						
Hexachlorobutadiène (n=2)	GC-MS-MS (n=2)	Quechers (n=1)	0,77	10,0	/	0,26	1,00	/
		Lyophilisation + PLE (n=1)						
Somme des 6 PBDE (n=4)	GC-MS-MS (n=2)	Lyophilisation + PLE (n=2)	0,77	100	38,5	0,06	1,30	0,26
	GC-HRMS (n=1)	Lyophilisation + Liquide-Solide (n=1)						
	Non Communiquée (n=1)	Non Communiquée (n=1)						
Fluoranthène (n=8)	GC-MS (n=1)	Soxhlet (n=1)	0,77	100	13,8	0,02	5,00	0,41
	GC-MS-MS (n=7)	Lyophilisation + PLE (n=5)						
		SPE (n=1)						
		Non Communiquée (n=1)						
Benzo(a)pyrène (n=8)	GC-MS (n=1)	Soxhlet (n=1)	0,77	100	13,8	0,02	1,30	0,41
	GC-MS-MS (n=7)	Lyophilisation + PLE (n=5)						
		SPE (n=1)						
		Non Communiquée (n=1)						

Poisson entier (2/2)								
Substances/Famille de Substances	Méthode d'analyse instrumentale	Méthode de préparation d'échantillon	Prise d'essai (g, poids frais)			LQ (µg/kg) poids frais		
			Minimum	Maximum	Médiane	Minimum	Maximum	Médiane
Acide Perfluorooctane sulfonique (PFOS) (n=2)	LC-MS-MS (n=1)	Lyophilisation + Agitation au méthanol (n=1)	0,77	38,5	/	1,30		
	Non Communiquée (n=1)	Non Communiquée (n=1)						
Somme de 3 Hexabromocyclododecanes (HBCDDs) (n=2)	GC-MS-MS (n=1)	Lyophilisation + PLE (n=1)	0,77	38,5	/	0,26		
	Non Communiquée (n=1)	Non Communiquée (n=1)						
Somme équivalent toxique dioxine, furane, PCB-DL (n=4)	GC-HRMS (n=4)	Lyophilisation + PLE (n=3)	0,77	100	38,5	9,56E-06	3,64E-05	3,00E-05
		Lyophilisation + Liquide-Solide (n=1)						
Heptachlore et Heptachlore epoxyde exo cis (n=7)	GC-MS-MS (n=7)	Lyophilisation + PLE (n=2)	0,77	38,5	10,0	0,26	10,0	2,00
		Par solvant + SPE (n=2)						
		Solide/liquide à froid (n=1)						
		Non Communiquée (n=2)						
Dicofol (n=6)	GC-MS-MS (n=6)	Lyophilisation + PLE (n=1)	0,77	38,5	10,0	0,26	10,0	2,00
		Lyophilisation + Quechers (n=1)						
		Par solvant + SPE (n=1)						
		Solide/liquide à froid (n=1)						
		Non Communiquée (n=2)						
Chloroalcanes C10-13 (n=2)	GC-MS-MS (n=1)	Lyophilisation + PLE (n=1)	0,77	38,5	/	0,26		
	Non Communiquée (n=1)	Non Communiquée (n=1)						
Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP) (n=2)	GC-MS-MS (n=1)	Lyophilisation + PLE (n=1)	0,77	38,5	/	0,26		
	Non Communiquée (n=1)	Non Communiquée (n=1)						
Pentachlorobenzène (n=3)	GC-MS-MS (n=3)	Lyophilisation + PLE (n=2)	0,77	38,5	10,0	0,26	1,30	1,00
		Quechers (n=1)						

Tableau 5 : Récapitulatif des réponses par substance (ou famille de substances) pour les crustacés : méthode d'analyse (nombre de réponses), méthode de préparation d'échantillon (nombre de réponses), prise d'essai (minimum, maximum, médiane) en g poids frais, limite de quantification (minimum, maximum et médiane) en µg/kg poids frais

Crustacés (1/2)								
Substances/Famille de Substances	Méthode d'analyse instrumentale	Méthode de préparation d'échantillon	Prise d'essai (g, poids frais)			LQ (µg/kg) poids frais		
			Minimum	Maximum	Médiane	Minimum	Maximum	Médiane
Mercure total (n=8)	Fluorescence atomique (n=1)	Minéralisation (n=4)	0,20	50,0	1,00	5,00	50,0	9,00
	ICP-MS-MS (n=1)							
	ICP-MS (n=6)							
Hexachlorobenzène (n=5)	GC-MS-MS (n=5)	Lyophilisation + PLE (n=2)	1,00	50,0	10,0	0,20	10,0	2,00
		Par solvant + SPE (n=1)						
		Solide/liquide à froid (n=1)						
		Non Communiquée (n=1)						
Hexachlorobutadiène (n=2)	GC-MS-MS (n=2)	Quechers (n=1)	1,00	10,0	/	0,20	1,00	/
		Lyophilisation + PLE (n=1)						
Somme des 6 PBDE (n=5)	GC-MS-MS (n=2)	Lyophilisation + PLE (n=2)	1,00	100	50,0	1,60E-03	1,00	0,39
	GC-HRMS (n=2)	Lyophilisation + PLE+ purification sur colonne (n=1)						
		Lyophilisation + Liquide-Solide (n=1)						
	Non Communiquée (n=1)	Non Communiquée (n=1)						
Fluoranthène (n=8)	GC-MS (n=1)	Soxhlet (n=1)	1,00	100	5,00	0,02	5,00	0,38
	GC-MS-MS (n=7)	Lyophilisation + PLE (n=4)						
		Lyophilisation + PLE + purification sur cartouche SPE (n=1)						
		Lyophilisation + Quechers (n=1)						
		SPE (n=1)						
Benzo(a)pyrène (n=8)	GC-MS (n=1)	Soxhlet (n=1)	1,00	100	5,00	0,02	1,00	0,23
	GC-MS-MS (n=7)	Lyophilisation + PLE (n=4)						
		Lyophilisation + PLE + purification sur cartouche SPE (n=1)						
		Lyophilisation + Quechers (n=1)						
		SPE (n=1)						

Crustacés (2/2)								
Substances/Famille de Substances	Méthode d'analyse instrumentale	Méthode de préparation d'échantillon	Prise d'essai (g, poids frais)			LQ (µg/kg) poids frais		
			Minimum	Maximum	Médiane	Minimum	Maximum	Médiane
Acide Perfluorooctane sulfonique (PFOS) (n=3)	LC-MS-MS (n=2)	Lyophilisation + extraction solide/liquide + purification sur cartouche SPE (n=1)	1,00	50,0	4,00	0,05	1,00	/
		Lyophilisation + Agitation au méthanol (n=1)						
	Non Communiquée (n=1)	Non Communiquée (n=1)						
Somme de 3 Hexabromocyclododécanes (HBCDDs) (n=3)	GC-MS-MS (n=1)	Lyophilisation + PLE (n=1)	1,00	100	50,0	3,00E-03	0,20	/
	LC-MS-MS (n=1)	Lyophilisation + PLE+ purification sur colonne (n=1)						
	Non Communiquée (n=1)	Non Communiquée (n=1)						
Somme équivalent toxique dioxine, furane, PCB-DL (n=5)	GC-HRMS (n=5)	Lyophilisation + PLE+ purification sur colonne (n=1)	1,00	100	50,0	1,00E-05	9,56E-05	2,90E-05
		Lyophilisation + PLE (n=3)						
		Lyophilisation + Liquide-Solide (n=1)						
Heptachlore et Heptachlore epoxyde exo cis (n=5)	GC-MS-MS (n=5)	Lyophilisation + PLE (n=2)	1,00	50,0	10,0	0,20	10,0	2,00
		Par solvant + SPE (n=1)						
		Solide/liquide à froid (n=1)						
		Non Communiquée (n=1)						
Dicofol (n=5)	GC-MS-MS (n=5)	Lyophilisation + PLE (n=1)	1,00	10,0	10,0	0,20	10,0	2,00
		Lyophilisation + Quechers (n=1)						
		Par solvant + SPE (n=1)						
		Solide/liquide à froid (n=1)						
		Non Communiquée (n=1)						
Chloroalcanes C10-13 (n=2)	GC-MS-MS (n=1)	Lyophilisation + PLE (n=1)	1,00	50,0	/	0,20		
	Non Communiquée (n=1)	Non Communiquée (n=1)						
Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP) (n=3)	GC-MS-MS (n=2)	Lyophilisation + extraction solide/liquide (n=1)	1,00	50,0	5,00	0,20	1,00	/
		Lyophilisation + PLE (n=1)						
	Non Communiquée (n=1)	Non Communiquée (n=1)						
Pentachlorobenzène (n=3)	GC-MS-MS (n=3)	Lyophilisation + PLE (n=2)	1,00	50,0	10,0	0,20	1,00	1,00
		Quechers (n=1)						

Tableau 6 : Récapitulatif des réponses par substance (ou famille de substances) pour les bivalves : méthode d'analyse (nombre de réponses), méthode de préparation d'échantillon (nombre de réponses), prise d'essai (minimum, maximum, médiane) en g poids frais, limite de quantification (minimum, maximum et médiane) en µg/kg poids frais

Bivalves (1/2)								
Substances/Famille de Substances	Méthode d'analyse instrumentale	Méthode de préparation d'échantillon	Prise d'essai (g, poids frais)			LQ (µg/kg) poids frais		
			Minimum	Maximum	Médiane	Minimum	Maximum	Médiane
Mercure total (n=9)	Fluorescence atomique (n=1)	Minéralisation (n=4)	0,25	50,0	1,00	3,00	50,0	7,00
	ICP-MS-MS (n=1)							
	ICP-MS (n=6)	Minéralisation micro-ondes (n=4)						
	SAA vapeur froide (n=1)	Aucune minéralisation (n=1)						
Hexachlorobenzène (n=5)	GC-MS-MS (n=5)	Lyophilisation + PLE (n=2)	1,00	50,0	10,0	0,20	10,0	2,00
		Par solvant + SPE (n=1)						
		Solide/liquide à froid (n=1)						
		Non Communiquée (n=1)						
Hexachlorobutadiène (n=2)	GC-MS-MS (n=2)	Quechers (n=1)	1,00	10,0	/	0,20	1,00	/
		Lyophilisation + PLE (n=1)						
Somme des 6 PBDE (n=5)	GC-MS-MS (n=2)	Lyophilisation + PLE (n=2)	1,00	100	50,0	1,60E-03	1,00	0,39
	GC-HRMS (n=2)	Lyophilisation + PLE+ purification sur colonne (n=1)						
		Lyophilisation + Liquide-Solide (n=1)						
	Non Communiquée (n=1)	Non Communiquée (n=1)						
Fluoranthène (n=8)	GC-MS (n=1)	Soxhlet (n=1)	1,00	100	7,50	0,01	5,00	0,38
	GC-MS-MS (n=7)	Lyophilisation + PLE (n=4)						
		Lyophilisation + PLE + purification sur cartouche SPE (n=1)						
		Lyophilisation + Quechers (n=1) SPE (n=1)						
Benzo(a)pyrène (n=8)	GC-MS (n=1)	Soxhlet (n=1)	1,00	100	7,50	6,00E-03	1,00	0,23
	GC-MS-MS (n=7)	Lyophilisation + PLE (n=4)						
		Lyophilisation + PLE+ purification sur cartouche SPE (n=1)						
		Lyophilisation + Quechers (n=1) SPE (n=1)						

Bivalves (2/2)								
Substances/Famille de Substances	Méthode d'analyse instrumentale	Méthode de préparation d'échantillon	Prise d'essai (g, poids frais)			LQ (µg/kg) poids frais		
			Minimum	Maximum	Médiane	Minimum	Maximum	Médiane
Acide Perfluorooctane sulfonique (PFOS) (n=3)	LC-MS-MS (n=2)	Lyophilisation + extraction solide/liquide + purification sur cartouche SPE (n=1)	1,00	50,0	5,00	0,05	1,00	/
		Lyophilisation + Agitation au méthanol (n=1)						
	Non Communiquée (n=1)	Non Communiquée (n=1)						
Somme de 3 Hexabromocyclododécanes (HBCDDs) (n=3)	GC-MS-MS (n=1)	Lyophilisation + PLE (n=1)	1,00	100	50,0	3,00E-03	0,20	/
	LC-MS-MS (n=1)	Lyophilisation + PLE+ purification sur colonne (n=1)						
	Non Communiquée (n=1)	Non Communiquée (n=1)						
Somme équivalent toxique dioxine, furane, PCB-DL (n=5)	GC-HRMS (n=5)	Lyophilisation + PLE+ purification sur colonne (n=1)	1,00	100	50,0	2,00E-05	9,56E-05	2,90E-05
		Lyophilisation + PLE (n=3)						
		Lyophilisation + Liquide-Solide (n=1)						
Heptachlore et Heptachlore epoxyde exo cis (n=5)	GC-MS-MS (n=5)	Lyophilisation + PLE (n=2)	1,00	50,0	10,0	0,20	10,0	2,00
		Par solvant + SPE (n=1)						
		Solide/liquide à froid (n=1)						
		Non Communiquée (n=1)						
Dicofol (n=5)	GC-MS-MS (n=5)	Lyophilisation + PLE (n=1)	1,00	10,0	10,0	0,20	10,0	2,00
		Lyophilisation + Quechers (n=1)						
		Par solvant + SPE (n=1)						
		Solide/liquide à froid (n=1)						
		Non Communiquée (n=1)						
Chloroalcanes C10-13 (n=2)	GC-MS-MS (n=1)	Lyophilisation + PLE (n=1)	1,00	50,0	/	0,20		
	Non Communiquée (n=1)	Non Communiquée (n=1)						
Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP) (n=3)	GC-MS-MS (n=2)	Lyophilisation + extraction solide/liquide (n=1)	1,00	50,0	5,00	0,20	1,00	/
		Lyophilisation + PLE (n=1)						
	Non Communiquée (n=1)	Non Communiquée (n=1)						
Pentachlorobenzène (n=3)	GC-MS-MS (n=3)	Lyophilisation + PLE (n=2)	1,00	50,0	10,0	0,20	1,00	1,00
		Quechers (n=1)						

Le détail des réponses fournies par les laboratoires est présenté en annexe 1. Il y figure, pour chaque substance, la répartition des laboratoires selon leur méthode de préparation de l'échantillon et selon leur méthode d'analyse. L'annexe 1 présente également les LQ annoncées dans chaque support biote. Pour les supports biote concernés, les LQ des laboratoires sont comparées aux NQE indiquées par la DCE [1]. Cette comparaison permet de savoir si les capacités analytiques actuelles des laboratoires permettent la surveillance des substances de l'enquête dans la matrice biote aux niveaux de concentration requis par la DCE. Pour certaines substances, des fiches AQUAREF décrivent les méthodes d'analyse dans le biote et les performances de ces méthodes (Annexe 2). Ces fiches sont disponibles sous https://www.aquaref.fr/methodes_validees. Lorsque ces données existent, les LQ issues de l'enquête sont aussi comparées aux LQ indiquées dans ces fiches méthode (notées LQ_{AQUAREF}).

5.1 MERCURE TOTAL

Pour tous les supports biote, 6 laboratoires analysent le mercure par ICP-MS, 1 en ICP-MS-MS et 1 en fluorescence atomique. Un laboratoire met en place un dosage par spectrométrie d'absorption atomique dans le filet de poisson et les bivalves.

Les tableaux 3 à 6 indiquent que les LQ varient de 3 à 50 µg/kg (PF) selon les laboratoires et les supports biote.

Dans le poisson entier (support biote pour lequel la NQE est déterminée), la LQ de 5 laboratoires sur 7 est inférieure à la NQE. Le seul laboratoire analysant le mercure par fluorescence atomique mentionne une LQ supérieure à la NQE. D'ailleurs, cette méthode analytique est associée à la valeur maximale des LQ des laboratoires, très éloignée des autres valeurs renseignées.

Les prises d'essais maximales des laboratoires sont liées à une méthode en développement (38,5 g PF pour le filet et le poisson entier, 50 g PF pour les crustacés et les bivalves). Ces valeurs maximales paraissent surprenantes car elles sont éloignées des valeurs des autres réponses (prise d'essai médiane de 1 g PF). Par ailleurs, le laboratoire ayant renseigné ces prises d'essais maximales a indiqué ces mêmes valeurs pour l'hexachlorobenzène.

Egalement, aucun laboratoire n'utilise la norme EPA reprise dans la fiche méthode AQUAREF relative à l'analyse du mercure dans le biote (Annexe 2). Cette fiche recommande l'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique (AAS) avec préconcentration et sans étape de minéralisation. Celle-ci permet d'obtenir une LQ_{AQUAREF} de 2,0 et 2,6 µg/kg (PF) respectivement pour les crustacés/mollusques et le poisson (filet) pour une prise d'essai comprise entre 20 et 100 mg (poids sec) soit 0,38 g (PF) pour le poisson et 0,5 g (PF) pour les gammarés et les bivalves.

5.2 HEXACHLOROBENZENE (HCB)

Tous les laboratoires questionnés dosent l'HCB par GC-MS-MS. Tous supports biote confondus, les LQ varient entre 0,2 à 10 µg/kg (PF). Pour tous les laboratoires, les LQ sont inférieures ou égales à la NQE. La valeur maximale des LQ correspond à la réponse d'un seul laboratoire.

Les prises d'essais maximales du panel de réponses (38,5 ou 50 g PF selon le support biote considéré) sont liées à une méthode en développement.

5.3 HEXACHLOROBUTADIENE (HCBd)

Seulement deux laboratoires ont répondu pour cette substance. Ces 2 laboratoires analysent l'HCBd par GC-MS-MS et proposent des LQ allant de 0,2 à 1 µg/kg (PF) selon les supports biote. La LQ_{AQUAREF} pour cette substance est du même ordre de grandeur puisqu'elle vaut 0,1 ou 0,13 µg/kg (poids frais) selon le support biote considéré (Annexe 2). La LQ maximale des laboratoires est 55 fois inférieure à la NQE dans le poisson entier.

5.4 POLYBROMODIPHENYLETERS (PBDE)

Cette famille de substances comprend les BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 et BDE-154. Les laboratoires ont répondu pour les congénères séparés mais également pour la somme des 6 BDE. Ici, seules les réponses pour la somme des congénères sont traitées.

L'analyse des PBDE est effectuée soit par GC-MS-MS (2 laboratoires) soit par GC-HRMS (2 laboratoires). Un laboratoire a choisi de ne pas communiquer sa méthode d'analyse.

Sur 5 laboratoires, seulement 4 ont renseigné leur LQ correspondant à la somme des 6 composés. Elles varient de $1,6 \cdot 10^{-3}$ à $1,3 \mu\text{g}/\text{kg}$ (poids frais) selon les laboratoires et les supports biote. Dans le filet de poisson, 3 de ces LQ sont supérieures à la NQE : la LQ maximale est 150 fois supérieure à la NQE mais elle est susceptible d'évoluer à la baisse car elle a été renseignée par un laboratoire pour lequel la méthode est en développement. Pour comparaison, la LQ_{AQUAREF} (Annexe 2) est du même ordre de grandeur que la LQ maximale et est 130 fois supérieure à la valeur de la NQE.

Le seul laboratoire qui obtient une LQ inférieure à la NQE est celui qui procède à un dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse à haute résolution (GC-HRMS). Il a aussi indiqué la valeur maximale des prises d'essai renseignées : 100 g PF de filet de poisson. Toutefois, même en prenant des prises d'essai inférieures (pour respecter la quantité limitée de biote disponible pour la surveillance), ce laboratoire semble être en capacité d'atteindre une LQ inférieure à la NQE.

5.5 FLUORANTHENE

Les réponses des laboratoires pour cette substance montrent que le fluoranthène est majoritairement analysé en GC-MS-MS. Seul un laboratoire applique un dosage par GC-MS. Par ailleurs, la prise d'essai indiquée par ce même laboratoire correspond à la valeur maximale des prises d'essais. Malgré cela, la LQ atteinte par ce laboratoire correspond à la LQ maximale du panel de réponses et sa valeur est très éloignée des autres valeurs renseignées. En effet, tous supports biote confondus, les LQ varient de 0,01 à $5 \mu\text{g}/\text{kg}$ (PF) avec une médiane de $0,38 \mu\text{g}/\text{kg}$ (PF) et de $0,5 \mu\text{g}/\text{kg}$ (PF) (selon les supports biote).

Toutefois concernant les bivalves et les crustacés (supports biote pour lesquels la NQE est définie), la LQ maximale ($5 \mu\text{g}/\text{kg}$ PF) est 6 fois inférieure à la NQE.

5.6 BENZO(A)PYRÈNE (B(A)P)

Tous les laboratoires mettent en œuvre un dosage du B(a)P par GC-MS-MS, hormis un laboratoire qui a indiqué utiliser un appareil de GC-MS. Selon les tableaux 3 à 6, pour tous les supports biote confondus, les LQ sont comprises entre $6 \cdot 10^{-3}$ et $1,3 \mu\text{g}/\text{kg}$ (PF). Au regard des LQ annoncées, ces laboratoires sont en capacité de mesurer le B(a)P dans le cadre de sa surveillance dans la matrice biote. En effet, la LQ maximale est inférieure à la NQE d'un facteur 5 dans les crustacés et les bivalves. De plus, la LQ maximale a été renseignée par un laboratoire en cours de développement de méthode.

Quant à la valeur maximale des prises d'essai indiquées, elle correspond au laboratoire mettant en œuvre une analyse par GC-MS.

5.8 ACIDE PERFLUOROOCCTANE SULFONIQUE (PFOS)

L'enquête a recueilli la réponse de 3 laboratoires pour le PFOS, dont 1 pour lequel la méthode est en développement. Ce dernier n'a donc pas renseigné d'informations concernant les principes de sa méthode de mesure. Pour les 2 autres laboratoires, la technique d'analyse instrumentale employée est la LC-MS-MS.

Cette dernière permet l'obtention de LQ inférieures à la NQE. En effet, ces LQ varient entre 0,05 et 1,3 µg/kg (PF) et la LQ maximale dans le filet de poisson (0,26 µg/kg PF) est 35 fois inférieure à la NQE.

La prise d'essai minimale coïncide avec la LQ maximale pour tous les supports biote. Cette LQ maximale étant très inférieure à la NQE, les laboratoires pourraient donc réduire leurs prises d'essais et s'aligner sur la valeur minimale des prises d'essai sans pour autant compromettre la surveillance du PFOS dans la matrice biote.

5.9 HEXABROMOCYCLODODECANES (HBCDD)

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

Les réponses de 3 laboratoires sont comptabilisées dans les supports biote « filet de poisson », « crustacés » et « bivalves ». L'un d'entre eux est en développement de méthode et n'a donc pas apporté de réponse complète. Pour le poisson entier, qui est le support pour lequel la NQE biote se rapporte, seulement un laboratoire a communiqué des éléments de réponse.

Parmi les réponses complètes des laboratoires, les HBCDD sont analysés soit par GC-MS-MS, soit par LC-MS-MS. Le laboratoire mettant en œuvre le dosage par LC-MS-MS n'analyse pas les HBCDD dans le poisson entier.

Pour tous les supports biote, les LQ sont comprises entre $3 \cdot 10^{-3}$ et 0,26 µg/kg (PF). La LQ maximale (0,26 µg/kg PF) est associée à un dosage par GC-MS-MS et correspond à la seule valeur disponible pour le support « poisson entier ». Cette LQ maximale est plus de 600 fois inférieure à la valeur de la NQE. Néanmoins, cette information est à confirmer puisqu'une seule LQ a été communiquée. De plus, AQUAREF recommande l'analyse des HBCDD par LC-MS-MS plutôt que par GC-MS-MS, car les températures auxquelles sont soumis les HBCDD avec cette dernière méthode d'analyse peuvent les dégrader et conduire à une sous-estimation des concentrations (Annexe 2).

Les prises d'essais minimales (0,77 g PF de poisson et 1 g PF de crustacés et de bivalves) coïncident avec les LQ maximales pour tous les supports biote. Cette LQ maximale étant très inférieure à la NQE, les laboratoires pourraient donc réduire leurs prises d'essais et s'aligner sur la valeur minimale des prises d'essai sans pour autant compromettre la surveillance des HBCDD dans la matrice biote.

5.10 DIOXINES, FURANES ET PCB-DL

Cette famille de substances comprend 7 dioxines, 10 furanes et 12 polychlorobiphényles-*dioxin like* (PCB-dl). La composition détaillée de cette famille de substances est listée en Annexe 3.

Les laboratoires déclarent analyser les dioxines, furanes et PCB-dl par GC-HRMS.

Tous supports biote confondus, les LQ renseignées par les laboratoires pour la somme de ces composés sont comprises entre $1 \cdot 10^{-5}$ et $1 \cdot 10^{-4}$ µg/kg PF (en équivalent toxique selon les TEQ de 2005).

Pour ces substances, la NQE est définie pour les supports « filet de poisson », « crustacés » et « bivalves ». La comparaison entre les LQ et la NQE montre que la valeur maximale des LQ est 162 fois inférieure à la NQE dans le filet de poisson et 65 fois inférieure à la NQE dans les crustacés et les bivalves.

5.11 HEPTACHLORE ET HEPTACHLORE EPOXYDE

L'enquête s'est intéressée à l'heptachlore et l'heptachlore epoxyde exo cis. Toutes les réponses des laboratoires (5 à 7 selon les supports) pour cette famille de substances indiquent une analyse par GC-MS-MS.

Il y a une grande variabilité des réponses concernant les LQ. Elles sont comprises entre 0,2 et 10 µg/kg (PF) tous supports biote confondus. La valeur maximale des LQ est éloignée du reste des valeurs. Pour comparaison, la LQ médiane est de 2 µg/kg pour tous les supports biote et les LQ_{AQUAREF} sont comprises entre 0,2 et 0,4 µg/kg (PF) (Annexe 2). Ces dernières sont donc du même ordre de grandeur que la LQ minimale de l'enquête.

Compte tenu des réponses de l'enquête, la surveillance de ces substances au niveau de LQ requis semble à ce jour difficile, puisque la plus faible LQ renseignée est 116 fois supérieure à la NQE appliquée dans le biote.

5.12 DICOFOL

Selon l'enquête, le dicofol est uniquement analysé par GC-MS-MS pour 5 laboratoires. La fourchette des LQ renseignées par les laboratoires est large puisqu'elle varie de 0,26 à 10 µg/kg (PF). La NQE définie dans le poisson entier étant de 33 µg/kg, la LQ maximale des laboratoires est donc 3 fois inférieure à la NQE.

5.13 CHLOROALCANES

Peu de réponses ont été obtenues pour cette famille de composés. Sur 2 laboratoires, un indique les analyser par GC-MS-MS et l'autre n'a pas donné de réponses complètes car sa méthode analytique est en cours de développement.

La valeur de la seule LQ renseignée est 6100 fois inférieure à la NQE (NQE = 16000 µg/kg (PF)).

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 40 à 75%) varient. Une méthode indiciaire est exigée pour leur surveillance dans l'eau (NF EN ISO 12010 [8]) et dans les sédiments et MES (ISO 18635 [9]), afin de prendre en compte les variations de composition 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 de méthode indiciaire (une méthode de référence existe et doit être appliquée pour les matrices eaux, sédiments et MES).

En conséquence et dans l'attente d'éléments supplémentaires, AQUAREF ne recommande pas de surveillance biote pour cette famille de substances [10]. De plus, les informations issues de l'enquête pour cette famille de substances sont à considérer avec précaution.

5.14 DI(2-ETHYLHEXYL) PHTHALATE (DEHP)

Sur les 3 réponses obtenues, 2 laboratoires déclarent mesurer le DEHP par GC-MS-MS. Le 3ème laboratoire, indique une méthode en développement, dont les détails ne sont pas communiqués.

Parmi les 2 LQ disponibles, il apparaît que pour les crustacés et les bivalves, supports sur lesquels la surveillance est la plus indiquée (compte tenu de la bio-dilution du DEHP dans les chaînes trophiques aquatiques), la LQ maximale des laboratoires (1 µg/kg PF) est 3200 fois inférieure à la NQE. Cependant, l'analyse de cette substance est connue pour sa problématique liée aux contaminations des blancs analytiques. Ne disposant d'aucune information sur la politique de correction ou non de leurs blancs, les LQ annoncées par ces laboratoires sont à considérer avec précaution. En effet, l'évaluation des LQ atteignables par ces laboratoires peut être faussée si la valeur des blancs est soustraite à celle de la LQ.

5.15 PENTACHLOROBENZENE

Le pentachlorobenzène est analysé par GC-MS-MS par les 3 laboratoires ayant répondu à l'enquête.

Tous supports biote confondus, les LQ sont comprises entre 0,2 et 1,3 µg/kg (PF). Pour comparaison, la LQ_{AQUAREF} varie de 0,12 à 0,16 µg/kg (PF) selon les supports biote considérés (Annexe 2). Les LQ et les prises d'essai maximales du panel de réponses ont été indiquées par des laboratoires en développement de méthode. Ces valeurs maximales sont donc susceptibles d'évoluer à la baisse.

Du point de vue de la surveillance réglementaire, la LQ maximale dans le poisson entier est 280 fois inférieure à la NQE. Les laboratoires ont donc actuellement les moyens analytiques de surveiller le pentachlorobenzène dans le biote.

6. PRISE D'ESSAI PAR FILIERE ANALYTIQUE

6.1 PRISES D'ESSAIS ISSUES DE L'ENQUETE

Certaines des 14 substances de l'enquête sont analysées au sein d'une même filière analytique (même technique de préparation d'échantillon et d'analyse). Afin de d'estimer la quantité de biote nécessaire aux laboratoires pour l'analyse de ces substances, ces prises d'essai sont regroupées par filière analytique suite aux informations complémentaires obtenues auprès de ces derniers. Les Tableau 7, Tableau 8, Tableau 9 et Tableau 10 présentent les prises d'essais (en PF) regroupées par filière analytique pour les 4 supports biote.

Ces filières varient d'un laboratoire à un autre. Ainsi, les prises d'essais regroupées sont données pour chaque laboratoire (numérotés de 1 à 11 afin de respecter leur anonymat). La somme des prises d'essai pour chaque laboratoire (« prise d'essai totale ») tenant compte des regroupements par filière analytique est également présentée.

Les données indiquées en orange sont des prises d'essais liées à des méthodes analytiques en développement. La remarque « En dév. » signifie que le laboratoire est en développement de méthode et qu'aucune valeur n'a été communiquée pour cette raison. Le signe « / » indique qu'aucune donnée n'est disponible car l'analyse n'est pas réalisée par le laboratoire. Les valeurs en rouge correspondent à des prises d'essais pour un regroupement non confirmé de substances au sein d'une même filière analytique au moment de la rédaction de la note. En l'absence de réponse du laboratoire concerné, le regroupement est effectué sur la base des réponses fournies par les autres laboratoires et de l'analyse critique d'AQUAREF.

Tableau 7 : Prises d'essai en poids frais par filière analytique et prises d'essais totales par laboratoire pour l'analyse des substances de la DCE dans le filet de poisson.

Filet de poisson	Prise d'essais des laboratoires (g, poids frais)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Mercure total	1,00	1,00	0,38	3,85	1,00	/	/	1,00	1,00	0,19	38,5	
Somme équivalent toxique dioxine, furane, PCB-DL	38,5	100	/	/	/	/	/	/	38,5	0,77	/	
Somme de 3 Hexabromocyclododecanes (HBCDDs)	/	/	/	/	/	100	/	/	38,5	0,77	/	
Somme des 6 PBDE	/	100	/	/	/	/	/	/	38,5		/	
Fluoranthène	20,0	100	/	3,85	7,69	4,00	38,5	/	3,85		38,5	
Benzo(a)pyrène	/	/	/	/	/	/	/	/	cf. HCBd			
Pentachlorobenzène	/	/	/	/	/	/	/	/	/		20	
Hexachlorobenzène	/	/	/	/	/	/	/	/	/			
Heptachlore et Heptachlore epoxyde exo cis	/	10,0	/	10,0	/	/	38,5	20	10,0		/	
Dicofol	10,0	/	/	/	/	/	/	/	/		/	
Hexachlorobutadiène	/	/	/	/	/	/	/	/	10,0		/	
Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)	/	/	/	/	/	5,00	/	/	38,5		/	
Chloroalcanes C10-13	/	/	/	/	/	/	/	/	38,5		/	
Acide Perfluorooctane sulfonique (PFOS)	/	/	/	/	/	4,00	/	/	38,5		0,77	
PRISE D'ESSAI TOTALE (g, poids frais)	69,5	311	0,38	17,7	8,69	113	76,9	21,0	256		2,50	76,9

Tableau 8 : Prises d'essai en poids frais par filière analytique et prises d'essais totales par laboratoire pour l'analyse des substances de la DCE dans le poisson entier.

Poisson entier	Prise d'essais des laboratoires (g, poids frais)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Mercure total	1,00	1,00	/	3,85	1,00	/	/	1,00	1,00	0,19	38,5	
Somme équivalent toxique dioxine, furane, PCB-DL	38,5	100	/	/	/	/	/	/	38,5	0,77	/	
Somme de 3 Hexabromocyclododecanes (HBCDDs)	/	/	/	/	/	/	/	/	38,5	0,77	/	
Somme des 6 PBDE	/	100	/	/	/	/	/	/	38,5		/	
Fluoranthène	20,0	100	/	3,85	7,69	/	38,5	/	3,85		38,5	
Benzo(a)pyrène	/	/	/	/	/	/	/	/	cf. HCBd			
Pentachlorobenzène	/	/	/	/	/	/	/	/	/		20,0	
Hexachlorobenzène	/	/	/	/	/	/	/	/	/			
Heptachlore et Heptachlore epoxyde exo cis	/	10,0	/	10,0	/	/	38,5	20,0	10,0		/	
Dicofol	10,0	/	/	/	/	/	/	/	/		/	
Hexachlorobutadiène	/	/	/	/	/	/	/	/	10,0		/	
Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)	/	/	/	/	/	/	/	/	38,5		/	
Chloroalcanes C10-13	/	/	/	/	/	/	/	/	38,5		/	
Acide Perfluorooctane sulfonique (PFOS)	/	/	/	/	/	/	/	/	38,5		0,77	
PRISE D'ESSAI TOTALE (g, poids frais)	69,5	311	/	17,7	8,69	/	76,9	21,0	256		2,50	76,9

Tableau 9 : Prises d'essai en poids frais par filière analytique et prises d'essais totales par laboratoire pour l'analyse des substances de la DCE dans les crustacés.

Crustacés	Prise d'essais des laboratoires (g, poids frais)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Mercure total	1,00	1,00	/	5,00	0,20	/	/	1,00	1,00	0,25	50,0
Somme équivalent toxique dioxine, furane, PCB-DL	50,0	10,0	/	/	/	/	/	/	50,0	1,00	/
Somme de 3 Hexabromocyclododecanes (HBCDDs)	/	/	/	/	/	100	/	/	50,0	1,00	/
Somme des 6 PBDE	/	10,0	/	/	/	/	/	/	50,0		
Fluoranthène	5,00	100	/	5,00	10,0	4,00	/	/	5,00		
Benzo(a)pyrène	/	/	/	/	/	/	/	/	cf. HCBd		
Pentachlorobenzène	/	/	/	/	/	/	/	/	10,0		
Hexachlorobenzène	/	10,0	/	10,0	/	/	/	/	/		
Heptachlore et Heptachlore epoxyde exo cis	/	/	/	/	/	/	/	/	/		
Dicofol	10,0	/	/	/	/	/	/	/	/		
Hexachlorobutadiène	/	/	/	/	/	/	/	/	10,0		
Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)	/	/	/	/	/	5,00	/	/	50,0		
Chloroalcanes C10-13	/	/	/	/	/	/	/	/	50,0		
Acide Perfluorooctane sulfonique (PFOS)	/	/	/	/	/	4,00	/	/	50,0	1,00	
PRISE D'ESSAI TOTALE (g, poids frais)	66,0	131	/	20,0	10,2	113	/	1,00	326	3,25	100

Tableau 10 : Prises d'essai en poids frais par filière analytique et prises d'essais totales par laboratoire pour l'analyse des substances de la DCE dans les bivalves.

Bivalves	Prise d'essais des laboratoires (g, poids frais)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Mercure total	1,00	1,00	0,50	5,00	1,00	/	En dév.	1,00	1,00	0	50,0
Somme équivalent toxique dioxine, furane, PCB-DL	50,0	10,0	/	/	/	/	/	/	50,0	1,00	/
Somme de 3 Hexabromocyclododecanes (HBCDDs)	/	/	/	/	/	100	/	/	50,0	1,00	/
Somme des 6 PBDE	/	10,0	/	/	/	/	/	/	50,0		
Fluoranthène	10,0	100	/	5,00	10,0	5,00	/	/	5,00		
Benzo(a)pyrène	/	/	/	/	/	/	/	/	cf. HCBd		
Pentachlorobenzène	/	/	/	/	/	/	/	/	10,0		
Hexachlorobenzène	/	10,0	/	10,0	/	/	/	/	/		
Heptachlore et Heptachlore epoxyde exo cis	/	/	/	/	/	/	/	/	/		
Dicofol	10,0	/	/	/	/	/	/	/	/		
Hexachlorobutadiène	/	/	/	/	/	/	/	/	10,0		
Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)	/	/	/	/	/	5,00	/	/	50,0		
Chloroalcanes C10-13	/	/	/	/	/	/	/	/	50,0		
Acide Perfluorooctane sulfonique (PFOS)	/	/	/	/	/	5,00	/	/	50,0	1,00	
PRISE D'ESSAI TOTALE (g, poids frais)	71,0	131	0,50	20,0	11,0	115	/	1,00	326	3,00	100

Dans le cas du laboratoire n°9, l'indication « cf. HCBDB » signifie que le pentachlorobenzène est analysé dans la même filière analytique que l'HCBDB. La prise d'essai renseignée pour l'HCBDB permet donc aussi l'analyse du pentachlorobenzène.

Les Tableaux 7 à 10 montrent l'hétérogénéité des prises d'essais totales d'un laboratoire à un autre. Cette variation dépend du nombre de substances analysées (par exemple, le laboratoire n°3 analyse une substance tandis que le laboratoire n°10 analyse toutes les substances de la DCE). Par ailleurs, pour un même nombre de substances analysées, les prises d'essais totales peuvent aussi varier d'un facteur 100, comme observé entre le laboratoire n°9 et n°10.

La diversité des prises d'essais totales résulte donc du nombre de filières analytiques, du nombre de substances analysées et des prises d'essai qui diffèrent d'un laboratoire à l'autre. Au vu de cette hétérogénéité, les prises d'essai totales de chaque laboratoire ne sont pas généralisables à tous les laboratoires.

De plus, les laboratoires ont renseigné les prises d'essai leur permettant d'atteindre les plus faibles LQ dans leurs conditions actuelles d'analyse. Ces prises d'essais ne prennent pas en compte les éventuels réplicats d'analyses.

La comparaison des prises d'essais et des LQ associées montre que certains couples « prises d'essais/processus analytiques » ne permettent pas au laboratoire d'atteindre les LQ proposées par AQUAREF dans le cadre de la révision de l'agrément des laboratoires.

Il est néanmoins important de rappeler que la plupart des laboratoires participants officient dans le domaine agroalimentaire (Tableau 2). Les exigences réglementaires de ce domaine sont différentes des exigences environnementales et la quantité de matrice analysée n'est pas limitée puisqu'il s'agit souvent de produits commerciaux. Par conséquent, leurs prises d'essais ne sont pas nécessairement optimisées.

6.2 COMPARAISON DES PRISES D'ESSAIS ANALYTIQUES AVEC LA QUANTITE DE BIOTE DISPONIBLE

La note de cadrage méthodologique [2] annonce que la quantité de poisson dédiée à la surveillance dans la matrice biote est comprise entre 800 g et 1 kg (PF). Le filet de poisson représentant environ 25% du poisson entier [2], la masse de filet de poisson destinée à la surveillance est donc estimée entre 200 et 250 g (PF).

Cette quantité de poisson a été comparée aux prises d'essais indiquées par les laboratoires et regroupées par filière analytique, afin de déterminer si la quantité de filet de poisson disponible serait suffisante pour l'analyse des substances de la DCE au regard des capacités analytiques actuelles des laboratoires.

Pour ce faire, et afin d'apporter une vision globale construite sur la base des réponses des laboratoires parfois très hétérogènes, les filières analytiques ont été définies selon les regroupements les plus souvent observés parmi les réponses des laboratoires.

Par ailleurs, certaines prises d'essais renseignées ont été exclues (méthodologie détaillée en annexe 4), à savoir :

- lorsqu'elles ne permettent pas d'atteindre la LQ proposée par AQUAREF dans le cadre de la révision de l'agrément des laboratoires (notée LQ_{cible}) même si l'atteinte de la LQ est la résultante d'un couple « prise d'essai/processus analytique » ;
- lorsqu'aucune LQ associée n'a été renseignée.

La prise d'essai du laboratoire n°4 (tableaux 7 à 10) pour le regroupement HCB/Heptachlore et Heptachlore epoxyde/Dicofol a également été exclue car ce regroupement n'a pas été confirmé par le laboratoire.

Au total, 12 prises d'essais sur 57 ont été exclues, permettant ainsi d'avoir une meilleure approximation du besoin des laboratoires en quantité de filet de poisson. Afin d'augmenter le jeu de données, les prises d'essais AQUAREF (Annexe 2) ont également été prises en compte.

Concernant le support poisson (filet), seulement 9 des 11 substances (ou famille de substances) prioritaires pour l'état chimique de la DCE et pour lesquelles une NQE est déterminée dans le biote sont comptabilisées. En effet, le B(a)P et le fluoranthène ne sont pas pris en compte car il est préconisé de les analyser dans les crustacés et les bivalves [2]. Les substances complémentaires (DEHP et chloroalcanes) ne sont pas comptabilisées. Quant au pentachlorobenzène, celui-ci est inclus car il peut être analysé dans la même filière analytique que l'HCB et l'HCBD (i.e. son analyse ne nécessite pas de prise d'essai supplémentaire).

Pour chacune de ces 11 substances/familles de substances ciblées, la médiane, le percentile 75 et le maximum des prises d'essais ont été déterminés (Tableau 11). Pour les substances analysées au sein de la même filière analytique, la médiane, le percentile 75 et le maximum considérés sont ceux qui ont été déterminés avec le plus grand nombre de données.

Concernant le PFOS et les HBCDD, la médiane, le percentile 75 et le maximum ont été calculés à partir d'un nombre restreint de prises d'essais (3 données) car peu de laboratoires ont répondu pour ces 2 paramètres.

Tableau 11 : Prises d'essais médiane, percentile 75 et maximale (g, poids frais) des laboratoires, regroupées par filière analytique pour le support filet de poissons.

	Mercur re	HCB HCBD Pentachloroben zène	Heptachl ore et Heptachl ore epoxyde Dicofol	PBD E	PFO S	HBC DD	Dioxin es Furan es PCB- dl	Som me des prise s d'ess ai
Médian e	1,00	10,0	10,0	70,0	3,85	10,0	69,2	174
Percent ile 75	1,00	29,2	10,0	100	3,93	55,0	100	299
Maxima le	1,00	38,5	38,5	100	4,00	100	100	382

D'après le Tableau 11, la somme des prises d'essais maximales et du percentile 75 des prises d'essais est respectivement de 382 et de 299 g (PF). Ces dernières sont donc légèrement supérieures à la quantité de filet de poisson destinée à la surveillance. Néanmoins, la somme des prises d'essais médiane est de 174 g (PF), ce qui est inférieure à la quantité de filet de poisson disponible pour la surveillance dans le biote.

De plus, ces prises d'essais pourraient être optimisées par les laboratoires. En effet, l'analyse des PBDE et des dioxines, furanes et PCB-dl peut être réalisée au sein d'une même filière analytique. Dans ce cas, cela réduirait la somme du percentile 75 des prises d'essai à 199 g (PF) pour une quantité de 250 g de filet de poisson frais disponible pour la surveillance dans le biote.

Quant aux crustacés (gammars) et en appliquant le même raisonnement que précédemment pour le filet de poisson, la somme des prises d'essais médiane pour l'analyse de ces 10 substances est de 136,5 g (PF) (Annexe 5).

Or, selon la norme expérimentale AFNOR « biosurveillance active à l'aide de gammars encagés », il est recommandé le déploiement de 330 individus par site (soit 8,25 g PF de gammars) pour l'ensemble des analyses. Il apparaît donc que la quantité de gammars actuellement nécessaire aux laboratoires participants est très importante malgré les capacités d'élevage.

7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'enquête diffusée en mars 2017 montre que seulement 2 laboratoires sur les 11 participants analysent ou développent une méthode pour la totalité des 14 substances (familles de substances) ciblées. De manière générale, il y a eu peu d'écart entre le nombre de réponses pour les différents supports biote (le filet de poisson, le poisson entier, les crustacés et les bivalves).

La **substance la plus maîtrisée dans la matrice biote** est le **mercure** avec un maximum de réponses de 9 laboratoires sur 11 dont 7 qui l'analysent sous accréditation. Le **fluoranthène** et le **benzo(a)pyrène** font aussi partie des substances les plus analysées avec 9 laboratoires déclarant les analyser ou développer une méthode d'analyse dans au moins un des 4 supports biote demandés. Par contre, les **substances les moins documentées** (seulement 2 laboratoires indiquant les analyser ou développer une méthode) sont les **chloroalcanes et l'hexachlorobutadiène**.

La comparaison effectuée entre la valeur de la NQE et les LQ annoncées par les laboratoires (pour le support pertinent) dévoile que la NQE est supérieure ou égale à la LQ des laboratoires pour les 10 substances suivantes (sauf exceptions précisées) :

- le **mercure total** (sauf pour 2 laboratoires sur 7) ;
- l'**hexachlorobenzène** ;
- l'**hexachlorobutadiène** ;
- le **fluoranthène** ;
- le **B(a)P** ;
- le **PFOS** ;
- les **dioxines, furanes et PCB-dl** ;
- le **dicofol** ;
- le **DEHP** ;
- le **pentachlorobenzène**.

Pour toutes ces substances, la mise en place de leur surveillance dans la matrice biote ne devrait pas poser de problème au regard des capacités analytiques des laboratoires ayant répondu à l'enquête.

Pour 2 familles de substances, les LQ des laboratoires sont supérieures à la NQE :

- la **somme des 6 PBDE**, 3 laboratoires sur 4 obtiennent des LQ supérieures à la NQE ;
- l'**heptachlore et l'heptachlore epoxyde**, la LQ minimale est 116 fois supérieure à la NQE.

Au regard des capacités analytiques actuelles des laboratoires interrogés, la surveillance de la somme des 6 PBDE, de l'heptachlore et de l'heptachlore epoxyde dans la matrice biote semble difficile.

Concernant les **HBCDD** et les **chloroalcanes**, l'enquête n'ayant apporté qu'une seule réponse dans le support biote dans lequel leur NQE est fixée (poisson entier), les informations qui en sont issues sont donc à considérer avec précaution. De plus, dans l'attente d'études supplémentaires, AQUAREF ne recommande pas l'analyse des chloroalcanes dans la matrice biote pour le moment.

De plus, des écarts importants ont été observés entre les valeurs minimales et maximales des prises d'essais et des LQ renseignées. Ces valeurs maximales sont parfois expliquées par une méthode d'analyse en cours de développement.

Celles-ci ont été communiquées à titre indicatif et ne reflètent pas la capacité analytique finale de ces laboratoires. Dans d'autres cas, les valeurs de prises d'essais maximales permettent l'obtention d'une LQ très faible. Or ces prises d'essais pourraient être diminuées afin d'optimiser le ratio « Prise d'essai/LQ » dans le but de mettre en place la surveillance des substances à surveiller dans le biote avec une quantité d'échantillon réaliste.

En effet, à partir des prises d'essais renseignées par les laboratoires et regroupées par filière analytique, la somme du percentile 75 des prises d'essais et la somme des prises d'essais maximales ont été respectivement estimées à 299 g et 382 g (PF) de filet de poisson. Ces quantités sont donc supérieures à la quantité de poisson pêchée disponible sur une station pour la surveillance (entre 200 et 250 g (PF) de filet de poisson). Quant à la somme des prises d'essai médiane, celle-ci a été évaluée à 174 g de filet de poisson frais. Elle est donc inférieure à la quantité de poisson pêchée dédiée à la surveillance.

Néanmoins, ces quantités pourraient être optimisées si l'analyse des PBDE et des dioxines, furanes et PCB-dl sont réalisées au sein d'une même filière analytique. Dans ce cas, la somme du percentile 75 des prises d'essai pourrait être réduite à environ 200g (PF) et serait alors inférieure à la quantité de poisson destinée à la surveillance.

Quant aux crustacés (gammare), il apparaît que la quantité de gammare actuellement nécessaire aux laboratoires participants est très importante (prise d'essai médiane d'environ 140 g (PF)) vis-à-vis du volume de gammare disponibles (environ 300 gammare exposés par site représentant autour de 8 g PF).

Il serait alors intéressant d'adresser une nouvelle enquête auprès des laboratoires à l'horizon 2019-2020, suite à la mise en œuvre des premiers marchés d'analyses afin de voir si les capacités analytiques des laboratoires ont évolué dans les différents supports biote (optimisation du ratio prise d'essai/LQ, amélioration des LQ...). Dans l'optique de la mise en place de la surveillance biote dans les DROM (Département et Région d'Outre-Mer), il pourrait être opportun d'évaluer les capacités analytiques des laboratoires pour le chlordécone. En effet, cette substance, considérée comme polluant spécifique de l'état écologique dans les Antilles, fait partie des substances à surveiller dans la matrice biote dans les Antilles [3].

8. REFERENCES 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. Journal officiel de l'Union Européenne L226, 1-17

[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. Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire.

[4] Directive 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE. Journal officiel de l'Union Européenne L348, 84-97

[5] 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.

[6] 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.

[7] 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*)

[8] 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).

[9] 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).

[10] AQUAREF - Opérations d'analyse physico-chimique du biote en milieu continental dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques – Edition 2017

ANNEXE 1

Résultats détaillés de l'enquête substance par substance

Les graphiques représentant les LQ pour chaque substance (ou famille de substances) selon les laboratoires disposent d'un code couleur qui différencie ces LQ selon la méthode d'analyse mise en place par le laboratoire. Ce code couleur correspond aux couleurs des graphiques représentant les techniques d'analyse selon les laboratoires.

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.

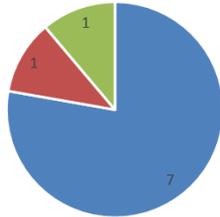
Lorsqu'un laboratoire analyse une substance mais n'a renseigné aucune LQ, l'indication « N.C. » (non communiquée) apparaît sur le graphique.

Concernant les méthodes de préparation d'échantillon pour l'analyse des HAP, un laboratoire a répondu extraire le fluoranthène et le B(a)P par extraction en phase solide (SPE). Dans le cadre d'une matrice biote, la technique SPE peut être utilisée pour purifier les échantillons avant analyse mais ne peut pas être considérée comme une méthode de préparation de l'échantillon. Aussi, une demande d'informations complémentaires a été adressée au laboratoire concernant leur technique de préparation de l'échantillon. Cette demande est restée sans réponse au moment de la rédaction de la note. La réponse de ce laboratoire a donc été traitée telle quelle.

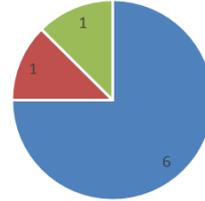
Mercure

Distribution des laboratoires selon leur capacité : accréditation ou non, en développement de méthode

Mercure - Capacités Laboratoires
Poisson (filet), Bivalves

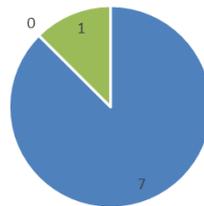


Mercure - Capacités laboratoires
Poisson entier



■ Disponible avec accréditation ■ Disponible seulement hors accréditation ■ En développement

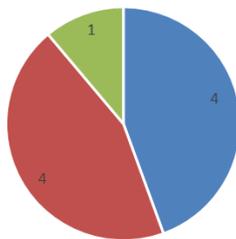
Mercure - Capacités laboratoires
Crustacés



■ Disponible avec accréditation ■ Disponible seulement hors accréditation
■ En développement

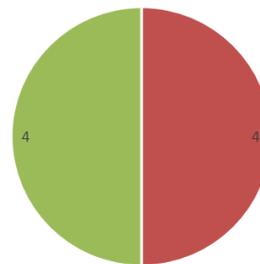
Distribution des laboratoires selon les méthodes de préparation de l'échantillon

Mercure - Méthodes de préparation d'échantillon
Poisson (filet), Bivalves



■ Minéralisation
■ Minéralisation micro-ondes
■ Aucune minéralisation

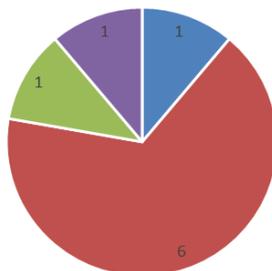
Mercure - Méthodes de préparation d'échantillon
Poisson entier, Crustacés



■ Minéralisation
■ Minéralisation micro-ondes

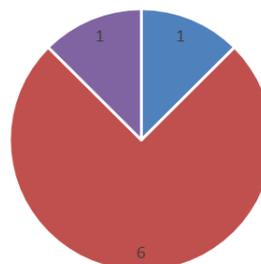
Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

Mercure - Méthodes d'analyse
Filet de poisson, Bivalves



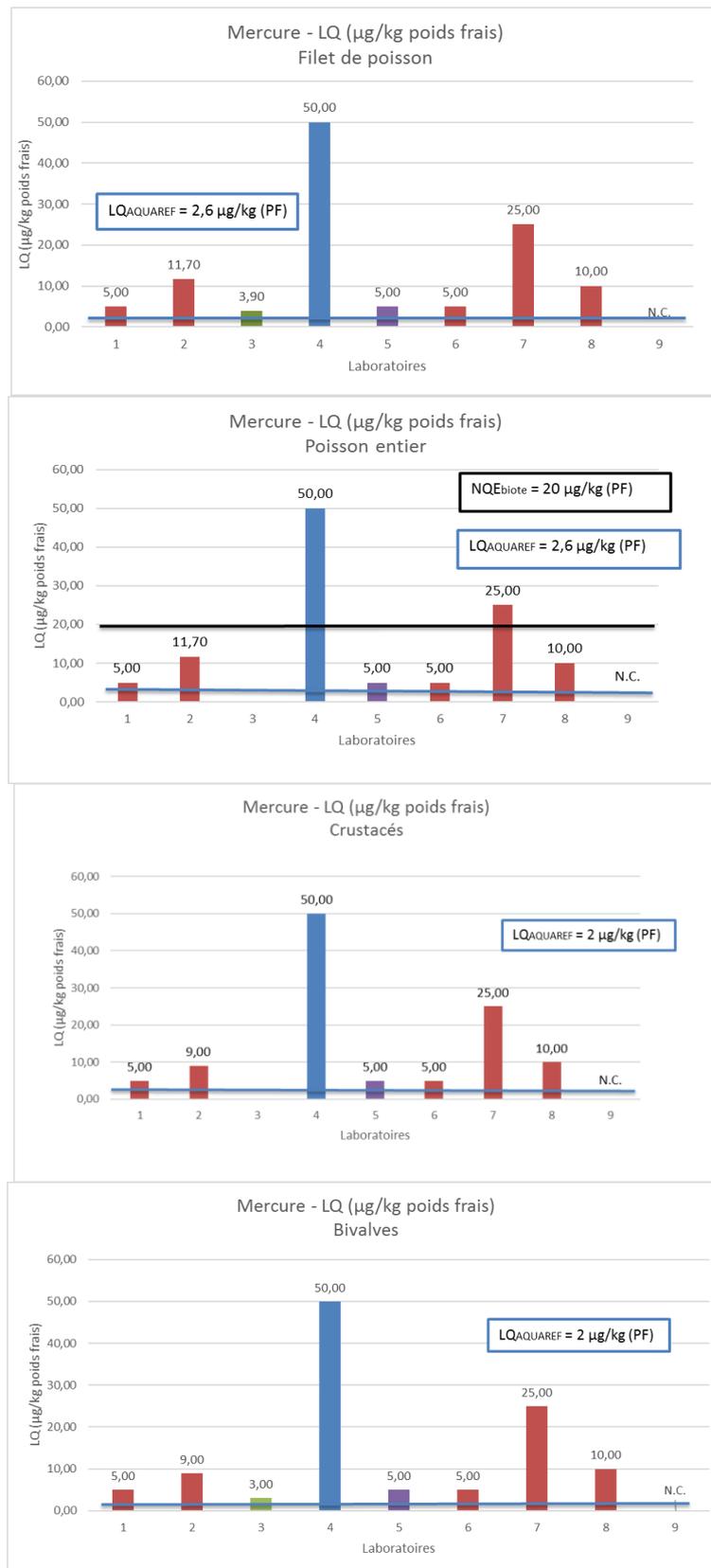
■ Fluorescence atomique
■ ICP-MS
■ SAA vapeur froide
■ ICP-MS-MS

Mercure - Méthode d'analyse
Poisson entier, Crustacés



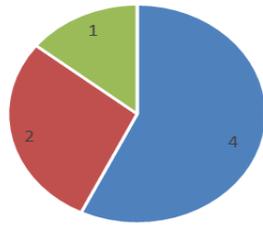
■ Fluorescence atomique
■ ICP-MS
■ ICP-MS-MS

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

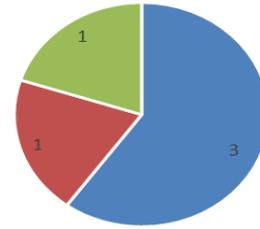


Hexachlorobenzène

Distribution des laboratoires selon accréditation ou non, en développement de méthode
 Hexachlorobenzène - Capacités laboratoires Poisson (filet), Poisson entier Hexachlorobenzène - Capacités laboratoires Crustacés

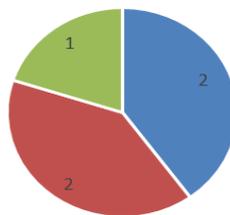


- Disponible avec accréditation
- Disponible seulement hors accréditation
- En développement



- Disponible avec accréditation
- Disponible seulement hors accréditation
- En développement

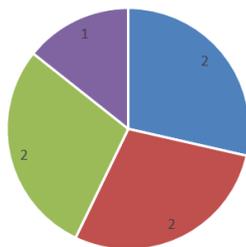
Hexachlorobenzène - Capacités laboratoires Bivalves



- Disponible avec accréditation
- Disponible seulement hors accréditation
- En développement

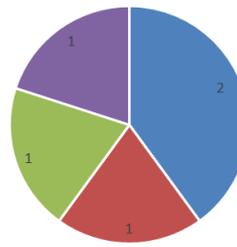
Distribution des laboratoires selon les méthodes de préparation de l'échantillon

Hexachlorobenzène - Méthodes de préparation d'échantillon Poisson (filet), Poisson entier



- Lyophilisation + PLE
- N.C.
- par solvant /SPE
- solide/liquide à froid

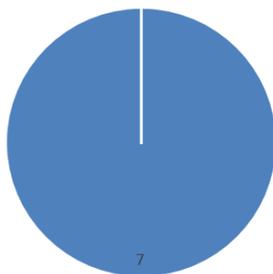
Hexachlorobenzène - Méthodes de préparation d'échantillon Crustacés, Bivalves



- Lyophilisation + PLE
- N.C.
- par solvant /SPE
- solide/liquide à froid

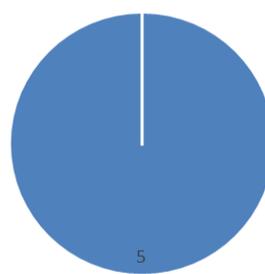
Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

Hexachlorobenzène - Méthodes d'analyse Poisson (filet) - Poisson entier



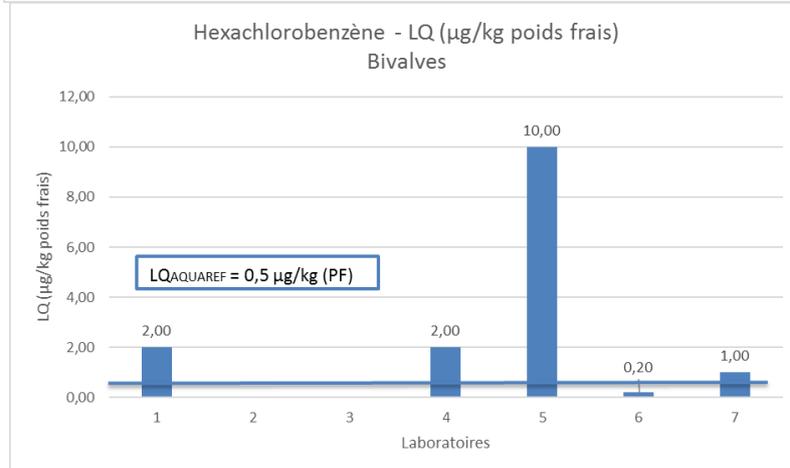
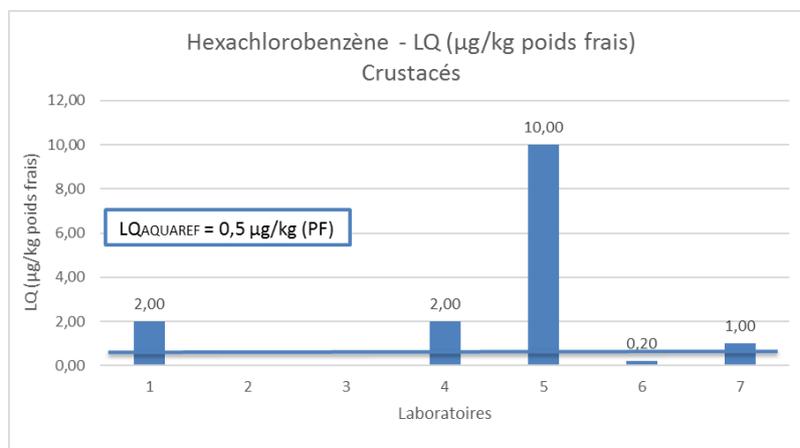
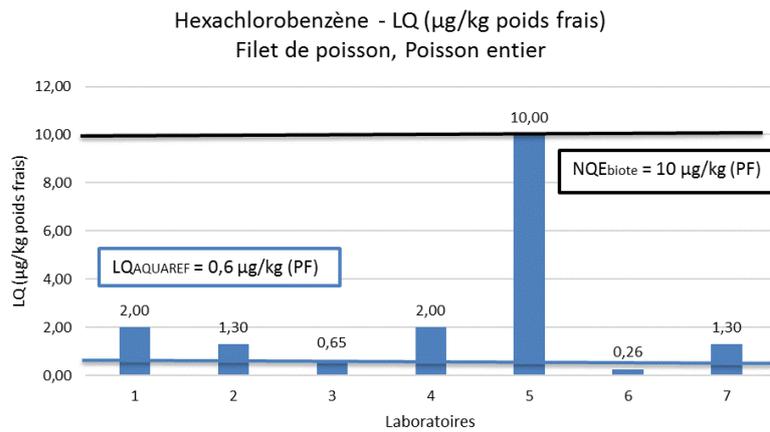
- GC-MS-MS

Hexachlorobenzène - Méthodes d'analyse Crustacés, Bivalves



- GC-MS-MS

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

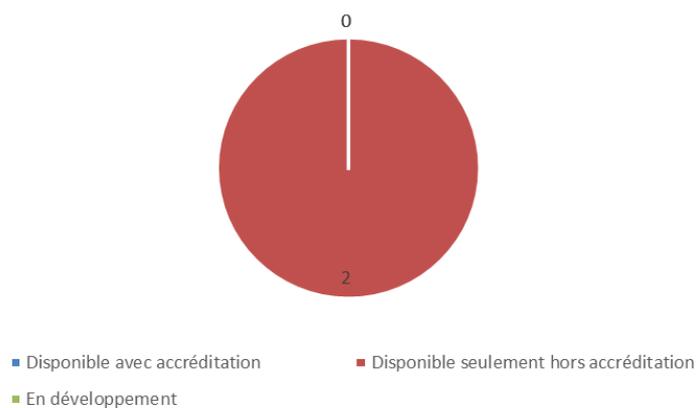


Hexachlorobutadiène

Distribution des laboratoires selon accréditation ou non, en développement de méthode

Hexachlorobutadiène - Capacités laboratoires

Toutes matrices biote

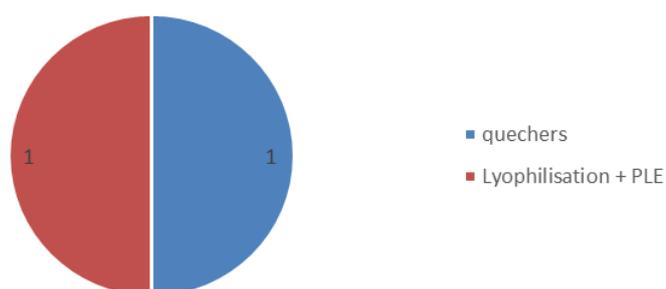


Distribution des laboratoires selon les méthodes de préparation de l'échantillon

Hexachlorobutadiène - Méthodes de

préparation d'échantillon

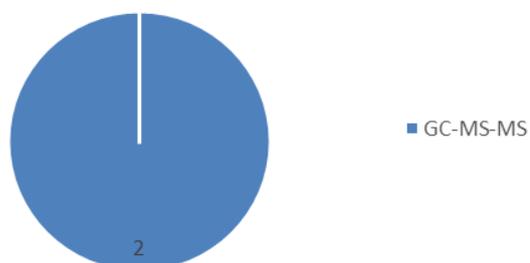
Toutes matrices Biote



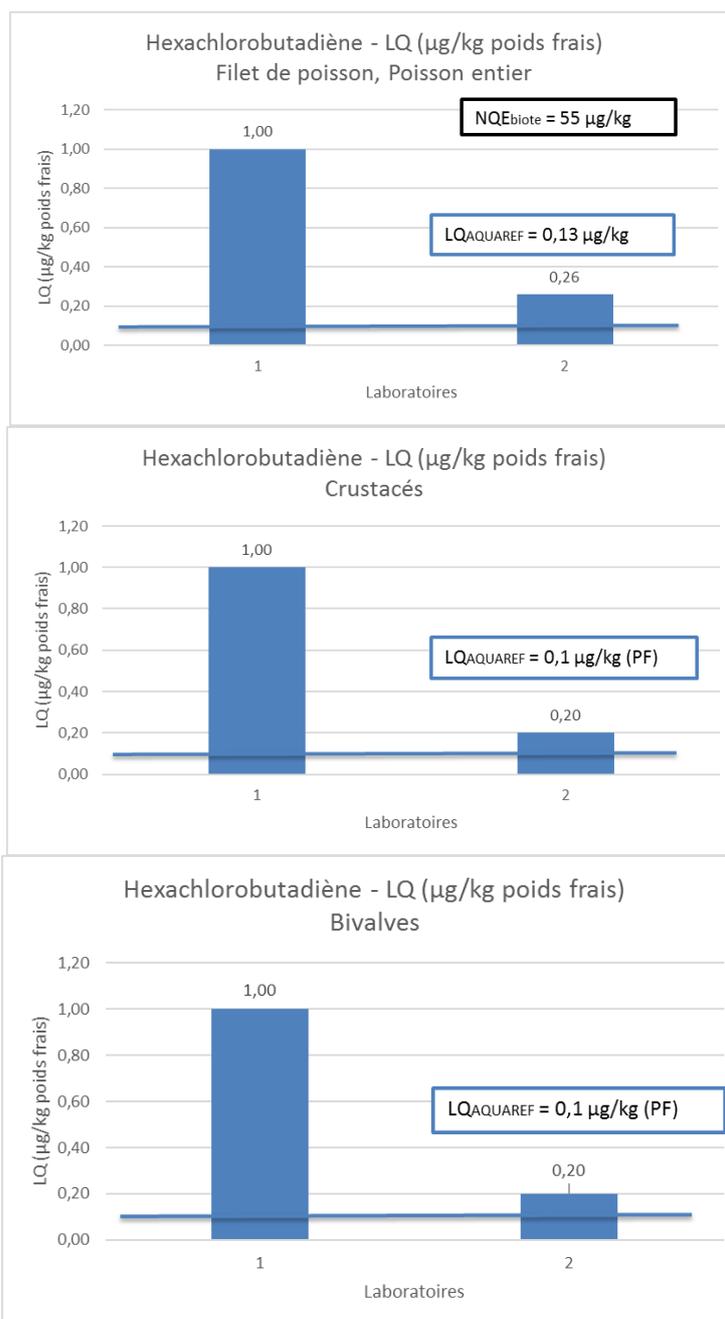
Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

Hexachlorobutadiène - Méthodes d'analyse

Toutes matrices Biote

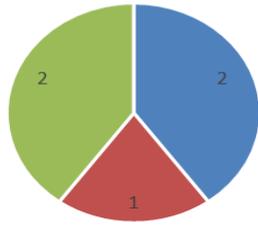


Représentation des LQ selon les laboratoires, comparaison avec LQ AQUAREF et NQE biote



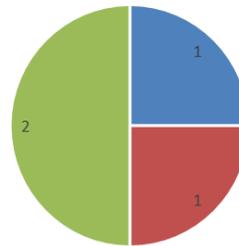
PBDE

Distribution des laboratoires selon accréditation ou non, en développement de méthode
PBDE - Capacités laboratoires
Poisson (filet), Crustacés, Bivalves



■ Disponible avec accréditation
■ Disponible seulement hors accréditation
■ En développement

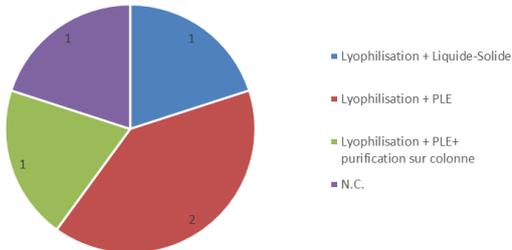
PBDE - Capacités laboratoires
Poisson entier



■ Disponible avec accréditation ■ Disponible seulement hors accréditation
■ En développement

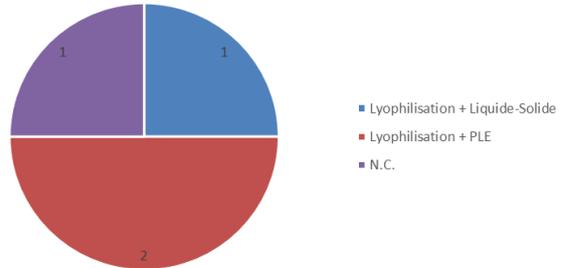
Distribution des laboratoires selon les méthodes de préparation de l'échantillon

PBDE - Méthodes de préparation d'échantillon
Filet de poisson, Crustacés, Bivalves



■ Lyophilisation + Liquide-Solide
■ Lyophilisation + PLE
■ Lyophilisation + PLE+ purification sur colonne
■ N.C.

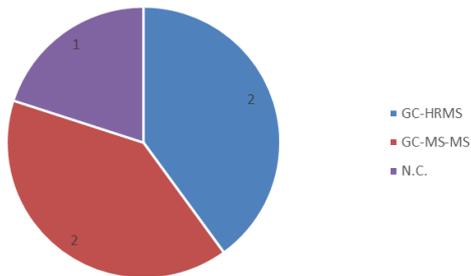
PBDE - Méthodes de préparation d'échantillon
Poisson entier



■ Lyophilisation + Liquide-Solide
■ Lyophilisation + PLE
■ N.C.

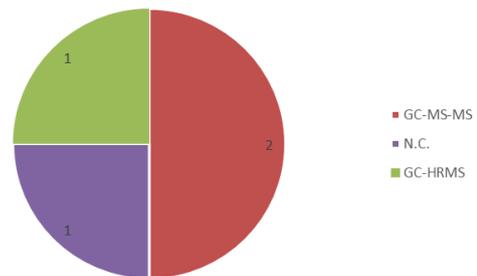
Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

PBDE - Méthodes d'analyse
Filet de poisson, Crustacés, Bivalves



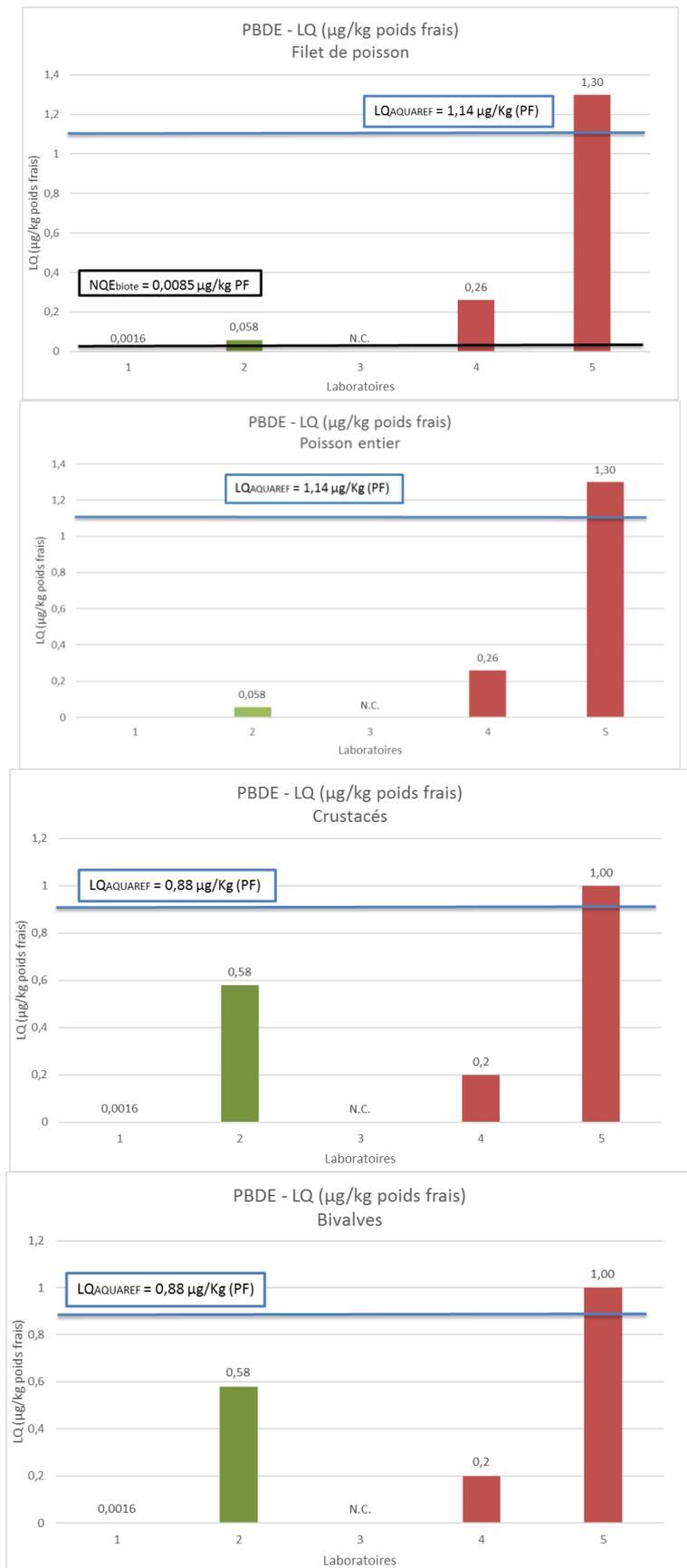
■ GC-HRMS
■ GC-MS-MS
■ N.C.

PBDE - Méthodes d'analyse
Poisson entier



■ GC-MS-MS
■ N.C.
■ GC-HRMS

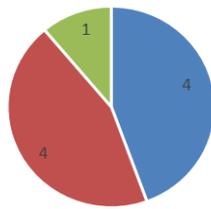
Représentation des LQ selon les laboratoires, comparaison avec LQ AQUAREF et NQE biote



Fluoranthène

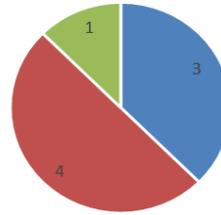
Distribution des laboratoires selon accréditation ou non, en développement de méthode

Fluoranthène - Capacités laboratoires
Poisson (filet)



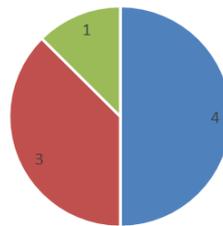
- Disponible avec accréditation
- Disponible seulement hors accréditation
- En développement

Fluoranthène - Capacités laboratoires
Poisson entier, Bivalves



- Disponible avec accréditation
- Disponible seulement hors accréditation
- En développement

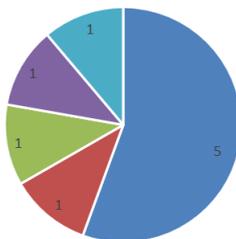
Fluoranthène - Capacités laboratoires
Crustacés



- Disponible avec accréditation
- Disponible seulement hors accréditation
- En développement

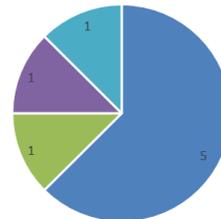
Distribution des laboratoires selon les méthodes de préparation de l'échantillon

Fluoranthène - Méthodes de préparation d'échantillon
Poisson (filet)



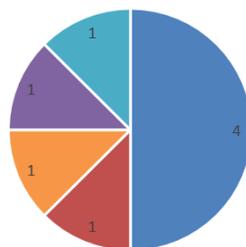
- Lyophilisation + PLE
- Lyophilisation + PLE+ purification sur cartouche SPE
- N.C.
- soxhlet
- spe

Fluoranthène - Méthodes de préparation d'échantillon
Poisson entier



- Lyophilisation + PLE
- N.C.
- soxhlet
- spe

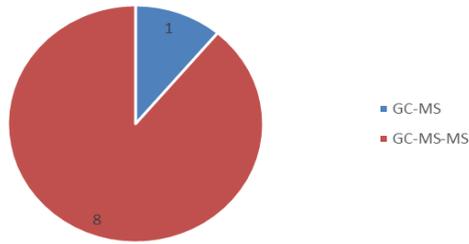
Fluoranthène - Méthodes de préparation d'échantillon
Crustacés, Bivalves



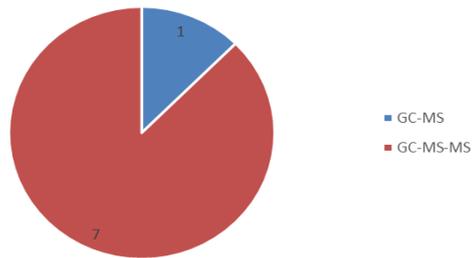
- Lyophilisation + PLE
- Lyophilisation + PLE+ purification sur cartouche SPE
- Lyophilisation + Quechers
- soxhlet
- spe

Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

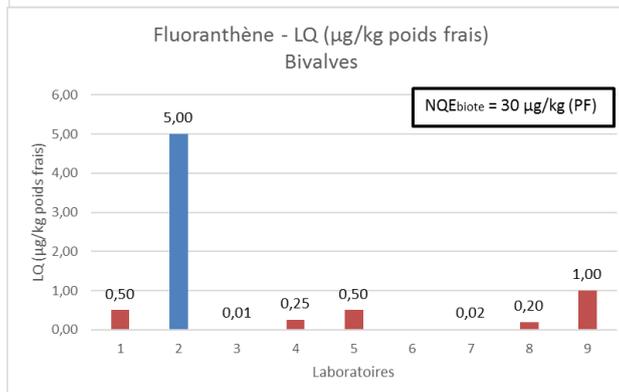
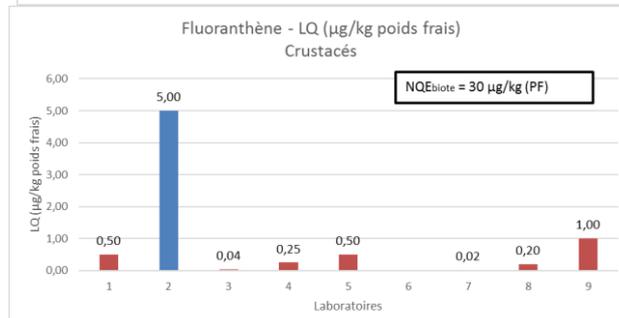
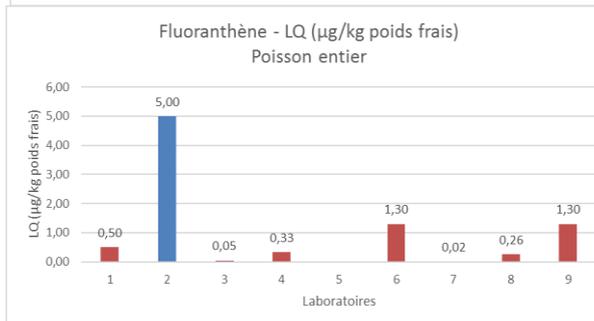
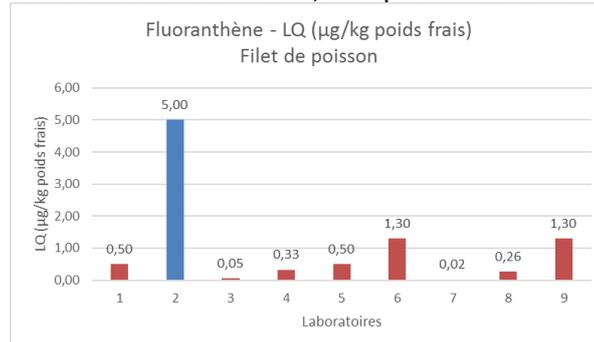
Fluoranthène - Méthodes d'analyse
Poisson (filet)



Fluoranthène - Méthodes d'analyse
Poisson entier, Crustacés, Bivalves



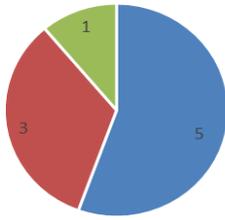
Représentation des LQ selon les laboratoires, comparaison avec NQE biote



Benzo(a)pyrène

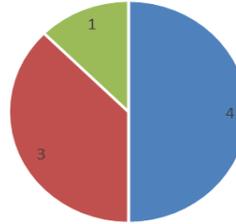
Distribution des laboratoires selon accréditation ou non, en développement de méthode

Benzo(a)pyrène - Capacités laboratoires
Poisson (filet)



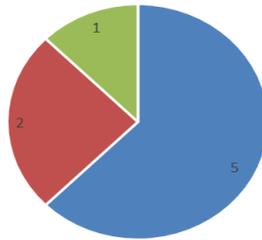
- Disponible avec accréditation
- Disponible seulement hors accréditation
- En développement

Benzo(a)pyrène - Capacités laboratoires
Poisson entier, Bivalves



- Disponible avec accréditation
- Disponible seulement hors accréditation
- En développement

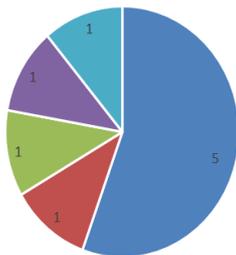
Benzo(a)pyrène - Capacités laboratoires
Crustacés



- Disponible avec accréditation
- Disponible seulement hors accréditation
- En développement

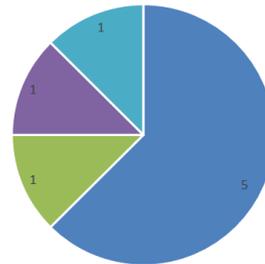
Distribution des laboratoires selon les méthodes de préparation de l'échantillon

Benzo(a)pyrène - Méthodes de préparation d'échantillon
Poisson (filet)



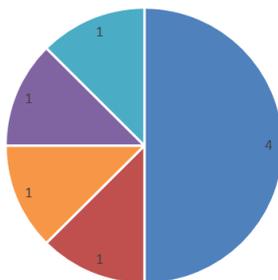
- Lyophilisation + PLE
- Lyophilisation + PLE+ purification sur cartouche SPE
- N.C.
- soxhlet
- spe

Benzo(a)pyrène - Méthodes de préparation d'échantillon
Poisson entier



- Lyophilisation + PLE
- N.C.
- soxhlet
- spe

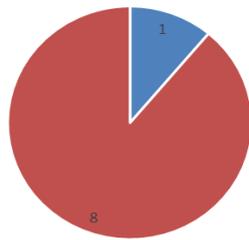
Benzo(a)pyrène - Méthode de préparation d'échantillon
Crustacés, Bivalves



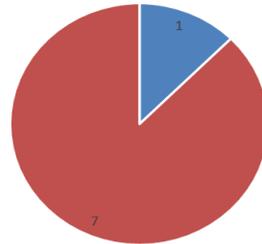
- Lyophilisation + PLE
- Lyophilisation + PLE+ purification sur cartouche SPE
- Lyophilisation + Quechers
- soxhlet
- spe

Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

Benzo(a)pyrène - Méthodes d'analyses
Poisson (filet)



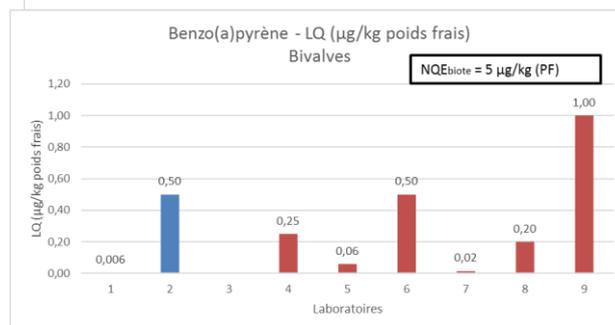
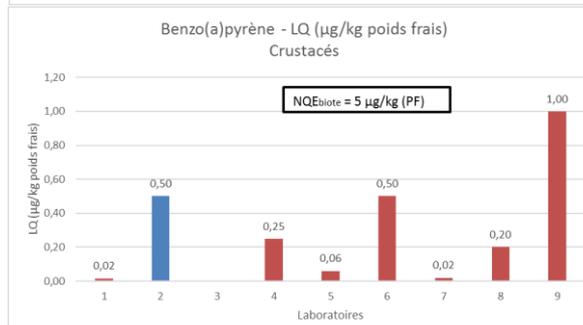
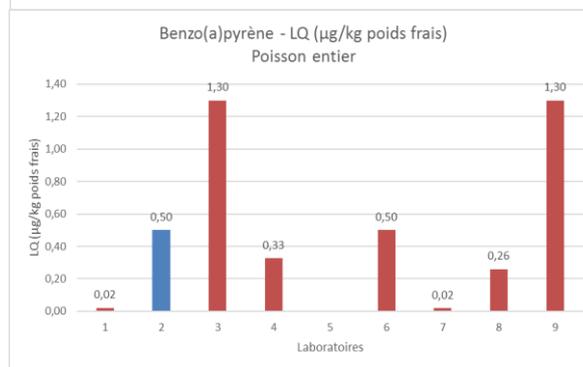
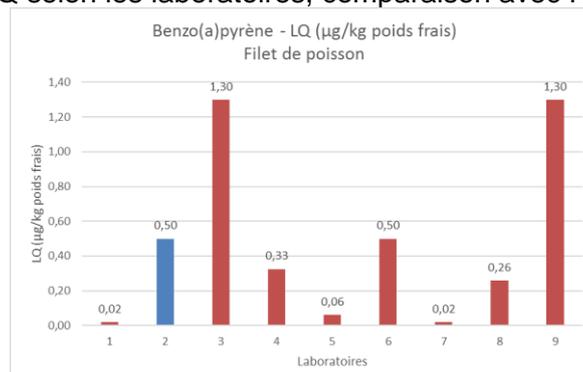
Benzo(a)pyrène - Méthodes d'analyse
Poisson entier, Crustacés, Bivalves



■ GC-MS
■ GC-MS-MS

■ GC-MS
■ GC-MS-MS

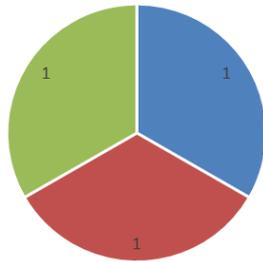
Représentation des LQ selon les laboratoires, comparaison avec NQE biote



PFOS

Distribution des laboratoires selon accréditation ou non, en développement de méthode

PFOS - Capacités laboratoires
Poisson (filet), Crustacés, Bivalves



- Disponible avec accréditation
- Disponible seulement hors accréditation
- En développement

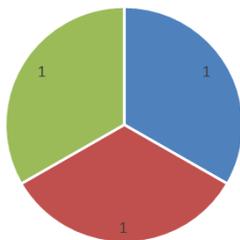
PFOS - Capacités laboratoires
Poisson entier



- Disponible avec accréditation
- Disponible seulement hors accréditation
- En développement

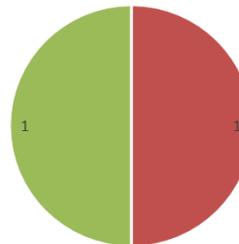
Distribution des laboratoires selon les méthodes de préparation de l'échantillon

PFOS - Méthodes de préparation d'échantillon
Poisson (filet), Crustacés, Bivalves



- Lyophilisation + extraction solide/liquide + purification sur cartouche SPE
- N.C.
- Lyophilisation + Agitation au méthanol

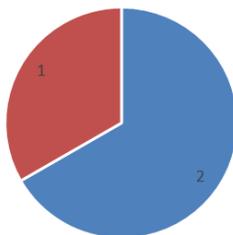
PFOS - Méthodes de préparation d'échantillon
Poisson entier



- N.C.
- Lyophilisation + Agitation au méthanol

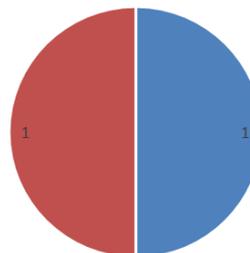
Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

PFOS - Méthodes d'analyse
Filet de poisson, Crustacés, Bivalves



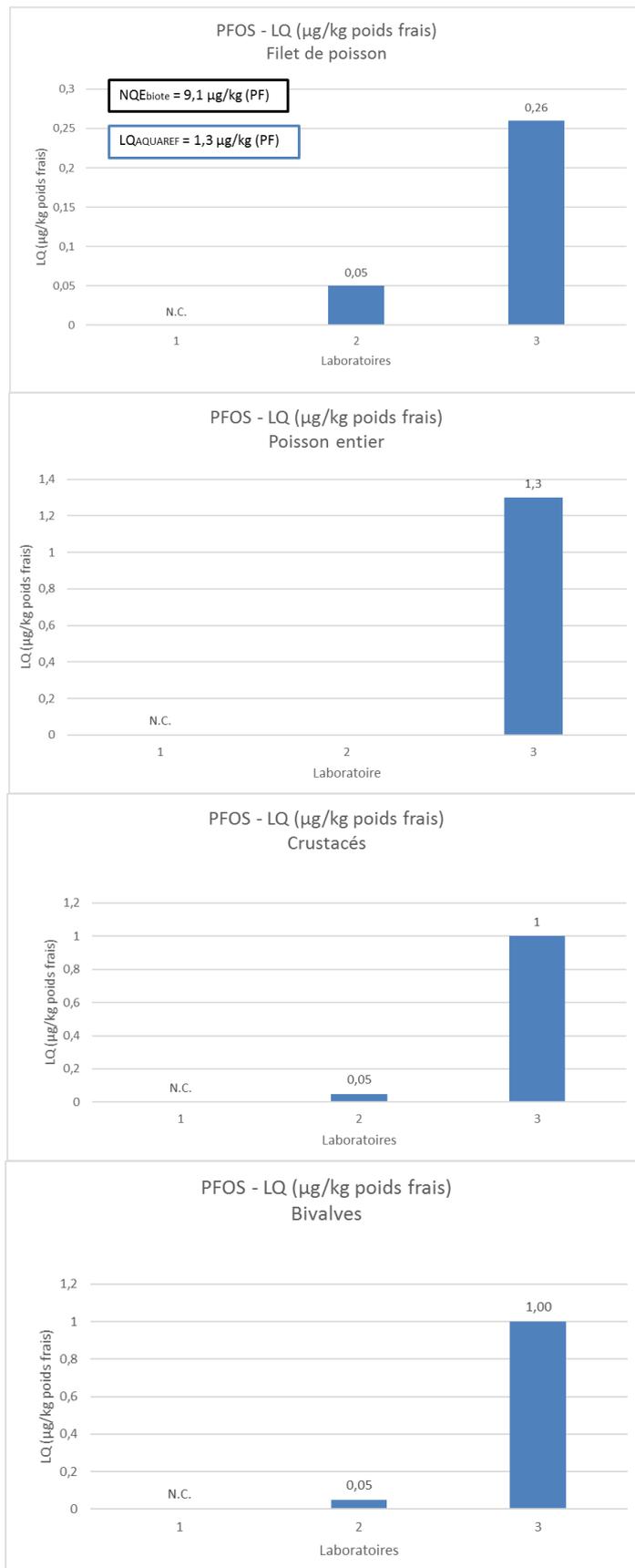
- LC-MS-MS
- N.C.

PFOS - Méthodes d'analyse
Poisson entier



- LC-MS-MS
- N.C.

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



HBCDDs

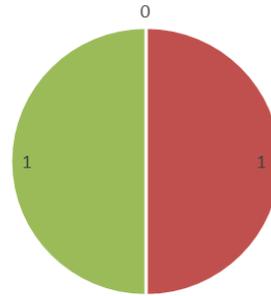
Distribution des laboratoires selon accréditation ou non, en développement de méthode

HBCDDs - Capacités laboratoires
Poisson (filet), Crustacés, Bivalves



- Disponible avec accréditation
- Disponible seulement hors accréditation
- En développement

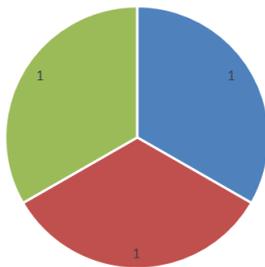
HBCDDs - Capacités laboratoires
Poisson entier



- Disponible avec accréditation
- Disponible seulement hors accréditation
- En développement

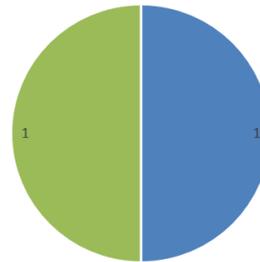
Distribution des laboratoires selon les méthodes de préparation de l'échantillon

HBCDDs - Méthodes de préparation d'échantillon
Filet de poisson, Crustacés, Bivalves



- Lyophilisation + PLE
- Lyophilisation + PLE+ purification sur colonne
- N.C.

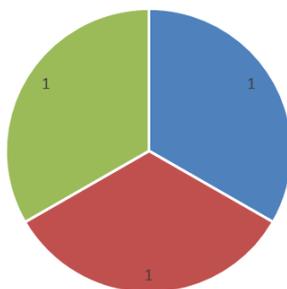
HBCDDs - Méthodes de préparation d'échantillon
Poisson entier



- Lyophilisation + PLE
- N.C.

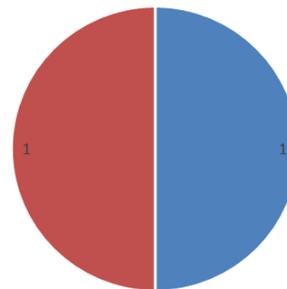
Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

HBCDDs - Méthodes d'analyse
Filet de poisson, Crustacés, Bivalves



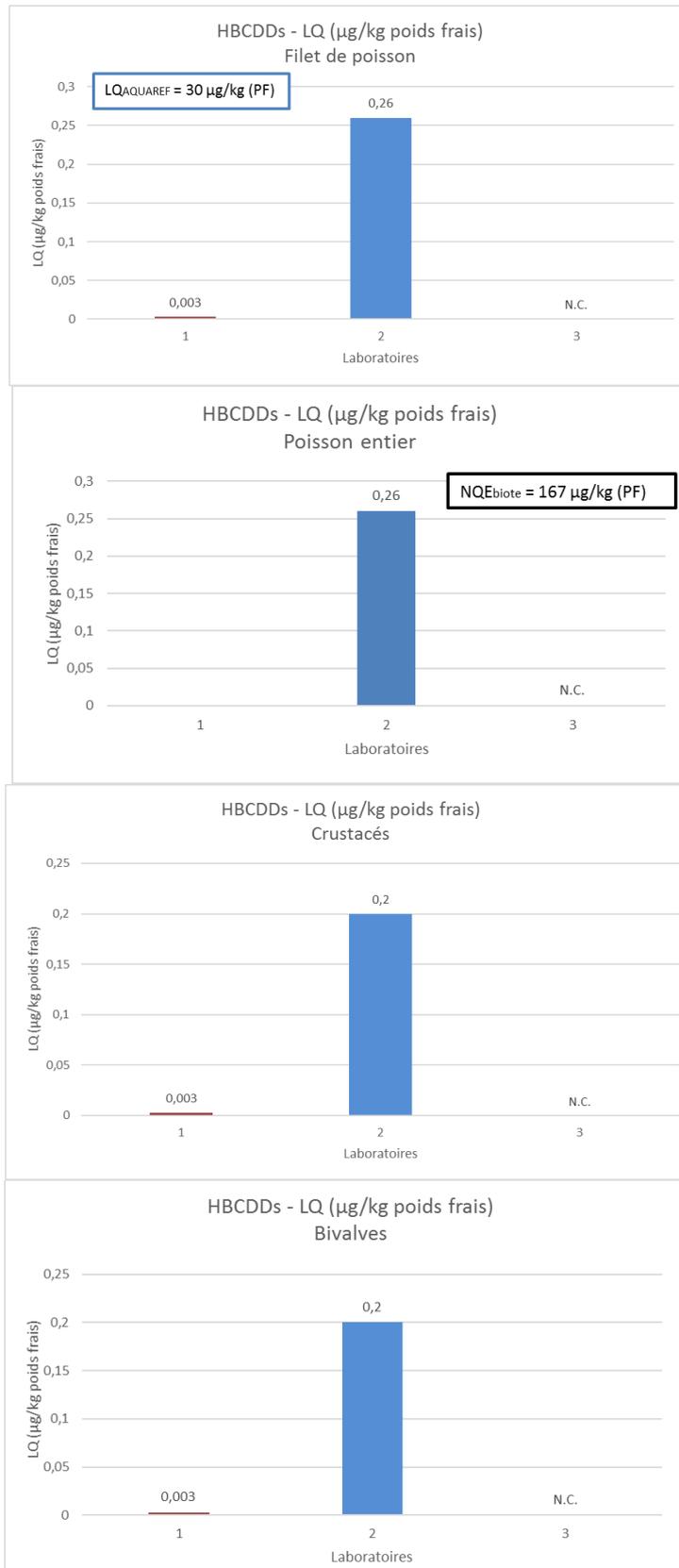
- GC-MS-MS
- LC-MS-MS
- N.C.

HBCDDs - Méthodes d'analyse
Poisson entier



- GC-MS-MS
- N.C.

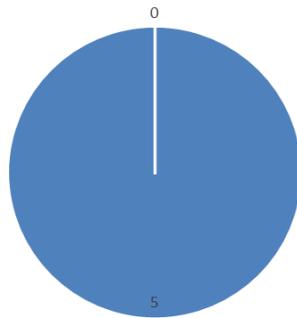
Représentation des LQ selon les laboratoires, comparaison avec LQ AQUAREF et NQE biote



Dioxines, Furanes et PCB-dl

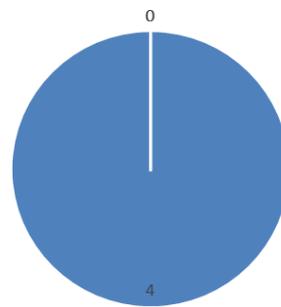
Distribution des laboratoires selon accréditation ou non, en développement de méthode

Dioxines et PCB-dl - Capacités laboratoires
Poisson (filet), Crustacés, Bivalves



- Disponible avec accréditation
- Disponible seulement hors accréditation
- En développement

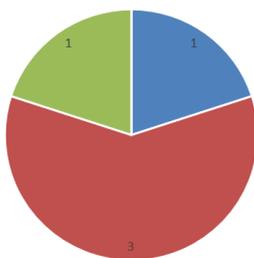
Dioxines et PCB-dl - Capacités laboratoires
Poisson entier



- Disponible avec accréditation
- Disponible seulement hors accréditation
- En développement

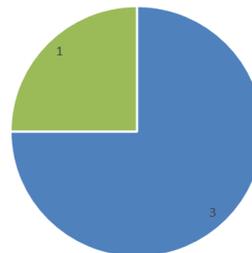
Distribution des laboratoires selon les méthodes de préparation de l'échantillon

Dioxines et PCB-dl - Méthodes de préparation d'échantillon
Poisson (filet), Crustacés, Bivalves



- Lyophilisation + PLE+ purification sur colonne
- Lyophilisation + PLE
- Lyophilisation + Liquide-Solide

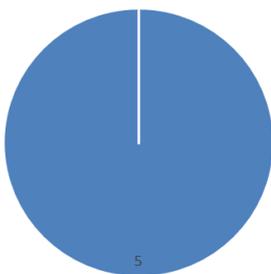
Dioxines et PCB-dl - Méthodes de préparation d'échantillon
Poisson entier



- Lyophilisation + PLE
- Lyophilisation + Liquide-Solide

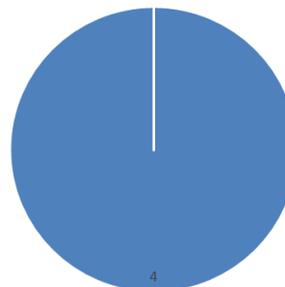
Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

Dioxines et PCB-dl - Méthodes d'analyse
Poisson (filet), Crustacés, Bivalves



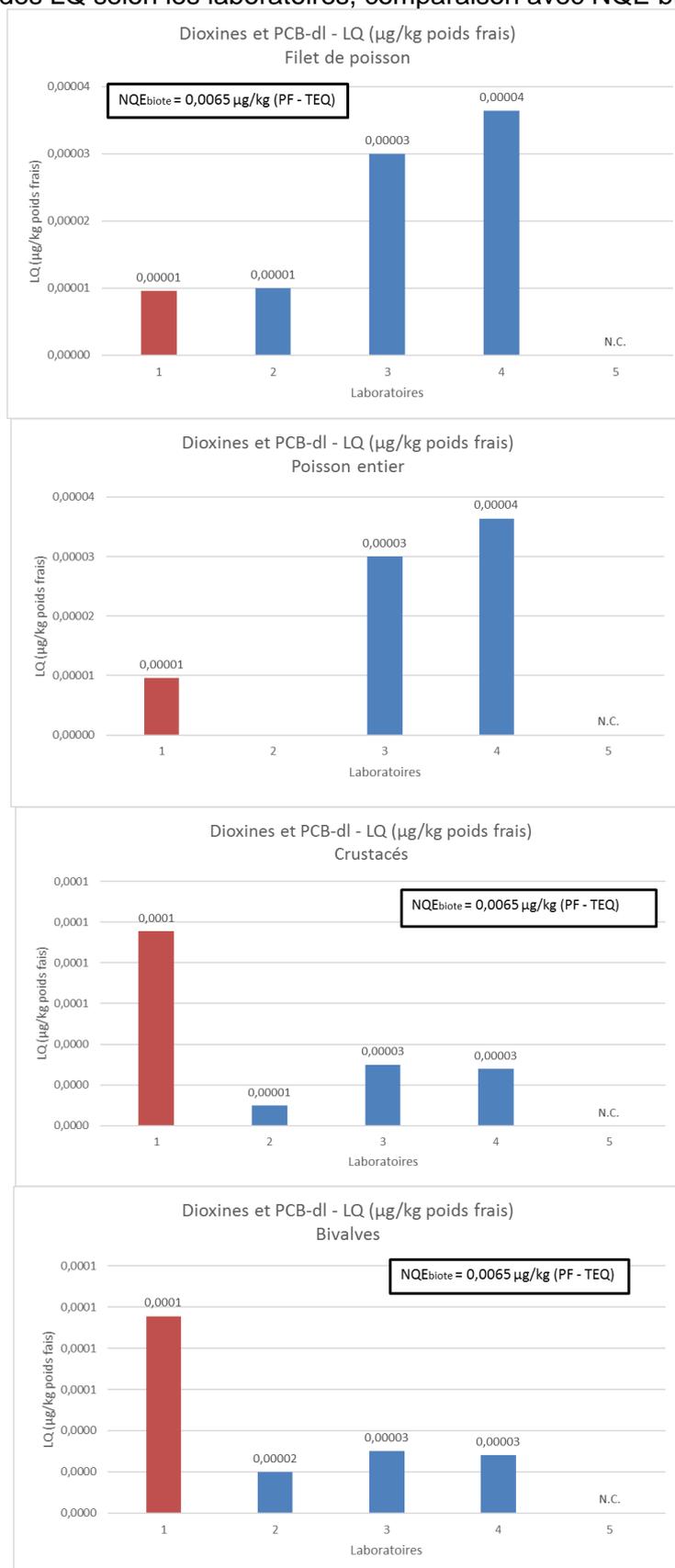
- GC-HRMS

Dioxines et PCB-dl - Méthodes d'analyse
Poisson entier



- GC-HRMS

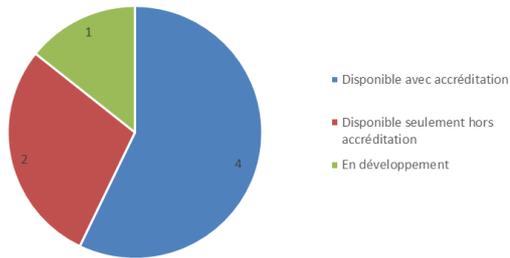
Représentation des LQ selon les laboratoires, comparaison avec NQE biote



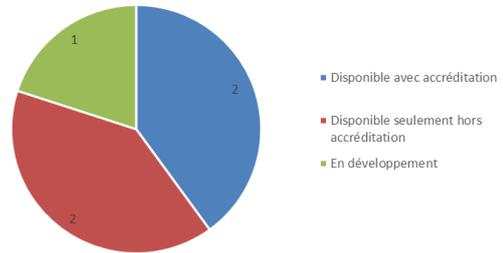
Heptachlore et Heptachlore Epoxyde

Distribution des laboratoires selon accréditation ou non, en développement de méthode

Heptachlore et Heptachlore epoxyde - Capacités laboratoires
Poisson (filet), Poisson entier

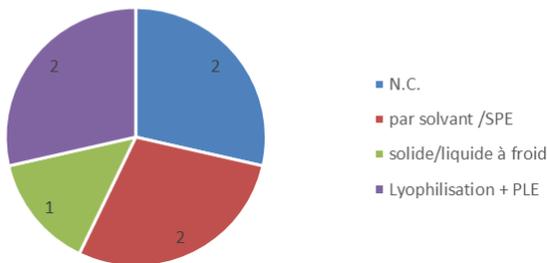


Heptachlore et Heptachlore epoxyde - Capacités laboratoires
Crustacés, Bivalves

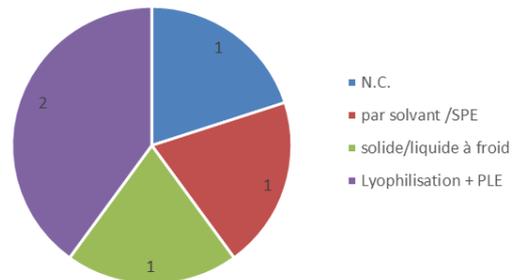


Distribution des laboratoires selon les méthodes de préparation de l'échantillon

Heptachlore et Heptachlore epoxyde cis -
Méthodes de préparation d'échantillon
Poisson (filet), Poisson entier

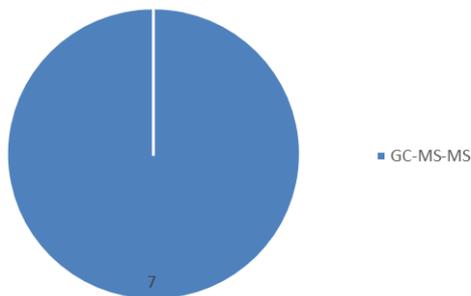


Heptachlore et Heptachlore epoxyde cis -
Méthodes de préparation d'échantillon
Crustacés, Bivalves

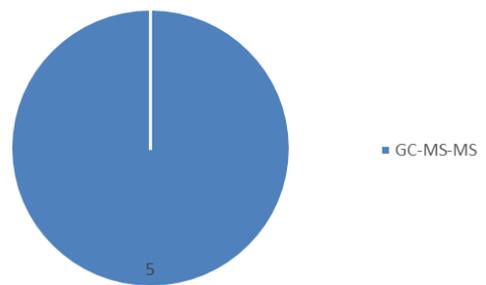


Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

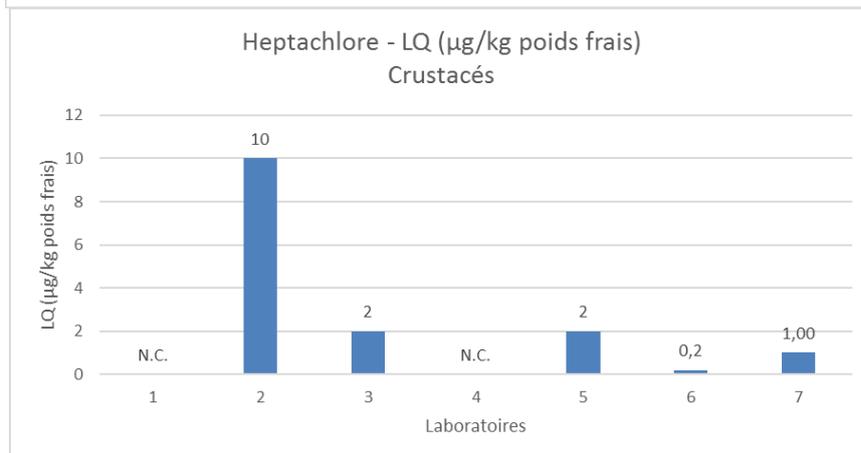
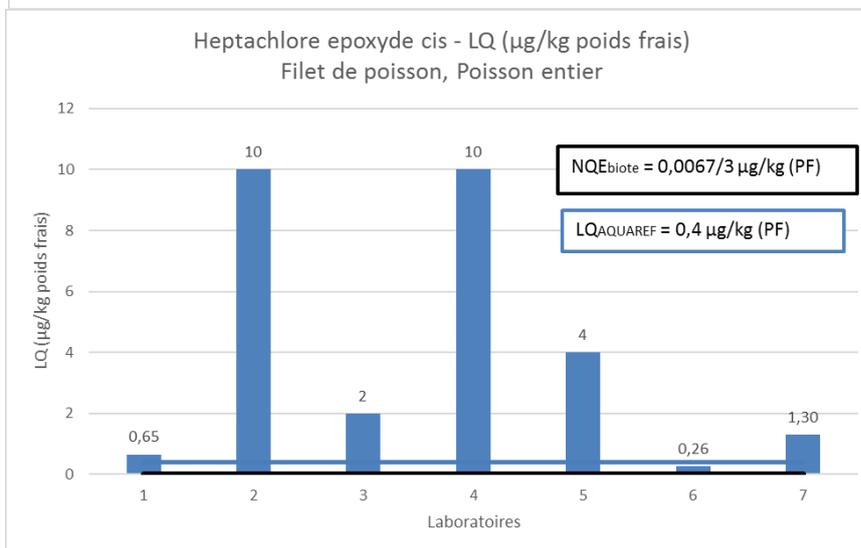
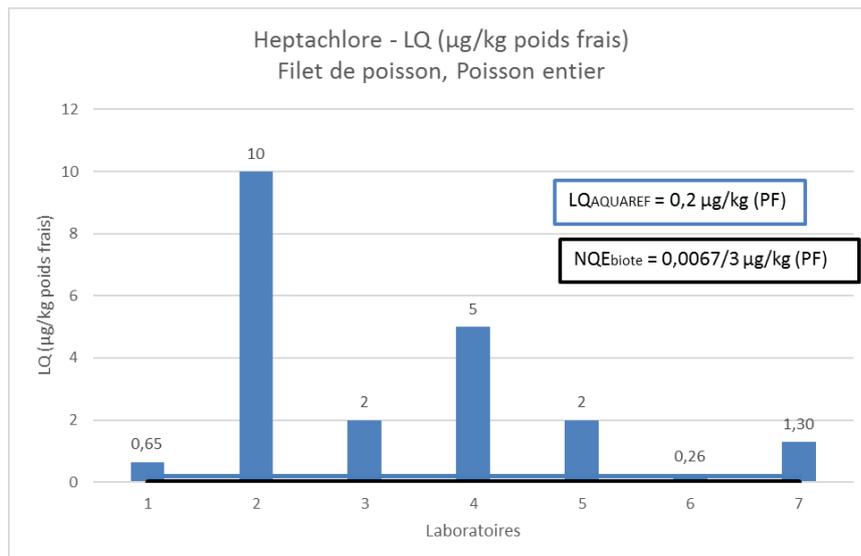
Heptachlore et Heptachlore epoxyde cis -
Méthodes d'analyse
Poisson (filet), Poisson entier

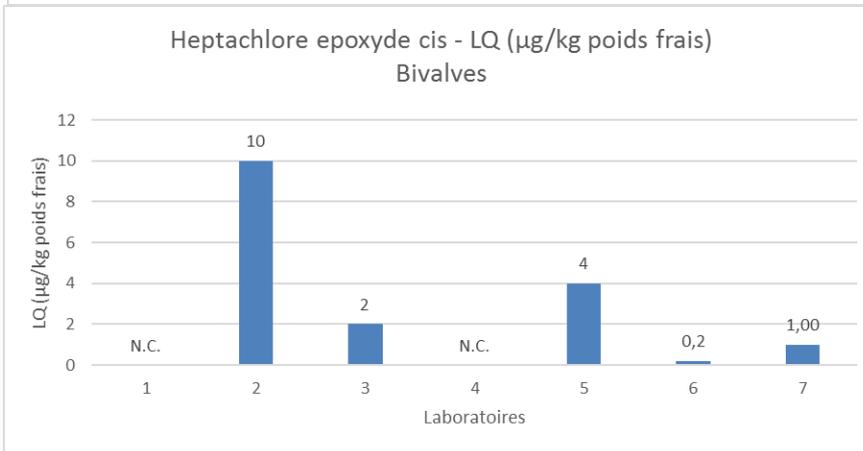
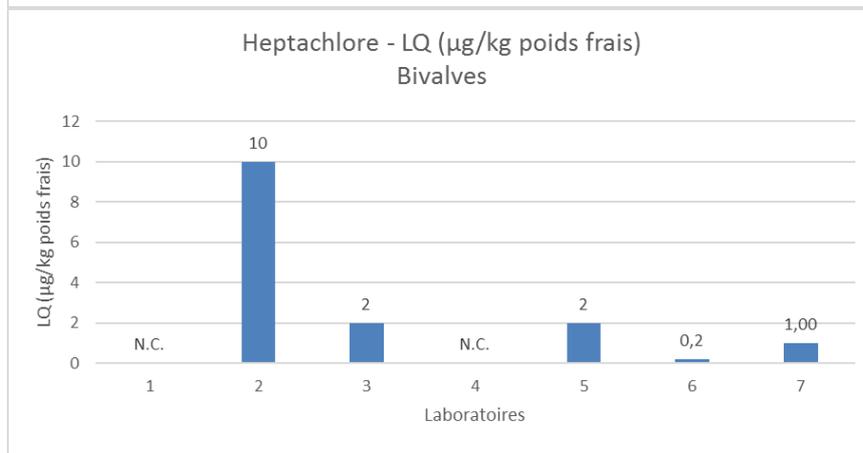
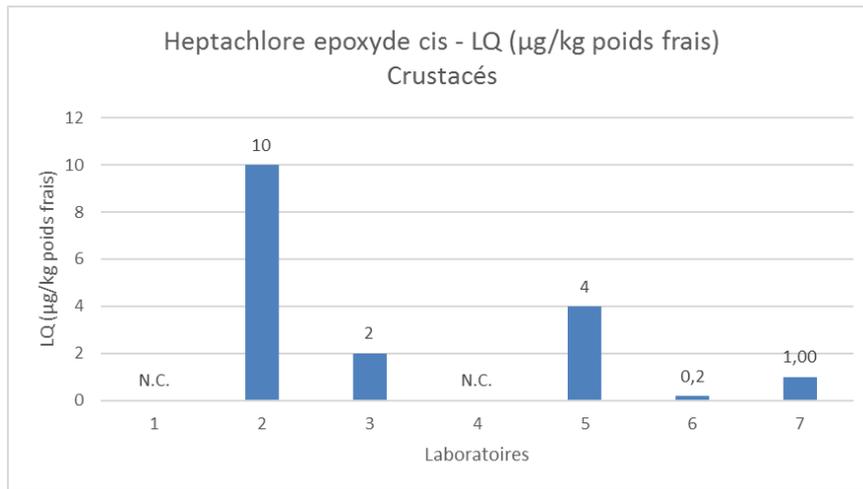


Heptachlore et Heptachlore epoxyde cis -
Méthodes d'analyse
Crustacés, Bivalves



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

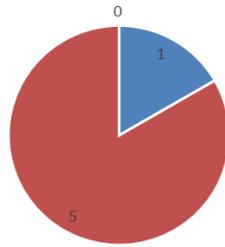




Dicofol

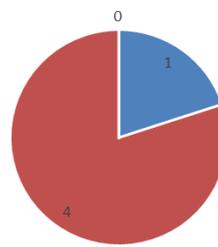
Distribution des laboratoires selon accréditation ou non, en développement de méthode

Dicofol - Capacités laboratoires
Poisson (filet), Poisson entier



- Disponible avec accréditation
- Disponible seulement hors accréditation
- En développement

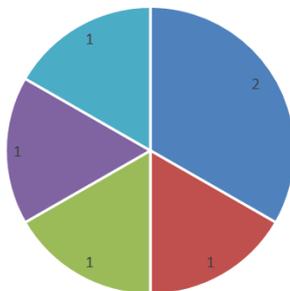
Dicofol - Capacités laboratoires
Crustacés, Bivalves



- Disponible avec accréditation
- Disponible seulement hors accréditation
- En développement

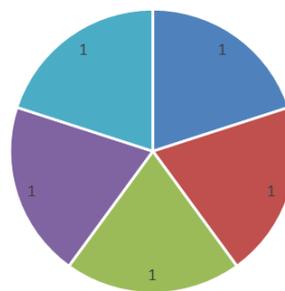
Distribution des laboratoires selon les méthodes de préparation de l'échantillon

Dicofol - Méthodes de préparation de l'échantillon
Poisson (filet), Poisson entier



- N.C.
- par solvant /SPE
- solide/liquide à froid
- lyophilisation + quecher
- Lyophilisation + PLE

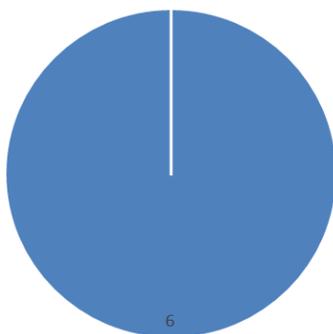
Dicofol - Méthodes de préparation de l'échantillon
Crustacés, Bivalves



- N.C.
- par solvant /SPE
- solide/liquide à froid
- lyophilisation + quecher
- Lyophilisation + PLE

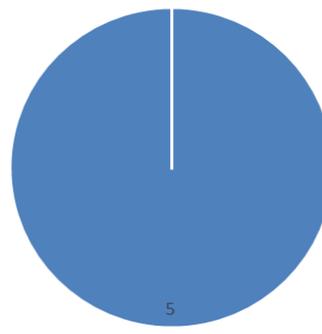
Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

Dicofol - Méthodes d'analyse
Poisson (filet), Poisson entier



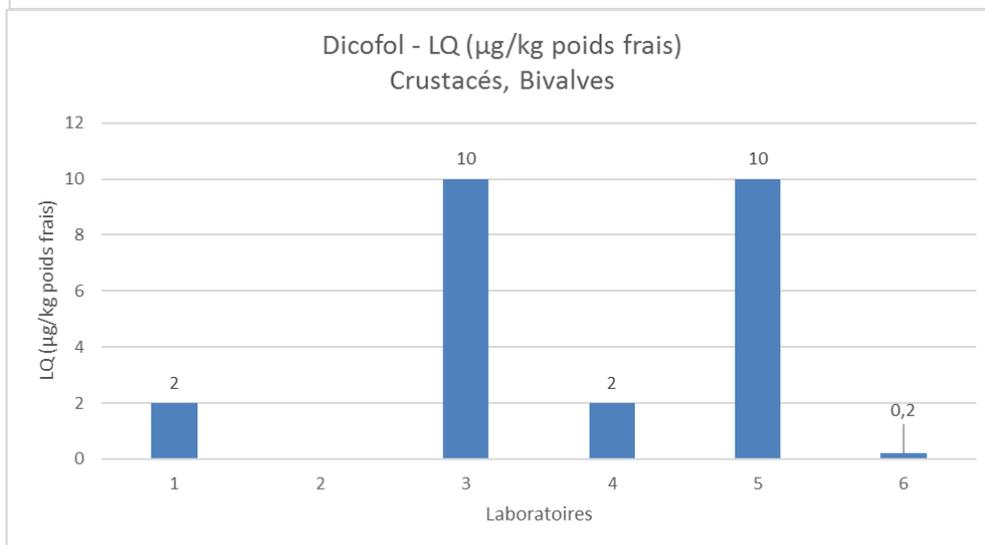
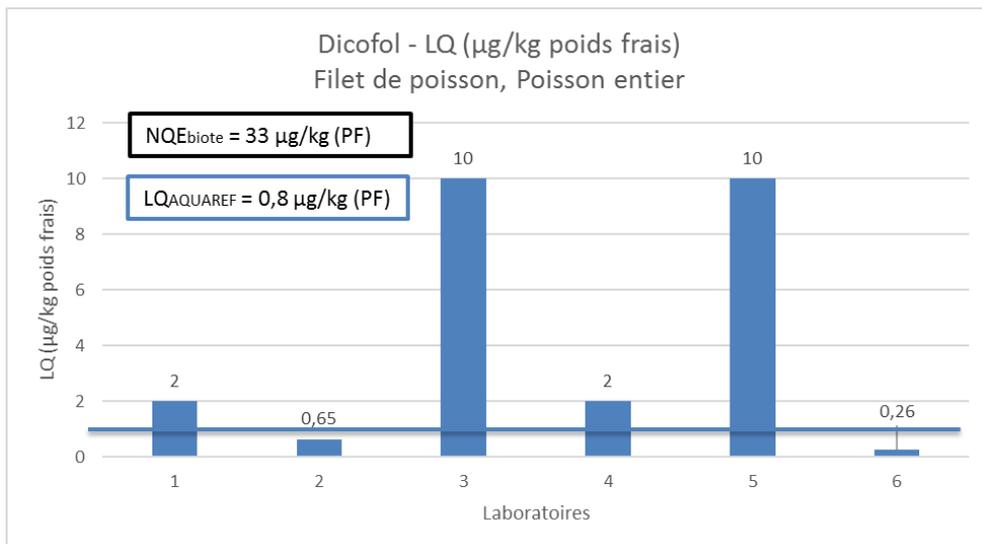
- GC-MS-MS

Dicofol - Méthodes d'analyse
Crustacés, Bivalves



- GC-MS-MS

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

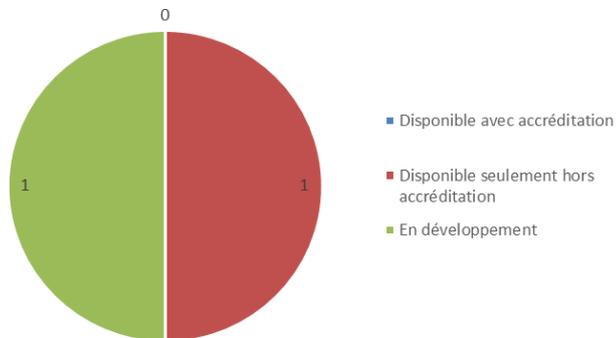


Chloroalcanes C10-C13

Distribution des laboratoires selon accréditation ou non, en développement de méthode

Chloroalcanes C10-C13 - Capacités laboratoires

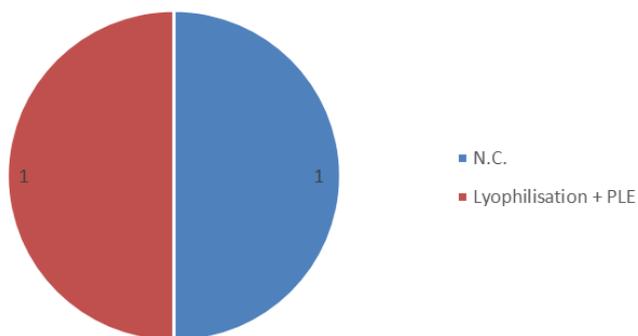
Toutes matrices biote



Distribution des laboratoires selon les méthodes de préparation de l'échantillon

Chloroalcanes C10-C13 - Méthodes de préparation de l'échantillon

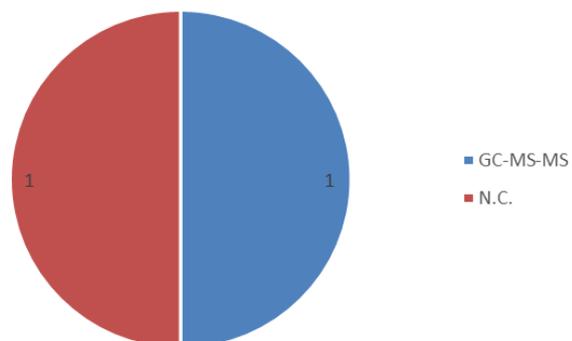
Toutes matrices Biote



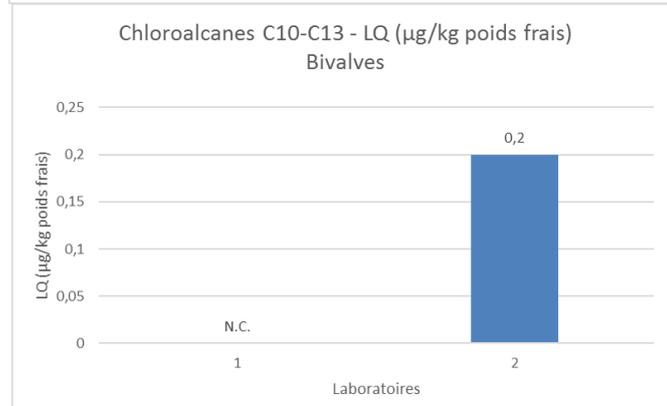
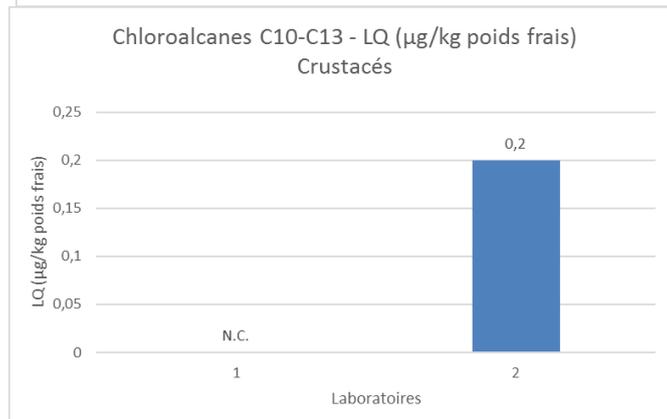
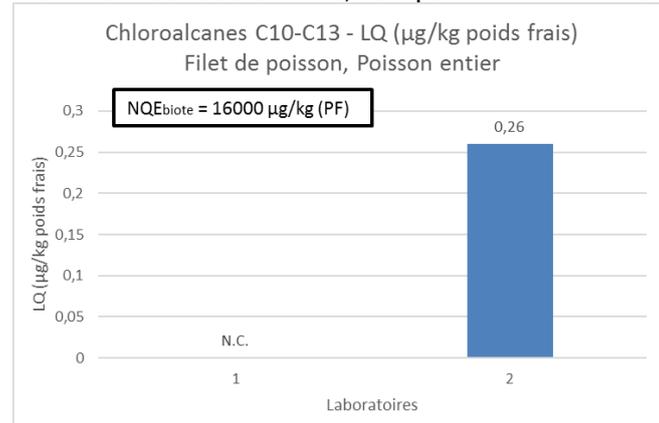
Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

Chloroalcanes C10-C13 - Méthodes d'analyse

Toutes matrices Biote



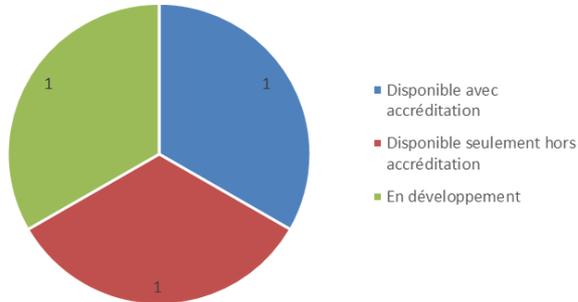
Représentation des LQ selon les laboratoires, comparaison avec NQE biote



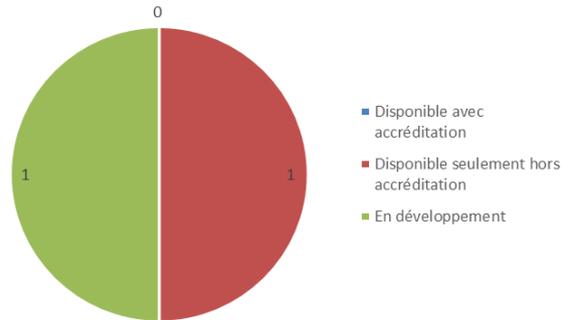
DEHP

Distribution des laboratoires selon accréditation ou non, en développement de méthode

DEHP - Capacités laboratoires
Poisson (filet), Crustacés, Bivalves

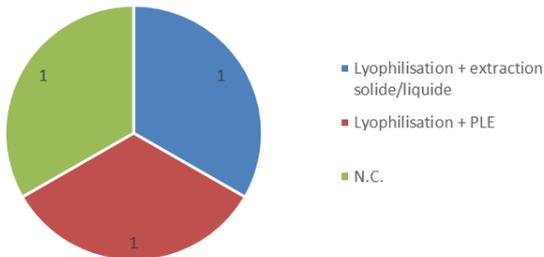


DEHP - Capacités laboratoires
Poisson entier

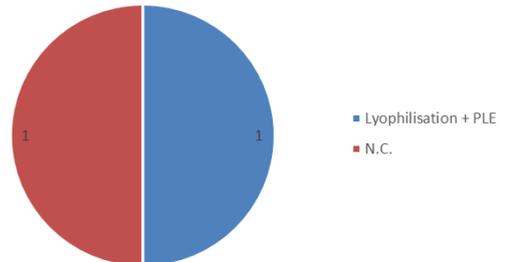


Distribution des laboratoires selon les méthodes de préparation de l'échantillon

DEHP - Méthodes de préparation de l'échantillon
Poisson (filet), Crustacés, Bivalves

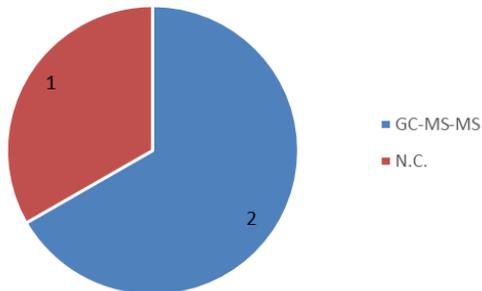


DEHP - Méthodes de préparation de l'échantillon
Poisson entier

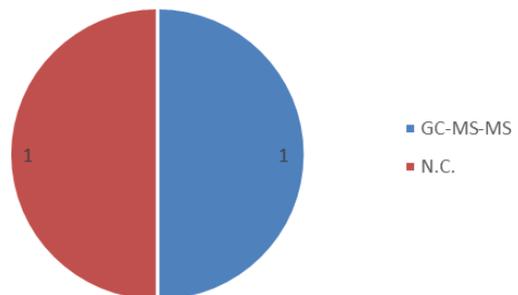


Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse

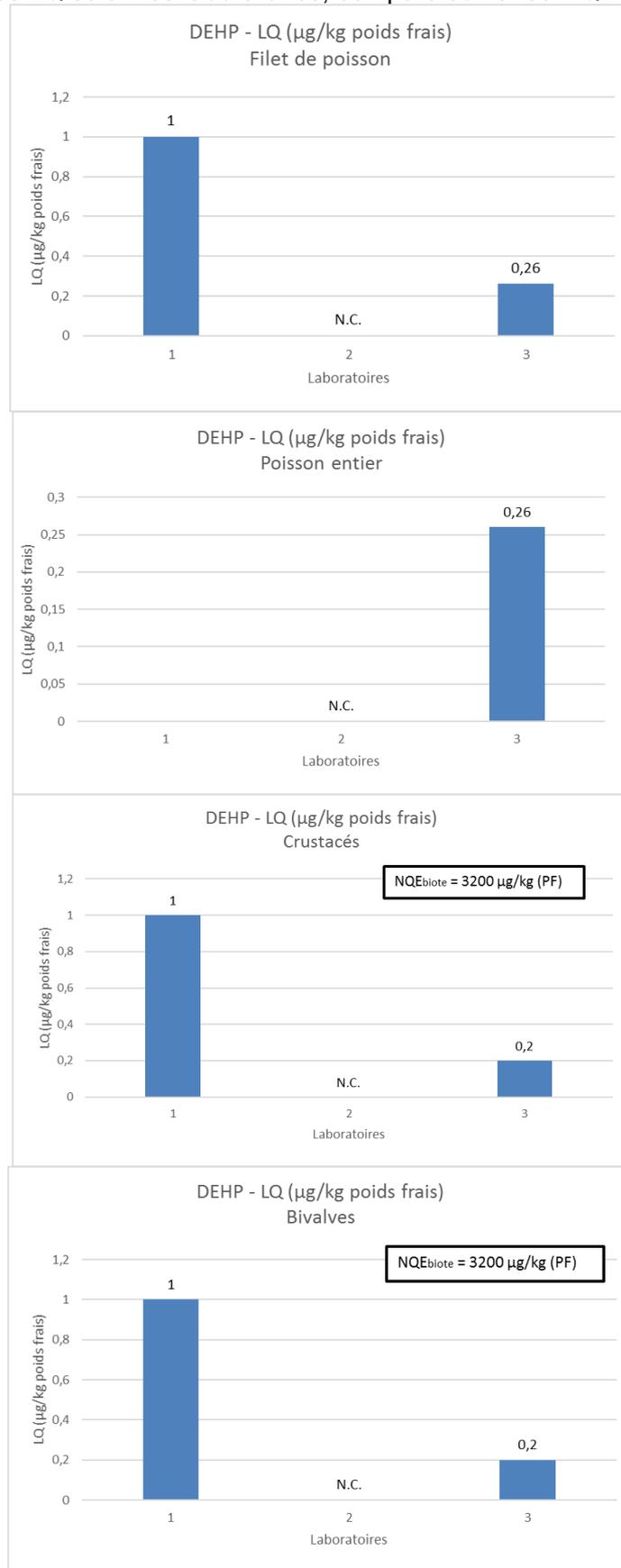
DEHP - Méthodes d'analyse
Poisson (filet), Crustacés, Bivalves



DEHP - Méthodes d'analyse
Poisson entier

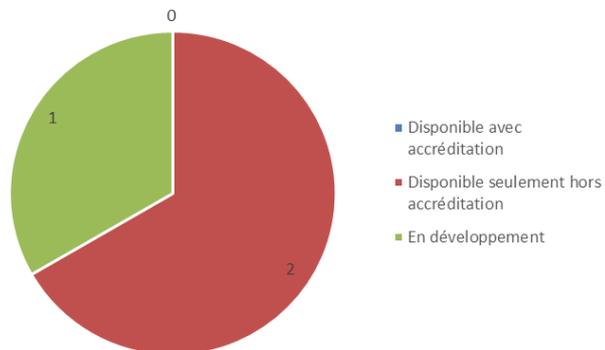


Représentation des LQ selon les laboratoires, comparaison avec NQE biote

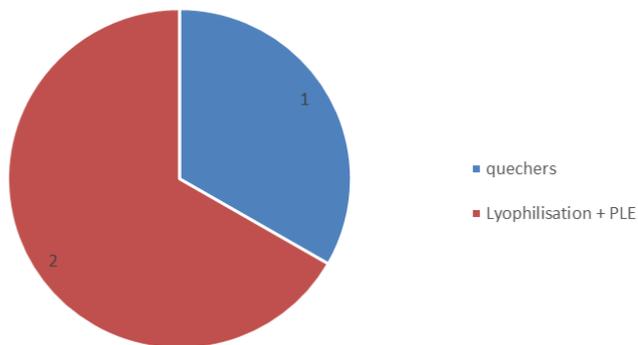


Pentachlorobenzène

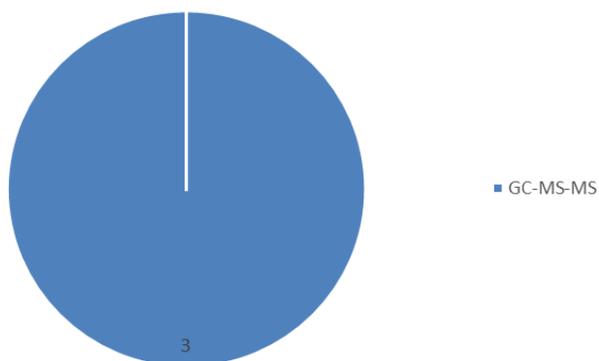
Distribution des laboratoires selon accréditation ou non, en développement de méthode
Pentachlorobenzène - Capacités laboratoires
Toutes matrices biote



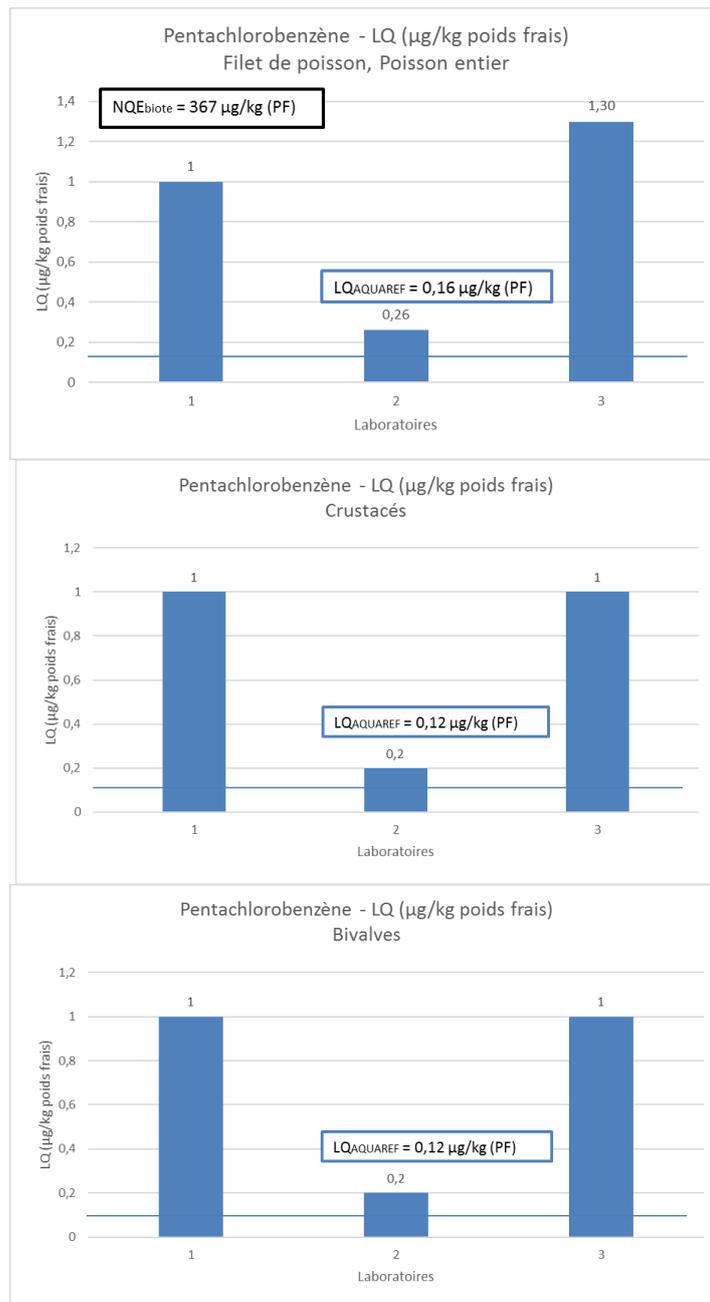
Distribution des laboratoires selon les méthodes de préparation de l'échantillon
Pentachlorobenzène - Méthodes de préparation de l'échantillon
Toutes matrices Biote



Distribution des laboratoires selon les méthodes d'analyse
Pentachlorobenzène - Méthodes d'analyse
Toutes matrices Biote



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



ANNEXE 2

Récapitulatif des informations des fiches méthodes
AQUAREF pour l'analyse dans le biote

Substances	Fiches Méthodes	Support Biote analysé	Prise d'essai	Prise d'essai (g, PF)	LQ	LQ (µg/kg, PF)
Mercure	MA-02	Poisson (filet)	20-100 mg (PS)	0,38	0,010 mg/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 ng/g (PS)	0,62
		Crustacé (gammars)		2,5		0,48
		Mollusque (dreissènes)		2,5		0,48
Hexachlorobutadiène	MA-31	Poisson (filet)	500 mg (PS)	1,92	0,5 ng/g (PS)	0,13
		Crustacé (gammars)		2,5		0,10
		Mollusque (dreissènes)		2,5		0,10
PBDE	MA-31	Poisson (filet)	500 mg (PS)	1,92	4,4 ng/g (PS)	1,14
		Crustacé (gammars)		2,5		0,88
		Mollusque (dreissènes)		2,5		0,88
Pentachlorobenzène	MA-31	Poisson (filet)	500 mg (PS)	1,92	0,6 ng/g (PS)	0,16
		Crustacé (gammars)		2,5		0,12
		Mollusque (dreissènes)		2,5		0,12
PFOS	MA-46	Poisson (filet)	1 g (PS)	3,85	5 ng/g (PS)	1,3
HBCDD	MA-50	Poisson (filet)	5 g (PF)	5	10 ng/g (PF)	10
Heptachlor Heptachlor epoxide exo cis	MA-70	Poisson (filet)	5 g (PF)	5	0,2 µg/kg (PF)	0,2
	MA-70	Poisson (filet)	5 g (PF)	5	0,4 µgKg (PF)	0,4
Dicofol	MA-70	Poisson (filet)	5 g (PF)	5	0,8 µg/kg (PF)	0,8

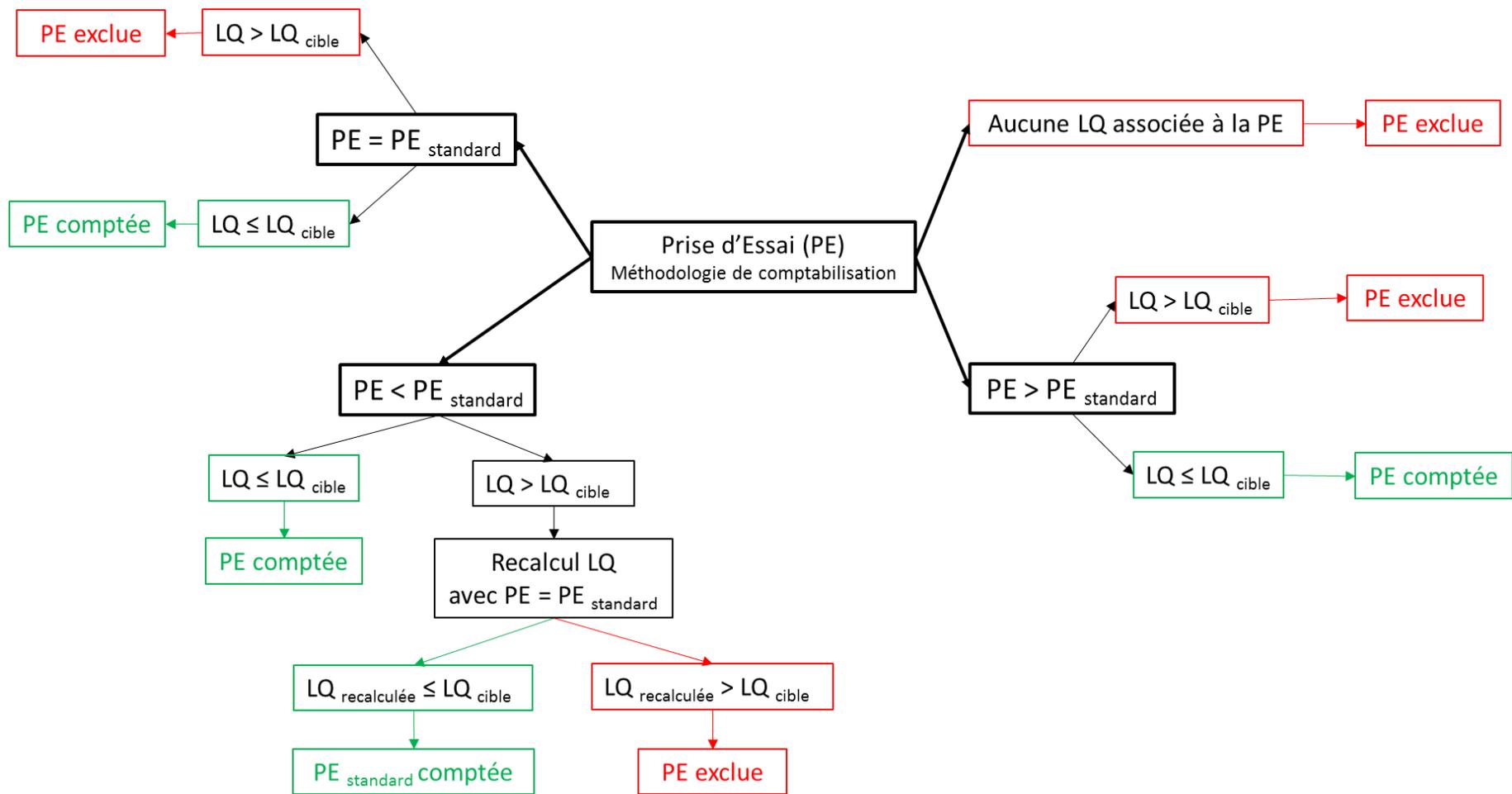
ANNEXE 3

Liste des dioxines, furanes et PCB-dl ciblés par l'enquête

Paramètres	SANDRE
1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzodioxine	2566
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzodioxine	2575
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofurane	2596
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofurane	2597
1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo[b,e][1,4]dioxine	2571
1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzofurane	2591
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane	2592
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxine	2572
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofurane	2594
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo-p-dioxine	2573
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofurane	2588
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-p-dioxine	2569
2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane	2593
2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofurane	2589
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofurane	2586
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxine	2562
Octachlorodibenzofurane	5248
PCB 105	1627
PCB 114	5433
PCB 118	1243
PCB 126	1089
PCB 156	2032
PCB 157	5435
PCB 167	5436
PCB 169	1090
PCB 77	1091
PCB 81	5432
PCB123	5434
PCB189	5437

ANNEXE 4

Méthodologie de comptabilisation des prises d'essais des laboratoires



Les LQ proposées pour le projet de révision de l'agrément des laboratoires (LQ_{cible}) de chaque substance sont déterminées pour une prise d'essai définie, appelée prise d'essai standard ($PE_{standard}$). Ces prises d'essai standard sont définies à partir des médianes des prises d'essais renseignées par les laboratoires qui ont répondu à l'enquête.

Dans le cas de l'analyse dans le **filet de poisson** et **les bivalves**, les prises d'essais standard (en poids frais) sont les suivantes :

Substances	Prise d'essai standard (poids frais)
Mercure	1 g
HCB HCBd Pentachlorobenzène Heptachlore et Heptachlore epoxyde Dicofol PFOS B(a)P Fluoranthène HBCDD (somme des 3) DEHP Chloroalcanes	10 g
PBDE (somme des 6) Dioxines, furanes et PCB-dl	40 g

Pour l'analyse des **crustacés**, les prises d'essais standard (en poids frais) sont les suivantes :

Substances	Prise d'essai standard (poids frais)
Mercure	1 g
HCB	
HCBd	
Pentachlorobenzène	
Heptachlore et Heptachlore epoxyde	
Dicofol	
PFOS	
B(a)P	
Fluoranthène	
HBCDD (somme des 3)	
DEHP	
Chloroalcanes	
PBDE (somme des 6)	
Dioxines, furanes et PCB-dl	

ANNEXE 5

Analyse des gammames – Prises d'essais médiane, maximale
et percentile 75 des laboratoires

Les prises d'essais sont exprimées en g poids frais.

	Mercure	HCB HCB Pentachlorobenzène	Heptachlore et Heptachlore epoxyde Dicofol	PBDE	PFOS	HBCDD	Dioxines Furanes PCB-dl	B(a)P Fluoranthène	Somme des prises d'essai
Médiane	0,75	6,25	10,0	10,0	4,00	50,5	50,0	5,00	136,5
Percentile 75	1,00	20,0	10,0	50,0	4,50	75,3	62,5	20,0	243,3
Maximale	1,00	50,0	10,0	100	5,00	100	100	100	466,0