

CHOIX DE LA MATRICE POUR LA SURVEILLANCE DES SUBSTANCES PRIORITAIRES ET POLLUANTES HYDROPHOBES

**ÉTUDE DES CONCENTRATIONS DANS LES SEDIMENTS ET LES EAUX DE SURFACE SUR LE
BASSIN RM&C POUR LA PERIODE 2007-2009.**

**Action I-B-01 - Appui aux donneurs d'ordre,
surveillance milieux**

**S. Schiavone et M. Coquery
Décembre 2011**

**Programme scientifique et technique
Année 2011**

Rapport d'étape

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF I-B-01 pour l'année 2011 dans le cadre du partenariat ONEMA - Cemagref 2011, au titre de l'action 41 « Qualité des masses d'eau (cours d'eau, plans d'eau, masses d'eau de transition) ».

Les auteurs :

Séverine Schiavone
Cemagref Lyon
severine.schiavone@cemagref.fr

Marina Coquery
Cemagref Lyon
marina.coquery@cemagref.fr

Vérification du document :

Julie Cabillic
LNE
julie.cabillic@lne.fr

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

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, ONEMA-DAST, pierre-francois.staub@onema.fr.

Etablissement : Marina Coquery, Cemagref Lyon, marina.coquery@cemagref.fr.

Référence du document : Schiavone S., Coquery M. (2011). Choix de la matrice pour la surveillance des substances prioritaires et polluantes hydrophobes. Etude des concentrations dans les sédiments et les eaux de surface sur le bassin RM&C pour la période 2007-2009. Cemagref, 30 p.

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

SOMMAIRE

1. Contexte et objectifs	8
2. Présentation et exploitation de la base de donnée	9
2.1 La base de données	9
2.2 Traitement statistique	9
3. Résultats	10
3.1 Tableau récapitulatif	10
3.2 Critique de la base de données	13
3.2.1 Nombre de sites étudiés	13
3.2.2 Fréquences de quantification.....	13
3.2.3 Unités de mesure et fractions analysées	14
3.2.4 Méthodes analytiques	15
3.2.5 Limites de quantification.....	15
3.2.6 Substances recherchées	16
3.3 Les substances régulièrement quantifiées dans les sédiments (fréquence de quantification > 15%)	17
3.3.1 Les métaux.....	18
3.3.2 Les HAP	19
3.3.3 Le DEHP.....	20
3.4 Les substances peu ou pas quantifiées dans les sédiments (fréquence de quantification < 5%)	20
3.4.1 Les organochlorés.....	22
3.4.2 Les pesticides.....	23
3.4.3 Le nonylphénol et l'octylphénol	23
3.4.4 Les composés du trybutylétain	23
3.4.5 Les diphenyléthers bromés.....	24
3.4.6 Le pentachlorophénol	24
4. Conclusion	24

Liste des annexes :

Annexe 1 : Les substances à suivre dans les sédiments et/ou le biote selon la directive fille NQE (EC, 2008) ou la circulaire 2007 (MEDAD, 2007) 29

Liste des figures :

Figure 1 : Fréquences de quantification des 26 substances hydrophobes dans les eaux et les sédiments sur le bassin RM&C entre 2007 et 2009	14
Figure 2 : Fréquences de quantification des métaux, des HAP et du DEHP dans les eaux et les sédiments sur le bassin RM&C entre 2007 et 2009	18
Figure 3 : Fréquences de quantification des organochlorés, des pesticides, des alkylphénols, des chlorophénols et des organoétains quantifiées dans les eaux ou les sédiments sur le bassin RM&C entre 2007 et 2009	22

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Les 26 substances étudiées classées par famille	10
Tableau 2 : Fréquences de quantification des substances prioritaires hydrophobes dans les sédiments et les eaux des cours d'eau du bassin RM&C (2007-2009)	11
Tableau 3 : Fréquences de quantification des substances prioritaires hydrophobes présentes régulièrement dans les sédiments des cours d'eau du bassin RM&C (2007-2009)	17
Tableau 4 : Fond géochimique sur le bassin RM&C, TEC et LQ _{séd} des 4 métaux prioritaires	19
Tableau 5 : Fréquences de quantification des substances prioritaires hydrophobes peu ou pas quantifiées dans les sédiments des cours d'eau du bassin RMC (2007-2009)	21
Tableau 6 : Matrice à analyser préférablement pour les 26 substances prioritaires et polluantes hydrophobes étudiées	25
Tableau 7 : Matrice à analyser préférablement selon les familles de contaminants	26

Remerciements

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

- Jonathan Canal, Aymeric Dabrin, Eva Lionard et Laetitia Roux du Cemagref de Lyon
- Hélène Giot de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée et Corse

CHOIX DE LA MATRICE POUR LA SURVEILLANCE DES SUBSTANCES PRIORITAIRES ET POLLUANTES HYDROPHOBES. ETUDE DES CONCENTRATIONS DANS LES SEDIMENTS ET LES EAUX DE SURFACE SUR LE BASSIN RM&C POUR LA PERIODE 2007-2009.
Schiavone S., Coquery M.

RESUME

Ce document étudie les concentrations dans les eaux de surface et les sédiments des 26 substances hydrophobes ($\log K_{ow} > 3$ et métaux) prioritaires et polluantes extraites de la base de données de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée et Corse pour la période 2007-2009. Le but de ce travail est d'évaluer la pertinence de la matrice sédiment pour le suivi des substances prioritaires et polluantes accumulables. Pour ce faire, nous avons comparé les matrices sédiments et eaux concernant les fréquences de quantification, les limites de quantification (LQ) renseignées par le laboratoire prestataire d'analyse, les normes de qualité environnementale (NQE_{eau}) et des valeurs guides sédiments (VG_{séd}) théoriques.

Les VG_{séd} sont des valeurs indicatives, non réglementaires, calculées à partir des valeurs seuils dans l'eau en fonction du coefficient de partage avec le carbone organique total (K_{oc}), car à l'heure actuelle aucune NQE sédiment réglementaire n'existe. Dans le cas des métaux, le K_{oc} n'existant pas, nous avons comparé les LQ sédiment aux fonds géochimique et aux TEC (Threshold Effect Concentration).

Les fréquences de quantification observées sur le bassin RM&C sont globalement supérieures dans les sédiments par rapport aux eaux de surface. Elles sont cependant très variables, également parfois au sein d'une même famille de substances :

- les métaux sont très souvent quantifiés dans les sédiments (29 à 98%) et régulièrement dans les eaux (0,1 à 9,9%),
- les HAP sont les substances les plus souvent quantifiées, la fréquence de quantification est comprise entre 15 et 84% dans les sédiments et entre 1,3 et 43% dans les eaux,
- le DEHP est régulièrement quantifié dans les sédiments (44%) mais beaucoup plus rarement dans les eaux (1,3%),
- les organochlorés sont peu ou pas quantifiés que ce soit dans les sédiments (fréquence de quantification comprise entre 0 et 13%) ou dans les eaux (entre 0 et 3%),
- les pesticides, sont peu ou pas quantifiés dans les sédiments et les eaux (fréquences de quantification comprises entre 0 et 3%),
- les alkylphénols sont peu quantifiés que ce soit dans les sédiments ou dans les eaux (fréquences de quantification comprises entre 0 et 6,5%),
- les composés du tributylétain sont peu quantifiés, à hauteur de 4 % dans les sédiments et de 0,8% dans les eaux,
- les diphenyléthers bromés (PBDE) recherchés ne sont jamais quantifiés,
- le pentachlorophénol n'est pas quantifié dans les sédiments et il est quantifié seulement à hauteur de 0,4% dans les eaux.

Les LQ analytiques sont souvent supérieures aux valeurs équivalentes à 30% des VG_{séd} ou des NQE_{eau}, critère demandé par la directive QA/QC (EC, 2009). Seulement 8 LQ sédiments sur 26 sont inférieures à 30% des VG_{séd} et 9 LQ eaux sont inférieures à 30% des NQE_{eau}.

En comparant les fréquences de quantification observées sur le bassin RM&C et les LQ renseignées par le laboratoire au regard des VG_{séd} et des NQE_{eau}, la matrice sédiment semble être appropriée pour le suivi des métaux, des HAP, du DEHP, des organochlorés, des alkylphénols et des PBDE. De façon similaire, on observe que la matrice eau semble appropriée pour le suivi du pentachlorophénol. Dans le cas des pesticides et des composés du tributylétain, le suivi dans aucune matrice ne peut être réellement préconisé, les LQ eaux et sédiments étant trop élevées.

Mots clés (thématique et géographique) :

Analyse chimique, directive cadre eau, norme de qualité environnementale, sédiments, substances prioritaires et polluantes hydrophobes.

**CHOICE OF THE MATRIX FOR THE SURVEILLANCE OF HYDROPHOBIC PRIORITY AND POLLUTANT SUBSTANCES.
STUDY OF THE SEDIMENTS AND WATERS CONCENTRATIONS OF THE RHONE-MEDITERRANEAN AND CORSICA BASIN
FOR 2007-2009.
Schiaivone S., Coquery M.**

ABSTRACT

This document studies the surface water and sediment concentrations of the 26 hydrophobic priority and pollutants substances ($\log K_{ow} > 3$ and metals) extracted from the Rhone-Mediterranean and Corsica Water Agency database between 2007 and 2009. We compared the sediment and water matrices in terms of frequency of quantification, limits of quantification (LQ) given by the analytical laboratory, Environmental Quality Standards (EQS_{water}) and some theoretical guidance values for sediments (GV_{sed}), so as to understand whether sediment or water would be more appropriate to monitor these substances.

The GV_{sed} are only given as an indication and there are not mandatory. They were calculated from EQS_{water} and the total organic carbon partitioning coefficient (K_{oc}) as EQS in sediments do not exist at the moment. For metals, as the K_{oc} does not exist, the LQ sediments were compared to geochemical background and TEC (Threshold Effect Concentration).

The quantification frequencies are globally greater in sediments than in waters. Nevertheless, they may be much variation within a chemical family:

- metals are often quantified in sediments (29 to 98%) and sometimes in waters (0.1 to 9.9%).
- PAHs are the most often quantified, the quantification frequencies vary between 15 and 84% in sediments and between 1.3 et 43% in waters,
- DEHP is regularly quantified in sediments (44%) but much less often in waters (1.3%),
- organochlorine compounds are not often quantified in sediments or not at all (the frequencies of quantification vary between 0 to 13%). The same observation is made for waters where the frequencies of quantification vary between 0 and 3%,
- for pesticides, similarly, the frequencies of quantification are very low in sediments and waters (between 0 and 3%),
- alkylphenols are not often quantified, both in sediments and waters (the frequencies of quantification vary between 0 and 6.5%),
- tributyltin compounds are not often quantified, up to 4% in sediments and to 0.8% in waters,
- polybrominated diphenyl ethers (PBDE) are never quantified,
- pentachlorophenol is never quantified in sediments. It is in waters, up to 0.4%.

Analytical LQ have often values greater than 30% of VG_{sed} or EQS_{water} , criteria that the QA/QC directive (EC, 2009) demand to respect. Only 8 LQ sediments are lower than 30% of VG_{sed} and 9 of 26 LQ waters are lower than 30% of EQS_{water} .

Comparing the frequencies of quantification and the LQ given by the laboratory in prospect with the VG_{sed} and the EQS_{water} , the matrix sediment seems to be appropriate for monitoring metals, PAHs, DEHP, organochlorine compounds, alkylphenols and PBDE. In contrary, it does not seem to be appropriate for monitoring pentachlorophenol. For pesticides and tributyltin compounds, due to high LQ, no matrix could be fully recommended.

Key words (thematic and geographical area) :

Chemical analysis, water framework directive, environmental quality standard, sediments, hydrophobic priority and pollutant substances.

1. Contexte et objectifs

La directive cadre eau (DCE ; EC, 2000) et la directive « fille » (EC, 2008) définissent 33 substances prioritaires et 8 autres substances polluantes à surveiller dans les masses d'eau et fixent les normes de qualité environnementale (NQE) à respecter dans les eaux. Ces directives stipulent également que le contrôle des sédiments et du biote (ou organisme biologique) doit être régulièrement effectué pour les molécules bioaccumulables afin de donner une image réelle de l'état des masses d'eau et de suivre sur le long terme les concentrations des substances prioritaires.

Selon l'arrêté du 25 janvier 2010 (MEDD, 2010), des prélèvements d'eau doivent être effectués de façon mensuelle sur tous les sites cours d'eau du réseau. Egalement, lorsque le support sédiment est considéré pertinent (suivi d'une substance hydrophobe), des prélèvements de sédiments doivent être effectués régulièrement. Les agences de l'eau mettent en œuvre cette surveillance en France en sous-traitant le prélèvement et les analyses de ces échantillons à des bureaux d'études et des laboratoires prestataires d'analyses.

Parmi les 41 substances ou familles de substances définies par la DCE, 14 sont considérées hydrophobes selon la directive fille NQE (EC, 2008) et 26 selon la circulaire 2007 (MEDAD, 2007 - cf. annexe 1). Selon le Chemical Monitoring Activity (CMA, 2010), une molécule est considérée hydrophobe lorsque son $\log K_{ow}$ (coefficient de partage octanol-eau) est supérieur à 5 et hydrophile lorsqu'il est inférieur à 3. Dans le cas où le $\log K_{ow}$ d'une substance est compris entre 3 et 5 la pertinence de son suivi dans des matrices telles que le sédiment et le biote dépendra de sa concentration dans le milieu (si la concentration est suspectée faible, une matrice considérée accumulatrice devra être préférablement suivie). Les substances dont le $\log K_{ow}$ est supérieur à 3 sont accumulables et donc pertinentes pour une surveillance dans les sédiments ou le biote. Parmi les 41 substances ou familles de substances, les 22 substances organiques ayant un $\log K_{ow}$ supérieur à 3 ainsi que les 4 métaux prioritaires seront étudiés dans ce document. Ces substances correspondent à celles identifiées dans la circulaire 2007 (MEDAD, 2007).

Le but de ce travail est d'évaluer la pertinence de la matrice sédiment pour le suivi des substances prioritaires et polluantes accumulables ; pour ce faire, nous avons étudié et comparé les fréquences de quantification et les limites de quantification (LQ) de ces substances mesurées dans les sédiments et les eaux de surface prélevés dans le cadre du réseau de contrôle de surveillance (RCS) et du contrôle opérationnel (CO) pour les cours d'eau sur le bassin de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée et Corse (RM&C) sur la période 2007-2009. Notre étude n'est pas axée sur la stratégie d'échantillonnage à employer pour échantillonner un cours d'eau. Notre but est de mettre en évidence, pour chaque substance prioritaire et polluante hydrophobe, la matrice présentant la fréquence de quantification la plus élevée, et les LQ du laboratoire prestataire suffisamment performantes pour atteindre les valeurs seuils (eau ou sédiment). Lors de la définition de la stratégie d'échantillonnage à mettre en place pour un suivi des contaminants, le donneur d'ordre devra définir le choix de la matrice ; ce choix prendra aussi en compte d'autres paramètres tels que, par exemple, l'objectif de l'étude (suivi de tendance ou comparaison de concentrations à des NQE), les capacités des laboratoires, le coût global de la campagne,....

Nous avons étudié les résultats des analyses des substances prioritaires hydrophobes dans les sédiments et les eaux de surface prélevés sur le territoire de l'Agence de l'Eau RM&C lors de la période 2007-2009. Nous avons débuté l'étude en 2007, année à partir de laquelle une certaine homogénéité des bases de données existe grâce au rendu des résultats informatisés par les laboratoires prestataires sous un format bien défini (démarche EDILABO). Les résultats présentés ici sont donc limités géographiquement et temporellement et les conclusions sont donc par conséquent à relativiser.

Les traitements statistiques ont été effectués avec le logiciel R pour obtenir notamment des fréquences de quantification dans les sédiments qui ont été comparés aux fréquences de quantification dans les eaux de surface.

2. Présentation et exploitation de la base de donnée

2.1 La base de données

Nous avons travaillé à partir de la base de données fournie par l'Agence de l'Eau RM&C contenant toutes leurs données RCS et CO pour les années 2007, 2008 et 2009 (un fichier par an). Nous nous sommes limités aux sites « cours d'eau » et aux 26 molécules considérées accumulables ($\log K_{ow} > 3$ et métaux) .

La base de données de l'Agence de l'Eau RM&C se présente sous format texte. Elle contient des informations sur la station échantillonnée, la date de prélèvement, le résultat de l'analyse et, sous forme de code Sandre, elle indique le support (eau, sédiment,...), la fraction (par exemple pour les eaux : brut, dissoute ou particulaire), le paramètre (cela peut être l'oxygène dissous, le pH,... ; dans notre cas ce sont les molécules analysées), la méthode analytique,....

2.2 Traitement statistique

Nous avons extrait les informations nécessaires à l'aide du logiciel libre de calcul scientifique R (<http://www.r-project.org/>) via des scripts discriminant les lignes extraites selon :

- Le type de station : ont été extraites les informations sur les stations notées « SUP », code utilisé pour les eaux superficielles.
- Le code Sandre du support : ont été extraites les informations sur les supports notés 6, code utilisé pour les sédiments.
- Le type de prélèvement : ont été extraites les informations sur les prélèvements notés « E », code utilisé pour les cours d'eau.
- Le code Sandre du paramètre : ont été extraites les informations correspondant aux codes Sandre des 26 substances ou familles de substances accumulables étudiées (cf. annexe 1).

Afin de comparer ces résultats avec ceux trouvés dans la matrice eau, des extractions similaires de la base de données ont été effectuées en remplaçant le code Sandre du support recherché par « 3 », qui correspond à la matrice eau. Entre 2007 et 2009, sur le bassin RM&C, les résultats rendus concernent la fraction brute, que ce soit pour les substances organiques ou les métaux. Seulement à partir de 2010 les résultats rendus pour les métaux l'ont été dans le dissous, comme demandé dans la DCE.

De plus, sans discriminer ces facteurs, nous avons également extrait d'autres informations contenues dans le fichier, utiles à notre étude :

- Le code national de la station cours d'eau
- La date de prélèvement
- Le code Sandre de la fraction.
- La valeur mesurée
- Le code Sandre de l'unité de mesure
- Le code Sandre remarque : il est renseigné 1 lorsque le résultat est quantifié, 2 lorsqu'il est inférieur à la limite de détection et 10 lorsqu'il est inférieur à la limite de quantification.
- Le code Sandre de la méthode analytique
- La limite de quantification
- La limite de détection

Les fichiers ainsi obtenus, 1 par substance et matrice, ont pu être convertis en fichiers de type tableurs. A partir de ceux-ci, pour chaque couple substance/matrice, le nombre d'analyses pour la période 2007-2009 a été calculé ainsi que le nombre de résultats quantifiés. En effectuant le rapport de ces 2 résultats, des fréquences de quantification ont pu être obtenues.

3. Résultats

3.1 Tableau récapitulatif

Le tableau 2 présente les fréquences de quantification des substances prioritaires hydrophobes dans les eaux et les sédiments pour les sites cours d'eau du bassin RM&C pour la période 2007-2009, les LQ observées pour ces 2 matrices ainsi que les valeurs guides pour les sédiment ($VG_{séd}$) et les NQE_{eau} . Dans ce tableau, les éléments suivants sont décrits :

- Le nom de la substance. Les substances sont présentées dans l'ordre donné par la DCE. Des codes couleurs ont été appliqués par famille selon le tableau 1 ci-dessous :

Tableau 1 : Les 26 substances étudiées classées par famille

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	Anthracène, Fluoranthène, Naphthalène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Benzo(g,h,i)pérylène, Indéno(1,2,3-cd)pyrène
Diphényléthers bromés	Congénères 28, 47, 99, 100, 153 et 154
Métaux	Cadmium, Plomb, Mercure, Nickel
Phtalates	Di(2-éthylhexyl)phtalate
Organochlorés	Chloroalcanes C10-C13, Hexachlorobenzène, Hexachlorobutadiène, Pentachlorobenzène, Trichlorobenzènes
Pesticides	Chlorfenvinphos, Chlorpyrifos, Endosulfan, Hexachlorocyclohexane, Trifluraline, DDT, Aldrine, Dieldrine, Endrine, Isodrine
Alkylphénols	Nonylphénol, Octylphénol
Chlorophénols	Pentachlorophénol
Organoétains	Composés du tributylétain

- Le $\log K_{ow}$ des substances organiques ou le $\log K_d$ des métaux (source <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/chemidlite.jsp> ou fiches substances rédigées par AQUAREF http://www.aquaref.fr/substances_validees).
- Sédiments :
 - Le nombre de mesures sédiments : pour chaque substance, le nombre de résultats rendus pour le bassin RM&C sur la période 2007-2009.
 - Le nombre de mesures sédiments >LQ : pour chaque substance, le nombre de résultats quantifiés rendus pour le bassin RM&C sur la période 2007-2009.
 - % mesures >LQ : rapport entre le nombre de résultats quantifiés et le nombre de résultats rendus par substance pour le bassin RM&C sur la période 2007-2009.
 - LQ sédiments ($LQ_{séd}$) : LQ rendue par le laboratoire prestataire. Si plusieurs LQ sont rendues par le laboratoire pour la période 2007-2009, la LQ la plus souvent mentionnée est présentée dans le tableau 2.
 - Valeurs guides sédiments ($VG_{séd}$; $\mu\text{g}/\text{kg}$) : à l'heure actuelle aucune norme de qualité environnementale sédiment réglementaire n'existe. Les valeurs présentées dans le tableau 2 sont des $VG_{séd}$ théoriques présentées dans la circulaire DCE 2005 (MEDD, 2005) et calculées selon la formule :

$$\ll VG_{séd} \gg = \ll NQE_{eau} \gg \times (0,696 + 0,022K_{oc})$$
 avec K_{oc} : coefficient de partage carbone organique-eau.
 Ces $VG_{séd}$ théoriques provisoires sont des valeurs indicatives, non réglementaires, calculées à partir des valeurs seuils dans l'eau en fonction du coefficient de partage avec le carbone organique total. Ces $VG_{séd}$ présentées dans la circulaire datant de 2005, nous avons calculé de nouvelles valeurs pour les substances dont les NQE_{eau} ont évolué à la parution de la directive NQE en 2008 (EC, 2008).
 Concernant les métaux, le K_{oc} n'existant pas, nous fixons arbitrairement dans cette étude comme valeur seuil dans les sédiments la valeur du fond géochimique. Ainsi nous nous positionnons de façon la plus stricte possible.

- Eaux : de la même façon que pour les sédiments, les colonnes nombre de mesures eaux, nombre de mesures eaux >LQ, % mesures >LQ, LQ eaux (LQ_{eau}) et normes de qualité environnementale (NQE_{eau}) réglementaires sont présentées.

Dans ce document, nous comparerons les LQ_{eau} aux NQE_{eau} réglementaires et, dans le cas des sédiments, nous comparerons les LQ_{séd} aux VG_{séd}, valeurs indicatives théoriques. Encore une fois, ces VG_{séd} ne sont pas des valeurs réglementaires et cette comparaison sera à effectuer à nouveau lorsque des normes de qualité environnementales sédiments réglementaires existeront afin d'avoir une vision correcte des capacités des laboratoires. En attendant ces valeurs réglementaires, ces VG_{séd} théoriques sont actuellement les seuls points de comparaison à notre disposition dans la matrice sédiments.

Dans la directive QA/QC (EC, 2009), il est demandé que les LQ rendues soient égales au maximum à 30% des NQE. Nous avons donc identifié la case VG_{séd} ou NQE_{eau} en vert lorsque la LQ rendue par le laboratoire prestataire est inférieure à 30% de la VG_{séd} ou de la NQE_{eau}, en rouge lorsque les LQ sont supérieures aux VG_{séd} ou aux NQE_{eau} et enfin en orange lorsque la valeur de la LQ est comprise entre ces 2 bornes.

Tableau 2 (1^{ère} partie) : Fréquences de quantification des substances prioritaires hydrophobes dans les sédiments et les eaux des cours d'eau du bassin RM&C (2007-2009)

Substance	Log K _{ow} (a) ou Log K _d	Nbre mesures sédiments	Nbre mesures sédiments >LQ	% mesures >LQ	LQ sédiments (µg/kg)	VG _{séd} (µg/kg)	Nbre mesures eaux	Nbre mesures eaux >LQ	% mesures >LQ	LQ eaux (µg/L)	NQE _{eau} (µg/L)
(1) Anthracène	4,45	633	206	33	20	34	5663	72	1	0,01	0,1
(2) Diphényléthers bromés											
PBDE28	4,28 (b)	31	0	0	10	6	1596	0	0	0,01	0,0005 (c)
PBDE47	6,0-6,2 (b)	610	0	0			5651	1	0		
PBDE99	7,25 (b)	610	0	0			5655	0	0		
PBDE100	6,5-6,7 (b)	610	0	0			5655	0	0		
PBDE153	8 (b)	610	0	0			5651	0	0		
PBDE154	9,4 (b)	223	0	0			2535	0	0		
(3) Cadmium	3,6 (b)	625	183	29	200	140-1200	5662	5	0,1	0,2	0,08-0,25 (d)
(4) Chloroalcanes C10-C13	4,5-8,7 (b)	610	0	0	100	1750	5655	1	0	10	0,4
(5) Chlorfenvinphos	3,81	632	0	0	10	1	9635	10	0,1	0,02	0,1
(6) Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos)	4,96	632	0	0	10	3	9628	6	0,1	0,02	0,03
(7) Di(2-éthylhexyl)phtalate - DEHP	7,6	610	270	44	100	4720	5655	74	1	1	1,3
(8) Endosulfan											
Endosulfan_alpha	3,83	632	0	0	5	0,7	9628	2	0	0,005	0,005
Endosulfan_beta		632	0	0			9628	2	0	0,01	
Endosulfan total		440	0	0			5704	0	0	0,01	
(9) Fluoranthène	5,16	633	430	68	40	92	5653	880	16	0,01	0,1
(10) Hexachlorobenzène	5,73	633	5	0,8	10	29	9179	19	0,2	0,01	0,01
(11) Hexachlorobutadiène	4,78	610	4	0,7	1	71	5655	18	0,3	0,5	0,1
(12) Hexachlorocyclohexane	4,26										
Hexachlorocyclohexane_alpha		632	3	0,5	5	2	9628	54	0,6	0,01	0,02
Hexachlorocyclohexane_beta		632	2	0,3			9628	61	0,6		
Hexachlorocyclohexane_gamma		632	2	0,3			9636	70	0,7		
Hexachlorocyclohexane_delta		632	0	0			9628	28	0,3		
Hexachlorocyclohexane_epsilon		632	0	0			9608	2	0		
(13) Plomb	5,1 (b)	625	595	95	200	7000-75400	5671	448	9	0,2	7,2
(14) Mercure	4,9 (b)	625	287	46	20	20-200	5662	10	0,2	0,1	0,05

Tableau 2 (suite et fin) : Fréquences de quantification des substances prioritaires hydrophobes dans les sédiments et les eaux des cours d'eau du bassin RM&C (2007-2009)

Substance	Log Kow (a) ou Log Kd	Nbre mesures sédiments	Nbre mesures sédiments >LQ	% mesures >LQ	LQ sédiments (µg/kg)	VG _{séd} (µg/kg)	Nbre mesures eaux	Nbre mesures eaux >LQ	% mesures >LQ	LQ eau (µg/L)	NQE _{eau} (µg/L)
(15) Naphthalène	3,3	633	97	15	25	48	5655	617	11	0,02	2,4
(16) Nickel	4,6 (b)	625	614	98	200	6000-84000	5662	558	10	5	20
(17) Nonylphénol (4-nonylphénol)											
Nonylphenol_4n	5,76	610	0	0	10	35	5655	0	0	0,04	0,3
Nonylphenols_4ramifies	5,92	610	0	0			5655	0	0		
Nonylphenols		610	10	2			5655	369	6,5		
(18) Octylphénol (4-(1,1',3,3')-tétraméthylbutyl)-phénol)											
Octylphenol_4tert	5,26	585	18	3,1	10	41	4992	31	0,6	0,04	0,1
Octylphenol_pn	3,7-5,3 (b)	393	0	0			3046	0	0		
Octylphenols		193	0	0			1954	0	0		
(19) Pentachlorobenzène	5,17	610	5	0,8	5	6	9066	100	1	0,01	0,007
(20) Pentachlorophénol	5,12	610	0	0	20	34	9121	36	0,4	0,02	0,4
HAP											
(21-1) Benzo(a)pyrène	6,13	633	485	77	10	7600	5653	2429	43	0,001	0,05
(21-2) Benzo(b)fluoranthène	5,78	633	531	84	10	Somme : 15	5653	719	13	0,02	Somme : 0,03
(21-3) Benzo(k)fluoranthène	6,11	633	450	71	10		5653	268	5	0,01	
(21-4) Benzo(g,h,i)pérylène	6,63	633	493	78	10	Somme : 18	5653	502	9	0,005	Somme : 0,002
(21-5) Indéno(1,2,3-cd)pyrène	6,7	633	459	73	10		5653	160	3	0,01	
(22) Composés du tributylétain	3,1-4,1 (b)	380	14	3,7	10	0,02	1954	16	0,8	0,024	0,0002
(23) Trichlorobenzènes	3,93	417	1	0,2	10	13	4335	0	0	0,01	0,4
Trichlorobenzene123	4,05	610	13	2	10		4404	85	2	0,01	
Trichlorobenzene124	4,02	610	13	2	10		5655	140	3	0,01	
Trichlorobenzene135	4,19	610	1	0,2	10		4404	10	0,2	0,01	
(24) Trifluraline	5,34	632	1	0,2	5	6	9628	30	0,3	0,02	0,03
(25) DDT total		0	0	N/A	N/A	84	4	0	0	0,01	0,025
DDT op	6,79	632	5	0,8	5		9624	5	0,1	0,01	
DDT pp	6,91	632	17	3		33	9628	20	0,2		0,01
DDE pp	6,00	632	14	2			4249	9	0,2		
DDD pp	5,87	632	11	2			4249	13	0,3		
Pesticides cyclodiènes :											
(26-1) Aldrine	6,5	632	0	0	10	Somme : 3	9636	1	0	0,01	Somme : 0,01
(26-2) Dieldrine	5,4	609	0	0	100		9636	0	0	0,01	
(26-3) Endrine	5,2	632	0	0	10		9628	0	0	0,005	
(26-4) Isodrine	6,75	632	0	0	10		9628	0	0	0,01	
Total		32604	5239	16			379848	7893	2		

(a) Source : <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/chemidlite.jsp>

(b) Source : http://www.aquaref.fr/substances_validees

(c) Pour le groupe de substances prioritaires « diphenyléthers bromés » retenu dans la décision 2455/2007/CE, une NQE_{eau} n'est établie que pour les numéros des congénères 28, 47, 99, 100, 153 et 154.

(d) La NQE_{eau} du cadmium varie selon la dureté de l'eau.

Légende :

$LQ_{séd} < 30\% VG_{séd}$ ou $LQ_{eau} < 30\% NQE_{eau}$
 $30\% VG_{séd} < LQ_{séd} < VG_{séd}$ ou $30\% NQE_{eau} < LQ_{eau} < NQE_{eau}$
 $VG_{séd} < LQ_{séd}$ LQ ou $NQE_{eau} < LQ_{eau}$

3.2 Critique de la base de données

3.2.1 Nombre de sites étudiés

Le nombre de sites sédiments dans le bassin RM&C pour lesquels des concentrations en substances prioritaires hydrophobes ont été rendues a évolué au cours des années 2007 à 2009 : il y a en moyenne 193 résultats rendus par substance en 2007, 235 en 2008 et 205 en 2009. En additionnant les 3 années, un maximum de 633 résultats est atteint (cas des HAP).

Le nombre de résultats rendus dans les sédiments varie également selon les substances. En 2007, selon la substance que l'on considère, le nombre de résultats rendus varie entre 0 et 194. Ce chiffre varie entre 0 et 235 en 2008. En 2009, en revanche, le nombre de résultats rendus est homogène : 205 échantillons de sédiments ont été analysés pour toutes les substances considérées.

Le nombre de sites du RCS sur le territoire de l'Agence de l'Eau RMC s'élève à 418 et celui du CO à 310 (dont 208 sites en commun). Le suivi des stations du RCS est fait 1 fois tous les 3 ans (en pratique, sur le bassin RM&C, un tiers des stations sont suivies chaque année) et celui des stations du CO à enjeu toxiques (T, pour lesquelles l'analyse des substances prioritaires est effectuée) est fait chaque année. Par an, il y a donc 310 sites CO à échantillonner et $210/3=70$ sites RCS (car parmi les 418 sites du RCS, 208 sont déjà suivis annuellement dans le cadre du CO), pour un total de 380 sites. Nous pouvons donc conclure qu'en 2009 par exemple, où 205 résultats ont été rendus, il n'y a eu aucun prélèvement sur 175 sites ou bien qu'aucun résultat analytique n'a été rendu pour ceux-ci.

De la même façon, dans le cas des prélèvements d'eau, sachant qu'il y a 418 sites RCS cours d'eau sur lesquels sont prélevés des échantillons de façon mensuelle, auxquels il faut ajouter 310 sites RCO - dont 208 en commun avec ceux RCS - sur lesquels sont prélevés à minima des échantillons de façon trimestrielle, un total théorique de 16272 résultats devrait être obtenu sur 3 ans. Le tableau 2 indique que le nombre de résultats obtenus dans les eaux pour cette période varie entre 5653 et 9636. Tout comme dans le cas des sédiments, tous les sites n'ont donc pas été échantillonnés ou des résultats analytiques n'ont pas été rendus dans le cas des eaux.

3.2.2 Fréquences de quantification

Le tableau 2 indique que 32604 résultats sédiments ont été rendus. 5239 d'entre eux ont été quantifiés, ce qui donne une fréquence de quantification globale de 16%. Pour les eaux, 379848 résultats ont été rendus, dont 7893 quantifiés, pour une fréquence de quantification globale de 2%.

Les fréquences de quantification dans les sédiments sont très hétérogènes selon les substances : elles sont comprises pour les substances organiques entre 0% - cas de nombreuses substances dont le chlorfenvinphos, le pentachlorophénol,... - et 84% dans le cas du benzo(b)fluoranthène et, pour les métaux, entre 29% pour le cadmium et 98% dans le cas du nickel.

Dans les eaux, les fréquences de quantification sont globalement bien inférieures à celles des sédiments et sont comprises pour les organiques entre 0% - chloroalcanes C10-C13, endosulfan,... - et 43% pour le benzo(a)pyrène et, pour les métaux, entre 0,1% dans le cas du cadmium et 10% pour le nickel.

Dans la figure 1 ci-dessous sont présentées les fréquences de quantification des 26 substances prioritaires hydrophobes dans les eaux et les sédiments entre 2007 et 2009 sur le bassin RM&C. En abscisse les chiffres représentent les substances prioritaires comme listées dans le tableau 2. La figure 1 montre clairement que les fréquences de quantification sont généralement plus élevées dans les sédiments que dans les eaux pour les 26 substances recherchées.

Bien entendu, ces fréquences de quantification sont totalement dépendantes des capacités techniques des laboratoires et peuvent varier en fonction des prestataires choisis.

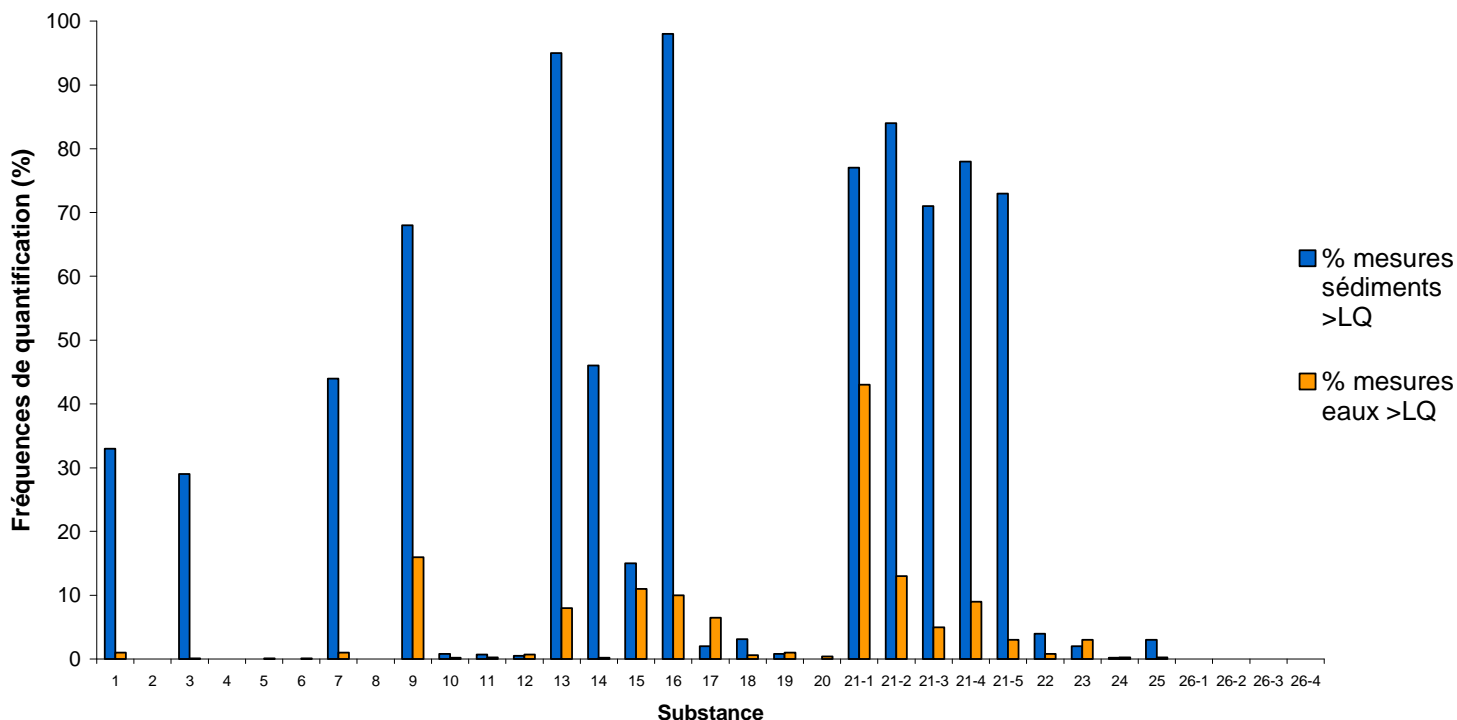


Figure 1 : Fréquences de quantification des 26 substances hydrophobes dans les eaux et les sédiments sur le bassin RM&C entre 2007 et 2009

3.2.3 Unités de mesure et fractions analysées

Pour chaque substance étudiée, la valeur renseignée par le laboratoire est toujours rendue avec la même unité. Pour les sédiments, l'unité utilisée est le $\mu\text{g}/\text{kg}$ pour les contaminants organiques et le mg/kg pour les métaux. Dans les eaux, la même unité est toujours utilisée, le $\mu\text{g}/\text{L}$.

Cependant, dans le cas des sédiments, des codes sandre différents sont utilisés pour exprimer les unités de mesures. En effet, selon l'année étudiée, des résultats par exemple pour le naphthalène peuvent être rendus en « $\mu\text{g}/\text{kg}$ » ou en « $\mu\text{g}/\text{kg}$ de MS », qui renvoient à 2 codes sandre différents. Si l'on s'intéresse aux fractions analysées, dans les sédiments les fractions notées « 32 » correspondant à une « particule < 2 mm de sédiments » et « 144 » correspondant à une « matière sèche de particules < 2 mm » sont présentes. La fraction « 32 » est majoritaire en 2007 couplée à l'unité « $\mu\text{g}/\text{kg}$ de MS » et celle « 144 » est majoritaire en 2008 et 2009 couplée à l'unité « $\mu\text{g}/\text{kg}$ ». Une homogénéité existe donc au niveau du laboratoire, les analyses étant toujours effectuées sur du sédiment tamisé à <2 mm et sec, mais pas au niveau de la codification Sandre.

Egalement, aucune information n'est donnée sur la granulométrie. Ce paramètre est une information indispensable pour pouvoir comparer les concentrations d'une même substance entre 2 échantillons de sédiments provenant de 2 sites différents ou prélevés à différents intervalles, en particulier lorsque les sédiments sont de qualité différente. Cette information est désormais demandée de façon systématique depuis 2010, même si malheureusement un format commun au niveau national n'existe pas ce qui ne permet pas une bancaisation des résultats.

Dans l'eau, les fractions brutes sont analysées, que ce soit pour les substances organiques ou les métaux, malgré l'indication de la DCE d'analyser les métaux dans la fraction dissoute.

3.2.4 Méthodes analytiques

Dans certains cas, pour l'analyse d'une même substance, plusieurs codes méthodes sont présents. Egalement, il arrive qu'aucun code Sandre relatif à la méthode analytique utilisée ne soit renseigné. Par exemple, dans le cas de l'analyse des HAP dans les sédiments, il est indiqué en 2007 que la méthode codée « 2 » dans le référentiel Sandre a été appliquée. Celle-ci correspond à une « Méthode non fixée ». En 2008, le code « 386 » est indiqué et correspond à une méthode « Multi-extraction Multi-détection ». D'autres exemples semblables existent dans la base de données.

L'objet de ce rapport n'étant pas d'étudier la qualité des données exploitées, nous n'avons pas examiné en détail les méthodes analytiques utilisées par les laboratoires. Il sera toutefois important de s'intéresser à celles-ci plus en détails dans une étude ultérieure afin de vérifier par exemple l'homogénéité des résultats d'une année sur l'autre, ou de s'assurer que la méthode analytique la plus performante par substance est bien utilisée.

3.2.5 Limites de quantification

Très souvent, pour l'analyse d'une même substance, plusieurs limites de quantification sont rendues et ce même si un seul et unique laboratoire ait rendu des résultats (il y a un seul laboratoire analysant les échantillons du bassin RM&C pour le marché signé pour la période 2007-2009). Dans le tableau 2, pour chaque substance, la LQ la plus souvent rendue par le laboratoire sur les 3 années (2007-2009) est présentée.

Ces variations de LQ proviennent de 2 sources. La première est l'amélioration des LQ_{eau} observées entre l'année 2007 et les 2 suivantes. Par exemple, la LQ_{eau} des chloroalcanes C10-C13 a été diminuée d'un facteur 5 entre 2007 et les 2 années suivantes et celle de l'endosulfan d'un facteur 4.

La seconde, provient de variations observées au cours d'une même année pour les sédiments et les eaux. Elles ne suivent pas de tendance : il arrive que des LQ rendues par le laboratoire soient ponctuellement plus élevées que celles régulièrement présentées, mais aussi parfois plus faibles. Par exemple, dans le cas de l'analyse du nickel dans les eaux, 5662 mesures ont été effectuées entre 2007 et 2009 avec une LQ_{eau} majoritaire de 5 $\mu\text{g/L}$. Cependant en 2009, parmi ces 5662 mesures, 52 LQ_{eau} à 0,2 $\mu\text{g/L}$, 1 LQ_{eau} à 2 $\mu\text{g/L}$ ainsi que 2 LQ_{eau} à 10 $\mu\text{g/L}$ ont été observées. Dans un autre cas, l'analyse de l'hexachlorobutadiène dans les eaux, où la LQ_{eau} de 0,5 $\mu\text{g/L}$, mentionnée dans le tableau 2 est la LQ_{eau} rendue de façon majoritaire, certains résultats ont été rendus avec une LQ_{eau} de 0,1 $\mu\text{g/L}$. La moyenne des 18 concentrations quantifiées étant de 0,18 $\mu\text{g/L}$, la plupart des résultats quantifiés ont donc été rendus avec cette LQ_{eau} plus faible et minoritaire, de 0,1 $\mu\text{g/L}$.

Dans 18 cas sur 26, les $LQ_{\text{séd}}$ rendues par le laboratoire sont supérieures aux valeurs correspondantes à 30% des $VG_{\text{séd}}$. Cependant, parmi ces 18 $LQ_{\text{séd}}$, une majorité se situe tout de même en dessous des $VG_{\text{séd}}$ (dans 11 cas sur 18). Il faut cependant rappeler que ces $VG_{\text{séd}}$ n'ont aucune valeur réglementaire et sont ici comparées aux $LQ_{\text{séd}}$ à titre indicatif. Concernant la matrice eau, ce sont 17 substances sur les 26 étudiées, pour lesquelles les LQ_{eau} ne sont pas assez performantes pour atteindre les valeurs correspondantes à 30% des NQE_{eau} (parmi ces 17 LQ_{eau} , 10 se situent en-dessous des NQE_{eau}).

Il est cependant important de rappeler que ces comparaisons sont effectuées entre les NQE_{eau} mentionnées dans l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface (MEDD, 2010) et les résultats 2007 à 2009. A partir de 2010, un nouveau marché de 3 ans a été signé entre les agences de l'eau et des prestataires pour le prélèvement et l'analyse d'échantillons dans le cadre de la DCE. Il est possible que les LQ soient désormais plus performantes, peut-être assez pour atteindre des valeurs égales à 30% des $VG_{\text{séd}}$ ou des NQE_{eau} .

3.2.6 Substances recherchées

Afin de s'assurer d'obtenir tous les résultats analytiques pour les 26 substances prioritaires hydrophobes, plusieurs recherches de codes Sandre ont été effectuées pour certaines substances, lorsque par exemple des isomères existaient. Tous les codes Sandre correspondants aux molécules listées dans le tableau 2 ont été recherchés.

3.2.6.1 Les diphenyléthers bromés

Pour les diphenyléthers bromés (PBDE) les composés cités dans la directive fille de 2008 (UE, 2008), à savoir les congénères 28, 47, 99, 100, 153 et 154, ont été extraits. Ces composés ne sont apparemment pas toujours analysés. En effet, dans les sédiments, 610 résultats sont généralement rendus pour la période 2007-2009 pour les PBDE à part pour les congénères 28 et 154 pour lesquels respectivement 31 et 223 résultats sont rendus. De la même façon, dans les eaux, alors que 5650 résultats environ sont rendus, ils sont au nombre de 1596 et 2535 pour les congénères 28 et 154 respectivement.

3.2.6.2 L'endosulfan

Les isomères alpha et bêta ont été recherchés, ainsi que le code sandre correspondant à l'« endosulfan total ». Aucun résultat n'a été rendu pour l'endosulfan total en 2007 (comparé à l'endosulfan alpha et bêta, l'endosulfan total présente un nombre de mesures inférieur d'environ un tiers dans les sédiments et les eaux). A partir de 2008, il pourrait être intéressant dans une étude ultérieure de regarder plus en détails les valeurs mesurées et de vérifier si le laboratoire a simplement effectué une somme des 2 isomères alpha et bêta ou si une analyse supplémentaire a été réalisée pour le dosage de l'endosulfan total.

3.2.6.3 L'hexachlorocyclohexane

Les isomères alpha, bêta, gamma, delta et epsilon ont été recherchés séparément en plus de la recherche de l'hexachlorocyclohexane. Aucun résultat n'a été reporté pour la somme des différents isomères, que ce soit dans les sédiments ou les eaux : les laboratoires analysent chaque isomère séparément.

3.2.6.4 Le nonylphénol

Des résultats pour 3 composés différents sont rendus, le « nonylphénol_4n », les « nonylphénols_4ramifiés » et les « nonylphénols ». Selon le rapport de Strub (2010), le « nonylphénol_4n » et les « nonylphénols » font référence aux mêmes isomères et sont mentionnés dans la directive NQE (UE, 2009). Le terme « nonylphénols_4ramifiés » est lui mentionné dans la circulaire DCE 2006/16 (MEDD, 2006), relative à la constitution et la mise en œuvre du programme de surveillance, mais ne l'est pas dans la directive NQE. Dans les sédiments et les eaux, le même nombre de mesures est rendu quel que soit le composé. Les « nonylphénol_4n » et les « nonylphénols_4ramifiés » ne sont jamais quantifiés. En revanche les « nonylphénols » présentent une fréquence de quantification de 2% dans les sédiments et de 6,5% dans les eaux, alors que, selon Strub (2010), cette dénomination est équivalente aux « nonylphenols_4n ». Il y a donc une confusion manifeste de la part du laboratoire entre ces termes. Dans cette étude, les données du composé nommé « nonylphénols » sera utilisé vu les fréquences de quantification et la circulaire NQE (UE, 2009).

3.2.6.5 L'octylphénol

De la même façon, des résultats pour 3 composés différents sont rendus : « octylphénol_4tert », « octylphénol_pn » et « octylphénols ». Selon le même rapport de Strub (2010) les 2 premiers composés sont cités dans la directive NQE (UE, 2009) et celui dénommé « octylphénols » est plus vague et il n'est pas possible de façon certaine de savoir à quels isomères il se réfère. Parmi ces 3 composés, l'« octylphénol_4tert » est le composé le plus recherché et est le seul quantifié. Dans cette étude, à la vue des fréquences de quantification et de la circulaire NQE (UE, 2009), les données du composé nommé « octylphénol_4tert » seront utilisées. Il est cependant important que les agences de l'eau clarifient auprès des laboratoires d'analyses prestataires les isomères à rechercher dans le cas des alkylphénols.

3.2.6.6 Les trichlorobenzènes

La directive NQE (UE, 2009) demande de rechercher tous les isomères des trichlorobenzènes. Les isomères 123, 124, et 135 ainsi que leur somme ont été recherchés. Les trichlorobenzènes (code

Sandre 1774 correspondant à la somme des isomères) ont été analysés dans les sédiments dans 417 échantillons pendant la période 2007-2009 alors que chaque isomère (trichlorobenzène123, 124 et 135) a été analysé dans 610 échantillons pendant la même période. Dans les eaux, le nombre d'échantillons varie entre 4335 et 5655 selon le composé étudié et la fréquence de quantification de la somme de trichlorobenzènes est égale à 0% alors que chaque isomère est quantifié individuellement (pour des LQ_{eau} équivalentes). Il y a donc une erreur manifeste dans l'analyse ou le rendu des résultats de la somme des trichlorobenzènes dans les sédiments et les eaux. Nous nous limitons donc à l'étude des résultats rendus pour les 3 isomères de façon disjointe et non pas à leur somme.

3.2.6.7 Le DDT

La directive NQE (UE, 2009) fait correspondre au DDT total la somme de 4 isomères, le DDT_{top}, le DDT_{pp}, le DDE_{pp} et le DDD_{pp}. Ces 4 codes Sandre ainsi que celui correspondant au DDT_{total} ont été recherchés. Quasiment aucun résultat n'a été rendu pour le DDT total (4 pour les eaux seulement), le laboratoire analysant chaque isomère séparément. Parmi les 4 isomères, le nombre de résultats rendu est homogène sauf dans le cas du DDE_{pp} et du DDD_{pp} dans les eaux où moitié moins de résultats ont été rendus pour une raison que l'on ne peut pas expliquer à la simple observation de la base de données. Malgré cette différence, ce sont les résultats individuels des 4 isomères que nous étudierons le long de ce document.

3.3 Les substances régulièrement quantifiées dans les sédiments (fréquence de quantification > 15%)

Les métaux, les HAP et le DEHP sont présents dans ce groupe de substances.

Tableau 3 : Fréquences de quantification des substances prioritaires hydrophobes présentes régulièrement dans les sédiments des cours d'eau du bassin RM&C (2007-2009)

Substance	Log Kow (a) ou Log Kd	Nbre mesures sédiments	Nbre mesures sédiments >LQ	% mesures >LQ	LQ sédiments (µg/kg)	VG _{séd} (µg/kg)	Nbre mesures eaux	Nbre mesures eaux >LQ	% mesures >LQ	LQ eaux (µg/L)	NQE _{eau} (µg/L)
Anthracène	4,45	633	206	33	20	35	5663	72	1,3	0,01	0,1
Cadmium	3,6 (b)	625	183	29	200	140-1200	5662	5	0,1	0,2	0,08-0,25 (c)
Di(2-éthylhexyl)phtalate - DEHP	7,6	610	270	44	100	4720	5655	74	1,3	1	1,3
Fluoranthène	5,16	633	430	68	40	92	5653	880	15,6	0,01	0,1
Plomb	5,1 (b)	625	595	95	200	7000-75400	5671	448	7,9	0,2	7,2
Mercure	4,9 (b)	625	287	46	20	20-200	5662	10	0,2	0,1	0,05
Naphthalène	3,3	633	97	15	25	48	5655	617	10,9	0,02	2,4
Nickel	4,6 (b)	625	614	98	200	6000-84000	5662	558	9,9	5	20
Benzo(a)pyrène	6,13	633	485	77	10	7600	5653	2429	43	0,001	0,05
Benzo(b)fluoranthène	5,78	633	531	84	10	Somme : 15	5653	719	12,7	0,02	Somme : 0,03
Benzo(k)fluoranthène	6,11	633	450	71	10		5653	268	4,7	0,01	
Benzo(g,h,i)pérylène	6,63	633	493	78	10	Somme : 18	5653	502	8,9	0,005	Somme : 0,002
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	6,7	633	459	73	10		5653	160	2,8	0,01	

(a) Source : <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/chemidlite.jsp>

(b) Source : http://www.aquaref.fr/substances_validees

(c) La NQE_{eau} du cadmium varie selon la dureté de l'eau.

Légende :

LQ_{séd} < 30% VG_{séd} ou LQ_{eau} < 30% NQE_{eau}
 30% VG_{séd} < LQ_{séd} < VG_{séd} ou 30% NQE_{eau} < LQ_{eau} < NQE_{eau}
 VG_{séd} < LQ_{séd} LQ ou NQE_{eau} < LQ_{eau}

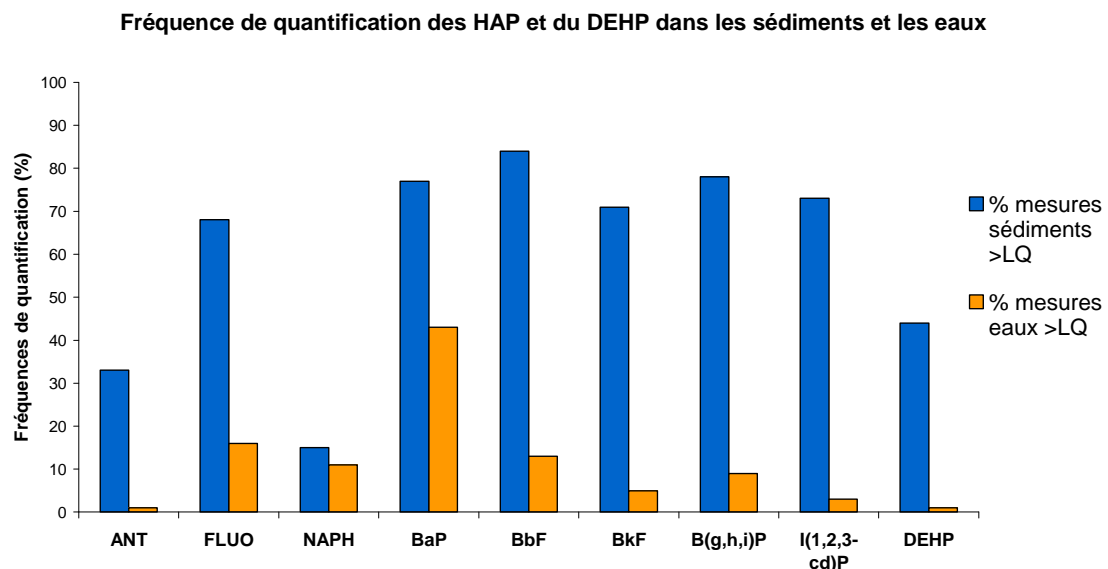
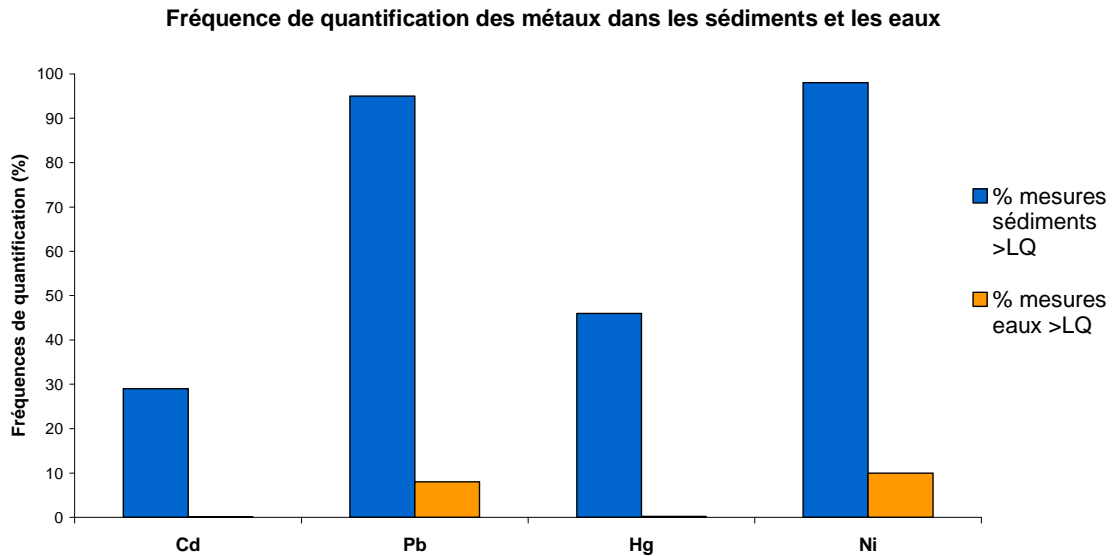


Figure 2 : Fréquences de quantification des métaux, des HAP et du DEHP dans les eaux et les sédiments sur le bassin RM&C entre 2007 et 2009

3.3.1 Les métaux

Les 4 métaux prioritaires sont beaucoup plus souvent quantifiés dans les sédiments que dans les eaux. Les fréquences de quantification dans les sédiments sont de 29% pour le cadmium, 46% pour le mercure, 95% pour le plomb et 98% pour le nickel. Dans les eaux, en revanche, les fréquences de quantification sont inférieures à 10% : 0,2% pour le cadmium et le mercure, 7,9 % pour le plomb et 9,9 % pour le nickel.

Dans les sédiments, les $VG_{séd}$ ne peuvent être calculées, le K_{oc} n'existant pas. Les $LQ_{séd}$ sont comparées aux valeurs du fond géochimique existantes dans le bassin RM&C. Ces valeurs sont obtenues visuellement à partir de cartes européennes illustrant les fonds géochimiques présentées dans Salminen *et. al* (2005) et De Vos *et. al.* (2006). Le fond géochimique variant géographiquement, une plage de $VG_{séd}$ est ainsi obtenue.

Dans le cas du plomb et du nickel, les $LQ_{séd}$ sont inférieures à la valeur correspondant à 30% de la borne inférieure de la $VG_{séd}$. Dans les eaux également, les LQ_{eau} de ces 2 substances permettent d'atteindre la valeur équivalente à 30% de la NQE_{eau} .

Dans le cas du cadmium et du mercure, les $LQ_{séd}$ ne sont pas suffisamment basses pour atteindre 30% de la borne inférieure de la $VG_{séd}$. Elles sont en revanche assez performantes pour atteindre 30% de la borne supérieure de la $VG_{séd}$. Dans les eaux, les LQ_{eau} n'atteignent pas 30% des NQE_{eau} , ce qui peut expliquer en partie les fréquences de quantification très faibles observées pour ces 2 métaux (0,2% et 0,1% pour le cadmium et le mercure respectivement).

Dans les sédiments, les $LQ_{séd}$ de ces 4 métaux peuvent également être comparées aux TEC (Threshold Effect Concentration), concentrations définies par Mac Donald et al. (2000) comme des valeurs seuils en dessous desquelles aucun effet toxique ne devrait ressortir. Les $LQ_{séd}$ du cadmium et du mercure, pas assez performantes pour atteindre 30% de la borne inférieure de la $VG_{séd}$, le sont suffisamment pour atteindre 30% des TEC.

Tableau 4 : Fond géochimique sur le bassin RM&C, TEC et $LQ_{séd}$ des 4 métaux prioritaires

	Cadmium	Plomb	Mercur	Nickel
Fond géochimique ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	140-1200	7000-75400	20-200	6000-84000
$LQ_{sédiments}$ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	200	200	20	200
TEC ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	990	35800	180	22700
$LQ_{sédiments}$ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	200	200	20	200

Légende :

$LQ_{séd} < 30\% VG_{séd}$ ou $LQ_{eau} < 30\% NQE_{eau}$
 $30\% VG_{séd} < LQ_{séd} < VG_{séd}$ ou $30\% NQE_{eau} < LQ_{eau} < NQE_{eau}$

L'analyse des métaux dans les sédiments semble donc appropriée au regard des fréquences de quantification et des LQ .

3.3.2 Les HAP

Comme le montre la figure 2, les HAP sont toujours plus souvent quantifiés dans les sédiments que dans les eaux. Les fréquences de quantification sont comprises entre 15% (naphtalène) et 84% (benzo(b)fluoranthène) dans les sédiments et entre 1,3% (anthracène) et 43 % (benzo(a)pyrène) dans les eaux.

Dans le cas du benzo(a)pyrène, les $LQ_{sédiments}$ et eaux sont suffisamment basses pour atteindre 30% de la $VG_{séd}$ et de la NQE_{eau} .

Pour l'anthracène, le fluoranthène et le naphtalène, les $LQ_{séd}$ sont inférieures aux $VG_{séd}$ mais ne permettent pas d'atteindre 30% des $VG_{séd}$. Cependant, une simple diminution d'un facteur 2 des $LQ_{séd}$ serait suffisante pour que les valeurs correspondants à 30% des $VG_{séd}$ soient atteintes pour ces 3 substances. Il est intéressant de comparer ces $LQ_{séd}$ à celles des laboratoires agréés par le ministère chargé de l'environnement à la date de février 2011 (Labeau, 2011). Dans le cas de l'anthracène et du fluoranthène la $LQ_{séd}$ médiane des laboratoires agréés est de 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, donc suffisamment basse pour atteindre 30% de la $VG_{séd}$. Dans le cas du naphtalène la médiane se situe à 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Cette valeur reste encore trop élevée pour atteindre 30% de la $VG_{séd}$. En revanche, la $LQ_{séd}$ minimale observée pour un laboratoire agréé est de 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, valeur suffisamment basse pour atteindre 30% de la $VG_{séd}$. Les LQ_{eau} en état de ces 3 substances sont en revanche suffisamment basses pour atteindre 30% de la NQE_{eau} .

Dans le cas du benzo(b)fluoranthène, du benzo(k)fluoranthène, du benzo(g,h,i)pérylène et de l'indéno(1,2,3-cd)pyrène, les $LQ_{séd}$ sont comprises entre 30% des $VG_{séd}$ et les $VG_{séd}$. Pour atteindre la valeur équivalente à 30% de la $VG_{séd}$, une diminution d'un facteur 3 est nécessaire. D'ailleurs, la $LQ_{séd}$ minimale observée pour un laboratoire agréé est de 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ et conviendrait pour atteindre cette valeur. Dans les eaux, le même constat existe pour le benzo(b)fluoranthène et le benzo(k)fluoranthène où les LQ_{eau} doivent être diminuées d'un facteur 3 également pour atteindre 30% de la NQE_{eau} . En revanche, pour le benzo(g,h,i)pérylène et le l'indéno(1,2,3-cd)pyrène, les LQ_{eau} sont supérieures aux NQE_{eau} et pour que les critères de la directive QA/QC soient respectés un gros effort doit être apporté à l'amélioration des LQ (la diminution doit être d'un facteur 20).

Les $\log K_{ow}$ des HAP sont élevés, supérieurs à 5, sauf dans le cas du naphtalène et de l'anthracène où ils sont de 3,3 et 4,5 respectivement. C'est d'ailleurs pour le HAP dont le $\log K_{ow}$

est le plus faible, le naphthalène, que la différence entre la fréquence de quantification dans les sédiments et les eaux est la plus faible (15% dans les sédiments et 11% dans les eaux).

Après étude des fréquences de quantification et des LQ dans les sédiments et les eaux ainsi que des log K_{ow}, la matrice sédiments semble appropriée pour la surveillance des HAP.

3.3.3 Le DEHP

Le DEHP est quantifié à hauteur de 44% dans les sédiments et à seulement 1,3% dans les eaux.

Dans les sédiments, la LQ_{séd} est inférieure à 30% de la VG_{séd} alors que la valeur correspondante à 30% de la NQE_{eau} n'est pas atteinte avec la LQ_{eau} (elle est cependant comprise entre la valeur équivalente à 30% de la NQE_{eau} et la NQE_{eau}).

Etant donné les fréquences de quantification et les LQ dans les sédiments et les eaux ainsi que le log K_{ow} du DEHP de 7,6 très hydrophobe, les sédiments semblent appropriés pour le suivi du DEHP.

3.4 Les substances peu ou pas quantifiées dans les sédiments (fréquence de quantification < 5%)

Dans ce groupe sont présents les diphényléthers bromés, les organochlorés, les pesticides, les alkylphénols, le pentachlorophénol ainsi que les composés du trybutylétain.

Tableau 5 : Fréquences de quantification des substances prioritaires hydrophobes peu ou pas quantifiées dans les sédiments des cours d'eau du bassin RM&C (2007-2009)

Substance	Log Kow (a)	Nbre mesures sédiments	Nbre mesures sédiments >LQ	% mesures >LQ	LQ sédiments (µg/kg)	VG _{séd} (µg/kg)	Nbre mesures eaux	Nbre mesures eaux >LQ	% mesures >LQ	LQ eaux (µg/L)	NQE _{eau} (µg/L)
Diphényléthers bromés						6					0,0005 (c)
PBDE28	4,28 (b)	31	0	0	10		1596	0	0	0,01	
PBDE47	6,0-6,2 (b)	610	0	0	10		5651	1	0	0,01	
PBDE99	7,25 (b)	610	0	0	10		5655	0	0	0,01	
PBDE100	6,5-6,7 (b)	610	0	0	10		5655	0	0	0,01	
PBDE153	8 (b)	610	0	0	10		5651	0	0	0,01	
PBDE154	9,4 (b)	223	0	0	10		2535	0	0	0,01	
Chloroalcanes C10-C13	4,5-8,7 (b)	610	0	0	100	1750	5655	1	0	10	0,4
Chlorfenvinphos	3,81	632	0	0	10	1	9635	10	0,1	0,02	0,1
Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos)	4,96	632	0	0	10	3	9628	6	0,1	0,02	0,03
Endosulfan						0,7					0,005
Endosulfan alpha	3,83	632	0	0	5		9628	2	0	0,005	
Endosulfan beta		632	0	0			9628	2	0	0,01	
Hexachlorobenzène	5,73	633	5	0,8	10	29	9179	19	0,2	0,01	0,01
Hexachlorobutadiène	4,78	610	4	0,7	1	71	5655	18	0,3	0,5	0,1
Hexachlorocyclohexane	4,26					2					0,02
Hexachlorocyclohexane _alpha		632	3	0,5	5		9628	54	0,6	0,01	
Hexachlorocyclohexane _beta		632	2	0,3			9628	61	0,6		
Hexachlorocyclohexane _gamma		632	2	0,3			9636	70	0,7		
Hexachlorocyclohexane _delta		632	0	0,0			9628	28	0,3		
Hexachlorocyclohexane _epsilon		632	0	0,0			9608	2	0		
Nonylphénols	5,76 - 5,92	610	10	2		10	35	5655	369		6,5
Octylphenol_4tert	5,26	585	18	3,1	10	41	4992	31	0,6	0,04	0,1
Pentachlorobenzène	5,17	610	5	0,8	5	6	9066	100	1,1	0,01	0,007
Pentachlorophénol	5,12	610	0	0	20	34	9121	36	0,4	0,02	0,4
Composés du tributylétain	3,1-4,1 (b)	380	14	3,7	10	0,02	1954	16	0,8	0,024	0,0002
Trichlorobenzènes						13					0,01
Trichlorobenzene123	4,05	610	13	2	10		4404	85	2		
Trichlorobenzene124	4,02	610	13	2			5655	140	3		
Trichlorobenzene135	4,19	610	1	0,2			4404	10	0,2		
Trifluraline	5,34	632	1	0,2		5	6	9628	30	0,3	0,02
DDT total						84					0,025
DDT op	6,79	632	5	0,8	5		9624	5	0,1	0,01	
DDT pp	6,91	632	17	3		33	9628	20	0,2		0,01
DDE pp	6,00	632	14	2			4249	9	0,2		
DDD pp	5,87	632	11	2			4249	13	0,3		
Pesticides cyclodiènes											
Aldrine	6,5	632	0	0	10	Somme : 3	9636	1	0	0,01	Somme : 0,01
Dieldrine	5,4	609	0	0	100		9636	0	0	0,01	
Endrine	5,2	632	0	0	10		9628	0	0	0,005	
Isodrine	6,75	632	0	0	10		9628	0	0	0,01	

(a) Source : <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/chemidlite.jsp>

(b) Source : http://www.aquaref.fr/substances_validees

(c) Pour le groupe de substances prioritaires « diphényléthers bromés » retenu dans la décision 2455/2007/CE, une NQE_{eau} n'est établie que pour les numéros des congénères 28, 47, 99, 100, 153 et 154.

Légende :

LQ_{séd} < 30% VG_{séd} ou LQ_{eau} < 30% NQE_{eau}
 30% VG_{séd} < LQ_{séd} < VG_{séd} ou 30% NQE_{eau} < LQ_{eau} < NQE_{eau}
 VG_{séd} < LQ_{séd} LQ ou NQE_{eau} < LQ_{eau}

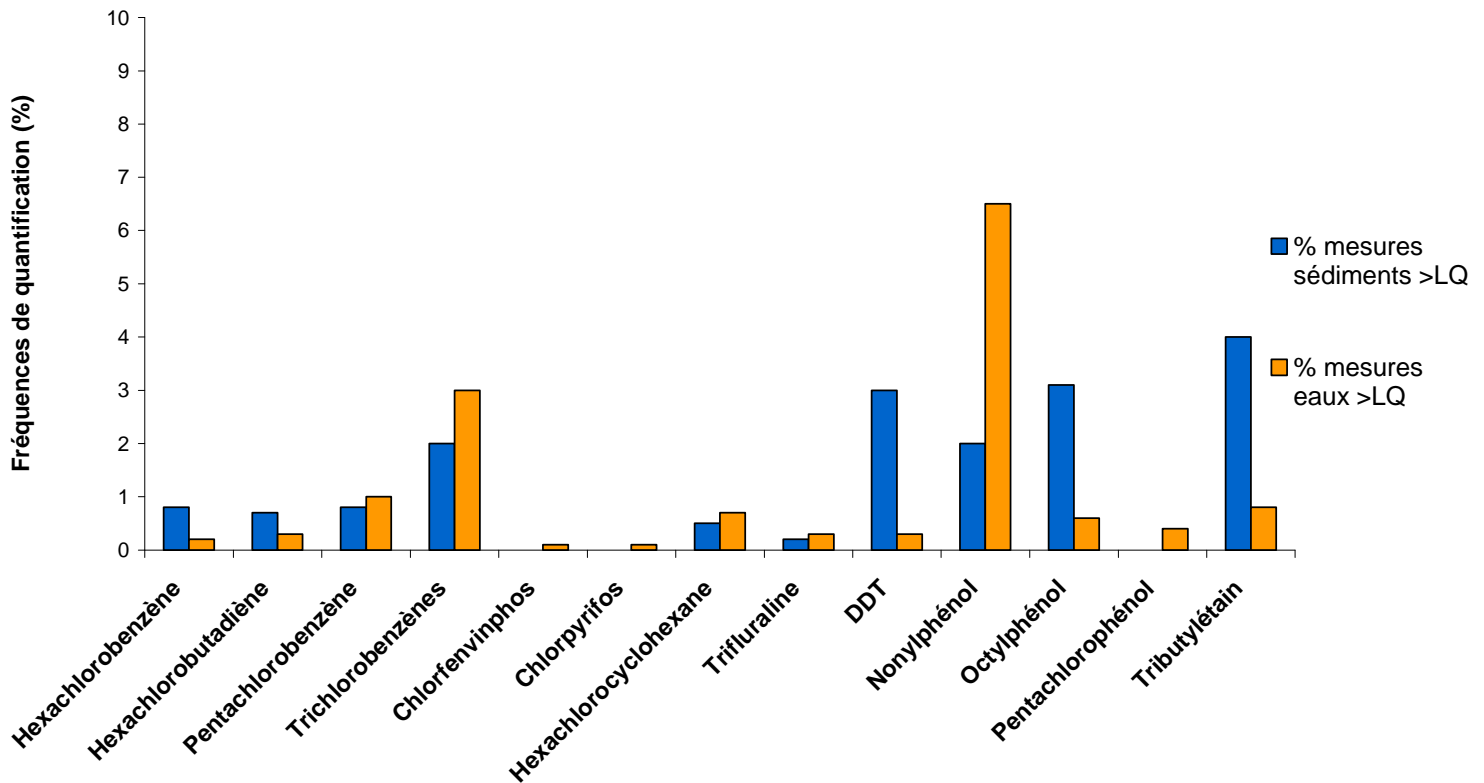


Figure 3 : Fréquences de quantification des organochlorés, des pesticides, des alkylphénols, des chlorophénols et des organoétains quantifiés dans les eaux ou les sédiments sur le bassin RM&C entre 2007 et 2009

3.4.1 Les organochlorés

Les organochlorés sont peu ou pas quantifiés dans les sédiments et les eaux. Leur fréquence de quantification dans les sédiments est comprise entre 0% (cas des chloroalcanes C10-C13) et 2% (trichlorobenzène135 et 124). Dans les eaux, elle est comprise entre 0% (chloroalcanes C10-C13) et 3% (trichlorobenzène124). L'hexachlorobenzène et l'hexachlorobutadiène sont un peu plus souvent quantifiés dans les sédiments (la fréquence de quantification est de 0,8% et 0,7% respectivement) que dans les eaux (0,2% et 0,3% respectivement). C'est le cas inverse pour le pentachlorobenzène et les trichlorobenzènes dont les fréquences de quantification sont légèrement plus élevées dans les eaux (1,1% et 0,2-3% respectivement) que dans les sédiments (0,8% et 0,2-2% respectivement). On ne peut cependant pas mettre en évidence une grande différence entre les fréquences de quantification dans les sédiments et les eaux.

Dans les sédiments, seules les $LQ_{séd}$ de l'hexachlorobutadiène et des chloroalcanes C10-C13 sont suffisamment faibles pour atteindre 30% de la $VG_{séd}$ (et ce même en 2007 où la $LQ_{séd}$ des chloroalcanes C10-C13 était de 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ - alors qu'elle est passée à 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en 2008 et en 2009). Pour les autres organochlorés, les $LQ_{séd}$ se situent entre 30% de la $VG_{séd}$ et la $VG_{séd}$, une diminution des LQ d'un facteur 2 ou 3 selon les substances serait suffisante pour atteindre 30% des $VG_{séd}$. On peut cependant noter que la $LQ_{séd}$ minimale observée pour l'analyse de l'hexachlorobenzène par un laboratoire agréé (Labeau, 2011) est de 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, ce qui est suffisant pour atteindre 30% de la $VG_{séd}$. Il est donc possible au laboratoire prestataire de l'AE RM&C de diminuer sa $LQ_{séd}$.

Dans les eaux, la LQ_{eau} des trichlorobenzènes est suffisamment basse pour atteindre 30% de la NQE_{eau} . Pour les autres organochlorés ce n'est pas le cas, soit la LQ est comprise entre 30% de la NQE_{eau} et la NQE_{eau} (cas de l'hexachlorobenzène) soit les LQ_{eau} sont supérieures aux NQE_{eau} , et ce jusqu'à 20 fois supérieure dans le cas des chloroalcanes C10-C13.

Les log des K_{ow} de ces substances sont compris entre 4,02 (trichlorobenzènes - seule substance dont la LQ_{eau} est suffisamment basse) et 8,7 (cas des isomères les plus hydrophobes des

chloroalcanes C10-C13). De par ces log K_{ow} élevés, la matrice sédiment semble la plus appropriée pour le suivi des organochlorés, sachant de plus qu'aucune $LQ_{séd}$ n'est supérieure au $VG_{séd}$.

3.4.2 Les pesticides

Dans les sédiments, les pesticides sont très peu quantifiés, voire pas du tout. La fréquence maximum observée est de 3% dans le cas du DDTpp, malgré une $LQ_{séd}$ de 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en 2007, supérieure à ce qui a été observé en 2008 et 2009, de 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Dans les eaux, les fréquences de quantification sont encore moindres, avec un maximum de 0,7% pour l'hexachlorocyclohexane gamma. Ces fréquences de quantification peuvent donc être considérées à peu près équivalentes.

Ces fréquences de quantification peu élevées vont de pair avec des LQ généralement peu performantes au regard des $VG_{séd}$ et des NQE_{eau} . Dans les sédiments, la $LQ_{séd}$ du DDT est la seule à être assez basse pour atteindre 30% de la $VG_{séd}$. Sans atteindre ces spécifications, la LQ de la trifluraline est au moins inférieure à la $VG_{séd}$. Pour toutes les autres substances les LQ sont supérieures aux $VG_{séd}$, et ce jusqu'à un facteur 30 pour le dieldrine.

Dans les eaux, la plupart des LQ_{eau} sont comprises entre les valeurs équivalentes à 30% des NQE_{eau} et les NQE_{eau} . Seule la LQ_{eau} du chlorfenvinphos est inférieure à 30% de la NQE_{eau} correspondante. A l'opposé, une seule substance a une LQ supérieure à sa NQE_{eau} , l'endosulfan.

Les log K_{ow} de ces pesticides sont compris entre 3,81 (chlorfenvinphos, seule substance dont la LQ_{eau} est suffisamment basse) et 6,91 (DDTpp, seule substance dont la $LQ_{séd}$ est suffisamment basse). Certains d'entre eux peuvent donc être considérés comme étant très hydrophobes (log K_{ow} supérieur à 5). Cependant, les LQ sont généralement trop faibles au regard des $VG_{séd}$ mais aussi des NQE_{eau} . Tant qu'une amélioration notable des LQ ne sera pas observée, aucune des 2 matrices ne pourra être considérée réellement appropriée pour le suivi des pesticides.

3.4.3 Le nonylphénol et l'octylphénol

Les alkylphénols sont peu quantifiés, à hauteur de 2% et de 3,1% dans les sédiments pour le nonylphénol et l'octylphénol respectivement et à hauteur de 6,5 et de 0,6% dans les eaux.

Les $LQ_{séd}$ sont toutes les 2 inférieures à la valeur équivalente à 30% de la $VG_{séd}$. Dans les eaux, la LQ_{eau} du nonylphénol convient, mais pas celle de l'octylphénol, qui est légèrement supérieure à 30% de la NQE_{eau} .

Les log K_{ow} des ces 2 substances sont supérieures à 5 et les $LQ_{séd}$ conviennent. La matrice sédiment semble donc appropriée pour le suivi des alkylphénols. Cependant, la fréquence de quantification du nonylphénol étant légèrement supérieure dans les eaux que dans les sédiments, cette conclusion pourrait être amenée à changer si le laboratoire diminue sa LQ_{eau} dans le futur, permettant peut-être ainsi une grande différence de quantification entre les 2 matrices, celle eau présentant une fréquence de quantification plus élevée.

3.4.4 Les composés du tributylétain

Les composés du tributylétain sont quantifiés à hauteur de 3,7% dans les sédiments et de 0,8% dans les eaux.

La $LQ_{séd}$ (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$) est largement supérieure à la $VG_{séd}$ et, de la même façon, la LQ_{eau} est supérieure à la NQE_{eau} . Les écarts sont conséquents, la $LQ_{séd}$ devant diminuer d'un facteur 2000 pour atteindre 30% de la $VG_{séd}$ et la LQ_{eau} devrait diminuer d'un facteur 400 pour atteindre 30% de la NQE_{eau} .

Il est intéressant de noter qu'un seul laboratoire est agréé par le ministère chargé de l'environnement à la date de février 2011 pour l'analyse des composés du tributylétain dans les sédiments (Labeau, 2011), et atteint une LQ de 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$. De même, l'INERIS, selon la fiche méthode AQUAREF MA-39 « Organo-étains (OTC) - Méthode d'analyse dans les sédiments » (<http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/organo-etains-otc>), atteint une LQ de 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Il semble

que la valeur de $VG_{séd}$, de $0,02 \mu\text{g}/\text{kg}$, soit impossible à atteindre actuellement avec une méthode analytique usuelle.

Le $\log K_{ow}$, compris entre 3,1 et 4,1, ne permet pas non plus de statuer sur la matrice à suivre. La seule légère différence résidant dans les fréquences de quantification, la matrice sédiment semble mieux appropriée au suivi des composés du tributylétain. Cependant les LQ devront être plus performantes que ce soit dans les sédiments ou les eaux pour suivre les composés du tributylétain dans les masses d'eau.

3.4.5 Les diphényléthers bromés

Les fréquences de quantification des PBDE sont nulles, que ce soit dans les sédiments ou les eaux.

De même, les LQ sont supérieures à la $VG_{séd}$ et à la NQE_{eau} . Une diminution de la $LQ_{séd}$ d'un facteur 10 et de la LQ_{eau} d'un facteur 100 serait nécessaire pour atteindre 30% de la $VG_{séd}$ ou de la NQE_{eau} . Il est important de souligner qu'aucun laboratoire n'était agréé pour l'analyse des PBDE dans les sédiments à la date de février 2011 (Labeau, 2011) mais que la norme NF EN ISO 22032 (2009) permet d'atteindre des $LQ_{séd}$ de l'ordre de $0,05 \mu\text{g}/\text{kg}$ et donc de largement atteindre 30% de la $VG_{séd}$.

Seuls les $\log K_{ow}$ permettent de trancher : ils sont compris entre 4,28 et 9,4 selon le composé. Le $\log K_{ow}$ étant en moyenne supérieur à 5, la matrice sédiment semble appropriée pour le suivi des PBDE.

3.4.6 Le pentachlorophénol

Le pentachlorophénol n'est jamais quantifié dans les sédiments. Il l'est quelquefois dans les eaux, à hauteur de 0,4%.

Dans les sédiments, la $LQ_{séd}$ est inférieure à la $VG_{séd}$ mais ne permet pas d'atteindre 30% de celle-ci. En revanche, dans les eaux, la LQ_{eau} est assez performante pour atteindre la valeur équivalente à 30% de la NQE_{eau} .

La valeur du $\log K_{ow}$, légèrement supérieure à 5 tendrait à privilégier la matrice sédiment. Cependant, cette valeur de $\log K_{ow}$ est seulement supérieure à 5 de 0,1 unités. De plus, la fréquence de quantification est légèrement supérieure dans les eaux et la LQ_{eau} est assez performante, contrairement à celle sédiment. La matrice eaux semble donc appropriée pour le suivi du pentachlorophénol.

4. Conclusion

La directive fille (E.U, 2008) stipule que « les états membres procèdent à l'analyse tendancielle à long terme des concentrations des substances prioritaires énumérées à l'annexe 1, partie A, qui ont tendance à s'accumuler dans les sédiments et/ou le biote » (cf. annexe 1 qui liste les substances prioritaires considérées accumulables). Ainsi, il est possible d'avoir une image réelle de l'état des masses d'eau et de suivre sur le long terme les concentrations des substances prioritaires.

Dans les faits, il est possible que les $LQ_{séd}$ données par les laboratoires prestataires ne soient pas assez performantes et ne permettent pas de quantifier à un niveau suffisamment bas les substances recherchées dans les sédiments. Le tableau 6 ci-après résume, à partir de l'étude des LQ rendues par les laboratoires d'analyses prestataires pour le bassin RM&C, des fréquences de quantification, des $VG_{séd}$ ou des NQE_{eau} (théoriques provisoires pour les sédiments et réglementaires pour les eaux) et des $\log K_{ow}$ la matrice à suivre en préférence.

Tableau 6 : Matrice à analyser préférablement (selon fréquence de quantification et LQ) pour les 26 substances prioritaires et polluantes hydrophobes étudiées sur le bassin RM&C pour la période 2007-2009

Substance	Log Kow (a)	LQ sédiments (µg/kg)	VG _{séd} (µg/kg)	% mesures sédiments >LQ	LQ min / médiane labo agréés (µg/kg)	Matrice sédiment appropriée	LQ eaux (µg/L)	NQE _{eau} (µg/L)	% mesures eaux >LQ	Matrice eau appropriée
(1) Anthracène	4,45	20	35	33	1 / 10	X	0,01	0,1	1	
(2) Diphenyléthers bromés	4,3-9,4 (b)	10	6	0	20 / 20		0,01	0,0005 (c)	0	
(3) Cadmium	3,6 (b)	200	140-1200	29	100 / 200	X	0,2	0,08-0,25 (d)	0,1	
(4) Chloroalcanes C10-C13	4,5-8,7 (b)	100	1750	0	/	X	10	0,4	0	
(5) Chlorfenvinphos	3,81	10	1	0	20 / 20		0,02	0,1	0,1	X
(6) Chlorpyrifos	4,96	10	3	0	20 / 35		0,02	0,03	0,1	X
(7) DEHP	7,6	100	4720	44	/	X	1	1,3	1	
(8) Endosulfan	3,83	5	0,7	0	1 / 15		0,05-0,01	0,005	0	
(9) Fluoranthène	5,16	40	92	68	2 / 10	X	0,01	0,1	16	
(10) Hexachlorobenzène	5,73	10	29	0,8	1/10	X	0,01	0,01	0,2	
(11) Hexachlorobutadiène	4,78	1	71	0,7	5 / 5	X	0,5	0,1	0,3	
(12) Hexachlorocyclohexane	4,26	5	2	0-0,5	/		0,01	0,02	0-0,7	X
(13) Plomb	5,1 (b)	200	7000-75400	95	200 / 4000	X	0,2	7,2	8	
(14) Mercure	4,9 (b)	20	20-200	46	10 / 50	X	0,1	0,05	0,2	
(15) Naphthalène	3,3	25	48	15	10 / 25	X	0,02	2,4	11	X
(16) Nickel	4,6 (b)	200	6000-84000	98	200 / 1750	X	5	20	10	
(17) Nonylphénol (4-nonylphénol)	5,8	10	35	2	20 / 20	X	0,04	0,3	6,5	X
(18) Octylphénol (4-(1,1',3,3')-tétraméthylbutyl)-phénol)	3,7-5,3 (a) et (b)	10	41	0-3,1	20 / 20	X	0,04	0,1	0-0,6	
(19) Pentachlorobenzène	5,17	5	6	0,8	5 / 5	X	0,01	0,007	1	
(20) Pentachlorophénol	5,12	20	34	0	/		0,02	0,4	0,4	X
HAP										
(21-1) Benzo(a)pyrène	6,13	10	7600	77	2 / 10	X	0,001	0,05	43	
(21-2) Benzo(b)fluoranthène	5,78	10	Somme : 15	84	1 / 10	X	0,02	Somme : 0,03	13	
(21-3) Benzo(k)fluoranthène	6,11	10		71		X	0,01		5	
(21-4) Benzo(g,h,i)pérylène	6,63	10	Somme : 18	78	1 / 10	X	0,005	Somme : 0,002	9	
(21-5) Indéno(1,2,3-cd)pyrène	6,7	10		73	X	0,01	3			
(22) Composés du tributylétain	3,1-4,1 (b)	10	0,02	4	20 / 20		0,024	0,0002	0,8	
(23) Trichlorobenzènes	3,93-4,19	10	13	0,2 -2	5 / 5		0,01	0,4	0-3	X
(24) Trifluraline	5,34	5	6	0,2	/	X	0,02	0,03	0,3	X
(25) DDT total	5,87-6,91	5	84	0,8-3	/	X	0,01	0,025	0,1-0,3	
DDTpp			33		1 / 7,5	X		0,01		
Pesticides cyclodiènes										
(26-1) Aldrine	6,5	10	Somme : 3	0	1 / 1	X	0,01	Somme : 0,01	0	X
(26-2) Dieldrine	5,4	100		0	1 / 1	X	0,01		0	X
(26-3) Endrine	5,2	10		0	10 / 10		0,005		0	X
(26-4) Isodrine	6,75	10		0	1 / 1	X	0,01		0	X

(a) Source : <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/chemidlite.jsp>

(b) Source : http://www.aquaref.fr/substances_validees

(c) Pour le groupe de substances prioritaires « diphenyléthers bromés » retenu dans la décision 2455/2007/CE, une NQE n'est établie que pour les numéros des congénères 28, 47, 99, 100, 153 et 154.

(d) La NQE du cadmium varie selon la dureté de l'eau. Est ici donnée la NQE la plus stricte pour un cours d'eau de classe 1 (c'est-à-dire une concentration <40 mg CaCO₃/L).

Légende :

LQ_{séd} < 30% VG_{séd} ou LQ_{eau} < 30% NQE_{eau}
 30% VG_{séd} < LQ_{séd} < VG_{séd} ou 30% NQE_{eau} < LQ_{eau} < NQE_{eau}
 VG_{séd} < LQ_{séd} LQ ou NQE_{eau} < LQ_{eau}

Il est important de souligner que plus de la moitié des LQ rendues par les laboratoires d'analyses prestataires ne sont pas assez performantes pour atteindre 30% des $VG_{séd}$ ou des NQE_{eau} . C'est le cas de 18 $LQ_{séd}$ et 17 LQ_{eau} . Pour que les critères de la directive QA/QC (EC, 2009) soient respectés, les agences de l'eau devront demander aux laboratoires prestataires d'améliorer les performances de leurs méthodes analytiques en terme de LQ pour qu'elles puissent atteindre des valeurs correspondantes à 30% des $VG_{séd}$ ou des NQE_{eau} .

Le tableau 7 synthétise par familles de substances la matrice qui semble appropriée pour le suivi des contaminants, à partir des fréquences de quantification obtenues sur le bassin RM&C pour la période 2007-2009, et les LQ qui seraient à diminuer pour atteindre les valeurs équivalentes à 30% des $VG_{séd}$ ou NQE_{eau} :

- Les HAP, les métaux et les phtalates (DEHP): la matrice sédiment semble appropriée pour le suivi de ces familles vu les fréquences de quantification bien supérieures dans les sédiments par rapport aux eaux. Parmi ces substances certaines ne disposent pas de $LQ_{séd}$ assez performantes dans les sédiments, mais les $LQ_{séd}$ proposées par des laboratoires agréés permettent d'atteindre les valeurs équivalentes à 30% des $VG_{séd}$.
- Les chlorophénols (pentachlorophénol) : la matrice sédiment ne semble pas appropriée pour le suivi des chlorophénols. Les LQ_{eau} sont assez performantes et le pentachlorophénol est parfois quantifié dans les eaux et jamais dans les sédiments.
- Les alkylphénols : la matrice sédiment est appropriée. La seule LQ à diminuer est la LQ_{eau} de l'octylphénol, qui devrait diminuer d'un facteur 2 pour atteindre 30% de la NQE_{eau} .
- Les diphenyléthers bromés et les organochlorés sont à suivre de préférence dans les sédiments. Ces composés sont très hydrophobes et, même si la $LQ_{séd}$ ne permet pas toujours d'atteindre 30% des $VG_{séd}$, dans le pire des cas, une diminution d'un facteur 10 des $LQ_{séd}$ permettrait d'atteindre de telles valeurs.
- Les pesticides et les organoétains (composés du tributylétain) présentent des LQ eaux et sédiments très élevées par rapport aux NQE_{eau} et $VG_{séd}$ correspondantes. Tant qu'une amélioration notable dans les LQ ne sera pas observée, aucune des 2 matrices ne pourra être considérée réellement appropriée pour le suivi de ces 2 familles.

Tableau 7 : Matrice à analyser préférablement selon les familles de contaminants étudiés sur le bassin RM&C pour la période 2007-2009

Familles de contaminants	Matrice à surveiller	Recommandations / Observations
HAP	Sédiments	4 $LQ_{séd}$ à diminuer d'un facteur 2 à 2,5 pour atteindre les valeurs équivalentes à 30% des $VG_{séd}$. Des laboratoires agréés réussissent à atteindre de telles valeurs.
Diphényléthers bromés	Sédiments	$LQ_{séd}$ à diminuer d'un facteur 10 ou LQ_{eau} à diminuer d'un facteur 100 pour atteindre 30% des $VG_{séd}$ ou des NQE_{eau} . Le suivi des sédiments n'est recommandé que compte tenu du log K_{ow} élevé des PBDE.
Métaux	Sédiments	2 $LQ_{séd}$ à diminuer d'un facteur 5 pour atteindre les valeurs équivalentes à 30% des $VG_{séd}$. Cependant, si l'on compare les $LQ_{séd}$ aux TEC (Treshold Effect Concentration), elles sont suffisamment performantes pour atteindre 30% de ces valeurs.
Phtalates	Sédiments	<i>Sans objet</i>
Organochlorés	Sédiments	Une diminution des $LQ_{séd}$ d'un facteur 2 ou 3 pour l'hexachlorobenzène, le pentachlorobenzène et les trichlorobenzènes est nécessaire pour atteindre 30% des $VG_{séd}$.
Pesticides	Sédiments ou eaux	De façon globale, que ce soit dans les sédiments et les eaux, les $LQ_{séd}$ et LQ_{eau} des pesticides ne sont pas assez performantes : parmi 6 pesticides seules la LQ_{eau} du chlorfenvinphos et la $LQ_{séd}$ du DDT conviennent.
Alkylphénols	Sédiments	<i>Sans objet</i> .
Chlorophénols	Eaux	<i>Sans objet</i>
Organoétains	Sédiments ou eaux	La fréquence de quantification est légèrement plus élevée dans les sédiments que dans les eaux. Cependant la $LQ_{séd}$ et la LQ_{eau} devront diminuer d'un facteur 2000 et 400 pour atteindre respectivement 30% de la $VG_{séd}$ et de la NQE_{eau} .

Il est important de rappeler que les conclusions obtenues ici correspondent à l'exploitation des données obtenues sur le bassin RM&C seulement et pour la période 2007-2009. Un nouveau marché a été signé à partir de 2010 entre l'agence de l'eau RMC et ses prestataires. Les LQ proposées par le laboratoire d'analyse sont peut-être maintenant plus performantes et suffisantes pour atteindre 30% des $VG_{\text{séd}}$ ou des NQE_{eau} que ce soit dans les sédiments ou les eaux. De plus, pour la matrice eau, un nouvel agrément avec des LQ_{eau} à atteindre parfois plus faibles que les valeurs demandées auparavant a été publié sous forme d'arrêté (MEDDTL, 2011) suivi d'un avis (MEDDTL, 2012) relatifs aux LQ à atteindre. Il faut en outre rappeler que les conclusions obtenues pour la matrice sédiment l'ont été en comparant les $LQ_{\text{séd}}$ à des valeurs guides théoriques, calculées à partir des valeurs seuils dans l'eau. Cette comparaison sera à effectuer à nouveau lorsque des NQE sédiment réglementaires existeront, en les comparant aux nouvelles LQ des laboratoires, afin d'avoir une vision plus exacte des capacités des laboratoires au regard des besoins analytiques nécessaires pour surveiller la matrice sédiment correctement.

Il est également important de souligner que le suivi des sédiments ne pourra être opérationnel que si les méthodes analytiques appliquées par les laboratoires d'analyses présentent des incertitudes considérées acceptables en comparaison aux incertitudes des méthodes destinées à l'analyse des eaux. Les incertitudes liées à l'analyse des sédiments devront être connues et maîtrisées. Les agences de l'eau devront tenir compte de cette information, autant que des LQ des méthodes d'analyse, pour choisir le laboratoire d'analyses prestataire.

En conclusion, l'objectif était de mettre en évidence les substances quantifiées (ou non) dans les sédiments et/ou dans les eaux afin d'accompagner les donneurs d'ordre dans le choix de la matrice à suivre. Les conclusions présentées dans ce document ont été obtenues d'après l'étude des fréquences de quantification et des LQ du laboratoire prestataire à partir des données de surveillance du bassin RM&C pour la période 2007-2009. Enfin, il est nécessaire de rappeler que le but de cette étude n'est pas de se substituer aux donneurs d'ordre dans le choix de la matrice à suivre lors de la surveillance des milieux ; en effet ce choix dépend aussi des objectifs du suivi à mettre en place (ex. : suivi des tendances, comparaison aux NQE).

Il sera important à terme, après une étude similaire au niveau national (i.e., étude des fréquences de quantification et des LQ des laboratoires prestataires), de faire des recommandations sur l'évolution du suivi des substances prioritaires DCE sur support eau. Par exemple, pour les substances dont on sait qu'elles ne sont plus utilisées depuis des années et qui également, ne sont jamais retrouvées dans le milieu (cas par exemple des pesticides cyclodiènes), le suivi d'une matrice intégratrice telle que les sédiments pourrait être jugée suffisante dans un premier temps, avant, à terme, l'arrêt définitif du suivi de ces substances.

Bibliographie

AFNOR. NF EN ISO 22032. Qualité de l'eau - Dosage d'une sélection d'éthers diphényles polybromés dans des sédiments et des boues d'épuration - Méthode par extraction et chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse. 2009 37 p.

CMA. Drafting group sediment and biota chemical monitoring. Ineris, ISS, JRC IES et IRSA. Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the water framework directive, version 7, juin 2010, 72 p.

De Vos, W., Tarvainen, T., Salminen, R., Reeder, S., De Vivo, B., Demetriades, A., Pirc, S., Batista, M.J., Marsina, K., Ottesen, R.T., O'Connor, P.J., Bidovec, M., Lima, A., Siewers, U., Smith, B., Taylor, H., Shaw, R., Salpeteur, I., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Slaninka, I., Lax, K., Gravesen, P., Birke, M., Breward, N., Ander, E.L., Jordan, G., Duris, M., Klein, P., Locutura, J., Bel-lan, A., Pasieczna, A., Lis, J., Mazreku, A., Gilucis, A., Heitzmann, P., Klaver, G. & Petersell, V. Geochemical Atlas of Europe. Part 2 - Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications. Geological Survey of Finland, Espoo, 2006, 692 p.

E.C., directive 2008/105/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 85/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE. /JO L 348 du 24.12.2008, 2008, /84-97.

E.C., directive 2009/90/CE de la Commission du 31 juillet 2009 établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux. 201, /36-38.

Labeau - Gestion des agréments laboratoires. <http://www.labeau.ecologie.gouv.fr/>. Extraits des données des LQ des méthodes d'analyses des sédiments des laboratoires agréés à la date de février 2011 (fournis par Anne Morin, communication personnelle).

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

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

MEDD. Circulaire DCE 2005/12 n° 14 du 28 juillet 2005 relative à la définition du "bon état" et à la constitution des référentiels pour les eaux douces de surface (cours d'eau, plans d'eau), en application de la directive européenne 2000/60/DCE du 23 octobre 2000, ainsi qu'à la démarche à adopter pendant la phase transitoire (2005-2007). 2005, 21p.

MEDDTL. Arrêté du 27 octobre 2011 portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement. 2011, 11 p.

MEDDTL. Avis relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques. 2012, 16 p.

Salminen, R., Batista, M.J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P.J., Olsson, S.Å., Ottesen, R.T., Petersell, V., Plant, J.A., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandström, H., Siewers, U., Steinfeld, A. & Tarvainen, T. FOREGS Geochemical Atlas of Europe, Part 1: Background Information, Methodology and Maps. Geological Survey of Finland, Espoo, 2005, 526 p.

Strub M.P. N° CAS du nonylphénol et de l'octylphénol. INERIS/Aquaref, 2010, 12 p.

Annexe 1 : Les substances à suivre dans les sédiments et/ou le biote selon la directive fille NQE (EC, 2008) ou la circulaire 2007 (MEDAD, 2007)

N°	Substance prioritaire ou polluante	Suivi dans la DCE 2008 dans les sédiments et/ou le biote	Suivi dans la circulaire 2007 dans les sédiments
(1)	Alachlore		
(2)	Anthracène	X	X
(3)	Atrazine		
(4)	Benzène		
(5)	Diphényléthers bromés	X	X
(6)	Cadmium	X	X
(6 bis)	Tétrachlorure de carbone		
(7)	Chloroalcanes C10-C13	X	X
(8)	Chlorfenvinphos		X
(9)	Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos)		X
(9bis)	Pesticides cyclodiènes Aldrine Dieldrine Endrine Isodrine		X
(9 ter)	DDT total para-para-DDT		X
(10)	1,2-dichloroéthane		
(11)	Dichlorométhane		
(12)	Di(2-éthylhexyl)phthalate (DEHP)	X	X
(13)	Diuron		
(14)	Endosulfan		X
(15)	Fluoranthène	X	X
(16)	Hexachlorobenzène	X	X
(17)	Hexachlorobutadiène	X	X
(18)	Hexachlorocyclohexane	X	X
(19)	Isoproturon		
(20)	Plomb	X	X
(21)	Mercure	X	X
(22)	Naphthalène		X
(23)	Nickel		X
(24)	Nonylphénol		X
(25)	Octylphénol		X
(26)	Pentachlorobenzène	X	X
(27)	Pentachlorophénol		X
(28)	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) Benzo(a)pyrène Benzo(b)fluoranthène Benzo(k)fluoranthène Benzo(g,h,i)pérylène Indéno(1,2,3-cd)pyrène	X	X
(29)	Simazine		
(29 bis)	Tétrachloroéthylène		
(29 ter)	Trichloroéthylène		
(30)	Composés du tributylétain	X	X
(31)	Trichlorobenzènes (tous les isomères)		X
(32)	Trichlorométhane		
(33)	Trifluraline		X

