SUBSTANCES PRIORITAIRES CANDIDATES DCE : METHODES D'ANALYSE DISPONIBLES ET CAPACITES ANALYTIQUES DES LABORATOIRES

IA02-Amélioration des méthodes d'analyse chimique

E. Mathon, L. Amalric, J.P. Ghestem (BRGM)
S. Schiavone, M. Coquery (CEMAGREF)

DECEMBRE 2011

Programme scientifique et technique
Année 2011

Document final

En partenariat avec

Avec l'approbation et le soutien de

et le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2011.

Auteur (s) :

Emilie Mathon, Laurence Amalric et Jean-Philippe Ghestem
BRGM
l.amalric@brgm.fr, *jp.ghestem@brgm.fr*

Séverine. Schiavone et Marina. Coquery
CEMAGREF
marina.coquery@cemagref.fr

Vérification du document :

B Lopez
BRGM
b.lopez@brgm.fr

MP Strub
INERIS
Marie-Pierre.STRUB@ineris.fr

S. Lardy Fontan
LNE
Sophie.Lardy-Fontan@lne.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, Pierre-françois.staub@onema.fr

Etablissement : JP Ghestem, jp.ghestem@brgm.fr

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

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

SUBSTANCES PRIORITAIRES CANDIDATES DCE : METHODES D'ANALYSE DISPONIBLES ET CAPACITES ANALYTIQUES DES LABORATOIRES

E. MATHON, L. AMALRIC, J.P. GHESTEM (BRGM)
S. SCHIAVONE, M. COQUERY (CEMAGREF)

RESUME

Le bon état chimique d'une masse d'eau de surface est défini pour la Directive Cadre sur l'Eau (DCE, Directive 2000/60/CE) à partir des concentrations de 41 substances prioritaires. La liste de ces 41 substances est indiquée dans l'annexe X de cette directive 2000/60/CE, et depuis 2008 par la directive 2008/105/CE qui précise les normes de qualité environnementale auxquelles les concentrations de ces substances doivent être comparées afin de définir l'état chimique d'une masse d'eau de surface.
La DCE prévoit que la liste des substances prioritaires soit revue régulièrement. Début 2011, le groupe d'expert européen WG E (groupe de travail de la commission européenne sur les substances prioritaires, Working Group E) a proposé une nouvelle liste de substances candidates à devenir substances prioritaires. La commission européenne devra se prononcer pour la révision de la liste et notamment pour la prise en compte ou non de ces substances « candidates ».

Ces substances sont pour certaines des substances dont les méthodes d'analyse sont encore peu répandues dans les laboratoires européens et français ou pour lesquelles il n'existe pas de méthode normalisée. Ce rapport fait une synthèse des méthodes d'analyse disponibles et des capacités analytiques des laboratoires français pour ces 18 substances ou familles de substances pour les matrices eau, sédiment et biote. Pour quelques substances, des données issues des programmes de surveillance actuels sont présentées. Ce rapport pourra être utilisé par exemple dans la préparation des futures exigences nationales pour la surveillance de ces substances et pour la rédaction des cahiers des charges analytiques.

Mots clés :

Directive 2008/105/CE, substances candidates, norme, analyse, eaux, sédiments, biote, substances prioritaires.

CANDIDATES WFD PRIORITY SUBSTANCES: METHODS OF ANALYSIS AND ANALYTICAL CAPACITY OF LABORATORIES

E. MATHON, L. AMALRIC, J.P. GHESTEM (BRGM)
S. SCHIAVONE, M. COQUERY (CEMAGREF)

ABSTRACTS

The chemical status of surface water is defined for the Water Framework Directive (WFD, Directive 2000/60/EC) by concentrations of 41 priority substances. The list of these 41 substances is indicated in Annex X of Directive 2000/60/EC, and since 2008 by Directive 2008/105/EC, which sets out environmental quality standards with which the concentrations of these substances should be compared to define the chemical status of a body of surface water.

The WFD requires that the list of priority substances is reviewed regularly. In early 2011, the European expert group WG E(Working Group of the European Commission on the priority substances, Working Group E) has proposed a list of candidate priority substances. The European Commission will have to decide on the revision of the list and particularly on the addition of these "candidates" substances.

These "candidates" substances are substances for which analytical methods are still not widely used in European and French laboratories or for which there is no standard method. This report summarizes the available analytical methods and analytical capabilities of French laboratories for these 18 substances or groups of substances and for water, sediment and biote matrixes. It may be used for example in the preparation of future national requirements for monitoring of these substances and for the drafting of analytical specifications.

Key words :

Directive 2008/105/CE, candidates substances, standard, analysis, water, sediment, biote, Priority substances.

Document public

Substances prioritaires candidates DCE : méthodes d'analyse disponibles et capacités analytiques des laboratoires

Rapport final

BRGM/RP-60413-FR
Décembre 2011

Étude réalisée dans le cadre des projets
de Service public du BRGM

E. Mathon
Avec la collaboration de
L. Amalric, J-P. Ghestem (BRGM),
S. Schiavone, M. Coquery (Cemagref)

Vérificateur :	**Approbateur :**
Nom :B LOPEZ	Nom : G HERVOUET
Date : 05/01/12	Date :10/01/12
Signature :	Signature **:**

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique, l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2008.

Cemagref
Sciences, eaux & territoires

ONEMA
Office national de l'eau et des milieux aquatiques

AQUAREF

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Mots clés : Directive 2008/105/CE, substances candidates, norme, analyse, eaux, sédiments, biote, substances prioritaires candidates DCE.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

MATHON E. AMALRIC L. GHESTEM J.P. SCHIAVONE S. COQUERY M. (2011) - Substances prioritaires candidates DCE : méthodes d'analyse disponibles et capacités analytiques des laboratoires. Rapport BRGM/RP-60413-FR, 189 pages

© BRGM, 2011, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Le bon état chimique d'une masse d'eau est défini pour la Directive Cadre sur l'Eau (DCE, Directive 2000/60/CE) à partir des concentrations de 41 substances prioritaires. La liste de ces 41 substances est indiquée dans l'annexe X de la directive 2000/60/CE, et depuis 2008 par la directive 2008/105/CE qui précise les normes de qualité environnementale (NQE) auxquelles les concentrations de ces substances mesurées dans les eaux doivent être comparées afin de définir l'état chimique d'une masse d'eau de surface.

La DCE prévoit que la liste des substances prioritaires soit revue régulièrement. Début 2011, le groupe d'expert européen WG E (groupe de travail de la commission européenne sur les substances prioritaires, Working Group E) a proposé une nouvelle liste de substances candidates au statut de substances prioritaires. La commission européenne devra se prononcer sur la révision de la liste et notamment pour la prise en compte ou non de ces substances « candidates ».

Ces substances « candidates » sont pour certaines des substances pour lesquelles les méthodes d'analyse sont encore peu répandues dans les laboratoires européens et français ou pour lesquelles il n'existe pas de méthode normalisée. Ce rapport fait une synthèse des méthodes d'analyse disponibles et des capacités analytiques des laboratoires français pour ces 18 substances ou familles de substances. Il pourra être utilisé par exemple dans la préparation des futures exigences nationales pour la surveillance de ces substances et pour la rédaction des cahiers des charges analytiques.

Outre des généralités sur chaque substance, les principales données qui ont été recherchées pour rédiger ce rapport sont :

- le nombre de laboratoires agréés ou accrédités pour l'analyse de cette substance dans les eaux ou les sédiments,
- les méthodes d'analyses normalisées pour l'analyse dans les eaux, les sédiments ou le biote,
- les méthodes et les limites de quantification déclarées par les laboratoires,
- les outils de contrôles qualité disponibles et notamment les essais interlaboratoires,
- les programmes de surveillance intégrant actuellement ces substances (enquête auprès des agences et offices de l'eau).

L'exploitation de ces données met en évidence des différences fortes entre les 18 substances ou familles de substances en ce qui concerne les capacités analytiques, la disponibilité de méthodes et d'outils de contrôle qualité ainsi que sur la disponibilité de données de surveillance au plan national. Ces différences sont fortes aussi en fonction des matrices étudiées.

De façon générale, dans le cas de l'analyse dans l'eau, pour 12 de ces 18 substances, des laboratoires sont accrédités (au moins 10) et disposent de méthodes internes

validées. Cependant les propositions de normes de qualité provisoires (NQEp) sont parfois très basses et l'officialisation de ces normes rendrait les performances actuelles insuffisantes pour effectuer des surveillances conformes aux exigences de la DCE.

Pour le zinc, l'aclonifène et la terbutryne, des données de surveillance nationale existent déjà principalement dans les eaux de surface continentales et les eaux souterraines. Des méthodes d'analyse normalisées existent et le nombre de laboratoires pratiquant les analyses dans le cadre de l'accréditation est important (plus de 20 pour les eaux). Pour le quinoxyfène, le nombre de laboratoires accrédités est satisfaisant (8) et les limites de quantification sont en accord avec la NQEp. Cependant, les outils de contrôle qualité externe sont inexistants et restent donc à développer. Pour les PCB indicateurs, les cyanures libres, la cyperméthrine, le dichlorvos, le dicofol, l'heptachlore, et l'heptachlore époxyde, des données de surveillance existent (principalement sur eaux de surface et eaux souterraines mais aussi sur sédiments) et le nombre de laboratoires accrédités est important (plus de 10) mais pour des niveaux de concentrations bien supérieurs aux exigences des NQEp. Pour le bifénox, les dioxines, les PCB-DL, le diclofénac, le 17-alpha-éthynilestradiol, l'estradiol et l'acide perfluorooctane sulfonique, la pratique sous accréditation est existante mais rare (en général moins de 5). Le suivi de ces molécules dans le réseau national est récent et isolé. Le cas de l'hexabromocyclododécane et de l'irgarol est critique (très peu de laboratoires accrédités respectivement 0 et 1, pas de méthode disponible, pas d'outils de contrôle qualité) et le suivi national est inexistant.

En ce qui concerne les sédiments et le biote, le constat montre que pour la majorité de ces substances, très peu de méthodes existent ; et peu de laboratoires sont accrédités pour les sédiments. Ainsi, aucun laboratoire n'est accrédité pour les sédiments mis à part pour dichlorvos (2), Heptachlore et heptachlore epoxyde (12), PCB (21) dioxines (4) et zinc (31). Les capacités analytiques sont donc globalement faibles pour ces deux matrices.

Le rapport fournit en conclusion un tableau récapitulatif des informations principales du rapport ainsi qu'une conclusion par substance sur la faisabilité analytique prenant en compte notamment les exigences relatives aux niveaux de concentration imposés par les NQEp.

L'ensemble de ces données permettra, après validation et publication de la liste des nouvelles substances prioritaires et des NQE associées, de prioriser les travaux dont ceux d'AQUAREF (développement de méthodes, organisation d'essais interlaboratoires) qui permettront une surveillance fiable sur ces substances dans le cadre de la DCE.

Sommaire

1. Introduction 15

2. Remerciements 19

3. Liste des abréviations 21

4. Méthodologie appliquée 23

4.1. DONNEES GENERALES 23

4.2. NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE (NQE) 23

4.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES 24

4.4. CAPACITES DES LABORATOIRES 24

4.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU 25

4.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE 25

4.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE 25

5. Aclonifène 27

5.1. DONNEES GENERALES 27

5.2. NORMES DE QUALITE 27

5.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DE L'ACLONIFENE 27

5.3.1. Eaux 27

5.3.2. Sédiments 28

5.3.3. Biote 29

5.4. CAPACITES DES LABORATOIRES 29

5.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU 30

5.6. DISPONIBLITE DES CONTROLES QUALITE 32

5.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE 32

6. Bifénox 35

6.1. DONNEES GENERALES 35

6.2. NORMES DE QUALITE 35

6.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DU BIFENOX 36
6.3.1. Eaux 36
6.3.2. Sédiments 36
6.3.3. Biote 37

6.4. CAPACITES DES LABORATOIRES 37

6.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU 38

6.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE 40

6.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE 40

7. Cyanures libres 41

7.1. DONNEES GENERALES 41

7.2. NORMES DE QUALITE 43

7.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DES CYANURES LIBRES 43
7.3.1. Eaux 43
7.3.2. Sédiments 44
7.3.3. Biote 45

7.4. CAPACITES DES LABORATOIRES 45

7.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU 46

7.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE 48

7.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE 49

8. Cybutryne – Irgarol 51

8.1. DONNEES GENERALES 51

8.2. NORMES DE QUALITE 51

8.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DE L'IRGAROL 51
8.3.1. Eaux 51
8.3.2. Sédiments 52
8.3.3. Biote 52

8.4. CAPACITES DES LABORATOIRES 52

8.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU.....53

8.6. DISPONIBLITE DES CONTROLES QUALITE.....53

8.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE.....53

9. Cyperméthrine 55

9.1. DONNEES GENERALES.....55

9.2. NORMES DE QUALITE.....55

9.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DE LA CYPERMETHRINE.....56

9.3.1. Eaux.....56

9.3.2. Sédiments.....56

9.3.3. Biote.....57

9.4. CAPACITES DES LABORATOIRES.....57

9.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU.....58

9.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE.....60

9.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE.....60

10. Dichlorvos 63

10.1. DONNEES GENERALES.....63

10.2. NORMES DE QUALITE.....63

10.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DU DICHLORVOS.....64

10.3.1. Eaux.....64

10.3.2. Sédiments.....65

10.3.3. Biote.....65

10.4. CAPACITES DES LABORATOIRES.....66

10.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU.....67

10.6. DISPONIBLITE DES CONTROLES QUALITE.....69

10.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE.....69

11. Diclofénac.....71

11.1. DONNEES GENERALES.....71

11.2. NORMES DE QUALITE 71

11.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DU DICLOFENAC 71
11.3.1. Eaux 71
11.3.2. Sédiments 72
11.3.3. Biote 72

11.4. CAPACITES DES LABORATOIRES 72

11.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU 73

11.6. DISPONIBLITE DES CONTROLES QUALITE 73

11.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE 74

12. Dicofol 75

12.1. DONNEES GENERALES 75

12.2. NORMES DE QUALITE 75

12.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DU DICOFOL 76
12.3.1. Eaux 76
12.3.2. Sédiments 76
12.3.3. Biote 76

12.4. CAPACITES DES LABORATOIRES 77

12.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU 78

12.6. DISPONIBLITE DES CONTROLES QUALITE 80

12.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE 80

13. Dioxines et PCB 81

13.1. DONNEES GENERALES 81
13.1.1. PCB 81
13.1.2. Dioxines 81

13.2. NORMES DE QUALITE 85

13.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DES PCB ET DIOXINES 85
13.3.1. Eaux 85
13.3.2. Sédiments 86
13.3.3. Biote 88

13.4. CAPACITES DES LABORATOIRES 90
13.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU 92
13.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE 94
13.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE 94
14. Heptachlore 97
14.1. DONNEES GENERALES 97
14.2. NORMES DE QUALITE 97
14.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DE L'HEPTACHLORE 98
14.3.1. Eaux 98
14.3.2. Sédiments 98
14.3.3. Biote 99
14.4. CAPACITES DES LABORATOIRES 99
14.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU 100
14.6. DISPONIBLITE DES CONTROLES QUALITE 102
14.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE 103
15. Heptachlore époxyde 105
15.1. DONNEES GENERALES 105
15.2. NORMES DE QUALITE 105
15.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DE L'HEPTACHLORE EPOXYDE 106
15.3.1. Eaux 106
15.3.2. Sédiments 106
15.3.3. Biote 106
15.4. CAPACITES DES LABORATOIRES 107
15.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU 108
15.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE 110
15.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE 111
16. Hexabromocyclododécane 113

16.1. DONNEES GENERALES 113

16.2. NORMES DE QUALITE 114

16.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DE L'HEXABROMO-CYCLODODECANE 114
16.3.1. Eaux 114
16.3.2. Sédiments 115
16.3.3. Biote 115

16.4. CAPACITES DES LABORATOIRES 115

16.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU 116

16.6. DISPONIBLITE DES CONTROLES QUALITE 116

16.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE 116

17. Acide perfluorooctane sulfonique (PFOS) 117

17.1. DONNEES GENERALES 117

17.2. NORMES DE QUALITE 118

17.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DE L'ACIDE PERFLUOROOCTANE SULFONIQUE 118
17.3.1. Eaux 118
17.3.2. Sédiments 118
17.3.3. Biote 118

17.4. CAPACITES DES LABORATOIRES 119

17.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU 120

17.6. DISPONIBLITE DES CONTROLES QUALITE 121

17.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE 121

18. Quinoxyfène 123

18.1. DONNEES GENERALES 123

18.2. NORMES DE QUALITE 123

18.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DU QUINOXYFENE 124
18.3.1. Eaux 124
18.3.2. Sédiments 125

18.3.3. Biote 125
18.4. CAPACITES DES LABORATOIRES 126
18.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU 127
18.6. DISPONIBLITE DES CONTROLES QUALITE 129
18.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE 129
19. Terbutryne 131
19.1. DONNEES GENERALES 131
19.2. NORMES DE QUALITE 131
19.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DE LA TERBUTRYNE 132
19.3.1. Eaux 132
19.3.2. Sédiments 132
19.3.3. Biote 133
19.4. CAPACITES DES LABORATOIRES 133
19.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU 134
19.6. DISPONIBLITE DES CONTROLES QUALITE 136
19.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE 136
20. Ibuprofène 137
20.1. DONNEES GENERALES 137
20.2. NORMES DE QUALITE 137
20.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DE L'IBUPROFENE 137
20.3.1. Eaux 137
20.3.2. Sédiments 138
20.3.3. Biote 138
20.4. CAPACITES DES LABORATOIRES 138
20.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU 139
20.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE 140
20.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE 140

21. Zinc 141

21.1. DONNEES GENERALES 141

21.2. NORMES DE QUALITE 141

21.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DU ZINC 141
21.3.1. Eaux 141
21.3.2. Sédiments 142
21.3.3. Biote 144

21.4. CAPACITES DES LABORATOIRES 145

21.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU 146

21.6. DISPONIBLITE DES CONTROLES QUALITE 148

21.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE 148

22. 17-alpha-estradiol, 17-bêta-estradiol et 17-alpha-éthynilestradiol 149

22.1. DONNEES GENERALES 149

22.2. NORMES DE QUALITE 150

22.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES 150
22.3.1. Eaux 150
22.3.2. Sédiments 150
22.3.3. Biote 151

22.4. CAPACITES DES LABORATOIRES 151

22.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU 152

22.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE 153

22.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE 153

23. Tableaux de synthèse 155

23.1. MATRICE EAU 155

23.2. MATRICES SEDIMENTS ET BIOTE 159

24. Conclusion 163

25. Bibliographie 167

Liste des annexes

Annexe 1 Normes et méthodes reconnues pour l'analyse des substances candidates dans les sédiments 171

Annexe 2 Normes et méthodes reconnues pour l'analyse des substances candidates dans le biote 181

1. Introduction

Ce rapport a été élaboré dans le cadre du programme AQUAREF pour l'année 2011 et des conventions de partenariat ONEMA-BRGM et ONEMA-Cemagref 2011. Il a été rédigé par le BRGM en collaboration avec le Cemagref.

La Directive 2008/105/CE [1] du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 établit des normes de qualité environnementale (NQE) **pour les eaux de surface**, et modifie la directive 2000/60/CE (Directive Cadre sur l'Eau) [2]. Ces NQE sont établies pour une liste de substances prioritaires mentionnées dans les annexes I et II de la directive. Ces substances ont déjà été intégrées depuis plusieurs années dans les programmes de surveillance nationaux des états membres puisqu'elles participent à l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau de surface.

La DCE prévoit que la liste des substances prioritaires soit revue régulièrement (réexamen de l'annexe X de la directive 2000/60/CE [2]). Depuis 2009, des travaux et des discussions ont eu lieu au sein de groupes d'experts européens dont le groupe WGE sur la sélection de ces nouvelles substances prioritaires. Courant 2010, une liste provisoire de substances a été établie. Pour chaque substance et uniquement pour les eaux de surface, des valeurs seuils provisoires (NQEp) ont été proposées sur la base principalement de données écotoxicologiques. Cette liste devrait être officialisée par la commission européenne au début 2012.

En France, des programmes de surveillance de ces substances dans les eaux ou les sédiments seront lancés en 2012 (néanmoins pour quelques-unes de ces substances, ces programmes existent déjà).

Les nouvelles substances prioritaires n'ont pas vocation (hormis pour les pesticides) à intégrer les programmes de surveillance des eaux souterraines. Des données concernant ces masses d'eau sont cependant intégrées dans le rapport car certaines de ces substances sont ou seront recherchées dans ces masses d'eau y compris à titre exploratoire. Dans tous les cas, les NQEp ne doivent pas être considérées comme des normes applicables en eau souterraine. Elles ne concernent que les eaux de surface. Pour les eaux souterraines, seule la valeur de 0,1µg/l pour les substances pesticides a été considérée.

L'objectif principal de ce rapport est de faire le point sur les méthodes disponibles pour l'analyse de ces substances dans les eaux, les sédiments et le biote, ainsi que sur les capacités analytiques actuelles des laboratoires français (notamment en termes d'accréditation et d'agrément) pour la matrice « eaux douces » (matrice faisant référence aux termes du COFRAC et de l'arrêté agrément, par opposition aux eaux salines). Ce rapport pourra être utilisé dans la préparation des cahiers des charges relatifs à la surveillance de ces substances.

La liste des substances candidates est présentée dans les tableaux ci-après.

Il s'agit de la liste provisoire de substances en discussion au sein du groupe WGE au moment du démarrage de la préparation de ce rapport (début 2011). Il ne s'agit pas de la liste définitive des futures substances prioritaires (ni des données NQE définitives – cf. suite du rapport).

Substance	Numéro CAS	Numéro SANDRE
Aclonifène	74070-46-5	1688
Bifénox	42576-02-3	1119
Cyanures libres	57-12-5	1084
Cybutryne - Irgarol®	28159-98-0	1935
Cyperméthrine	52315-07-8	1140
Dichlorvos	62-73-7	1170
Diclofénac	15307-86-5	5349
Dicofol	115-32-2	1172
Dioxines		
17-alpha-éthynilestradiol (EE2)	57-63-6	2629
Heptachlore	76-44-8	1197
Heptachlore époxyde Cis	1024-57-3	1748
Hexabromocyclododécane 1,3,5,7,9,11	25637-99-4	
Hexabromocyclododécane 1,2,5,6,9,10	3194-55-6	
alpha-hexabromocyclododécane	134237-50-6	6651
bêta-hexabromocyclododécane	134237-51-7	6652
gamma-hexabromocyclododécane	134237-52-8	6653
Acide perfluorooctane sulfonique (PFOS) et ses sels	1763-23-1	6560
PCB		
Quinoxyfène	124495-18-7	2028
Terbutryne	886-50-0	1269
17-bêta-estradiol	50-28-2	5397
Ibuprofène	15687-27-1	5350
Zinc	7440-66-6	1383

Tableau 1 : Liste provisoire des substances candidates (Février 2011)

17-alpha-estradiol	57-91-0	5399
Heptachlore époxyde Trans	28044-83-9	1749
Heptachlore époxyde (somme cis trans)		1198

Tableau 2 : Substances isomères des substances candidates

Certaines substances ont déjà fait l'objet d'une étude similaire en 2009 [3]. Dans ce rapport, les données ont été mises à jour.

Avertissement

Ce rapport est rédigé durant l'année 2011. Au cours de cette année, des discussions importantes ont lieu :

- **Au niveau européen concernant le choix des substances du Tableau 1 qui seront choisies pour devenir substances prioritaires et les NQE associées**

- **Au niveau français, concernant la nouvelle version de l'agrément des laboratoires qui pourrait inclure certaines des substances du Tableau 1 et fixer des exigences de performance pour ces substances.**

Ces discussions aboutiront en toute fin d'année 2011 ou début 2012 et les conclusions de ces discussions ne pourront pas être prises en compte dans le cadre de ce rapport. Il sera bien sûr nécessaire au cours de l'année 2012 de confronter les résultats de ce rapport avec les résultats des discussions mentionnées ci-dessus.

2. Remerciements

Les auteurs remercient l'ensemble des Agences et Offices de l'Eau pour la mise à disposition des données de surveillance sur ces substances ainsi que des caractéristiques de performance liées à ces données (limite de quantification).

Les auteurs remercient également les laboratoires ayant répondu au questionnaire et transmis les informations quant à leurs méthodes d'extraction et d'analyse des substances candidates :

- laboratoire OEHC,
- laboratoire Eurofins,
- laboratoire départemental de la Côte d'Or,
- laboratoire de Rouen,
- Anjou Laboratoire,
- laboratoire départemental d'analyses de la Corrèze,
- laboratoire départemental d'analyses du Var,
- laboratoire LCDI
- laboratoire départemental d'analyses de la Drôme,

Enfin, les auteurs remercient les organismes AGLAE et BIPEA pour la fourniture de données liées à la disponibilité d'essais interlaboratoires sur ces substances.

3. Liste des abréviations

- AFNOR : Association Française de Normalisation
- AFSSA : Agence française de sécurité sanitaire des aliments
- AG : Agence de l'eau Adour-Garonne
- AP : Agence de l'eau Artois-Picardie
- CEN :Comité européen de Normalisation
- DCE : Directive-cadre sur l'eau
- DT50 : représente le potentiel de dégradation de la substance, sa vitesse de dégradation dans le sol.
- EIL : Essais interlaboratoires
- GC/MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
- GUA : Office de l'eau Guadeloupe
- GUY : Office de l'eau Guyane
- ISO : International Standard Organisation
- HPLC : Chromatographie liquide haute performance (High Power Liquid Chromatography)
- HR : Haute résolution
- Kd : représente le coefficient d'adsorption dans les sols
- Koc : Coefficient de partage carbone organique/eau
- LD : Limite de détection
- L/L : Extraction liquide/liquide
- LB : Agence de l'eau Loire Bretagne
- LC/MS : Chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse
- LC/MS/MS : Chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en mode tandem
- Log Kow ou log P : Coefficient de partage octanol/eau (mesure l'hydrophilie ou la lipophilie de la substance)
- LQ : Limite de quantification
- MAR : Office de l'eau Martinique
- MAY : Office de l'eau Mayotte
- MEEDDTL Ministère de l'Écologie, du Développement durable, des Transports et du Logement
- MR(C) : Matériau de référence (certifié)
- NQ : Norme de qualité
- NQE : Norme de qualité environnementale
- NQEp : Norme de qualité environnementale provisoire
- PCB : Polychlorobiphényles
- REU : Office de l'eau Réunion
- RM : Agence de l'eau Rhin-Meuse
- RMC : Agence de l'eau Rhône-Méditerranée et Corse
- SBSE : Extraction sur barreau magnétique (Stir Bar Sorptive Extraction)
- SN : Agence de l'eau Seine Normandie
- SPE : Extraction en phase solide
- TSD : Détecteur thermoionique spécifique

4. Méthodologie appliquée

Chaque substance « candidate » fait l'objet d'un chapitre dans lequel les points suivants sont traités. Un tableau de synthèse générale est également proposé à la fin du rapport.

4.1. DONNEES GENERALES

Dans ce paragraphe sont rappelées quelques caractéristiques générales de la substance ou de la famille de substance (code SANDRE, formule, caractéristiques physico-chimiques…).

4.2. NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE (NQE)

Une NQE, norme de qualité environnementale (EQS en anglais) est « la concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée afin de protéger la santé humaine et l'environnement ». Elles sont élaborées au niveau européen suivant des méthodologies bien précises (cf. http://www.ineris.fr/substances/uploads/content/Methodologie_NQE.pdf).

Pour la plupart des substances étudiées dans ce rapport, seules des normes de qualité environnementale provisoires (NQEp) ont été définies. Il s'agit de valeurs validées par le "Expert Group on Review of Priority Substances", travaillant sous l'égide du WG E [4]. Cependant la consultation du parlement et du Conseil est en cours au moment de la rédaction de ce rapport et ces valeurs provisoires sont susceptibles de changer.

En ce qui concerne les eaux souterraines, quand des substances à usage « pesticides » sont concernées, une référence à la norme de qualité (NQ) de 0,1 µg/l est faite conformément à la directive fille 2006/118/CE. Les deux types de normes, NQEp ou NQ doivent donc être prise en compte en parallèle. Dans les interprétations, la plus basse des deux normes est considérée et comparée à la limite de quantification (LQ) pour déterminer la capacité analytique des laboratoires. Il faut toutefois rappeler que la liste des substances prioritaires ne concerne en théorie que les eaux de surface mais de nombreux programmes de surveillance incluent également ces substances pour les eaux souterraines.

Lorsqu'elles existent les limites de qualité eau potable ont été rappelées. Elles proviennent de l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique [6].

Ces différentes normes de qualité permettent de disposer d'éléments de comparaison pour estimer la capabilité des méthodes et des laboratoires notamment en comparant NQE et LQ. Plus précisément, les comparaisons intègrent l'exigence de la directive

2009/90/CE dite directive « QA/QC » [26] qui impose aux laboratoires d'appliquer une méthode dont la limite de quantification est inférieure ou égale au tiers de la NQE.

4.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES

Les méthodes d'analyse normalisées pour chaque substance ont été recherchées auprès de l'AFNOR, du CEN ou de l'ISO. Dans le cas des sédiments et du biote, où peu de méthodes d'analyses normalisées existent, la recherche a été étendue aux méthodes Ifremer (fascicules édités par l'organisme), de l'Environmental Protection Agency (EPA) ou de tout autre organisme fédéral américain.

Le principe est rapidement présenté, ainsi que le domaine d'application de la méthode normalisée et la limite de quantification indiquée.

Ce rapport ne traite pas, que ce soit pour les méthodes normalisées ou les méthodes développées en interne par les laboratoires, des difficultés éventuelles liées à la prise en compte incomplète des matières en suspension dans le protocole analytique. L'exigence de la DCE est en effet une analyse sur l'eau totale (incluant les matières en suspension) pour les substances organiques. Ce point sera à étudier plus en détail après validation de la nouvelle liste des substances prioritaires au niveau européen et lors de la préparation des cahiers des charges analytiques.

4.4. CAPACITES DES LABORATOIRES

Afin d'évaluer le nombre de laboratoires nationaux en mesure de réaliser aujourd'hui les analyses des substances candidates, le site LABEAU du MEDDTL pour la gestion des agréments des laboratoires et le site du Cofrac ont été consultés.

Les requêtes issues du site du ministère en charge de l'environnement ont été triées pour chacun des codes Sandre afin de déterminer le nombre de laboratoires agréés pour chaque substance. Les limites de quantification ont été relevées et triées afin de connaître la valeur la plus fréquemment représentée, ainsi que les valeurs extrêmes. Les méthodes utilisées par les laboratoires ont été examinées pour connaître les pratiques les plus fréquentes. Ce dernier point a été plus délicat pour certaines substances, en raison de nombreuses indications de méthodes internes (code méthode sandre inconnue « 0 ») qui ne fournissent que très peu d'informations quant à la pratique exacte du laboratoire, mais également en raison de libellés de méthodes codées peu détaillés voire non renseignés.

Le site du Cofrac a permis d'obtenir le nombre de laboratoires accrédités pour l'analyse des substances candidates et d'accéder aux annexes techniques détaillées des laboratoires concernés pour examiner le détail de la méthode (méthode d'extraction et méthode d'analyse). En revanche, les limites de quantification ne sont

pas accessibles car elles ne font pas partie des informations à mentionner sur la portée d'accréditation.

Pour être plus exhaustif et consigner le savoir-faire des laboratoires qui auraient développé des méthodes pour les substances candidates sans avoir éprouvé le besoin de se faire accréditer ou agréer, une enquête a également été réalisée (sur la base du volontariat) auprès des laboratoires eux-mêmes au moyen d'un questionnaire diffusé par le biais de la commission AFNOR micropolluants (T91M). Neuf réponses ont été reçues et exploitées. Ce questionnaire a permis de connaître les limites de quantification et les principes des méthodes pour chaque matrice, ainsi que la participation aux essais interlaboratoires.

4.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Les agences de l'eau ont été interrogées afin de connaître les substances candidates qui seraient déjà recherchées dans le réseau national. Des informations ont également été recueillies concernant la présence des substances déjà surveillées dans les masses d'eau ainsi que les exigences des agences sur les limites de quantification. Les réponses reçues ont été compilées et concernent les eaux de surface, les eaux souterraines et les sédiments.

4.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE

La disponibilité des essais interlaboratoires pour les substances candidates dans les eaux et les sédiments sur le plan national et en Europe a été recherchée grâce à la base EPTIS [6].

Quelques informations non exhaustives concernant la disponibilité de matériaux de référence sont également présentées.

4.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Pour chaque substance, une synthèse compilant l'ensemble des informations est réalisée.

Un tableau général récapitulant les principales informations utiles pour la rédaction de cahiers des charges analytiques est également présenté à la fin du rapport (§**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, p149-151).

Une information qualitative (« à dire d'expert ») relative aux capacités analytiques actuelles en France pour le suivi de ces substances est proposée (capacité CRITIQUE,

FAIBLE, MOYENNE, FORTE). Cette information est très simplifiée et prend en compte de façon globale les données suivantes :

- nombre de laboratoires accrédités et/ou agréés,
- disponibilité de normes analytiques,
- disponibilité des outils de contrôle qualité.

Cette information a essentiellement pour objectif de mettre en évidence les substances pour lesquelles des efforts plus ou moins importants sont à prévoir dans le futur si des programmes de surveillance pérennes étaient mis en place.

Concernant les sédiments, le nombre de laboratoires accrédités et/ou agréés étant faible, il n'a pas été possible de fournir une telle synthèse. Nous nous sommes donc intéressés aux manques de méthodes normalisées pour l'analyse des substances candidates. Ces besoins ont été hiérarchisés en prenant en compte l'hydrophobicité de la substance, les méthodes reconnues existantes ainsi que la possibilité d'atteindre les NQEp sédiment avec celles-ci.

Une telle méthodologie a été appliquée également au biote.

Des tableaux synthétisent ces informations en annexe 3 et 4 et permettent d'avoir une vision globale des besoins en méthodes normalisées :

- les substances sont identifiées en rouge lorsqu'une norme devra être développée en priorité,
- les substances sont identifiées en orange lorsque le développement d'une norme est nécessaire, mais que des méthodes reconnues existent et permettent d'atteindre les NQEp,
- les substances sont identifiées en vert lorsque des normes analytiques existent ou que l'analyse de cette substance dans une matrice accumulatrice (sédiment ou biote) n'est pas nécessaire (cas des substances hydrophiles).

5. Aclonifène

5.1. DONNEES GENERALES

L'aclonifène est une substance active à visée phytosanitaire qui présente un effet herbicide. Il est utilisé par l'agriculture (tournesol, légumes, tabac, etc.).

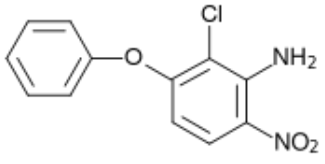
Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques [7]
Aclonifène	1688	74070-46-5		Log Kow : 4,37 Solubilité (eau) : 1,4 mg/L Stabilité : décomposition lente à la lumière Koc : 5318-12164 mL/g

Tableau 3 : Données générales pour la substance aclonifène

5.2. NORMES DE QUALITE

NQEp eaux douces [4]	0,12 µg/L
NQ eaux souterraines	0,1 µg/L (total pesticides 0,5 µg/L)
Limite de qualité eau potable [5]	0,1 µg/L (total pesticides 0,5µg/L)
NQEp sédiments (donnée INERIS)	760 µg/kg

Tableau 4 : Normes de qualité pour la substance aclonifène

5.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DE L'ACLONIFENE

5.3.1. Eaux

Il n'existe pas de norme d'analyse spécifique de cette substance. Cependant, certains laboratoires ont adapté et validé les normes suivantes pour l'analyse de l'aclonifène.

NF EN ISO 6468 (février 1997)

Qualité de l'eau – Dosage de certains insecticides organochlorés, des polybiphényles et des chlorobenzènes. Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide.

La norme ne traite pas de l'aclonifène mais peut être appliquée après validation. La méthode consiste à extraire l'échantillon d'eau en mode liquide-liquide avant analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons. L'utilisation de la détection par spectrométrie de masse est mentionnée en méthode de confirmation. La limite de détection varie de 0,001 à 0,05 µg/L selon les composés. Cette norme est applicable aux eaux souterraines, eaux de surface, eaux potables et eaux usées.

NF EN ISO 11369 (novembre 1997)

Qualité de l'eau – Dosage de certains agents de traitement des plantes. Méthode par chromatographie en phase liquide haute performance (CLHP) avec détection UV après extraction solide-liquide.

La norme ne traite pas de l'aclonifène mais peut être appliquée après validation. La méthode consiste à extraire l'échantillon d'eau sur support solide avant analyse par chromatographie en phase liquide (en phase inverse) avec détection UV. La norme est destinée aux eaux souterraines et eaux potables pour une concentration limite de 0,1 µg/L.

NF EN ISO 10695 (juin 2000)

Qualité de l'eau – Dosage de certains composés organiques azotés et phosphorés sélectionnés. Méthode par chromatographie en phase gazeuse.

Cette norme ne traite pas de l'aclonifène mais peut être utilisée après validation. Elle décrit deux méthodes d'extraction : extraction liquide/liquide ou extraction sur phase solide. L'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur azote/phosphore. Elle est applicable aux eaux souterraines, eaux de surface, eaux usées et eaux destinées à la consommation humaine contenant jusqu'à 0,05 g/L de matières en suspension. La limite de détection varie de 0,5 à 1 µg/L selon les composés.

5.3.2. Sédiments

Il n'existe pas de méthode d'analyse spécifique. Cependant, une norme AFNOR dans les sols mentionne l'aclonifène en annexe.

NF ISO 11264 (mars 2008)

Qualité du sol – Dosage des herbicides - Méthode par CLHP avec détection par UV.

La norme traite de l'analyse de l'aclonifène dans les sols en annexe, elle pourra être appliquée aux sédiments après validation. Une extraction au solvant par agitation mécanique est appliquée à l'échantillon de sol avant analyse par chromatographie en phase liquide avec détection par ultraviolets. L'extraction aux ultrasons, aux micro-ondes ou sous pression est possible, mais leur efficacité doit d'abord être prouvée. Les résultats devront être confirmées par détection par ultraviolets à barrette de diodes ou analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, chromatographie en phase gazeuse avec détecteur azote/phosphore ou à émission atomique (certaines méthodes pouvant nécessiter une dérivatisation). La limite de détection varie de 270 à 820 µg/kg de matière sèche. Des limites de détection de 10 à 100 µg/kg peuvent être atteintes par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur azote/phosphore ou par capture d'électrons.

5.3.3. Biote

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse de l'aclonifène dans le biote.

5.4. CAPACITES DES LABORATOIRES

	Agrément du ministère en charge de l'écologie	Accréditation Cofrac
Nombre de laboratoires (eaux douces)	17	22
LQ minimum	0,01 µg/L (4/17)	
LQ majoritaire	0,05 µg/L (6/17)	
LQ maximale	0,1 µg/L (1/17)	
Méthode d'analyse eau	L/L ou SPE ou SBSE et analyse par LC/MS ou LC/MS/MS ou LC/DAD ou GC/MS	
Nombre de laboratoires (sédiments)	0	0

Tableau 5 : Données d'agrément et d'accréditation pour la substance aclonifène (sources : site LABEAU d'agrément des laboratoires et site du COFRAC)

Consultation des laboratoires		
Eaux douces	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	4/9 (tous accrédités)
	LQ	min : 0,01 µg/L maj : 0,01 µg/L max : 0,05 µg/L
	Méthode d'analyse	L/L (pH acide ou neutre) Analyse par GC/MS ou LC/MS/MS
Sédiments	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	1/9 (non accrédité)
	LQ	50 µg/kg
	Méthode d'analyse	ASE puis GC/MS

Tableau 6 : Performances et pratiques de laboratoires concernant l'analyse de la substance aclonifène (sources : enquête auprès de laboratoires -9 réponses reçues)

5.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Eaux de surface				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	oui	2008	non	0,1 µg/L
RMC	oui	1997	non	0,05 µg/L
RM	oui	2002	0,02 µg/L	0,02 µg/L
LB	oui	1998	non	0,01 µg/L
AG	oui	1997	0,05 µg/L	0,05 µg/L
AP	oui	2007	0,05 µg/L	0,05 µg/L
MAR	oui	2007	non	0,05 µg/L
REU	non	/	/	/
GUA	oui	2003	non	0,05 µg/L
GUY	oui	2009	non	0,05 µg/L

Tableau 7 : Données de surveillance de l'aclonifène pour les eaux de surface et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

Eaux souterraines				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	oui	1997	0,05 µg/L	0,01 µg/L
RMC	oui	1997	0,05 µg/L	0,05 µg/L
RM	oui	2002	0,07 µg/L	0,01 µg/L
LB	oui	2011	0,05 µg/L	0,05 µg/L
AG	non	/	/	/
AP	oui	2008	0,05 µg/L	0,05 µg/L
MAR	oui	2007	non	0,05 µg/L
REU	non	/	/	/
GUA	non	/	/	/

Tableau 8 : Données de surveillance de l'aclonifène pour les eaux souterraines et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

Seules 6 agences analysent également le support sédiment :

Support sédiment		
Agence	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne support sédiment
SN	non	50 µg/kg
RMC	non	20 µg/kg
LB	non	10 µg/kg
AP	10 µg/kg	10 µg/kg
MAR	non	20 µg/kg
GUY	non	20 µg/kg

Tableau 9 : Données de performances issues de la surveillance de l'aclonifène dans les sédiments (sources : agences et offices de l'eau)

Le pourcentage d'analyses positives pour l'aclonifène est présenté à la figure 1.

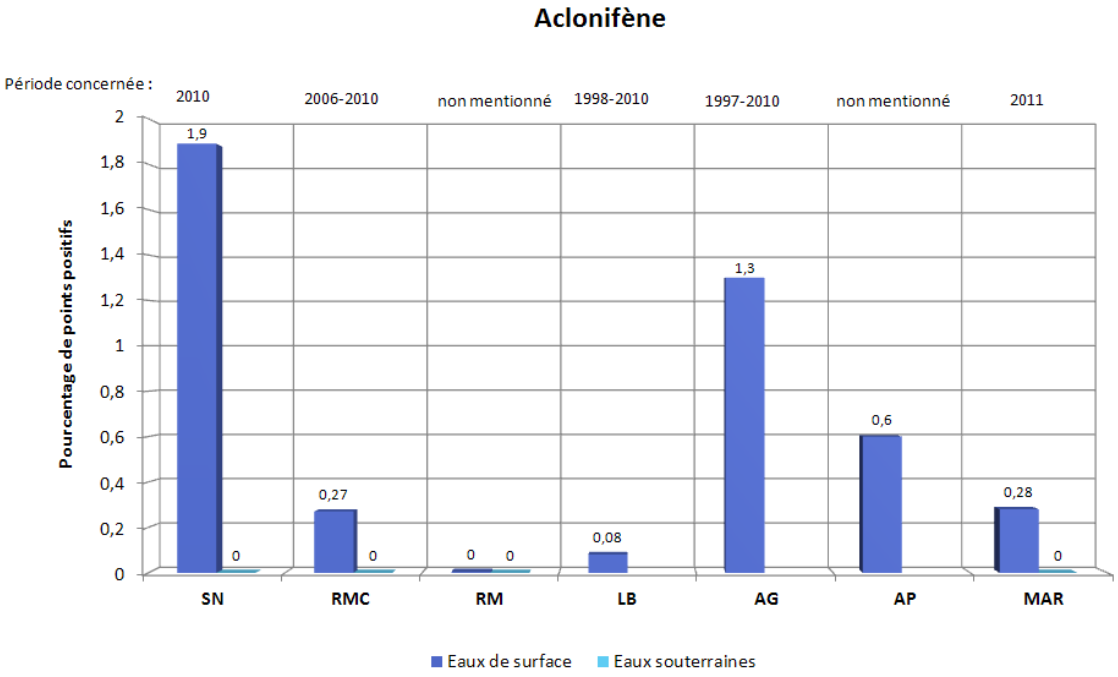


Figure 1 : Données d'occurrence pour l'aclonifène dans les eaux de surface et les eaux souterraines (sources : agences et offices de l'eau)

L'aclonifène est peu rencontré dans les eaux de surface (maximum 1,9% des analyses positives pour 2010 dans le bassin Seine-Normandie) en métropole et dans les DOM. Aucune analyse des eaux souterraines ne s'est avérée positive en France métropolitaine.

5.6. DISPONIBLITE DES CONTROLES QUALITE

Des essais interlaboratoires ont déjà été organisés sur la matrice eau uniquement (pas de donnée sur la concentration). A notre connaissance, il n'existe pas de matériau de référence.

5.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Les laboratoires ayant répondu à l'enquête utilisent des méthodes variées tant au niveau de l'extraction (extraction liquide/liquide, liquide/solide voire SBSE) qu'au niveau de l'analyse (LC/MS, LC/MS/MS, LC/DAD, GC/MS ou GC/ECD).

Il n'existe pas de méthode normalisée spécifique dédiée à l'analyse de l'aclonifène cependant certaines méthodes peuvent être utilisées après validation de l'extension de leur domaine d'application à cette substance.

Les laboratoires ayant répondu à l'enquête ont mis en place des méthodes internes permettant d'atteindre des LQ de 0,01 µg/L.

Dix-sept laboratoires sont déjà agréés par le Ministère de la l'Ecologie et 22 sont accrédités par le Cofrac. Parmi les laboratoires agréés, 4 ont une limite de quantification inférieure ou égale à la valeur NQEp/3 (matrice eau).

Il existe des essais interlaboratoires en France pour la matrice eau douce, ce qui permet aux laboratoires de disposer des outils de contrôle qualité.

L'aclonifène fait déjà partie des réseaux de surveillance des agences et des offices de l'eau. Cette substance est peu rencontrée dans les bassins métropolitains, avec des LQ qui permettent en général d'atteindre les NQE, mêmes si elles sont différentes entre les agences.

En ce qui concerne la matrice sédiment, aucun laboratoire n'est agréé ou accrédité. Un seul laboratoire ayant répondu au questionnaire réalise cette analyse. Il utilise l'extraction à l'ASE puis une analyse par GC/MS et sa LQ est 50 µg/kg. Quatre agences de l'eau suivent déjà la matrice sédiment dans leur réseau. Les LQ varient entre 10 et 50 µg/kg.

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse de l'aclonifène dans les sédiments cependant la norme NF ISO 11264 (mars 2008) dans les sols peut être appliquée à l'analyse de l'aclonifène dans cette matrice après validation. Elle permet d'atteindre une LD de 10 à 100 µg/kg ou de 270 à 820 µg/kg selon le type de détecteur utilisé. Les exigences de performance relatives à la NQEp sur sédiments (LQ<NQEp/3) sont donc accessibles ou pas en fonction du type de détecteur utilisé.

Il n'existe en revanche pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse de l'aclonifène dans le biote.

Le log Kow de l'aclonifène (4,37) ne permet pas d'affirmer que cette substance n'a pas d'affinité avec la matrice sédiment. En effet, selon le Chemical Monitoring Activity [25], dans le cas où le log Kow d'une substance est compris entre 3 et 5, la pertinence de son suivi dans la matrice eau ou dans des matrices dites accumulatrices (sédiment et biote) dépendra de sa concentration dans le milieu. Pour ces raisons, il est important de suivre cette substance dans une matrice accumulatrice avec une méthode d'analyse permettant d'atteindre les NQEp.

6. Bifénox

6.1. DONNEES GENERALES

Le bifénox est une substance active de produit phytosanitaire qui présente un effet herbicide. Il est principalement utilisé dans la culture des céréales et graminées fourragères.

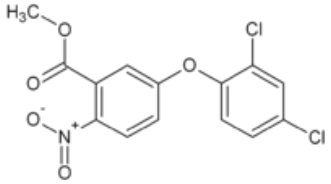
Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques [7]
Bifénox	1119	42576-02-3		Log Kow = 4,5 Solubilité (eau) : 0,35 mg/L Stabilité : stable jusqu'à 175°C, décomposition totale au-delà de 290°C, rapidement hydrolysé à pH 9 Koc : 50-23000 mL/g

Tableau 10 : Données générales pour la substance bifenox

6.2. NORMES DE QUALITE

NQEp eaux douces [4]	0,0125 µg/L
NQ eaux souterraines	0,1 µg/L (total pesticides 0,5 µg/L)
Limite de qualité eau potable [5]	0,1 µg/L (total pesticides 0,5µg/L)
NQEp sédiments (donnée INERIS)	0,33 µg/kg

Tableau 11 : Normes de qualité pour la substance bifénox

6.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DU BIFENOX

6.3.1. Eaux

Il n'existe pas de norme d'analyse spécifique de cette substance. Cependant, certains laboratoires ont adapté et validé les normes suivantes afin de pouvoir quantifier le bifénox.

NF EN ISO 6468 (février 1997)

Qualité de l'eau – Dosage de certains insecticides organochlorés, des polybiphényles et des chlorobenzènes. Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide.

La norme ne traite pas du bifénox mais peut être appliquée après validation. La méthode consiste à extraire l'échantillon d'eau en mode liquide-liquide avant analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons. L'utilisation de la détection par spectrométrie de masse est mentionnée en méthode de confirmation. La limite de détection varie de 0,001 à 0,05 µg/L selon les composés. Cette norme est applicable aux eaux souterraines, eaux de surface, eaux potables et eaux usées.

NF EN ISO 15913 (octobre 2003)

Qualité de l'eau – Dosage de certains herbicides phénoxyalcanoïques, y compris bentazones et phénoxybenzonitriles, par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse après extraction en phase solide et dérivatisation.

La norme ne traite pas du bifénox mais peut être appliquée après validation. La méthode consiste en une extraction sur phase solide puis dérivatisation avec le diazométhane. L'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. La limite de détection en de l'ordre de 0,05 µg/L. Cette norme est applicable aux eaux souterraines et aux eaux destinées à la consommation humaine.

6.3.2. Sédiments

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse du bifénox dans les sédiments.

6.3.3. Biote

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse du bifénox dans le biote.

6.4. CAPACITES DES LABORATOIRES

	Agrément du ministère en charge de l'écologie	Accréditation Cofrac
Nombre de laboratoires (eaux douces)	7	10
LQ minimum	0,02 µg/L (2/7)	
LQ majoritaire	0,02 et 0,05 µg/L (2/7)	
LQ maximale	0,15 µg/L (1/7)	
Méthode d'analyse eau	L/L ou SPE, analyse par GC/MS ou LC/MS/MS	
Nombre de laboratoires (sédiments)	0	0

Tableau 12 : Données d'agrément et d'accréditation pour la substance bifénox (sources : site LABEAU d'agrément des laboratoires et site du COFRAC)

Consultation des laboratoires		
Eaux douces	Nombre de laboratoire réalisant l'analyse	4/9 (dont 2 accrédités)
	LQ	min : 0,005 µg/L maj : 0,01 µg/L max : 0,05 µg/L
	Méthode d'analyse	L/L (pH acide ou neutre) ou SPE en ligne Analyse par GC/ECD ou GC/MS ou LC/MS/MS
Sédiments	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	1/9 (non accrédité)
	LQ	50 µg/kg
	Méthode d'analyse	ASE puis GC/MS

Tableau 13 : Performances et pratiques de laboratoires concernant l'analyse de la substance bifénox (sources : enquête auprès de laboratoires -9 réponses reçues)

6.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Eaux de surface				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	oui	2008	non	0,045 µg/L
RMC	oui	1997	non	0,07 µg/L
RM	oui	2003	0,02 µg/L	0,02 µg/L
LB	oui	1996	non	0,1 µg/L
AG	non	/	/	/
AP	non	/	/	/
MAR	non	/	/	/
REU	non	/	/	/
GUA	non	/	/	/
GUY	n'est plus suivi	/	/	

Tableau 14 : Données de surveillance du bifénox pour les eaux de surface et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

Eaux souterraines				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	oui	1997	0,1 µg/L	0,01 µg/L
RMC	oui	1997	0,05 µg/L	0,05 µg/L
RM	oui	2008	non	0,1 µg/L
LB	oui	2011	0,07 µg/L	0,07 µg/L
AG	non	/	/	/
AP	non	/	/	/
MAR	oui	2007	non	0,05 µg/L
REU	non	/	/	/
GUA	non	/	/	/
GUY	non	/	/	/

Tableau 15 : Données de surveillance du bifenox pour les eaux souterraines et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

Certaines agences analysent également le support sédiment (cf Tableau 16).

Support sédiment				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne support sédiment
SN	oui	/	non	10 µg/kg
LB	oui	1996	non	20 µg/kg

Tableau 16 : Données de performances issues de la surveillance du bifénox dans les sédiments (sources : agences et offices de l'eau)

Le pourcentage d'analyses positives est présenté à la Figure 2.

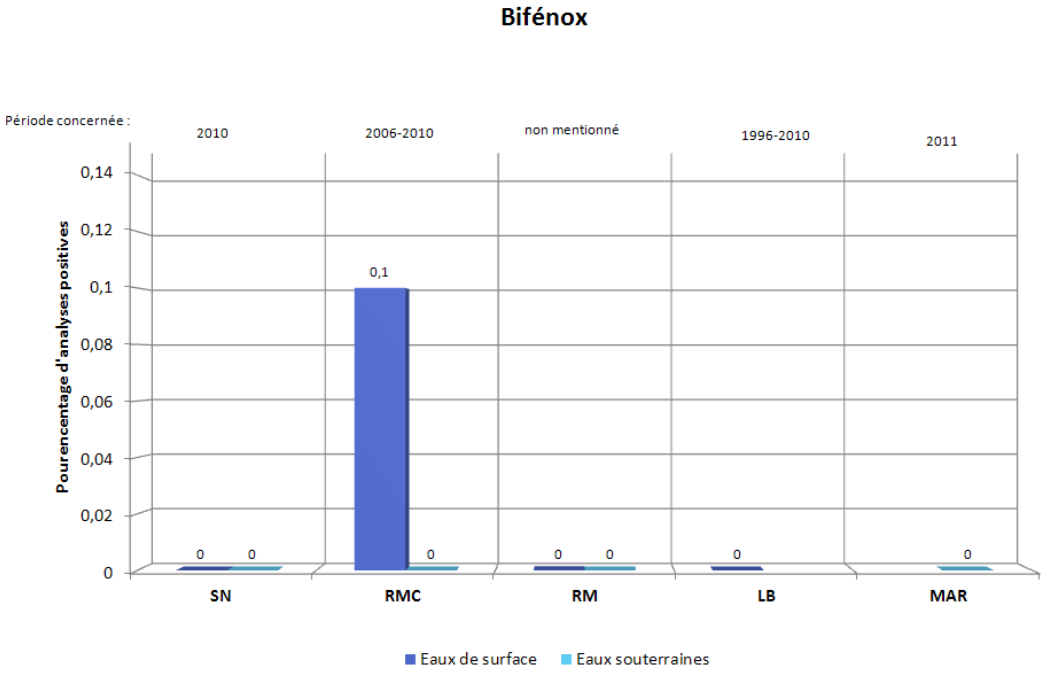


Figure 2 : Données d'occurrence pour le bifénox dans les eaux de surface et les eaux souterraines (sources : agences et offices de l'eau)

Le bifénox n'a été détecté que dans les eaux de surface du bassin Rhône-Méditerranée-Corse, où 0,1% des analyses réalisées entre 2006 et 2010 se sont avérées positives. Aucune analyse des eaux souterraines n'a été positive en métropole ou en Martinique.

6.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE

Il n'existe pas de matériau de référence certifié. Des essais interlaboratoires ont déjà été organisés mais ils ne le sont pas de façon régulière.

6.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Pour les eaux, à l'heure actuelle, il n'existe pas de méthode normalisée spécifique dédiée au dosage du bifénox. Deux normes ont été identifiées et sont applicables après validation de l'extension de leur domaine d'application à cette substance (NF EN ISO 6468 et NF EN ISO 15913). Seule la norme NF EN ISO 6468 est applicable aux eaux de surface qui peuvent être plus chargées en matière en suspension.

Dix laboratoires sont accrédités par le Cofrac. Pour l'extraction, ils utilisent l'extraction liquide/liquide ou liquide/solide. L'analyse est réalisée par GC/MS ou LC/MS/MS.

La LQ annoncée par les laboratoires est deux à cinq fois supérieure au tiers de la NQEp.

Les outils de contrôle qualité externe (EIL, MRC) sont inexistants.

Le bifénox fait partie du réseau de surveillance de certaines agences ou offices de l'eau. Cette substance est très peu présente dans les eaux de surface et eaux souterraines. Cependant les LQ appliquées sont supérieures à la NQEp/3. Ces données ne permettent donc pas de se prononcer sur le bon état éventuel des masses d'eaux.

En ce qui concerne les sédiments, deux agences de l'eau analysent cette matrice. Aucun laboratoire n'est accrédité par le Cofrac. Il n'existe pas de méthode normalisée spécifique pour l'analyse du bifénox dans les sédiments. Selon le Chemical Monitoring Activity [25], dans le cas où le log K_{ow} d'une substance est compris entre 3 et 5, la pertinence de son suivi dans la matrice eau ou dans des matrices dites accumulatrices (sédiment et biote) dépendra de sa concentration dans le milieu. Le log K_{ow} du bifenox étant de 4,5 une norme analytique permettant d'analyser cette substance dans les sédiments serait à développer.

Il n'existe pas non plus de méthode normalisée dédiée à l'analyse du bifénox dans le biote.

7. Cyanures libres

7.1. DONNEES GENERALES

Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques
Cyanures libres (CNL)	1084	57-12-5	HCN, CN^-	pKa = 9,2 Solubilité : miscible (eau) Log Kow : 0,66 (HCN) Log Kow : 0,44 (NaCN)

Tableau 17 : Données générales pour les cyanures libres

Dans les eaux, les cyanures totaux comprennent :

- *Les cyanures alcalins de formule générale $A(CN)_x$ (A étant un composé alcalin de type K, Na, …)*
- *Les cyanures métalliques qui sont des complexes plus ou moins « forts » de formule générale $A_yM(CN)_x$ (avec M mis pour Fe, Cd, Ni, Zn, Ag, Pb, Hg, etc.)*

Dans les eaux, les cyanures libres comprennent les cyanures alcalins et une fraction plus ou moins importante des cyanures métalliques. Cette fraction est fonction des conditions de « libération » des ions cyanures de ces complexes.

La toxicité des cyanures pour les organismes aquatiques est liée à la présence d'acide cyanhydrique « disponible », donc à la présence d'ion cyanures CN- libre ou encore facilement libérable par des variations douces des conditions physico chimiques. C'est la raison pour laquelle on distingue souvent les cyanures dits « libres » des cyanures dits « totaux » (Rodier 9ème édition).

En toute rigueur, les cyanures libres correspondent aux formes CN^- et HCN en solution. Cependant il est difficile de faire la distinction entre ces formes et des formes faiblement complexées en solution. Certaines méthodes d'analyse évoquent la détermination de « cyanures aisément libérables » ou cyanures WAD « Weak acid dissociable cyanide ». La principale norme internationale pour l'analyse des cyanures dans l'eau (NF EN ISO 14403) ne fait pas de distinction. Elle définit les *cyanures libres comme des cyanures aisément libérables* ou encore, de façon opérationnelle, comme *la somme des ions cyanure et des cyanures liés en cyanures métalliques simples, déterminée selon la présente Norme internationale.*

La norme NF ISO 11262 (Qualité des sols-Janvier 2004) donne la définition suivante des *cyanures aisément libérables : composés qui contiennent des groupes cyanogènes pouvant former de l'acide cyanhydrique à pH 4 et sous reflux.* Une note précise la définition *: il est important de noter que les cyanures aisément libérables, extraits selon la méthode indiquée (…), donnent des résultats notablement plus élevés que les méthodes aux cyanures libres faisant appel à une acidification à la température ambiante, car ces autres méthodes permettent uniquement le dosage des ions cyanure hydratés, tandis que la méthode mentionnée (…) permet le dosage des ions cyanure hydratés ainsi que de certains complexes cyanurés. Par conséquent, le résultat obtenu pour les complexes cyanurés en recourant à ces autres méthodes est différent de celui obtenu par la présente méthode. Les cyanures aisément libérables détermineront les ions cyanure hydratés et certains complexes cyanurés*

La définition du paramètre Sandre 1084 (Cyanures libres) est la suivante : *ensemble des cyanures autres que ferricyanures, ferrocyanures et aurocyanures*. *Commentaire : La méthode permet de doser la totalité des cyanures alcalins et une partie plus ou moins importante des cyanures complexés avec un métal.*

La norme indiquée dans la fiche Sandre est une norme française annulée en 1999 après la création de la fiche (norme NF T90-108 : Qualité de l'eau- dosage des cyanures libres – méthode par microdiffusion) qui dans son principipe permet d'accèder aux cyanures dits « aisément libérables ».

La codification des paramètres Sandre et notamment des paramètres « cyanures » est en cours de révision et de mise à jour dans le cadre des actions AQUAREF. Les cyanures totaux ont pour code Sandre le code 1390.

En conclusion il est important de noter que cette « substance » peut donner lieu à des interprétations différentes en termes de définition et donc de méthodes d'analyses à utiliser. Il parait raisonnable de retenir comme définition, une définition proche de la définition donnée par la norme NF EN ISO 14403 : somme des ions cyanures (cyanures alcalins) et des cyanures métalliques faiblement complexés ou aisément libérables. Les raisons pour le choix d'une telle définition sont les suivantes :

- D'un point de vue environnemental, l'hypothèse faite de rapprocher la toxicité des cyanures « aisément libérables » de celle des cyanures « libres » parait raisonnable.
- Cette définition permet de faire référence à une norme internationale largement utilisée par les laboratoires.

Il faut cependant rappeler que cette définition dépasse le strict cadre des espèces HCN et CN^-.

Quelle que soit la définition choisie, la notion de « cyanures libres » sera très probablement liée à la méthode d'analyse qui sera choisie par le laboratoire.

Le choix de la définition devra être validé aux plans national et européen. Les historiques d'introduction de cette « substance » à la fois dans la directive fille NQE ainsi que dans la circulaire française du 7 Mai 2007 pourront aider à préciser la définition.

7.2. NORMES DE QUALITE

NQEp eaux douces [4]	0,1 µg/L
NQ eaux souterraines	50 µg/L (cyanures totaux)
Limite de qualité eau potable [5]	50 µg/L (cyanures totaux)
NQEp sédiments	Pas de donnée

Tableau 18 : Normes de qualité pour les cyanures libres

7.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DES CYANURES LIBRES

7.3.1. Eaux

Les deux premières normes ci-dessous traitent des cyanures libres ou aisément libérables. Il existe d'autres normes qui ne sont pas spécifiques des cyanures libres et traitent plus généralement du paramètres « cyanures ». Celles-ci sont mentionnées à titre indicatif.

NF EN ISO 14403 (Mai 2002)

Qualité de l'eau – Dosage des cyanures totaux et des cyanures libres par analyse en flux continu

Dans le cas de l'analyse des cyanures totaux, les cyanures complexes sont décomposés dans un flux continu à un pH de 3,8 sous l'effet de rayons UV de caractéristiques bien définies. Le cyanure d'hydrogène présent à pH 3,8 est séparé par distillation en ligne ou par diffusion gazeuse à travers une membrane hydrophobe. Le cyanure d'hydrogène est alors dosé par spectrométrie. Pour le dosage des cyanures libres, la lampe UV est éteinte. Lors de la distillation à pH 3,8 pour la séparation du cyanure d'hydrogène présent, une solution de sulfate de zinc est ajoutée au flux d'échantillon de manière à précipiter tous les cyanures de fer présents sous forme de complexe de cyanoferrate de zinc. La limite de quantification de la méthode est de l'ordre de 5 à 10 µg/L.

ISO 6703-2 (Septembre 1984)

Qualité de l'eau. Dosage des cyanures. Partie 2 : dosage des cyanures aisément libérables.

Cette norme propose une méthode de dosage des cyanures aisément libérables par colorimétrie avec un mélange pyridine/acide barbiturique ou bien par titrimétrie à des concentrations allant de 0,002 à 50 mg/L.

NF T90-107 (Aout 2002)

Qualité de l'eau – Détermination de l'indice cyanure

Les cyanures complexes sont décomposés par chauffage à reflux en présence de sulfate de cuivre (II), de chlorure d'étain (II) et d'acide sulfurique. L'acide cyanhydrique libéré est entrainé par un courant gazeux et recueilli dans une solution d'hydroxyde de sodium. Il est ensuite dosé par spectrophotométrie (ou chromatographie ionique et ampérométrie). Il s'agit d'une méthode d'analyse de type « indice ». La limite de quantification est de 10 µg/L.

ISO 6703-1 (Septembre 1984)

Qualité de l'eau – Dosage des cyanures – Partie 1 : dosage des cyanures totaux

Cette norme propose une méthode de dosage des cyanures totaux par colorimétrie avec un mélange pyridine/acide barbiturique ou bien par titrimétrie à des concentrations allant de 0,002 à 50 mg/L.

7.3.2. Sédiments

Les normes présentées ci-dessous traitent des cyanures libres et aisément libérables. Les normes NF ISO 11262 et ISO 17380 traitent des sols et pourront être appliquées aux sédiments après validation. La méthode EPA traite entre autre de sédiments.

NF ISO 11262 (janvier 2004)

Qualité du sol - Dosage des cyanures

La norme traite de l'analyse des cyanures libres et facilement libérables dans les sols, elle pourra être appliquée aux sédiments après validation. Une digestion acide à pH 4 sous reflux est appliquée. Les cyanures (sous forme d'acide cyanhydrique) sont absorbés par une solution d'hydroxyde de sodium. Les complexes cyanurés (du sulfate de zinc est ajouté pour éviter la libération d'ions cyanure par les complexes cyanurés) sont extraits, sous reflux, avec de l'acide orthophosphorique. Le dosage des ions cyanures dans les solutions d'hydroxyde de sodium s'effectue soit par voie colorimétrique soit par titrimétrie. Une LD de 500 µg/kg de matière sèche est atteinte.

ISO 17380 (novembre 2004)

Qualité du sol - Détermination des cyanures totaux et des cyanures aisément libérables - Méthode d'analyse en flux continu.

La norme traite de l'analyse des cyanures libres et aisément libérables dans les sols, elle pourra être appliquée aux sédiments après validation. Une distillation automatisée suivie d'une analyse en flux continu par photométrie est effectuée. Une LD de 1000 µg/kg de matière sèche est atteinte.

EPA Region 7 RLAB Method 3135.2I (mai 2008)

Cyanide, Total and Amenable in Aqueous and Solid Samples Automated Colorimetric with Manual Digestion

L'échantillon doit être sous échantillonné afin de déterminer par différence les cyanures aisément libérable. Première mesure : après distillation avec présence d'un acide fort, mesure des cyanures totaux par colorimétrie. Seconde mesure : après chlorination des cyanures libres à pH>11 puis distillation, mesure des cyanures présents sous forme de complexes stables par colorimétrie. La mesure finale des cyanures libres se fait ensuite par différence. Une LD comprise entre 0,003 et 0,500 mg/L dans le distillat est atteinte.

7.3.3. Biote

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse des cyanures libres dans le biote.

7.4. CAPACITES DES LABORATOIRES

	Agrément du ministère en charge de l'écologie	Accréditation Cofrac
Nombre de laboratoires eaux douces	16	33
LQ minimum	0,14 µg/L (1/16)	
LQ majoritaire	5 et 10 µg/L (7/16)	
LQ maximale	20 µg/L (1/16)	
Méthode d'analyse eau	Analyse en flux continu Selon NF EN ISO 14403	
Nombre de laboratoires sédiments	0	0

Tableau 19 : Données d'agrément et d'accréditation pour les cyanures libres (sources : site LABEAU d'agrément des laboratoires et site du COFRAC)

Consultation des laboratoires		
Eaux douces	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	7/9 dont 5 accrédités
	LQ	min : 5 µg/L maj : 10 µg/L max : 20 µg/L
	Méthode d'analyse	Filtration éventuelle Analyse par flux continu ou colorimétrie
Sédiments	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	1/9 (non accrédité)
	LQ	50 µg/kg
	Méthode d'analyse	Flux continu

Tableau 20 : Performances et pratiques de laboratoires concernant l'analyse des cyanures libres (sources : enquête auprès de laboratoires -9 réponses reçues)

7.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Eaux de surface				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	oui	2008	non	0,14 µg/L
RMC	non	/	/	/
RM	non	/	/	/
LB	oui	2009	non	3 µg/L
AG	oui	/	/	/
AP	non	/	/	/
MAR	non	/	/	/
REU	non	/	/	/
GUA	non	/	/	/
GUY	non	/	/	/

Tableau 21 : Données de surveillance des cyanures libres pour les eaux de surface et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

Eaux souterraines				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	oui	1995	0,1 µg/L	0,003 µg/L
RMC	n'est plus recherchée	analysée de 1997 à 2007	/	/
RM	oui	1999	0,2 µg/L	0,2 µg/L
LB	non	/	/	/
AG	oui	2003	0,1 µg/L	10 µg/L
AP	non	/	/	/
MAR	non	/	/	/
REU	non	/	/	/
GUA	non	/	/	/
GUY	non	/	/	/

Tableau 22 : Données de surveillance des cyanures libres pour les eaux souterraines et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

Seules les agences Seine-Normandie et Artois-Picardie analysent également la matrice sédiment.

Support sédiment		
Agence	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne support sédiment
SN	non	500 µg/kg
AP	250 µg/kg	205 µg/kg

Tableau 23 : Données de performances issues de la surveillance des cyanures libres dans les sédiments (sources : agences et offices de l'eau)

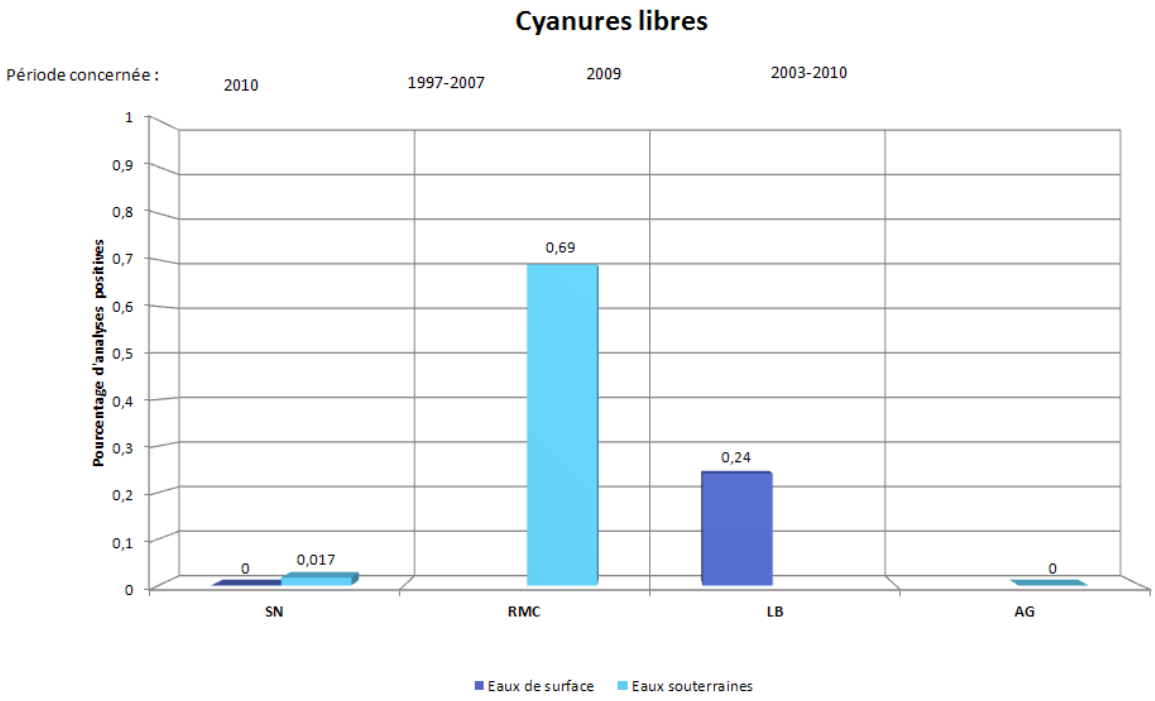


Figure 3 : Données d'occurrence pour les cyanures libres dans les eaux de surface et les eaux souterraines (sources : agences et offices de l'eau)

Seules les eaux de surface du bassin Loire-Bretagne sont positives aux cyanures libres (0,24% des analyses effectuées en 2009). Les cyanures libres sont également présents dans les eaux souterraines des bassins Rhône-Méditerranée-Corse (de 0,7 % des analyses positives).

7.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE

EIL eaux	Peu d'EIL pour cyanures libres Nombreux EIL pour cyanures totaux
EIL sédiments	non
MRC eaux	aucun
MRC sédiments	aucun

Tableau 24 : disponibilité d'essais interlaboratoires et matériaux de référence pour les cyanures libres dans les eaux et les sédiments

7.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

L'analyse des cyanures libres avait déjà été étudiée en 2009 [3]. Ce paramètre est difficile à définir de façon précise et les méthodes d'analyse utilisées sont proches de méthodes dites « opérationnelles » ou de méthodes de type « indice ». Les résultats peuvent ainsi varier dans certains cas en fonction de la méthode utilisée. La norme NF EN ISO 14403 est très largement utilisée pour le dosage des cyanures libres. La limite de quantification est de l'ordre de 5 à 10 µg/L. La généralisation de l'utilisation de cette norme permet de limiter l'impact de la difficulté de définir de façon claire le paramètre cyanure libre.

En 2009, 39 laboratoires étaient accrédités par le Cofrac et 11 étaient agréés par le Ministère en charge de l'Ecologie. En 2011, il y a donc plus de laboratoires agréés mais moins de laboratoires accrédités. Un seul laboratoire annonce une limite de quantification du même ordre de grandeur que la NQEp (LQ=0.14 µg/l).

Les essais interlaboratoires sont rares voire inexistants pour les cyanures libres mais très nombreux pour les cyanures totaux. Aucun matériau de référence n'est disponible.

Les cyanures libres font partis du réseau de surveillance de quelques agences de l'eau. Ils sont peu répandus (moins de 5% des analyses positives), mais les LQ appliquées ne permettent pas de répondre à l'exigence des NQEp.

Aucun laboratoire n'est agréé ou accrédité pour la matrice sédiment et seulement 2 agences, SN et AP, analysent les cyanures libres dans les sédiments. Parmi les laboratoires consultés, un laboratoire seulement analyse les cyanures libres dans les sédiments et atteint une LQ de 50 µg/kg. Les normes NF ISO 11262 et ISO 17380 traitent des sols et pourront être appliquées aux sédiments après validation. Avec ces méthodes une limite de détection de 500 µg/kg de matière sèche peut être atteinte. Le log K_{ow} des cyanures libres est faible, compris entre 0,44 et 0,66, ces substances ont donc peu d'affinité pour les sédiments et devront être recherchées en priorité dans les eaux [25]. Pour cette raison, et tant qu'une NQE sédiments (au moins provisoire) n'est pas définie, il n'est pas utile de développer une méthode d'analyse des cyanures libres dans les sédiments plus performante en terme de LQ que les normes AFNOR déjà existantes.

Il n'existe en revanche pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse des cyanures libres dans le biote. Cette notion n'est de toute façon sans doute pas pertinente pour la matrice biote.

8. Cybutryne – Irgarol

8.1. DONNEES GENERALES

L'irgarol ou cybutryne est un biocide pesticide algicide de la famille des triazines. Il est utilisé dans les peintures pour bateaux comme biocide afin de limiter la fixation des organismes aquatiques sur la coque (antifouling).

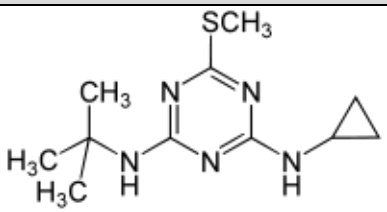
Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques [1]
Cybutryne Irgarol	1935	28159-98-0		Log Kow = 2,8 Solubilité dans l'eau : faible

Tableau 25: Données générales pour l'irgarol

8.2. NORMES DE QUALITE

NQEp eaux douces [4]	0,0025 µg/L
NQ eaux souterraines	0,1 µg/L (total pesticides 0,5 µg/L)
Limite de qualité eau potable [5]	0,1 µg/L (total pesticides 0,5 µg/L)
NQEp sédiments (donnée INERIS)	0,04 µg/kg

Tableau 26 : Normes de qualité pour la substance irgarol

8.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DE L'IRGAROL

8.3.1. Eaux

Il n'existe pas de méthode dédiée à l'analyse de l'irgarol.

[1] http://fr.wikipedia.org/wiki/Irgarol

Le seul laboratoire accrédité réalise une extraction liquide/liquide suivie d'une analyse par LC/MS/MS.

Dans la littérature, les méthodes décrites utilisent la SPE en ligne avec une analyse par LC/MS/MS [8].

8.3.2. Sédiments

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse de l'Irgarol dans les sédiments.

8.3.3. Biote

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse de l'Irgarol dans le biote. Dans la littérature scientifique, Besse *et al*, 2011, relève la publication de Tsang et al, 2009, [9] analysant l'Irgarol dans des moules par extraction aux ultrasons, purification par SPE et analyse par LC-MS-MS. Une limite de détection de 10,3 ng/kg poids sec est atteinte.

8.4. CAPACITES DES LABORATOIRES

	Agrément du ministère en charge de l'écologie	Accréditation Cofrac
Nombre de laboratoires pour les eaux douces	1	1
LQ	0,02 µg/L	
Méthode d'analyse eau	L/L, analyse par GC/MS	
Nombre de laboratoires pour les sédiments	0	0

Tableau 27 : Données d'agrément et d'accréditation pour la substance irgarol (sources : site LABEAU d'agrément des laboratoires et site du COFRAC)

Consultation des laboratoires	
Nombre de laboratoires réalisant l'analyse pour les eaux douces	aucun
Nombre de laboratoires réalisant l'analyse pour les sédiments	aucun

Tableau 28 : Performances et pratiques de laboratoires concernant l'analyse de la substance irgarol (sources : enquête auprès de laboratoires -9 réponses reçues)

8.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Aucune agence n'a recherché l'irgarol que ce soit dans les eaux souterraines, les eaux de surface ou les sédiments. Il n'existe à ce jour aucune donnée sur la présence de cette substance dans le réseau national.

8.6. DISPONIBLITE DES CONTROLES QUALITE

Il n'existe pas de matériau de référence certifié. Des essais interlaboratoires ont déjà été organisés ponctuellement mais ils ne le sont pas de façon régulière.

8.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Il n'existe pas de méthode normalisée spécifique pour l'analyse de l'irgarol.

Un seul laboratoire est accrédité par le Cofrac et agréé par le Ministère en charge de l'Ecologie. Ce laboratoire a développé une méthode interne utilisant l'extraction liquide/liquide et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. La limite de quantification annoncée est de 0,02 µg/L.

Les contrôles externes nécessaires sont inexistants.

La limite de quantification annoncée est vingt-cinq fois supérieure à la NQEp/3.

L'irgarol ne fait pas partie des substances prises en compte par le réseau de surveillance des agences de l'eau.

Pour la matrice sédiment, aucun laboratoire réalisant l'analyse n'a été identifié. De même, il n'existe pas de méthode normalisée spécifique pour l'analyse de l'irgarol dans les sédiments. Son log K_{ow} étant de 2.8, l'irgarol est considéré hydrophile [25], le développement d'une telle méthode dans les sédiments n'est donc pas prioritaire.

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse de l'Irgarol dans le biote.

Nous disposons donc de très peu d'information sur cette molécule. Des efforts importants sont à prévoir pour sa surveillance, si cette molécule rejoint la liste des substances prioritaires.

9. Cyperméthrine

9.1. DONNEES GENERALES

La cyperméthrine est une substance active de produit phytosanitaire qui présente un effet insecticide. Elle est utilisée dans une grande variété de culture (céréales, coton, café…).

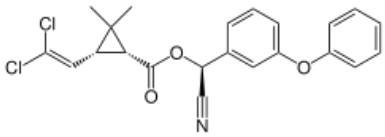
Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques [7]
Cyper-méthrine	1140	52315 -07-8		Log Kow : 6,6 Solubilité (eau pH 7) : 0,004 mg/L Stabilité : relativement stable en milieu neutre et faiblement acide, stabilité optimale à pH 4, hydrolysée en milieu alcalin DT50 : 1,8 jour (pH 9, 5°C)

Tableau 29 : Données générales pour la cyperméthrine

9.2. NORMES DE QUALITE

NQEp eaux douces [4]	$8{,}2.10^{-5}$ µg/L
NQ eaux souterraines	0,1 µg/L (total pesticides 0,5µg/L)
Limite de qualité eau potable [5]	0,1 µg/L (total pesticides 0,5µg/L)
NQEp sédiments [4]	0,033 µg/kg

Tableau 30 : Normes de qualité pour la substance cyperméthrine

9.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DE LA CYPERMETHRINE

9.3.1. Eaux

Il n'existe pas de méthode d'analyse spécifique. Les normes suivantes peuvent être utilisées après validation des laboratoires.

NF EN ISO 6468 (février 1997)

Qualité de l'eau – Dosage de certains insecticides organochlorés, des polybiphényles et des chlorobenzènes. Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide.

La norme ne traite pas de la cyperméthrine mais peut être appliquée après validation. La méthode consiste à extraire l'échantillon d'eau en mode liquide-liquide avant analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons. L'utilisation de la détection par spectrométrie de masse est mentionnée en méthode de confirmation. La limite de détection varie de 0,001 à 0,05 µg/L selon les composés. Cette norme est applicable aux eaux souterraines, eaux de surface, eaux potables et eaux usées.

NF EN ISO 10695 (juin 2000)

Qualité de l'eau – Dosage de certains composés organiques azotés et phosphorés sélectionnés. Méthode par chromatographie en phase gazeuse.

Cette norme ne traite pas de la cyperméthrine mais peut être utilisée après validation. Elle décrit deux méthodes d'extraction : extraction liquide/liquide ou extraction sur phase solide. L'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur azote/phosphore. Elle est applicable aux eaux souterraines, eaux de surface, eaux usées et eaux destinées à la consommation humaine contenant jusqu'à 0,05 g/L de matières en suspension. La limite de détection varie de 0,5 à 1 µg/L selon les composés.

9.3.2. Sédiments

Il n'existe pas de méthode AFNOR, CEN ou ISO dédiée à l'analyse de l'Irgarol dans les sédiments. Une méthode de l'EPA existe applicable aux les eaux, aux sols, aux sédiments, aux biosolides et aux tissus biologiques.

EPA 1699 (décembre 2007)

Pesticides in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS.

La méthode consiste à extraire l'échantillon de sédiment par soxhlet puis de purifier l'extrait par chromatographie de perméation sur gel et/ou colonne. Le dosage se fait par chromatographie gazeuse avec détection par spectromètre de masse de haute résolution. Avec cette méthode, la limite de détection atteinte est de 0,0024 µg/kg de matière sèche.

9.3.3. Biote

Il n'existe pas de méthode dédiée à l'analyse de l'Irgarol dans le biote. La méthode EPA 1699 décrite ci-dessus dans le paragraphe 8.3.2 peut être appliquée également au biote.

EPA 1699 (décembre 2007)

Pesticides in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS.

La méthode est identique à celle présentée en 9.3.2. La limite de détection atteinte est également de 0,0024 µg/kg poids sec.

9.4. CAPACITES DES LABORATOIRES

	Agrément du ministère en charge de l'écologie	Accréditation Cofrac
Nombre de laboratoires (eaux douces)	7	11
LQ minimum	0,01 µg/L (1/7)	
LQ majoritaire	0,02 µg/L (4/7)	
LQ maximale	0,1 µg/L (1/7)	
Méthode d'analyse eau	L/L ou SPE, analyse par GC/ECD ou GC/MS/MS	
Nombre de laboratoires (sédiments)		0

Tableau 31 : Données d'agrément et d'accréditation pour la substance cyperméthrine (sources : site LABEAU d'agrément des laboratoire et site du COFRAC)

Consultation des laboratoires		
Eaux douces	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	5/9 (dont 2 accrédités)
	LQ	min : 0,02 µg/L maj : 0,02 µg/L max : 0,1 µg/L
	Méthode d'analyse	L/L (pH acide ou neutre) Analyse par GC/ECD ou GC/MS
Sédiments	Laboratoires réalisant l'analyse	1/9 (non accrédité)
	LQ	50 µg/kg
	Méthode d'analyse	ASE puis GC/MS

Tableau 32 : Performances et pratiques de laboratoires concernant l'analyse de la substance cyperméthrine (sources : enquête auprès de laboratoires -9 réponses reçues)

9.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Eaux de surface				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	oui	2008	non	0,2 µg/L
RMC	oui	1997	non	0,1 µg/L
RM	oui	2003	0,02 µg/L	0,005 µg/L
LB	oui	2001	non	0,05 µg/L
AG	non	/	/	/
AP	non	/	/	/
MAR	oui	2011	non	0,02 µg/L
REU	non	/	/	
GUA	oui	2003	/	0,02 µg/L
GUY	oui	2009	/	/

Tableau 33 : Données de surveillance de la cyperméthrine pour les eaux de surface et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

Eaux souterraines				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	oui	1997	0,1 µg/L	0,005 µg/L
RMC	oui	1992	0,02 µg/L	0,02 µg/L
RM	oui	2008	non	0,005 µg/L
LB	non	/	/	/
AG	non	/	/	/
AP	non	/	/	/
MAR	oui	2007	non	0,05 µg/L
REU	non	/	/	/
GUA	non	/	/	/
GUY	non	/	/	/

Tableau 34 : Données de surveillance de la cyperméthrine pour les eaux souterraines et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

La cyperméthrine est recherchée dans les eaux souterraines de métropole lors de la campagne exceptionnelle 2011 de recherche de substances émergentes. La LQ rendue durant cette campagne est de 0,02 µg/l.

Seule l'agence Loire-Bretagne analyse également la matrice sédiment (tableau 35).

Support sédiment		
Agence	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne support sédiment
LB	non	20 µg/kg

Tableau 35 : Données de performances issues de la surveillance de la cyperméthrine dans les sédiments (sources : agence de l'eau Loire Bretagne)

Le pourcentage d'analyses positives est présenté à la Figure 4.

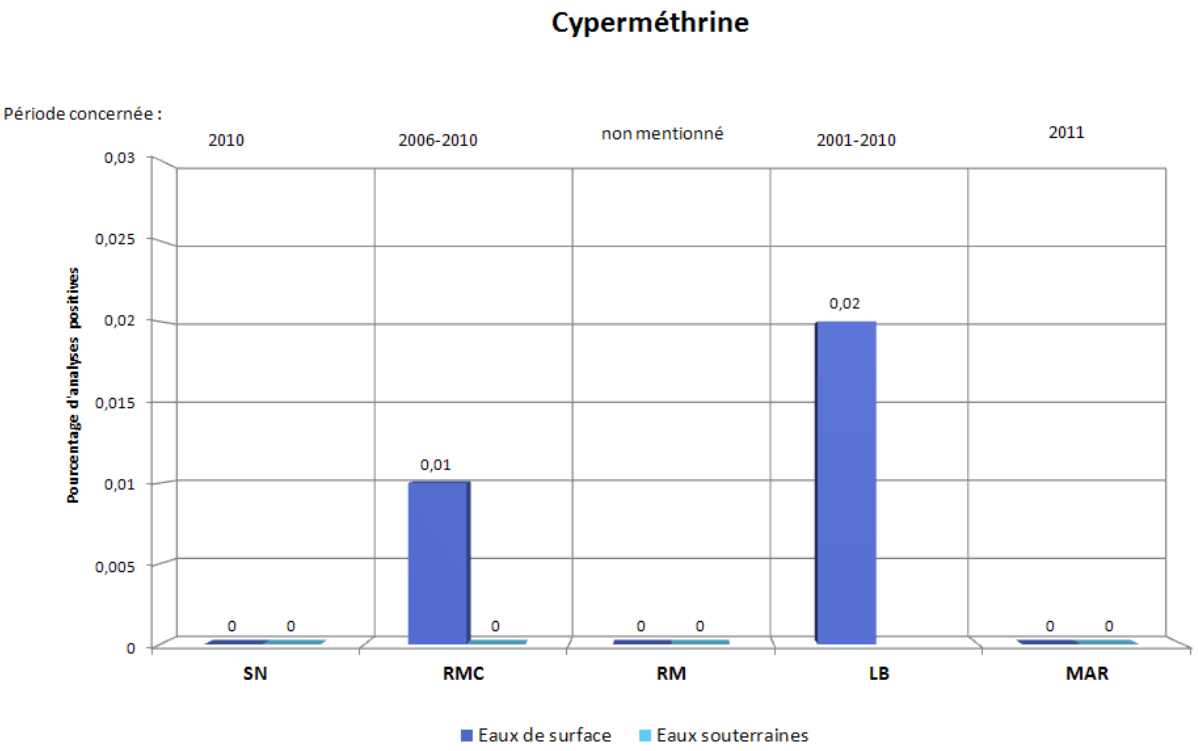


Figure 4 : Données d'occurrence pour la cyperméthrine dans les eaux de surface et les eaux souterraines (sources : agences et offices de l'eau)

La cyperméthrine n'a pas été détecté dans les réseaux d'eaux souterraines de métropole ou de Martinique. Pour les eaux de surface, très peu d'analyses sont positives (maximum 0,02% pour le bassin Loire-Bretagne).

9.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE

Il n'existe pas de matériau de référence certifié. Des essais interlaboratoires sont organisés ponctuellement sur la matrice eau.

9.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Il n'existe pas de méthode normalisée spécifique pour l'analyse de la cyperméthrine. Les normes NF EN ISO 6468 et NF EN ISO 10695 peuvent être utilisées après

validation. Ces normes utilisent la chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons ou la spectrométrie de masse en mode tandem.

Sept laboratoires sont agréés et onze sont accrédités. La limite de quantification la plus fréquemment annoncée par les laboratoires agréés est 400 fois supérieure à la NQEp.

Des essais interlaboratoires sont organisés ce qui permet aux laboratoires de disposer des contrôles qualité nécessaires, mais pas de façon régulière.

La cyperméthrine fait partie du réseau de surveillance de plusieurs agences de l'eau. Cette molécule n'est pas présente dans les eaux de surface et d'eaux souterraines en France métropolitaine. Cependant, pour les eaux douces, les limites de quantification sont très supérieures de la NQE provisoire.

L'analyse sur la matrice sédiment est peu effectuée. Aucun laboratoire n'est accrédité. Parmi les laboratoires consultés, 1 seul effectue cette analyse et rend une LQ de 50 µg/kg, ne permettant pas d'atteindre la NQEp sédiment de 0,033 µg/kg. La seule méthode officielle recensée applicable aux sédiments provient de l'Environmental Protection Agency (EPA) et permet d'atteindre une LD de 0,0024 µg/kg de matière sèche, qui est suffisamment faible pour atteindre la NQEp..

Cette même méthode peut également être appliquée aux tissus biologiques et permet également d'atteindre une LD de 0,0024 µg/kg poids sec.

Le Log K_{ow} de la cyperméthrine étant supérieur à 5 (il est de 6,6), cette substance est considérée hydrophobe [25], le développement d'une norme AFNOR, CEN ou ISO pour l'analyse de la cyperméthrine dans les sédiments et/ou le biote devrait donc être effectué de façon prioritaire.

10. Dichlorvos

10.1. DONNEES GENERALES

Le dichlorvos est un acaricide utilisé pour la conservation des céréales. Les autorisations de mise sur le marché de produits contenant du dichlorvos ont été retirées en 2007. Les produits contenant du dichlorvos ne peuvent plus être utilisés depuis 2007.

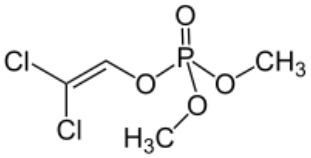
Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques [7]
Dichlorvos	1170	62-73-7		Log Kow : 1,9 Solubilité (eau) : 18 g/L Stabilité : stable à la chaleur, stable en milieu acide, rapidement hydrolysé en milieu alcalin Log Koc : 1,57

Tableau 36 : Données générales pour le dichlorvos

10.2. NORMES DE QUALITE

NQEp eaux douces [4]	6.10^{-4} µg/L
NQ eaux souterraines	0,1 µg/L (total pesticides 0,5µg/L)
Limite de qualité eau potable [5]	0,1 µg/L (total pesticide 0,5µg/L)
NQEp sédiments (donnée INERIS)	Pas de proposition

Tableau 37 : Normes de qualité pour la substance dichlorvos

10.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DU DICHLORVOS

10.3.1. Eaux

Le dichlorvos fait partie de la liste des composés organophosphorés analysables dans la norme.

NF EN ISO 12918 (octobre 2005)

Qualité de l'eau – Dosage du parathion, méthyl-parathion et certains autres composés organophosphorés dans l'eau après extraction au dichlorométhane et analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Cette méthode est applicable aux eaux potables et eaux de surface. Elle consiste en une extraction liquide/liquide puis analyse par chromatographie en phase gazeuse. La détection peut être effectuée à l'aide d'un spectromètre de masse, d'un détecteur à photométrie de flamme, détecteur d'émission atomique ou détecteur phosphore azote. La limite de quantification est de 0,01 µg/L.

La méthode suivante n'est pas spécifique du dichlorvos mais elle est utilisée par des laboratoires qui l'ont validée pour cette molécule.

NF EN ISO 6468 (février 1997)

Qualité de l'eau – Dosage de certains insecticides organochlorés, des polybiphényles et des chlorobenzènes. Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide.

La norme ne traite pas du dichlorvos mais peut être appliquée après validation. La méthode consiste à extraire l'échantillon d'eau en mode liquide-liquide avant analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons. L'utilisation de la détection par spectrométrie de masse est mentionnée en méthode de confirmation. La limite de détection varie de 0,001 à 0,05 µg/L selon les composés. Cette norme est applicable aux eaux souterraines, eaux de surface, eaux potables et eaux usées.

10.3.2. Sédiments

Il n'existe pas de méthode AFNOR, CEN ou ISO dédiée à l'analyse du dichlorvos dans les sédiments. Une méthode de l'EPA et une de l'Office of Solid Waste (département au sein de l'EPA) relatives aux sols peuvent être appliquées.

USEPA 8141B (novembre 2000)

Organophosphorus compounds by gas chromatography.

La méthode traite du dichlorvos dans les sols mais peut être appliquée après validation aux sédiments. L'extraction de l'échantillon de sol se fait par Soxhlet, par ultrasons, par micro-onde ou par extraction en solvant par chauffage sous pression. La purification de l'extrait s'effectue par chromatographie de perméation sur gel ou sur colonne avant analyse par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur azote/phosphore. La limite de détection n'est pas mentionnée.

USEPA-OSW 8270D (février 2007)

Semivolatile organic componds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)

La méthode traite du dichlorvos dans les sols mais peut être appliquée après validation aux sédiments. La méthode ne donne pas d'indication sur la méthode d'extraction. La purification s'effectue par chromatographie de perméation sur gel ou sur Florisil® avant analyse par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur de masse. La limite de détection n'est pas mentionnée.

10.3.3. Biote

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse du dichlorvos dans le biote.

Dans la synthèse bibliographique effectuée par, Besse *et al*, 2011, une publication, de Rawn *et al*, 2009 [10], permet l'analyse du dichlorvos dans des poissons par extraction par centrifugation, purification par SPE et analyse par chromatographie liquide avec détecteur de masse en tandem. Une limite de détection comprise entre 0,1 et 14 µg/kg est atteinte.

10.4. CAPACITES DES LABORATOIRES

	Agrément du ministère en charge de l'écologie	Accréditation Cofrac
Nombre de laboratoires (eaux douces)	13	19
LQ minimum	0,01 µg/L (3/13)	
LQ majoritaire	0,05 µg/L (4/13)	
LQ maximale	0,05 µg/L (4/13)	
Méthode d'analyse eau	L/L ou SPE puis analyse par GC/MS ou GC/MS/MS ou GC/ FPD ou GC/ECD	
Nombre de laboratoires sédiments	1	2
LQ	20 µg/kg	
Méthode d'analyse (sédiment)	Extraction par solvant à froid et dosage par GC/TSD	

Tableau 38 : Données d'agrément et d'accréditation pour la substance dichlorvos (sources : site internet LABEAU d'agrément des laboratoires et site du COFRAC)

Consultation des laboratoires		
Eaux douces	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	5/9 (dont 4 accrédités)
	LQ	min : 0,01 µg/L maj : 0,05 µg/L max : 0,05 µg/L
	Méthode d'analyse	SPE ou SPE en ligne ou L/L (pH acide ou neutre) Analyse par LC/MS/MS ou GC/MS ou GC/MS/MS
Sédiments	Laboratoires réalisant l'analyse	1/9 (non accrédité)
	LQ	50 µg/kg
	Méthode d'analyse	ASE puis GC/MS

Tableau 39 : Performances et pratiques de laboratoires concernant l'analyse de la substance dichlorvos (sources : enquête auprès de laboratoires -9 réponses reçues)

10.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Eaux de surface				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	oui	2008	non	0,02 µg/L
RMC	oui	1997	0,0003 µg/L	0,0003 µg/L
RM	oui	1997	0,001 µg/L	0,001 µg/L
LB	oui	2001	non	0,01 µg/L
AG	oui	2000	0,001 µg/L	0,001 µg/L
AP	oui	2007	0,0003 µg/L	0,0003 µg/L
MAR	oui	2007	non	0,04 µg/L
REU	non	/	/	/
GUA	oui	2003	non	0,04 µg/L
GUY	oui	2009	/	0,04 µg/L

Tableau 40 : Données de surveillance du dichlorvos pour les eaux de surface et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

Eaux souterraines				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	non	/	/	/
RMC	oui	1992	0,02 µg/L	0,02 µg/L
RM	oui	1999	0,001 µg/L	0,001 µg/L
LB	oui	2011	0,02 µg/L	0,02 µg/L
AG	non	/	/	/
AP	non	/	/	/
MAR	oui	2007	non	0,05 µg/L
REU	non	/	/	/
GUA	oui	2010	non	0,05 µg/L
GUY	non	/	/	/

Tableau 41 : Données de surveillance du dichlorvos pour les eaux souterraines et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

Seules les agences Seine-Normandie, Artois-Picardie et Loire-Bretagne analysent également la matrice sédiment :

Support sédiment			
Agence	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne support sédiment
SN	/	non	20 µg/kg
LB	2001	non	50 µg/kg
AP	2007	non	6,7 µg/kg

Tableau 42 : Données de performances issues de la surveillance du dichlorvos dans les sédiments (sources : agences de l'eau)

Le pourcentage d'analyses positives est présenté à la Figure 5.

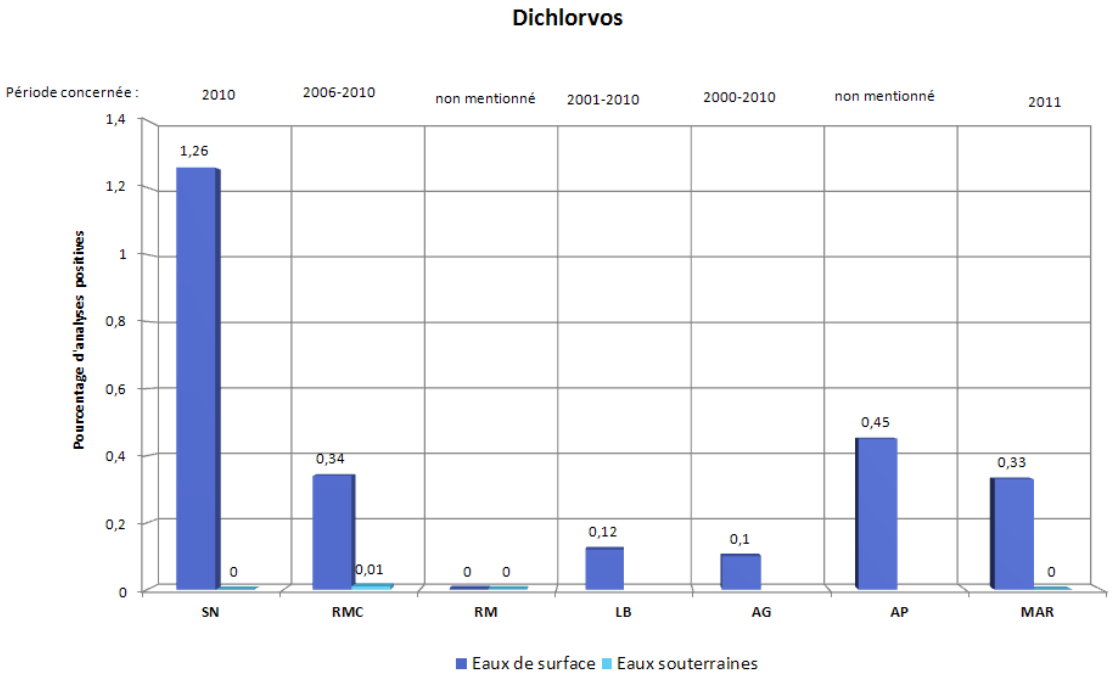


Figure 5 : Données d'occurrence pour le dichlorvos dans les eaux de surface et les eaux souterraines (sources : agences et offices de l'eau)

Le dichlorvos est peu répandu dans les réseaux d'eaux de surface et d'eaux souterraines. Au maximum 1,26 % des analyses se sont avérées positives.

10.6. DISPONIBLITE DES CONTROLES QUALITE

Des essais interlaboratoires sont organisés pour la matrice eau. Les concentrations sont de l'ordre de 10^{-1} µg/L. Il existe des matériaux de référence certifiés pour la matrice sédiment.

10.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Il existe une méthode normalisée dédiée à l'analyse du dichlorvos (NF EN ISO 12918). Elle consiste en une extraction liquide/liquide puis analyse par chromatographie en phase gazeuse. Elle est applicable aux eaux de surface et permet d'atteindre une limite de quantification de 0,01 µg/L. La NQEp est très inférieure à cette valeur (6.10^{-4} µg/L).

Dix-neuf laboratoires sont accrédités par le Cofrac et treize sont agréés. Le dichlorvos fait partie du réseau de surveillance de plusieurs agences de l'eau. Cette substance n'est pas présente dans les bassins français. Cependant les limites de quantification sont très supérieures à la NQE des eaux douces et ne permettent pas de répondre aux exigences de la DCE.

Les outils de contrôle qualité nécessaires aux laboratoires existent (pour des concentrations bien supérieures à la NQEp).

Deux laboratoires sont accrédités par le Cofrac pour la matrice sédiments. Deux agences de l'eau recherchent également le dichlorvos dans les sédiments. Les outils de contrôle qualité nécessaires aux laboratoires existent aussi pour la matrice sédiments.

Il n'existe pas de méthode AFNOR, CEN ou ISO dédiée à l'analyse du dichlorvos dans les sédiments mais deux méthodes américaines, une de l' EPA et une de l'Office of Solid Waste, sur les sols existent. Les LD ne sont pas mentionnées. Dans ce document, les LQ atteintes par les laboratoires accrédités et/ou interrogés sont comprises entre 20 et 50 µg/kg de matière sèche.

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse du dichlorvos dans le biote

Le Log K_{ow} du dichlorvos étant inférieur à 3 (il est de 1,9), cette substance est considérée hydrophile [25], il n'est donc pas nécessaire qu'une norme AFNOR, CEN ou ISO soit développée et validée pour l'analyse du dichlorvos dans une matrice accumulatrice telle que les sédiments et/ou le biote.

.

11. Diclofénac

11.1. DONNEES GENERALES

Le diclofénac est un dérivé arylacétique qui entre dans la classe des anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) largement diffusé dans la pharmacopée mondiale. Il possède également une action antalgique, antipyrétique et inhibition de courte durée des fonctions plaquettaires. Il est également très utilisé en médecine vétérinaire.

Il existe sous forme de sels : sel de sodium (numéro CAS : 15307-79-6) et sel de potassium (numéro CAS : 15307-81-0).

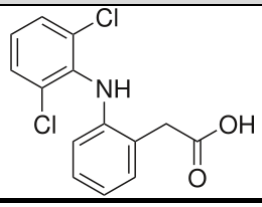
Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques [2]
Diclofénac	5349	15307-86-5		Log Kow : 4,51 pKa : 4,15 Solubilité (eau) : 2,37 mg/L

Tableau 43 : Données générales pour le diclofénac

11.2. NORMES DE QUALITE

NQEp eaux douces [4]	7.10^{-3} µg/L
NQ eaux souterraines	néant
Limite de qualité eau potable	néant
NQEp sédiments (donnée INERIS)	Pas de donnée

Tableau 44 : Normes de qualité pour la substance diclofénac

11.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DU DICLOFENAC

11.3.1. Eaux

Il n'existe pas de méthode normalisée d'analyse spécifique pour cette substance.

[2] U.S. National Library of Medicine, national institutes of health, disponible sur http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/jsp/common/PhysicalProperties.jsp?calledFrom=lite

Les laboratoires accrédités utilisent des méthodes internes avec extraction par SPE et analyse par LC/MS/MS.

Dans la littérature, la SPE est utilisée pour l'extraction et l'analyse est réalisée par LC/MS [11] ou LC/MS/MS [12] et [8].

11.3.2. Sédiments

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse du diclofénac dans les sédiments.

11.3.3. Biote

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse du diclofénac dans le biote.

11.4. CAPACITES DES LABORATOIRES

	Agrément du ministère en charge de l'écologie	Accréditation Cofrac
Nombre de laboratoires eaux douces	0	4
Nombre de laboratoires sédiments	0	0

Tableau 45 : Données d'agrément et d'accréditation pour la substance diclofénac (sources : site internet LABEAU d'agrément des laboratoires et site du COFRAC)

Consultation des laboratoires		
Eaux douces	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	4/9 (non accrédités)
	LQ	min : 0,01 µg/L maj : 0,01 µg/L max : 0,02 µg/L
	Méthode d'analyse	SPE ou L/L (pH acide) Analyse par LC/MS/MS ou GC/MS
Sédiments	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	0

Tableau 46 : Performances et pratiques de laboratoires concernant l'analyse de la substance diclofénac (sources : enquête auprès de laboratoires -9 réponses reçues)

11.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Eaux de surface / eaux souterraines				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	non	/	/	/
RMC	Oui (eaux souterraines)	2011 (campagne exceptionnelle)	non	5 ng/L
RM	non	/	/	/
LB	non	/	/	/
AG	non	/	/	/
AP	Oui (eaux de surface)	2010 (campagne exceptionnelle)	0,02 µg/L	0,02 µg/L
MAR	non	/	/	/
REU	non	/	/	/
GUA	non	/	/	/
GUY	non	/	/	/

Tableau 47 : Données de surveillance du diclofénac pour les eaux de surface et souterraines et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

L'agence Artois-Picardie précise que lors de la campagne exceptionnelle organisée en 2010, 37% des analyses étaient positives.

La campagne exceptionnelle mentionnée par l'agence Rhône-Méditerranée-Corse est organisée dans l'ensemble des bassins métropolitains.

Le diclofénac n'est pas recherché dans les sédiments par les agences de l'eau.

11.6. DISPONIBLITE DES CONTROLES QUALITE

Il n'existe aucun matériau de référence. Des essais interlaboratoires ont été organisés pour la matrice eau dans le cadre d'intercomparaisons exploratoires (essais AFSSA et Aquaref). Ces essais devraient être poursuivis de façon régulière chez certains fournisseurs d'essais d'intercomparaison.

11.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Seuls quatre laboratoires sont accrédités pour l'analyse du diclofénac dans l'eau douce et aucun n'est agréé.

Il n'existe pas de norme méthode normalisée spécifique pour l'analyse du diclofénac. Les laboratoires accrédités ont développé des méthodes internes utilisant la SPE et la LC/MS/MS.

Les limites de quantification mentionnées par les laboratoires sont cinq fois supérieures à la NQEp/3.

Des essais interlaboratoires existent sur la matrice eaux ce qui permet aux laboratoires de disposer d'outils de contrôles qualité.

Le diclofénac ne fait pas partie des substances prises en compte par le réseau des agences de l'eau mais a été recherché plusieurs bassins. Parmi les analyses réalisées durant la campagne exceptionnelle sur les cours d'eau d'Artois-Picardie, 37 % sont supérieures à la limite de quantification, celle-ci étant supérieure à la NQEp.

Cette molécule n'est pas recherchée par les laboratoires dans les sédiments et il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse du diclofénac dans cette matrice. Le log K_{ow} étant de 4,51, le développement et la validation d'une telle méthode serait nécessaire. En effet, lorsque le log K_{ow} d'une substance est compris entre 3 et 5, la pertinence de son suivi dans la matrice eau ou dans des matrices dites accumulatrices (sédiment et biote) dépendra de sa concentration dans le milieu [25].

De même, il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse du diclofénac dans le biote.

12. Dicofol

12.1. DONNEES GENERALES

Le dicofol est un acaricide organochloré non symétrique possédant une petite activité insecticide. Il est proche du DDT, il est produit au cours des réactions de chloration du DDT.

Les autorisations de mise sur le marché de préparation contenant du dicofol ont été retirées le 30 mars 2009 et l'utilisation est interdite depuis le 30 mars 2010.

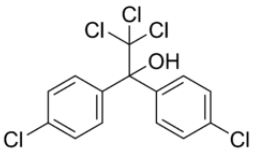
Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques [7]
Dicofol	1172	115-32-2		log Kow = 4,30 Solubilité (eau) = 0,8 mg/L Stabilité 64-99 heures à pH 7 – se décompose à la lumière du soleil – persistance modérée à forte dans les sols DT50 = 60-100 jours Koc = 5868-8383 mL/g

Tableau 48 : Données générales pour le dicofol

12.2. NORMES DE QUALITE

NQEp eaux douces [4]	$1{,}5.10^{-4}$ µg/L
NQ eaux souterraines	0,1 µg/L (total pesticides 0,5µg/L)
Limite de qualité eau potable [5]	0,1 µg/L (total pesticides 0,5 µg/L)
NQEp sédiments	Pas de donnée

Tableau 49 : Normes de qualité pour la substance dicofol

12.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DU DICOFOL

12.3.1. Eaux

Il n'existe pas de méthode d'analyse spécifique. Il est cependant possible d'adapter et de valider les méthodes suivantes afin de quantifier le dicofol.

NF EN ISO 6468 (février 1997)

Qualité de l'eau – Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes. Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide.

La méthode consiste à extraire l'échantillon d'eau en mode liquide/liquide avant analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons. L'utilisation de la détection par spectrométrie de masse est mentionnée en méthode de confirmation. La limite de détection varie de 0,001 µg/l à 0,05µg/L selon les composés.

12.3.2. Sédiments

Il n'existe pas de méthode AFNOR, CEN ou ISO dédiée à l'analyse du dicofol dans les sédiments. Une méthode de l'Office of Solid Waste (département de l'Environmental Protection Agency) portant sur les matrices liquides et solides présente le dicofol dans un sous-groupe de molécules pouvant être déterminées selon cette méthode mais n'ayant pas été validées selon les critères de l'EPA. La méthode pourra donc être utilisée après complète validation de la part du laboratoire.

USEPA-OSW 8081B (février 2007)

Organochlorine pesticides by gas chromatography
La méthode traite du dicofol dans les matrices solides mais peut être appliquée après validation aux sédiments. L'échantillon est extrait par soxhlet, ultrasons, micro-ondes, fluide pressurisé ou fluide super critique. La purification de l'extrait s'effectue sur alumine, Florisil®, gel de silice, par chromatographie de perméation sur gel ou par attaque sulfurique. L'analyse se fait par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur par capture d'électrons ou un détecteur électrochimique. La limite de détection n'est pas mentionnée. La confirmation des résultats est conseillée, soit en utilisant une colonne de polarité différente, soit en utilisant un détecteur de masse ou un détecteur d'émission atomique.

12.3.3. Biote

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse du dicofol dans le biote.

La recherche effectuée par, Besse *et al,* 2011 dans la littérature scientifique relève les publications de Wade *et al,* 1998, [13] et de Zhou *et al*, 2008 [14] analysant le dicofol

dans différents organismes marins par chromatographie gazeuse avec détecteur par capture par électrons. Les limites de détection atteintes sont comprises entre 0,1 et 0,6 µg/kg.

12.4. CAPACITES DES LABORATOIRES

	Agrément du ministère en charge de l'écologie	Accréditation Cofrac
Nombre de laboratoires eaux douces	6	9
LQ minimum	0,01 µg/L (2/6)	
LQ majoritaire	0,01 et 0,05 µg/L (2/6)	
LQ maximale	0,05 µg/L (2/6)	
Méthode d'analyse eau	L/L ou SPE, analyse par GC/MS ou GC/MS/MS Principalement selon NF EN ISO 6468	
Nombre de laboratoires sédiments	0	0

Tableau 50 : Données d'agrément et d'accréditation pour la substance dicofol (sources : site internet LABEAU d'agrément des laboratoires et site du COFRAC)

Consultation des laboratoires		
Eaux douces	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	3/9 (dont 2 accrédités)
	LQ	min : 0,01 µg/L max : 0,1 µg/L
	Méthode d'analyse	L/L (pH acide ou neutre) Analyse par GC/MS ou GC/MS/MS
Sédiments	Laboratoires réalisant l'analyse dans les sédiments	1/9 (non accrédité)
	LQ	50 µg/kg
	Méthode d'analyse	ASE puis GC/MS

Tableau 51 : Performances et pratiques de laboratoires concernant l'analyse de la substance dicofol (sources : enquête auprès de laboratoires -9 réponses reçues)

12.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Eaux de surface				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	oui	2008	non	0,02 µg/L
RMC	oui	1997	non	0,02 µg/L
RM	non		/	/
LB	oui	2001	/	/
AG	recherchée à partir de 2012		0,1 µg/L	0,1 µg/L
AP	oui	2010	0,02 µg/L	0,02 µg/L
MAR	oui	2007	non	0,02 µg/L
REU	non		/	/
GUA	oui	2003	non	0,02 µg/L
GUY	non		/	/

Tableau 52 : Données de surveillance du dicofol pour les eaux de surface et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

Eaux souterraines				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	oui	1997	0,1 µg/L	0,01 µg/L
RMC	oui	1997	0,02 µg/L	0,02 µg/L
RM	oui	2002	non	0,01 µg/L
LB	non	/	/	/
AG	non	/	/	/
AP	non	/	/	/
MAR	oui	2007	non	0,05 µg/L
REU	non	/	/	/
GUA	oui	2010	non	0,05 µg/L
GUY	non	/	/	/

Tableau 53 : Données de surveillance du dicofol pour les eaux souterraines et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

Seules 3 agences analysent également la matrice sédiment (Tableau 54).

Support sédiment			
Agence	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne support sédiment
LB	2001	/	/
AP	2010	50 µg/kg	50 µg/kg
MAR	/	non	50 µg/kg

Tableau 54 : Données de performances issues de la surveillance du dicofol dans les sédiments (sources : agences et offices de l'eau)

Le pourcentage d'analyses positives est présenté à la Figure 6.

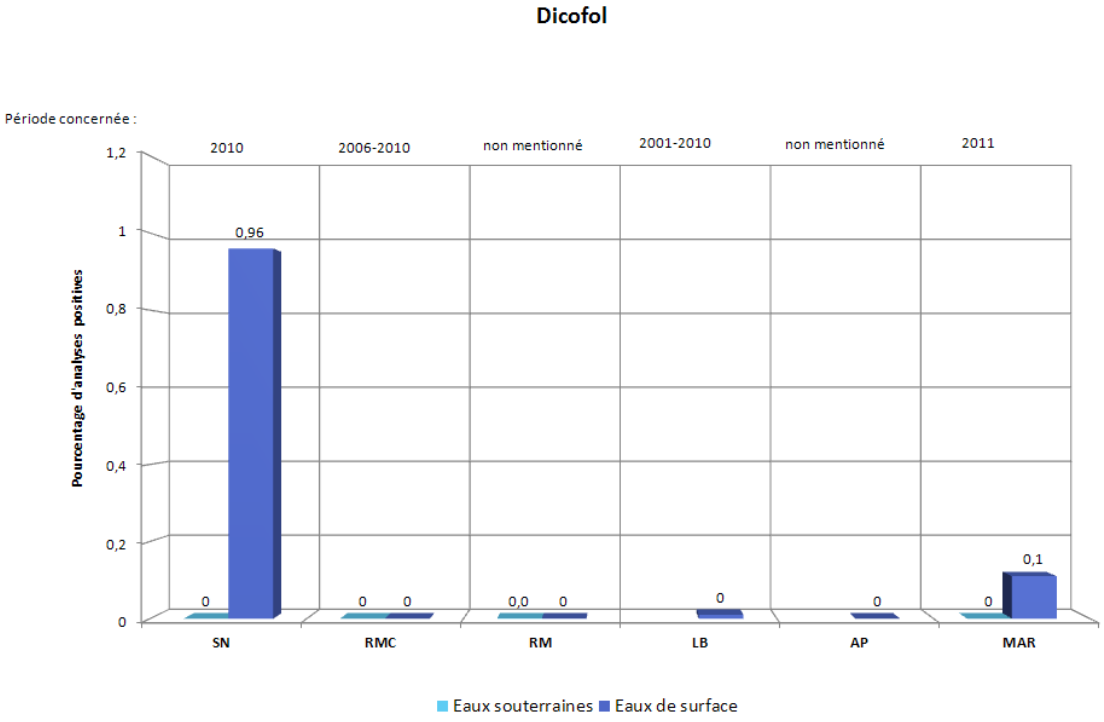


Figure 6 : Données d'occurrence pour le dicofol dans les eaux de surface et les eaux souterraines (sources : agences et offices de l'eau)

Le dicofol n'a pas été retrouvé dans les eaux souterraines. La molécule est retrouvée rarement dans les eaux de surface des bassins Seine-Normandie (0,96% des analyses positives en 2010) et Martinique (0,11% des analyses positives en 2011).

12.6. DISPONIBLITE DES CONTROLES QUALITE

A notre connaissance, il n'existe aucun matériau de référence. Des essais interlaboratoires ont déjà été organisés mais ils ne le sont pas de façon régulière.

12.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Le dicofol avait déjà été traité en 2009 [3].

Il n'existe pas de méthode normalisée spécifique pour l'analyse du dicofol. La norme NF EN ISO 6468 peut être utilisée après validation. Elle permet d'obtenir une limite de détection qui varie de 0,001 à 0,05 µg/L selon les composés.

En 2009, il y avait 11 laboratoires accrédités par le Cofrac et 4 agréés par le Ministère en charge de l'écologie. En 2011, il y a donc moins de laboratoires accrédités mais plus de laboratoires agréés.

La limite de quantification proposée en 2009 est bien supérieure à la valeur NQEp/3 référencée en 2011 à savoir 5.10^{-5} µg/L. En 2011, aucun laboratoire agréé n'est capable d'atteindre une valeur aussi faible.

Le dicofol fait partie des substances prises en compte par le réseau de surveillance des agences de l'eau et est peu rencontré dans les bassins métropolitains.

Quelques agences de l'eau effectuent l'analyse sur sédiments mais globalement elle est peu répandue. Les LQ rendues lors de la dernière campagne support sédiment sont de 50 µg/kg de matière sèche. Une méthode de l'Office of Solid Waste (département de l'EPA) pourrait, après validation, être appliquée à l'analyse du dicofol dans les sédiments. Il n'existe pas en revanche de méthode normalisée dédiée à l'analyse du dicofol dans le biote.

Le Log Kow du dicofol étant compris entre 3 et 5 (il est de 4,3), la pertinence du suivi de cette substance dans la matrice eau ou dans des matrices dites accumulatrices (sédiment et biote) dépendra de sa concentration dans le milieu [25]. Il est donc pertinent qu'une norme AFNOR, CEN ou ISO soit développée et validée pour l'analyse du dicofol dans les sédiments et/ou le biote dès lors que cette substance serait retenue dans la liste définitive de la commission européenne.

13. Dioxines et PCB

13.1. DONNEES GENERALES

13.1.1. PCB

Les polychlorobiphényles comprennent 209 congénères (CB). On distingue les PCB non coplanaires ou « non dioxine like » (PCB) des PCB coplanaires de type dioxine ou «dioxine like (PCB-DL) qui présentent une toxicité similaire, selon l'OMS, à celle des dioxines PCDD/PCDF chlorosubstitués en position 2, 3, 7,8.

Les sept congénères les plus fréquents dans l'environnement sont appelés PCB indicateurs. Ces PCB regroupent six congénères non coplanaires (CB 28, 52, 101, 138, 153 et 180) et un congénère de type dioxine (CB 118).

Les mélanges commerciaux de PCB portent le nom d'Aroclor et leur teneur en chlore peut varier de 21 à 68 % en masse. Cette gamme est composée des Aroclor 1221, 1232, 1016, 1242, 1248, 1254, 1260, 1262.

Les PCB sont des produits de synthèse utilisés dans les installations électriques (isolants diélectriques, transformateurs, condensateurs). En France leur usage ouvert (vernis, solvants, pesticides) est interdit depuis 1975 mais leur présence est tolérée dans certains systèmes clos permettant leur récupération.

Peu solubles dans l'eau et peu biodégradables, les PCB se sont fixés dans le temps sur les matières en suspension et les sédiments dans les canaux et les cours d'eau.

Parmi les PCB-DL, seuls 12 congénères, considérés comme les plus toxiques et présents dans l'environnement et les organismes vivants, sont régulièrement dosés (indiqués dans le tableau ci-dessous).

13.1.2. Dioxines

Les dioxines sont composées de deux groupes de dibenzo-éthers aromatiques chlorés voisins connus sous le nom de dibenzo-p-dioxines polychlorées (PCDD) et dibenzofuranes polychlorés (PCDF). Les dioxines comprennent un total de 210 substances différentes (congénères) : 75 PCDD et 135 PCDF.Parmi ces nombreux congénères, seuls les 17 congénères comportant 4 atomes de chlore en positions 2, 3, 7 et 8 sont considérés comme toxiques, soit 7 PCDD et 10 PCDF. Parmi les 17

congénères considérés comme ayant une toxicité importante (indiqués dans le tableau suivant), la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine est la plus toxique[3].

Les dioxines sont des sous-produits issus de combustions incomplètes de matière organique en présence de composés chlorés (incinération de déchets urbains, cimenteries, blanchiment des pâtes à papier), ou de synthèses organiques impliquant le chlore telle que la synthèse du trichlorophénol.

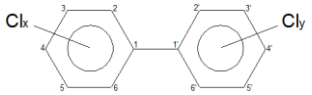
Les PCDD/PCDF pénètrent dans notre environnement par les émissions de ces deux processus et par l'utilisation de matériaux contaminés. En fait, en concentrations infimes, ils sont ubiquitaires. Les congénères chlorosubstitués en position 2, 3, 7,8 sont importants d'un point de vue toxicologique ; ainsi les 74 congénères de dibenzodioxines et dibenzofuranes monochlorés à trichlorés sont beaucoup moins importants que les congénères tétrachlorés à octachlorés.

Les dioxines ont une très grande stabilité chimique et physique qui, avec leur caractère lipophile, explique qu'elles se concentrent au long des chaînes alimentaires (notamment dans les graisses, le lait) au bout desquelles se trouve l'espèce humaine. Au niveau des eaux, les dioxines pénètrent les systèmes aquatiques par les dépôts atmosphériques, l'érosion par les eaux des sols pollués (fleuves et autres cours d'eaux), les rejets aqueux des industries utilisant le chlore. Les dioxines s'associent alors rapidement à des particules en suspension et sédimentent. Une fois adsorbées sur les couches superficielles des sédiments, elles s'enfouissent. Elles peuvent être remises en suspension par des phénomènes physiques (vents, vagues, courants, dragages) ou biologiques (agitation des couches superficielles des sédiments par la faune aquatique). Elles peuvent alors entrer dans les chaînes alimentaires aquatiques par le biais des poissons et du phytoplancton.

Le texte de la directive 2008/105/CE, dans lequel les dioxines sont déjà identifiées comme substances candidates, ne donne comme indication que les appellations PCB et dioxines. Dans le cadre de ce rapport, les substances qui ont été choisies sont répertoriées dans le tableau suivant. Ces substances ont été sélectionnées car ce sont celles qui sont le plus largement suivies (et indicatrices de la présence d'autres substances de la même famille) et qui sont considérées comme les plus toxiques.

- 7 PCB indicateurs
- 12 PCB DL
- 7 PCDD
- 10 PCDF

[3]Rapport de l'INSERM - Dioxines dans l'environnement, quels risques pour la santé? (2000)

Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule
PCB			
PCB congénères indicateurs (7) : 28-52-101-118-138-153-180			
CB 28 2,4,4'-Trichlorobiphenyl	1239	7012-37-5	
CB 52 2,2',5,5'-tetrachloro-1,1'-Biphenyl	1241	35693-99-3	
CB 101 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	1242	37680-73-2	
CB 118 2,3',4,4',5- pentachlorobiphenyl	1243	31508-00-6	
CB 138 2,2',3,4,4',4',5-Hexachlorobiphenyl	1244	35065-28-2	
CB 153 2,2',4,4',5,5',-Hexachlorobiphenyl	1245	35065-27-1	
CB 180 2,2',3,4,4',5,5'- heptachlorobiphenyl	1246	35065-29-3	
PCB-DL (12) : 77-81-105-114-118-123-126-156-157-167-169-189			
CB 77 3,3',4,4'- tétrachlorobiphenyl	1091	32598-13-3	
CB 81 3,4,4',5- tétrachlorobiphenyl	5432	70362-50-4	
CB 105 2,3,3',4,4'- pentachlorobiphenyl	1627	32598-14-4	
CB 114 2,3,4,4',5- pentachlorobiphenyl	5433	74472-37-0	
CB 118 2,3',4,4',5- pentachlorobiphenyl	1243	31508-00-6	
CB 123 2,3',4,4',5'-Pentachlorobiphenyl	5434	65510-44-3	
CB 126 3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	1089	57465-28-8	
CB 156 2,3,3',4,4',5-hexachlorobiphenyl	2032	38380-08-4	
CB 157 2,3,3 ', 4,4', 5'-Hexachlorobiphényle	5435	69782-90-7	
CB 167 2,3 ', 4,4', 5,5 '- Hexachlorobiphényle	5436	52663-72-6	
CB 169 3,3 '4, 4 ', 5,5'- Hexachlorobiphényle	1090	32774-16-6	
CB 189 2,3,3 ', 4,4', 5,5 '- Heptachlorobiphényle	5437	39635-31-9	

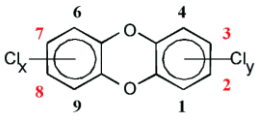
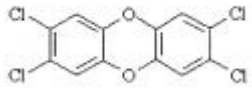
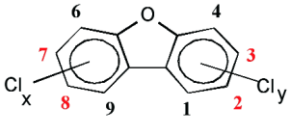
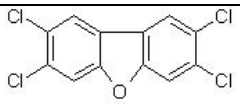
Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule
Dioxines			
dibenzo-p-dioxines polychlorées (PCDD)			
2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-tétrachloro-1,4-dioxine)	2562	1746-01-6	
1,2,3,7,8-PeCDD	2145	40321-76-4	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2149	39227-28-6	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2148	57653-85-7	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2573	19408-74-3	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2151	35822-46-9	
OCDD	2147	3268-87-9	
dibenzofuranes polychlorés (PCDF)			
2,3,7,8-TCDF	2152	51207-31-9	
1,2,3,7,8-PeCDF	2153	57117-41-6	
2,3,4,7,8-PeCDF	2154	57117-31-4	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2155	70648-26-9	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2156	57117-44-9	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2158	72918-21-9	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2157	60851-34-5	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2159	67562-39-4	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2160	55673-89-7	
OCDF	2605	39001-02-0	

Tableau 55 : Données générales pour les dioxines et les PCB

13.2. NORMES DE QUALITE

	PCB indicateurs	PCB-DL	Dioxines
NQEp eaux	Pas de donnée	2.10^{-8} µg/L	2.10^{-8} µg/L
NQ eaux souterraines	néant	néant	néant
Limite de qualité eau potable	néant	néant	néant
NQEp sédiments (donnée INERIS)	Pas de donnée	Pas de donnée	Pas de donnée

Tableau 56 : Normes de qualité pour les substances PCB et dioxines

13.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DES PCB ET DIOXINES

13.3.1. Eaux

12.3.1.1 PCB

NF EN ISO 6468 (février 1997)

Qualité de l'eau – Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes – Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide/liquide.

La méthode décrite dans la norme consiste en une extraction liquide/liquide avec purification éventuelle. Une purification peut être nécessaire. L'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons. La norme mentionne la possibilité d'utiliser la spectrométrie de masse.

Elle est applicable aux eaux souterraines, eaux de surface, eaux potables et eaux usées, jusqu'à 0,05 g/L de matières en suspension. La limite de quantification varie selon les composés de 1 à 50 ng/L. Elle est applicable aux congénères 28, 52, 101, 138, 153, 180, 194 et peut être appliquée aux autres congénères après validation.

ISO 17858 : 2007 (février 2007)

Qualité de l'eau – Dosage des biphényls polychlorés de type dioxine – Méthode par chromatographie en phase gazeuse haute résolution et spectrométrie de masse haute résolution.

La méthode décrit l'analyse des biphényls polychlorés de type dioxine du tétra à l'heptachloré par chromatographie en phase gazeuse haute résolution et spectrométrie de masse haute résolution (HRGC/HRMS).

Elle est applicable aux eaux naturelles et eaux usées contenant moins de 1% de matières solides. La limite de quantification varie de 10 à 50 pg/L selon les congénères en absence d'interférence dans l'échantillon.

12.3.1.2 Dioxines

ISO 18073 (juin 2004)

Qualité de l'eau – Dosage des dioxines et furanes tétra- à octachlorés – Méthode par dilution d'isotopes HRGC/SMHR.

La méthode décrit l'analyse des dibenzo-p-dioxines (PCDD) et des dibenzofuranes (PCDF) tétra- à octachlorés par chromatographie en phase gazeuse haute résolution et spectrométrie de masse haute résolution (HRGC/HRMS).

Elle est applicable aux eaux contenant moins de 1 % de matières solides.

Certains laboratoires utilisent les méthodes des normes dédiées à l'air pour l'analyse des dioxines dans l'eau et les sédiments. Ces normes ont permis de mettre en place la méthode d'analyse mais l'ensemble de la procédure à partir du traitement de l'échantillon solide a dû faire l'objet d'une validation complète.

13.3.2. Sédiments

12.3.2.1 PCB

NF ISO 10382 (mars 2003)

Qualité du sol – Dosages des pesticides organochlorés et des biphényles polychlorés - Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons.

La norme traite des PCB dans les sols, elle pourra être appliquée dans les sédiments après validation. L'extraction des PCB se fait par agitation mécanique (d'autres techniques telles que l'extraction par ultrasons, par micro-ondes ou par fluide pressurisé peuvent être appropriées ; si ces méthodes d'extraction sont utilisées, il faut prouver que les performances sont comparables à celles de la méthode décrite). La purification de l'extrait se fait sur colonne avant désulfurisation. Une séparation supplémentaire par chromatographie d'adsorption peut parfois être nécessaire.

L'analyse s'effectue par chromatographie gazeuse avec détection par capture d'électrons. La confirmation des résultats est conseillée (utilisation d'une colonne de polarité différente ou un détecteur de masse). La limite de détection varie de 0,1 à 4 µg/kg de matière sèche.

La méthode est applicable aux congénères 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180.

XP X33-012 (mars 2000)

Caractérisation des boues – Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des polychlorobiphényles (PCB).

La norme traite des PCB dans les boues, elle pourra être appliquée dans les sédiments après validation. L'extraction des PCB se fait par soxhlet, par micro-ondes ou par solvant pressurisé à chaud (d'autres techniques telles que l'extraction par agitation mécanique ou par ultrasons peuvent être appropriées ; si ces méthodes d'extraction sont utilisées, il faut prouver que les performances sont comparables à celles de la méthode décrite). La purification de l'extrait se fait par désulfuration (soit avec du cuivre soit avec un réactif à base de tétrabutyl-ammonium hydrogéno-sulfate) et/ou sur colonne (gel de silice activée ou Florisil®). L'analyse s'effectue par chromatographie gazeuse avec détection par capture d'électrons ou par spectromètre de masse. La confirmation des résultats est conseillée (utilisation d'une colonne de polarité différente ou un détecteur de masse). La limite de détection n'est pas précisée.

La méthode est applicable aux congénères 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180.

Méthode Ifremer (2005)

Analyse de contaminants organiques (PCB, OCP, HAP) dans les sédiments marins.

La méthode traite des PCB dans les sédiments marins. L'échantillon est extrait en solvant par chauffage sous pression puis purifié sur colonne. L'analyse s'effectue par chromatographie gazeuse avec détection par capture d'électrons. La limite de détection est de 2 pg.

La méthode est applicable aux congénères 18, 28, 30, 31, 44, 49, 52, 60, 66, 87, 101, 103, 105, 110, 112, 118, 123, 138, 143, 151, 153, 156, 167, 170, 174, 180, 183, 189, 194, 198, 209.

Des méthodes de l'Environmental Protection Agency ou d'autres organismes américains existent et sont détaillées dans l'annexe 1.

12.3.2.2 Dioxines

Il n'existe pas de méthode AFNOR, CEN ou ISO dédiée à l'analyse des dioxines dans les sédiments. Une méthode l'Environmental Protection Agency permet l'analyse de toutes les dioxines citées dans le paragraphe 12.1.2 dans les sédiments.

USEPA 1613 (octobre 1994)

Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS

L'extraction se fait par soxhlet suivie d'une purification sur colonne (alumine, gel de silice et/ou Florisil®) et par chromatographie de perméation sur gel. Une purification supplémentaire par attaque acide et/ou basique ou par charbon actif est parfois nécessaire. Une séparation de certains isomères par HPLC est effectuée. L'analyse se fait par chromatographie en phase gazeuse haute résolution et spectrométrie de masse haute résolution. La limite de détection varie de 0,001 à 0,01 µg/kg de matière sèche selon le composé.

13.3.3. Biote

12.3.3.1 PCB

Méthode Ifremer (2005)

Analyse de contaminants organiques (PCB, OCP, HAP) dans les organismes marins.

La méthode traite des PCB dans le biote marin. L'étape d'extraction s'effectue en solvant par chauffage sous pression puis purifié par chromatographie de perméation sur gel et sur colonne. L'analyse s'effectue par chromatographie gazeuse par capture d'électrons. La limite de détection est de 2 pg poids sec.

La méthode est applicable aux congénères 18, 28, 30, 31, 44, 49, 52, 60, 66, 87, 101, 103, 105, 110, 112, 118, 123, 138, 143, 151, 153, 156, 167, 170, 174, 180, 183, 189, 194, 198, 209.

Des méthodes de l'Environmental Protection Agency ou d'autres organismes américains existent et sont détaillées dans l'annexe 2.

12.3.3.2 Dioxines

Il n'existe pas de méthode dédiée spécifiquement à l'analyse des dioxines dans le biote. La méthode de l'Environmental Protection Agency 1613 décrite ci-dessus dans le paragraphe 12.3.2.2 est applicable aussi bien aux sédiments qu'au biote.

EPA 1613 (octobre 1994)

Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS

L'extraction se fait par soxhlet suivie s'une purification sur colonne (gel de silice) ou par attaque acide. Une seconde purification est effectuée sur colonne (alumine, gel de silice et/ou Florisil®). Une purification supplémentaire par chromatographie de perméation sur gel ou par charbon actif peut être effectuée si nécessaire. Une séparation de certains isomères par HPLC est nécessaire. L'analyse se fait par chromatographie en phase gazeuse haute résolution et spectrométrie de masse haute résolution. La limite de détection varie de 0,001 à 0,01 µg/kg poids sec selon le composé.

13.4. CAPACITES DES LABORATOIRES

Agrément du ministère en charge de l'écologie			
	PCB indicateurs	Autres PCB (dont PCB-DL)	Dioxines
Nombre de laboratoires agréés (eaux douces)	CB 28 : 54 CB 52 : 53 CB 101 : 54 CB 118 : 52 CB 138 : 53 CB 153 : 54 CB 180 :54	CB 77 : 3 CB 81 : 1 CB 105 : 5 CB 114 : 1 CB 126 : 2 CB 156 : 2 CB 157 : 1 CB 167 : 1 CB 169 : 3 CB 189 : 1	1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo-p-dioxine : 1 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxine : 1
LQ minimum	0,001 µg/L	0,001 µg/L	0,001 µg/L
LQ majoritaire	0,01 µg/L	0,005 µg/L	
LQ maximale	0,03 µg/L	0,04 µg/L	
Méthode d'analyse	L/L et GC/ECD ou GC/MS	L/L et GC/ECD ou GC/MS ou GC/MS/MS	L/L et HRGC/HRMS
Nombre de laboratoires agréés (sédiments)	CB 28 : 25 CB 52 : 24 CB 101 : 24 CB 118 : 25 CB 138 : 25 CB 153 : 26 CB 180 : 26	CB 105 : 3 CB 156 : 1	1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo-p-dioxine : 1 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxine : 1
LQ minimum	1 µg/kg	10 µg/kg	0,05 µg/kg
LQ majoritaire	10 µg/kg		
LQ maximale	50 µg/kg		
Méthode d'analyse dans les sédiments	Extraction solide/liquide ou ASE, soxhlet ou ultrasons, purification éventuelle puis analyse GC/MS ou GC/MS/MS ou GC/ECD	Extraction solide/liquide, ASE, purification éventuelle puis analyse GC/ECD	HRGC/HRMS

Tableau 57 : Données d'agrément pour les substances PCB et dioxines (sources : site internet LABEAU d'agrément des laboratoires)

Accréditation Cofrac			
	PCB indicateurs	**Autres PCB**	**Dioxines**
Nombre de laboratoires accrédités (eaux douces)	58 (57 pour CB 28)	Entre 1 et 5	3 dont un ne réalisant que l'analyse de PCDD et PCDF
Nombre de laboratoires accrédités (sédiments)	20	Entre 4 et 6	4 dont un ne réalisant que l'analyse de PCDD et PCDF

Tableau 58 : Données d'accréditation pour les substances PCB et dioxines (sources : site internet du COFRAC)

Consultation des laboratoires				
		PCB indicateurs	Autres PCB	Dioxines
Eaux douces	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	5/9 (tous accrédités)	1/9 (accrédité)	1/9 (non accrédité)
	LQ	de 5 à 10 ng/L		de 1 à 0,5 pg/L
	Méthode d'analyse	L/L ou SPE puis GC/ECD ou GC/MS		L/L pH neutre puis GC/MS haute résolution
Sédiments	Laboratoires réalisant l'analyse	5/9 (dont 4 accrédités)	1/9 accrédité	1/9 (non accrédité)
	LQ	min : 1 µg/kg max : 50 µg/kg	5 µg/kg	0,05 ng/kg
	Méthode d'analyse	Lyophilisation ou séchage, ASE puis GC/MS/MS ou GC/MS	ASE puis GC/MS	ASE puis GC/MS

Tableau 59 : Performances et pratiques de laboratoires concernant l'analyse des substances PCB et dioxines (sources : enquête auprès de laboratoires -9 réponses reçues)

13.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Eaux de surface et/ou eaux souterraines			
Agence	PCB indicateurs	Autres PCB	Dioxines
SN	oui	Seulement CB105, CB156	non
RMC	oui	Seulement CB77, CB105, CB126, CB156, CB169 en eaux de surface Tous les CB en eaux souterraines	non mais peuvent être recherchées lors de compagnes exceptionnelles dans les eaux souterraines
RM	oui	Seulement CB77, CB105, CB126, CB156, CB169	non
LB	oui	Seulement CB77, CB105, CB126, CB156, CB169	Seulement 2,3,7,8-TeCDD et 1,2,3,7,8,9-HxCDD
AG	non	non	non
AP	oui	Seulement CB35, CB77, CB169	oui
MAR	oui	oui	non
REU	non	/	/
GUA	non	/	/
GUY	oui	Seulement CB77, CB105, CB169 en eaux de surface	non

Tableau 60 : Données de surveillance des PCB et dioxines pour les eaux de surface et souterraines et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

Sédiments			
Agence	PCB indicateurs	Autres PCB	Dioxines
SN	Sur campagne exploratoire	Sur campagne exploratoire	Seulement 2,3,7,8-TeCDD et 1,2,3,7,8,9-HxCDD,sur campagne exploratoire
RMC	oui	oui	non
RM	oui	Seulement CB77, CB105, CB126, CB156, CB169	non
LB	oui	Seulement CB77, CB105, CB126, CB156, CB169	Seulement 2,3,7,8-TeCDD et 1,2,3,7,8,9-HxCDD
AG	oui	Seulement CB77, CB169	non
AP	oui	Seulement CB35, CB77, CB169	oui
MAR	non	non	oui, selon budget disponible
REU	non	/	/
GUA	non	/	/

Tableau 61 : Données de performances issues de la surveillance des PCB et dioxines dans les sédiments (sources : agences et offices de l'eau)

L'agence LB précise les LQ rendues lors de la dernière campagne à savoir pour les PCB de 0,005 à 0,04 µg/L pour les PCB dans l'eau et 2 µg/kg pour les sédiments. Pour les dioxines analysées, la LQ varie de 2.10^{-7} à 1.10^{-6} µg/L dans l'eau et 1.10^{-4} µg/kg pour les sédiments.

Le pourcentage d'analyses positives pour le bassin LB est présenté à la Figure 7. Pour les PCB indicateurs, les résultats correspondent à la période 09/1992 à 02/2011, 01/2005 à 01/2011 pour les autres PCB et 08/2007 à 10/2010 pour les dioxines.

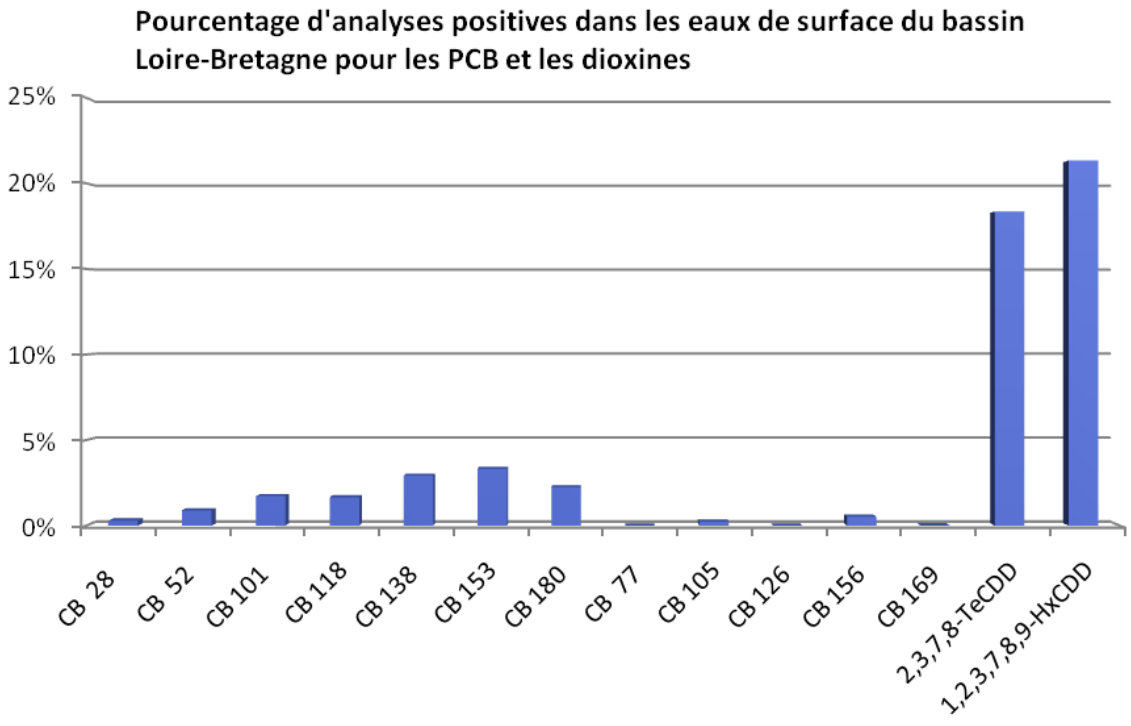


Figure 7 : Données d'occurrence pour les PCB et dioxines dans les eaux de surface du bassin Loire Bretagne

Pour les eaux de surface du bassin Loire-Bretagne, près de 20 % des analyses ont été positives pour les deux dioxines recherchées entre août 2007 et octobre 2010. Il est à noter que pour les dioxines, la limite de quantification est très faible, ce qui pourrait expliquer les pourcentages élevés. Les PCB sont peu rencontrés dans ce bassin (au maximum 3,3 % des analyses positives pour le congénère CB 153).

Lors de la campagne exceptionnelle dans les eaux souterraines de métropole organisée en 2011, quelques congénères des PCB ont été recherchés à la LQ de 5 ng/L. 6 dioxines ont été recherchées aves des LQ cibles différentes notées entre parenthèses :

- 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzodioxine (0,005 ng/L),
- 1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo[b,e][1,4]dioxine (0,005 ng/L),
- 1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxine (0,005 ng/L),
- 1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo-p-dioxine (0,005 ng/L),
- 1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-p-dioxine (0,001 ngµ/L),
- 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxine (0,001 ng/L)

De la même manière, 8 furanes ont été recherchées en 2011 dans les eaux souterraines de métropole :

- 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofurane (0,005 ng/L),
- 1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofurane (0,005 ng/L),
- 1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzofurane (0,005 ng/L),
- 1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane (0,005 ng/L)
- 1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofurane (0,005 ng/L),
- 1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofurane (0,001 ng/L),
- 2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane (0,005 ng/L),
- 2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofurane (0,001 ng/L).

13.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE

	PCB	Dioxines
EIL eaux	Oui (concentration de l'ordre du ng/L)	non
EIL sédiments	oui	oui
MRC eaux	aucun	aucun
MRC sédiments	oui	oui

Tableau 62 : disponibilité d'essais interlaboratoires et matériaux de référence pour les PCB et dioxines dans les eaux et les sédiments

A noter également que pour certains PCB et Dioxines, des essais d'intercomparaison sont organisés pour la matrice biote (muscle de poissons de rivière).

13.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Les PCB et les dioxines avaient déjà été traités en 2009 [3].

De nombreux laboratoires réalisent l'analyse des PCB dans l'eau. Des méthodes d'analyse normalisées sont disponibles et les outils de contrôles qualité existent. Les PCB les plus recherchés sont les PCB indicateurs (près de 50 laboratoires accrédités). L'analyse des autres PCB est moins répandue (de 1 à 6 laboratoires accrédités selon le congénère).

Les limites de quantification diffèrent d'un facteur 30 selon les laboratoires. La LQ minimale correspond à la valeur NQEp/3.

La majorité des agences de l'eau recherche les PCB dans les eaux souterraines, les eaux de surface et les sédiments.

L'analyse sur sédiments est répandue. Vingt laboratoires sont accrédités pour les PCB indicateurs. Des matériaux de référence et des essais interlaboratoires existent.

Des méthodes dans les sédiments marins, les sols ou les boues existent et pourraient, après validation, être appliquées à l'analyse des PCB dans les sédiments continentaux. Des LD comprises entre 0,1 et 4 µg/kg de matière sèche peuvent être atteintes. Les limites de quantification des laboratoires accrédités et/ou interrogés dans ce document sont comprises entre 1 et 50 µg/kg de matière sèche, ce qui, pour les plus faibles valeurs, recoupe les LD indiquées dans les méthodes étudiées (en estimant la LQ = 3 x LD).

Dans le biote, une méthode de l'Ifremer (organismes marins) et une de l'Environmental Protection Agency existent. Une de ces méthodes indique une limite de détection maximale (selon le composé) de 4,7 µg/kg en poids sec.

L'analyse des dioxines est moins répandue que celle des PCB que ce soit dans les eaux ou dans les sédiments. Deux à trois laboratoires sont accrédités (selon la molécule). Ils utilisent généralement la HRGC/HRMS. Les limites de quantification sont relativement basses du fait du matériel analytique utilisé.

Le suivi des dioxines dans les bassins par les agences de l'eau est moins courant que pour les PCB.

Dans les sédiments, la technique analytique préconisée par la méthode de l'EPA, seule méthode officielle recensée pour l'analyse des dioxines dans cette matrice, permet d'atteindre une LD comprise entre 0,001 à 0,01 µg/kg de matière sèche selon le composé.

Cette méthode peut également être appliquée au biote et permet d'obtenir des LD semblables.

14. Heptachlore

14.1. DONNEES GENERALES

L'heptachlore est un insecticide qui fait partie de la « Dirty Dozen », une liste regroupant les polluants persistants les plus répandus dans le monde et les plus nocifs, selon la convention de Stockholm. Cette convention, signée par 151 pays, est entrée en vigueur le 17 mai 2004 et interdit l'usage des polluants inscrits sur la liste.

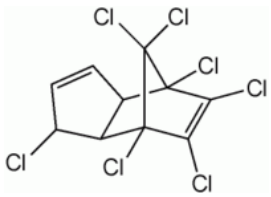
Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques
Heptachlore	1197	76-44-8		Solubilité (eau) [7] : 0,056 mg/L Stabilité : stable à la lumière, à l'air, aux températures modérées [4]Log Kow : 4,4 – 5,5 Koc : 4,38mL/g

Tableau 63 : Données générales pour l'heptachlore

14.2. NORMES DE QUALITE

NQEp eaux douces [4]	$2{,}1.10^{-7}$ µg/L
NQ eaux souterraines	0,03 µg/L
Limite de qualité eau potable [5]	0,03 µg/L
NQEp sédiments (donnée INERIS)	0,015 µg/kg

Tableau 64 : Normes de qualité pour la substance heptachlore

[4] Public Health Goal for Heptachlor and Heptachlor Epoxide In Drinking Water, Office of Environmental Health Hazard Assessment California Environmental Protection Agency, 1999, http://oehha.ca.gov/water/phg/pdf/hepandox.pdf

14.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DE L'HEPTACHLORE

14.3.1. Eaux

NF EN ISO 6468 (février 1997)

Qualité de l'eau – Dosage de certains insecticides organochlorés, des polybiphényles et des chlorobenzènes. Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide.

La méthode consiste à extraire l'échantillon d'eau en mode liquide-liquide avant analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons. L'heptachlore fait partie de la liste indiquée. L'utilisation de la détection par spectrométrie de masse est mentionnée en méthode de confirmation. La limite de détection varie de 0,001 à 0,01 µg/L selon les composés. Cette norme est applicable aux eaux souterraines, eaux de surface, eaux potables et eaux usées.

NF EN ISO 12918 (OCTOBRE 1999)

Qualité de l'eau – Dosage du parathion, méthyl-parathion et certains autres composés organophosporés dans les eaux après extraction au dichlorométhane et analyse par chromatographie en phase gazeuse.

La norme ne traite pas de l'heptachlore mais peut être appliquée après validation. Elle est applicable aux eaux potables, eaux de surface et eaux résiduaires. Elle consiste en une extraction liquide/liquide et une analyse par chromatographie en phase gazeuse. Plusieurs détecteurs peuvent être utilisés (à photométrie de flamme, détecteur phosphore azote, spectrométrie de masse, détection d'émission atomique). La limite de détection est 0,01 µg/L.

14.3.2. Sédiments

NF ISO 10382 (mars 2003)

Qualité du sol - Dosage des pesticides organochlorés et des biphényls polychlorés - Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons

La norme traite de l'heptachlore dans les sols, elle pourra être appliquée dans les sédiments après validation. L'échantillon est extrait par agitation mécanique puis purifié sur colonne. D'autres techniques d'extraction, telles que l'extraction par ultrasons, par micro-ondes ou l'extraction par fluide pressurisé, peuvent être appliquées après avoir prouvé que les performances obtenues sont comparables à celles de la méthode décrite. L'analyse s'effectue par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons. La confirmation des résultats est conseillée en utilisant une colonne de polarité différente ou un détecteur de masse. La

limite de détection varie de 0,1 à 4 µg/kg de matière sèche. En annexe de cette norme, les résultats d'un essai interlaboratoires indiquent une limite de détection de 510 µg/kg de matière sèche dans les sédiments obtenue par un laboratoire participant à l'essai.

Des méthodes de l'Environmental Protection Agency ou d'autres organismes américains existent et sont détaillées dans l'annexe 1.

14.3.3. Biote

Il n'existe pas de normes NF, CEN ou ISO pour l'analyse de l'heptachlore dans le biote. Une méthode du National Oceanic and Atmospheric Administration, une agence fédérale américaine existe pour l'analyse de l'heptachlore dans les organismes biologiques.

NOAA-NST 130.31 (mars 1998)

Sampling and analytical methods of the national status and trends program mussel watch project: 1993-1996 update.

L'échantillon est extrait par agitation mécanique puis purifié par chromatographie sur gel de silice et/ou d'alumine puis de perméation sur gel. L'analyse s'effectue par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons. La limite de détection atteinte est de 0,52 µg/kg poids sec.

14.4. CAPACITES DES LABORATOIRES

	Agrément du ministère en charge de l'écologie	Accréditation Cofrac
Nombre de laboratoires (eaux douces)	54	53
LQ minimum	0,001 µg/L (1/54)	
LQ majoritaire	0,01 µg/L (25/54)	
LQ maximale	0,05 µg/L (1/54)	
Méthode d'analyse	L/L, analyse par GC/MS ou GC/ECD Principalement selon NF EN ISO 6468	
Nombre de laboratoires (sédiments)	12	12
LQ minimum	1 µg/kg (2/12)	
LQ majoritaire	10 µg/kg (7/12)	
LQ maximale	20 µg/kg (2/12)	
Méthode d'analyse (sédiments)	Extraction solide/liquide, soxhlet, ASE ou ultrasons, purification éventuelle puis analyse GC/MS ou GC/MS/MS ou GC/ECD	

Tableau 65 : Données d'agrément et d'accréditation pour la substance heptachlore (sources : site internet LABEAU d'agrément des laboratoires et site du COFRAC)

Le nombre de laboratoires accrédités par le Cofrac à ce jour est inférieur aux nombres de laboratoires titulaires de l'agrément. Il est possible qu'un des laboratoires agréés ait demandé la suspension ou se soit vu retirer l'accréditation Cofrac depuis la dernière mise à jour des agréments.

Consultation des laboratoires		
Eaux douces	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	5/9 (tous accrédités)
	LQ	Min : 0,01 µg/L maj : 0,01 µg/L max : 0,02 µg/L
	Méthode d'analyse	L/L (pH acide ou neutre) Analyse par GC/ECD ou GC/MS ou GC/MS/MS
Sédiments	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	2/9 (dont 1 accrédité)
	LQ	50 µg/kg
	Méthode d'analyse	ASE puis GC/MS

Tableau 66 : Performances et pratiques de laboratoires concernant l'analyse de la substance heptachlore (sources : enquête auprès de laboratoires -9 réponses reçues)

14.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Eaux de surface				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	oui	2008	non	0,02 µg/L
RMC	oui	1997	non	0,02 µg/L
RM	oui	1987	3.10^{-5} µg/L	3.10^{-5} µg/L
LB	oui	1976	non	0,02 µg/L
AG	oui	1976	0,05 µg/L	0,05 µg/L
AP	oui	/	0,02 µg/L	0,02 µg/L
MAR	non	/	/	/
REU	oui	2008	non	0,01 µg/L
GUA	non	/	/	/
GUY	non	/	/	/

Tableau 67 : Données de surveillance de l'heptachlore pour les eaux de surface et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

Eaux souterraines				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	oui	1993	0,01 µg/L	0,005 µg/L
RMC	oui	1992	0,01 µg/L	0,01 µg/L
RM	oui	1999	3.10^{-5} µg/L	3.10^{-5} µg/L
LB	oui	2011	0,02 µg/L	0,02 µg/L
AG	non	/	/	/
AP	oui	2007	0,01 µg/L	0,01 µg/L L
MAR	oui	2007	0,005 µg/L	0,005 µg/L
REU	oui	2008	non	0,01 µg/L
GUA	oui	2010	non	0,005 µg/L
GUY	non	/	/	/

Tableau 68 : Données de surveillance de l'heptachlore pour les eaux souterraines et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

Certaines agences ou offices de l'eau traitent également la matrice sédiment :

Support sédiment		
Agence	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne support sédiment
SN	non	10 µg/kg
RMC	non	10 µg/kg
RM	0,03 µg/kg	2 µg/kg
LB	non	5 µg/kg
AP	10 µg/kg	10 µg/kg
MAR	non	10 µg/kg
GUY	non	10 µg/kg

Tableau 69 : Données de performances issues de la surveillance de l'heptachlore dans les sédiments (sources : agences et offices de l'eau)

Le pourcentage d'analyses positives est présenté à la Figure 8.

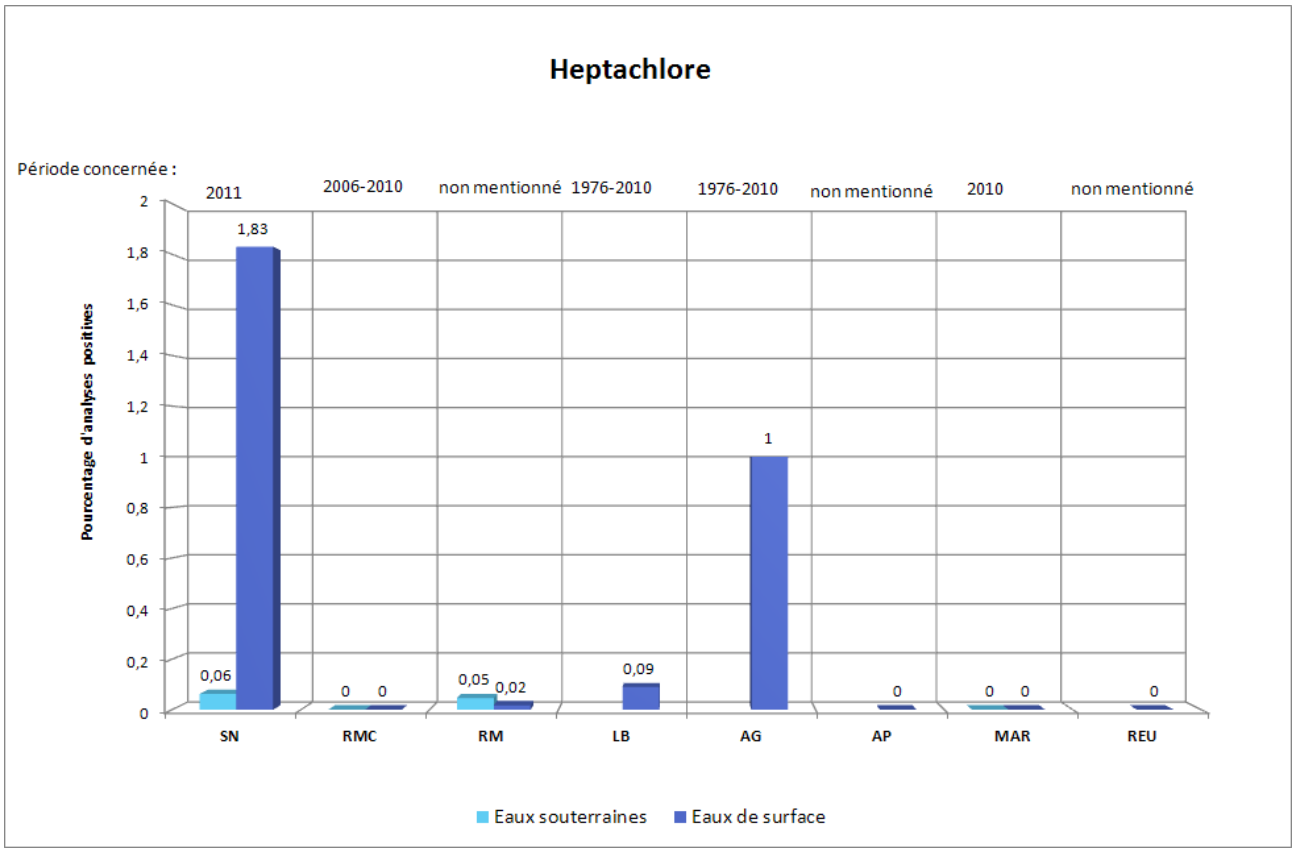


Figure 8 : Données d'occurrence pour l'heptachlore dans les eaux de surface et les eaux souterraines (sources : agences et offices de l'eau)

L'heptachlore est recherché par un grand nombre d'agences de l'eau. De 1 à 1,9% des analyses d'eau de surface sont positives dans les bassins Seine-Normandie et Adour-Garonne. L'heptachlore n'est pas rencontré dans les eaux de surface des autres bassins.

En eaux souterraines, l'heptachlore est très peu rencontré.

14.6. DISPONIBLITE DES CONTROLES QUALITE

Il existe des matériaux de référence certifiés pour la matrice sédiment.

Des essais interlaboratoires sont organisés pour la matrice sédiment et eau. Les concentrations sont largement supérieures à la NQEp.

14.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

L'heptachlore possède une méthode normalisé d'analyse qui lui est spécifique (NF EN ISO 6468). Cette méthode utilise l'extraction liquide/liquide et l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons ou un spectromètre de masse. La limite de détection varie de 0,001 à 0,01 µg/L selon les composés.

Plus de cinquante laboratoires sont accrédités et agréés par le Ministère en charge de l'écologie, ils utilisent majoritairement la norme NF EN ISO 6468.

La NQEp mentionnée ($2{,}1.10^{-7}$ µg/L) est très inférieure aux limites de quantification annoncées par les laboratoires (de 0,001 à 0,05 µg/L).

Les outils de contrôle qualité sont disponibles mais pas au niveau de la NQEp.

L'heptachlore fait partie des substances du réseau de surveillance des agences de l'eau et est quelquefois présent dans les bassins. Les concentrations observées dans les eaux douces sont très supérieures à la NQEp.

L'analyse sur la matrice sédiments est également répandue et une dizaine de laboratoires sont accrédités en France.

Une norme d'analyse de l'heptachlore dans les sols pourrait être appliquée aux sédiments et permettrait d'atteindre une LD comprise entre 0,1 et 4 µg/kg de matière sèche. Les laboratoires accrédités et/ou interrogés dans cette étude indiquent des LQ comprises entre 2 et 50 µg/kg de matière sèche. La NQEp sédiments de l'heptachlore (0,015 µg/kg) est donc très inférieure aux LQ pouvant être atteintes avec cette méthode.

Dans le biote, une seule méthode d'analyse de l'heptachlore a été recensée. Cette méthode du National Oceanic and Atmospheric Administration, agence fédérale américaine, permet d'atteindre des LD de 0,52 µg/kg poids sec.

Le log K_{ow} de l'heptachlore (4,4 – 5,5) ne permet pas d'affirmer que cette substance n'a pas d'affinité avec la matrice sédiment. En effet, selon le Chemical Monitoring Activity [25], dans le cas où le log K_{ow} d'une substance est compris entre 3 et 5, la pertinence de son suivi dans la matrice eau ou dans des matrices dites accumulatrices (sédiment et biote) dépendra de sa concentration dans le milieu. Pour ces raisons, il est important de suivre cette substance dans une matrice accumulatrice avec une méthode d'analyse plus performante en termes de LQ et permettant d'atteindre les NQEp.

15. Heptachlore époxyde

15.1. DONNEES GENERALES

L'heptachlore époxyde est une molécule de dégradation de l'heptachlore.

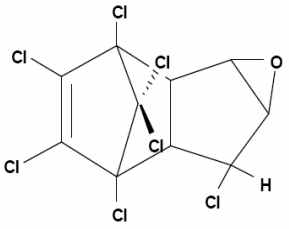
Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques[5]
Heptachlore époxyde cis	1748	1024-57-3		Solubilité (eau) : 0,35 mg/L Log Kow : 3,65 – 5,40 Log Koc : 4,32Ml/g
Heptachlore époxyde trans	1749	28044-83-9		
Heptachlore époxyde (somme cis trans)	1198	-		

Tableau 70 : Données générales pour l'heptachlore epoxyde

15.2. NORMES DE QUALITE

NQEp eaux douces [4]	$2{,}1.10^{-7}$ µg/L
NQ eaux souterraines	0,03 µg/L
Limite de qualité eau potable [5]	0,03 µg/L
NQEp sédiments (donnée INERIS)	0,015 µg/kg

Tableau 71 : Normes de qualité pour la substance heptachlore epoxyde

[5] Public Health Goal for Heptachlor and Heptachlor Epoxide In Drinking Water, Office of Environmental Health Hazard Assessment California Environmental Protection Agency, 1999, http://oehha.ca.gov/water/phg/pdf/hepandox.pdf

15.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DE L'HEPTACHLORE EPOXYDE

15.3.1. Eaux

NF EN ISO 6468 (février 1997)

Qualité de l'eau – Dosage de certains insecticides organochlorés, des polybiphényles et des chlorobenzènes. Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide.

La méthode consiste à extraire l'échantillon d'eau en mode liquide-liquide avant analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons. L'heptachlore époxyde fait partie de la liste indiquée L'utilisation de la détection par spectrométrie de masse est mentionnée en méthode de confirmation. La limite de détection varie de 0,001 à 0,01 µg/L selon les composés. Cette norme est applicable aux eaux souterraines, eaux de surface, eaux potables et eaux usées.

15.3.2. Sédiments

NF ISO 10382 (mars 2003)

Qualité du sol – Dosage des pesticides organochlorés et des biphényls polychlorés – Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons

La norme traite de l'heptachlore dans les sols, elle pourra être appliquée dans les sédiments après validation. L'échantillon est extrait par agitation mécanique puis purifié sur colonne. D'autres techniques d'extraction, telles que l'extraction par ultrasons, par micro-ondes ou l'extraction par fluide pressurisé, peuvent être appropriées s'il est prouvé que les performances sont comparables à celles de la méthode décrite. L'analyse s'effectue par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons. La confirmation des résultats est conseillée en utilisant une colonne de polarité différente ou un détecteur de masse. La limite de détection varie de 0,1 à 4 µg/kg de matière sèche.

Des méthodes de l'Environmental Protection Agency ou d'autres organismes américains existent et sont détaillées dans l'annexe 1.

15.3.3. Biote

Il n'existe pas de normes NF, CEN ou ISO pour l'analyse de l'heptachlore dans le biote. Une méthode du National Oceanic and Atmospheric Administration, une agence fédérale américaine existe pour l'analyse de l'heptachlore dans les organismes biologiques.

NOAA-NST 130.31 (mars 1998)

Sampling and analytical methods of the national status and trends program mussel watch project: 1993-1996 update.

L'échantillon est extrait par agitation mécanique. L'extrait est ensuite purifié sur gel de silice et/ou alumine puis par chromatographie de perméation sur gel. L'analyse s'effectue par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons. La limite de détection atteinte est de 0,09 µg/kg poids sec. La méthode ne précise cependant pas quel isomère est analysé (pas de CAS renseigné).

15.4. CAPACITES DES LABORATOIRES

Agrément du ministère en charge de l'écologie			
	Cis	Trans	Somme (cis+trans)
Nombre de laboratoires agréés (eaux douces)	30	23	24
LQ minimum	0,002 µg/L (1/30)	0,002 µg/L (1/23)	0,002 µg/L (1/24)
LQ majoritaire	0,01 µg/L (15/30)	0,01 µg/L (7/24)	0,02 µg/L (9/24)
LQ maximale	0,05 µg/L (1/30)	0,02 µg/L (6/24)	0,1 µg/L (1/24)
Méthode d'analyse	L/L, analyse par GC/MS ou GC/ECD Principalement selon NF EN ISO 6468		
Nombre de laboratoires agréés (sédiments)	4	4	9
LQ minimum	1 µg/kg	1 µg/kg	2 µg/kg
LQ majoritaire	10 µg/kg	20 µg/kg	10 µg/kg
LQ maximale	20 µg/kg	20 µg/kg	20 µg/kg
Méthode d'analyse eau	Extraction solide/liquide, ASE ou ultrasons, purification éventuelle puis analyse GC/MS ou GC/ECD		

Tableau 72 : Données d'agrément pour la substance heptachlore epoxyde (sources : site internet LABEAU d'agrément des laboratoires)

Accréditation Cofrac	
Nombre de laboratoires accrédités (eaux douces)	Cis : 18 Trans : 16 Somme (cis + trans) : 49
Nombre de laboratoires accrédités (sédiments)	Cis : 3 Trans : 3 Somme : 12

Tableau 73 : Données d'accréditation pour la substance heptachlore epoxyde (sources : site internet du COFRAC)

Pour l'analyse des isomères cis et trans, le nombre de laboratoires accrédités Cofrac est inférieur au nombre de laboratoires agréés. Il est possible que certains laboratoires accrédités pour l'analyse de la somme des deux composés n'aient pas mentionné clairement dans leur portée d'accréditation le fait que la différenciation des deux isomères est possible. Il est également possible que ce soit dû à des différences de date pour la prise en compte des mises à jour des accréditations.

Consultation des laboratoires		
Eaux douces	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse (cis ; trans ou cis + trans)	6/9 (dont 3 accrédités)
	LQ	min : 0,01 µg/L maj : 0,01 µg/L max : 0,02 µg/L
	Méthode d'analyse	L/L (pH acide ou neutre) Analyse par GC/MS ou GC/MS/MS ou GC/ECD
Sédiments	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse (cis ; trans ou cis + trans)	2/9 (dont 1 accrédité pour la somme cis + trans)
	LQ	50 µg/kg
	Méthode d'analyse	ASE puis GC/MS

Tableau 74 : Performances et pratiques de laboratoires concernant l'analyse de la substance heptachlore epoxyde (sources : enquête auprès de laboratoires -9 réponses reçues)

15.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Eaux de surface				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	trans et somme	2008	non	0,01 µg/L
RMC	cis, trans et somme	2006 (1997 pour la somme)	non	0,02 µg/L
RM	cis, trans et somme	2005 (1987 pour la somme)	0,02 µg/L	0,005 µg/L
LB	cis, trans et somme	2002 (1976 pour la somme)	non	de 0,005 à 002 µg/L
AG	non	/	/	/
AP	somme	/	0,02 µg/L	0,02 µg/L
MAR	somme	2007	non	0,01 µg/L
REU	non	/	/	/
GUA	somme	2003	non	0,01 µg/L
GUY	non	/	/	/

Tableau 75 : Données de surveillance de l'heptachlore epoxyde pour les eaux de surface et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

Eaux souterraines				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	cis, trans et somme	2000 (1993 pour la somme	non	0,005 µg/L
RMC	somme	1992	0,01 µg/L	0,01 µg/L
RM	cis, trans et somme	2008	non	0,005 µg/L
LB	trans et cis	2011	0,02 µg/L	0,02 µg/L
AG	cis	2010	0,1 µg/L	0,02 µg/L
AP	somme	2007	0,01 µg/L	0,01 µg/L
MAR	somme	1996	non	0,005 µg/L
REU	non	/	/	/
GUA	trans	2010	non	0,005 µg/L
GUY	non	/	/	/

Tableau 76 : Données de surveillance de l'heptachlore epoxyde pour les eaux souterraines et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

Certaines agences traitent également la matrice sédiment (cf tableau 77).

Support sédiment			
Agence	Molécule recherchée	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne support sédiment
SN	trans et somme	non	20 µg/kg
RMC	somme	non	10 µg/kg
RM	cis, trans et somme	non	20 µg/kg
LB	cis, trans et somme	non	somme : 5 µg/kg cis ou trans : 20 µg/kg
AP	somme	20 µg/kg	20 µg/kg

Tableau 77 : Données de performances issues de la surveillance de l'heptachlore epoxyde dans les sédiments (sources : agences et offices de l'eau)

Le pourcentage de points positifs est présenté à la Figure 9.

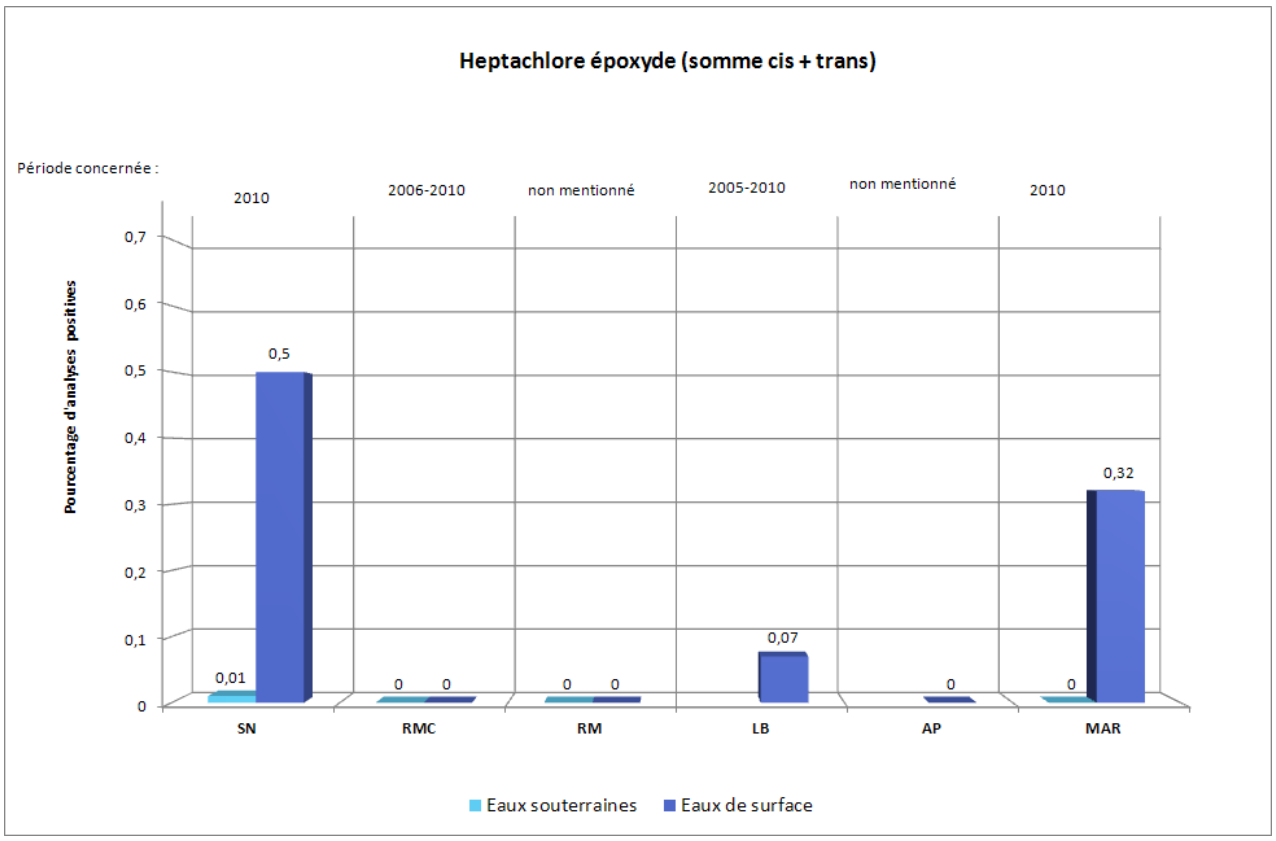


Figure 9 : Données d'occurrence pour l'heptachlore epoxyde dans les eaux de surface et les eaux souterraines (sources : agences et offices de l'eau)

L'heptachlore époxyde est parfois rencontré dans les eaux de surface des bassins Seine-Normandie, Loire-Bretagne et Martinique. Peu d'analyses effectuées se sont avérées positives (maximum 0,5 %).

15.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE

Il existe des matériaux de référence certifiés pour la matrice sédiment.

Des essais interlaboratoires sont organisés pour la matrice sédiment et eau. Les concentrations pour la matrice eau sont très supérieures à la NQEp.

15.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Il existe une méthode normalisée spécifique pour l'analyse de l'heptachlore époxyde (NF EN ISO 6468). Cette norme utilise l'extraction liquide/liquide et l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons ou un spectromètre de masse.

Une trentaine de laboratoires sont agréés pour l'analyse de l'heptachlore époxyde (cis ou trans ou somme cis/trans). Ces laboratoires utilisent majoritairement la norme NF EN ISO 6468 avec des limites de quantification qui varie de 0,002 à 0,05 µg/L. La NQEp mentionnée est très inférieure à ces limites de quantification. Ces normes ne permettent donc pas de répondre aux exigences DCE.

Les laboratoires disposent des outils de contrôles qualité nécessaire.

L'heptachlore époxyde est suivi par la majorité des agences de l'eau. Cette substance est peu rencontrée dans les bassins métropolitains. Cependant, les limites de quantification appliquées dans les eaux douces sont bien supérieures à la NQEp.

Une norme d'analyse de l'heptachlore époxyde dans les sols pourrait être appliquée aux sédiments et permettrait d'atteindre une LD comprise entre 0,1 et 4 µg/kg de matière sèche. L'analyse sur sédiments est également répandue, 12 laboratoires sont accrédités. Les laboratoires accrédités et/ou interrogés dans cette étude indiquent des LQ comprises entre 1 et 50 µg/kg de matière sèche. Que ce soient les LQ données par la norme d'analyse ou celles établies par les laboratoires accrédités et/ou interrogées, celles-ci ne sont pas suffisantes pour atteindre la NQEp sédiment de 0,015 µg/kg.

Dans le biote, une seule méthode d'analyse de l'heptachlore époxyde a été recensée. Cette méthode du National Oceanic and Atmospheric Administration, agence fédérale américaine, permet d'atteindre des LD de 0,52 µg/kg poids sec. La méthode ne précise cependant pas quel isomère est analysé.

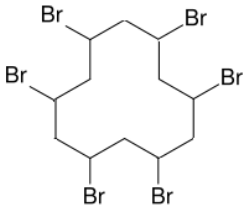
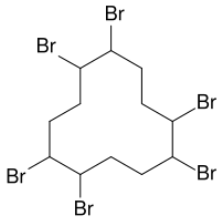
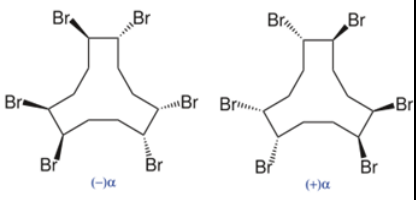
Le log K_{ow} de l'heptachlore époxyde (3,65 – 5,40) ne permet pas d'affirmer que cette substance n'a pas d'affinité avec la matrice sédiment. En effet, selon le Chemical Monitoring Activity [25], dans le cas où le log K_{ow} d'une substance est compris entre 3 et 5, la pertinence de son suivi dans la matrice eau ou dans des matrices dites accumulatrices (sédiment et biote) dépendra de sa concentration dans le milieu. Pour ces raisons, il est important de suivre cette substance dans une matrice accumulatrice avec une méthode d'analyse plus performante en termes de LQ et permettant d'atteindre les NQEp.

16. Hexabromocyclododécane

16.1. DONNEES GENERALES

L'hexabromocyclododécane est retardateur de flamme et agent de prévention des incendies. Il est principalement utilisé dans les matériaux de construction isolants, les textiles, les peintures ou encore dans certains appareils électroniques.

Il est considéré comme dangereux et est retiré progressivement du marché européen depuis le 17 février 2011.

Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques[6]
1,3,5,7,9,11-hexabromo-cyclododécane	non déterminé	25637-99-4		Log Kow : 5,62 Koc : 45400 L/kg Stabilité : faible dégradation par hydrolyse ou photolyse
1,2,5,6,9,10-hexabromo-cyclododécane	non déterminé	3194-55-6		Pas de données
alpha-hexabromo-cyclododécane	6651	13423-7-50-6		Solubilité (eau) : 0,049 mg/L Log Kow : 5,07

[6] Ineris, normes de qualité environnementale, hexabromocyclododécane, 2010 www.ineris.fr/substances/fr/substance/pdf/1046

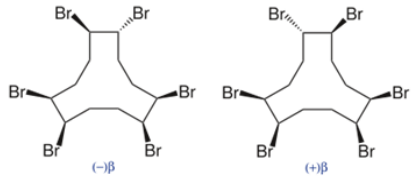
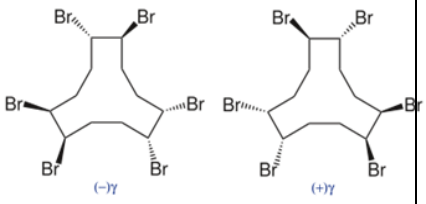
bêta-hexabromo-cyclododécane	6652	13423 7-51-7		Solubilité (eau) : 0,015 mg/L Log Kow : 5,12
gamma-hexabromo-cyclododécane	6653	13423 7-52-8		Solubilité (eau) : 0,002 mg/L Log Kow : 5,47

Tableau 78 : Données générales pour le hexabromocyclododécane

16.2. NORMES DE QUALITE

NQEp eaux douces [4]	$1{,}6.10^{-3}$ µg/L
NQ eaux souterraines	néant
Limite de qualité eau potable [5]	néant
NQEp sédiments (donnée INERIS)	860 µg/kg

Tableau 79 : Normes de qualité pour la substance hexabromocyclododécane

16.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DE L'HEXABROMO-CYCLODODECANE

16.3.1. Eaux

Il n'existe pas de méthode d'analyse spécifique de l'hexabromocyclododécane.

La publication [15] synthétise les méthodes d'analyses utilisées pour l'analyse de l'hexabromocyclododécane et de ses isomères dans les matrices environnementales. Elle indique qu'il est possible d'extraire l'hexabromocyclododécane contenu dans les eaux par SPE [16] ou par extraction liquide/liquide puis de l'analyser par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en mode tandem.

L'hexabromocyclododécane et ses isomères peuvent être extraits des sédiments au Soxhlet ou aux ultra-sons, une extraction liquide/liquide peut ensuite être nécessaire. L'analyse est effectuée par LC/MS ou LC/MS/MS.

16.3.2. Sédiments

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse de l'hexabromocyclododécane dans les sédiments.

16.3.3. Biote

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse de l'hexabromocyclododécane dans le biote.

Dans une recherche bibliographique effectuée par Besse *et al,* 2011, deux publications ont été relevées analysant l'hexabromocyclododécane dans le biote. La première publication de Haukas *et al,* 2010 [17] fait une extraction liquide/liquide, une purification par SPE, une analyse par chromatographie liquide avec un détecteur de masse et permet d'atteindre une limite de détection de 10 µg/kg de lipides. La seconde, de Ueno *et al*, 2010 [18], effectue une extraction par Soxhlet, une purification par chromatographie de perméation sur gel et un dosage par chromatographie gazeuse avec détecteur de masse, et permet d'atteindre une limite de détection de 0,1 µg/kg de lipides.

16.4. CAPACITES DES LABORATOIRES

	Agrément du ministère en charge de l'écologie	Accréditation Cofrac
Nombre de laboratoires eaux douces	0	0
Nombre de laboratoires sédiments	0	0

Tableau 80 : Données d'agrément et d'accréditation pour la substance hexabromocyclododécane (sources : site internet LABEAU d'agrément des laboratoires et site du COFRAC)

Consultation des laboratoires	
Laboratoires réalisant l'analyse dans les eaux douces	aucun
Laboratoires réalisant l'analyse dans les sédiments	aucun

Tableau 81 : Performances et pratiques de laboratoires concernant l'analyse de la substance hexabromocyclododécane (sources : enquête auprès de laboratoires -9 réponses reçues)

16.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

En 2011, une campagne exceptionnelle est organisée pour les eaux souterraines des bassins métropolitains, l'alpha-hexabromocyclododécane, le bêta-hexabromocyclododécane et le gamma-hexabromocyclododécane sont recherchés. La LQ est de 0,05 µg/L.

A l'heure actuelle, cette substance n'est recherché ni dans les eaux de surface, ni dans les sédiments.

16.6. DISPONIBLITE DES CONTROLES QUALITE

A notre connaissance, il n'existe ni matériau de référence, ni essais interlaboratoires.

16.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Il n'existe pas de méthode d'analyse spécifique de l'hexabromocyclododécane. Il existe peu de publications traitant de l'analyse de l'hexabromocyclododécane dans l'eau. L'analyse est effectuée par SPE et LC/MS/MS.

Aucun laboratoire n'est accrédité ou agréé pour l'analyse de l'hexabromocyclo-dodécane. Les outils de contrôles qualité sont inexistants.

L'hexabromocyclododécane ne fait pas partie des réseaux de surveillance des agences de l'eau.

L'hexabromocyclododécane est ses isomères ne sont pas recherchés dans les sédiments.

Il n'existe pas de méthode normalisée spécifique pour l'analyse de l'hexabromocyclododécane dans les sédiments.
De même, il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse de l'hexabromocyclododécane dans le biote.

Le Log K_{ow} de l'hexabromocyclododécane étant supérieur à 5 (il est compris entre 5,07 et 5,62), cette substance est considérée hydrophobe [25] et a donc une affinité pour les matrices dites accumulatrices. Le développement d'une norme AFNOR, CEN ou ISO pour l'analyse de l'hexabromocyclododécane dans les sédiments et/ou le biote devrait donc être effectué de façon prioritaire.
Si cette molécule est validée dans la liste des substances prioritaires, les laboratoires devront fournir un travail important afin d'être capables de réaliser les analyses sous agrément. Des essais interlaboratoires devront également être mis en place pour disposer de contrôles qualités externes adéquats
.

17. Acide perfluorooctane sulfonique (PFOS)

17.1. DONNEES GENERALES

L'acide perfluorooctane sulfonique (PFOS), ses sels et ses précurseurs font partie d'une grande catégorie de substances chimiques fluorées synthétiques communément appelées composés perfluoroalkylés ou perfluorés.

L'anion du sulfonate de perfluorooctane n'a pas de numéro CAS spécifique. La substance apparentée, l'acide sulfonique possède le numéro CAS 1763-23-1. Ses sels les plus importants commercialisés sont les sels de potassium, ammonium et diéthanolamine.

Le groupement perfluorooctanesulfonyle ($C_8F_{17}SO_2$ ou $C_8F_{17}SO_3$, $C_8F_{17}SO_2N$) entre dans la composition de nombreux composés qui peuvent se transformer ou se dégrader en PFOS dans l'environnement.

Le PFOS et ses précurseurs servent principalement à la fabrication d'agents hydrofuges, oléofuges et antisalissures, utilisés sur les surfaces et les papiers, notamment les tapis et les moquettes, les tissus et rembourrages et les emballages alimentaires. Le PFOS et ses précurseurs peuvent aussi avoir des applications chimiques spécialisées comme la fabrication des mousses extinctrices, des fluides hydrauliques, des détachants pour tapis, des agents tensioactifs pour les mines et les puits de pétrole, et d'autres formulations chimiques spécialisées.

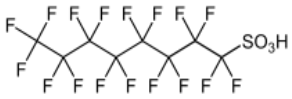
Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques
Acide perfluoro-octane sulfonique et ses sels	6560	1763-23-1		Log Kow : non mesurable [7]Solubilité du gel (eau) : 519 mg/L [8]Stabilité : très stable vis-à-vis de l'hydrolyse, de la photolyse et de la dégradation microbienne

Tableau 82 : Données générales pour le PFOS

[7] UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.5, 2006, Descriptif des risques : sulfonate de perfluorooctane SPFO.

[8] Rapport d'évaluation préalable des effets sur l'environnement du sulfonate de perfluorooctane, de ses sels et de ses précurseurs contenant les groupes fonctionnels C8F17SO2 ou C8F17SO3, avril 2004, Environnement Canada

17.2. NORMES DE QUALITE

NQEp eaux douces [4]	$6{,}5.10^{-4}$ µg/L
NQ eaux souterraines	néant
Limite de qualité eau potable [5]	néant
NQEp sédiments (donnée INERIS)	Pas de donnée

Tableau 83 : Normes de qualité pour la substance PFOS

17.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DE L'ACIDE PERFLUOROOCTANE SULFONIQUE

17.3.1. Eaux

ISO 25101 (mars 2009)

Qualité de l'eau – Détermination du sulfonate de perfluorooctane (PFOS) et de l'octanoate perfluoré (PFOA) – Méthode par extraction en phase solide et chromatographie liquide/spectrométrie de masse pour des échantillons non filtrés.

La méthode consiste en une extraction sur phase solide suivie d'une analyse par chromatographie en phase liquide avec détection par spectrométrie de masse en mode tandem (LC/MS/MS) pour déterminer les isomères linéaires de l'acide perfluorooctane sulfonique et de l'octanoate perfluoré. Les échantillons sont au préalable dopés avec les composés correspondants marqués au carbone 13.

La méthode s'applique aux eaux potables, aux eaux souterraines et aux eaux de surface dont les eaux marines. Elle permet d'atteindre une limite de quantification de 2 ng/L pour le PFOS.

17.3.2. Sédiments

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse de l'acide perfluorooctane sulfonique dans les sédiments.

17.3.3. Biote

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse de l'acide perfluorooctane sulfonique dans le biote.

Dans la littérature, les méthodes décrites dans la recherche bibliographique effectuée par Besse *et al,* 2011 sont relativement différentes. Dans les 5 méthodes décrites, plusieurs méthodes d'extraction et de purification sont utilisées. Quatre dosages s'effectuent par chromatographie liquide avec un détecteur de masse ou de masse en tandem et une par chromatographie gazeuse avec un détecteur de masse. Elles permettent d'atteindre des limites de détection homogènes de 0,2 µg/kg poids frais. La seule limite de quantification donnée est comprise entre 1 et 10 µg/kg poids frais.

17.4. CAPACITES DES LABORATOIRES

	Agrément du ministère en charge de l'écologie	Accréditation Cofrac
Nombre de laboratoires eaux douces	0	2
Nombre de laboratoires sédiments	0	0

Tableau 84 : Données d'agrément et d'accréditation pour la substance PFOS (sources : site internet LABEAU d'agrément des laboratoires et site du COFRAC)

Consultation des laboratoires		
Eaux douces	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	2/9 (non accrédités)
	LQ	min : 0,01 µg/L max : 0,1 µg/L
	Méthode d'analyse	SPE en ligne ou injection en ligne Analyse par LC/MS/MS
Sédiments	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	aucun

Tableau 85 : Performances et pratiques de laboratoires concernant l'analyse de la substance PFOS (sources : enquête auprès de laboratoires -9 réponses reçues)

17.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Eaux de surface				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	non		/	/
RMC	non		/	/
RM	non		/	/
LB	oui	2009	non	0,2 µg/L
AG	non		/	/
AP	oui	2010	0,02 µg/L	0,02 µg/L
MAR	non		/	/
REU	non		/	/
GUA	non		/	/
GUY	non		/	/

Tableau 86 : Données de surveillance du PFOS pour les eaux de surface et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

Le PFOS est recherché dans le cadre de la campagne exceptionnelle réalisée en 2011 dans les eaux souterraines des bassins métropolitains (la LQ rendue est de 1ng/l).

Seules deux agences analysent le support sédiment.

Support sédiment			
Agence	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne support sédiment
AG	1997	non	0,1 µg/kg
AP	2010	20 µg/kg	20 µg/kg

Tableau 87 : Données de performances issues de la surveillance du PFOS dans les sédiments (sources : agences et offices de l'eau)

Le pourcentage d'analyses positives est présenté à la Figure 10.

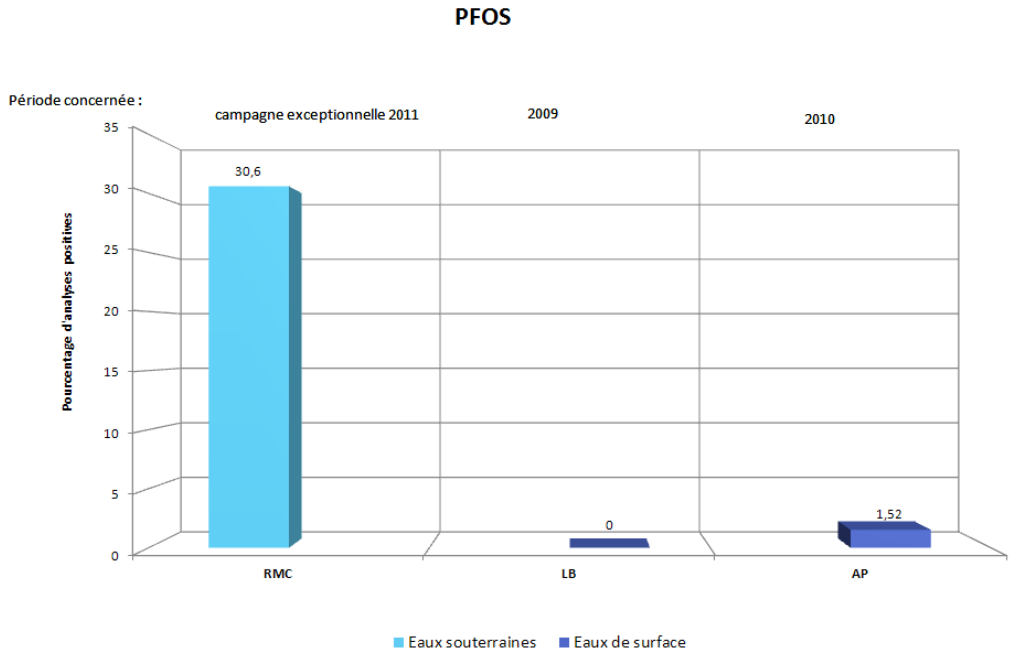


Figure 10 : Données d'occurrence pour le PFOS dans les eaux de surface et les eaux souterraines (sources : agences et offices de l'eau)

Dans le cadre de la campagne exceptionnelle 2011, près d'un tiers des analyses réalisées sur les eaux souterraines du bassin Rhône-Méditerranée-Corse est positif. Le PFOS est peu rencontré dans les eaux souterraines des bassins Loire-Bretagne et Artois-Picardie.

17.6. DISPONIBLITE DES CONTROLES QUALITE

Seuls des essais interlaboratoires sur la matrice eau sont disponibles (pas de donnée sur la concentration).

17.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Le perfluorooctane sulfonique a déjà fait l'objet d'une étude en 2009 [3].

Il existe une méthode normalisée dédiée à l'analyse du sulfonate de perfluorooctane. Celle-ci permet d'obtenir une limite de quantification de 2.10^{-3}µg/L en utilisant une extraction sur phase solide suivie d'une analyse par chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse en mode tandem. La limite de quantification de

cette norme est supérieure à la NQEp de $6{,}5.10^{-4}$ µg/L. Les exigences DCE ne sont donc pas satisfaites.

Très peu de laboratoires réalisent l'analyse de l'acide perfluorooctane sulfonique. Tout comme en 2009, deux laboratoires sont accrédités par le Cofrac mais aucun n'est agréé par le Ministère en charge de l'écologie.

Le sulfonate de perfluorooctane est suivi par les agences de l'eau Adour-Garonne, Artois-Picardie et Loire-Bretagne, mais avec des limites de quantification supérieures à la NQEp. Des valeurs positives bien supérieures à la NQE sont retrouvées dans deux des 3 bassins recherchant cette molécule dans les eaux.

Aucun laboratoire n'est accrédité pour l'analyse sur sédiments. Deux agences de l'eau réalisent cette analyse.
Il n'existe pas de méthode normalisée spécifique pour l'analyse du sulfonate de perfluorooctane dans les sédiments ou le biote.

Le sulfonate de perfluorooctane étant une substance bioaccumulable (elle fait partie des polluants nouvellement considérés comme Polluants Organiques Persistants), il est indispensable qu'une méthode normalisée soit développée et validée pour permettre l'analyse du PFOS dans des matrices accumulatrices.

18. Quinoxyfène

18.1. DONNEES GENERALES

Le quinoxyfène est un fongicide. Il est utilisé par l'agriculture pour lutter contre l'oïdium des céréales et de la vigne.

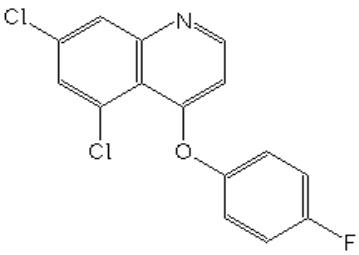
Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques [7]
Quinoxyfène	2028	124495-18-7		log Kow = 4,66 Solubilité (eau) : 116 µg/L Stabilité : stable vis-à-vis de l'hydrolyse – se décompose à la lumière du soleil ; DT50 =123 à 494 jours Koc = 15415-34985 mL/g

Tableau 88 : Données générales pour le quinoxyfène

18.2. NORMES DE QUALITE

NQEp eaux douces [4]	0,15 µg/L
NQ eaux souterraines	0,1 µg/L (total pesticides 0,5µg/L)
Limite de qualité eau potable [5]	0,1 µg/L (total pesticides 0,5 µg/L)
NQEp sédiments (donnée INERIS)	5,5 µg/kg

Tableau 89 : Normes de qualité pour la substance quinoxyfène

18.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DU QUINOXYFENE

18.3.1. Eaux

Il n'y a pas de méthode spécifique pour le dosage du quinoxyfène. Cependant, les méthodes suivantes qui ne traitent pas du quinoxyfène peuvent être appliquées après validation :

NF EN ISO 11369 (novembre 1997)

Qualité de l'eau – Dosage de certains agents de traitement des plantes. Méthode par chromatographie en phase liquide haute performance (CHLP) avec détection UV après extraction solide-liquide

La méthode consiste à extraire les échantillons d'eaux sur support solide avant analyse par chromatographie en phase liquide et détection UV. La limite de quantification indiquée est de 0,05 µg/L ou 0,1 µg/L selon les molécules.

NF EN ISO 15913 (octobre 2003)

Qualité de l'eau – Dosage de certains herbicides phénoxyalcanoïques, y compris bentazones et phénoxybenzonitriles, par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse après extraction en phase solide et dérivatisation

La méthode consiste à extraire les échantillons d'eaux sur support solide après acidification puis à dériver les composés d'intérêt par méthylation au diazométhane avant analyse par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse. La méthode s'applique aux eaux souterraines et aux eaux destinées à la consommation humaine. La limite de quantification indiquée est de 0,05 µg/L.

NF EN ISO 6468 (février 1997)

Qualité de l'eau – Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes. Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide

La méthode consiste à extraire l'échantillon d'eau en mode liquide/liquide avant analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons. L'utilisation de la détection par spectrométrie de masse est mentionnée en méthode de confirmation. La limite de détection varie de 0,001 à 0,05 µg/L selon les composés.

NF EN ISO 10695 (juin 2000)

Qualité de l'eau – Dosage de certains composés organiques azotés et phosphorés. Méthode par chromatographie en phase gazeuse.

La méthode décrit deux méthodes d'extraction soit en mode liquide-liquide, soit en mode liquide-solide, avant analyse par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur azote/phosphore. L'utilisation de la détection par spectrométrie de masse est mentionnée en méthode de confirmation. La limite de détection indiquée est de 0,05 µg/L selon les composés.

18.3.2. Sédiments

Il n'existe pas de méthode d'analyse spécifique pour le dosage du quinoxyfène dans les sédiments. Cependant, une norme AFNOR dans les sols mentionne le quinoxyfène en annexe.

NF ISO 11264 (mars 2008)

Qualité du sol – Dosage des herbicides – Méthode par CLHP avec détection par UV.

La norme traite en annexe de l'analyse du quinoxyfène dans les sols, elle pourra être appliquée aux les sédiments après validation. L'échantillon est traité par extraction liquide/liquide. D'autres techniques d'extraction, telles que l'extraction par ultrasons, par micro-ondes ou l'extraction par fluide pressurisé, peuvent être appropriées s'il est prouvé que les performances sont comparables à celles de la méthode décrite. L'analyse s'effectue par chromatographie en phase liquide avec détection par spectrométrie dans l'ultra-violet. La confirmation des résultats est conseillée en utilisant un détecteur ultra-violets à barrette de diodes ou par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur azote/phosphore ou à émission atomique (certaines méthodes pouvant nécessiter une dérivation). La limite de détection varie de 270 à 820 µg/kg de matière sèche. Des LD comprises entre 10 et 100 µg/kg de matière sèche peuvent être atteintes par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur azote/phosphore ou par capture d'électrons.

18.3.3. Biote

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse du quinoxyfène dans le biote.

18.4. CAPACITES DES LABORATOIRES

	Agrément du ministère en charge de l'écologie	Accréditation Cofrac
Nombre de laboratoires eaux douces	5	8
LQ minimum	0,01 µg/L (1/5)	
LQ majoritaire	0,02 µg/L (3/5)	
LQ maximale	0,05 µg/L (1/5)	
Méthode d'analyse eau	SPE ou L/L ou SBSE, analyse par GC/MS, GC/MS/MS ou LC/MS/MS	
Nombre de laboratoires sédiments	0	0

Tableau 90 : Données d'agrément et d'accréditation pour la substance quinoxyfène (sources : site internet LABEAU d'agrément des laboratoires et site du COFRAC)

Consultation des laboratoires		
Eaux douces	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	3/9 dont 1 accrédité
	LQ	Min : 0,01 µg/L Maj : 0,01 µg/L Max : 0,05 µg/L
	Méthode d'analyse	SPE en ligne ou L/L (Ph acide ou neutre) Analyse par LC/MS/MS ou GC/ECD ou GC/MS
Sédiments	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	1/9 (non accrédité)
	LQ	50 µg/kg
	Méthode d'analyse	ASE puis GC/MS

Tableau 91 : Performances et pratiques de laboratoires concernant l'analyse de la substance quinoxyfène (sources : enquête auprès de laboratoires -9 réponses reçues)

18.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Eaux de surface				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	oui	2008	non	0,05 µg/L
RMC	oui	2002	non	0,065 µg/L
RM	oui	2002	0,02 µg/L	0,02 µg/L
LB	oui	2002	non	0,01 µg/L
AG	non		/	/
AP	oui	2010	0,065 µg/L	0,065 µg/L
MAR	non		/	/
REU	non		/	/
GUA	non		/	/
GUY	non		/	/

Tableau 92 : Données de surveillance du quinoxyfène pour les eaux de surface et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

Eaux souterraines				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	oui	2008	non	0,05 µg/L
RMC	oui	2001	oui	0,01 µg/L
RM	oui	2008	non	0,05 µg/L
LB	oui	2011	non	0,02 µg/L
AG	non	/	/	/
AP	non	/	/	/
MAR	non	/	/	/
REU	non	/	/	/
GUA	non	/	/	/
GUY	non	/	/	/

Tableau 93 : Données de surveillance du quinoxyfène pour les eaux souterraines et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

Seule l''agence LB analyse également le support sédiment.

Support sédiment			
Agence	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne support sédiment
LB	2002	non	5 µg/kg

Tableau 94 : Données de performances issues de la surveillance du quinoxyfène dans les sédiments (sources : agence de l'eau Loire Bretagne)

Le pourcentage de points positifs est présenté à la Figure 11.

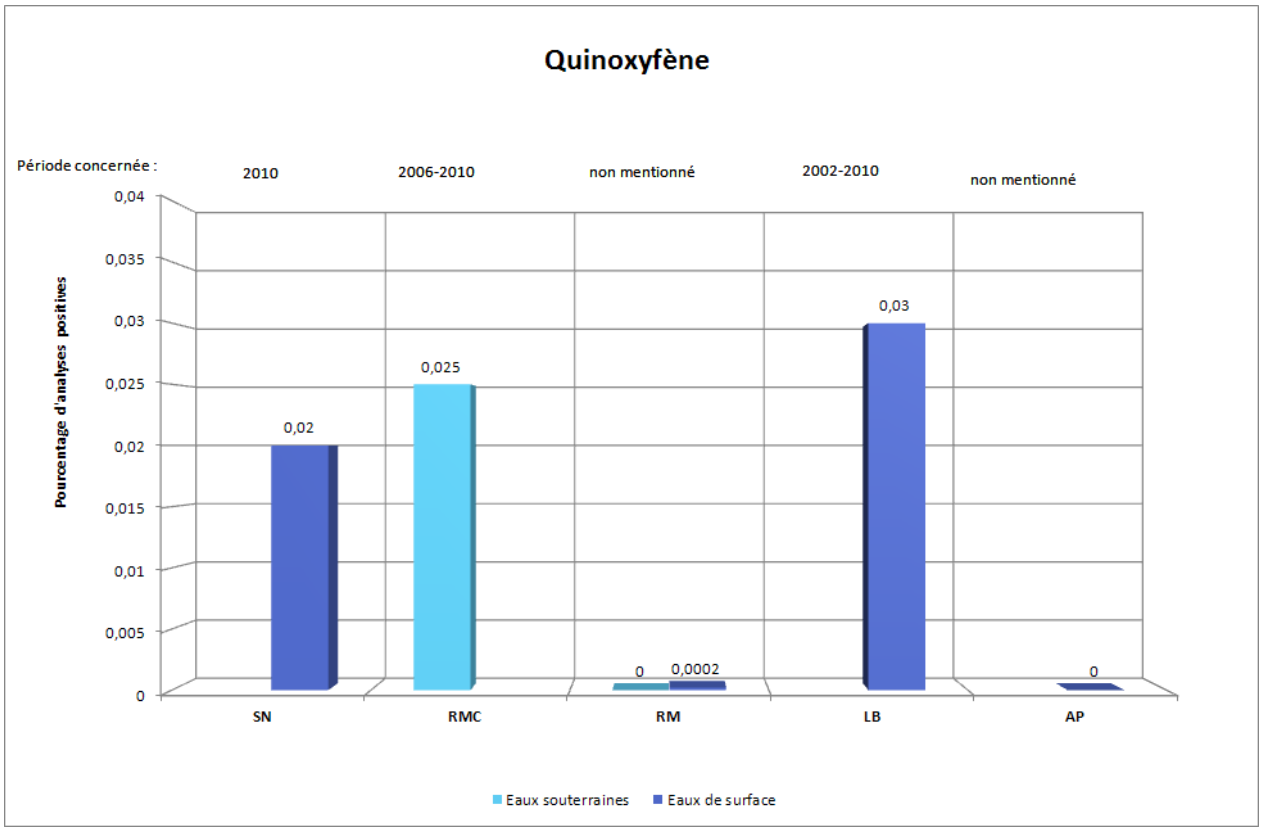


Figure 11 : Données d'occurrence pour le quinoxyfène dans les eaux de surface et les eaux souterraines (sources : agences et offices de l'eau)

Le quinoxyfène est peu rencontré dans les bassins métropolitains que ce soit dans les eaux souterraines ou les eaux de surface.

18.6. DISPONIBLITE DES CONTROLES QUALITE

Il n'existe pas de matériau de référence. Des essais interlaboratoires ont déjà été organisés mais ils ne le sont pas de façon régulière.

18.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Le quinoxyfène avait déjà fait l'objet d'une étude en 2009 [3].

Il n'existe pas de méthode d'analyse normalisée. Les laboratoires peuvent utiliser différentes normes après validation (NF EN ISO 11369, NF EN ISO 15913, NF EN ISO 6468 ou NF EN ISO 10695). Les méthodes sont différentes. L'extraction peut être réalisée par SPE, extraction liquide/liquide ou SBSE. L'analyse est réalisée par chromatographie en phase liquide ou en phase gazeuse couplée à la masse.

La limite de quantification annoncée par les laboratoires agréés est inférieure ou égale à la valeur NQEp/3.

Les outils de contrôles qualité sont inexistants.

Le quinoxyfène est suivi dans certaines agences de l'eau. La molécule est peu rencontrée dans les bassins. Les limites de quantification relevées sont inférieures à la NQEp.

L'analyse sur sédiments est peu répandue. Aucun laboratoire n'est accrédité. Selon la norme NF ISO 11264, des LD comprises entre 10 et 820 µg/kg de matière sèche peuvent être atteintes selon la méthode analytique utilisée. Cette LD est dans le même ordre de grandeur que la LQ de 50 µg/kg de matière sèche rendue par le laboratoire interrogé effectuant cette analyse. Ces valeurs ne permettent pas d'atteindre la NQEp sédiments de 5,5 µg/kg.

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse du quinoxyfène dans le biote.

Le log K_{ow} du quinoxyfène (4,66) ne permet pas d'affirmer que cette substance n'a pas d'affinité avec la matrice sédiment. En effet, selon le Chemical Monitoring Activity [25], dans le cas où le log K_{ow} d'une substance est compris entre 3 et 5, la pertinence de son suivi dans la matrice eau ou dans des matrices dites accumulatrices (sédiment et biote) dépendra de sa concentration dans le milieu. Pour ces raisons, il est important de suivre cette substance dans une matrice accumulatrice avec une méthode d'analyse du quinoxyfène plus performante en termes de LQ, permettant d'atteindre la NQEp sédiments.

19. Terbutryne

19.1. DONNEES GENERALES

La terbutryne est une substance active contenue dans des produits phytosanitaires de la famille des triazines. Elle est principalement utilisée comme herbicide dans la culture du blé et des pommes de terre.

En France, la terbutryne est interdite et n'est plus commercialisée depuis le 1er janvier 2004.

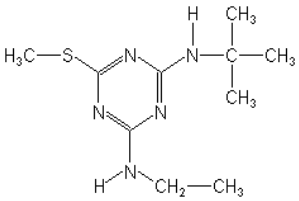
Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques [7]
Terbutryne	1269	886-50-0		Log Kow : 3,65 Solubilité (eau) : 22 mg/L Stabilité : stable dans des conditions normales pKa : 4,3

Tableau 95 : Données générales pour le terbutryne

19.2. NORMES DE QUALITE

NQEp eaux douces [4]	0,065 µg/L
NQ eaux souterraines	0,1 µg/L (total pesticides 0,5 µg/L)
Limite de qualité eau potable [5]	0,1 µg/L (total pesticides 0,5 µg/L)
NQEp sédiments (donnée INERIS)	Pas de proposition

Tableau 96 : Normes de qualité pour la substance terbutryne

19.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DE LA TERBUTRYNE

19.3.1. Eaux

Il n'existe pas de méthode d'analyse spécifique. Les normes indiquées ci-dessous doivent être validées par les laboratoires pour être utilisées.

NF EN ISO 10695 (juin 2000)

Qualité de l'eau – Dosage de certains composés organiques azotés et phosphorés sélectionnés. Méthode par chromatographie en phase gazeuse.

Cette méthode ne traite pas de la terbutryne mais peut être utilisée après validation. Elle décrit deux méthodes d'extraction : extraction liquide/liquide ou extraction sur phase solide. L'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur azote/phosphore. Elle est applicable aux eaux souterraines, eaux de surface, eaux usées et eaux destinées à la consommation humaine contenant jusqu'à 0,05 g/L de matières en suspension. La limite de détection varie de 0,5 à 1 µg/L selon les composés.

NF EN ISO 11369 (novembre 1997)

Qualité de l'eau – Dosage de certains agents de traitement des plantes. Méthode par chromatographie en phase liquide haute performance (CLHP) avec détection UV après extraction solide-liquide.

La méthode ne traite pas de la terbutryne mais peut être appliquée après validation. La méthode consiste à extraire l'échantillon d'eau sur support solide avant analyse par chromatographie en phase liquide (en phase inverse) avec détection UV. La norme est destinée aux eaux souterraines et eaux potables pour une concentration limite de 0,1 µg/L.

19.3.2. Sédiments

NF ISO 11264 (mars 2008)

Qualité du sol – Dosage des herbicides – Méthode par CLHP avec détection par UV.

La norme traite de l'analyse de la terbutryne dans les sols, elle pourra être appliquée dans les sédiments après validation. L'échantillon est traité par extraction liquide/liquide. D'autres techniques d'extraction, telles que l'extraction par ultrasons, par micro-ondes ou l'extraction par fluide pressurisé, peuvent être appropriées s'il est

prouvé que les performances sont comparables à celles de la méthode décrite. L'analyse s'effectue par chromatographie en phase liquide avec détection par ultra-violets. La confirmation des résultats est conseillée en utilisant un détecteur ultra-violets à barrette de diodes ou par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur azote/phosphore ou à émission atomique (certaines méthodes pouvant nécessiter une dérivation). La limite de détection atteinte est de 10 µg/kg de matière sèche.

19.3.3. Biote

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse de la terbutryne dans le biote.

19.4. CAPACITES DES LABORATOIRES

	Agrément du ministère en charge de l'écologie	Accréditation Cofrac
Nombre de laboratoires (eaux douces)	28	31
LQ minimum	0,005 µg/L (3/28)	
LQ majoritaire	0,02 µg/L (18/28)	
LQ maximale	0,05 µg/L (4/28)	
Méthode d'analyse	L/L ou SPE ou pré-concentration en line, analyse par LC/MS ou LC/DAD ou LC/MS/MS ou GC/MS	
Nombre de laboratoires (sédiments)	0	0

Tableau 97 : Données d'agrément et d'accréditation pour la substance terbutryne (sources : site internet LABEAU d'agrément des laboratoires et site du COFRAC)

Consultation des laboratoires		
Eaux douces	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	5/9 (tous accrédités)
	LQ	Min : 0,01 µg/L Maj : 0,01 µg/L Max : 0,04 µg/L
	Méthode d'analyse	SPE ou SPE en ligne ou L/L (Ph acide) Analyse par LC/MS/MS ou GC/MS
Sédiments	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	1/9 (non accrédité)
	LQ	50 µg/kg
	Méthode d'analyse	ASE puis GC/MS

Tableau 98 : Performances et pratiques de laboratoires concernant l'analyse de la substance terbutryne (sources : enquête auprès de laboratoires -9 réponses reçues)

19.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Eaux de surface				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	oui	2008	non	0,02 µg/L
RMC	oui	1997	non	0,02 µg/L
RM	oui	2003	non	0,02 µg/L
LB	oui	1998	non	0,02 µg/L
AG	non	/	/	/
AP	oui	/	0,02 µg/L	0,02 µg/L
MAR	oui	2006	non	0,04 µg/L
REU	non	/	/	/
GUA	oui	2009	non	2 µg/L
GUY	oui	/	non	/

Tableau 99 : Données de surveillance du terbutryne pour les eaux de surface et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

Eaux souterraines				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	oui	1993	non	0,01 µg/L
RMC	oui	1997	oui	0,02 µg/L
RM	oui	2008	0,3 µg/L	0,02 µg/L
LB	oui	2011	non	0,02 µg/L
AG	non	/	/	/
AP	non	/	/	/
MAR	oui	2007	non	0,005 µg/L
REU	non	/	/	/
GUA	non	/	/	/
GUY	non	/	/	/

Tableau 100 : Données de surveillance de la terbutryne pour les eaux souterraines et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

Plusieurs agences analysent également le support sédiment.

Support sédiment			
Agence	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne support sédiment
SN	/	non	5 µg/kg
RMC	1999	non	50 µg/kg
RM	2003	non	5 µg/kg
LB	1998	non	5 µg/kg
AP	/	6 µg/kg	6 µg/kg
MAR	2006	non	50 mg/kg
GUA	2009	non	0,2 mg/kg
GUY	/	non	/

Tableau 101 : Données de performances issues de la surveillance de la terbutryne dans les sédiments (sources : agences et offices de l'eau)

Le pourcentage d'analyses positives est présenté à la Figure 12.

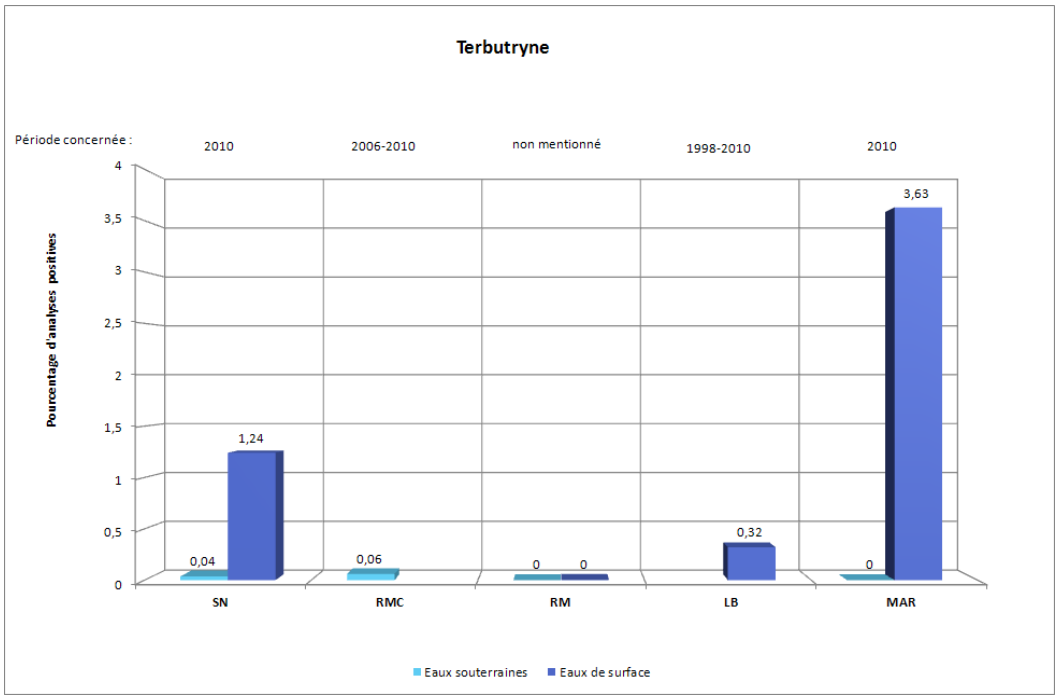


Figure 12 : Données d'occurrence pour la terbutryne dans les eaux de surface et les eaux souterraines (sources : agences et offices de l'eau)

La terbutryne est parfois rencontrée dans les eaux de surface des bassins Seine-Normandie, Loire-Bretagne et Martinique.

19.6. DISPONIBLITE DES CONTROLES QUALITE

Seuls des essais interlaboratoires sur la matrice eau sont disponibles. Les concentrations sont de l'ordre de 10^{-1} µg/L, ce qui est supérieur à la NQEp.

19.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Il n'existe pas de norme de dosage spécifique de la terbutryne mais deux normes sont applicables après validation (NF EN ISO 10695 et NF EN ISO 11369). Les méthodes utilisées par les laboratoires sont différentes. Il est possible d'extraire en mode liquide/liquide ou solide/liquide. L'analyse est réalisée par GC/MS ou LC/MS ou LC/UV.

Près de 30 laboratoires sont accrédités pour le dosage de la terbutryne dans les eaux douces et 28 sont agréés. Pour ces derniers, la LQ majoritaire correspond à la NQEp/3.

Des essais interlaboratoires existent sur la matrice eau. Cependant, les concentrations des essais sont environ 3 fois supérieures à la NQEp.

La terbutryne fait partie des substances prises en compte dans le réseau de surveillance des agences de l'eau. La molécule est peu rencontrée dans les bassins français. La limite de quantification des agences est de l'ordre de la NQEp/3.

L'analyse sur sédiments est peu répandue mais celle-ci est réalisée par certaines agences de l'eau.

La norme NF ISO 11264 décrit l'analyse de la terbutryne dans les sols, et pourra être appliquée aux sédiments après validation. Une LD de 10 µg/kg de matière sèche est atteinte. Cette LD est dans le même ordre de grandeur que les LQ comprises entre 5 et 200 µg/kg de matière sèche rendues par les laboratoires accrédités et/ou interrogés.

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse de la terbutryne dans le biote.

Le log K_{ow} de la terbutryne (3,65) ne permet pas d'affirmer que cette substance n'a pas d'affinité avec la matrice sédiment. En effet, selon le Chemical Monitoring Activity [25], dans le cas où le log K_{ow} d'une substance est compris entre 3 et 5, la pertinence de son suivi dans la matrice eau ou dans des matrices dites accumulatrices (sédiment et biote) dépendra de sa concentration dans le milieu. Pour ces raisons, il est important de suivre cette substance dans une matrice accumulatrice avec une méthode d'analyse permettant, lorsque les NQE sédiment et/ou biote existeront, d'atteindre des LQ suffisamment faibles au regard des NQE.

20. Ibuprofène

20.1. DONNEES GENERALES

L'ibuprofène est une substance active d'un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien. Il est principalement utilisé comme analgésique en cas d'inflammation, de fièvre ou d'arthrite. Seul l'énantiomère S possède une activité médicamenteuse.

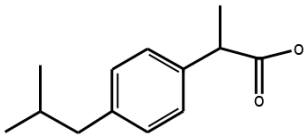
Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques
Ibuprofène	5350	15687-27-1		Solubilité (eau à 37°C) : 0,043 mg/mL pKa : 4,54 [9]Log Kow : 3,97

Tableau 102 : Données générales pour l'ibuprofène

20.2. NORMES DE QUALITE

NQEp eaux douces [4]	0,01 µg/L
NQ eaux souterraines	néant
Limite de qualité eau potable	néant
NQEp sédiments	Pas de donnée

Tableau 103 : Normes de qualité pour la substance ibuprofène

20.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DE L'IBUPROFENE

20.3.1. Eaux

Il n'existe pas de méthode d'analyse spécifique.

[9] http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/chemidlite.jsp

Les laboratoires accrédités pour l'analyse de l'ibuprofène dans l'eau utilisent des méthodes internes par SPE en ligne et LC/MS/MS.

Dans la littérature, la SPE est utilisée avec une analyse LC/MS [11] ou LC/MS/MS [12].

20.3.2. Sédiments

Il n'existe pas de méthode AFNOR, CEN ou ISO dédiée à l'analyse de l'ibuprofène dans les sédiments. Une méthode l'Environmental Protection Agency portant sur plusieurs matrices dont les sédiments est ici présentée.

EPA 1694 (décembre 2007)

Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS

L'échantillon est extrait par ultrasons (sous conditions acides) puis purifié sur colonne (HLB). L'analyse s'effectue par chromatographie en phase liquide avec détection par spectrométrie de masse en tandem. La limite de détection atteinte est de 0,011 µg/kg de matière sèche.

20.3.3. Biote

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse de l'ibuprofène dans le biote.

Dans une recherche bibliographique effectuée par Besse *et al,* 2011, deux publications ont été relevées analysant l'ibuprofène dans le biote. La première publication de Ramirez *et al,* 2007 [19] fait une extraction par centrifugation, une analyse par chromatographie liquide avec un détecteur de masse en tandem et permet d'atteindre une limite de détection de 45,9 µg/kg. La seconde, de Cueva-Mestanza [20] *et al*, 2008, effectue une extraction par micro-ondes, une purification par SPE et un dosage par chromatographie liquide avec détecteur à ultraviolets, et permet d'atteindre une limite de détection de 60 µg/kg.

20.4. CAPACITES DES LABORATOIRES

	Agrément du ministère en charge de l'écologie	Accréditation Cofrac
Nombre de laboratoires eaux douces	0	2
Nombre de laboratoires sédiments	0	0

Tableau 104 : Données d'agrément et d'accréditation pour la substance ibuprofène (sources : site internet LABEAU d'agrément des laboratoires et site du COFRAC)

Consultation des laboratoires		
Eaux douces	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	3/9 Aucun n'est accrédité
	LQ	0,01 µg/L
	Méthode d'analyse	SPE en ligne ou L/L (pH acide) Analyse par GC/MS ou LC/MS/MS
Sédiments	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	aucun

Tableau 105 : Performances et pratiques de laboratoires concernant l'analyse de la substance ibuprofène (sources : enquête auprès de laboratoires -9 réponses reçues)

20.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Eaux de surface / eaux souterraines				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	non	/	/	/
RMC	Oui (eaux souterraines)	2011 (campagne exceptionnelle)	non	5 ng/L
RM	non	/	/	/
LB	non	/	/	/
AG	non	/	/	/
AP	Oui (eaux de surface)	2010 (campagne exceptionnelle)	0,05 µg/L	0,05 µg/L
MAR	non	/	/	/
REU	non	/	/	/
GUA	non	/	/	/
GUY	non	/	/	/

Tableau 106 : Données de surveillance de l'ibuprofène pour les eaux de surface et souterraines et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

L'agence Artois-Picardie indique que lors de la campagne exceptionnelle de 2010, aucune analyse n'a été positive.

A noter que la campagne exceptionnelle mentionnée par l'agence Rhône-Méditerranée-Corse concerne l'ensemble des bassins métropolitains en 2011 (la LQ rendue à l'occasion de cette campagne est de 5 ng/l).

L'ibuprofène n'est pas recherché dans les sédiments.

20.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE

Seuls des essais interlaboratoires récents ont été organisés sur la matrice eau par l'AFSSA et par Aquaref (résultats en cours de traitement pour ce dernier essai). Des essais sur cette substance devraient être organisés maintenant de façon régulière par certains fournisseurs d'essais d'intercomparaison.

20.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Seulement deux laboratoires sont accrédités pour l'analyse de l'ibuprofène dans les eaux douces et aucun n'est agréé par le Ministère de l'écologie.

Il n'existe pas de norme d'analyse spécifique. Les laboratoires ont développé des méthodes internes utilisant la SPE en ligne et la LC/MS/MS.

Des essais interlaboratoires permettent aux laboratoires de disposer des outils de contrôle qualité.

L'ibuprofène ne fait pas partie du réseau de surveillance des agences de l'eau mais est recherché dans le cadre de campagnes exceptionnelles. Dans le bassin Artois-Picardie, les valeurs en 2010 sont inférieures à la limite de quantification mais qui correspondent à 5 fois la NQEp.

L'ibuprofène n'est pas recherché dans les sédiments. Il n'existe pas de laboratoire accrédité pour cette analyse. De même il n'y a pas de norme NF ou ISO pour l'analyse de l'ibuprofène dans les sédiments. Il est en revanche possible de suivre une méthode de l'EPA qui par chromatographie en phase liquide avec détection par spectrométrie de masse en tandem permet d'atteindre une LD de 0,011 µg/kg de matière sèche.

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse de l'ibuprofène dans le biote.

Le log K_{ow} de l'ibuprofène (3,97) ne permet pas d'affirmer que cette substance n'a pas d'affinité avec la matrice sédiment. En effet, selon le Chemical Monitoring Activity [25], dans le cas où le log K_{ow} d'une substance est compris entre 3 et 5, la pertinence de son suivi dans la matrice eau ou dans des matrices dites accumulatrices (sédiment et biote) dépendra de sa concentration dans le milieu. Pour ces raisons, il est important de suivre cette substance dans une matrice accumulatrice avec une méthode d'analyse permettant, lorsque les NQE sédiment et/ou biote existeront, d'atteindre des LQ suffisamment faible au regard de la NQEp.

21. Zinc

21.1. DONNEES GENERALES

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol. La concentration moyenne dans la croute terrestre varie de 10 à 300 mg/kg de masse sèche.

Le zinc provient aussi de rejets dus à l'activité humaine. En effet, il est très utilisé comme revêtement anticorrosion sur l'acier mais il aussi présent dans l'industrie automobile, les appareils électroménagers, les bâtiments, les engrais…

Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule
Zinc	1383	7440-66-6	Zn, Zn^{2+}

Tableau 107 : Données générales pour le zinc

21.2. NORMES DE QUALITE

NQEp eaux douces [4]	10,9 µg/L
Limite de qualité eau potable [5]	5,0 mg/L
NQEp sédiments	Pas de donnée

Tableau 108 : Normes de qualité pour le zinc

Pour la France, le zinc fait partie des substances de l'état écologique. Les NQE (moyenne annuelle) sont de 3,1 µg/L pour une dureté de l'eau inférieure ou égale à 24 mg $CaCO_3$ /L ou 7,8 pour une dureté supérieure à 24 mg $CaCO_3$ /L.

21.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES DU ZINC

Une des particularités de cet élément est qu'il est sujet à contamination. Celle-ci doit être maîtrisée par les laboratoires et des blancs doivent être réalisés.

21.3.1. Eaux

NF EN ISO 11885 (novembre 2009)

Qualité de l'eau – Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)
Cette norme n'est pas spécifique du zinc et permet d'analyser d'autres éléments contenus dans différents types d'eaux (souterraines, potables…). La méthode utilisée

est l'analyse la spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES). La spectrométrie d'absorption atomique et l'ICP-MS peuvent être utilisées pour comparaison. La limite de quantification est de 1 µg/L. Elle est applicable à l'eau souterraine, de surface, brute, potable et résiduaire.

NF EN ISO 17294-2 (avril 2005)

Qualité de l'eau – Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS). Partie 2 : Dosage de 62 éléments.

Cette norme spécifie la méthode de dosage dans les eaux de 62 éléments dont le zinc. La méthode d'analyse est la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) La limite d'utilisation de cette norme est de 1 µg/L. Des valeurs inférieures peuvent également être atteintes après validation par les laboratoires. Cette norme est applicable aux eaux de surface, eaux souterraines, eaux potables, eaux usées.

FD T90-112 (juillet 1998)

Qualité de l'eau – Dosage de huit éléments métalliques (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Pb) par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme. Méthodes de dosage directe et après complexation et extraction.

Deux méthodes sont utilisables dans cette norme : le dosage direct ou le dosage après complexation et extraction.

La méthode de dosage directe est applicable quand les concentrations sont élevées. La nébulisation dans la flamme d'un spectromètre d'absorption atomique est utilisée. La détermination de la teneur en zinc est directe à partir d'une courbe d'étalonnage. La limite de quantification se situe entre 0,05 et 2 mg/L.

La méthode de dosage après complexation et extraction n'est applicable qu'à des eaux peu chargées en matières organiques. La complexation est réalisée entre le zinc et le sel d'ammonium de l'acide pyrrolidinodithiocarboxylique-1 (APDC) et l'extraction par la méthylisobutylcétone (MIBC) à Ph 2,5. Avec cette méthode, le domaine de dosage par spectrométrie atomique dans la flamme pour le zinc est de 0,5 à 50 µg/L.

21.3.2. Sédiments

NF EN ISO 11885 (novembre 2009)

Qualité de l'eau – Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)

Après une minéralisation acide (acide nitrique ou eau régale) à reflux à l'aide d'un bloc chauffant ou d'une plaque chauffante le dosage s'effectue par ICP/OES (observation axiale). La limite de détection atteignable n'est pas indiquée.

NF ISO 22036 (février 2009)

Qualité du sol – Dosage des éléments traces dans des extraits de sol par spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-AES)

La norme traite de l'analyse du zinc dans les sols, elle pourra être appliquée aux sédiments après validation. Après une minéralisation par chauffage à reflux à l'eau régale (ISO 11466), via un agitateur rotatif avec une solution tamponnée de DTPA (ISO 14870) ou une plaque chauffante avec de l'acide fluorhydrique et de l'acide perchlorique (ISO 14869-1), le dosage est effectuée par spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit par haute fréquence (observation axiale). Cette méthode permet d'atteindre une limite de détection de 20 µg/kg de matière sèche.

NF EN ISO 17294-2 (avril 2005)

Qualité de l'eau – Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) – Partie 2 : dosage de 62 éléments

La norme est centrée sur le dosage, il n'y a pas de méthode de minéralisation des sédiments décrite. L'analyse se fait par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif. La limite de détection atteignable n'est pas indiquée.

Méthode Ifremer (2003)

Dosage de certains métaux dans les sédiments et la matière en suspension par absorption atomique

La méthode porte sur les sédiments marins. Après minéralisation acide (acides nitrique, chlorhydrique et fluorhydrique) à chaud au bloc chauffant, le dosage s'effectue par spectrométrie d'absorption atomique flamme. Une limite de détection de 6000 µg/kg est atteinte. Cependant, cette limite de détection pourrait être inférieure car le laboratoire utilise maintenant la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif, technique multiéléments, mais celle-ci ne fait pas l'objet d'un fascicule descriptif (voir normes NF EN ISO 17294-1 et 17294-2).

D'autres méthodes existent et sont détaillées dans l'annexe 1.

21.3.3. Biote

Méthode Ifremer (2003)

Dosage de certains métaux traces (Ag, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, V et Zn) dans les organismes marins par absorption atomique.

La méthode traite du zinc dans le biote marin. Après minéralisation sous conditions acides (acide nitrique) au bloc chauffant ou au four micro-onde, le dosage est effectué par spectrométrie d'absorption atomique. Une limite de détection de 3000 µg/kg poids sec est atteinte. Cependant, le laboratoire utilise maintenant la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif, technique multiéléments, mais celle-ci ne fait pas l'objet d'un fascicule descriptif. Elle a en revanche été transposée sous forme de fiche méthode Aquaref disponible sur : http ://www.aquaref.fr/matrice/biote/metaux-dans-les-organismes-biologiques. Une limite quantification de 250 µg/kg poids sec peut être atteinte avec une telle technique.

USGS-NWQL B-9001-95 (1996)

Preparation procedure for aquatic biological material determined for trace metals.

Après minéralisation acide (acide nitrique) au bloc chauffant et oxydation par ajout de peroxyde d'hydrogène, le dosage est effectué par spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit ou par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif. Une limite de détection de 1200 µg/kg poids sec est atteinte par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif.

NOAA-NST 130.31 (mars 1998)

Sampling and analytical methods of the national status and trends program mussel watch project: 1993-1996 update.

La méthode traite du zinc dans le biote marin. Après minéralisation acide (acide nitrique) au four, le dosage est effectué par spectrométrie d'absorption atomique flamme. Une limite de détection comprise entre 160 et 800 µg/kg poids sec est atteinte.

Des méthodes de l'EPA ou d'autres organismes américains existent et sont détaillées dans l'annexe 2. Des normes de l'AFNOR traitant de matrices alimentaires y sont également décrites. Celles-ci pourraient être appliquées après validation à des organismes biologiques.

21.4. CAPACITES DES LABORATOIRES

	Agrément du ministère en charge de l'écologie	Accréditation Cofrac
Nombre de laboratoires eaux douces	101	118
LQ minimum	1 µg/L (3/101)	
LQ majoritaire	10 µg/L (40/101)	
LQ maximale	50 µg/L (14/101)	
Méthode d'analyse eau	SAA flamme ou ICP/AES ou ICP/OES principalement selon NF EN ISO 11885, NF EN ISO 17294-2 et FD T90-112	
Nombre de laboratoires sédiments	34	31
LQ minimum	0,05 mg/kg (1/34)	
LQ majoritaire	5 mg/kg (8/34)	
LQ maximale	50 mg/kg (1/34)	
Méthode d'analyse sédiments	Minéralisation ou micro-ondes puis ICP-AES ou ICP-MS ou SAA Principalement selon NF EN ISO 11885	

Tableau 109 : Données d'agrément et d'accréditation pour le zinc (sources : site internet LABEAU d'agrément des laboratoires et site du COFRAC)

Pour la matrice sédiment, le nombre de laboratoires accrédités par le Cofrac est inférieur au nombre de laboratoires ayant l'agrément. Il est possible qu'un des laboratoires agréés se soit vu retiré l'accréditation Cofrac depuis la dernière mise à jour des agréments.

Consultation des laboratoires		
Eaux douces	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	8/9 (tous accrédités)
	LQ	Min : 2 µg/L Maj : 10 µg/L Max : 50 µg/L
	Méthode d'analyse	Minéralisation ou acidification éventuelles Analyse par ICP/AES ou ICP/MS
Sédiments	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	5/9 (dont 3 accrédités)
	LQ	min : 0,4 mg/kg max : 20 mg/kg
	Méthode d'analyse	Séchage/broyage, minéralisation ou micro-ondes puis ICP/AES

Tableau 110 : Performances et pratiques de laboratoires concernant l'analyse de la substance zinc (sources : enquête auprès de laboratoires -9 réponses reçues)

21.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Eaux de surface				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	oui	2008	non	3 µg/L
RMC	oui	2005	1 µg/L	1 µg/L
RM	oui	1992	3,1 µg/L	1 µg/L
LB	oui	1971	non	de 2 à 10 µg/L
AG	oui	1971	non	1 µg/L
AP	oui	2007	0,9 µg/L	0,9 µg/L
MAR	oui	2008	non	2 µg/L
REU	oui	/	non	2 µg/L
GUA	oui	2009	non	2 µg/L
GUY	oui	2008	non	0,5 µg/L
MAY	oui	/	/	/

Tableau 111 : Données de surveillance du zinc pour les eaux de surface et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

Eaux souterraines				
Agence	Molécule recherchée	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	oui	1993	non	2 µg/L
RMC	oui	1987	oui	2 µg/L
RM	oui	1999	3,1 µg/L	2 µg/L
LB	oui	2011	non	10 µg/L
AG	oui	2003	2 µg/L	4 µg/L
AP	oui	2007	/	/
MAR	oui	1993	non	0,5 µg/L
REU	oui	/	non	2 µg/L
GUA	non	/	/	/
GUY	non	/	/	/

Tableau 112 : Données de surveillance du zinc pour les eaux souterraines et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

De nombreuses agences et offices de l'eau analysent également le support sédiment.

Support sédiment			
Agence	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne support sédiment
SN	2008	non	5 µg/kg
RMC	1997	non	0,4 mg/kg
RM	1992	non	1 mg/kg
LB	1971	non	4,88 µg/kg
AG	1971	non	10 µg/kg
AP	2007	5 µg/kg	5 µg/kg
MAR	2008	non	0,2 mg/kg
GUA	2008	non	0,2 mg/kg
GUY	2008	non	5 mg/kg

Tableau 113 : Données de performances issues de la surveillance du zinc dans les sédiments (sources : agences et offices de l'eau)

Le pourcentage d'analyses positives est présenté à la Figure 13.

Figure 13 : Données d'occurrence pour le zinc dans les eaux de surface et les eaux souterraines (sources : agences et offices de l'eau)

Le zinc est très largement rencontré en France métropolitaine comme dans les DOM.

Pour les bassins AP, MAR et RMC il est précisé que 100% des analyses effectuées sur sédiments ont été positives sur la période mentionnée pour les eaux.

Il est à noter que l'harmonisation des pratiques de filtration des eaux de surface est récente. Pour les données recueillies, nous ne disposons pas d'information sur le fait que l'analyse ait été réalisée sur la fraction dissoute ou sur la fraction totale.

21.6. DISPONIBLITE DES CONTROLES QUALITE

Pour les matrices eaux et sédiments, il existe des matériaux de référence et des essais interlaboratoires.

21.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Plus de 100 laboratoires réalisent l'analyse du zinc dans l'eau douce sous accréditation et sous agrément. Ils utilisent principalement trois normes NF EN ISO 11885, NF EN ISO 17294-2 et FD T90-112.

La limite de quantification annoncée par les laboratoires varie d'un facteur 50. Huit laboratoires agréés ont une LQ inférieure ou égale à 3 µg/L (NQEp/3).

Les laboratoires disposent des outils de contrôles qualités nécessaires mais il sera nécessaire de développer ces outils à des niveaux compatibles avec la NQEp (diminution des concentrations testées aux essais intercomparaison par exemple).

Par ailleurs, pour cet élément et si les NQEp sont confirmées, il sera important de maitriser les opérations d'échantillonnage et notamment de vérifier l'absence de contamination des échantillons par l'introduction de contrôles qualité ciblés.

Le zinc fait partie des substances prises en compte par le réseau de surveillance des agences de l'eau et est très souvent rencontrés dans les bassins.

L'analyse sur sédiments est largement répandue et les outils de contrôles qualités existent. Les LQ renseignées par les laboratoires agréés et ceux interrogés, et les LQ dont disposent les agences de l'eau varient très fortement, entre 5 et 50000 µg/kg de matière sèche. Les méthodes utilisées par les laboratoires donnant les LQ les plus élevées seraient à revoir afin de les diminuer. Les normes existantes pour l'analyse du zinc dans les sédiments permettent d'atteindre des LQ comprises entre 60 et 18000 µg/kg (obtenues en multipliant par 3 les LD mentionnées dans les normes). Les méthodes analytiques des laboratoires devraient donc atteindre des LQ plus faibles sans grande difficulté.

Dans le biote, plusieurs méthodes permettent d'analyser le zinc et d'atteindre des LQ comprises entre 480 et 9000 µg/kg poids sec (obtenues en multipliant par 3 les LD mentionnées dans les méthodes normalisées).

22. 17-alpha-estradiol, 17-bêta-estradiol et 17-alpha-éthynilestradiol

22.1. DONNEES GENERALES

Le 17-α-estradiol est un composé inhibiteur de la 5-α-réductase qui est utilisé dans le traitement de la calvitie.

Le 17-β-estradiol est une hormone qui est la principale hormone de type œstrogène chez la femme. Elle est également présente chez l'homme en tant que métabolite de la testostérone.

Le 17-α-éthynilestradiol est un dérivé de synthèse de l'estradiol. Cette molécule est très largement utilisée dans les pilules contraceptives combinées.

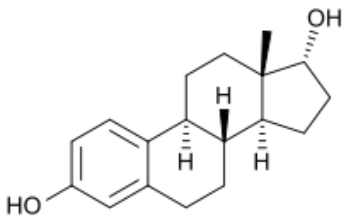
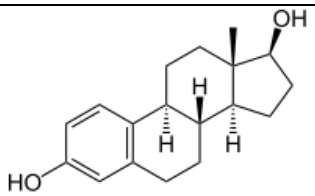
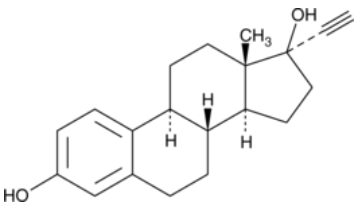
Molécule	Code SANDRE	Code CAS	Formule	Propriétés physico-chimiques [21]
17-α-estradiol	5399	57-91-0		[10]Log Kow : 3,94
17-β-estradiol (ou E2)	5397	50-28-2		Log Kow : 4,13 Log Koc : 2,9-3,4 pKa : 10,27
17-α-éthynilestradiol (ou EE2)	2629	57-63-6		Log Kow : 4,25 Log Koc : 2,92-5,44 pKa : 10,24

Tableau 114 : Données générales pour 17-alpha-estradiol, 17-bêta-estradiol et 17-alpha-éthynilestradiol

[10] http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/chemidlite.jsp

22.2. NORMES DE QUALITE

NQEp eaux douces [4]	17-alpha-estradiol : non déterminé 17-bêta-estradiol : 4.10^{-4} µg/L 17-alpha-éthynilestradiol : $3,5.10^{-5}$ µg/L
NQ eaux souterraines	néant
Limite de qualité eau potable	néant
NQEp sédiments (donnée INERIS)	17-alpha-estrradiol : pas de donnée 17-bêta-estradiol : 0,33 µg/kg 17-alpha-éthynilestradiol : 0,022 µg/kg

Tableau 115 : Normes de qualité pour les substances 17-alpha-estradiol, 17-bêta-estradiol,17-alpha-éthynilestradiol

22.3. METHODES DE DOSAGE NORMALISEES

22.3.1. Eaux

Il n'existe pas de méthode normalisée spécifique pour l'analyse de cette substance.

Le seul laboratoire accrédité pour l'analyse de l'estradiol (alpha et bêta) utilise la SPE et la LC/MS/MS.

Dans la littérature, la SPE suivie d'une étape de dérivatisation et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse sont aussi utilisées [21] et [22].

22.3.2. Sédiments

Il n'existe pas de méthode AFNOR, CEN ou ISO dédiée à l'analyse du 17-alpha-estradiol, du 17-bêta-estradiol et du 17-alpha-éthynilestradiol dans les sédiments. Une méthode de l'Environmental Protection Agency portant sur plusieurs matrices dont les sédiments est présentée ici.

USEPA 1698 (décembre 2007)

Steroids and Hormones in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HRGC/HRMS

L'échantillon est extrait par soxhlet et purifié sur colonne (alumine/Florisil®) puis par ajout de cuivre (élimination du soufre) si besoin. Une dérivation (silylation) est effectuée avant analyse par chromatographie en phase gazeuse haute résolution et spectrométrie de masse haute résolution. Une LD de 0,01 µg/kg de matière sèche est atteinte.

22.3.3. Biote

Il n'existe pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse du 17-alpha-estradiol, du 17-bêta-estradiol et du 17-alpha-éthynilestradiol dans le biote.

Dans la littérature scientifique, Besse *et al*, 2011 [24], relève la publication de Saravanabhavan *et al*, 2009 [23], analysant l'estradiol et l'éthynilestradiol dans des moules par extraction par centrifugation, purification par SPE et analyse par chromatographie gazeuse avec un détecteur de masse en tandem. Une limite de détection de 0,3 µg/kg pour l'estradiol et de 1 µg/kg pour l'éthynilestradiol est atteinte.

22.4. CAPACITES DES LABORATOIRES

	Agrément du ministère en charge de l'écologie	Accréditation Cofrac
Nombre de laboratoires eaux douces	0	17-alpha-estradiol et 17-bêta-estradiol : 1 17-alpha-éthynilestradiol : 0
Nombre de laboratoires sédiments	0	0

Tableau 116 : Données d'agrément et d'accréditation pour les substances 17-alpha-estradiol, 17-bêta-estradiol,17-alpha-éthynilestradiol (sources : site internet LABEAU d'agrément des laboratoires et site du COFRAC)

Consultation des laboratoires			
Eaux douces		Ethynilestradiol	Alpha et bêta-Estradiol
	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	2/9 (non accrédités)	1/9 (non accrédité)
	LQ	min : 0,01 µg/L max : 0,02 µg/L	0,01 µg/L
	Méthode d'analyse	SPE ou L/L (pH acide) Analyse par LC/MS/MS ou GC/MS	L/L (pH acide) Analyse par GC/MS
Sédiments	Nombre de laboratoires réalisant l'analyse	aucun	aucun

Tableau 117 : Performances et pratiques de laboratoires concernant l'analyse des substances 17-alpha-estradiol, 17-bêta-estradiol,17-alpha-éthynilestradiol (sources : enquête auprès de laboratoires -9 réponses reçues)

22.5. DONNEES RAPPORTEES PAR LES AGENCES DE L'EAU

Eaux de surface / eaux souterraines					
Agence	Molécule recherchée	Composé recherché	Depuis	Exigence de LQ dans le dernier cahier des charges	LQ rendue lors de la dernière campagne
SN	non	/	/	/	/
RMC	Oui (eaux souterraines)	17-alpha-estradiol et éthynil-estradiol	2011 (campagne exceptionnelle)	5 ng/L	5 ng/L
RM	non	/	/	/	/
LB	non		/	/	/
AG	non	/	/	/	/
AP	Oui (eaux de surface)	17-alpha-estradiol et 17-bêta-estradiol	2010 (campagne exceptionnelle)	2 µg/L	2 µg/L
MAR	non	/	/	/	/
REU	non	/	/	/	/
GUA	non	/	/	/	/
GUY	non	/	/	/	/

Tableau 118 : Données de surveillance du 17-alpha-estradiol, 17-bêta-estradiol,17-alpha-éthynilestradiol pour les eaux de surface et souterraines et performances liées (sources : agences et offices de l'eau)

L'agence AP précise que les analyses effectuées lors de la campagne exceptionnelle de 2010 se sont avérées négatives.

La campagne exceptionnelle mentionnée par l'agence Rhône-Méditerranée-Corse est organisée dans l'ensemble des bassins métropolitains en 2011.

L'estradiol (alpha et bêta) et l'éthynilestradiol ne sont pas recherchés dans les sédiments.

22.6. DISPONIBILITE DES CONTROLES QUALITE

Seuls des essais interlaboratoires exceptionnels récents ont été organisés sur la matrice eau (notamment essai Aquaref 2011).

22.7. COMMENTAIRES ET SYNTHESE

Il n'existe pas de méthode normalisée pour l'analyse de l'estradiol (alpha et bêta) ou de l'éthynilestradiol dans les eaux. Très peu de laboratoires réalisent ce type d'analyse et seulement un laboratoire est accrédité pour l'estradiol (alpha et bêta), aucun pour l'éthynilestradiol.

Les méthodes développées en interne ou décrites dans les publications utilisent une extraction SPE suivie d'une étape de dérivatisation puis analyse par GC/MS ou LC/MS/MS.

Les outils de contrôles qualité sont inexistants (sauf EIL très récents).

Ces molécules ne font pas partie du réseau de surveillance des agences de l'eau mais peuvent être recherchées dans le cadre de campagnes exceptionnelles des agences Rhône-Méditerranée et Artois-Picardie.

Aucun laboratoire interrogé ne pratique l'analyse dans les sédiments, alors qu'une méthode de l'EPA permet d'atteindre une LD de 0,01 µg/kg de matière sèche par chromatographie en phase gazeuse haute résolution et spectrométrie de masse haute résolution. En supposant que la LQ soit égale à 3 fois la LD, cette valeur serait suffisamment faible pour atteindre la NQEp sédiment de la 17-β-estradiol (0,33 µg/kg), mais pas celle de la 17-α-éthynilestradiol (0,022 µg/kg). Dans le cas de la 17- α – estradiol, nous n'avons pas de donnée NQEp disponible.

Il n'existe en revanche pas de méthode normalisée dédiée à l'analyse de l'estradiol ou de l'éthynilestradiol dans le biote.

Le log K_{ow} de la 17- α -estradiol (3,94) ,de la 17-β-estradiol (4,13) et celui de la 17-α-éthynilestradiol (4,25) ne permettent pas d'affirmer que ces substances n'ont pas d'affinité avec la matrice sédiment. En effet, selon le Chemical Monitoring Activity [25], dans le cas où le log K_{ow} d'une substance est compris entre 3 et 5, la pertinence de son suivi dans la matrice eau ou dans des matrices dites accumulatrices (sédiment et biote) dépendra de sa concentration dans le milieu. Pour ces raisons, il est important de suivre ces substances dans une matrice accumulatrice avec une méthode d'analyse plus performante en termes de LQ, permettant d'atteindre les NQEp.

23. Tableaux de synthèse

23.1. MATRICE EAU

Le tableau ci-après reprend les principales informations du rapport pour les substances « candidates » pour la matrice eau. Ce tableau propose deux LQ pouvant être exigées auprès des laboratoires pour les analyses de surveillance dans les eaux. La première LQ (LQ1) correspond au tiers de la valeur de la NQEp. La deuxième LQ (LQ2) proposée est basée sur les capacités actuelles des laboratoires. Elle correspond à une valeur accessible par une majorité de laboratoires agréés ou accrédités. Aucune distinction n'a été faite à ce niveau entre les différents types d'eau.

Une information qualitative relative aux capacités actuelles des laboratoires est également reportée dans ce tableau. Cette capacité a été classée en plusieurs catégories :

- Capacité forte : le nombre de laboratoires accrédités capables d'atteindre la valeur NQEp/3 semble suffisant (plus de 10-20). Les méthodes d'analyses utilisées sont des normes ou des méthodes adaptées de normes. Les outils de contrôle qualité existent mais il n'a pas été possible de vérifier l'adéquation entre les concentrations des contrôles qualité existants et la LQ à atteindre.

- Capacité moyenne : le nombre de laboratoire accrédité est suffisant (de l'ordre de 10). Les LQ annoncées sont compatibles avec les exigences NQEp/3 ou NQ/3 pour les eaux souterraines. La méthode utilisée dérive d'une norme existante. Cependant, il n'existe à notre connaissance aucun matériau de référence ou essai interlaboratoire.

- Capacité faible à une concentration donnée : il existe un nombre suffisant de laboratoires réalisant l'analyse de la substance (plus de 10) mais ils ne sont pas capables d'atteindre la valeur NQEp/3. Pour certaines substances, il est également nécessaire de mettre en place des contrôles qualité et des normes.

- Capacité faible : le nombre de laboratoire réalisant l'analyse est faible (moins de 10). Il n'y a ni contrôle qualité, ni norme d'analyse. Des efforts importants sont à prévoir pour développer l'analyse de ces substances.

- Capacité critique : l'analyse de ces substances est très peu répandue voire inexistante. Le suivi au niveau national est inexistant.

Cette information a essentiellement pour objectif de mettre en évidence les substances pour lesquelles des efforts plus ou moins importants sont à prévoir dans le futur si des programmes de surveillance pérennes étaient mis en place. Une indication de type « capacité FORTE » ne signifie pas qu'aucune action destinée à améliorer la fiabilité des résultats est nécessaire.

Tableau 119 : Présentation par substance et pour la matrice eau, des propositions de LQ pour les programmes de surveillance (cf texte), la norme principale d'analyse, le nombre de laboratoires accrédités et une information sur la capacité actuelle des laboratoires (cf texte).

Substance	Code CAS	Code SANDRE	NQEp	LQ1	LQ2	Méthode normalisée principale	Nombre de laboratoires accrédités "eaux douces"	Capacité actuelle des laboratoires
Aclonifène	74070-46-5	1688	0,12 µg/l	0,04 µg/l	-	NF EN ISO 6468 (après validation)	22	FORTE
Bifénox	42576-02-3	1119	0,0125 µg/l	0,004 µg/l	0,02 µg/l	NF EN ISO 6468 (après validation)	10	FAIBLE à 0,004 µg/L
Cyanures libres	57-12-5	1084	0,1 µg/l	0,03 µg/l	5 µg/l	NF EN ISO 14403	33	FAIBLE à 0,03 µg/L
Cybutryne – Irgarol®	28159-98-0	1935	0,0025 µg/l	8.10^{-4} µg/l	-	pas de norme	1	CRITIQUE
Cyperméthrine	52315-07-8	1140	$8,2\ 10^{-5}$ µg/l	3.10^{-5} µg/l	0,02 µg/l	NF EN ISO 6468 (après validation)	11	FAIBLE à 3.10^{-5} µg/L
Dichlorvos	62-73-7	1170	$6\ 10^{-4}$ µg/l	2.10^{-4} µg/l	0,05 µg/l	NF EN ISO 12918	19	FAIBLE à 2.10^{-4} µg/L
Diclofénac	15307-86-5	5349	$7\ 10^{-3}$ µg/l	0,03 µg/l	0,03 µg/l	pas de norme	4	FAIBLE
Dicofol	115-32-2	1172	$1,5\ 10^{-4}$ µg/l	5.10^{-5} µg/l	0,01 µg/l	NF EN ISO 6468 (après validation)	9	FAIBLE à 5.10^{-5} µg/L
17-alpha-éthynilestradiol	57-63-6	2629	$3,5\ 10^{-5}$ µg/l	1.10^{-5} µg/l	0,01 µg/l	pas de norme	0	FAIBLE
17-alpha-estradiol	57-91-0	5399	nd	pas de NQEp	0,02 µg/l	pas de norme	1	FAIBLE
Heptachlore	76-44-8	1197	$2,1\ 10^{-7}$ µg/l	6.10^{-8} µg/l	0,01 µg/l	NF EN ISO 6468	53	FAIBLE à 6.10^{-8} µg/L
Heptachlore époxyde Cis	1024-57-3	1748	$2,1\ 10^{-7}$ µg/l	6.10^{-8} µg/l	0,01 µg/l	NF EN ISO 6468	18	FAIBLE à 6.10^{-8} µg/L
Heptachlore époxyde Trans	28044-83-9	1749	$2,1\ 10^{-7}$ µg/l	6.10^{-8} µg/l	0,01 µg/l	NF EN ISO 6468	16	FAIBLE à 6.10^{-8} µg/L
Heptachlore époxyde (somme cis trans)		1198	$2,1\ 10^{-7}$ µg/l	6.10^{-8} µg/l	0,01 µg/l	NF EN ISO 6468	49	FAIBLE à 6.10^{-8} µg/L

Tableau 119 : Présentation par substance et pour la matrice eau, des propositions de LQ pour les programmes de surveillance (cf texte), la norme principale d'analyse, le nombre de laboratoires accrédités et une information sur la capacité actuelle des laboratoires (cf texte).

Substance	Code CAS	Code SANDRE	NQEp	LQ1	LQ2	Méthode normalisée principale	Nombre de laboratoires accrédités "eaux douces"	Capacité actuelle des laboratoires
Hexabromocyclododécane 1,3,5,7,9,11	25637-99-4		$1,6\ 10^{-3}$ µg/l	0,005 µg/l	-	pas de norme	0	CRITIQUE
hexabromocyclododécane 1,2,5,6,9,10	3194-55-6							
alpha-hexabromocyclododécane	134237-50-6	6651						
bêta-hexabromocyclododécane	134237-51-7	6652						
gamma-hexabromocyclododécane	134237-52-8	6653						
Acide perfluorooctane sulfonique (PFOS) et ses sels	1763-23-1	6560	$6,5\ 10^{-4}$ µg/l	2.10^{-4} µg/l	0,01 µg/l	ISO 25101	2	FAIBLE
Quinoxyfène	124495-18-7	2028	0,15 µg/l	0,05 µg/l	-	NF EN ISO 11369 (après validation)	8	MOYENNE
Terbutryne	886-50-0	1269	0,065 µg/l	0,02 µg/l	-	NF EN ISO 10695 (après validation)	31	FORTE
17-béta-estradiol	50-28-2	5397	$4\ 10^{-4}$ µg/l	2.10^{-4} µg/l	0,02 µg/l	pas de norme	1	FAIBLE
Ibuprofène	15687-27-1	5350	0,01 µg/l	0,003 µg/l	0,01 µg/l	pas de norme	2	FAIBLE
Zinc	7440-66-6	1383	10,9 µg/l	3 µg/l	-	NF EN ISO 11885	118	FORTE
CB 28	7012-37-5	1239	nd	Pas de NQEp	0,01 µg/l	NF EN ISO 6468 et NF EN ISO 17858	58	FAIBLE à 0,0003 µg/L
CB 52	35693-99-3	1241						
CB101	37680-73-2	1242						
CB 118	31508-00-6	1243						
CB 138	35065-28-2	1244						
CB 153	35065-27-1	1245						
CB 180	35065-29-3	1246						

Tableau 119 : présentation par substance et pour la matrice eau, des propositions de LQ pour les programmes de surveillance (cf texte), la norme principale d'analyse, le nombre de laboratoires accrédités et une information sur la capacité actuelle des laboratoires (cf texte).

Substance	Code CAS	Code SANDRE	NQEp	LQ1	LQ2	Méthode normalisée principale	Nombre de laboratoires accrédités "eaux douces"	Capacité actuelle des laboratoires
CB 77	32598-13-3	1091	2.10^{-8} µg/l	7.10^{-9} µg/l	0,01 µg/l	NF EN ISO 6468 (après validation)	1 à 5 selon le congénère	FAIBLE
CB 81	70362-50-4	5432						
CB 105	32598-14-4	1627						
CB 114	74472-37-0	5433						
CB 118	31508-00-6	1243						
CB 123	65510-44-3	5434						
CB 126	57465-28-8	1089						
CB 156	38380-08-4	2032						
CB 157	69782-90-7	5435						
CB 167	52663-72-6	5436						
CB 169	32774-16-6	1090						
CB 189	39635-31-9	5437						
2,3,7,8-TeCDD	1746-01-6	2562	2.10^{-8} µg/l	7.10^{-9} µg/L	0,001 µg/l	ISO 18073 et ISO 17858	2 à 3 selon la molécule	FAIBLE
1,2,3,7,8-PeCDD	40321-76-4	2145						
1,2,3,4,7,8-HxCDD	39227-28-6	2149						
1,2,3,6,7,8-HxCDD	57653-85-7	2148						
1,2,3,7,8,9-HxCDD	19408-74-3	2573						
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	35822-46-9	2151						
OCDD	3268-87-9	2147						
2,3,7,8-TeCDF	51207-31-9	2152						
1,2,3,7,8-PeCDF	57117-41-6	2153						
2,3,4,7,8-PeCDF	57117-31-4	2154						
1,2,3,4,7,8-HxCDF	70648-26-9	2155						
1,2,3,6,7,8-HxCDF	57117-44-9	2156						
1,2,3,7,8,9-HxCDF	72918-21-9	2158						
2,3,4,6,7,8-HxCDF	60851-34-5	2157						
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	67562-39-4	2159						
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	55673-89-7	2160						
OCDF	39001-02-0	2605						

23.2. MATRICES SEDIMENTS ET BIOTE

Pour la matrice sédiment, des choix seront à faire pour définir les substances à suivre dans cette matrice (pertinence par rapport à l'hydrophobicité de la substance par exemple, …). Par ailleurs, les méthodes sont, pour la plupart des substances, peu développées ou peu disponibles. Les capacités des laboratoires sont faibles pour cette matrice de façon générale. Pour 13 des substances candidates étudiées, aucun laboratoire n'est accrédité pour l'analyse des sédiments. 2 laboratoires sont accrédités pour l'analyse du dichlorvos, 4 pour les dioxines, 12 pour l'heptachlore (et l'heptachlore époxyde), 20 pour les PCB et 31 pour le zinc. Dans le biote, les méthodes analytiques normalisées sont encore moins nombreuses. Les essais interlaboratoires sont rares, voire inexistants, pour la plupart des substances candidates que ce soit dans les sédiments ou le biote.

En raison de la faible quantité d'informations disponibles, il n'a pas paru pertinent de présenter un tableau synthétique du type de celui présenté au pragraphe précédent pour les eaux.

Pour les sédiments et le biote, les tableaux ci-après synthétisent l'état des lieux des méthodes d'analyse normalisées disponibles. Ils permettent d'avoir une vision globale des besoins en méthodes normalisées :

- les substances sont identifiées en rouge lorsqu'une norme devra être développée en priorité,
- les substances sont identifiées en orange lorsque le développement d'une norme est nécessaire, mais que des méthodes reconnues existent et permettent d'atteindre les NQEp,
- les substances sont identifiées en vert lorsque des normes analytiques existent ou que l'analyse de cette substance dans une matrice accumulatrice (sédiment ou biote) n'est pas nécessaire (cas des substances hydrophiles).

Tableau 120 : Synthèse des normes ou méthodes reconnues existantes par substance dans les sédiments

Substance	Log K_{ow}	Norme NF/EN/ISO	Méthode EPA	Méthode reconnue	Aucune méthode normalisée	Matrice		LQ normes ou méthodes (µg/kg)	LQ laboratoires (µg/kg)	NQEp (µg/kg)	Norme NF/EN/ISO à développer ou à optimiser	Observations
						Sédiment	Sol					
Aclonifène	4,37	X					X	810 -2460 * en MS ou 30 - 300 * en ECD ou NPD	10 - 50	760	Non : la LQ permet d'atteindre la NQE/3	
Bifénox	4,5				X			/	10 - 50	0,33	Oui	
Cyanures libres	0,44 - 0,66	X					X	1500 - 3000 *	50 - 500 et 205 µg/L	pas de donnée	Non : substance hydrophile	
			X			X		9 - 1500 µg/L				LQ méthode indiquée dans le distillat
Cybutryne Irgarol	2,8				X			/	/	0,04	Non : substance hydrophile	
Cyperméthrine	6,6		X			X		0,0072 *	20 - 50	0,033	Oui mais une méthode EPA peut être appliqée	
Dichlorvos	1,9		X				X	LQ non mentionnée	20 - 50 et 6,7 µg/L	pas de donnée	Non : substance hydrophile	
Diclofénac	4,51				X			/	/	pas de donnée	Oui	
Dicofol	4,3		X				X	LQ non mentionnée	50	pas de donnée	Oui mais une méthode EPA existe (l'applicabilité dépendra de la future NQE)	
Dioxines	6,53 - 8,6 **		X			X		0,003 - 0,03 *	0,005	pas de donnée	Oui mais une méthode EPA existe (l'applicabilité dépendra de la future NQE)	
PCB	6,64 - 8,21 **	X					X	0,3 - 12 *	1 - 50	pas de donnée	Dépendra de la future NQE	Norme dans les boues et méthode normalisée dans les sédiments disponible
Heptachlore	4,4 - 5,5	X					X	0,3 - 12 *	1 - 50	0,015	Oui : la LQ ne permet pas d'atteindre la NQE/3	
Heptachlore époxyde	3,65 - 5,40	X					X	0,3 - 12 *	1 - 50	0,015	Oui : la LQ ne permet pas d'atteindre la NQE/3	
Hexabromo cyclododécane	5,07 - 5,62				X			/	/	860	Oui	

Tableau 120 : Synthèse des normes ou méthodes reconnues existantes par substance dans les sédiments

Substance	Log K_{ow}	Norme NF/EN/ISO	Méthode EPA	Méthode reconnue	Aucune méthode normalisée	Matrice		LQ normes ou méthodes (µg/kg)	LQ laboratoires (µg/kg)	NQEp (µg/kg)	Norme NF/EN/ISO à développer ou à optimiser	Observations
						Sédiment	Sol					
Acide perfluoro-octane sulfonique (PFOS)	Non mesurable				X			/	0,1 - 20	pas de donnée	Oui	Substance bioaccumulable, fait partie des substances considérées comme Polluants Organiques Persistants
Quinoxyfène	4,66	X					X	810 -2460 * en MS ou 30 - 300 * en ECD ou NPD	5 - 50	5,5	Oui : la LQ ne permet pas d'atteindre la NQE/3	
Terbutryne	3,65	X					X	30 *	5 - 50	pas de donnée	Dépendra de la future NQE	
Ibuprofène	3,97		X			X		0,33 *	/	pas de donnée	Oui mais une méthode EPA existe (l'applicabilité dépendra de la future NQE)	
Zinc	Non mesurable	X				X		60 *	5 - 50000	pas de donnée	Dépendra de la future NQE	
17-α-estradiol	3,94		X			X		0,03 *	/	pas de donnée	Oui mais une méthode EPA existe (l'applicabilité dépendra de la future NQE)	
17-β-estradiol	4,13									0,33	Oui mais une méthode EPA existe	
17-α-éthynil estradiol	4,25									0,022	Oui (la LQ de la méthode EPA ne permet pas d'atteindre la NQE/3)	

* LQ estimée en multipliant par 3 la LD

** Source : http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/chemidlite.jsp

Tableau 121 : Synthèse des normes ou méthodes reconnues existantes par substance dans le biote

Substance	Log K_{ow}	Norme NF/EN/ISO	Méthode EPA	Méthode reconnue	Aucune méthode normalisée	LQ biote (µg/kg)	Norme NF/EN/ISO à développer	Observations
Aclonifène	4,37				X		Oui	
Bifénox	4,5				X		Oui	
Cyanures libres	0,44 -0,66				X		Non : substance hydrophile	
Cybutryne Irgarol	2,8				X		Non : substance hydrophile	
Cyperméthrine	6,6		X			0,0072 *	Oui mais une méthode EPA existe	
Dichlorvos	1,9				X		Non : substance hydrophile	
Diclofénac	4,51				X		Oui	
Dicofol	4,3				X		Oui	
Dioxines	6,53 - 8,6 **		X			0,003 - 0,03 *	Oui mais une méthode EPA existe	
PCB	6,64 - 8,21 **			X		6 pg *	Oui mais une méthode reconnue existe	Matrice : organisme biologique marin
Heptachlore	4,4 - 5,5			X		1,56 *	Oui mais une méthode reconnue existe	
Heptachlore époxyde	3,65 - 5,40			X		0,27 *	Oui mais une méthode reconnue existe	
Hexabromocyclododécane	5,07 - 5,62				X		Oui	
Acide perfluorooctane sulfonique (PFOS)	Non mesurable				X		Oui	Substance bioaccumulable, fait partie des substances considérés comme Polluants Organiques Persistants
Quinoxyfène	4,66				X		Oui	
Terbutryne	3,65				X		Oui	
Ibuprofène	3,97				X		Oui	
Zinc	Non mesurable			X		250 540 - 3600 *	Oui mais une méthode reconnue existe	
17-α-estradiol	3,94				X		Oui	
17-ß-estradiol	4,13				X		Oui	
17-α-éthynilestradiol	4,25				X		Oui	

* LQ estimée en multipliant par 3 la LD

** source : http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/chemidlite.jsp

24. Conclusion

Pour la matrice eau, 3 substances à savoir l**'aclonifène**, la **terbutryne** et le **zinc** sont déjà largement analysées au plan national avec des indices de confiance rassurants. Les outils de contrôle qualité sont disponibles et des méthodes normalisées existent ou les méthodes employées sont dérivées d'une norme (cas de l'aclonifène et de la terbutryne). Le nombre de laboratoires accrédités par le Cofrac est important (plus de 20).

Pour le **quinoxyfène**, le nombre de laboratoire accrédité est suffisant (environ 10). La méthode utilisée dérive d'une norme. Les essais interlaboratoires et les matériaux de référence certifiés sont en revanche inexistants. Il est nécessaire de les développer afin que les laboratoires puissent disposer des outils de contrôle qualité.

Pour les **PCB indicateurs**, les **cyanures libres**, la **cyperméthrine**, le **dichlorvos**, le **dicofol**, l'**heptachlore**, et **l'heptachlore époxyde**, le suivi national existe et l'analyse sous accréditation est largement répandue. Les outils de contrôles qualité sont disponibles. La méthode employée par les laboratoires est normalisée ou dérive d'une norme. Cependant, les limites de quantification actuelles sont à un niveau de concentration bien supérieur aux exigences des possibles futures normes de qualité. Un effort conséquent reste à faire pour atteindre les exigences de performance de la DCE, si les NQEp étaient approuvées.

Les **PCB-DL** et **les dioxines** sont généralement suivis par les agences de l'eau mais les molécules sélectionnées diffèrent d'un bassin à l'autre. Pour ces deux familles de substances, peu de laboratoires sont accrédités même si une norme existe pour les dioxines et une méthode dérivée d'une norme peut être mise en place pour les PCB-DL.

Pour le **bifénox**, le **diclofénac**, l'**éthynilestradiol**, l'**estradiol** et **l'acide perfluorooctane sulfonique**, des laboratoires réalisant cette analyse ont été identifiés. Pour ces composés à l'exception du PFOS, aucune méthode normalisée n'est disponible et les laboratoires utilisent généralement des méthodes internes ou des méthodes adaptées à partir d'une ou plusieurs méthodes normalisées. Le suivi de ces molécules dans le réseau national est récent et isolé.

Les cas de l'**hexabromocyclododécane** et de l'**irgarol,** sont critiques. Le suivi national est inexistant. Pour l'irgarol, un seul laboratoire est accrédité par le Cofrac et aucun pour l'hexabromocyclododécane.

Concernant la matrice sédiment, la capacité des laboratoires à analyser ces substances candidates est faible voire nulle. Peu de laboratoires ayant répondu à l'enquête analysent ces substances dans cette matrice. En effet, parmi les 9 réponses reçues de la part des laboratoires, 5 analysent les PCB et le zinc et 2 l'heptachlore (et

l'heptachlore époxyde). Concernant toutes les autres substances candidates, aucun ou 1 seul laboratoire effectue les analyses dans les sédiments. De même, il y a peu de laboratoires accrédités sur la matrice sédiment. En effet, pour 13 des substances candidates étudiées, aucun laboratoire n'est accrédité pour l'analyse dans les sédiments. 2 laboratoires sont accrédités pour l'analyse du dichlorvos, 4 pour les dioxines, 12 pour l'heptachlore (et l'heptachlore époxyde), 20 pour les PCB et 31 pour le zinc.

Il est donc difficile de conclure sur la capacité des laboratoires à analyser les substances candidates dans les sédiments. En revanche, un état des lieux des méthodes normalisées a été effectué afin d'identifier les manques et hiérarchiser ces besoins selon l'existence d'une méthode normalisée, de l'hydrophobicité de la substance considérée et des NQEp sédiments. Une synthèse de cet état des lieux est présenté au chapitre 23.

Trois substances présentent un log K_{ow} inférieur à 3 et sont donc considérées hydrophiles : les **cyanures libres**, l'**irgarol** et le **dichlorvos.** Ces substances vont être retrouvées de préférence dans la matrice eau et il n'est pas pertinent d'analyser ces 3 substances dans des matrices accumulatrices telles que les sédiments. Une méthode d'analyse NF/EN/ISO existe cependant pour l'analyse des cyanures libres dans les sédiments, une méthode EPA existe pour l'analyse du dichlorvos et, seul l'irgarol ne peut être analysé dans les sédiments selon une méthode normalisée.

Toutes les autres substances candidates ont un log K_{ow} supérieur à 3 et sont à suivre dans des matrices accumulatrices telles que les sédiments et le biote.

Parmi celles-ci, seul l'**aclonifène** peut être analysé dans les sédiments suivant une norme NF/EN/ISO permettant d'atteindre une LQ inférieure à la NQEp sédiments. De même, c'est aussi la seule substance pour laquelle les LQ données par les laboratoires interrogés et celles rapportées par les agences de l'eau en métropole sont inférieures à la NQEp.

Dans le cas de la **cyperméthrine** et du **17-β-estradiol** des méthodes EPA permettent d'analyser ces substances dans les sédiments et d'atteindre une LQ inférieure aux NQEp. En revanche, dans le cas de la cyperméthrine, les LQ renseignées par les laboratoires interrogés et celles communiquées par les agences de l'eau, sont bien supérieures à la NQEp sédiments. Dans le cas du 17-β-estradiol aucune information sur les LQ usuelles atteintes par les laboratoires n'a pu être obtenue.

Des méthodes NF/EN/ISO existent pour l'analyse de l'**heptachlore,** de l'**heptachlore époxyde** et du **quinoxyfène,** ainsi qu'une méthode EPA pour l'analyse du **17-α-estradiol.** Cependant, celles-ci ne permettent pas d'atteindre des LQ suffisamment faibles pour atteindre les NQEp sédiments. Si ces NQEp sont confirmées, un effort devra être apporté à l'optimisation de ces méthodes avant que des LQ suffisamment basses soient atteintes. Cela devra également être le cas pour le **bifénox**, pour lequel aucune méthode d'analyse normalisée n'existe. Dans le cas de l'heptachlore, de l'heptachlore époxyde, du quinoxyfène et du bifénox, les LQ renseignées par les

laboratoires agrées et/ou interrogés et celles communiquées par les agences de l'eau, sont bien supérieures à la NQEp sédiments, ce qui est consistant avec les LQ existantes dans les normes. Dans le cas du 17-α-estradiol aucune information sur les LQ usuelles atteintes par les laboratoires n'a pu être obtenue.

Enfin, pour plusieurs substances, il n'y a pas de NQEp sédiments fixées. Il nous est donc impossible de conclure sur les performances des diverses méthodes d'analyses normalisées existantes. Cela est le cas des **PCB**, du **zinc**, de l'acide perfluorooctane sulfonique et de la **terbutryne**, pour lesquels des normes NF/EN/ISO existent, ainsi que du **dicofol**, des **dioxines**, de l'**ibuprofène** et du **17-α-éthynilestradiol** pour lesquelles une méthode EPA peut être utilisée, mais aussi du **diclofénac** et de l'**hexabromocyclododécane** pour lesquels aucune méthode normalisée n'a pu être trouvée**.** Parmi ces substances, l'ibuprofène, le diclofénac, et l'hexabromocyclododécane, ne sont pas analysées par les laboratoires agréés, accrédités et/ou interrogés et elles ne sont pas recherchées non plus par les agences de l'eau.

Dans le cas de la matrice biote, aucune méthode NF/EN/ISO n'existe pour aucune des substances candidates. Pour la **cyperméthrine**, les **dioxines**, les **PCB**, l'**heptachlore,** l'**heptachlore époxyde** et le **zinc**, des méthodes EPA ou reconnues existes. Pour toutes les autres substances, aucune méthode normalisée n'a pu être trouvée.
La pratique des laboratoires concernant l'analyse de la matrice biote est inconnue. Il pourrait être intéressant d'effectuer une enquête, selon ce qui a été fait pour la matrice eau et celle sédiment dans cette étude, afin de connaître l'état des lieux actuel des capacités analytiques des laboratoires.

Enfin, il est important de rappeler que ce rapport rédigé courant 2011 ne prend pas en compte ni les conclusions des discussions européennes concernant la liste finale des nouvelles substances prioritaires retenues avec la matrice et la NQE associée, ni les exigences du nouvel arrêté d'agrément des laboratoires (arrêté 27/10/2011 et avis du JO de dbut 2012). Il sera nécessaire en 2012 de confronter les conclusions de ce rapport avec les résultats des discussions européennes et avec les exigences de performance définies pour l'agrément des laboratoires.

25. Bibliographie

[1] 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, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE

[2] Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, du 23 octobre 2000, établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.

[3] : **Amalric L. Ghestem J.P.** (2009) – Substances candidates de la directive 2008/105/CE : méthodes d'analyse disponibles et capacités analytiques des laboratoires. Rapport BRGM/RP-57956, 93 pages.

[4] 12th Meeting of the Working Group E on Chemical Aspects Agenda item 3(2)(b): Identification of new priority substances: EQS Derivation **WG E(12)–11-03.2(B),** EUROPEAN COMMISSIONDIRECTORATE-GENERALENVIRONMENT, Directorate D – Water, Chemicals and Biotechnology, ENV.D1 – Water,

[5] Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique

[6] EPTIS : Proficiency Testing Information System; Worldwide PT Directory www.eptis.bam.de

[7] The Pesticides Manual, 12ème édition, C.D.S. Tomlin ed., 2000

[8] **Singer H.Jaus S.Hanke I. et al.** (2010), Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behaviour in wastewater and surface water, Environmental Pollution 158, p 3054-3064.

[9] **Tsang V. W. H., Lei N. Y.; Lam M. H. W.** (2009), Determination of Irgarol-1051 and its related s-triazine species in coastal sediments and mussel tissues by HPLC-ESI-MS/MS, Marine Pollution Bulletin, 58, p 1462-1471.

[10] **Rawn D. F. K., Krakalovich T., Forsyth D. S., Roscoe, V**. (2009), Analysis of fin and non-fin fish products for azamethiphos and dichlorvos residues from the Canadian retail market, International Journal of Food Science and Technology, 44, p 1510-1516.

[11] **FARRE M. et al.**(2001), Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography–mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*, Journal of Chromatography A, 938, p 187–197

[12] **Hilton M. J. Thomas K. V** (2003), Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples by high-performance

liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry, Journal of Chromatography A, 1015, p 129–141

[13] **Wade T. L.; Sericano J. L.; Gardinali P. R.; Wolff G.; Chambers L.** (1998), NOAA's 'Mussel Watch' Project: Current use organic compounds in bivalves, Marine Pollution Bulletin, 37, p 20-26.

[14] **Zhou R., Zhu L., Chen Y., Kong Q.** (2008), Concentrations and characteristics of organochlorine pesticides in aquatic biota from Qiantang River in China, Environmental Pollution, 151, p 190-199.

[15] **Zhao R-S. Cong H. Zhou J-B. et al.**, (2011), Preconcentration and sensitive determination of hexabromocyclododecane diastereomers in environmental water samples using solid phase extraction with bamboo charcoal cartridge prior to rapid resolution liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry, Anal Bioanal Chem 400, p 1189–1195.

[16] **Covaci et al.**, (2007) Recent developments in the analysis of brominated flame retardants and brominated natural compounds, Journal of Chromatography A, 145, p 1153

[17] **Haukas M., Hylland K., Nygard T., Berge J. A., Mariussen E.** (2010), Diastereomer-specific bioaccumulation of hexabromocyclododecane (HBCD) in a coastal food web, Western Norway, Science of the Total Environment, 408, p 5910-5916.

[18] **Ueno D., Isobe T., Ramu K., Tanabe S., Alaee M., Marvin C.; Inoue K., Someya T., Miyajima T., Kodama H., Nakata H.** (2010), Spatial distribution of hexabromocyclododecanes (HBCDs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorines in bivalves from Japanese coastal waters, Chemosphere, 78, p 1213-1219.

[19] **Ramirez A. J., Mottaleb M. A., Brooks B. W., Chambliss C. K.** (2007), Analysis of pharmaceuticals in fish using liquid chromatography-tandem mass spectrometry, Analytical Chemistry, 79, p 3155-3163.

[20] **Cueva-Mestanza R., Torres-Padron M. E., Sosa-Ferrera Z., Santana-Rodriguez J. J.** (2008), Microwave-assisted micellar extraction coupled with solid-phase extraction for preconcentration of pharmaceuticals in molluscs prior to determination by HPLC, Biomedical Chromatography, 22, p 1115-1122.

[21] **Azouzz A. Souhail B. Ballesteros E**. (2010), Continuous solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry determination of pharmaceuticals and hormones in water samples, Journal of Chromatography A, 1217, p 2956–2963

[22] **Xiao X-Y. McCalley D.V. McEvoy J**. (2001), Analysis of estrogens in river water and effluents using solid-phase extraction and gas chromatography–negative chemical

ionization mass spectrometry of the pentafluorobenzoyl derivatives, Journal of Chromatography A, 923, p 195–204

[23] **Saravanabhavan G., Helleur R., Hellou J.** (2009) GC-MS/MS measurement of natural and synthetic estrogens in receiving waters and mussels close to a raw sewage ocean outfall, Chemosphere, 76, p 1156-1162.

[24] **Besse J.P., Geffard O., Coquery M**. (2011), Développement d'une méthodologie pour l'amélioration du suivi chimique des milieux, dans le cadre de la DCE. Etat de l'art sur les approches de biosurveillance et application dans le cadre de la DCE. Cemagref.

[25] **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.

[26] **Directive 2009/90/CE** : directive établissant, suivant 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 masses d'eau.

Annexe 1

Normes et méthodes reconnues pour l'analyse des substances candidates dans les sédiments

Annexe 1 : Normes et méthodes reconnues pour l'analyse des substances candidates dans les sédiments

Substance candidate	Norme ou méthode reconnue	Matrice	Principe		Domaine d'application proposé (µg/kg)	LD (µg/kg de matière sèche)	LQ (µg/kg de matière sèche)	Observations (LD et LQ sont en µg/kg de matière sèche sauf indication contraire)
			Préparation	Analyse				
Aclonifène	NF ISO 11264 (Mars 2008)	Sols	Extraction par agitation (l'extraction aux ultrasons, au micro-onde ou sous pression est possible, mais leur efficacité doit d'abord être prouvée).	HPLC/UV		270 à 820. Des LD de 10 à 100 peuvent être atteinte par GC-NPD ou GC-ECD.	810 à 2460 *. Des LD de 30 à 300 * peuvent être atteinte par GC-NPD ou GC-ECD.	L'aclonifène est cité en annexe. Confirmation des résultats conseillée par détecteur UV à barrette de diodes, chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-MS), chromatographie en phase gazeuse avec détecteur azote/phosphore (CPG-NPD) ou à émission atomique (CPG-AED), certaines méthodes pouvant nécessiter une dérivation.
Bifénox								
Cyanures libres	NF ISO 11262 (Janv 2004)	Sols	Digestion acide puis distillation.	Colorimétrique ou titrimétrie.	500 à 10000000		500	Sont considérés ici les cyanures libres et les cyanures facilement libérables.
	ISO 17380 (Nov 2004)	Sols	Distillation automatisée.	Photométrie (analyse en flux continu).			1000	*Non disponible au Cemagref*
	EPA Region 7 RLAB Method 3135.2I (Mai 2008)	Sédiments, eaux, solides	2 étapes : mesure des cyanures totaux (distillation avec présence d'un acide fort) et mesure - en parallèle - des cyanures présents sous forme de complexes stables (chlorination des cyanures libres à pH>11 puis distillation). La mesure finale des cyanures libres se fait ensuite par différence.	Colorimétrie.	Entre 0,003 et 0,500 mg/L dans le distillat.			
Cybutryne - Irgarol®								
Cyperméthrine	EPA 1699 (Dec 2007)	Sédiments, sols,…	Extraction par soxhlet (USEPA 3540 ou 3541), purification par chromatographie de perméation sur gel (EPA 3630) et/ou colonne (EPA 3520)	HRGC/HRMS		0,0024	0,02	
Dichlorvos	USEPA 8141B (Nov 2000)	Sols	Extraction par soxhlet (USEPA 3540 et 3541), ultrasons (USEPA 3550), micro-onde (USEPA 3546) ou ASE (USEPA 3545). Purification par GPC (USEPA 3630), colonne (USEPA 3610 ou 3620) ou gel de silice (USEPA 3630).	GC/FPD ou GC/NPD				
	USEPA-OSW 8270D (Fév 2007)	Eaux, sols, air et solides	Aucune indication sur la méthode d'extraction. Purification par GPC (USEPA 3630) ou sur Florisil (USEPA 36420).	GC/MS				

Annexe 1 : Normes et méthodes reconnues pour l'analyse des substances candidates dans les sédiments

Substance candidate	Norme ou méthode reconnue	Matrice	Principe		Domaine d'application (µg/kg)	LD (µg/kg p.s.)	LQ (µg/kg p.s.)	Observations (LD et LQ sont en µg/kg de matière sèche sauf indication contraire
			Préparation	Analyse				
Dichlorvos	USEPA 8141B (Nov 2000)	Sols	Extraction par soxhlet (USEPA 3540 et 3541), ultrasons (USEPA 3550), micro-onde (USEPA 3546) ou ASE (USEPA 3545). Purification par GPC (USEPA 3630), colonne (USEPA 3610 ou 3620) ou gel de silice (USEPA 3630).	GC/FPD ou GC/NPD				
	USEPA-OSW 8270D (Fév 2007)	Eaux, sols, air et solides	Aucune indication sur la méthode d'extraction. Purification par GPC (USEPA 3630) ou sur Florisil (USEPA 36420).	GC/MS				
Diclofénac								
Dicofol	USEPA-OSW 8081B (Fév 2007)	Matrices liquides et solides	Extraction par soxhlet (EPA 3540 et 3541), ultrasons (EPA 3550), micro-onde (EPA 3546), fluide pressurisé (EPA 3545) ou fluide super critique (EPA 3562). Purification sur alumine (USEPA 3610), Florisil (USEPA 3620), sur gel de silice (USEPA 3630), par GPC (USEPA 3640) ou par attaque sulfurique (USEPA 3660).	GC/ECD-ELCD				Dans cette méthode, le dicofol est présent dans un sous-groupe de molécules qui peuvent être déterminés en suivant cette méthode mais qui n'ont pas été validées selon les critères de l'EPA. Confirmation des résultats conseillée soit en utilisant une colonne de polarité différente, soit en utilisant un détecteur de masse ou un AED
Dioxines	USEPA 1613 (Oct 1994)	Eaux, sols, sédiments, boues, tissus biologiques et autres matrices.	Extraction par soxhlet. Purification sur colonne (alumine, gel de silice et/ou Florisil) et chromatographie de perméation sur gel. Si nécessaire purification supplémentaire par attaque acide et/ou basique ou par charbon actif. Séparation nécessaire de certains isomères par HPLC.	HRGC/HRMS		0,001 à 0,01 selon le composé	0,003 à 0,03 * selon le composé	

Annexe 1 : Normes et méthodes reconnues pour l'analyse des substances candidates dans les sédiments

Substance candidate	Norme ou méthode reconnue	Matrice	Principe		Domaine d'application (µg/kg)	LD (µg/kg p.s.)	LQ (µg/kg p.s.)	Observations (LD et LQ sont en µg/kg de matière sèche sauf indication contraire
			Préparation	Analyse				
PCB	NF ISO 10382 (mars 2003)	Sols	Extraction par agitation mécanique, purification sur colonne, désulfurisation, séparation supplémentaire par chromatographie d'adsorption si nécessaire (cas des échantillons complexes).	GC/ECD		Entre 0,1 et 4	Entre 0,3 et 12 *	PCB-28 ; 52 ; 101 ; 118 ; 138 ; 153 et 180. Un EIL sur les sédiments est décrit dans la norme. D'autres techniques d'extraction, telles que l'extraction par ultrasons, par micro-ondes ou l'extraction par fluide pressurisé, peuvent être appropriées. Cependant, si d'autres méthodes d'extraction sont utilisées, il faut prouver que les performances sont comparables à celles de la méthode décrite. Confirmation des résultats conseillée soit en utilisant une colonne de polarité différente, soit en utilisant un détecteur de masse.
	XP X33-012	Boues	Extraction par soxhlet, par micro-ondes ou par solvant pressurisé à chaud ; purification par désulfurisation et/ou sur colonne.					PCB-28 ; 52 ; 101 ; 118 ; 138 ; 153 et 180. D'autres techniques d'extraction, telles que l'extraction par agitation mécanique ou par ultrasons peuvent être appropriées. Cependant, si d'autres méthodes d'extraction sont utilisées, il faut prouver que les performances sont comparables à celles de la méthode décrite. Confirmation des résultats conseillée soit en utilisant une colonne de polarité différente, soit en utilisant un détecteur de masse.
	Méthode Ifremer (2005)	Sédiments marins	Extraction accélérée par solvant (ASE), purification sur colonne.	GC/ECD				LQ renseignée en masse absolue : 2 pg. CB18 ; 28 ; 30 ; 31 ; 44 ; 49 ; 52 ; 60 ; 66 ; 87 ; 101 ; 103 ; 105 ; 110 ; 112 ; 118 ; 123 ; 138 ; 143 ; 151 ; 153 ; 156 ; 167 ; 170 ; 174 ; 180 ; 183 ; 189 ; 194 ; 198 ; 209.
	USGS-NWQL O-55505-03 (2003)	Sédiments	Extraction par soxhlet. Purification par GPC, sur colonne puis sur Florisil.	GC/ECD				
	USEPA-OSW 8082A (Fev 2007)	Eaux, solides (dont sols) et biote	Extraction par Soxhlet (USEPA 3540 et 3541), ultrasons (USEPA 3550), micro-onde (USEPA 3546), ASE (USEPA 3545) ou fluide supercritique (USEPA 3560 et 3561). Purification à l'acide sulfurique/permanganate de potassium (USEPA 3665).	GC/ECD ou GC/ELCD				PCB 1 ;5 ; 18 ; 31 ; 44 ; 52 ; 66 ; 87 ; 101 ; 110 ; 138 ; 141 ; 151 ; 153 ; 170 ; 180 ; 183 ; 187 ; 206. Confirmation des résultats conseillée soit en utilisant une colonne de polarité différente, soit en utilisant un détecteur de masse.
	NOAA-NST (Mars 1998) **	Sédiments marins	Extraction par soxhlet et purification sur colonne.	GC/ECD		Valeur la plus haute observée pour 1 composé : 0,82	Valeur la plus haute observée pour 1 composé : 2,46 *	PCB 8 ; 18 ; 28 ; 31 ; 44 ; 49 ; 52 ; 60 ; 66 ; 70 ; 74 ; 84 ; 85 ; 87 ; 97 ; 99 ; 101 ; 105 ; 110 ; 114 ; 118 ; 123 ; 128 ; 138 ; 153 ; 156 ; 157 ; 158 ; 167 ; 170 ; 174 ; 177 ; 180 ; 183 ; 187 ; 189 ; 194 ; 195 ; 196 ; 201 ; 203 ; 206 ; 209.

Annexe 1 : Normes et méthodes reconnues pour l'analyse des substances candidates dans les sédiments

Substance candidate	Norme ou méthode reconnue	Matrice	Principe		Domaine d'application (µg/kg)	LD (µg/kg p.s.)	LQ (µg/kg p.s.)	Observations (LD et LQ sont en µg/kg de matière sèche sauf indication contraire
			Préparation	Analyse				
Heptachlore	NF ISO 10382 (Mars 2003)	Sols	Extraction par agitateur mécanique, purification sur colonne.	GC/ECD		0,1-4	0,3-12 *	Essai interlaboratoire réalisé aux Pays-Bas sur des échantillons de sols et de sédiments. LD trouvée pour les sédiments : 510. Confirmation des résultats conseillée soit en utilisant une colonne de polarité différente, soit en utilisant un détecteur de masse. D'autres techniques d'extraction, telles que l'extraction par ultrasons, par micro-ondes ou l'extraction par fluide pressurisé, peuvent être appropriées. Cependant, si d'autres méthodes d'extraction sont utilisées, il faut prouver que les performances sont comparables à celles de la méthode décrite.
	EPA 1699 (Dec 2007)	Sédiments, sols,…	Extraction par Soxhlet (EPA 3540 ou 3541), purification par chromatographie de perméation sur gel (EPA 3630) et/ou colonne (EPA 3520).	HRGC/HRMS				
	USEPA-OSW 8270D (Fév 2007)	Eaux, sols, air et solides.	Extraction par soxhlet (USEPA 3540 et 3541) ou ultrasons (USEPA 3550). Purification sur alumine (USEPA 3610), Florisil (USEPA 3620), sur gel de silice (USEPA 3630), par GPC (USEPA 3640) ou par attaque sulfurique (USEPA 3660).	GC/MS				Les sédiments sont cités dans la norme.
	USGS-NWQL O-5504-03 (2004)	Sols, sédiments et MES	Extraction par soxhlet. Purification par GPC puis sur colonne (alumina/silice).	GC/ECD		0,309		
	USGS-NWQL O-5104-83 (1983)	Sols	Extraction par agitation mécanique. Purification sur alumine puis sur gel de silice.	GC/ECD			0,1	
	USEPA-OSW 8081B (Fév 2007)	Matrices liquides et solides	Extraction par soxhlet (EPA 3540 et 3541), ultrasons (EPA 3550), micro-onde (EPA 3546), fluide pressurisé (EPA 3545) ou fluide super critique (EPA 3562). Purification sur alumine (USEPA 3610), Florisil (USEPA 3620), sur gel de silice (USEPA 3630), par GPC (USEPA 3640) ou par attaque sulfurique (USEPA 3660).	GC/ECD-ELCD				Confirmation des résultats conseillée soit en utilisant une colonne de polarité différente, soit en utilisant un détecteur de masse ou un AED
	NOAA (Mars 1998) **	Sédiments marins	Extraction par soxhlet et purification sur colonne (alumine/gel de silice).	GC/ECD		0,05	0,15 *	

Annexe 1 : Normes et méthodes reconnues pour l'analyse des substances candidates dans les sédiments

Substance candidate	Norme ou méthode reconnue	Matrice	Principe		Domaine d'application (µg/kg)	LD (µg/kg p.s.)	LQ (µg/kg p.s.)	Observations (LD et LQ sont en µg/kg de matière sèche sauf indication contraire
			Préparation	Analyse				
Heptachlore époxyde	NF ISO 10382 (Mars 2003)	Sols	Extraction par agitateur mécanique, purification sur colonne	GC/ECD		0,1-4	0,3-12 *	Confirmation des résultats conseillée soit en utilisant une colonne de polarité différente, soit en utilisant un détecteur de masse. D'autres techniques d'extraction, telles que l'extraction par ultrasons, par micro-ondes ou l'extraction par fluide pressurisé, peuvent être appropriées. Cependant, si d'autres méthodes d'extraction sont utilisées, il faut prouver que les performances sont comparables à celles de la méthode décrite.
	EPA 1699 (Dec 2007)	Sédiments, sols,…	Extraction par Soxhlet (EPA 3540 ou 3541), purification par chromatographie de perméation sur gel (EPA 3630) et/ou colonne (EPA 3520)	HRGC/HRMS		0,0003	0,005	
	USEPA-OSW 8270D (Fév 2007)	Eaux, sols, air et solides.	Extraction par soxhlet (USEPA 3540 et 3541) ou ultrasons (USEPA 3550). Purification sur alumine (USEPA 3610), Florisil (USEPA 3620), sur gel de silice (USEPA 3630), par GPC (USEPA 3640) ou par attaque sulfurique (USEPA 3660).	GC/MS				Les sédiments sont cités dans la méthode.
	USGS-NWQL O-5504-03 (2004)	Sols, sédiments et MES	Extraction par soxhlet. Purification par GPC puis sur alumina/silice et enfin sur Florisil	GC/ECD		0,601		
	USGS-NWQL O-5104-83 (1983)	Sols	Extraction par agitation mécanique. Purification sur alumine.	GC-ECD			0,1	Pas de CAS renseigné : on ne peut pas conclure si la méthode permet d'analyser l'isomère cis, le trans ou la somme des deux.
	USEPA-OSW 8081B (Fév 2007)	Matrices liquides et solides	Extraction par soxhlet (EPA 3540 et 3541), ultrasons (EPA 3550), micro-onde (EPA 3546), fluide pressurisé (EPA 3545) ou fluide super critique (EPA 3562). Purification sur alumine (USEPA 3610), Florisil (USEPA 3620), sur gel de silice (USEPA 3630), par GPC (USEPA 3640) ou par attaque sulfurique (USEPA 3660).	GC/ECD-ELCD		0,04		Confirmation des résultats conseillée soit en utilisant une colonne de polarité différente, soit en utilisant un détecteur de masse ou un AED
	NOAA (Mars 1998) **	Sédiments marins	Extraction par soxhlet et purification sur colonne (alumine/gel de silice).	GC/ECD		0,04	0,12 *	Pas de CAS renseigné : on ne peut pas conclure si la méthode permet d'analyser l'isomère cis, le trans ou la somme des deux.

Annexe 1 : Normes et méthodes reconnues pour l'analyse des substances candidates dans les sédiments

Substance candidate	Norme ou méthode reconnue	Matrice	Principe		Domaine d'application (µg/kg)	LD (µg/kg p.s.)	LQ (µg/kg p.s.)	Observations (LD et LQ sont en µg/kg de matière sèche sauf indication contraire
			Préparation	Analyse				
Hexabromo cyclododécane								
Acide perfluorooctane sulfonique (PFOS)								
Quinoxyfène	NF ISO 11264 (Mars 2008)	Sols	Extraction liquide/liquide (l'extraction aux ultrasons, au micro-onde ou sous pression est possible, mais leur efficacité doit d'abord être prouvée).	HPLC/UV		270 à 820	810 à 2460 *	Le quinoxyfène est cité en annexe. Confirmation des résultats conseillée par détecteur UV à barrette de diodes, chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-MS), chromatographie en phase gazeuse avec détecteur azote/phosphore (CPG-NPD) ou à émission atomique (CPG-AED), certaines méthodes pouvant nécessiter une dérivation. Des LD de 10 à 100 peuvent être atteinte par GC-NPD ou GC-ECD.
Terbutryne	NF ISO 11264 (Mars 2008)	Sols	Extraction liquide/liquide (l'extraction aux ultrasons, au micro-onde ou sous pression est possible, mais leur efficacité doit d'abord être prouvée).	HPLC/UV		10	30 *	Confirmation des résultats conseillée par détecteur UV à barrette de diodes, chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-MS), chromatographie en phase gazeuse avec détecteur azote/phosphore (CPG-NPD) ou à émission atomique (CPG-AED), certaines méthodes pouvant nécessiter une dérivation.
Ibuprofène	EPA 1694 (Dec 2007)	Eaux, sols, sédiments et biosolides	Extraction aux ultrasons (sous conditions acides). Purification sur colonne (HLB).	HPLC/MS/MS		0,011	0,05	

Annexe 1 : Normes et méthodes reconnues pour l'analyse des substances candidates dans les sédiments

Substance candidate	Norme ou méthode reconnue	Matrice	Principe		Domaine d'application (µg/kg)	LD (µg/kg p.s.)	LQ (µg/kg p.s.)	Observations (LD et LQ sont en µg/kg de matière sèche sauf indication contraire
			Préparation	Analyse				
Zinc	NF EN ISO 11885 (Nov 2009)	Eaux, boues, sédiments	Minéralisation acide (acide nitrique ou eau régale) à reflux à l'aide d'un bloc chauffant ou d'une plaque chauffante.	ICP/OES Observation axiale				La méthode de minéralisation décrite est utilisée sur les MES. Elle peut être éventuellement utilisée sur la matrice sédiment après vérification. Dans les eaux, LQ comprises entre 0,3 et 2 µg/L selon la longueur d'onde appliquée.
	NF ISO 19730 (Mai 2009)	Sols	Extraction par agitation par retournement (solution de NH_4NO_3 à 1 mol/l).	AAS-F, GF ou génération d'hydrures, ICP-AES, ICP-MS.				
	NF ISO 22036 (Fév 2009)	Sols	Minéralisation par chauffage à reflux à l'eau régale (ISO 11466), agitateur rotatif avec une solution tamponnée de DTPA (ISO 14870) ou plaque chauffante à l'acide fluorhydrique et acide perchlorique (ISO 14869-1).	ICP/AES Observation axiale		20	60 *	
	NF EN 15309 (Juil 2007)	Sols, boues et déchets solides	Mise en forme de l'échantillon en pastille pressée ou perle fondue.	WD-XRF ou ED-XRF				Dans les matériaux de référence énumérés, plusieurs sédiments sont cités.
	NF ISO 14870 (Mars 2002)	Sols	Extraction par agitation mécanique (solution tamponnée de DTPA).	AAS-F ou GF, ICP-AES.				Pour l'analyse du zinc biodisponible dans les sols. Les sols devront avoir de préférence un pH > 6.
	NF EN ISO 17294-2 (Avril 2005)	Sédiments, boues et eaux	*La norme est centrée sur le dosage, il n'y a pas de méthode de minéralisation des sédiments décrite.*	ICP-MS				Dans les eaux, LQ proposée : 1 à 3 µg/L selon l'isotope dosé.
	NF EN ISO 15586 (Mai 2004)	Sédiments et eaux	Minéralisation acide (acide nitrique ou eau régale) à l'autoclave ou au micro-onde.	FAAS				Dans les eaux, domaine d'application optimal 0,5 - 5 µg/L et LQ 0,5 µg/L.
	ISO 11047 (Mai 1998)	Sols	Minéralisation à l'eau régale.	FAAS ou GFAAS				Norme non disponible au Cemagref.
	NF X31-120 (Mai 2003)	Sols	Extraction par agitation par mécanique (solution de EDTA).	AAS ou ICP-AES				
	Méthode de minéralisation avant analyse	Boues et dérivés des boues	NF EN 13346 (Déc 2000) : Minéralisation à l'eau régale à reflux, sous ébullition, au four à micro-ondes dans un réacteur fermé ou au four à micro-ondes dans un réacteur ouvert.					Pourra être utilisée sur les sédiments après vérification. Il est possible d'utiliser d'autres modes de chauffage pourvu qu'il soit prouvé qu'ils fassent preuve de performance équivalente.
		Sols et sédiments	NF X31-147 (Juil 1996) : Calcination à 450°C si nécessaire, minéralisation acide (acide fluorhydrique concentré en présence d'acide perchlorique). Evaporation et reprise par de l'acide chlorhydrique.					
	Méthode Ifremer (2003)	Sédiments et MES marins	Minéralisation acide (acides nitrique, chlorhydrique et fluorhydrique) à chaud au bloc chauffant.	FAAS		6000	19000	Le laboratoire utilise maintenant l'ICP/MS, technique multiéléments mais celle-ci ne fait pas l'objet d'un fascicule (voir normes NF EN ISO 17294-1 et 17294-2).

Annexe 1 : Normes et méthodes reconnues pour l'analyse des substances candidates dans les sédiments

Substance candidate	Norme ou méthode reconnue	Matrice	Principe		Domaine d'application (µg/kg)	LD (µg/kg p.s.)	LQ (µg/kg p.s.)	Observations (LD et LQ sont en µg/kg de matière sèche sauf indication contraire
			Préparation	Analyse				
17-alpha-estradiol	USEPA 1698 (Déc 2007)	Eaux, sols, sédiments et biosolides	Extraction par soxhlet. Purification sur colonne (alumine/Florisil) et par ajout de cuivre (élimination du soufre) si besoin. Dérivation (silylation)	HRGC/HRMS		0,01	0,2	
17-bêta-estradiol	USEPA 1698 (Déc 2007)	Eaux, sols, sédiments et biosolides	Extraction par soxhlet. Purification sur colonne (alumine/Florisil) et par ajout de cuivre (élimination du soufre) si besoin. Dérivation (silylation)	HRGC/HRMS		0,01	0,2	
17-alpha-éthynilestradiol (EE2)	USEPA 1698 (Déc 2007)	Eaux, sols, sédiments et biosolides	Extraction par soxhlet. Purification sur colonne (alumine/Florisil) et par ajout de cuivre (élimination du soufre) si besoin. Dérivation (silylation).	HRGC/HRMS		0,01	0,2	

* LQ estimée en multipliant par 3 la LD

Annexe 2

Normes et méthodes reconnues pour l’analyse des substances candidates dans le biote

Annexe 2 : Normes et méthodes reconnues pour l'analyse des substances candidates dans le biote

Substance candidate	Norme ou méthode reconnue	Matrice	Principe		Domaine d'application proposé (µg/kg)	LD (µg/kg de matière sèche)	LQ (µg/kg de matière sèche)	Observations (LD et LQ sont en µg/kg de matière sèche sauf indication contraire)	Applications de la méthode aux différentes matrices
			Préparation	Analyse					
Aclonifène									
Bifénox									
Cyanures libres									
Cybutryne - Irgarol®									
Cypermétrine									
Dichlorvos									
Diclofénac									
Dicofol									
Dioxines	USEPA 1613 (Oct 1994)	Eaux, sols, sédiments, boues, tissus biologiques et autres matrices.	Extraction par soxhlet. Une première purification effectuée sur colonne (gel de silice) ou une attaque acide. Une seconde sur colonne (alumine, gel de silice et/ou Florisil). Si nécessaire purification supplémentaire, chromatographie de perméation sur gel ou par charbon actif. Séparation nécessaire de certains isomères par HPLC.	HRGC/HRMS		0,001 à 0,01 selon le composé	0,003 à 0,03 * selon le composé		La méthode cite les poissons (poissons entiers, filets ou organes spécifiques).
PCB	Méthode Ifremer (2005)	Organismes marins	Extraction accélérée par solvant (ASE), purification par GPC puis sur colonne.	GC/ECD				Domaine d'application proposé : 2-250 pg. CB18 ; 28 ; 30 ; 31 ; 44 ; 49 ; 52 ; 60 ; 66 ; 87 ; 101 ; 103 ; 105 ; 110 ; 112 ; 118 ; 123 ; 138 ; 143 ; 151 ; 153 ; 156 ; 167 ; 170 ; 174 ; 180 ; 183 ; 189 ; 194 ; 198 ; 209.	Méthode appliquée sur les mollusques.
	USEPA-OSW 8082A (Fev 2007)	Eaux, solides (dont sols) et biote	Extraction par soxhlet (USEPA 3540 et 3541), ultrasons (USEPA 3550), micro-onde (USEPA 3546), ASE (USEPA 3545) ou fluide supercritique (USEPA 3560 et 3561). Purification à l'acide sulfurique/permanganate de potassium (USEPA 3665).	GC/ECD ou GC/ELCD				PCB 1 ;5 ; 18 ; 31 ; 44 ; 52 ; 66 ; 87 ; 101 ; 110 ; 138 ; 141 ; 151 ; 153 ; 170 ; 180 ; 183 ; 187 ; 206. Confirmation des résultats conseillée soit en utilisant une colonne de polarité différente, soit en utilisant un détecteur de masse.	Méthode appliquée sur poissons et mollusques.
	NOAA-NST (Mars 1998) **	Organismes marins	Extraction avec homogénéisation mécanique. Purification sur colonne puis par GPC.	GC/ECD		Valeur la plus haute observée pour 1 composé : 4,7	Valeur la plus haute observée pour 1 composé : 14,1*	PCB 8 ; 18 ; 28 ; 31 ; 44 ; 49 ; 52 ; 60 ; 66 ; 70 ; 74 ; 84 ; 85 ; 87 ; 97 ; 99 ; 101 ; 105 ; 110 ; 114 ; 118 ; 123 ; 128 ; 138 ; 153 ; 156 ; 157 ; 158 ; 167 ; 170 ; 174 ; 177 ; 180 ; 183 ; 187 ; 189 ; 194 ; 195 ; 196 ; 201 ; 203 ; 206 ; 209.	Méthode appliquée sur poissons et mollusques.

Annexe 2 : Normes et méthodes reconnues pour l'analyse des substances candidates dans le biote

Substance candidate	Norme ou méthode reconnue	Matrice	Principe		Domaine d'application (µg/kg)	LD (µg/kg p.s.)	LQ (µg/kg p.s.)	Observations (LD et LQ sont en µg/kg p.s. sauf indication contraire)	Applications de la méthode aux différentes matrices
			Préparation	Analyse					
Heptachlore	NOAA-NST 130.31 (Mars 1998) **	Tissus biologiques	Extraction avec homogénéisation mécanique, purification par chromatographie sur gel de silice et/ou d'alumine puis de perméation sur gel.	GC/ECD		0,52	1,56 *	Pas de CAS renseigné : on ne peut pas conclure si la méthode permet d'analyser l'isomère cis, le trans ou la somme des deux.	Testée sur poissons et mollusques
Heptachlore époxyde	NOAA-NST 130.31 (Mars 1998)**	Tissus biologiques	Extraction avec homogénéisation mécanique, purification par chromatographie sur gel de silice et/ou d'alumine puis de perméation sur gel.	GC/ECD		0,09	0,27 *	Pas de CAS renseigné : on ne peut pas conclure si la méthode permet d'analyser l'isomère cis, le trans ou la somme des deux.	Testée sur poissons et mollusques
Hexabromo cyclododécane									
Acide perfluorooctane sulfonique (PFOS)									
Quinoxyfène									
Terbutryne									
Ibuprofène									

Annexe 2 : Normes et méthodes reconnues pour l'analyse des substances candidates dans le biote

Substance candidate	Norme ou méthode reconnue	Matrice	Principe		Domaine d'application (µg/kg)	LD (µg/kg p.s.)	LQ (µg/kg p.s.)	Observations (LD et LQ sont en µg/kg p.s.sauf indication contraire)	Applications de la méthode aux différentes matrices
			Préparation	Analyse					
Zinc	Méthode Ifremer (2003)	Organismes marins	Minéralisation acide (acide nitrique) au bloc chauffant ou au four micro-onde.	FAAS		3000	9000	Le laboratoire utilise maintenant l'ICP/MS, technique multiéléments mais celle-ci ne fait pas l'objet d'un fascicule descriptif. Elle a en revanche été transposée sous forme de fiche méthode Aquaref disponible sur : http://www.aquaref.fr/matrice/biote/metaux-dans-les-organismes-biologiques.	Méthode appliquée sur poissons et mollusques.
	USGS-NWQL I-9020-05 (2006)	Eaux, biote, sols/ sédiments.	Minéralisation acide (acide nitrique) au four micro-onde.	ICP/MS				Norme non disponible sur le site de l'USGS. Renvoi à une publication : Garbarino, J.R., Kanagy, L.K., and Cree, M.E., 2006, Determination of elements in natural-water, biota, sediment, and soil samples using collision/reaction cell inductively coupled plasma–mass spectrometry: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 5, sec. B, chap. 1, 88 p. d'où sont tirées les informations présentées ici. LD dans l'extrait : 0,04 µg/L.	Méthode appliquée aux mollusques, poissons, insectes et plantes aquatiques.
	NOAA-NST (Mars 1998) **	Tissus biologiques marins	Extraction acide (acide nitrique) au four.	FAAS		entre 160 et 800 selon la méthode utilisée	entre 480 et 2400 selon la méthode utilisée *		
			Pressage sous forme de pastille.	XRF					
	USGS-NWQL B-9001-95 (1996)	Tissus biologiques aquatiques	Extraction acide (acide nitrique) au bloc chauffant et oxydation par ajout de peroxyde d'hydrogène.	ICP/AES ou ICP/MS		1200 par ICP/MS	3600 par ICP/MS *		
	NF EN 14082 (Juin 2003)	Produits alimentai-res	Calcination à sec, dilution dans de l'acide chlorhydrique puis nitrique.	FAAS				LD et LQ à estimer selon l'EN 13804.	Méthode appliquée aux repas composés, aux céréales, aux poissons, aux fruits, au foie et au lait.
	NF EN 14084 (Juil 2003)	Produits alimentai-res	Digestion acide (acide nitrique et peroxyde d'hydrogène) au four micro-onde.	FAAS				LD et LQ à estimer selon l'EN 13804.	Méthode appliquée aux repas composés, aux céréales, aux poissons, à la viande de bœuf, au lait et aux champignons. La méthode ne s'applique pas aux huiles, graisses ou autres produits extrêmement gras.

Annexe 2 : Normes et méthodes reconnues pour l'analyse des substances candidates dans le biote

Substance candidate	Norme ou méthode reconnue	Matrice	Principe		Domaine d'application (µg/kg)	LD (µg/kg p.s.)	LQ (µg/kg p.s.)	Observations (LD et LQ sont en µg/kg p.s. sauf indication contraire)	Applications de la méthode aux différentes matrices
			Préparation	Analyse					
17-alpha-estradiol									
17-bêta-estradiol									
17-alpha-éthynilestradiol									

* LQ estimée en multipliant par 3 la LD

** Tiré de : Sampling and Analytical Methods of the National Status and Trends Program Mussel Watch Project : 1993-1996 Update. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 130. March 1998. Silver Spring, MD. 233pp.

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Centre scientifique et technique
Service Métrologie, Monitoring, Analyse
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34