



(ID Modèle = 454913)

Ineris - 172894 - 2169068 - v3.0

30/11/2020

Campagne Emergents Nationaux 2018 (EMNAT 2018)

Résultats de la recherche de contaminants émergents dans les eaux de surface et les rejets de STEU

PRÉAMBULE

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du Contrat de recherche et développement relatif au programme de travail 2018-2020 du Réseau national de Surveillance Prospective de la qualité chimique des milieux aquatiques entre l'OFB / Ifremer / BRGM / Ineris / INRAE / LNE / CNRS / ISA / Université de Bordeaux.

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu de ses missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

Nom de la Direction en charge du rapport : Direction des Risques Chroniques

Rédaction : ASSOUMANI AZZIZ ; LESTREMAU FRANCOIS ; SALOMON MORGANE ; FERRET CELINE ; LEPOT BENEDICTE

Vérification : BIAUDET HUGUES ; MARCHAND CAROLINE ; MALHERBE LAURE ; DULIO VALERIA ; ANDRES SANDRINE ; GREAUD LAURIANE

Approbation : Document approuvé le 17/01/2021 par MORIN ANNE

Correspondant(s) OFB : Pierre-François STAUB

Liste des personnes ayant participé à l'étude :

Marion LE GALL (INERIS)

Pierre-François STAUB (OFB)

Laure WIEST ; Barbara GIROUD ; Maëva FIEU ; Robert BAUDOT ; Emmanuelle VULLIET (ISA)

Marie-Hélène DEVIER ; Karyn LE MENACH ; Pierre LABADIE ; Patrick PARDON ; Hélène BUDZINSKI (LPTC)

Sophie LARDY-FONTAN ; Anne TOGOLA ; Jean-Philippe GHESTEM ; Laurence AMALRIC ; Marina COQUERY (AQUAREF)

Table des matières

1	Contexte et objectifs	21
1.1	Contexte	21
1.2	Objectifs	22
2	Présentation de la campagne	22
2.1	Gestion globale et partenaires.....	22
2.2	Choix des substances	25
2.3	Choix des sites	30
2.4	Matériels et logistique	31
2.5	Réalisation des opérations d'échantillonnage	32
2.5.1	Déroulement type d'une campagne.....	32
2.5.2	Campagnes d'échantillonnage	32
2.5.3	Opérations d'échantillonnage	33
2.5.4	Blancs terrain	33
2.5.5	Nombre d'échantillons prévus	34
2.6	Réalisation des analyses	34
2.6.1	Réception et traitement des échantillons	34
2.6.2	Méthodes d'analyse.....	35
2.6.3	Contrôles qualité.....	39
2.7	Récupération, qualification, validation et mise à disposition des données	39
3	Exploitation qualitative des données	40
3.1	Taux de réalisation des échantillonnages et des analyses	40
3.2	Qualification du jeu de données	40
4	Limites de quantification atteintes et contrôles qualité	41
4.1	Limites de quantification atteintes dans les eaux de surface et les sédiments.....	41
4.1.1	Comparaison des LQ moyennes aux LQ ciblées	41
4.1.2	Comparaison des LQ moyennes aux PNEC	45
4.2	Contrôles qualité réalisés par les laboratoires	49
4.2.1	Contrôles Flacon.....	49
4.2.2	Blancs méthode	49
4.2.3	Contrôles LQ.....	49
4.3	Blancs terrain.....	50
5	Exploitation quantitative des données	56
5.1	Fréquences de quantification	56
5.1.1	Calcul des fréquences de quantification.....	56
5.1.2	Bassins de métropole : matrices eau et sédiment.....	56
5.1.3	Bassins des DROM : matrices eau et sédiment.....	72
5.2	Niveaux de concentration	81
5.2.1	Calcul des concentrations	81
5.2.2	Bassins de métropole : matrices eau et sédiment.....	82
5.2.3	Bassins des DROM : matrices eau et sédiment.....	91

5.3	Indicateurs d'alerte	97
5.3.1	Calcul des indicateurs	97
5.3.2	Robustesse des concentrations pour l'évaluation du dépassement de la PNEC	98
5.3.3	Bassins de métropole : matrices eau et sédiment.....	99
5.3.4	Bassins des DROM : matrices eau et sédiment.....	102
5.4	Focus sur les eaux de rejets : matrices eau et boues.....	110
6	Mise en perspective des fréquences de quantification et des niveaux de concentration des biocides dans les eaux	114
7	Conclusion et perspectives.....	115
8	Références	118
9	Annexes.....	119

Table des figures (hors synthèse opérationnelle)

Figure 1. Cycles de réalisation de campagnes prospectives et de suivis réglementaires des substances pertinentes à surveiller (SPAS) inscrits dans les cycles de la surveillance DCE	21
Figure 2. Organisation globale de la campagne EMNAT 2018 et identification des partenaires.....	22
Figure 3. Organisation des tâches de la campagne EMNAT 2018	23
Figure 4. Arbre décisionnel développé par le CEP pour la mise en œuvre de la priorisation des substances d'intérêt émergent (source : Ineris)	25
Figure 5. Répartition spatiale des sites (à gauche : sites eaux continentales et eaux littorales en métropole et dans les DROM ; à droite : sites eaux de rejets et boues liquides en métropole)	31
Figure 6. Organisation logistique de la campagne EMNAT 2018 : trajet effectué par chaque lot (glacières et flacons étiquetés, blocs eutectiques) depuis l'Ineris jusqu'à réception par les laboratoires d'analyse et retour vers l'Ineris. Le schéma décrit le cas des échantillonnages réalisés en métropole.	32
Figure 7. Déroulement des campagnes d'échantillonnage, milieu étudié, matrices prélevées et organisme gérant la prestation d'échantillonnage.....	33
Figure 8. Description des étapes de qualification, de traitement et de mise à disposition des données	39
Figure 9. Ratios de la LQ moyenne et de la LQ ciblée pour les biocides (en bleu) et les surfactants (en orange) pour les échantillons d'eau	42
Figure 10. Ratios de la LQ moyenne et de la LQ ciblée pour les biocides (en bleu) et les surfactants (en orange) pour les échantillons de sédiment.....	44
Figure 11. Ratios de la LQ moyenne et de la PNEC pour les biocides (en bleu) et les surfactants (en orange) pour les échantillons d'eau	46
Figure 12. Ratios de la LQ moyenne et de la PNEC pour les biocides (en bleu) et les surfactants (en orange) pour les échantillons de sédiment.....	48
Figure 13. Concentrations des substances quantifiées dans les blancs terrain réalisés en métropole	50
Figure 14. Fréquences de quantification des substances quantifiées dans les blancs terrain réalisés en métropole et dans chaque bassin	51
Figure 15. Concentrations moyennes des substances quantifiées dans les blancs terrain réalisés en métropole et dans chaque bassin	51
Figure 16. Fréquences de quantification des substances quantifiées dans les blancs terrain réalisés en métropole (tous types) et selon chaque type d'échantillonnage	52
Figure 17. Concentrations moyennes des substances quantifiées dans les blancs terrain réalisés en métropole selon chaque type d'échantillonnage	53
Figure 18. Nombre de blancs terrain dans lesquels des substances ont été quantifiées dans les bassins des DROM	54
Figure 19. Concentrations des substances quantifiées dans les blancs terrain réalisés dans les bassins des DROM	54
Figure 20. Fréquences de quantification des biocides et surfactants analysés dans l'eau à l'échelle de la métropole et des 6 bassins métropolitains	57
Figure 21. Fréquences de quantification des biocides (en bleu) et surfactants (en orange) analysés dans l'eau à l'échelle de la métropole, classées par famille puis par ordre croissant des limites de quantification	59
Figure 22. Croisement des fréquences de quantification des surfactants et biocides ciblés dans l'eau de métropole obtenues lors des campagne 1, campagne 2 et campagne 3	61
Figure 23. Croisement des fréquences de quantification des surfactants et biocides ciblés dans l'eau obtenues sur les stations de référence avec celles obtenues sur des stations soumises à différents types de pression chimique.....	63
Figure 24. Croisement des fréquences de quantification des surfactants et biocides ciblés dans l'eau obtenues sur les stations soumises à des pressions urbaine et agricole	64
Figure 25. Fréquences de quantification des biocides et surfactants analysés dans le sédiment à l'échelle de la métropole et des 6 bassins métropolitains	64

Figure 26. Fréquences de quantification des biocides (en bleu) et surfactants (en orange) analysés dans le sédiment à l'échelle de la métropole, classées par famille puis par ordre croissant des limites de quantification	67
Figure 27. Croisement des fréquences de quantification des surfactants et biocides ciblés dans le sédiment obtenues sur les stations de référence et de différents types de pression chimique	69
Figure 28. Croisement des fréquences de quantification des surfactants et biocides ciblés dans le sédiment obtenues sur les stations soumises à des pressions urbaine et agricole.....	70
Figure 29. Croisement des fréquences de quantification des surfactants et biocides ciblés dans l'eau et dans le sédiment à l'échelle de la métropole	71
Figure 30. Comparaison des fréquences de quantification pour les échantillons d'eau de métropole et des DROM selon le niveau de LQ atteint	72
Figure 31. Fréquences de quantification des biocides et surfactants analysés dans l'eau à l'échelle des DROM et des 4 bassins outremerins	73
Figure 32. Croisement des fréquences de quantification des surfactants et biocides ciblés dans l'eau des DROM obtenues lors des campagne 1, campagne 2 et campagne 3	75
Figure 33. Croisement des fréquences de quantification des surfactants et biocides ciblés dans l'eau des DROM obtenues sur les stations de différents types de pression chimique	77
Figure 34. Fréquences de quantification des biocides et surfactants analysés dans le sédiment à l'échelle des DROM et de 3 bassins outremerins	78
Figure 35. Fréquences de quantification des surfactants et biocides ciblés dans l'eau et dans le sédiment à l'échelle des DROM.....	80
Figure 36. Concentrations (échelle logarithmique) des biocides (en bleu) et des surfactants (en orange) dans l'eau à l'échelle de la métropole	82
Figure 37. Comparaison des concentrations des substances quantifiées dans les blancs terrain (n = 24) avec celles des échantillons d'eau de surface (n = 199).....	83
Figure 38. Comparaison des concentrations moyennes des biocides et des surfactants dans l'eau à l'échelle de la métropole obtenues lors des campagne 1, campagne 2 et campagne 3	84
Figure 39. Comparaison des concentrations moyennes des biocides et des surfactants obtenues dans l'eau de métropole sur les stations de différents types de pression chimique	86
Figure 40. Croisement des concentrations moyennes des surfactants et biocides ciblés dans l'eau obtenues sur les stations soumises à des pressions urbaine et agricole	87
Figure 41. Concentrations (échelle logarithmique) des biocides (en bleu) et des surfactants (en orange) dans le sédiment à l'échelle de la métropole	88
Figure 42. Comparaison des concentrations moyennes des biocides et des surfactants obtenues dans le sédiment de métropole sur les stations de différents types de pression chimique	89
Figure 43. Croisement des concentrations moyennes des surfactants et biocides ciblés dans le sédiment obtenues sur les stations soumises à des pressions urbaine et agricole	90
Figure 44. Croisement des concentrations moyennes des biocides et des surfactants dans l'eau et des concentrations mesurées dans le sédiment à l'échelle de la métropole.....	91
Figure 45. Concentrations (échelle logarithmique) des biocides (en bleu) et des surfactants (en orange) dans l'eau à l'échelle des DROM	91
Figure 46. Comparaison des concentrations moyennes des biocides et des surfactants dans l'eau à l'échelle des DROM obtenues lors des campagne 1, campagne 2 et campagne 3.	93
Figure 47. Comparaison des concentrations moyennes des biocides et des surfactants obtenues dans l'eau des DROM sur les stations de différents types de pression chimique	95
Figure 48. Concentrations (échelle logarithmique) des biocides (en bleu) et des surfactants (en orange) dans le sédiment à l'échelle des DROM.	96
Figure 49. Croisement des concentrations moyennes des biocides et des surfactants dans l'eau et des concentrations mesurées dans le sédiment à l'échelle des DROM.....	97
Figure 50. Croisement des données de fréquences spatiales de dépassement de la PNEC et de fréquences de quantification des substances suivies dans l'eau en Métropole.....	99
Figure 51. Croisement des données de fréquences spatiales de dépassement de la PNEC et de degré de dépassement de la PNEC des substances suivies dans l'eau en Métropole	99

Figure 52. Croisement des données de fréquences spatiales de dépassement de la PNEC et de fréquences de quantification des substances suivies dans le sédiment en Métropole.....	100
Figure 53. Croisement des données de fréquences spatiales de dépassement de la PNEC et de degré de dépassement de la PNEC des substances suivies dans le sédiment en Métropole	101
Figure 54. Croisement des données de fréquences spatiales de dépassement de la PNEC et de fréquences de quantification des substances suivies dans l'eau des DROM.....	102
Figure 55. Croisement des données de fréquences spatiales de dépassement de la PNEC et de degré de dépassement de la PNEC des substances suivies dans l'eau des DROM	102
Figure 56. Croisement des données de fréquences spatiales de dépassement de la PNEC et de fréquences de quantification des substances suivies dans le sédiment des DROM	103
Figure 57. Croisement des données de fréquences spatiales de dépassement de la PNEC et de degré de dépassement de la PNEC des substances suivies dans le sédiment des DROM	104
Figure 58. Croisement du nombre de quantifications et des concentrations moyennes des biocides et des surfactants dans les eaux de rejet des 7 STEU de la métropole	110
Figure 59. Croisement du nombre de quantifications et des concentrations moyennes des biocides et des surfactants dans les boues des 7 STEU de la métropole	111
Figure 60. Croisement des fréquences de quantification et des concentrations moyennes des biocides et des surfactants dans les eaux de rejet de 7 STEU de la métropole	112
Figure 61. Concentrations calculées pour les eaux brutes de rejets sur la base de la moyenne mesurée pour la fraction dissoute des 7 eaux de STEU et en considérant 30 mg/L de MES (concentration phase particulaire à partir des concentrations mesurées dans les 7 boues de STEU)	113

Table des tableaux

Tableau 1. Répartition et nombre d'organismes de prélèvement impliqués par bassin hydrographique de métropole et des DROM.....	24
Tableau 2. Liste des substances sélectionnées pour la Campagne EMNAT 2018, type de produit, matrice pertinente suivie, PNEC et LQ visée	27
Tableau 3. Répartition du nombre et des types de stations d'échantillonnage par bassin hydrographique de métropole et des DROM.....	30
Tableau 4. Type et nombre d'échantillons prévus sur chaque typologie de station	34
Tableau 5. Valeurs de PNEC et LQ visées pour les 49 substances analysées dans l'eau, l'eau de rejets et/ou le sédiment	36
Tableau 6. Réalisation des opérations d'échantillonnage et d'analyse lors de la campagne EMNAT 2018	40
Tableau 7. Bilan des nombres de données relatives aux différentes matrices suivies, en métropole et dans les DROM	41
Tableau 8. Substances et concentrations retrouvées dans les blancs méthode réalisés sur l'eau	49
Tableau 9. Liste des substances jamais quantifiées dans l'eau de métropole, classées par usage puis par ordre croissant des limites de quantification	58
Tableau 10. Liste des substances jamais quantifiées dans le sédiment de métropole, classées par usage puis par ordre croissant des limites de quantification	65
Tableau 11. Liste des substances jamais quantifiées dans l'eau et le sédiment de métropole, classées par ordre croissant des limites de quantification dans l'eau.....	71
Tableau 12. Liste des substances jamais quantifiées dans l'eau des DROM, classées par usage puis par ordre croissant des limites de quantification	74
Tableau 13. Liste des substances jamais quantifiées dans le sédiment des DROM, classées par usage puis par ordre croissant des limites de quantification	79
Tableau 14. Liste des substances jamais quantifiées dans l'eau et le sédiment des DROM.....	81
Tableau 15. Synthèse de la criticité des dépassements des PNEC des substances suivies dans et/ou dans le sédiment, en métropole et dans les DROM.....	107
Tableau 16. Synthèse des substances non évaluées vis-à-vis de la criticité de dépassement de la PNEC car non quantifiées dans l'eau et/ou dans le sédiment, en métropole et dans les DROM	109
Tableau 17. Limites de quantification, fréquences de quantification, concentrations observées lors de l'étude conduite par le LEESU et lors de la campagne EMNAT	114

Résumé

L'objectif général de la campagne 2018 de surveillance des substances d'intérêt émergent dans les eaux de surface (continentales et littorales) et les eaux de rejets (eaux de sortie et boues liquides de station de traitement des eaux usées - STEU) dite « émergents nationaux 2018 » ou EMNAT 2018, est de fournir des données de surveillance à l'exercice de priorisation des substances d'intérêt émergent qui est mené en 2020. Cet exercice doit permettre de mettre à jour l'arrêté du 25 janvier 2010 modifié établissant le programme de surveillance de l'état des eaux et plus particulièrement la liste des substances pertinentes à surveiller (SPAS) dans le cadre des futurs programmes de surveillance de la DCE, qui seront mis en œuvre au prochain cycle de gestion des masses d'eau (2022).

Cette campagne, pilotée par l'Ineris, a permis de recueillir près de 14000 données relatives à 53 substances d'intérêt émergent (36 biocides et 17 surfactants sélectionnés par le Comité d'Experts Priorisation) dans les eaux de surface, les sédiments, les matières en suspension, les eaux de rejets et les boues de STEU sur un total de 98 sites en métropole et dans les départements et régions d'outre-mer (DROM). Les fréquences de quantification et les niveaux de concentrations mesurés ont été déterminés et discutés. Des indicateurs d'alerte, calculés à partir de PNEC (concentrations prédites sans effet) ont permis d'estimer la criticité du risque de dépassement de celles-ci (fréquence et degré de dépassement).

S'agissant des niveaux d'imprégnation des milieux, dans la famille des surfactants, les acides benzène alkyl sulfoniques (LAS) ont été les substances les plus fréquemment quantifiées et aux concentrations médianes les plus élevées dans les échantillons d'eau et de sédiment, aussi bien en métropole que dans les DROM. Dans la famille des biocides, le fipronil a été la substance la plus fréquemment quantifiée dans les échantillons d'eau de métropole et des DROM mais à des concentrations médianes plus faibles que d'autres biocides. La méthyl nonyl cétone a été la substance la plus fréquemment quantifiée aux concentrations médianes plus élevées dans les échantillons de sédiment de métropole et des DROM.

Sur la base des PNEC disponibles, les substances fortement critiques vis-à-vis du dépassement de la PNEC, c'est-à-dire celles dont la fréquence spatiale de dépassement de la PNEC était supérieure à 35 % et/ou le degré de dépassement de la PNEC était supérieur à 100, sont :

- les LAS C11, C12 et C13, le fipronil et la méthylisothiazolinone dans les échantillons d'eau de la métropole ;
- les LAS C12 et C13, le stepanquat GA (C18), le fipronil, l'octylisothiazolinone, et la méthyl nonyl cétone dans les échantillons de sédiment de la métropole ;
- les LAS C11, C12 et C13 dans les échantillons d'eau des DROM ;
- les LAS C12 et C13 et la méthyl nonyl cétone dans les échantillons de sédiment des DROM.

Ces résultats sont à pondérer pour certaines substances par l'utilisation de PNEC provisoires, en l'absence de valeur seuil robuste, et utilisées par défaut pour les seuls besoins de ce travail.

Abstract

The general objective of the 2018 campaign to monitor substances of emerging concern in surface water (continental and coastal) and waste water (outlet water and liquid sludge from wastewater treatment plants) known as EMNAT 2018, is to provide with monitoring data the exercise of prioritization of emerging substances which is being carried out in 2020. This exercise should make it possible to update the order of 25 January 2010 as amended establishing the monitoring program for the state of the water and more particularly the list of relevant substances to be monitored (SPAS) as part of future WFD monitoring programs, which will be implemented in the next water body management cycle (2022).

This campaign, led by Ineris, made it possible to collect nearly 14,000 data regarding 53 substances of emerging concern (36 biocides and 17 surfactants, selected by the Prioritization Experts Committee) in surface water, sediments, suspended matter, wastewater and sludge of wastewater treatment plants on a total of 98 sites in metropolitan France and in the overseas departments and regions (DROM). The quantification frequencies and the levels of concentrations measured were determined and discussed. Warning indicators, calculated from PNEC (predicted no-effect concentrations), made it possible to estimate the criticality of the risk of exceeding them (frequency and degree of PNEC exceedance).

Regarding impregnation levels in the environment, in the surfactant family, benzene alkyl sulfonic acids (LAS) were the most frequently quantified substances and at the highest median concentrations in water and sediment samples, in metropolitan France and in the DROM. In the biocides family, fipronil was the substance most frequently quantified in water samples in metropolitan France and in the DROM, but at lower median concentrations than other biocides. Methyl nonyl ketone was the substance most frequently quantified and at higher median concentrations in sediment samples from metropolitan France and in the DROM.

Based on the available PNECs, the highly critical substances with respect to exceeding the PNEC, i.e. those whose spatial frequency of PNEC exceedance was greater than 35 % and/or the degree of PNEC exceedance was greater than 100, are:

- LAS C11, C12 and C13, fipronil and methylisothiazolinone in mainland water samples;
- LAS C12 and C13, stepanquat GA (C18), fipronil, octylisothiazolinone, and methyl nonyl ketone in mainland sediment samples;
- LAS C11, C12 and C13 in the DROM water samples;
- LAS C12 and C13 and methyl nonyl ketone in the DROM sediment samples.

These results are to be weighted for certain substances by the use of provisional PNECs, in the absence of a robust threshold value, and used by default for the sole needs of this work.

Pour citer ce document, utilisez le lien ci-après :

Institut national de l'environnement industriel et des risques, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 172894 - 2169068 - v3.0, 144 p 30/11/2020.

Mots-clés :

Substances d'intérêt émergent ; biocides ; surfactants, eau ; sédiment ; priorisation

Synthèse opérationnelle

1. Contexte et objectifs

L'objectif général de la campagne 2018 de surveillance des substances d'intérêt émergent dans les eaux de surface (continentales et littorales), les eaux de rejets (eaux de sortie et boues liquides de station de traitement des eaux usées - STEU), les sédiments et les matières en suspensions (MES) dite « émergents nationaux 2018 » ou EMNAT 2018, est de fournir des données de surveillance à l'exercice de priorisation des substances d'intérêt émergent qui est mené en 2020. Cet exercice doit permettre de mettre à jour l'arrêté du 25 janvier 2010 modifié établissant le programme de surveillance de l'état des eaux et plus particulièrement la liste des substances pertinentes à surveiller (SPAS) dans le cadre des futurs programmes de surveillance de la DCE, qui seront mis en œuvre au prochain cycle de gestion des masses d'eau (2022).

La campagne EMNAT 2018 constitue l'Activité#2 du Réseau de Surveillance chimique Prospective (RSP), créé en 2016 par le Ministère en charge de l'Ecologie, l'Office Français de la Biodiversité (OFB) et les Agences et Offices de l'Eau. Elle fait suite à la campagne de surveillance prospective nationale dans les eaux, menée en 2012 [1], qui a porté sur 182 substances appartenant à 12 familles chimiques et catégories d'usage, priorisées par le Comité d'Experts Priorisation national (CEP), comité mis en place par le plan micropolluants.

Les objectifs de la campagne EMNAT 2018 étaient de :

- organiser et mettre en œuvre les opérations d'échantillonnage et d'analyse d'une liste de 53 substances d'intérêt émergent (biocides et surfactants) dans les eaux de surface, les sédiments, les matières en suspension (MES), les eaux de rejets et les boues d'épuration en métropole et dans les départements et régions d'outre-mer (DROM),
- déterminer les fréquences de quantification, niveaux de concentration et le risque écotoxicologique associé de ces substances, et
- fournir les données utiles à l'exercice de priorisation des substances réalisé à l'échelle nationale pour la mise à jour des listes de substances à surveiller de façon réglementaire dans les eaux de surface françaises (SPAS).

2. Présentation de la campagne

La campagne EMNAT 2018 était encadrée par le comité de pilotage (COPIL) du RSP présidé par la Direction de l'Eau et de la Biodiversité (DEB) du Ministère en charge de l'Ecologie, l'OFB et les Agences et Offices de l'Eau. L'Ineris a été désigné maître d'œuvre de la campagne et a assuré, entre autres, la coordination des tâches réalisées par les différents intervenants impliqués. Les partenaires et leur rôle dans la campagne étaient les suivants :

- Ineris : Chef de projet, appui technique, échantillonnage des eaux de rejets et boues de STEU, recueil, contrôle et traitement des données ;
- Les Agences et Offices de l'Eau via leurs organismes prestataires ainsi que l'Ifremer ont pris en charge les échantillonnages d'eau, de sédiment et de matières en suspension ;
- L'Institut des Sciences Analytiques (ISA) et l'équipe de Physico- et Toxicochimie de l'environnement (LPTC) étaient en charge de l'analyse des échantillons ; le LPTC était également en charge de la préparation et de la caractérisation physico-chimique des sédiments ;
- Le laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques AQUAREF était en charge du volet assurance qualité, et intervenait dans le cadre du Comité de Suivi Technique (CST) de la campagne pour la validation des résultats d'analyse ;
- Le COPIL RSP, maître d'ouvrage de la campagne, assurait son pilotage. Le maître d'œuvre, l'Ineris, rendait compte de l'avancement de l'étude au COPIL RSP.

A partir d'une liste de 1100 substances candidates, le CEP a établi, après une étude de faisabilité technique conduite avec les laboratoires d'analyse, une liste de 53 substances comprenant 36 biocides et 17 surfactants. Le LPTC avait en charge l'analyse de 31 biocides dans l'eau et/ou le sédiment, et l'ISA 5 biocides et 17 surfactants dans l'eau et/ou le sédiment. Au total, 98 sites ont été sélectionnés, dont 79 en métropole et 19 dans les DROM. Cela représente un ensemble de 84 sites d'échantillonnage en eaux de surface continentale soumis à différents types de pressions chimiques, 7 sites d'échantillonnage en eaux littorales et 7 sites d'échantillonnage d'eaux de rejets (Figure a). Sur la base du retour d'expérience de l'étude prospective de 2012 [1], un cahier des charges technique a été établi entre l'Ineris et AQUAREF. Ce cahier des charges imposait entre autres, les limites de quantification (LQ) à atteindre par les laboratoires pour répondre au besoin de cette étude. Ces LQ ont été placées au niveau de la PNEC, ou plus bas lorsque cela était possible, pour toutes les substances hormis la méthylisothiazolinone, dont la LQ a été placée par erreur 8 fois au-dessus de la PNEC correspondante.

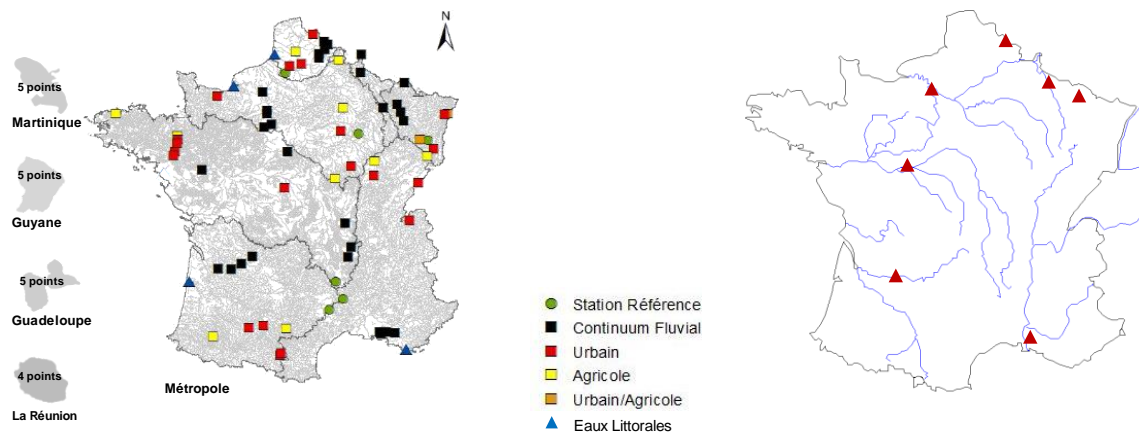


Figure a. Répartition spatiale des sites (à gauche : sites eaux continentales et eaux littorales en métropole et dans les DROM ; à droite : sites eaux de rejets et boues liquides en métropole)

Afin d'avoir une représentativité temporelle des concentrations de biocides et surfactants dans les eaux au niveau national, il a été acté de réaliser sur l'année 2018 :

- 3 campagnes d'échantillonnage (C1, C2, C3) réparties entre avril et décembre 2018 pour les eaux continentales et les MES ;
- 1 campagne d'échantillonnage (C2) sur septembre/octobre 2018 pour les matrices eaux littorales et sédiments ;
- 1 campagne d'échantillonnage conduite entre septembre 2018 et janvier 2019 pour les eaux de sortie et les boues liquides de stations d'épuration.

Des prescriptions techniques, émises par l'Ineris et validées par AQUAREF, relatives aux contrôles qualité durant les opérations d'échantillonnage et d'analyse ont été transmises aux organismes de prélèvement et aux laboratoires. Cela a impliqué, entre autres, la réalisation d'un blanc terrain par équipe de préleveur pour l'échantillonnage des eaux de surface et des eaux de rejets, des études de stabilité des substances dans l'eau, et la validation des limites de quantification selon la norme NF T90-210 (2009).

Les opérations d'échantillonnage et d'analyse se sont réalisées avec succès pour toutes les matrices. Pour les eaux de surface, près de 99 % des échantillonnages et plus de 96 % des analyses d'échantillons et de blancs ont été effectués. Pour les sédiments, près de 85 % des échantillonnages ont été effectués, et près de 98 % des échantillons ont été analysés. Enfin, 100 % des échantillons d'eaux de rejets, de boues d'épuration et de MES prévus ont été prélevés, et 98 % d'entre eux ont été analysés.

La mise en œuvre des méthodes analytiques sur un panel plus large d'échantillons que celui correspondant à la phase de validation, avec une grande diversité de propriétés physico-chimiques, a mis en évidence des difficultés analytiques, notamment des problèmes de stabilité, pour quelques substances. Au total, ce sont donc 49 substances (32 biocides et 17 surfactants) qui ont été suivies lors de cette campagne, pour un total de près de 14 000 données d'analyses collectées. Les biocides sont utilisés dans des produits de protection du bois, des désinfectants et antiseptiques, des répulsifs, algicides, insecticides, acaricides et rodenticides. Les surfactants sont utilisés dans les produits de lavage et de nettoyage, les cosmétiques et produits de soins personnels, et les produits de traitement textiles et teinture.

Selon leurs propriétés physico-chimiques, les substances ont été recherchées dans les matrices aqueuses (eaux de surface, eaux de rejets), les matrices solides (sédiments, boues, MES) ou dans les deux types de matrice. Sur les 49 substances recherchées, 42 ont été recherchées dans les matrices aqueuses, 43 ont été recherchées dans les matrices solides, et 37 ont été recherchées dans les deux types de matrice.

3. Limites de quantification atteintes et contrôles qualité

a. Limites de quantification atteintes dans l'eau et le sédiment

Les limites de quantification (LQ) moyennes atteintes, calculées à partir des LQ rendues avec les résultats des analyses des échantillons par les laboratoires, ont été comparées aux PNEC afin d'évaluer la robustesse des indicateurs de dépassement de PNEC (Figure b).

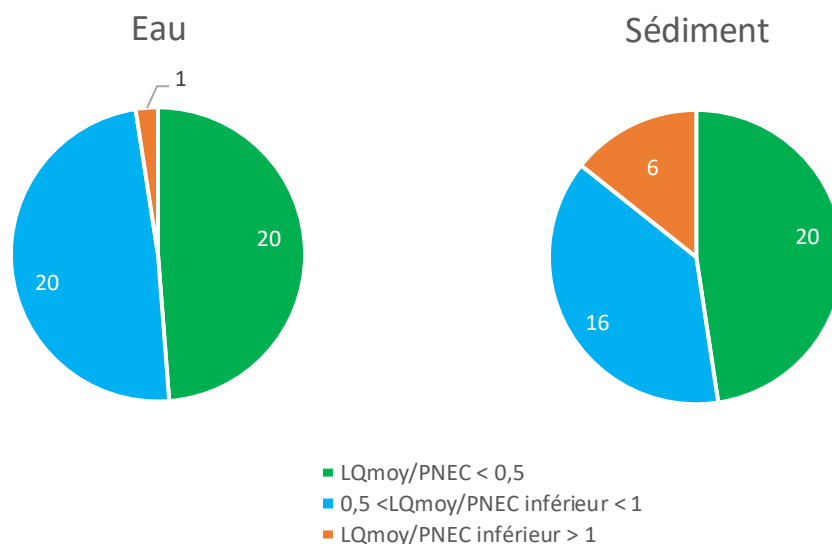


Figure b. Répartition du nombre de substances selon leur ratio $LQ_{moy}/PNEC$ pour l'eau et le sédiment

Pour les substances qui présentaient un ratio $LQ_{moy}/PNEC$ inférieur à 0,5, l'évaluation de la criticité du dépassement de PNEC peut être faite de façon robuste. Pour celles dont le ratio était compris entre 0,5 et 1, l'évaluation de la criticité du dépassement de PNEC peut être faite, mais il convient d'être vigilant dans l'interprétation des résultats obtenus pour les concentrations proches de la LQ. Enfin, pour celles dont le ratio était supérieur à 1, l'évaluation de la criticité du dépassement de PNEC est biaisée.

b. Résultats des blancs terrain

Dix substances ont été quantifiées dans les 24 blancs terrain réalisés en métropole lors de la campagne 1, à des fréquences allant de 4,2 à 54 %. Il s'agit des LAS C10 à C14, des 1- et 2-laureth sulfate, du lauryl sulfate, de l'incromine sd et du fipronil. Neuf substances ont été quantifiées dans 1 à 3 des 4 blancs terrain réalisés dans les DROM lors de la campagne 1. Il s'agit des LAS C10 à C13, du lauryl sulfate, des 1- et 2-laureth sulfate, du stepanquat GA (C18) et du didécyldiméthylammonium. Ces substances ont été quantifiées de façon non systématique mais à des concentrations pouvant atteindre 11 fois la LQ et non négligeables au regard des concentrations observées pour les échantillons d'eau de surface prélevés lors de la campagne 1. Au vu de ces résultats, les fréquences de quantification et les concentrations de ces substances dans les échantillons d'eau de surface étaient possiblement majorées. Il convient donc d'être prudent dans l'interprétation des résultats relatifs à ces substances. Les fréquences de quantification variables selon les organismes de prélèvement et selon les types de prélèvement montrent cependant qu'il est possible de mettre en œuvre des pratiques de nettoyage des instruments et des pratiques de prélèvement qui pourraient réduire voire éliminer la présence de ces substances dans les blancs terrains, et donc dans les échantillons.

4. Principaux résultats

a. Fréquences de quantification et concentrations en métropole et dans les DROM

Sur les 42 substances recherchées dans les échantillons d'eau de surface de métropole, 22 ont été quantifiées au moins une fois, dont 16 surfactants et 6 biocides (Figure c). Les acides benzène alkyl sulfoniques (LAS C10 à LAS C13) ont été les plus fréquemment quantifiés, entre 82 et 91 %. Dans la catégorie des biocides, le fipronil était la substance la plus quantifiée, à 64 %. Les concentrations médianes et maximales des surfactants étaient globalement plus élevées que celles des biocides (Figure c).

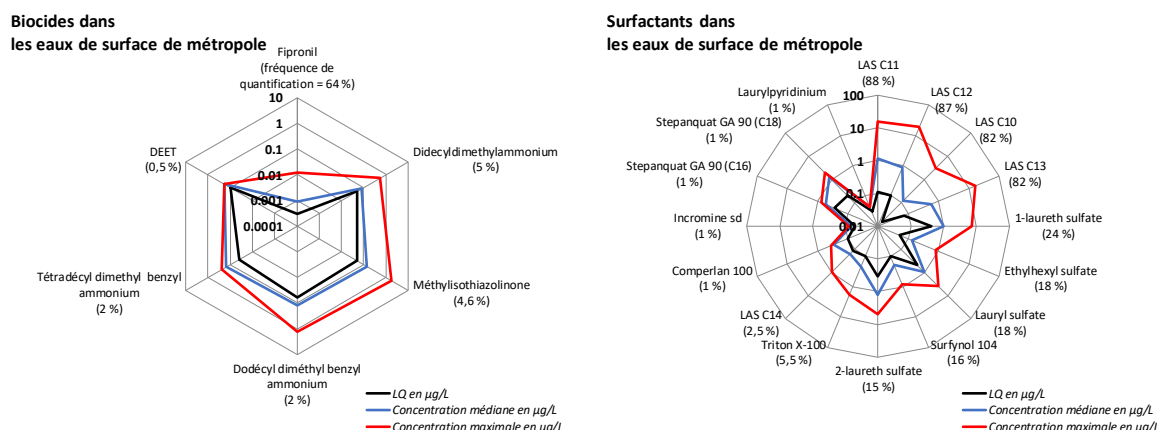


Figure c. Fréquences de quantification, limites de quantification, concentrations médianes et concentrations maximales des biocides et des surfactants dans les échantillons d'eau de métropole

S'agissant de la variabilité temporelle des fréquences de quantification, 7 substances ont été un peu plus fréquemment quantifiées lors de la campagne 3 que lors des campagne 1 et campagne 2 (globalement 10 points de % supplémentaires). Il s'agit des LAS C10 à C13, du fipronil, et surtout de l'éthylhexyl sulfate et du surfynol 104. Quatre substances ont été plus fréquemment quantifiées lors de la campagne 1 que lors de la campagne 2 et la campagne 3. Il s'agit des surfactants lauryl sulfate, 1-laureth sulfate et 2-laureth sulfate, et, dans une moindre mesure, du biocide méthylisothiazolinone. Il apparaît que les LAS C11, LAS C12 et LAS C13 ont été quantifiés à des concentrations moyennes plus élevées lors de la campagne 2, correspondant à la période septembre-octobre.

Les fréquences de quantification ont été étudiées en fonction du type de pressions chimiques auxquelles sont soumis les sites où les échantillons ont été prélevés. Globalement, on observe une différence marquée de fréquences de quantification entre les stations de référence et les stations soumises à des pressions chimiques, pour les substances fortement quantifiées, c'est-à-dire les LAS C10 à C13 et le fipronil. De plus, il apparaît globalement que les fréquences de quantification de toutes les substances suivies, sauf celles du surfynol 104, étaient équivalentes sur les stations soumises à une pression urbaine et celles soumises à une pression industrielle. Pour les autres types de pression chimique, aucune tendance générale n'a pu être observée. Toutefois, une comparaison des fréquences de quantification obtenues pour les stations soumises à une pression urbaine et celles soumises à une pression agricole montre les résultats suivants :

- 1-laureth sulfate, 2-laureth sulfate, lauryl sulfate : Pression urbaine < Pression agricole
- Surfynol 104 : Pression urbaine > Pression agricole
- Didécyldiméthylammonium : Pression urbaine > Pression agricole
- Fipronil : Pression urbaine >> Pression agricole
- Ethylhexyl sulfate : Pression urbaine >> Pression agricole

Dans les échantillons de sédiment de métropole, 22 substances sur les 43 recherchées ont été retrouvées (Figure d). Dans la catégorie des biocides, la méthyl nonyl kétone était la substance la plus quantifiée, à 90 %. Concernant les surfactants, les acides benzène alkyl sulfoniques (LAS C10 à LAS C13) ont été les plus fréquemment quantifiés, entre 40 et 55 %. Les concentrations médianes et maximales des biocides étaient proches de celles des surfactants, hormis pour le fipronil, l'octylisothiazolinone et la bifenthrine, dont les concentrations étaient inférieures (Figure d).

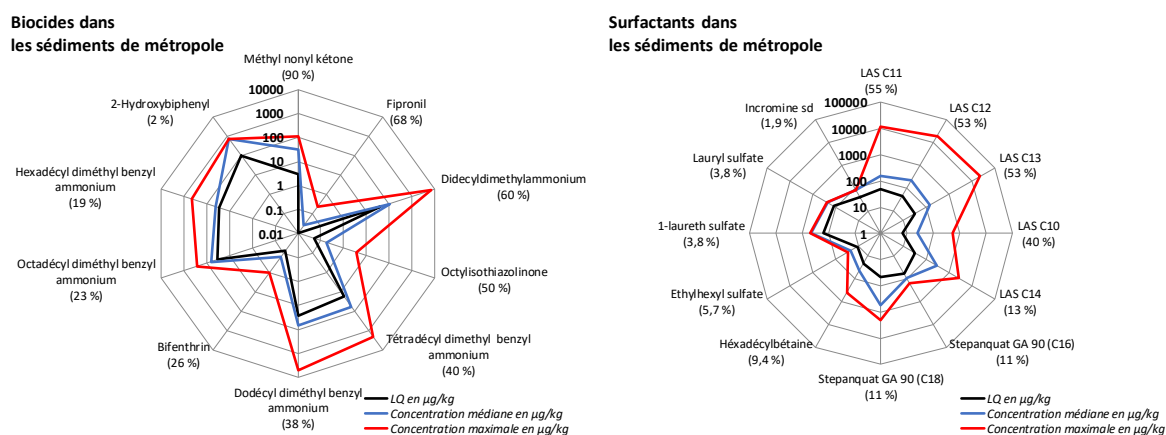
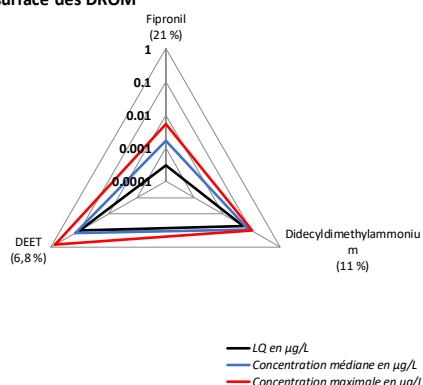


Figure d. Fréquences de quantification, limites de quantification, concentrations médianes et concentrations maximales des biocides et des surfactants dans les échantillons de sédiment de métropole

Hormis le LAS C10 et la méthyl nonyl kétone, toutes les substances suivies dans les sédiments ont systématiquement été retrouvées à des fréquences plus élevées au niveau des stations soumises à des pressions chimiques qu'au niveau des stations de référence. La comparaison des fréquences de quantification des stations soumises à différentes pressions montre des valeurs globalement plus faibles pour la pression agricole par rapport aux autres pressions.

Dans les échantillons d'eau de surface des DROM, sur les 42 substances recherchées, 15 substances ont été quantifiées (Figure e). Les acides benzène alkyl sulfoniques (LAS C10 à LAS C13) ont été les plus fréquemment quantifiés, entre 89 et 98 %. Trois biocides ont été quantifiés : le fipronil à 20 %, le didécyldiméthylammonium à 11 % et le DEET à 6,8 %. Les concentrations médianes et maximales des surfactants étaient supérieures à celles des biocides (Figure e).

Biocides dans les eaux de surface des DROM



Surfactants dans les eaux de surface des DROM

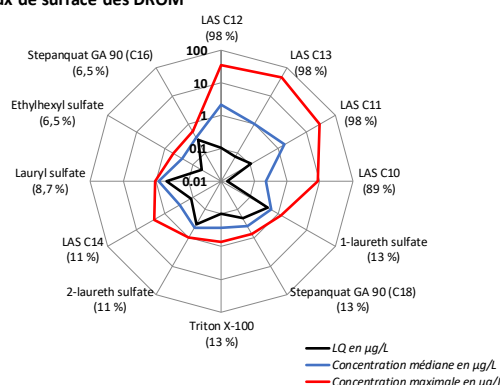
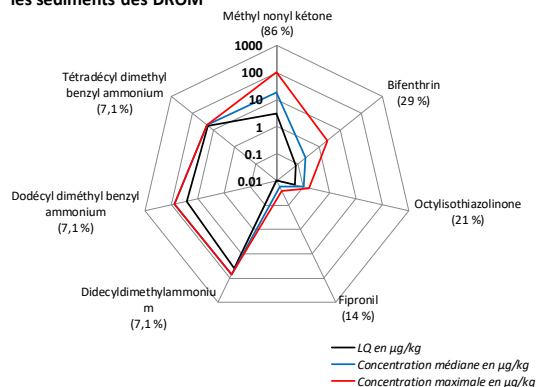


Figure e. Fréquences de quantification, limites de quantification, concentrations médianes et concentrations maximales des biocides et des surfactants dans les échantillons d'eau des DROM

S'agissant de la variabilité temporelle, cinq substances ont été plus fréquemment quantifiées lors de la campagne 1 que lors de la campagne 2 et la campagne 3. Il s'agit des surfactants LAS C14, lauryl sulfate, stepanquats GA 90 C16 et C18, et du fipronil. Il apparait que les LAS C10 à C13 et le stepanquat GA C18 ont été quantifiés à des concentrations moyennes entre 1,2 et 3 fois plus élevées lors de la campagne 3, qui correspond à la période novembre-décembre.

Dans les échantillons de sédiment des DROM, 14 substances sur les 43 recherchées ont été quantifiées (Figure f). Pour les biocides, la méthyl nonyl kétone était la substance la plus quantifiée, à 86 %. Concernant les surfactants, les LAS C10 à C13 ont été les plus fréquemment quantifiés, entre 36 et 57 %. Les concentrations des surfactants étaient plus élevées que celles des biocides (Figure f).

Biocides dans les sédiments des DROM



Surfactants dans les sédiments des DROM

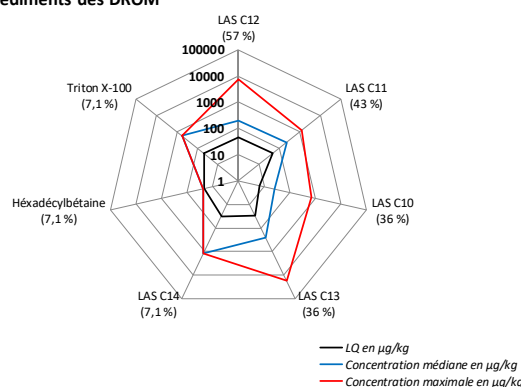


Figure f. Fréquences de quantification, limites de quantification, concentrations médianes et concentrations maximales des biocides et des surfactants dans les échantillons de sédiment des DROM

c. Indicateurs d'alerte

Toutes matrices et tous territoires confondus, les indicateurs d'alerte de 69 substances ont été évalués. Le niveau de criticité de dépassement de PNEC des substances a été défini selon les critères suivants :

- peu critique : fréquence spatiale de dépassement de la PNEC inférieure à 7 % et degré de dépassement de la PNEC inférieur à 10,
- moyennement critique : fréquence spatiale de dépassement de la PNEC comprise entre 7 et 35 % et/ou degré de dépassement de la PNEC compris entre 10 et 100,
- très critique : fréquence spatiale de dépassement de la PNEC supérieur à 35 % et/ou degré de dépassement de la PNEC supérieur à 100.

La Figure g présente la robustesse des 69 substances dont le dépassement de la PNEC a été évalué, toutes matrices et territoires confondus. Un code couleur renseigne sur la robustesse des indicateurs d’alerte calculés, évaluée sur la base du ratio de la LQ moyenne et de la PNEC de chaque couple substance/matrice. Ainsi, pour les substances notées :

- en vert, le ratio $LQ_{moy}/PNEC$ est inférieur à 0,5 ; les indicateurs d’alerte sont robustes ;
- en bleu, le ratio $LQ_{moy}/PNEC$ est compris entre 0,5 et 1 ; il convient donc d’être vigilant vis-à-vis de l’interprétation des indicateurs d’alerte calculés ;
- en orange, la LQ moyenne est supérieure à la PNEC ; l’évaluation du dépassement de la PNEC est donc biaisée, les fréquences de quantification et de dépassement de PNEC sont certainement inférieures, et les degrés de dépassement de la PNEC possiblement supérieurs à ceux qui auraient été obtenus avec une LQ plus basse.

Ainsi :

- 52 substances (soit 72,5 %) disposent d’indicateurs d’alerte robustes ;
- 12 substances (20,3 %) disposent d’indicateurs d’alerte qui appellent à une certaine vigilance dans l’interprétation ;
- 5 substances (7,2%) disposent d’indicateurs d’alerte biaisés ; il s’agit de la méthylisothiazolinone dans l’eau, et des stepanquat GA (C16 et C18), du 1-laureth sulfate et du triton X-100 dans le sédiment. Pour ces substances, l’évaluation de la criticité du dépassement de PNEC est biaisée.

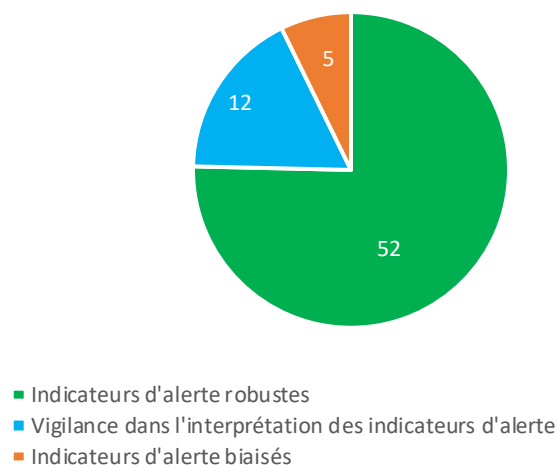


Figure g. Répartition de la robustesse des indicateurs d’alerte déterminés pour toutes matrices et tous territoires confondus

S’agissant de la criticité des dépassements de PNEC, sur la base des données écotoxicologiques (fondées sur des données provisoires dans le contexte de la priorisation, et à considérer avec prudence), les substances fortement critiques sont :

- les LAS C11, C12 et C13, le fipronil et la méthylisothiazolinone dans les échantillons d’eau de surface de la métropole ;
- les LAS C12 et C13, le stepanquat GA (C18), le fipronil, l’octylisothiazolinone, et la méthyl nonyl kétone dans les échantillons de sédiment de la métropole ;
- les LAS C11, C12 et C13 dans les échantillons d’eau de surface des DROM ;
- les LAS C12 et C13 et la méthyl nonyl kétone dans les échantillons de sédiment des DROM.

Les substances moyennement critiques sont :

- le LAS C10, et les 1- et 2-laureth sulfate dans les échantillons d’eau de surface de métropole ;
- le LAS C11, le 1-laureth sulfate, le stepanquat GA (C16) et la bifenthrine dans les échantillons de sédiment de métropole ;
- le LAS C10, le triton X-100 et le fipronil dans les échantillons d’eau de surface des DROM ;
- les LAS C10 et C11, le triton X-100, la bifenthrine, le fipronil et l’octylisothiazolinone dans les échantillons de sédiment des DROM.

Les substances faiblement critiques sont :

- le triton X-100, les stepanquat GA (C18 et C16), le laurylpyridinium, le comperlan 100, l'incromine sd, le surfynol 104, l'éthylhexyl sulfate, le lauryl sulfate, le didécyldiméthylammonium, le dodécyl diméthyl benzyl ammonium, le tétradécyl diméthyl benzyl ammonium et le DEET dans les échantillons d'eau de surface de métropole ;
- le LAS C10, l'hexadécylbétaine, le lauryl sulfate, l'éthylhexyl sulfate, l'incromine sd, le 2-hydroxybiphényl, le didécyldiméthylammonium, l'hexadécyl diméthyl benzyl ammonium, le tétradécyl diméthyl benzyl ammonium, l'octadécyl diméthyl benzyl ammonium et le dodécyl diméthyl benzyl ammonium dans les échantillons de sédiment de métropole ;
- les 1- et 2-laureth sulfate, les stepanquat GA (C18 et C16), l'éthylhexyl sulfate, le lauryl sulfate, le didécyldiméthylammonium et le DEET dans les échantillons d'eau de surface des DROM ;
- l'hexadécylbétaine, le didécyldiméthylammonium, le dodécyl diméthyl benzyl ammonium et le tétradécyl diméthyl benzyl ammonium dans les échantillons de sédiment des DROM.

Le tableau ci-dessous présente une synthèse de la criticité des dépassements de PNEC des substances suivies dans les échantillons d'eau de surface et/ou dans les échantillons de sédiment, en métropole et dans les DROM. Les substances en gras sont critiques à la fois dans l'eau et dans le sédiment. Les substances en italique sont critiques à la fois en métropole et dans les DROM. Les substances soulignées ont été quantifiées à des concentrations systématiquement inférieures à la PNEC. Le code couleur, relatif à la robustesse des indicateurs d'alerte, est le même que celui de la Figure g.

Synthèse de la criticité des dépassements des PNEC des substances suivies dans et/ou dans le sédiment, en métropole et dans les DROM

Criticité du dépassement de la PNEC	Usage	Métropole		DROM	
		Eau	Sédiment	Eau	Sédiment
Forte	Surfactants	<i>LAS C11</i> <i>LAS C12</i> <i>LAS C13</i>	<i>LAS C12</i> <i>LAS C13</i> Stepanquat GA (C18)	<i>LAS C11</i> <i>LAS C12</i> <i>LAS C13</i>	<i>LAS C12</i> <i>LAS C13</i>
	Biocides	Fipronil Méthylisothiazolinone	Fipronil Octylisothiazolinone Méthyl nonyl kétone	-	Méthyl nonyl kétone
Moyenne	Surfactants	<i>LAS C10</i> 1-laureth sulfate 2-laureth sulfate	<i>LAS C11</i> 1-laureth sulfate Stepanquat GA (C16)	LAS C10 Triton X-100	LAS C10 <i>LAS C11</i> Triton X-100
	Biocides	-	<i>Bifenthrine</i>	Fipronil	<i>Bifenthrine</i> Fipronil Octylisothiazolinone
Faible	Surfactants	Triton X-100 Stepanquat GA (C18) <u>Laurylpyridinium</u> Stepanquat GA (C16) Comperlan 100 <u>Incromine sd</u> Surfynol 104 <u>Ethylhexyl sulfate</u> <u>Lauryl sulfate</u>	LAS C10 Hexadécylbétaine <u>Lauryl sulfate</u> <u>Ethylhexyl sulfate</u> <u>Incromine sd</u>	1-laureth sulfate 2-laureth sulfate <u>Stepanquat GA (C18)</u> <u>Stepanquat GA (C16)</u> <u>Ethylhexyl sulfate</u> <u>Lauryl sulfate</u>	<u>Hexadécylbétaine</u>
	Biocides	<u>Didécyl diméthyl ammonium</u> <u>Dodécyl diméthyl benzyl ammonium</u> <u>Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium</u> <u>DEET</u>	2-hydroxybiphényl <u>Didécyl diméthyl ammonium</u> <u>Hexadécyl diméthyl benzyl ammonium</u> <u>Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium</u> <u>Octadécyl diméthyl benzyl ammonium</u> <u>Dodécyl diméthyl benzyl ammonium</u>	<u>Didécyl diméthyl ammonium</u> <u>DEET</u>	<u>Didécyl diméthyl ammonium</u> <u>Dodécyl diméthyl benzyl ammonium</u> <u>Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium</u>

Gras : critique dans l'eau et dans le sédiment, *Italique* : critique en métropole et dans les DROM, Soulignée : aucun dépassement de PNEC
Indicateurs de dépassements de PNEC : **Vert** = robuste ; **Bleu** : vigilance, **Orange** : biaisé car LQ > PNEC

d. Focus sur les eaux de rejets et les boues liquides

Au total, sur les échantillonnages réalisés, 3 biocides et 9 surfactants ont été quantifiés dans les eaux de rejets. S'agissant des biocides, le fipronil a été le plus fréquemment quantifié, dans les 7 échantillons analysés, à une concentration moyenne de 0,02 µg/L. Le DEET et le didécylidiméthylammonium ont été moins fréquemment quantifiés (dans 2 et 1 échantillon, respectivement), mais leurs concentrations étaient plus élevées que celle du fipronil. Pour les surfactants, les LAS C10 à C13 ont été quantifiés dans les 6 échantillons analysés, à des concentrations moyennes allant de 1,1 à 5,8 µg/L, et le surfynol 104 a été quantifié dans 5 échantillons à une concentration moyenne de 0,1 µg/L.

Au total, sur les échantillonnages réalisés, 13 biocides et 12 surfactants ont été quantifiés dans les boues. S'agissant des biocides, 7 substances, dont le fipronil, ont été quantifiées dans les 7 échantillons analysés à des concentrations moyennes comprises entre 6,6 µg/kg et 123 mg/kg. La bifenthrine a été quantifiée dans 5 échantillons à une concentration moyenne de 5,2 µg/kg. Les autres biocides ont été quantifiés dans 1 à 2 échantillons uniquement, mais à des concentrations comprises entre 0,7 et 19 mg/kg. Pour les surfactants, 8 substances, dont les LAS C10 à C13, ont été quantifiées dans les 7 échantillons analysés à des concentrations moyennes allant de 1,8 à 122 mg/kg. Les quatre autres surfactants ont été quantifiés dans 2 à 5 échantillons à des concentrations moyennes allant de 0,9 à 3,2 mg/kg.

Les 12 substances quantifiées dans les eaux de rejets de STEU ont également été quantifiées dans les eaux de surface. Parmi ces 12 substances, le fipronil, le surfynol 104, l'éthylhexyl sulfate et le didécylidiméthylammonium ont été plus fréquemment quantifiés dans les eaux de surface des stations soumises à des pressions urbaines.

5. Perspectives

En matière de perspectives à ces travaux, il est prévu de valoriser les résultats présentés dans ce rapport à travers, en particulier, la rédaction d'un article scientifique.

Sur le volet analytique, des préconisations seront émises concernant les difficultés rencontrées lors des développements de méthodes et les LQ à atteindre. Ces éléments permettraient de soutenir la mise en œuvre de la surveillance réglementaire de certaines substances (avis LQ et guides de recommandations techniques AQUAREF et/ou guide ministère).

De plus, un traitement plus poussé des données acquises pourrait être mis en œuvre afin :

- d'étudier finement les variabilités spatiales et temporelles des fréquences de quantification et concentration moyennes ;
- d'évaluer précisément l'impact du type de pression sur la présence et la concentration des substances ciblées ;
- d'étudier plus finement la corrélation entre les blancs terrains et les pratiques des préleveurs afin de dégager des pistes d'étude et d'amélioration des pratiques d'échantillonnage.

Enfin, les résultats obtenus pour les échantillons de matières en suspension pourraient être traités spécifiquement et comparés aux résultats sur les autres matrices afin d'évaluer la part des substances associée à cette matrice. De même, les résultats relatifs aux stations situées sur un continuum fluvial pourraient être traités afin d'identifier des gradients de concentrations ou d'éventuelles sources de contamination.

1 Contexte et objectifs

L'objectif général de la campagne 2018 de surveillance des substances d'intérêt émergent dans les eaux de surface (continentales et littorales) et les eaux de rejets (eaux de sortie et boues liquides de station d'épuration) dite « émergents nationaux 2018 » ou EMNAT 2018, est de fournir de données de surveillance à l'exercice de priorisation des substances d'intérêt émergent qui est mené en 2020. Cet exercice doit permettre de mettre à jour l'arrêté du 25 janvier 2010 modifié établissant le programme de surveillance de l'état des eaux et plus particulièrement la liste des substances pertinentes à surveiller (SPAS) dans le cadre des futurs programmes de surveillance de la DCE, qui seront mis en œuvre au prochain cycle de gestion des masses d'eau (2022).

1.1 Contexte

Le Réseau de Surveillance chimique Prospective (RSP) a été créé en 2016 par le Ministère en charge de l'Ecologie, l'Office Français de la Biodiversité (OFB) et les Agences et Offices de l'Eau. Il s'agit d'un sous-ensemble du réseau de sites de surveillance, mis en place dans le cadre de la surveillance au titre de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), répartis de façon représentative sur les 6 grands bassins hydrographiques de métropole et en outre-mer. Sur ces sites sont concentrés des efforts de Recherche et Développement relatifs à la connaissance des nouveaux polluants et des nouveaux outils de surveillance, dans le but de faire évoluer et d'améliorer la surveillance des masses d'eau françaises. Sept activités sont identifiées dans le cadre du RSP ; la campagne EMNAT 2018 constitue l'Activité #2.

La campagne EMNAT 2018 fait suite à la campagne de surveillance prospective nationale dans les eaux, menée en 2012 [1], qui a porté sur 182 substances appartenant à 12 familles chimiques et catégories d'usage, priorisées par le Comité d'Experts Priorisation national (CEP), comité mis en place par le « plan national micropolluants ». La Figure 1 présente la logique de succession des campagnes prospectives et des suivis réglementaires des SPAS, inscrite dans le déroulement des cycles de surveillance DCE.

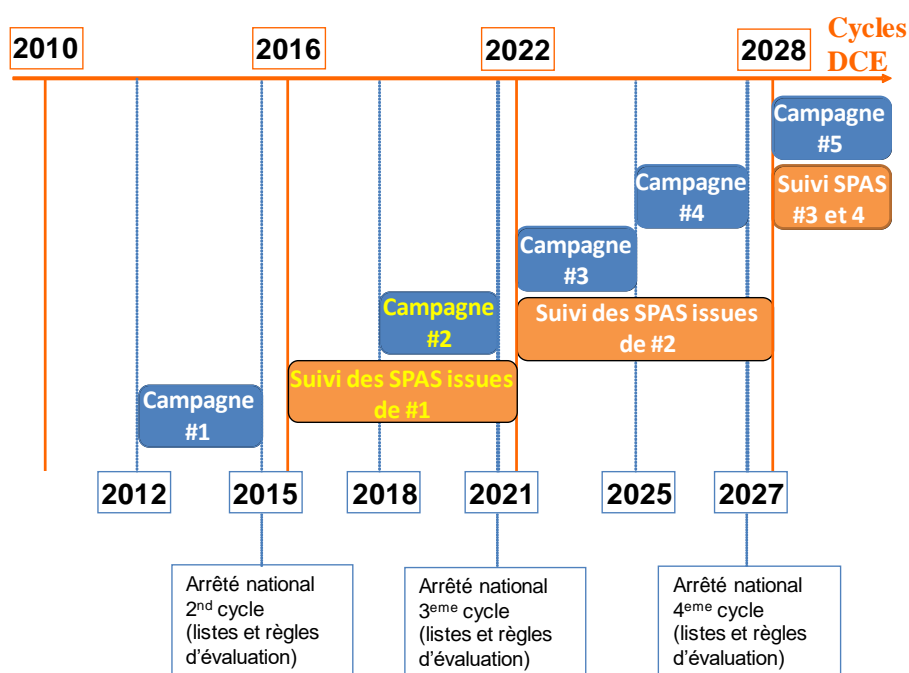


Figure 1. Cycles de réalisation de campagnes prospectives et de suivis réglementaires des substances pertinentes à surveiller (SPAS) inscrits dans les cycles de la surveillance DCE

La campagne prospective de 2012 [1] (Campagne #1 sur la Figure 1) a permis d'évaluer l'occurrence de 182 contaminants d'intérêt émergent (organoétains, retardateurs de flamme, additifs d'essence, produits industriels, HAP et produits de dégradation, produits phytosanitaires, médicaments, plastifiants, alkyl perfluorés et surfactants) dans les eaux et les sédiments, et le risque écotoxicologique associé. Les résultats obtenus ont alimenté les exercices de priorisation qui ont constitué la liste actuelle des SPAS, surveillées au cours du 2^e cycle de surveillance DCE (2016-2021) (Suivi des SPAS issues de #1 sur la Figure 1). De la même façon, la campagne EMNAT 2018 (Campagne #2 sur la Figure 1) alimentera les réflexions autour de la mise à jour de la liste des SPAS pour le 3^e cycle de surveillance DCE (Suivi des SPAS issues de #2 sur la Figure 1).

1.2 Objectifs

Les objectifs de la campagne EMNAT 2018 étaient de :

- organiser et mettre en œuvre les opérations d'échantillonnage et d'analyse d'une liste de 53 substances d'intérêt émergent (biocides et surfactants) dans les eaux de surface, les sédiments, les eaux de rejets et les boues d'épuration et les matières en suspension (MES) en métropole et dans les départements et régions d'outre-mer (DROM),
- déterminer les fréquences de quantification, niveaux de concentration et le risque écotoxicologique associé de ces substances, et
- fournir les données utiles à l'exercice de priorisation des substances réalisé à l'échelle nationale pour la mise à jour des listes de substances à surveiller de façon réglementaire dans les eaux de surface françaises (SPAS).

2 Présentation de la campagne

2.1 Gestion globale et partenaires

La campagne EMNAT 2018 était encadrée par le comité de pilotage (COPILOT) du RSP présidé par la Direction de l'Eau et de la Biodiversité (DEB) du Ministère en charge de l'Ecologie, l'OFB et Les Agences et Offices de l'Eau. L'Ineris a été désigné maître d'œuvre de la campagne et a assuré, entre autres, la coordination des tâches réalisées par les différents intervenants impliqués. La Figure 2 présente l'organisation globale de la campagne EMNAT 2018, et identifie succinctement les partenaires ainsi que leur rôle.

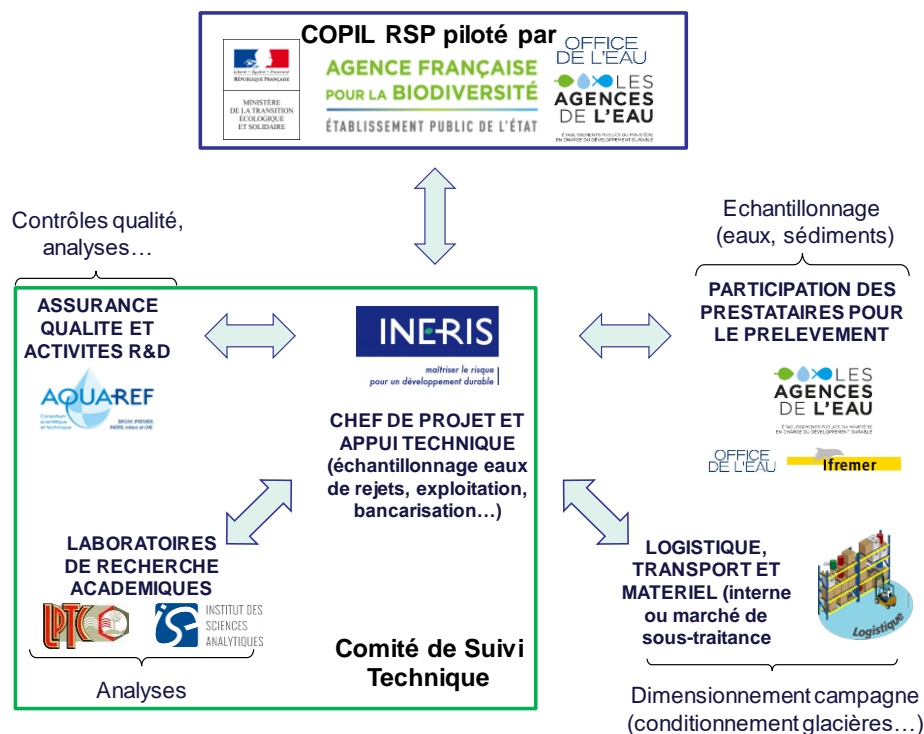


Figure 2. Organisation globale de la campagne EMNAT 2018 et identification des partenaires

Les partenaires et leur rôle dans la campagne étaient les suivants :

- Ineris : Chef de projet et appui technique. L'Ineris a rédigé le cahier des charges de la campagne¹, identifié des partenaires pertinents pour la réalisation des analyses, proposé et mis en place une logistique pour les opérations d'échantillonnage et de transport. L'Ineris a également été chargé du recueil, des contrôles préliminaires et de la bancarisation des données relatives aux échantillonnages et aux résultats d'analyse. Il a réalisé l'exploitation de ces données. L'Ineris avait également en charge les opérations d'échantillonnage des eaux de rejets et de boues liquides des stations d'épuration, ainsi que la gestion de la logistique relative à l'envoi des matériels (flacons, caisses isothermes) vers les organismes de prélèvements et le transport des échantillons vers les laboratoires d'analyse ;
- Les Agences et Offices de l'Eau via leurs organismes prestataires ainsi que l'Ifremer ont pris en charge les échantillonnages d'eau, de sédiment et de matières en suspension ;
- L'Institut des Sciences Analytiques (ISA) et L'équipe de Physico- et Toxicochimie de l'environnement (LPTC) étaient en charge de l'analyse des échantillons. Le LPTC était également en charge de la préparation et de la caractérisation physico-chimique des sédiments. Les deux laboratoires ont analysé des familles différentes en fonction de leurs compétences et capacités analytiques ;
- Le laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques AQUAREF était en charge du volet assurance qualité, et intervenait dans le cadre du Comité de Suivi Technique (CST) de la campagne pour la validation des résultats d'analyse. Le CST était composé de membres d'AQUAREF, de l'Ineris, et des laboratoires d'analyse. Cinq réunions se sont tenues pour suivre l'avancement de la campagne et valider les résultats des analyses.
- Le COPIL RSP, maître d'ouvrage de la campagne, assurait son pilotage. Le maître d'œuvre, l'Ineris, rendait compte de l'avancement de l'étude au COPIL RSP.

Dans le détail, la campagne EMNAT 2018 a été mise en œuvre à travers 10 tâches, pilotées par les intervenants présentés précédemment. La Figure 3 présente ces tâches ainsi que leurs responsables.

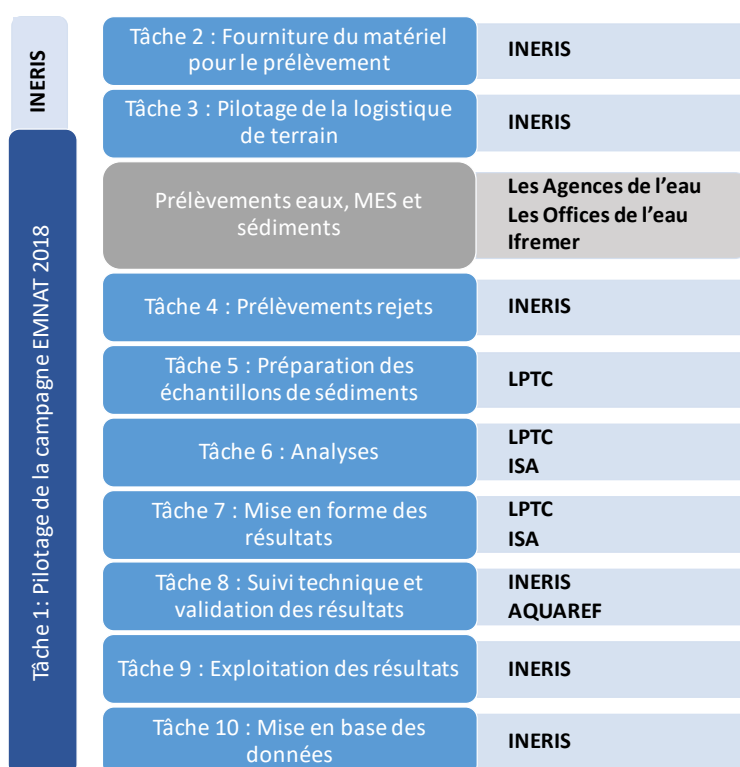


Figure 3. Organisation des tâches de la campagne EMNAT 2018

¹ Cahier des charges relatif aux analyses réalisées dans le cadre de l'étude « Emergents Nationaux 2018 » DRC-17-167422-09404A

Différents acteurs ont réalisé les opérations de prélèvement d'échantillons, selon le type prélevé.

Eaux de surface continentales

Concernant les eaux de surface continentales, il a été décidé par le comité de pilotage que les opérations d'échantillonnage seraient réalisées par les prestataires des marchés des Agences et Offices de l'Eau. Au total, 17 organismes de prélèvements sont intervenus au cours de la campagne EMNAT 2018, ce qui représente environ une trentaine d'équipes de préleveurs impliqués.

Tableau 1. Répartition et nombre d'organismes de prélèvement impliqués par bassin hydrographique de métropole et des DROM

Agences de l'eau/Office de l'Eau	Nombre d'organismes prélèvement – Cours d'Eau	Nombre d'équipes de préleveurs – Cours d'Eau	Nombre d'organismes prélèvement - Sédiment	Nombre d'équipes de préleveurs – Sédiment
AEAG	5	5	3	3
AEAP	1	2	1	2
AELB	3	6	3	6
AERM	1	4	1	4
AERMC	1	5	1	5
AESN	2	5	2	5
Martinique	1	1	1	1
Guadeloupe	1	1	1	1
La Réunion	1	1	1	1
Guyane	1	1	1	1
Total	17	31	15	29

Dans les DROM, les opérations d'échantillonnage pour les eaux de surface continentales et les sédiments ont été réalisées par du personnel de chaque Office de l'Eau (en régie).

Eaux littorales

Concernant les eaux littorales, en métropole, les opérations d'échantillonnage sur la matrice sédiment ont été réalisées par des organismes spécialisés pour l'échantillonnage du milieu marin, à savoir l'Ifremer et le Parc naturel marin des estuaires picards et de la mer d'Opale (qui fait partie de l'OFB). Au niveau des DROM, ces opérations ont été réalisées par les organismes prestataires des Offices de l'Eau.

Eaux résiduaires et boues

Pour les eaux de sortie et boues liquides de stations d'épuration de traitement des eaux usées, l'Ineris avait en charge l'organisation et la gestion des opérations d'échantillonnage. L'Ineris a fait le choix de faire appel à un prestataire externe, sélectionné sur la base des critères ci-dessous :

- Organisme de prélèvement ayant l'accréditation selon le référentiel NF EN ISO 17025 pour l'échantillonnage automatique avec asservissement au débit sur la matrice « eaux résiduaires » en vue d'analyses selon la norme FD T90-523-2 ;
- Organisme étant en mesure de garantir l'absence de contamination liée aux matériaux utilisés ou aux échantillonnages successifs, par la transmission de résultats de blancs terrain conformes (absence de paramètres quantifiés) obtenus à l'issue d'un nettoyage, au regard de la liste des substances définie par la norme FD T90-524, à savoir : métaux, hydrocarbures polycycliques aromatiques, phtalates et alkylphénols.

L'organisme de prélèvement retenu sur la base de ces critères a été le bureau d'études nommé Les Préleveurs Indépendants (LPI).

2.2 Choix des substances

La sélection des substances ciblées lors de la campagne EMNAT 2018 a été réalisée par le Comité d'Experts Priorisation (CEP), selon une démarche fondée sur les principes de base du référentiel de priorisation [2].

La liste des substances sélectionnées pour la campagne a été élaborée à partir d'une liste d'environ 1100 substances candidates, compilées à partir des :

- Liste de substances établie par le réseau d'experts européens NORMAN (<https://www.norman-network.net/>) ;
- Liste de substances recommandées par les Agences de l'Eau (épurées des substances déjà réglementées, Substances Pertinentes à Surveiller ou Liste de vigilance) ;
- Résultats de veilles scientifiques (listes des substances de l'appel à projets OFB / Agences de l'Eau).

En accord avec l'arbre décisionnel de priorisation développé par le CEP, l'ensemble des substances candidates ont été réparties dans 6 catégories selon les informations sur :

- la quantité de données de surveillance disponibles et la fréquence de quantification,
- les performances analytiques : le niveau des limites de quantification (LOQ) atteintes par rapport à la concentration sans effet ou PNEC (Predicted No Effect Concentration),
- l'existence de données expérimentales pour évaluer le danger associé aux substances.

La Figure 4 présente l'arbre décisionnel mis en œuvre pour la sélection des substances ciblées dans la campagne EMNAT 2018.

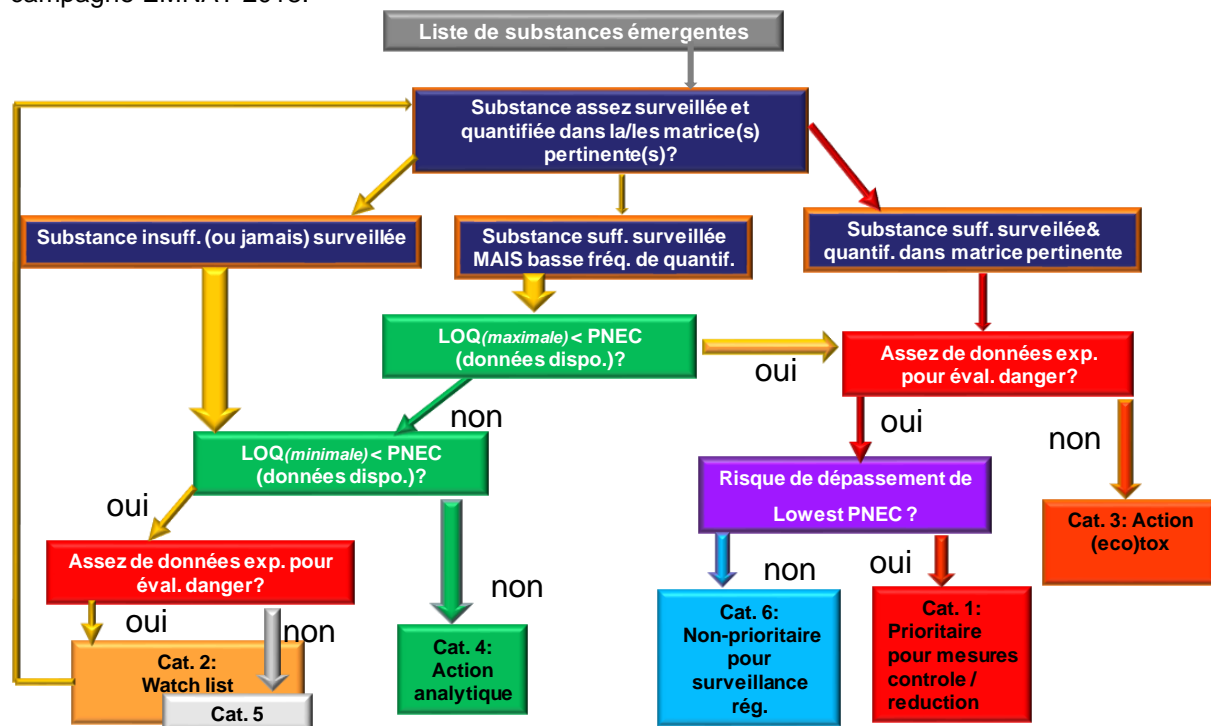


Figure 4. Arbre décisionnel développé par le CEP pour la mise en œuvre de la priorisation des substances d'intérêt émergent (source : Ineris)

Le CEP a sélectionné les biocides et surfactants car ils appartenait aux catégories de substances suivantes :

- Catégorie 2 : Besoin de réaliser des campagnes de criblage ;
- Catégorie 4 : Améliorer les performances analytiques ;
- Catégorie 5 : Besoin de réaliser des campagnes de criblage et d'évaluation du danger.

Les substances de ces deux familles ont été placées dans ces trois catégories et ont été priorisées selon un score attribué sur la base d'indicateurs relatifs :

- à l'exposition : tonnage, rejets dans l'environnement, dissémination via usage large spectre,
- au danger : effets sur les écosystèmes (écotoxicité), effets sur la santé humaine (cancérogénicité, mutagénicité, et reprotoxicité), effets perturbateurs endocriniens et classement, selon les critères de persistance, bioaccumulation et toxicité des substances définis dans l'Annexe XIII de REACH, comme substances PBT (Persistance, Bioaccumulation, Toxicité) et/ou vPvB (très persistante/très bioaccumulable).

Les 20 biocides ayant obtenu les scores les plus élevés dans les catégories 2 et 5, ajoutés aux 20 biocides ayant obtenu les scores les plus élevés dans la catégorie 4 ainsi que la totalité des surfactants dans les catégories 2, 4 et 5 ont constitué une liste de candidats. Cette liste a été soumise au Comité de Pilotage du Réseau de Surveillance Prospective pour validation. Elle a ensuite été transmise aux laboratoires candidats pour réaliser les analyses durant la campagne, afin d'évaluer la faisabilité analytique de ces substances.

Après priorisation et échanges avec les laboratoires d'analyses, une liste de 53 substances, comprenant 36 biocides et 17 surfactants, a été établie. Le Tableau 2 présente les substances sélectionnées, leur usage, les types de produits dans lesquels elles sont employées et les matrices dans lesquelles elles ont été recherchées lors de cette campagne.

Concernant les biocides, les substances sélectionnées sont utilisées notamment dans des produits désinfectants, des répulsifs et appâts, algicides, insecticides, rodenticides, produits d'hygiène humaine et animale, antiseptiques bactéricides, produits de protection du bois, et liquides utilisés dans les systèmes de refroidissement et de fabrication. S'agissant des surfactants, les substances sélectionnées sont des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques ou zwitterioniques. Elles sont principalement utilisées dans des produits de lavage et de nettoyage, des cosmétiques et produits de soins personnels, des adhésifs et mastics, des produits de traitement textile et teintures, et des produits de traitement du cuir.

Selon leurs propriétés physico-chimiques, plus précisément, leur caractère hydrophile ou hydrophobe, ces substances ont été recherchées dans la matrice la plus pertinente (matrice aqueuse (eaux de surface et eaux de rejets) et/ou solide (sédiment, boues, MES)). Concernant les biocides, 10 substances ont été recherchées uniquement dans l'eau, 6 substances ont été recherchées dans le sédiment et 20 substances ont été recherchées dans les deux matrices. Les surfactants, étant à la fois hydrophiles et hydrophobes, ont été recherchés systématiquement dans les deux matrices.

Tableau 2. Liste des substances sélectionnées pour la Campagne EMNAT 2018, type de produit, matrice pertinente suivie, PNEC et LQ visée

Substance	N° CAS	Code SANDRE	Usage	Type de produit	Matrice pertinente
Dazomet	533-74-4	1869	Biocide	Produits de protection du bois	Eau
DEET	134-62-3	5797	Biocide	Répulsifs et appâts	Eau
Méthylchloroisothiazolinone	26172-55-4	8252	Biocide	Protection des produits pendant le stockage	Eau
2,2-dibromo-2-cyanoacetamide	10222-01-2	8303	Biocide	Désinfectants et produits algicides non destinés à l'application directe sur des êtres humains ou des animaux	Eau
Dodécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium	774118-92-2	8304	Biocide	Produits de protection du bois	Eau
Tétradécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium	Non défini	8305	Biocide	Produits de protection du bois	Eau
Benzisothiazolinone	2634-33-5	8306	Biocide	Désinfectants et produits algicides non destinés à l'application directe sur des êtres humains ou des animaux	Eau
Chloramine-T / Tosylchloramide sodium	127-65-1	8313	Biocide	Désinfectants et produits algicides non destinés à l'application directe sur des êtres humains ou des animaux	Eau
Methylene dithiocyanate	6317-18-6	8314	Biocide	Produits anti-biofilm	Eau
Méthylisothiazolinone	2682-20-4	8523	Biocide	Produits de protection des liquides utilisés dans les systèmes de refroidissement et de fabrication Produits d'hygiène humaine	Eau
Didecyl diméthyl ammonium	7173-51-5	6636	Biocide	Produits de protection du bois	Eau/Sédiment/Boues
Dodécyl diméthyl benzyl ammonium	10328-35-5	8297	Biocide	Désinfectant en hygiène humaine, hygiène animale. Traitement des toitures, dalles... Désinfection des surfaces en contact avec les denrées alimentaires	Eau/Sédiment/Boues
Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium	16287-71-1	8298	Biocide	Dans les liquides utilisés dans les systèmes de refroidissement et de fabrication Produit anti-biofilm Taxidermie Agent tensio-actif cationique.	Eau/Sédiment/Boues
Dichlofluanid	1085-98-9	1360	Biocide	Produits antialissure	Eau/Sédiment/Boues
Abamectin	71751-41-2	2007	Biocide	Insecticides, acaricides et produits utilisés pour lutter contre les autres arthropode	Eau/Sédiment/Boues
Fipronil	120068-37-3	2009	Biocide	Insecticides, acaricides et produits utilisés pour lutter contre les autres arthropodes	Eau/Sédiment/Boues

Substance	N° CAS	Code SANDRE	Usage	Type de produit	Matrice pertinente
2-Hydroxybiphenyl	90-43-7	2781	Biocide	Produit d'hygiène humaine, de désinfection, d'hygiène vétérinaire Aliments pour animaux, conservation des produits, conservation des fluides de travail / découpe	Eau/Sédiment/Boues
Chlorfenapyr	122453-73-0	2861	Biocide	Produits de protection du bois	Eau/Sédiment/Boues
Difenacoum	56073-07-5	2982	Biocide	Rodenticides	Eau/Sédiment/Boues
Brodifacoum	56073-10-0	5546	Biocide	Rodenticides	Eau/Sédiment/Boues
Flocoumafen	90035-08-8	5633	Biocide	Rodenticides	Eau/Sédiment/Boues
(benzothiazol-2-ylthio)methyl thiocyanate	21564-17-0	5834	Biocide	Produits de protection des fibres, du cuir, du caoutchouc et des matériaux polymérisés	Eau/Sédiment/Boues
4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one	64359-81-5	8301	Biocide	Produits de protection du bois	Eau/Sédiment/Boues
Octylisothiazolinone	26530-20-1	8302	Biocide	Produits de protection du bois	Eau/Sédiment/Boues
Diclosan	3380-30-1	8308	Biocide	Produit d'hygiène humaine Désinfectants et produits algicides non destinés à l'application directe sur des êtres humains ou des animaux	Eau/Sédiment/Boues
Clorophene	120-32-1	8309	Biocide	Désinfectants et produits algicides non destinés à l'application directe sur des êtres humains ou des animaux	Eau/Sédiment/Boues
Cétylpyridium	7773-52-6	8310	Biocide	Antiseptique cationique appartenant à la classe des ammonium quaternaires	Eau/Sédiment/Boues
Métofluthrin	240494-70-6	8311	Biocide	Insecticides, acaricides et produits utilisés pour lutter contre les autres arthropode	Eau/Sédiment/Boues
Chlorhexidine	55-56-1	8312	Biocide	Antiseptique bactéricide à large spectre	Eau/Sédiment/Boues
Méthyl nonyl kétone	112-12-9	8315	Biocide	Répulsifs et appâts	Eau/Sédiment/Boues
Hexadécyl diméthyl benzyl ammonium	10328-34-4	8299	Biocide	Désinfectant en hygiène humaine, hygiène animale. Traitement des toitures, dalles... Désinfection des surfaces en contact avec les denrées alimentaires	Sédiment/Boues
Octadécyl diméthyl benzyl ammonium	37612-69-4	8300	Biocide	Dans les liquides utilisés dans les systèmes de refroidissement et de fabrication Produit anti-biofilm, Taxidermie Agent tensio-actif cationique.	Sédiment/Boues

Substance	N° CAS	Code SANDRE	Usage	Type de produit	Matrice pertinente
Bifenthrin	82657-04-3	1120	Biocide	Produits de protection du bois	Sédiment/Boues
1-(4-(2-chloro-a,a,p-trifluorotolyloxy)-2-fluorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzoyl) urea/Flufenoxuron	101463-69-8	1676	Biocide	Produits de protection du bois	Sédiment/Boues
Cyfluthrin	68359-37-5	1681	Biocide	Insecticides, acaricides et produits utilisés pour lutter contre les autres arthropode	Sédiment/Boues
d-Phenothrin	188023-86-1	8307	Biocide	Insecticides, acaricides et produits utilisés pour lutter contre les autres arthropode	Sédiment/Boues
Lauryl sulfate	151-41-7	5282	Surfactant	Agent tensio-actif anionique	Eau/Sédiment/Boues
1-laureth sulfate	3088-31-1	8323	Surfactant	Agent tensio-actif anionique	Eau/Sédiment/Boues
2-laureth sulfate	9004-82-4	8324	Surfactant	Agent tensio-actif anionique	Eau/Sédiment/Boues
Ethylhexyl sulfate	72214-01-8	8327	Surfactant	Agent tensio-actif anionique	Eau/Sédiment/Boues
Acide benzène décyl sulfonique (LAS C10)	Non défini	8316	Surfactant	Agent tensio-actif anionique - produits de lavage et de nettoyage, cosmétiques et produits de soins personnels, adhésifs et mastics, produits de traitement textile et teintures et produits de traitement du cuir	Eau/Sédiment/Boues
Acide benzène undécyl sulfonique (LAS C11)	Non défini	8317	Surfactant		Eau/Sédiment/Boues
Acide benzène dodécyl sulfonique (LAS C12)	Non défini	8318	Surfactant		Eau/Sédiment/Boues
Acide benzène tridécyl sulfonique (LAS C13)	Non défini	8319	Surfactant		Eau/Sédiment/Boues
Acide benzène tétradécyl sulfonique (LAS C14)	Non défini	8320	Surfactant		Eau/Sédiment/Boues
N-[3-(diméthylamino)propyl]octadécanamide / Incromine sd	7651-02-7	8326	Surfactant	Agent tensio-actif cationique	Eau/Sédiment/Boues
C16 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C16)	157905-74-3 (forme C16-C18)	8328	Surfactant	Agent tensio-actif cationique	Eau/Sédiment/Boues
C18 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C18)	157905-74-3 (forme C16-C18)	8329	Surfactant	Agent tensio-actif cationique	Eau/Sédiment/Boues
Hexadécylbétaine	693-33-4	8331	Surfactant	Agent tensio-actif cationique	Eau/Sédiment/Boues
2,4,7,9-Tetraméthyl-5-decyne-4,7-diol / Surfynol 104	126-86-3	6649	Surfactant	Agent tensio-actif non ionique	Eau/Sédiment/Boues
OP7-11EO / Triton X-100	9002-93-1	8322	Surfactant	Agent tensio-actif non ionique	Eau/Sédiment/Boues
N-(2-hydroxyéthyl)dodécanamide / Comperlan 100	68140-00-1	8325	Surfactant	Agent tensio-actif non ionique	Eau/Sédiment/Boues
Laurylpyridinium	15416-74-7	8330	Surfactant	Agent tensio-actif zwitterionique	Eau/Sédiment/Boues

2.3 Choix des sites

Les sites à échantillonner ont été sélectionnés en concertation avec les Agences de l'Eau en métropole et les Offices de l'Eau dans les DROM. Pour aboutir à cette sélection, différents critères ont été pris en compte. En effet, pour chaque bassin hydrographique, les typologies des stations de suivi des eaux ont été choisies de manière à couvrir les principales occupations du sol et pressions exercées sur les milieux aquatiques. Les critères suivants ont été appliqués :

- **Eaux de surface continentale**
 - o **Station de référence** : 1 par bassin, appartenant au Réseau de Référence Pérenne (RRP), n'ayant subi aucun déclassement de l'état chimique et écologique lors du 1^{er} cycle DCE.
 - o **Pression urbaine** : 2 à 5 stations par bassin, avec présence d'un hôpital et/ou d'une station de traitement des eaux usées (STEU de 10000 à 20000 EH) en amont de la station (< 3 km).
 - o **Pression agricole** : 2 à 3 stations par bassin, avec 100 % de surface agricole et/ou la présence d'élevages et l'absence de STEU en amont de la station.
 - o **Continuum fluvial** : 4 à 5 stations sélectionnées sur un continuum fluvial présentant des variations d'occupation des sols de l'amont vers l'aval.
- **Eaux littorales** : sélection d'une station idéalement située en aval des stations placées sur le continuum fluvial choisi.
- **Eaux de rejets** : 1 station d'épuration par bassin située sur le continuum fluvial.
- **Matières En Suspension** : cas particulier du bassin Rhin-Meuse au sein duquel trois stations ont été identifiées pour l'échantillonnage de MES.

Au total, 98 sites ont été sélectionnés (Tableau 3, Figure 5), dont 79 en métropole et 19 dans les DROM. Entre 11 et 16 sites ont été identifiés par bassin hydrographique en métropole, et de 4 à 5 sites l'ont été pour chaque DROM. Cela représente un ensemble de 84 sites d'échantillonnage en eaux de surface continentale, 7 sites d'échantillonnage en eaux littorales et 7 sites d'échantillonnage d'eaux de rejets.

Tableau 3. Répartition du nombre et des types de stations d'échantillonnage par bassin hydrographique de métropole et des DROM

Agence/Office de l'Eau	Eaux continentales				Eaux de rejets	Eaux Littorales	Nombre de sites par AE/OE
	Stations urbaines	Stations agricoles	Continuum fluvial	Points de référence			
Artois-Picardie	3	2	5	1	1	1	13
Rhin-Meuse	5*	1	6	1	2	0	15
Seine-Normandie	2	3	5	1	1	1	13
Loire-Bretagne	4	2	6	1	1	0	14
Adour-Garonne	4	2	4	1	1	1	13
Rhône-Méd.-Corse	3	2	3	1	1	1	11
TOTAL métropole	21	12	29	6	7	4	79
Martinique	3		0	1	0	1	5
Guadeloupe	3		0	1	0	1	5
La Réunion	3		0	1	0	0	4
Guyane	3		0	1	0	1	5
TOTAL DROM	12		0	4	0	3	19

*échantillonnage de MES sur trois des 5 stations urbaines

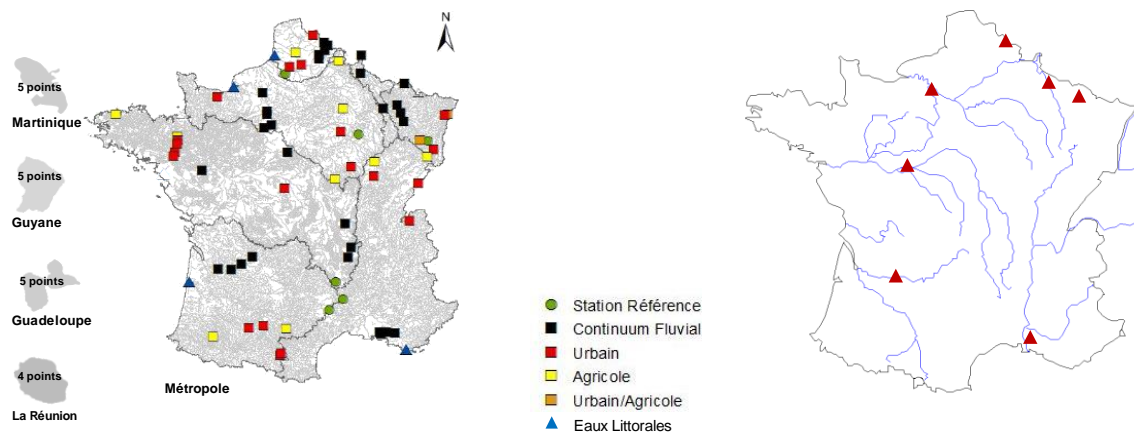


Figure 5. Répartition spatiale des sites (à gauche : sites eaux continentales et eaux littorales en métropole et dans les DROM ; à droite : sites eaux de rejets et boues liquides en métropole)

2.4 Matériels et logistique

Cette étape concerne :

- la sélection des matériels (caisses isothermes, blocs eutectiques, flacons) ;
- le conditionnement des caisses isothermes (étiquetage, insertion des flacons et des blocs eutectiques) ;
- le transport et la livraison auprès des différents organismes de prélèvements en métropole et dans les DROM ;
- l'envoi vers les laboratoires d'analyses.

L'Ineris, responsable de la gestion logistique, a appliqué la même démarche que celle mise en place lors de la campagne prospective de 2012 [1], à savoir, la sélection des fabricants/fournisseurs et du transporteur pouvant garantir les critères suivants :

- Matériels :
 - o Caisses isothermes de différentes contenances et blocs eutectiques (nombre, qualité à restituer le froid) ayant la capacité de maintenir la température à 5 ± 3 °C pendant au moins 48 heures ;
 - o Flacons en verre ambré de capacité 1 L, à col large et équipés de bouchons possédant une capsule inerte vis-à-vis des substances recherchées.
- Transporteur :
 - o Adaptabilité du transporteur face à la multiplicité des sites impliqués (Ineris, stations, organismes de prélèvement, laboratoires...) ;
 - o Acheminement et livraison en main propre des caisses isothermes contenant les échantillons sous 24 heures en métropole et sous 48 heures pour les DROM ;
 - o Acheminement dans des conditions permettant de protéger l'intégrité des produits transportés et de les conserver dans la gamme de température imposée (5 ± 3 °C) par l'utilisation de blocs eutectiques ;
 - o Moyens mis à disposition pour l'accompagnement et le suivi des livraisons (outil en ligne de suivi de passation des commandes et de gestion des expéditions, preuve de livraison...).

La société SOFRIGAM, spécialisée dans la conception et la fabrication d'emballages isothermes et réfrigérants, pour le transport des échantillons à température contrôlée, et connue de l'Ineris pour la qualité et la performance de ses produits lors de l'étude prospective de 2012 a été retenue.

Concernant le volet transport, c'est TNT qui, sur les bases des critères définis ci-dessus, a remporté le marché.

2.5 Réalisation des opérations d'échantillonnage

2.5.1 Déroulement type d'une campagne

L'Ineris, en charge de la logistique, a fourni les glacières (caisses isothermes) conditionnées (i.e., contenant les flacons nécessaires aux échantillonnages et les blocs eutectiques). L'ensemble du matériel (glacières + flacons) a été étiqueté et envoyé par l'Ineris vers les organismes de prélèvement ou le relais transporteur souhaité (Figure 6) sous forme de lots. Chaque lot contenait le matériel nécessaire aux échantillonnages d'eau et de sédiment pour le nombre de stations défini et pour chaque équipe de préleveurs.

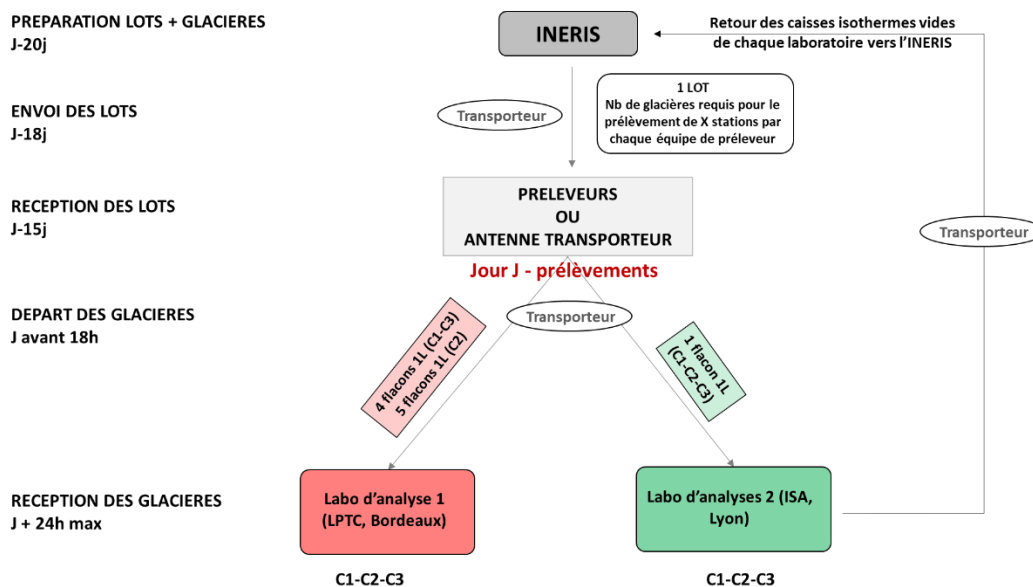


Figure 6. Organisation logistique de la campagne EMNAT 2018 : trajet effectué par chaque lot (glacières et flacons étiquetés, blocs eutectiques) depuis l'Ineris jusqu'à réception par les laboratoires d'analyse et retour vers l'Ineris. Le schéma décrit le cas des échantillonnages réalisés en métropole.

2.5.2 Campagnes d'échantillonnage

Afin d'avoir une représentativité temporelle des concentrations de biocides et surfactants dans les eaux au niveau national, il a été acté de réaliser sur l'année 2018 (Figure 7) :

- 3 campagnes d'échantillonnage (C1, C2, C3) réparties entre avril et décembre 2018 pour les eaux continentales et les MES ;
- 1 campagne d'échantillonnage (C2) sur septembre/octobre 2018 pour les matrices eaux littorales et sédiments ;
- 1 campagne d'échantillonnage conduite entre septembre 2018 et janvier 2019 pour les eaux de sortie et les boues liquides de stations d'épuration.

Au cours de la première campagne (C1) concernant les eaux continentales, chaque équipe de préleveur devait réaliser un blanc terrain (chapitre 2.5.4).

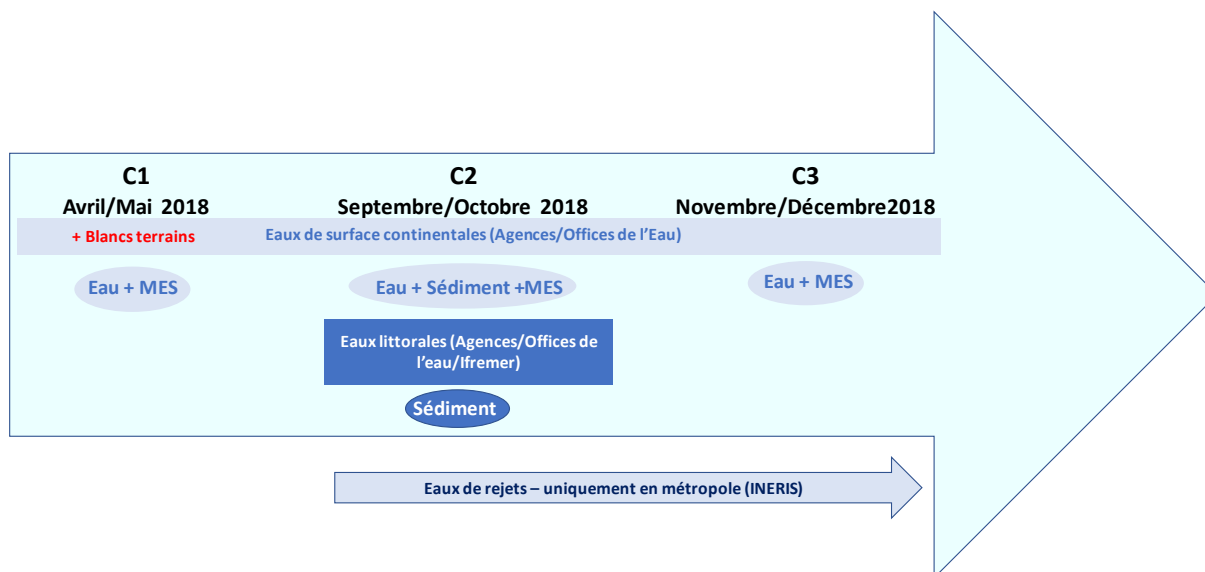


Figure 7. Déroulement des campagnes d'échantillonnage, milieu étudié, matrices prélevées et organisme gérant la prestation d'échantillonnage

Il est à noter que les opérations d'échantillonnage de sédiment dans les DROM se sont étalées sur les campagnes C1 et C2 du fait des conditions climatiques spécifiques aux DROM. Des opérations d'échantillonnage de matières en suspension (MES) dans les eaux de surface ont également été réalisées sur trois sites du bassin Rhin-Meuse pour les trois campagnes à la demande de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse.

2.5.3 Opérations d'échantillonnage

L'étape d'échantillonnage conditionne la validité et la représentativité des analyses subséquentement réalisées. Cette étape est critique pour la comparabilité des données de mesure et l'interprétation des résultats. Des notes techniques ont systématiquement été fournies en amont et pendant la campagne aux organismes de prélèvements intervenants, afin de les sensibiliser à cette problématique. Afin de diffuser l'information jusqu'aux opérateurs de terrain, ces fiches ont également été placées dans les glacières. Ces notes reprenaient les bonnes pratiques d'échantillonnage des eaux de surface et des sédiments dans le cadre de l'analyse des surfactants et des biocides (guide technique Aquaref) en insistant notamment sur les sources de contaminations potentielles.

Lors de chaque campagne, la mesure des paramètres physico-chimiques (pH, T°, conductivité, concentration de l'oxygène dissous, taux de saturation en oxygène de l'eau, T° de l'air...) a été, dans la mesure du possible, réalisée en même temps que l'échantillonnage au niveau de chaque station.

Toutes les informations relatives à l'échantillonnage (type d'échantillonnage mis en œuvre, paramètres physico-chimiques et environnementaux du jour de l'échantillonnage) ont été tracées sur des fiches terrain transmises à l'Ineris via les Agence de l'Eau ou directement par les organismes de prélèvement. Les données « terrain » ont ensuite été compilées par l'Ineris. Ces données ont permis d'identifier les difficultés rencontrées par les opérateurs lors de cette première étape et ont été mises en perspective avec les données analysées dans les cas de résultats suspects constatés lors du traitement de données.

2.5.4 Blancs terrain

Pour les eaux de surface continentales, conformément aux prescriptions techniques émises par l'Ineris et validées par AQUAREF, relatives au contrôle qualité durant la réalisation des opérations d'échantillonnage, un blanc terrain a été réalisé par chaque équipe de préleveur et au démarrage de la campagne (majoritairement durant la campagne C1). Il devait être réalisé de préférence sur une station où l'échantillonnage indirect (passage par un intermédiaire, ce qui augmente le risque de contamination) était mis en œuvre. A défaut, il devait être réalisé sur une station où un échantillonnage direct était mis en œuvre.

L'Ineris, en concertation avec les laboratoires d'analyses, a opté pour l'utilisation d'eau d'Evian® conditionnée en bouteilles en verre comme eau de blanc, celle-ci étant considérée exempte de biocides

et surfactants. Tout le matériel nécessaire à la réalisation du blanc terrain (eau de blanc (Evian®), flaconnage spécifique et glacière dédiée) et le protocole « blanc terrain » à appliquer par les équipes de préleveurs ont été fournis par l'Ineris. Le protocole « blanc terrain » est présenté en Annexe 1.

Ces blancs terrain avaient pour but de mettre en évidence les éventuelles contaminations liées au matériel, aux conditions ambiantes ou à l'opérateur, susceptibles d'avoir lieu lors des opérations d'échantillonnage.

Pour les eaux de rejets, conformément aux prescriptions techniques émises par l'Ineris, l'absence de contamination liée aux matériaux utilisés ou aux échantillonnages successifs, devait être garantie en amont de la campagne par la fourniture de résultats de blancs terrain conformes (absence de paramètres quantifiés) obtenus à l'issue du nettoyage de l'échantillonneur. La liste des substances recherchées a été imposée et correspondait à la liste définie par la norme FD T90-524, à savoir : métaux, hydrocarbures polycycliques aromatiques, phtalates et alkylphénols.

2.5.5 Nombre d'échantillons prévus

Six types d'échantillons ont été prélevés, sur des sites variés de métropole et des DOM. Le Tableau 4 présente le type et le nombre d'échantillons prévus sur chaque typologie de station.

Tableau 4. Type et nombre d'échantillons prévus sur chaque typologie de station

Matrice	Stations Eaux de surface continentales Cours d'eau	Stations Eaux littorales	Stations Eaux de rejets
Eau	252	-	-
Sédiment	72	7	
Eau de sortie de STEU	-	-	7
Boues liquides de STEU	-	-	7
Matières en suspension	9	-	-
Blanc terrain - Eau	30		1*

*Blanc terrain non analysé par les 2 laboratoires sur les substances suivies mais par le prestataire sur la liste de substances définie dans la norme FD T 90-524.

L'échantillonnage des eaux a été prévu sur les 84 stations d'eaux de surface continentales (soit 252 échantillons sur l'ensemble des 3 campagnes). L'échantillonnage de sédiment a été prévu sur 72 stations d'eaux de surface continentales (soit 72 échantillons au total prévus en une unique campagne), et sur les 7 stations d'eaux littorales. L'échantillonnage d'eaux de sortie de station d'épuration de traitement des eaux usées (STEU) et de boues liquides de STEU ont été prévus sur les 7 STEU. Enfin, les échantillons de matières en suspension ont été prélevés sur 3 stations d'eaux de surface continentales du bassin Rhin-Meuse (soit 9 échantillons prévus sur l'ensemble des 3 campagnes). Afin d'évaluer l'impact éventuel de l'étape d'échantillonnage au regard des résultats d'analyses, 31 blancs terrain ont été prévus pour l'étude nationale.

Le bilan des échantillons effectivement prélevés durant la campagne est présenté au chapitre 3.1.

2.6 Réalisation des analyses

Comme indiqué précédemment, les analyses des 53 substances ont été réalisées par l'ISA et le LPTC. Les deux laboratoires ont analysé tous les échantillons prélevés lors de la campagne, et se sont réparti les substances présentées dans le Tableau 5. Le LPTC avait en charge l'analyse de 31 biocides dans l'eau et/ou le sédiment, et l'ISA 5 biocides et 17 surfactants dans l'eau et/ou le sédiment.

2.6.1 Réception et traitement des échantillons

Une fois les échantillons prélevés, ceux-ci étaient placés dans une glacière équipée de blocs eutectiques congelés, et envoyés aux laboratoires par transporteur. A réception, les laboratoires ont systématiquement enregistré la date de réception et la température de la glacière. Les flacons reçus cassés étaient également identifiés afin de reprogrammer et répéter l'échantillonnage lorsque cela a été possible.

Dans le cadre de l'étude des eaux, les substances ont été analysées dans la fraction dissoute de l'échantillon. Tous les échantillons ont été filtrés, dans les 24 h suivant leur réception, avec un filtre GF/F de taille de pores d'environ 0,7 µm. Le laboratoire s'est assuré, avant le début des opérations, que la filtration n'induisait pas de contamination d'échantillon pour les substances visées et a vérifié le recouvrement des analytes (ou les pertes éventuelles occasionnées) lors de cette étape. Après filtration, les échantillons ont été congelés, ou extraits puis conservés sous forme d'extraits jusqu'à l'analyse.

Tous les échantillons de sédiments ont été envoyés au LPTC, qui était en charge de leur pré-traitement et de leur caractérisation. Les échantillons ont été tamisés sous forme humide, le jour de leur réception, à une taille de particules inférieure à 2 mm. Les sédiments tamisés ont été aliquotés et caractérisés sur les paramètres suivants :

- le carbone organique total ;
- le taux de matière sèche ;
- le profil granulométrique sur échantillon brut (humide < 2 mm), pour déterminer a minima le pourcentage de la fraction < 63 µm (fraction limoneuse et argileuse).

Les sédiments tamisés ont été lyophilisés ou séchés à une température inférieure ou égale à 40 °C puis broyés à une taille inférieure à 250 µm environ. Les sédiments traités ont été quartés et conservés à - 18 °C jusqu'à leur analyse. Lorsque les quantités d'échantillon le permettaient, 10 grammes de chaque échantillon ont été envoyés à l'ISA pour analyse.

2.6.2 Méthodes d'analyse

Les substances ont été choisies pour cette étude car des méthodes analytiques étaient disponibles ou en cours de développement. Les laboratoires ont indiqué leur faisabilité en effectuant des tests sur un nombre limité de matrices/échantillons. Cependant, la mise en œuvre des méthodes analytiques sur un panel plus large d'échantillons que celui de la phase de validation avec une grande diversité de propriétés physico-chimiques a mis en évidence pour quelques substances des difficultés analytiques et des problèmes de stabilité dans les conditions de conservation choisies pour l'étude. Il s'agit, pour les matrices eau et eau de rejets, du 2,2-dibromo-2-cyanoacetamide, de la chloramine-T, du dazomet, du dichlofluanid et du méthylène dithiocyanate. Ces substances ont été écartées de l'étude. Dans une future étude, il serait intéressant de rechercher, dans les eaux de surface, les métabolites de ces substances. Les stepanquat GA C16 et C18 étaient instables dans les échantillons d'eau (baisse de la concentration de 30 % au bout de 24 h à 4 °C, pour une concentration à T₀ de 3 µg/L), mais pouvaient être analysés sans difficulté marquée. Ils ont donc été conservés dans la liste des substances de l'étude, avec une vigilance vis-à-vis d'une probable sous-estimation des fréquences de quantification et concentrations déterminées.

Pour les eaux, ce sont donc 42 substances qui ont été suivies lors de cette campagne. Concernant les matrices solides (sédiments, MES et boues), les 43 substances ciblées, y compris le dichlofluanid, ont pu être analysées, toutefois avec parfois des performances analytiques en-deçà de l'objectif fixé, en raison principalement d'effets matrice marqués et variables. Au total, ce sont donc 49 substances qui ont été suivies lors de cette campagne.

Le Tableau 5 présente, pour les 49 substances analysées, les PNEC et les LQ visées dans l'eau, dans l'eau de rejets et dans le sédiment. Les LQ visées pour les boues et les MES étaient similaires à celles pour les sédiments. Il est rappelé ici que les PNEC utilisées pour les besoins de la priorisation de substances ou pour fixer des LQ pertinentes doivent être utilisées avec prudence. Elles sont proposées à partir d'une recherche bibliographique limitée et avec une expertise sommaire compte-tenu du nombre important de substances à traiter : on parlera de PNEC provisoires ou PNECp. De façon générale, elles sont choisies dans une logique de pire cas. On se reportera au référentiel méthodologique établi par le CEP pour plus de détails sur ce sujet [2]. Les LQ visées pour l'analyse des substances ont été placées autant que possible à des niveaux inférieurs à la PNEC. Dans un objectif d'acquisition de connaissance et afin de permettre l'évaluation de la criticité du point vue écotoxicologique associée aux niveaux de concentration des substances, les LQ auraient dû être placées à 1/3 de la PNEC. Cependant, il a été demandé aux laboratoires de fournir des LQ robustes, sur la même base que les exigences imposées aux laboratoires prestataires, dans un court délai. Ceci a déterminé le choix des valeurs ciblées. Il est à noter que la LQ de la méthylisothiazolinone dans l'eau a été placée par erreur à 0,05 µg/L au lieu de 0,005 µg/L.

En accord avec les prescriptions techniques, les LQ des méthodes mises en œuvre sur les eaux, les sédiments, les boues et les MES ont été validées selon la norme NF T 90-210 (2009).

Tableau 5. Valeurs de PNEC et LQ visées pour les 49 substances analysées dans l'eau, l'eau de rejets et/ou le sédiment

Substance	N° CAS	Code SANDRE	Usage	Matrice	Laboratoire	PNEC eau (µg/L)	LQ eau visée (µg/L)	LQ eau de rejets visée (µg/L)	PNEC sédiment (µg/kg)	LQ sédiment visée (µg/kg)
DEET	134-62-3	5797	Biocide	Eau	LPTC	41	0,1	1	-	-
Méthylchloroisothiazolinone	26172-55-4	8252	Biocide	Eau	LPTC	0,28	0,2	2	-	-
Dodécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium	774118-92-2	8304	Biocide	Eau	LPTC	1	1	10	-	-
Tétradécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium	Non défini	8305	Biocide	Eau	LPTC	1	1	10	-	-
Benzisothiazolinone	2634-33-5	8306	Biocide	Eau	LPTC	7,1	5	50	-	-
Méthylisothiazolinone	2682-20-4	8523	Biocide	Eau	LPTC	0,006	0,05 ²	0,05	-	-
Didécyl diméthyl ammonium	7173-51-5	6636	Biocide	Eau/Sédiment	ISA	0,2	0,2	0,4	4848	1000
Dodécyl diméthyl benzyl ammonium	10328-35-5	8297	Biocide	Eau/Sédiment	ISA	1	0,2	0,4	13587	1000
Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium	16287-71-1	8298	Biocide	Eau/Sédiment	ISA	1	0,2	0,4	13587	1000
Dichlofluanid	1085-98-9	1360	Biocide	Eau/Sédiment	LPTC	0,01	0,01	0,1	0,21	0,1
Abamectin	71751-41-2	2007	Biocide	Eau/Sédiment	LPTC	0,001	0,001	0,01	0,28	0,2
Fipronil	120068-37-3	2009	Biocide	Eau/Sédiment	LPTC	0,0008	0,0008	0,008	0,02	0,01
2-Hydroxybiphenyl	90-43-7	2781	Biocide	Eau/Sédiment	LPTC	0,36	0,3	3	122	100
Chlorfenapyr	122453-73-0	2861	Biocide	Eau/Sédiment	LPTC	0,03	0,03	0,3	75	50
Difénacoum	56073-07-5	2982	Biocide	Eau/Sédiment	LPTC	0,002	0,002	0,02	5,7	5
Brodifacoum	56073-10-0	5546	Biocide	Eau/Sédiment	LPTC	0,06	0,05	0,5	28	10
Flocoumafen	90035-08-8	5633	Biocide	Eau/Sédiment	LPTC	0,09	0,09	0,9	6,2	5
(benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate	21564-17-0	5834	Biocide	Eau/Sédiment	LPTC	0,0021	0,002	0,02	0,36	0,3
4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one	64359-81-5	8301	Biocide	Eau/Sédiment	LPTC	0,062	0,05	0,5	7,1	5
Octylisothiazolinone	26530-20-1	8302	Biocide	Eau/Sédiment	LPTC	0,006	0,005	0,05	0,05	0,05
Diclosan	3380-30-1	8308	Biocide	Eau/Sédiment	LPTC	0,48	0,4	4	157	100
Clorophène	120-32-1	8309	Biocide	Eau/Sédiment	LPTC	0,54	0,5	5	517	100

² La LQ de la méthylisothiazolinone dans l'eau a été placée par erreur à 0,05 µg/L au lieu de 0,005 µg/L

Substance	N° CAS	Code SANDRE	Usage	Matrice	Laboratoire	PNEC eau (µg/L)	LQ eau visée (µg/L)	LQ eau de rejets visée (µg/L)	PNEC sédiment (µg/kg)	LQ sédiment visée (µg/kg)
Cétylpyridium	7773-52-6	8310	Biocide	Eau/Sédiment	LPTC	0,025	0,02	0,2	1830	100
Métofluthrine	240494-70-6	8311	Biocide	Eau/Sédiment	LPTC	0,024	0,02	0,2	40	10
Chlorhexidine	55-56-1	8312	Biocide	Eau/Sédiment	LPTC	1	0,5	5	3602	1000
Méthyl nonyl cétone	112-12-9	8315	Biocide	Eau/Sédiment	LPTC	0,23	0,1	1	3,8	3
Hexadécyl diméthyl benzyl ammonium	10328-34-4	8299	Biocide	Sédiment	ISA	-	-	-	1949	1000
Octadécyl diméthyl benzyl ammonium	37612-69-4	8300	Biocide	Sédiment	ISA	-	-	-	1949	1000
Bifenthrine	82657-04-3	1120	Biocide	Sédiment	LPTC	-	-	-	0,08	0,1
1-(4-(2-chloro-a,a,p-trifluorotolyloxy)-2-fluorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzoyl) urea / Flufénoxuron	101463-69-8	1676	Biocide	Sédiment	LPTC	-	-	-	0,05	0,1
Cyfluthrine	68359-37-5	1681	Biocide	Sédiment	LPTC	-	-	-	0,64	0,5
d-Phénothrine	188023-86-1	8307	Biocide	Sédiment	LPTC	-	-	-	19	10
Lauryl sulfate	151-41-7	5282	Surfactant	Eau/Sédiment	ISA	65	10	0,5	1131	1000
2,4,7,9-Tetraméthyl-5-decène-4,7-diol / Surfynol 104	126-86-3	6649	Surfactant	Eau/Sédiment	ISA	16	16	20	59	59
Acide benzène décyl sulfonique (LAS C10)	Non défini	8316	Surfactant	Eau/Sédiment	ISA	1	1	0,4	188	188
Acide benzène undécyl sulfonique (LAS C11)	Non défini	8317	Surfactant	Eau/Sédiment	ISA	1	1	0,4	341	340
Acide benzène dodécyl sulfonique (LAS C12)	Non défini	8318	Surfactant	Eau/Sédiment	ISA	0,2	0,2	0,4	124	120
Acide benzène tridécyl sulfonique (LAS C13)	Non défini	8319	Surfactant	Eau/Sédiment	ISA	0,085	0,085	0,4	98	98
Acide benzène tétradécyl sulfonique (LAS C14)	Non défini	8320	Surfactant	Eau/Sédiment	ISA	Non défini	0,12	0,4	Non défini	100
OP7-11EO / Triton X-100	9002-93-1	8322	Surfactant	Eau/Sédiment	ISA	0,28	0,2	0,4	12	10
1-laureth sulfate	3088-31-1	8323	Surfactant	Eau/Sédiment	ISA	1	1	1	7,96	7,9
2-laureth sulfate	9004-82-4	8324	Surfactant	Eau/Sédiment	ISA	1	1	1	7,96	7,9
N-(2-hydroxyéthyl)dodécylamide / Comperlan 100	68140-00-1	8325	Surfactant	Eau/Sédiment	ISA	1,35	1	0,5	18	18
N-[3-(diméthylamino)propyl]octadécylamide / Incromine sd	7651-02-7	8326	Surfactant	Eau/Sédiment	ISA	0,51	0,5	0,4	5339	1000
Ethylhexyl sulfate	72214-01-8	8327	Surfactant	Eau/Sédiment	ISA	11	10	1	165	100
C16 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C16)	157905-74-3 (forme C16-C18)	8328	Surfactant	Eau/Sédiment	ISA	1	1	0,5	1,6	1,6
C18 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C18)	157905-74-3 (forme C16-C18)	8329	Surfactant	Eau/Sédiment	ISA	1	1	0,5	1,6	1,6

Substance	N° CAS	Code SANDRE	Usage	Matrice	Laboratoire	PNEC eau (µg/L)	LQ eau visée (µg/L)	LQ eau de rejets visée (µg/L)	PNEC sédiment (µg/kg)	LQ sédiment visée (µg/kg)
Laurylpyridinium	15416-74-7	8330	Surfactant	Eau/Sédiment	ISA	0,047	0,04	0,2	312	300
Hexadécylbétaine	693-33-4	8331	Surfactant	Eau/Sédiment	ISA	1	1	0,2	353	300

2.6.3 Contrôles qualité

A l'instar de ce qui a été mis en œuvre pour les opérations d'échantillonnage, des contrôles qualité au laboratoire ont été réalisés pour l'analyse des substances ciblées. Parmi les contrôles listés dans les prescriptions techniques, des contrôles flacon, des blancs méthode et des contrôles LQ ont été effectués. Les contrôles flacon, réalisés avant la 1^{ère} campagne, avaient pour but de s'assurer que le flaconnage fourni était exempt des substances suivies. Les blancs méthodes (pour les matrices eau et sédiment), réalisés à chaque campagne au moins en triplicat, avaient pour but d'évaluer la nature et le niveau des contaminations éventuelles inhérentes aux processus analytiques. Les contrôles LQ, réalisés en début et fin de chaque série analytique au niveau de la LQ visée, avaient pour but de s'assurer du respect des LQ lors de l'analyse des échantillons.

2.7 Récupération, qualification, validation et mise à disposition des données

Chaque échantillonnage (eaux, sédiment, MES, boues) a généré deux types de données :

- des données « terrain » correspondant au type d'échantillonnage, aux paramètres physico-chimiques et environnementaux du jour de l'échantillonnage ;
- des données d'analyses correspondant aux concentrations des substances suivies.

Les données « terrain » ont été produites par les préleveurs dans le cadre des marchés prélèvements de chaque Agence et Office de l'Eau, dont a bénéficié la campagne EMNAT 2018. Ces données « terrain » ont été récupérées à l'issue de chaque campagne d'échantillonnage. Les données d'analyses ont été fournies par les laboratoires (ISA, LPTC) dans un fichier Excel préparé par l'Ineris, pour faciliter l'homogénéité de la restitution des résultats et de l'exploitation.

A l'issue de chaque campagne (C1, C2, C3), étaient produits :

- un fichier Excel complété par l'Ineris qui compilait les données « terrain » pour toutes les stations échantillonnées,
- deux fichiers Excel, un par laboratoire d'analyse, contenant les résultats de toutes les analyses.

La Figure 8 présente les étapes de qualification, de traitement et de mise à disposition des données. Les fichiers de données terrain et de données analyses ont été soumis à des contrôles de cohérence automatisés³ (contrôle de niveau 1) puis validés par expert (contrôle de niveau 2). Les données d'analyses ont ensuite été validées par le Comité de Suivi Technique de la campagne. Puis, les fichiers de données d'analyses et de terrain ont été agrégés pour être bancarisés. Une fois bancarisées, les données terrain et analyses ont été exploitées. Elles ont également été préparées pour être mises à disposition du public.

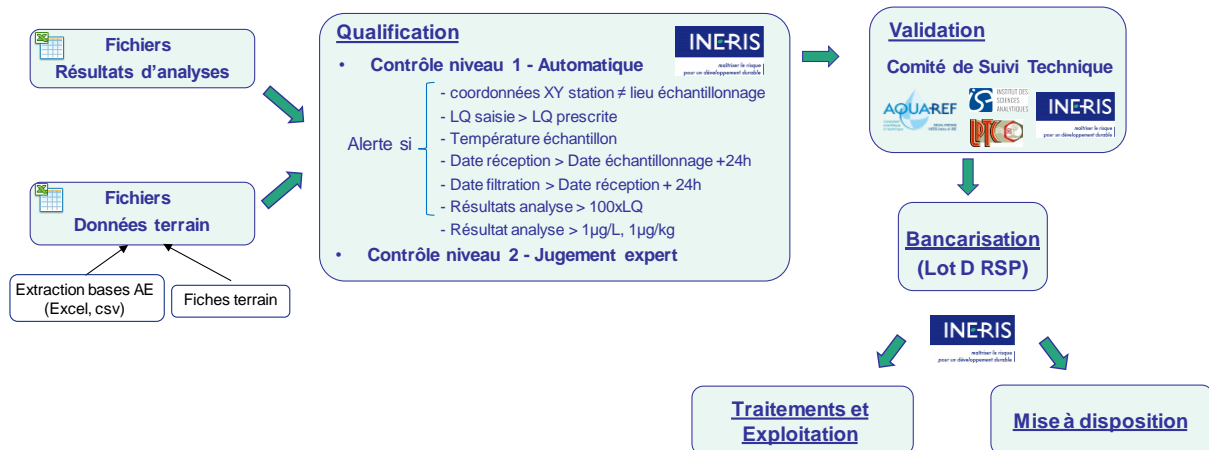


Figure 8. Description des étapes de qualification, de traitement et de mise à disposition des données

³ Contrôles des prélèvements et analyses EMNAT - Développement de la base de données SUPREMA2 et bancarisation des données - Ineris - 172900 - 2258929

3 Exploitation qualitative des données

3.1 Taux de réalisation des échantillonnages et des analyses

Les opérations d'échantillonnage et d'analyse se sont globalement réalisées avec succès pour toutes les matrices. Le Tableau 6 présente le nombre d'échantillons prélevés et analysés sur le nombre prévu pour les matrices eau de surface, sédiment, eau de rejets et boues, et MES.

Pour les eaux de surface, près de 99 % des échantillonnages et près de 95 % des analyses d'échantillons et de blancs ont été effectués. Trois échantillonnages n'ont pu être réalisés en raison d'un étiage sévère constaté sur les cours d'eau ou de problème de logistique. Quelques analyses n'ont pu être mises en œuvre en raison de flacons réceptionnés cassés ou à des dates postérieures à J+3 (en métropole) par les laboratoires.

Pour les sédiments, près de 85 % des échantillonnages ont été effectués. Douze échantillonnages de sédiment n'ont pu être réalisés, dont onze sur les douze initialement prévus dans le bassin Rhône-Méditerranée-Corse. La totalité des échantillons de sédiment prélevés ont été analysés par l'ISA. Le LPTC en revanche a analysé 64 échantillons sur les 67 prélevés. Trois échantillons ont été analysés uniquement par l'ISA car la quantité de matière était insuffisante pour que les deux laboratoires puissent conduire leurs analyses.

Enfin, quasiment tous les échantillons d'eau de rejets, de boues d'épuration et de MES prévus ont été prélevés et analysés. Seul un échantillon d'eau de rejet n'a été analysé par l'ISA, car il a été réceptionné plus de 7 jours après l'échantillonnage.

Tableau 6. Réalisation des opérations d'échantillonnage et d'analyse lors de la campagne EMNAT 2018

Matrices	Campagnes de mesures		
Eau de surface	C1	C2	C3
Echantillonnage	84/84 stations 30 blancs terrain	81/84 stations	84/84 stations
Analyse ISA	82/84 échantillons 28/30 blancs	80/81 échantillons	83/84 échantillons
Analyse LPTC	80/84 échantillons 27/30 blancs	79/81 échantillons	79/84 échantillons
Sédiment	C1-C2-C3		
Echantillonnage	67/79 stations		
Analyse ISA	67/67 échantillons		
Analyse LPTC	64/67 échantillons		
Eaux de STEP/Boues	C1	C2-C3	
Echantillonnage	-	7/7 stations	
Analyse ISA	-	13/14 échantillons	
Analyse LPTC	-	14/14 échantillons	
MES	C1	C2	C3
Echantillonnage	3/3 stations	3/3 stations	3/3 stations
Analyse ISA	3/3 échantillons	3/3 échantillons	3/3 échantillons
Analyse LPTC	3/3 échantillons	3/3 échantillons	3/3 échantillons

En vert, les opérations réalisées à 100 % et en bleu les opérations réalisées à un taux < 100 %

3.2 Qualification du jeu de données

Sur la base des échantillons prévus, 14447 données d'analyse étaient prévues. Du fait de l'impossibilité de prélever et/ou d'analyser certains échantillons, certaines données n'ont pu être acquises et 13916 données ont finalement été collectées pour les matrices eau, sédiment, eau de rejet, boues et MES (Tableau 7), soit 96,3 % du nombre de données prévues. Le pourcentage de données collectées pour chaque matrice était compris entre 93,2 et 100 % (Tableau 7).

Pour les matrices eau, sédiment, eau de rejet et boue, entre 22 et 79 % des données totales traitées ont été qualifiées incertaines après contrôles automatiques et/ou avis d'expert, le plus souvent parce que :

- les échantillons ont été reçus plus de 24 h après l'opération d'échantillonnage pour la métropole, et plus de 72 h après l'opération d'échantillonnage dans les DOM,
- la température des échantillons à réception au laboratoire était supérieure à 10 °C, le plus souvent pour les échantillons reçus tardivement au laboratoire.

Pour les MES, 100 % des données ont été considérées incertaines car la température des échantillons était supérieure à 10 °C à leur arrivée au laboratoire.

Tableau 7. Bilan des nombres de données relatives aux différentes matrices suivies, en métropole et dans les DROM

Nombre de données	Métropole					DROM	
	Eau	Sédiment	Eau de rejet	Boues	MES	Eau	Sédiment
Données non acquises	320	63	20	0	0	128	0
Données incertaines	1808	788	234	173	387	950	473
Données correctes	6440	1428	40	128	0	938	129
% de données collectées	96,3	97,2	93,2	100,0	100,0	93,7	100,0
% de données incertaines	21,9	35,6	85,4	57,5	100,0	50,3	78,6
Données traitées							
Données totales	8248	2216	274	301	387	1888	602
Données quantifiées	1033	351	44	130	127	231	51
Données non quantifiées	7215	1865	230	171	260	1658	551

Compte-tenu du fait que les données incertaines l'étaient le plus souvent en raison de la réception tardive des échantillons ou à une température non conforme, et en supposant pour ces échantillons, dans le pire des cas, une sous-estimation des concentrations, les données incertaines ont été considérées utilisables pour cette première exploitation. Les données incertaines et les données correctes ont donc été sélectionnées pour réaliser les traitements statistiques.

4 Limites de quantification atteintes et contrôles qualité

Les résultats des contrôles qualité ont permis d'évaluer les opérations d'échantillonnage et d'analyses en matière de contamination, et de vérifier l'atteinte de la limite de quantification visée lors des analyses. Il est à noter que ces résultats n'ont pas été pris en compte lors de la qualification des données, aussi bien automatique que via avis d'expert (Figure 8).

4.1 Limites de quantification atteintes dans les eaux de surface et les sédiments

En accord avec les prescriptions techniques, les LQ des méthodes mises en œuvre sur les eaux, les sédiments, les boues et les MES ont été validées selon la norme NF T 90-210 (2009). Les LQ ciblées dans cette étude ont été atteintes pour une très grande majorité des analyses. Ceci constitue une performance, au regard du niveau des LQ ciblées, du niveau de robustesse prescrit (validation des LQ selon la norme NF T90-210), et des difficultés analytiques rencontrées pour certaines substances.

4.1.1 Comparaison des LQ moyennes aux LQ ciblées

Matrice Eau

Pour les échantillons d'eau de surface et d'eau de rejets, toutes les LQ ciblées ont pu être atteintes. La Figure 9 présente les ratios de la LQ moyenne atteinte, calculée à partir des LQ rendues avec les résultats des analyses des échantillons par les laboratoires, et de la LQ ciblée, pour les échantillons d'eau de surface de métropole et DROM. Dans la famille des biocides, les LQ moyennes du tétradécyl diméthyl benzyl ammonium, du didécyl diméthyl ammonium, du dodécyl diméthyl benzyl ammonium et du fipronil étaient bien inférieures à la LQ ciblée (ratios compris entre 0,20 et 0,38). Pour les 21 autres biocides, ce ratio était égal à 1. Le ratio de la LQ moyenne et de la ciblée de la méthylisothiazolinone était également égal à 1. Il est toutefois rappelé que la LQ ciblée a été placée par erreur à 0,05 µg/L au lieu de 0,005 µg/L. Dans la famille des surfactants, les LQ de toutes les substances sauf le LAS C14 étaient inférieures aux LQ ciblées, avec des ratios allant de 0,01 à 0,85.

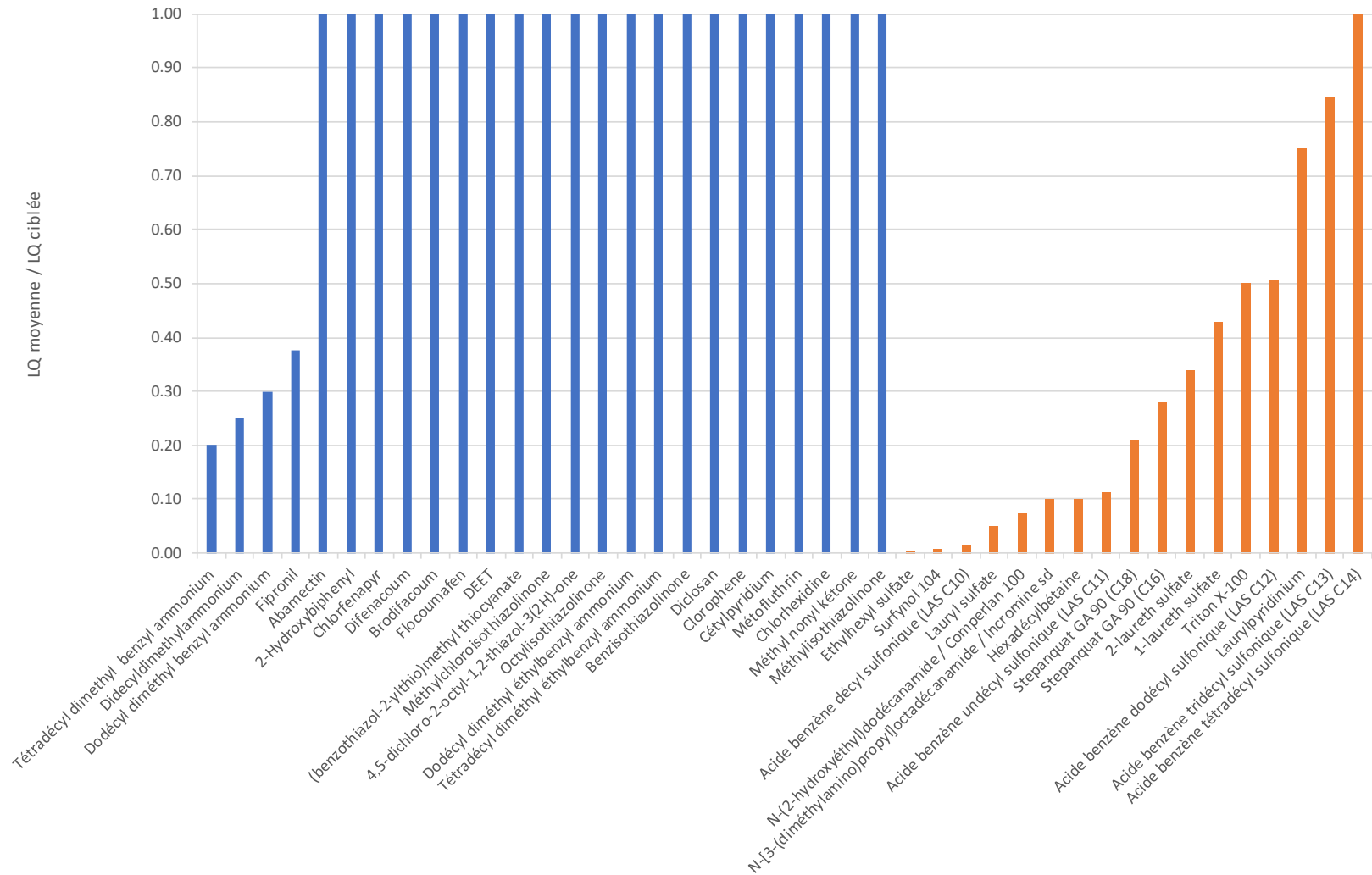


Figure 9. Ratios de la LQ moyenne et de la LQ ciblée pour les biocides (en bleu) et les surfactants (en orange) pour les échantillons d'eau

Matrice Sédiment

Pour la matrice sédiment, toutes les LQ visées ont pu être atteintes hormis pour le dichlofluanid, le triton X-100, le 1-laureth sulfate, le 2-laureth sulfate, et les stepanquat GA 90 (C16) et stepanquat GA 90 (C18) dans le sédiment. Pour la matrice boue, les LQ de 12 substances sur 43 n'ont pas pu être atteintes. Il s'agit du dichlofluanid, du fipronil, de la bifenthrine, de la cyfluthrine, de la d-phénothrine, du surfynol 104, du triton X-100, du 1-laureth sulfate, du 2-laureth sulfate, du comperlan 100, et des stepanquat GA 90 (C16) et stepanquat GA 90 (C18). Les méthodes d'analyse développées pour le sédiment ont été mises en œuvre pour l'analyse des boues. Ainsi, 6 des 12 substances dont la LQ visée n'a pu être atteinte pour les boues étaient également problématiques pour l'analyse des sédiments. Des difficultés analytiques supplémentaires, spécifiques à la matrice boue (effets matrices), ont été rencontrées et ont conduit à l'impossibilité d'atteindre la LQ visée pour 6 substances supplémentaires.

La Figure 10 présente les ratios de la LQ moyenne atteinte et de la LQ ciblée, pour les échantillons de sédiment. Dans la famille des biocides, les LQ moyennes du tétradécyl diméthyl benzyl ammonium, du dodécyl diméthyl benzyl ammonium, de l'hexadécyl diméthyl benzyl ammonium, de l'octadécyl diméthyl, du benzyl ammonium, didécyldiméthylammonium, du flufénoxuron et de la bifenthrine étaient inférieures à la LQ ciblée (ratios compris entre 0,02 et 0,80). Pour 18 autres biocides, ce ratio était égal à 1, et pour le dichlofluanid le ratio était égal à 10. Dans la famille des surfactants, les LQ atteintes de 12 substances sur 17 étaient inférieures aux LQ ciblées, avec des ratios allant de 0,03 à 0,72. En revanche, ce ratio pour le triton X-100 était égal à 4,8, ceux pour les laureth sulfate étaient de 15,7 et 20, et ceux pour les stepanquats GA étaient de 27,8 et 36,9.

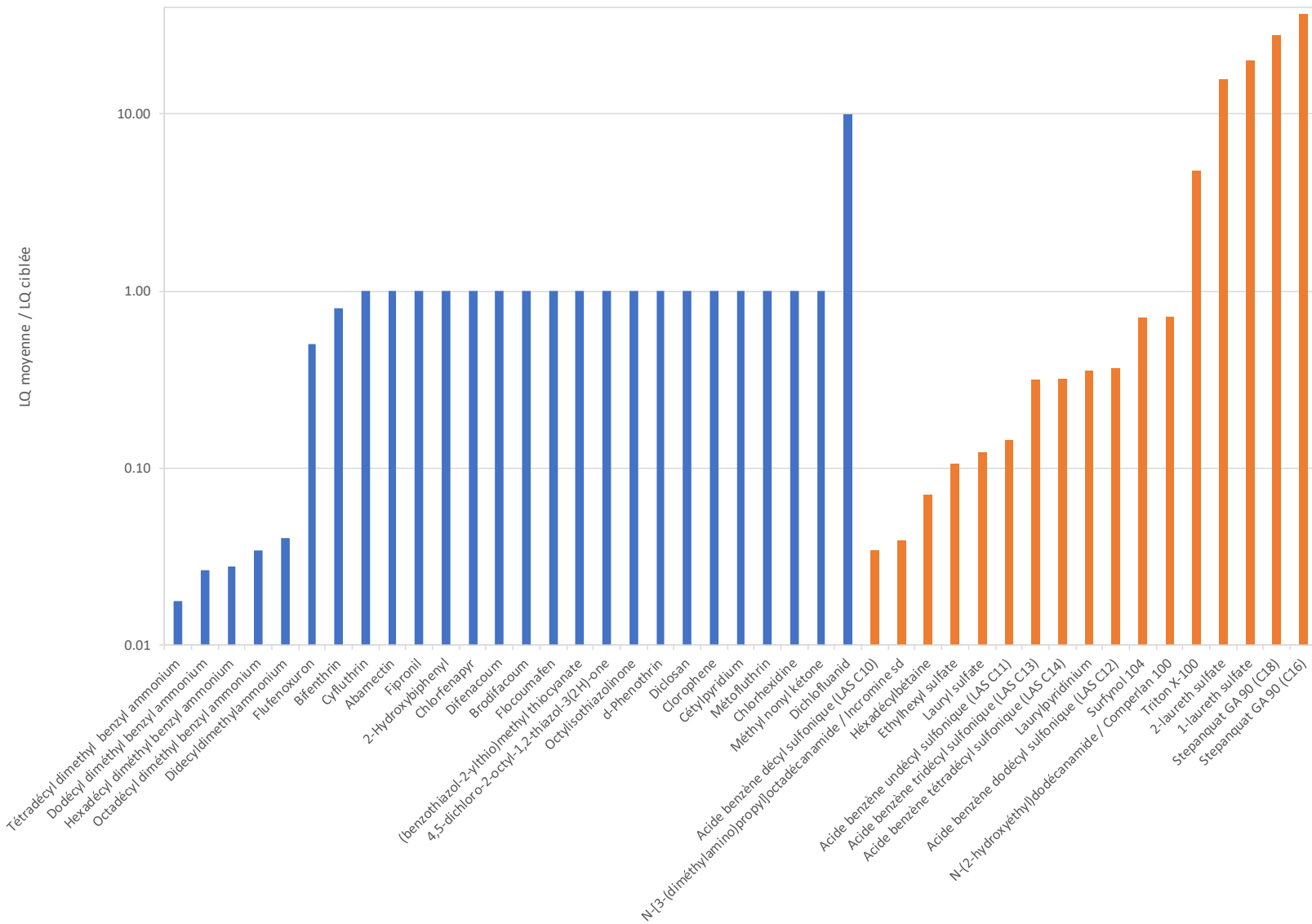


Figure 10. Ratios de la LQ moyenne et de la LQ ciblée pour les biocides (en bleu) et les surfactants (en orange) pour les échantillons de sédiment

4.1.2 Comparaison des LQ moyennes aux PNEC

Comme indiqué au chapitre 2.2, atteindre des LQ à 1/3 de la PNEC permet de remplir l'objectif d'acquisition de connaissance et d'évaluer la criticité du point vue écotoxicologique associée aux niveaux de concentration des substances avec des données robustes. Les LQ moyennes atteintes pour les analyses des échantillons d'eau et de sédiment ont donc été comparées aux PNEC.

Matrice Eau

La Figure 11 présente les ratios des LQ moyennes et des PNEC des substances analysées dans l'eau. Les substances peuvent être réparties en 4 classes selon la valeur du ratio :

- **Ratio $\leq 0,3$** : l'évaluation de la criticité du dépassement de PNEC peut être faite de façon robuste
Ces substances sont, pour les biocides, le DEET, le tétradécyl diméthyl benzyl ammonium, le dodécyl diméthyl benzyl ammonium et le didécyldiméthylammonium. Pour les surfactants, il s'agit de l'éthylhexyl sulfate, du surfynol 104, du lauryl sulfate, des LAS C10 et C11, du comperlan 100, de l'incromine sd, de l'hexadécylbétaine et des stepanquat GA 90 (C18) et (C16).
- **$0,3 < \text{Ratio} \leq 0,5$** : l'évaluation de la criticité du dépassement de PNEC peut être faite, mais de moins façon robuste
Pour les biocides, il s'agit du fipronil, de la méthyl nonyl cétone et de la chlorhexidine. Pour les surfactants, ces substances sont les 1- et 2-laureth sulfate et le triton X-100.
- **$0,5 < \text{Ratio} \leq 1$** : l'évaluation de la criticité du dépassement de PNEC peut être faite, mais il convient d'être vigilant quant aux résultats obtenus
Ces substances sont, pour les biocides, la benzisothiazolinone, la méthylchloroisothiazolinone, le cétylpyridium, la 4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one, le 2-hydroxybiphényle, le brodifacoum, l'octylisothiazolinone, le diclosan, la métofluthrine, le chlorophène, le (benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate, l'abamectin, le chlorfenapyr, le difénacoum, le flocoumafen, le dodécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium et le tétradécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium. Pour les surfactants, il s'agit des LAS C12 et C13 et du laurylpyridinium.
- **Ratio > 1** : l'évaluation de la criticité du dépassement de PNEC ne peut être faite correctement
Seule la méthylisothiazolinone appartient à cette classe. Il est rappelé que la LQ de la méthylisothiazolinone dans l'eau a été placée par erreur à 0,05 µg/L au lieu de 0,005 µg/L.

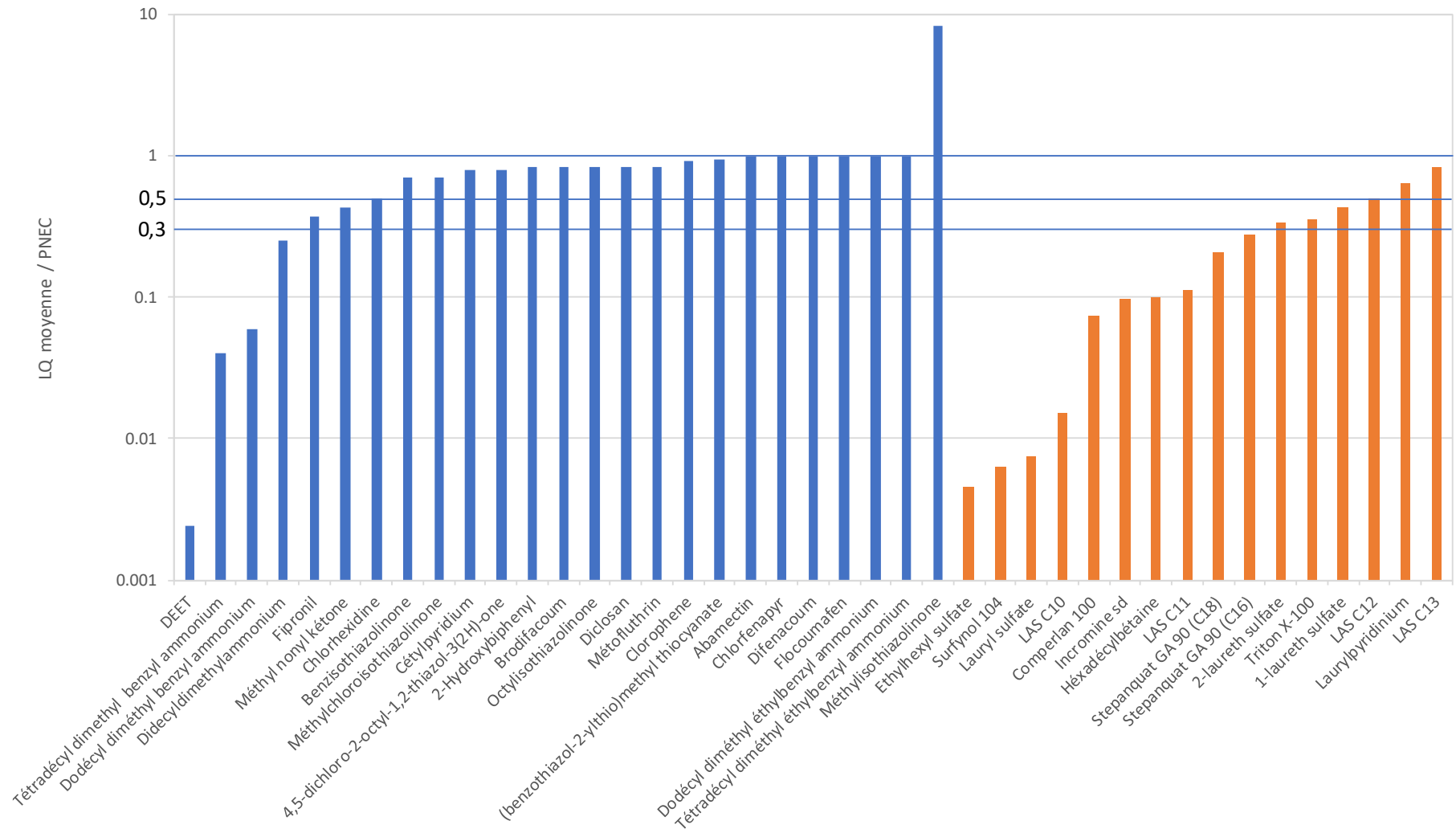


Figure 11. Ratios de la LQ moyenne et de la PNEC pour les biocides (en bleu) et les surfactants (en orange) pour les échantillons d'eau

Matrice Sédiment

La Figure 12 présente les ratios des LQ moyennes et des PNEC des substances analysées dans le sédiment. Les substances peuvent être réparties en 4 classes selon la valeur du ratio :

- **Ratio $\leq 0,3$** : l'évaluation de la criticité du dépassement de PNEC peut être faite de façon robuste
Ces substances sont, pour les biocides, le tétradécyl diméthyl benzyl ammonium, le dodécyl diméthyl benzyl ammonium, le didécyldiméthylammonium, l'hexadécyl diméthyl benzyl ammonium, l'octadécyl diméthyl benzyl ammonium, le cetylpyridium, le chlorophene, la métoluthrin et la chlorhexidine. Pour les surfactants, il s'agit de l'incromine sd, des LAS C10 et C11, de l'hexadécylbétaine, de l'éthylhexyl sulfate et du lauryl sulfate.
- **$0,3 < \text{Ratio} \leq 0,5$** : l'évaluation de la criticité du dépassement de PNEC peut être faite, mais de moins façon robuste
Pour les biocides, il s'agit du brodifacoum et du fipronil. Pour les surfactants, ces substances sont les LAS C12, C13 et du laurylpyridinium.
- **$0,5 < \text{Ratio} \leq 1$** : l'évaluation de la criticité du dépassement de PNEC peut être faite, mais il convient d'être vigilant quant aux résultats obtenus
Ces substances sont, pour les biocides, la d-phenothrine, le diclosan, le chlorfenapyr, la 4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one, l'abamectine, la cyfluthrine, la méthyl nonyl kétéone, le flocoumafen, le 2-hydroxybiphényl, le (benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate, le difenacoum, le flufénoxuron, la bifenthrine et l'octylisothiazolinone. Pour les surfactants, il s'agit du surfynol 104 et du comperlan 100.
- **Ratio > 1** : l'évaluation de la criticité du dépassement de PNEC ne peut être faite correctement
Il s'agit du dichlofluanid, pour les biocides, et, pour les surfactants, du triton X-100, des 1- et 2-laureth sulfate, et des stepanquat GA 90 (C16) et (C18).

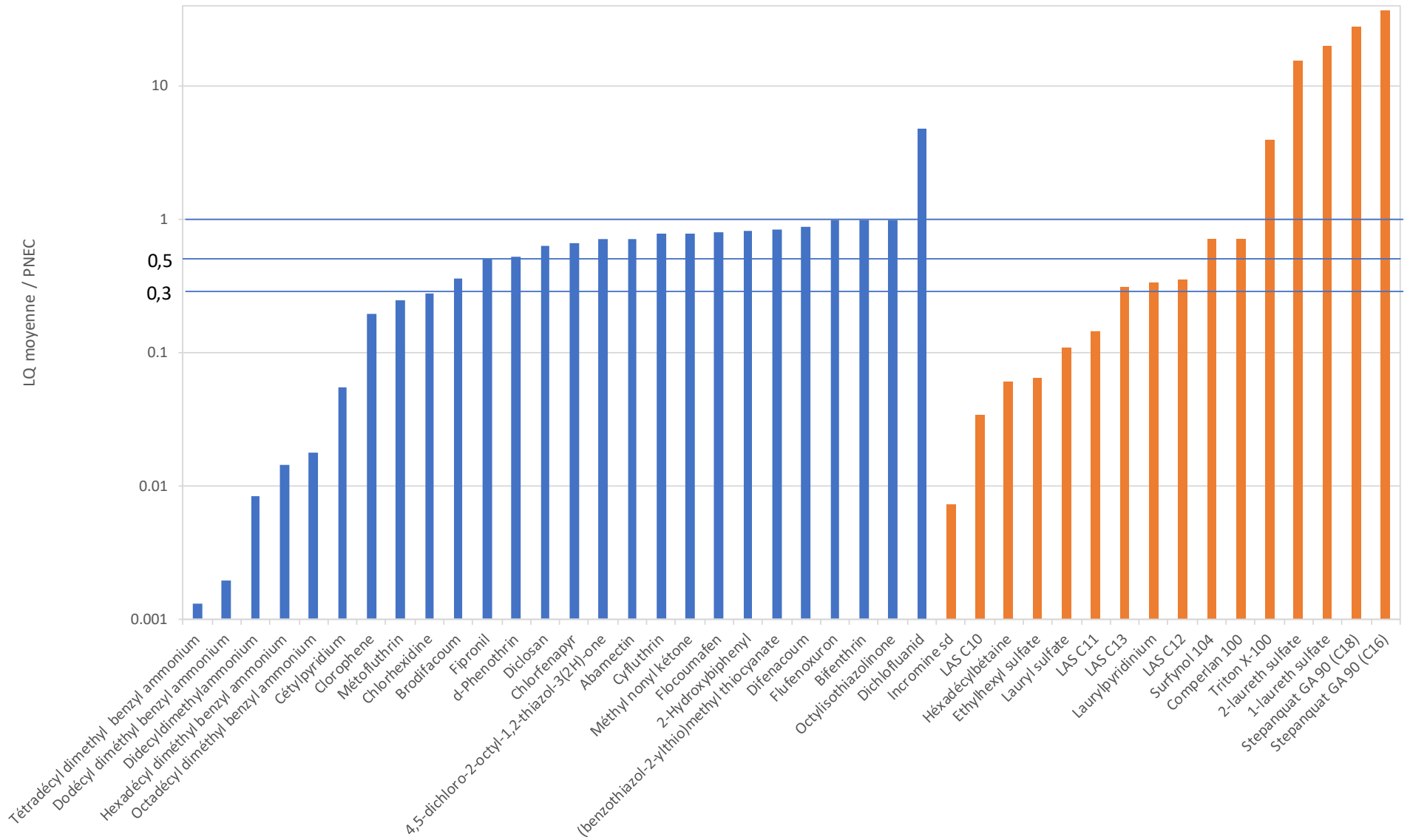


Figure 12. Ratios de la LQ moyenne et de la PNEC pour les biocides (en bleu) et les surfactants (en orange) pour les échantillons de sédiment

4.2 Contrôles qualité réalisés par les laboratoires

4.2.1 Contrôles Flacon

Avant le début des campagnes, des tests ont été effectués sur différents types de flacons en verre et les septa, à l'aide de procédures de nettoyage (calcination, lavage au solvant, aucun traitement) afin de sélectionner le flaconnage le plus adéquat, particulièrement vis-à-vis de la contamination par les substances visées. Pour les échantillons liquides, trois types de flacon avec septa différents ont été testés. Les résultats ont montré que les échantillons d'eau testés contenus dans des flacons avec septa en PTFE, aussi bien calcinés que lavés et calcinés avant utilisation, ne présentaient aucune substance quantifiée. Ces flacons ont ensuite été utilisés calcinés pour les opérations d'échantillonnage.

Les mêmes flacons ont été utilisés pour les échantillons solides. Des tests ont été conduits avec du sable pyrolysé traité sous différentes modalités (soumis ou non à broyage, tamisage et lyophilisation) puis placé dans les flacons. Les résultats ont montré que les sables analysés ne présentaient aucune substance quantifiée.

4.2.2 Blancs méthode

Au moins trois blancs méthodes par campagne, soit neuf blancs méthodes, ont été réalisés lors des analyses des échantillons d'eau. Les résultats d'analyse ont montré une légère contamination par les LAS lors du processus analytique. Le Tableau 8 présente les résultats quantifiés des blancs méthode dans l'eau. Sur les 42 substances recherchées, aucune substance n'a été quantifiée lors de la campagne 1, 2 substances lors de la campagne 2, et 4 substances lors de la campagne 3, à des niveaux proches de la LQ. Les ratios des concentrations des substances dans les blancs et de la LQ étaient compris entre 1,07 et 1,65.

Tableau 8. Substances et concentrations retrouvées dans les blancs méthode réalisés sur l'eau

Substance	Code Sandre	LQ (µg/L)	Résultat (µg/L)	Ratio Résultat vs LQ
<i>Campagne 2</i>				
Acide benzène décyl sulfonique LAS C10	8316	0,015	0,016	1,07
Acide benzène undécyl sulfonique LAS C11	8317	0,113	0,163	1,44
<i>Campagne 3</i>				
Acide benzène décyl sulfonique LAS C10	8316	0,015	0,022	1,47
Acide benzène undécyl sulfonique LAS C11	8317	0,113	0,187	1,65
Acide benzène dodécyl sulfonique LAS C12	8318	0,101	0,127	1,26
Acide benzène tridécyl sulfonique LAS C13	8319	0,072	0,082	1,14

Deux blancs méthode ont été réalisés lors des analyses des échantillons de sédiment. Aucune substance n'a été quantifiée.

4.2.3 Contrôles LQ

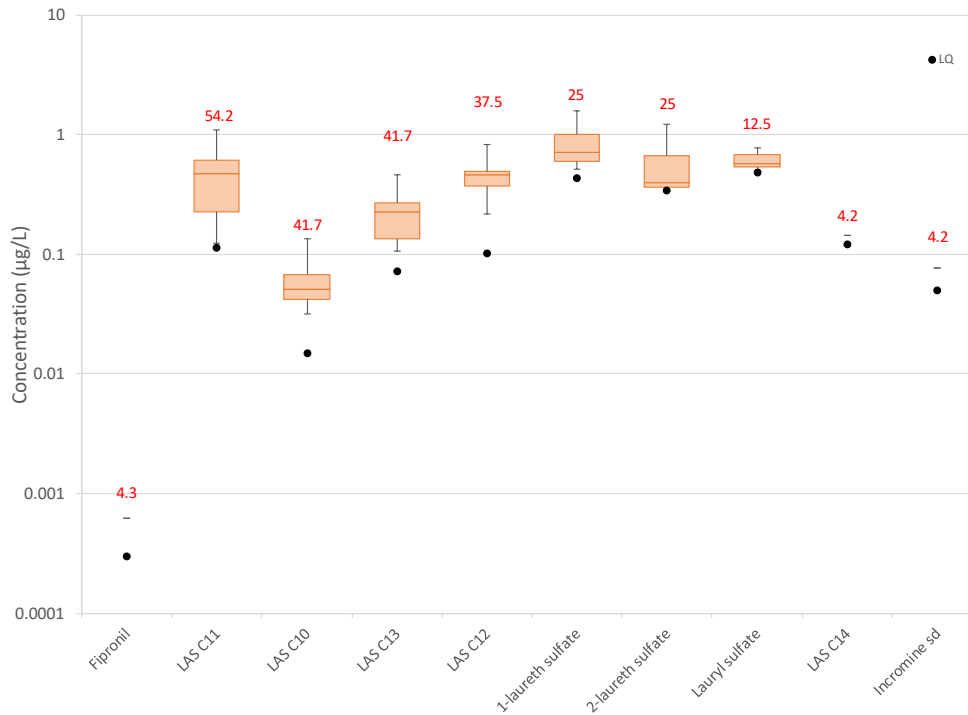
Les contrôles LQ des échantillons d'eau d'Evian dopés, extraits et analysés en début et fin de chaque série analytique, avaient pour but de s'assurer du respect des LQ visées lors de l'analyse des échantillons. Pour les échantillons d'eau, les contrôles LQ étaient satisfaisants, puisque compris entre 80 et 120 % de la valeur de LQ validée dans la majorité des cas. Les contrôles LQ étaient compris entre 120 et 160 % de la valeur validée dans tous les autres cas sauf pour l'éthylhexyl sulfate, pour lequel le contrôle LQ était proche de 185 % de la valeur validée.

Pour les échantillons de sédiment, les contrôles LQ étaient compris entre 80 et 120 % de la valeur de LQ validée dans 89 % des cas. Les contrôles LQ étaient compris entre 120 et 160 % de la valeur prescrite dans les autres 11 % des cas.

4.3 Blancs terrain

Comme indiqué au chapitre 2.5.4, un blanc terrain a été réalisé par chaque équipe de préleveur et au démarrage de la campagne (majoritairement durant la campagne C1). Il devait être réalisé de préférence sur une station où l'échantillonnage indirect (passage par un intermédiaire, ce qui augmente le risque de contamination) était mis en œuvre. A défaut, il devait être réalisé sur une station où un échantillonnage direct était mis en œuvre.

En métropole, 24 blancs terrain eau ont été analysés par l'ISA et 23 par le LPTC (Tableau 6). Dix substances sur les 42 analysées par les deux laboratoires ont été quantifiées dans les blancs terrain. La Figure 13 montre les fréquences de quantification et les concentrations de ces substances.

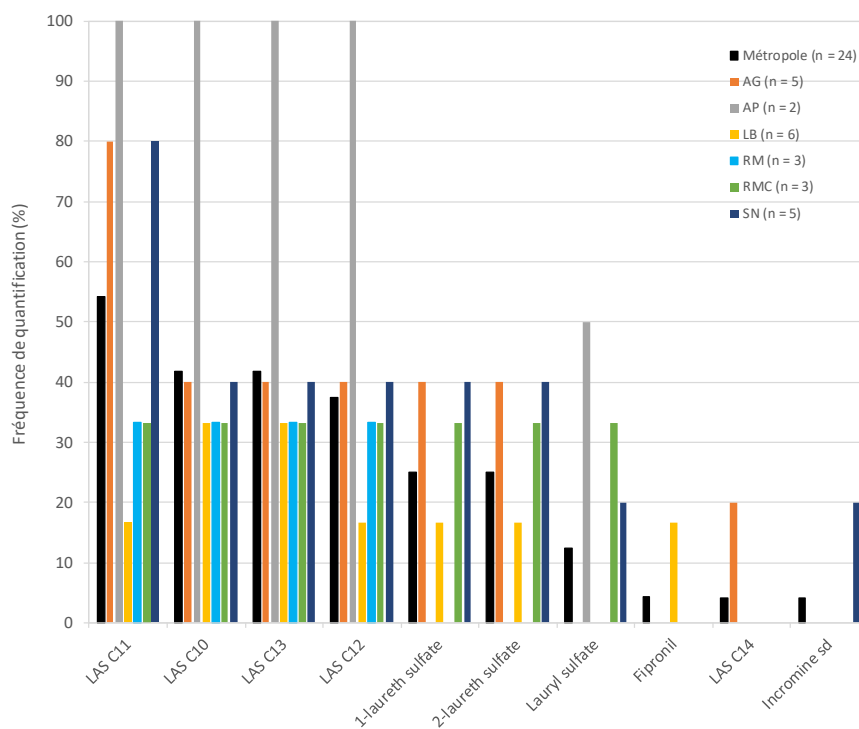


Les chiffres en rouge au-dessus des boîtes à moustaches représentent les fréquences de quantification des substances. Les substances sont classées par usage (orange pour les surfactants ; le fipronil à gauche du graphique est le seul biocide quantifié), et dans l'ordre décroissant des fréquences de quantification.

Figure 13. Concentrations des substances quantifiées dans les blancs terrain réalisés en métropole

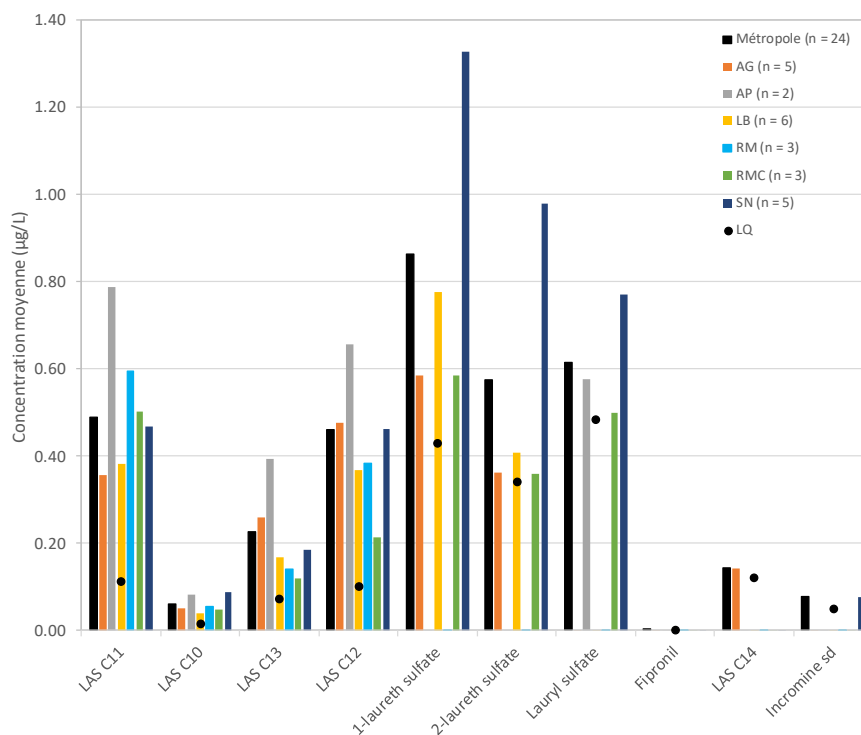
Neuf surfactants ont été quantifiés, à des fréquences comprises entre 4 et 54 % et à des niveaux de concentrations allant jusqu'à 0,8 µg/L. Le fipronil était le seul biocide quantifié dans un blanc terrain, à un niveau de concentration égal à 2 fois la LQ atteinte (soit 0,0006 µg/L).

La Figure 14 présente les fréquences de quantification des substances quantifiées dans les blancs terrain réalisés en métropole et dans chaque bassin. La figure montre l'effet des pratiques des préleveurs de chaque bassin sur les fréquences de quantification des substances visées dans les blancs terrain. Les fréquences de quantification des LAS C10 à C13 dans le bassin Artois-Picardie étaient les plus élevées (100 %). C'est cependant le bassin où le moins de blancs terrain ont été réalisés (deux blancs terrain, contre 3 à 6 dans les autres bassins), parce que seuls deux équipes de préleveurs se sont chargés des échantillonnages sur ce bassin. Les bassins Adour-Garonne et Seine-Normandie sont les bassins qui affichent les fréquences de quantification les plus élevées après le bassin Artois-Picardie avec 80 % pour le LAS C11 et 40 % pour les LAS C10, C12 et C13.



Les substances sont classées dans l'ordre décroissant des fréquences de quantification à l'échelle de la métropole.
 AG : Adour-Garonne, AP : Artois-Picardie, LB : Loire-Bretagne, RM : Rhin-Meuse, RMC : Rhône-Méditerranée-Corse, SN : Seine-Normandie.
 n = nombre d'échantillons

Figure 14. Fréquences de quantification des substances quantifiées dans les blancs terrain réalisés en métropole et dans chaque bassin



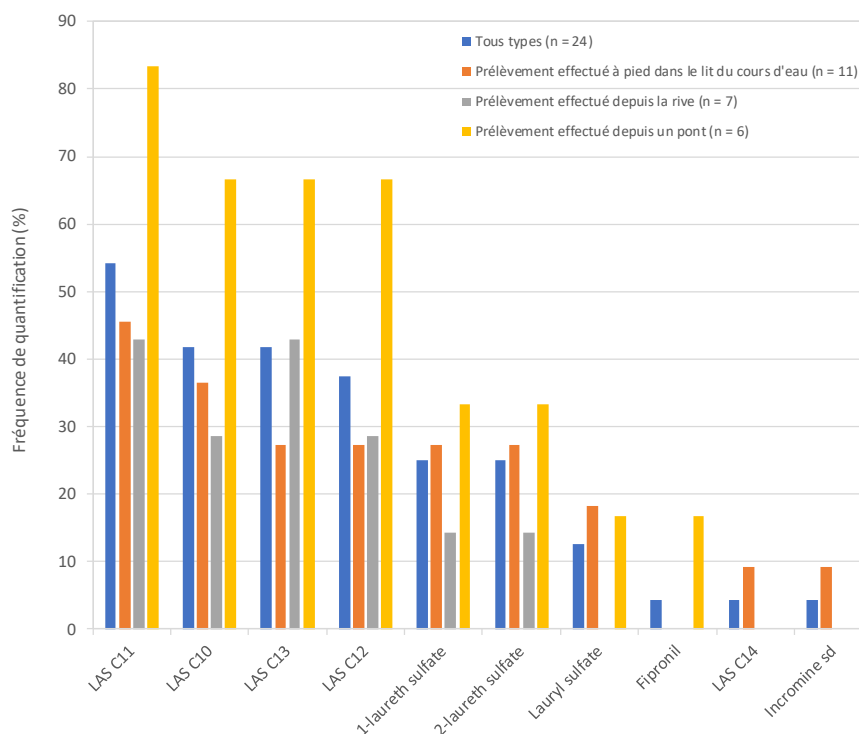
Les substances sont classées dans l'ordre décroissant des fréquences de quantification à l'échelle de la métropole.
 AG : Adour-Garonne, AP : Artois-Picardie, LB : Loire-Bretagne, RM : Rhin-Meuse, RMC : Rhône-Méditerranée-Corse, SN : Seine-Normandie.
 n = nombre d'échantillons

Figure 15. Concentrations moyennes des substances quantifiées dans les blancs terrain réalisés en métropole et dans chaque bassin

En matière de concentrations moyennes dans les blancs terrain, les valeurs les plus élevées des LAS C11, C12 et C13 ont été obtenues dans le bassin Artois-Picardie (Figure 15), entre 0,4 et 0,8 µg/L, soit près de 5 à 7 fois supérieures à la LQ. Les valeurs les plus élevées des 1- et 2-laureth sulfates et lauryl sulfate ont été obtenues dans le bassin Seine-Normandie, entre 0,8 et 1,3 µg/L, soit à environ 1,5 à 3 fois la valeur de la LQ. C'est également dans ces deux bassins que les concentrations moyennes les plus élevées de LAS C10 ont été obtenues, à environ 0,1 µg/L, soit à environ 5 à 6 fois la valeur de la LQ. Les concentrations médianes des substances retrouvées dans les blancs terrain étaient entre 1,1 et 3,3 fois plus faibles que les concentrations médianes des échantillons d'eau de surface prélevés durant la campagne, sauf pour l'incromine sd retrouvé dans un seul blanc terrain, et dont la concentration était 1,2 fois plus élevée que la concentration médiane des échantillons (voir chapitre 5.2.1).

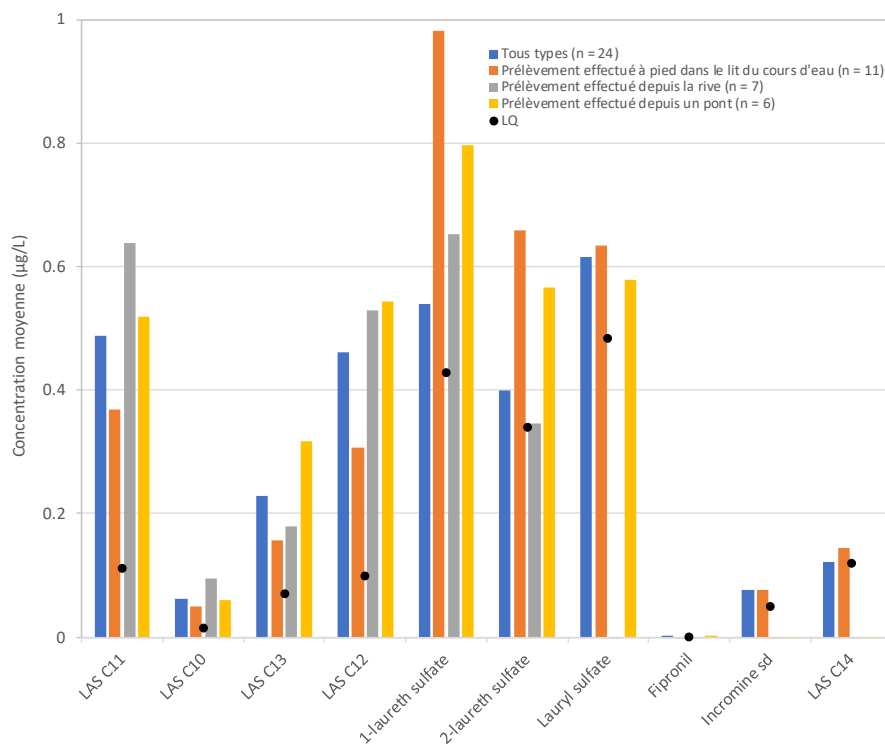
Globalement, les LAS ont été les plus fréquemment quantifiés, pour toutes les Agences de l'Eau. En revanche, les laureth sulfate ont été retrouvés aux plus fortes concentrations.

La comparaison des types d'échantillonnage a montré que l'échantillonnage effectué depuis un pont a plus fréquemment induit une quantification des LAS C10 à C13 (entre 67 et 83 %) et des 1- et 2-laureth sulfates (33 %) (Figure 16). En effet, cette stratégie implique l'utilisation d'un intermédiaire pour l'échantillonnage, et augmente les risques de contamination.



Les substances sont classées dans l'ordre décroissant des fréquences de quantification à l'échelle de la métropole.
n = nombre d'échantillons

Figure 16. Fréquences de quantification des substances quantifiées dans les blancs terrain réalisés en métropole (tous types) et selon chaque type d'échantillonnage



Les substances sont classées dans l'ordre décroissant des fréquences de quantification à l'échelle de la métropole.
n = nombre d'échantillons

Figure 17. Concentrations moyennes des substances quantifiées dans les blancs terrain réalisés en métropole selon chaque type d'échantillonnage

En matière de concentrations moyennes, contrairement à ce qui a été observé pour les fréquences de quantification, aucun type d'échantillonnage n'est majoritairement à l'origine des concentrations les plus élevées (Figure 17). Pour les LAS C10 et LAS C11, les concentrations les plus élevées ont été obtenues pour un échantillonnage effectué depuis la rive (0,09 et 0,64 µg/L respectivement), alors que pour les LAS C12 et C13, les plus fortes concentrations ont été obtenues pour un échantillonnage depuis le pont (0,32 et 0,54 µg/L respectivement). Enfin, les plus fortes concentrations des 1- et 2-laureth sulfates et lauryl sulfate ont été obtenues pour l'échantillonnage à pied dans le lit du cours d'eau (0,98 et 0,66 µg/L).

Dans les DROM, 1 blanc terrain par bassin a été prélevé. Les 4 blancs résultants ont été analysés par les laboratoires (Tableau 6). Huit surfactants et un biocide, le didécylidiméthylammonium, ont été quantifiés dans les blancs terrain.

La Figure 18 présente le nombre de blancs terrain dans lesquels des substances ont été quantifiées, à l'échelle des DROM et de chaque bassin. A l'échelle des DROM, les LAS C11 à C13 ont été les substances les plus fréquemment quantifiées, dans 3 des 4 blancs terrain. Les autres substances ont été quantifiées dans un seul blanc terrain. Aucune substance n'a été quantifiée dans le blanc terrain réalisé en Guadeloupe.

La Figure 19 présente les concentrations des substances quantifiées dans les blancs terrain. Les concentrations observées dans les blancs terrain réalisés dans les DROM (de 0,03 à 1,1 µg/L) sont du même ordre de grandeur que celles observées dans les blancs terrain de métropole, et sont entre 1,1 et 11 plus élevées que la LQ correspondante. Les concentrations les plus élevées ont été obtenues pour le LAS C12, le lauryl sulfate, les 1- et 2-laureth sulfate et le LAS C11. Les concentrations des LAS C11 à C13 les plus élevées ont été observées dans le blanc terrain réalisé dans le bassin de Martinique, tandis que les concentrations du lauryl sulfate et des 1- et 2-laureth sulfate les plus élevées ont été observées dans le blanc réalisé dans le bassin de la Réunion.

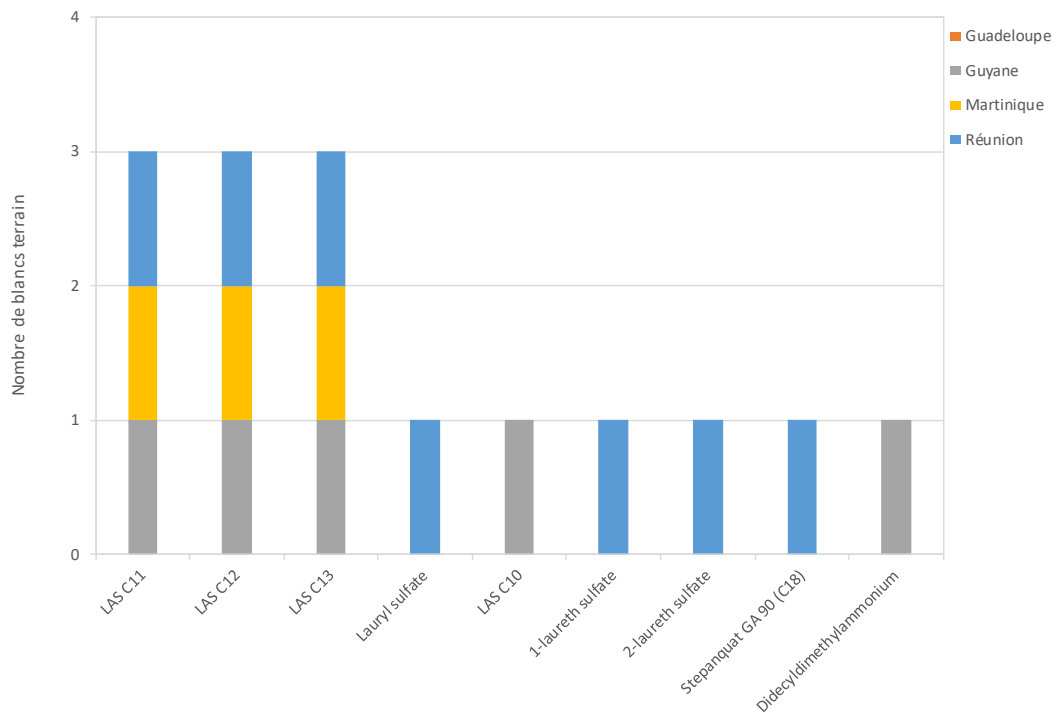


Figure 18. Nombre de blancs terrain dans lesquels des substances ont été quantifiées dans les bassins des DROM

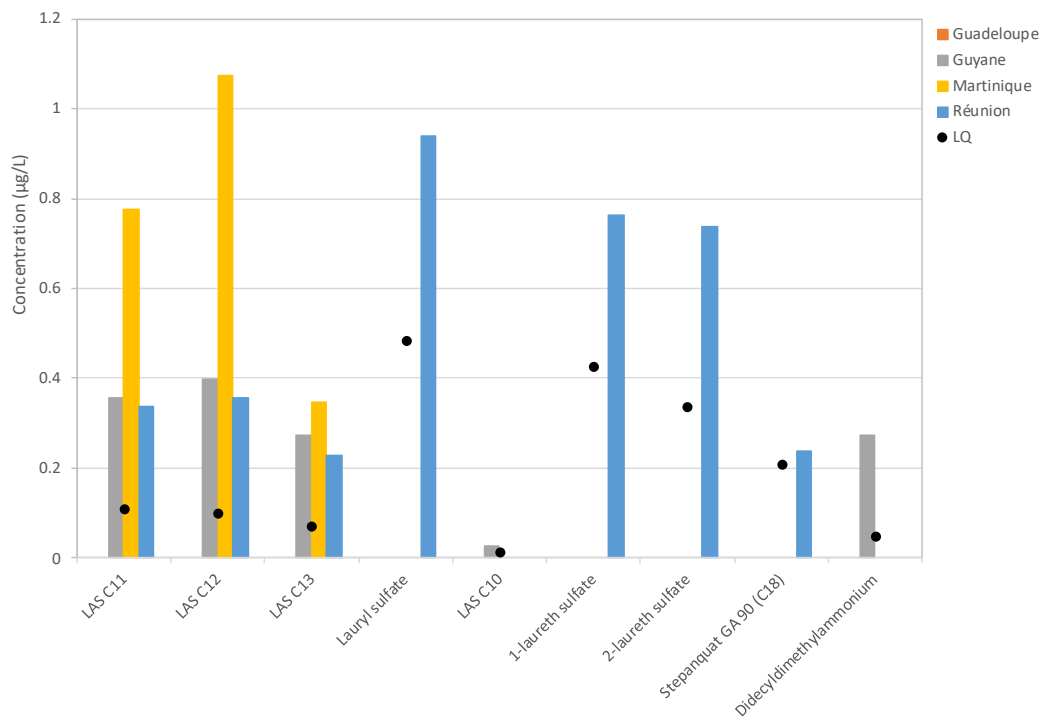


Figure 19. Concentrations des substances quantifiées dans les blancs terrain réalisés dans les bassins des DROM

En définitive, 10 substances ont été quantifiées dans les blancs terrain de métropole et 9 substances dans les blancs terrain des DROM, de façon non systématique mais à des concentrations pouvant atteindre 11 fois la LQ et non négligeables au regard des concentrations observées pour les échantillons d'eau de surface. Les fréquences de quantification variables selon les organismes de prélèvement et selon les types de prélèvement montrent cependant qu'il est possible de mettre en œuvre des pratiques de nettoyage des instruments, des pratiques de prélèvement ou utiliser des équipements de protections qui pourraient réduire voire éliminer la présence de ces substances dans les blancs terrains, et donc dans les échantillons.

5 Exploitation quantitative des données

Les résultats des analyses sur les matrices eau, sédiment, eau de sortie de station de traitement des eaux usées (STEU) et des boues d'épuration sont présentés et discutés dans les paragraphes suivants. Les résultats relatifs aux analyses de matières en suspension prélevées sur le bassin Rhin-Meuse (9 échantillons) n'ont pas fait l'objet d'un traitement spécifique dans ce rapport. Les résultats relatifs aux stations situées sur un continuum fluvial ont été prises en compte dans cette étude, mais n'ont pas fait l'objet d'un traitement spécifique.

5.1 Fréquences de quantification

5.1.1 Calcul des fréquences de quantification

Pour chaque matrice, les fréquences de quantification de chaque molécule ont été calculées selon la formule suivante :

$$FQ(\%) = \frac{\text{nombre d'analyses quantifiées}}{\text{nombre total d'analyses}} \times 100$$

La LQ considérée pour la détermination des fréquences de quantification était celle atteinte pour chaque échantillon. Ces fréquences de quantification ont été déterminées de manière distincte en métropole et dans les DROM et selon différents critères :

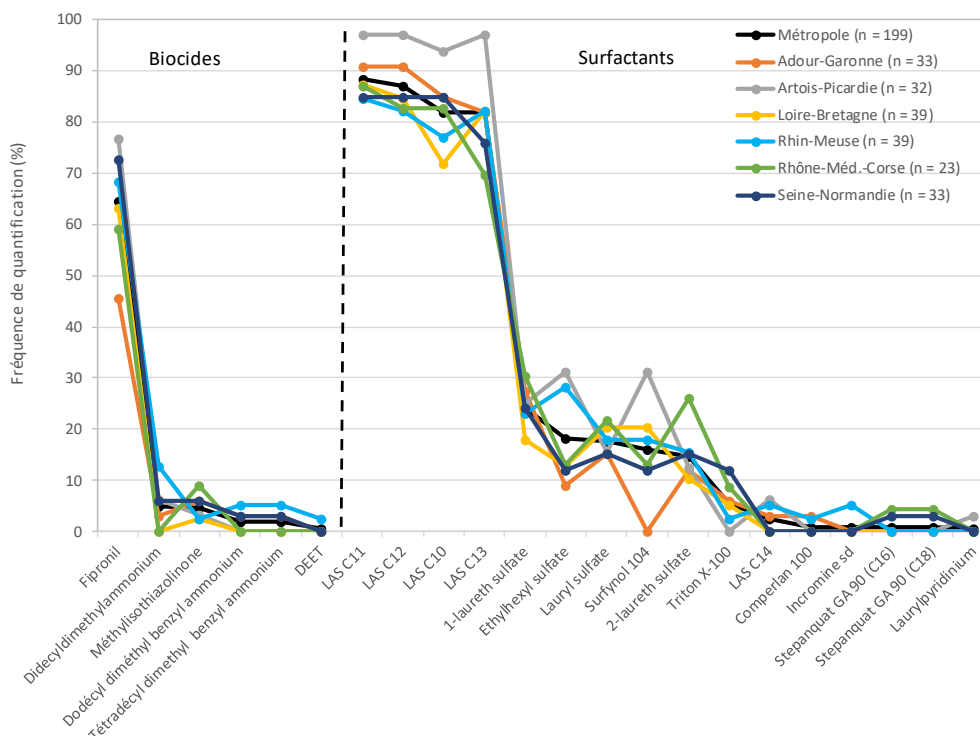
- sur l'ensemble de l'étude, toutes stations et campagnes confondues,
- pour chaque campagne (C1, C2, C3),
- par bassin,
- par type de pression (agricole, urbaine, etc.).

5.1.2 Bassins de métropole : matrices eau et sédiment

Matrice Eau

Dans l'eau, sur l'ensemble de l'étude, toutes stations et campagnes confondues, 22 substances sur les 42 recherchées ont été quantifiées. La Figure 20 présente les fréquences de quantification déterminées pour chacune de ces substances à l'échelle de la métropole et pour chaque bassin hydrographique, toutes stations et campagnes confondues. Les résultats sont également présentés sous forme de tableau en Annexe 2.

A l'échelle de la métropole, 16 surfactants ont été quantifiés. Les acides benzène alkyl sulfoniques (LAS C10 à LAS C13) ont été les plus fréquemment quantifiés, entre 82 et 91 %. Le 1-laureth sulfate, l'éthylhexyl sulfate, le lauryl sulfate, le surfynol 104 et le 2-laureth sulfate ont été quantifiés à des fréquences allant de 15 à 24 %. Enfin, le triton X-100, l'acide benzène tétradécyl sulfonique (LAS C14), le comperlan 100, l'incromine sd, les stepanquats GA 90 C16 et C18, et le laurylpyridinium ont été quantifiés à des fréquences comprises entre 0,5 et 5,5 %. Dans la catégorie des biocides, le fipronil était la substance la plus quantifiée, à 64 %. Les 5 autres biocides (didécyl diméthyl ammonium, méthylisothiazolinone, dodécyl diméthyl benzyl ammonium, tétradécyl diméthyl benzyl ammonium et DEET) ont été quantifiés à des fréquences inférieures ou égales à 5 %. Comme indiqué au chapitre 4.2, 10 de ces substances ont été retrouvées dans les blancs terrain à des concentrations médianes 1,1 à 3,3 fois plus faibles que les concentrations médianes des échantillons. Les opérations d'échantillonnage ont donc possiblement eu un léger impact sur les fréquences de quantification de ces substances.



Les substances sont classées par usage et dans l'ordre décroissant des fréquences de quantification à l'échelle de la métropole.
n = nombre d'échantillons

Figure 20. Fréquences de quantification des biocides et surfactants analysés dans l'eau à l'échelle de la métropole et des 6 bassins métropolitains

La comparaison des fréquences de quantification obtenues à l'échelle des bassins a montré pour quelques substances des différences marquées. C'est notamment le cas du fipronil, des LAS C10 à C13, de l'éthylhexyl sulfate et du surfynol 104 plus fréquemment quantifiés dans le bassin Artois-Picardie, du 2-laureth sulfate dans le bassin Rhône-Méditerranée-Corse, et du triton X-100 dans le bassin Seine-Normandie. Ces résultats suggèrent donc des différences en matière de contamination entre les bassins.

Dans la mesure où les opérations d'échantillonnage ont été réalisées par des opérateurs différents d'un bassin à l'autre, cette étape du processus d'acquisition des données a pu avoir un impact sur les fréquences de quantification observées dans les bassins. Les LAS ont été retrouvés dans les deux blancs terrain réalisés dans le bassin Artois-Picardie, aux concentrations moyennes les plus élevées (Figure 14 et Figure 15). Ceci pourrait expliquer la fréquence de quantification un peu plus forte observée pour les LAS dans ce bassin. Il faut toutefois garder à l'esprit que le bassin Artois-Picardie est le bassin où le moins de blancs terrain ont été réalisés (deux blancs terrain, contre 3 à 6 dans les autres bassins). Des données supplémentaires sont donc nécessaires pour confirmer l'impact des pratiques d'échantillonnage mises en œuvre dans ce bassin sur les fréquences de quantification des LAS.

Les données sur les blancs terrain ne permettent pas d'émettre d'hypothèse de lien entre les opérations d'échantillonnage et les fréquences de quantification obtenues pour les autres substances dans les autres bassins.

Dans l'eau, sur les 42 substances recherchées, 20 substances n'ont jamais été quantifiées aux niveaux des LQ appliquées dans cette étude. Ces substances, quasiment toutes des biocides, sont présentées dans le Tableau 9. Il est à noter que certains biocides étaient instables dans l'eau. C'est le cas de la méthyl nonyl kétone (baisse de concentration de 80 % en 24 h à 5 °C), de la benzisothiazolinone, la méthylchloroisothiazolinone et la 4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one (baisses de concentration de 30 à 65 % en 24 h à 5 °C).

Tableau 9. Liste des substances jamais quantifiées dans l'eau de métropole, classées par usage puis par ordre croissant des limites de quantification

Substance	N° CAS	Code Sandre	Usage	LQ _{moy} (µg/L)
Abamectin	71751-41-2	2007	Biocide	0,001
Difénacoum	56073-07-5	2982	Biocide	0,002
(benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate	21564-17-0	5834	Biocide	0,002
Octylisothiazolinone	26530-20-1	8302	Biocide	0,005
Cétylpyridium	7773-52-6	8310	Biocide	0,02
Métofluthrine	240494-70-6	8311	Biocide	0,02
Chlorfenapyr	122453-73-0	2861	Biocide	0,03
Brodifacoum	56073-10-0	5546	Biocide	0,05
4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one	64359-81-5	8301	Biocide	0,05
Flocoumafen	90035-08-8	5633	Biocide	0,09
Méthyl nonyl cétone	112-12-9	8315	Biocide	0,1
Méthylchloroisothiazolinone	26172-55-4	8252	Biocide	0,2
2-Hydroxybiphenyl	90-43-7	2781	Biocide	0,3
Diclosan	3380-30-1	8308	Biocide	0,4
Clorophène	120-32-1	8309	Biocide	0,5
Chlorhexidine	55-56-1	8312	Biocide	0,5
Dodécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium	774118-92-2	8304	Biocide	1
Tétradécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium	Non défini	8305	Biocide	1
Benzisothiazolinone	2634-33-5	8306	Biocide	5
Hexadécylbétaine	693-33-4	8331	Surfactant	0,1

La Figure 21 présente les fréquences de quantification à l'échelle de la métropole pour les 42 substances ciblées dans l'eau, classées par ordre croissant des limites de quantification. La figure montre qu'il n'y a pas de lien marqué entre la fréquence de quantification et la limite de quantification. En effet, l'abamectin, le difénacoum, le (benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate, l'octylisothiazolinone, le cétylpyridium, la métofluthrine et le chlorfenapyr n'ont pas été quantifiés alors que leurs limites de quantification étaient plus basses que celles d'autres biocides qui ont été quantifiés.

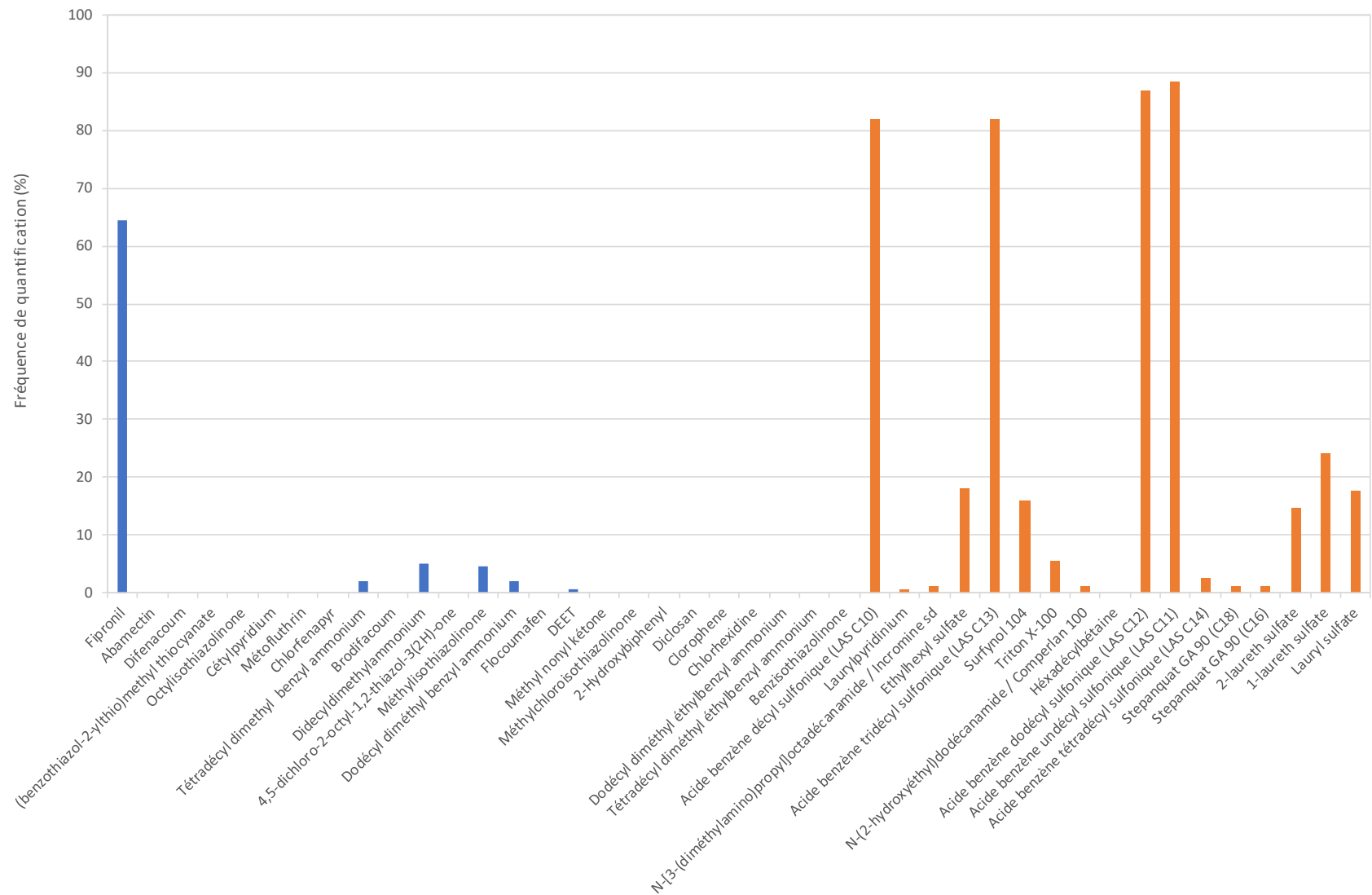


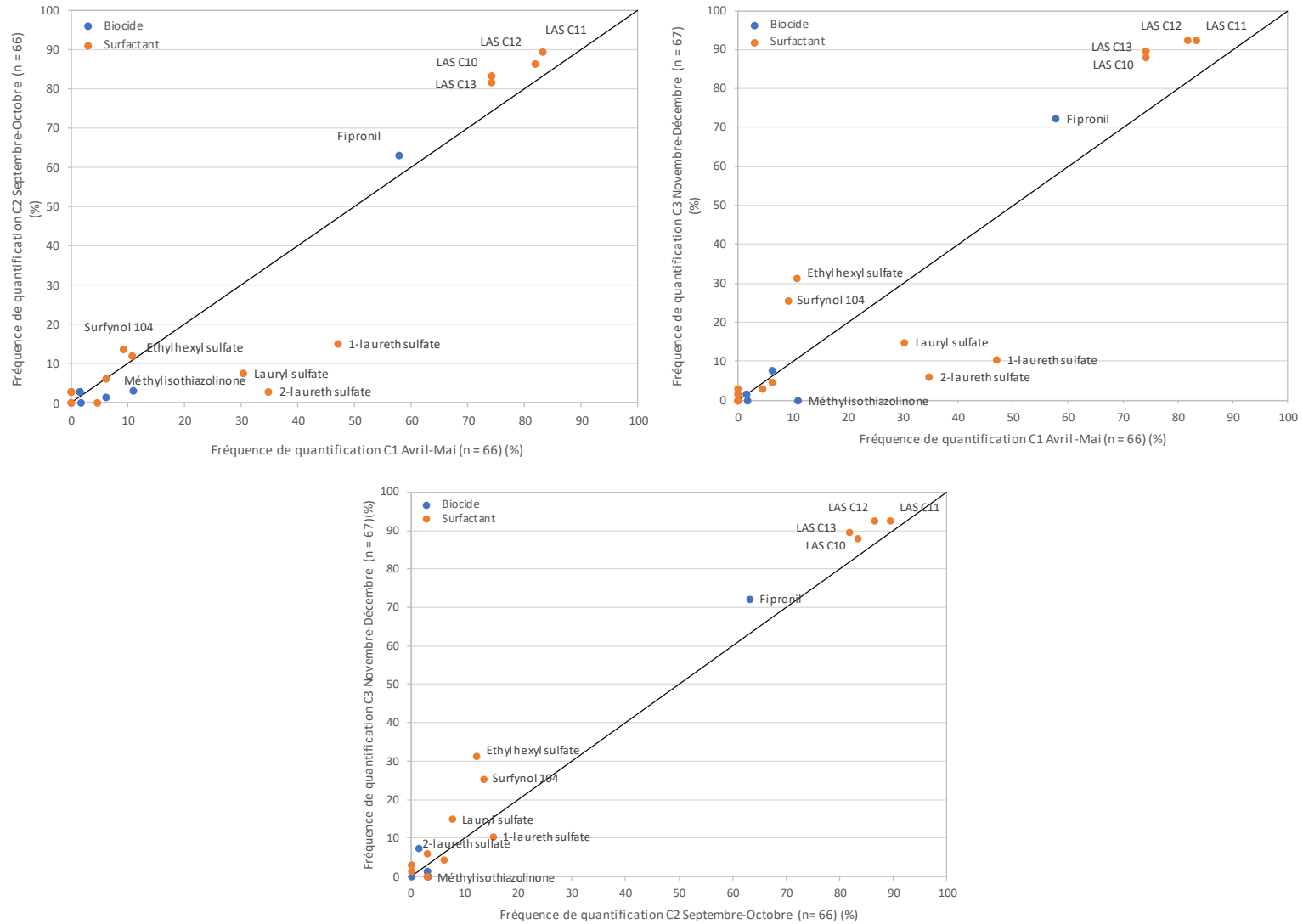
Figure 21. Fréquences de quantification des biocides (en bleu) et surfactants (en orange) analysés dans l'eau à l'échelle de la métropole, classés par famille puis par ordre croissant des limites de quantification

Variabilité temporelle des fréquences de quantification dans l'eau

La Figure 22 présente les fréquences de quantification des substances ciblées obtenues lors des campagnes 1 (Avril-Mai), campagne 2 (Septembre-Octobre) et campagne 3 (Novembre-Décembre). Ces valeurs sont également présentées dans un tableau en Annexe 3. Quatre substances ont été plus fréquemment quantifiées lors de la campagne 1 que lors de la campagne 2 et la campagne 3. Il s'agit des surfactants lauryl sulfate, 1-laureth sulfate et 2-laureth sulfate, et, dans une moindre mesure, du biocide méthylisothiazolinone. Sept substances ont été un peu plus fréquemment quantifiées lors de la campagne 3 que lors des campagne 1 et campagne 2 (globalement 10 points de % supplémentaires). Il s'agit des LAS C10 à C13, du fipronil, et surtout de l'éthylhexyl sulfate et du surfynol 104.

Pour les 11 autres substances, peu de différences entre les fréquences de quantification d'une campagne à l'autre ont été observées.

Globalement, les substances ciblées ont été légèrement plus fréquemment quantifiées lors de la campagne 3.



n = nombre d'échantillons

Figure 22. Croisement des fréquences de quantification des surfactants et biocides ciblés dans l'eau de métropole obtenues lors des campagne 1, campagne 2 et campagne 3

Lien entre types de pression et fréquences de quantification dans l'eau

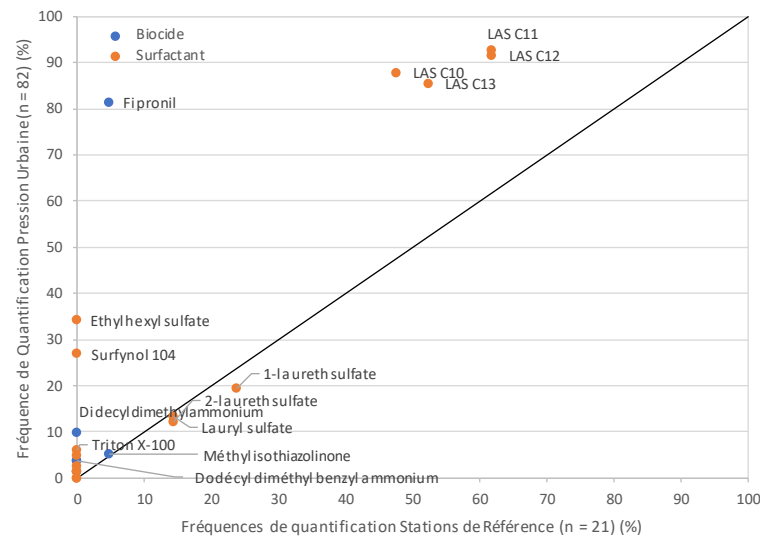
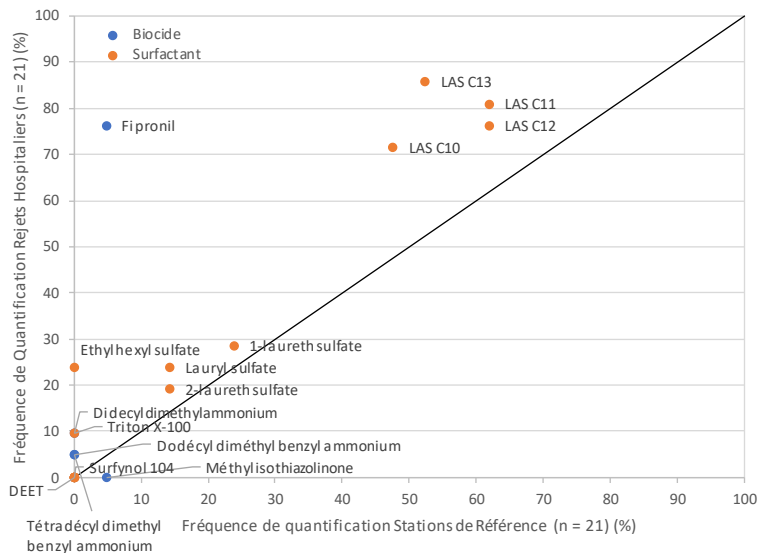
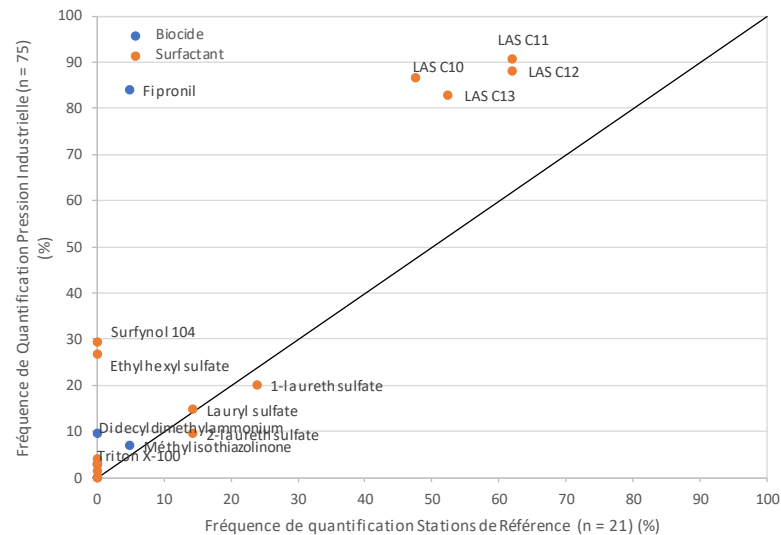
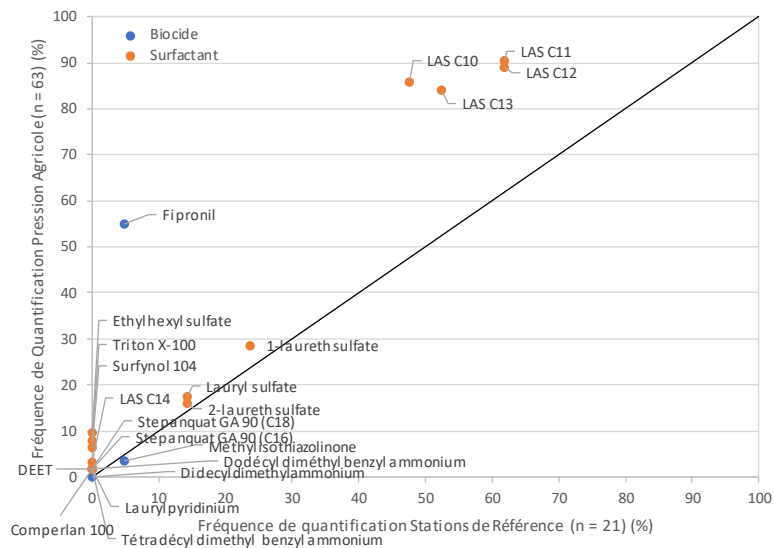
La Figure 23 compare les fréquences de quantification des surfactants et biocides obtenues dans l'eau à l'échelle de la métropole sur les stations de référence (c'est-à-dire, des stations appartenant au Réseau de Référence Pérenne (RRP), n'ayant subi aucun déclassement de l'état chimique et écologique lors du 1^{er} cycle DCE) à celles obtenues sur les stations soumises à différents types de pression chimique. Ces données sont également présentées dans un tableau en Annexe 4.

Globalement, on observe une différence marquée de fréquences de quantification entre les stations de référence et les stations soumises à des pressions chimiques, pour les substances fortement quantifiées, c'est-à-dire les LAS C10 à C13 et le fipronil. *A contrario*, les substances dont la fréquence de quantification était inférieure à 30 % ont le plus souvent été quantifiées à des fréquences similaires sur les stations de référence et les stations soumises à des pressions chimiques. Il existe toutefois quelques exceptions. Les substances dont la fréquence de quantification était inférieure à 30 % et qui ont été quantifiées sur les stations soumises à des pressions chimiques à des fréquences supérieures à celles observées sur les stations de référence sont :

- pour la pression agricole : triton X-100, surfynol 104, éthylhexyl sulfate,
- pour la pression industrielle : surfynol 104, éthylhexyl sulfate, didécylidiméthylammonium, triton X-100 et 2-laureth sulfate
- pour la pression rejets hospitaliers : triton X-100, surfynol 104, didécylidiméthylammonium, lauryl sulfate,
- pour la pression urbaine : triton X-100, surfynol 104, didécylidiméthylammonium.

Les fréquences de quantification obtenues sur les stations soumises à des pressions chimiques ont été comparées entre elles. La Figure 24 présente le croisement des fréquences de quantification obtenues sur les stations soumises à des pressions urbaine et agricole. Les autres croisements des fréquences de quantification sont présentés en Annexe 4. Il apparaît globalement que les fréquences de quantification de toutes les substances suivies, sauf celles du surfynol 104, étaient équivalentes sur les stations soumises à une pression urbaine et celles soumises à une pression industrielle. Ceci est en partie dû au fait que 50 % (14 sur 28) des stations soumises à une pression urbaine étaient également soumises à une pression industrielle (14 sur 25). Pour les autres types de pression chimique, des différences ou similitudes ont été observées pour quelques groupes de substances, toutefois sans tendance générale. Pour les substances ou groupes de substances pour lesquelles des différences ont été observées, le classement suivant en matière de fréquence de quantification a été constaté :

- LAS C10 à C13 : Pression urbaine ≈ Pression industrielle ≈ Pression agricole > Pression rejets hospitaliers
- Fipronil : Pression urbaine ≈ Pression industrielle > Pression rejets hospitaliers >> Pression agricole
- 1-laureth sulfate, 2-laureth sulfate, lauryl sulfate : Pression rejets hospitaliers ≈ Pression agricole > Pression urbaine ≈ Pression industrielle
- Ethylhexyl sulfate : Pression urbaine > Pression industrielle > Pression rejets hospitaliers >> Pression agricole
- Surfynol 104 : Pression industrielle > Pression urbaine > Pression agricole > Pression rejets hospitaliers
- Didécylidiméthylammonium : Pression urbaine ≈ Pression industrielle ≈ Pression rejets hospitaliers > Pression agricole



n = nombre d'échantillons

Figure 23. Croisement des fréquences de quantification des surfactants et biocides ciblés dans l'eau obtenues sur les stations de référence avec celles obtenues sur des stations soumises à différents types de pression chimique

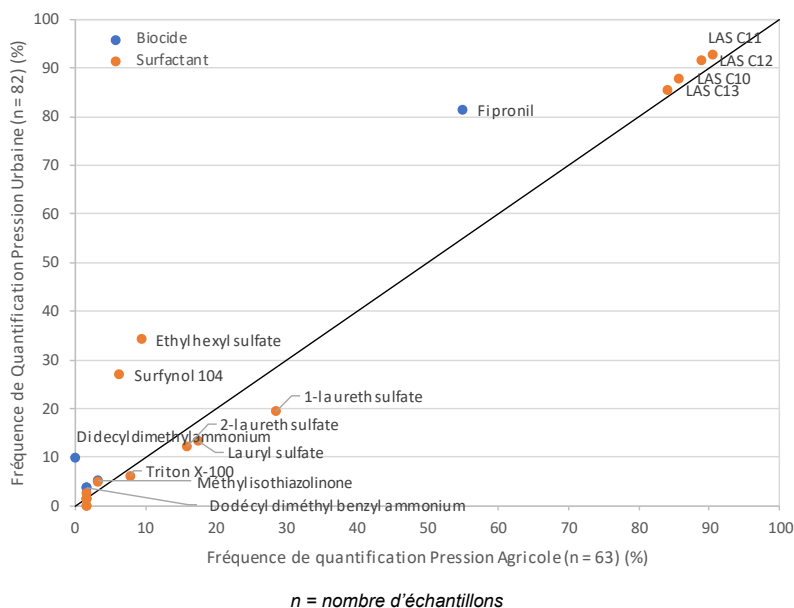
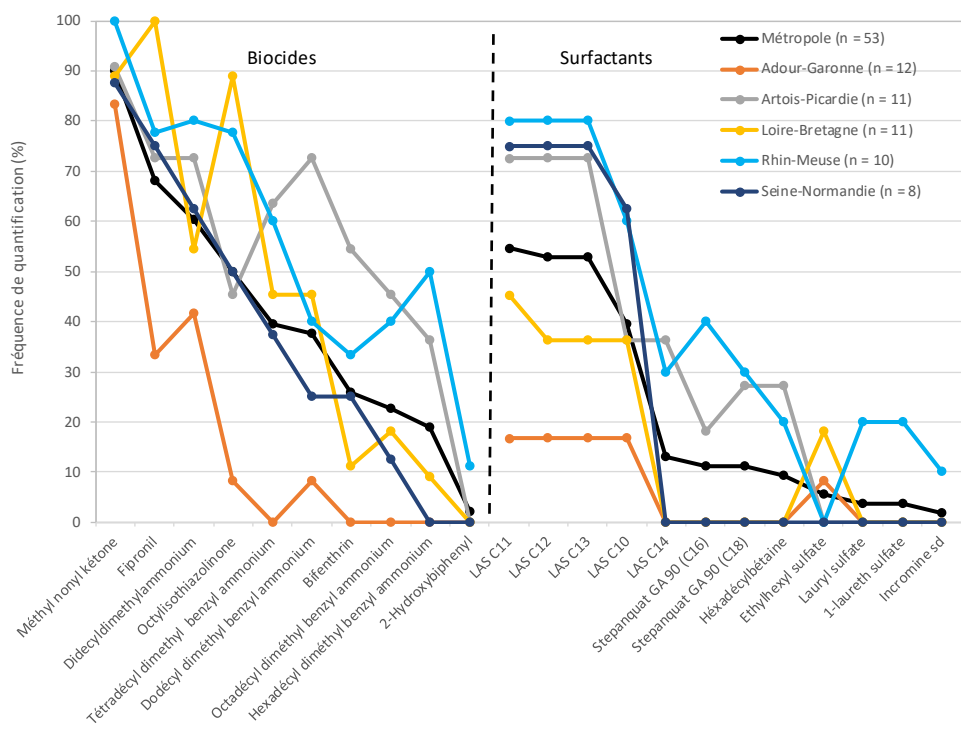


Figure 24. Croisement des fréquences de quantification des surfactants et biocides ciblés dans l'eau obtenues sur les stations soumises à des pressions urbaine et agricole

Matrice Sédiment

Dans le sédiment, 22 substances sur les 43 recherchées ont été retrouvées. La Figure 25 présente les fréquences de quantification déterminées dans le sédiment pour chacune de ces substances à l'échelle de la métropole et pour chaque bassin hydrographique, hormis le bassin Rhône-Méditerranée-Corse (RMC), pour lequel un seul échantillon de sédiment a été prélevé et analysé. Les résultats (y compris ceux du bassin RMC) sont également présentés sous forme de tableau en Annexe 5.



Les substances sont classées par usage et dans l'ordre décroissant des fréquences de quantification à l'échelle de la métropole. n = nombre d'échantillons

Figure 25. Fréquences de quantification des biocides et surfactants analysés dans le sédiment à l'échelle de la métropole et des 6 bassins métropolitains

A l'échelle de la métropole, dans la catégorie des biocides, la méthyl nonyl kéténe était la substance la plus quantifiée, à 90 %. Le fipronil, le didécyldiméthylammonium et l'octylisothiazolinone ont été quantifiés à des fréquences allant de 50 à 68 %. Pour les six biocides les moins fréquemment quantifiés dans les sédiments, les fréquences de quantification étaient comprises entre 2 et 37 %. Concernant les surfactants, les acides benzène alkyl sulfoniques (LAS C10 à LAS C13) ont été les plus fréquemment quantifiés, entre 40 et 55 %. L'acide benzène tétradécyl sulfonique (LAS C14), les stepanquats GA 90 C16 et C18, l'hexadécylbétaine, l'éthylhexyl sulfate, le lauryl sulfate, le 1-laureth sulfate et l'incromine sd ont été quantifiés à des fréquences comprises entre 1,9 et 13 %. Notons que les LQ visées n'ont pas été atteintes pour les stepanquats GA 90 C16 et C18, et le 1-laureth sulfate. Les fréquences de quantification de ces substances auraient possiblement été plus élevées si les LQ visées avaient pu être atteintes.

A l'échelle des bassins hydrographiques, les fréquences de quantification relatives au bassin RMC ne peuvent pas être comparées à celles des autres bassins de façon rigoureuse, car seul un échantillon de sédiment y a été prélevé. Pour les autres bassins, des différences marquées entre les fréquences de quantification ont été observées pour toutes les substances. Il faut toutefois noter que le nombre d'échantillons analysés pour chaque bassin était inférieur à 15 ; les fréquences de quantification observées sont donc moins robustes que celles obtenues pour les échantillons d'eau. Les fréquences de quantification les plus faibles (ou parmi les plus faibles) ont le plus souvent été obtenues sur le bassin Adour-Garonne. Les fréquences de quantification les plus élevées ont été obtenues sur les bassins Artois-Picardie, Loire-Bretagne et Rhin-Meuse, selon les substances. Enfin, quatre substances ont été quantifiées dans un seul et même bassin, le bassin Rhin-Meuse. Il s'agit du 2-hydroxybiphényl, du lauryl sulfate, du 1-laureth sulfate et de l'incromine sd.

Dans le sédiment, sur les 43 substances recherchées, 21 substances n'ont jamais été quantifiées aux niveaux des LQ appliquées dans cette étude. Ces substances, pour grande partie des biocides, sont présentées dans le Tableau 10. Il est à noter que, parmi ces substances, le niveau de LQ visé n'a pas été atteint pour le dichlofluanid, le triton X-100 et le 2-laureth sulfate.

Tableau 10. Liste des substances jamais quantifiées dans le sédiment de métropole, classées par usage puis par ordre croissant des limites de quantification

Substance	N° CAS	Code Sandre	Usage	LQ _{moy} (µg/kg)
Flufénoxuron	101463-69-8	1676	Biocide	0,05
Abamectin	71751-41-2	2007	Biocide	0,2
(benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate	21564-17-0	5834	Biocide	0,3
Cyfluthrine	68359-37-5	1681	Biocide	0,5
Dichlofluanid	1085-98-9	1360	Biocide	1
Difénacoum	56073-07-5	2982	Biocide	5
Flocoumafen	90035-08-8	5633	Biocide	5
4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one	64359-81-5	8301	Biocide	5
Brodifacoum	56073-10-0	5546	Biocide	10
d-Phénothrine	188023-86-1	8307	Biocide	10
Métofluthrine	240494-70-6	8311	Biocide	10
Chlorfenapyr	122453-73-0	2861	Biocide	50
Diclosan	3380-30-1	8308	Biocide	100
Clorophène	120-32-1	8309	Biocide	100
Cétylpyridium	7773-52-6	8310	Biocide	100
Chlorhexidine	55-56-1	8312	Biocide	1000
Comperlan 100	68140-00-1	8325	Surfactant	12,9
Surfynol 104	126-86-3	6649	Surfactant	41,6
Triton X-100	9002-93-1	8322	Surfactant	48
Laurylpyridinium	15416-74-7	8330	Surfactant	105
2-laureth sulfate	9004-82-4	8324	Surfactant	124

La Figure 26 présente les fréquences de quantification à l'échelle de la métropole pour les 43 substances ciblées dans le sédiment, classées par ordre croissant des limites de quantification. A l'instar de ce qui a été observé pour les échantillons d'eau, il n'y a pas de lien marqué entre la fréquence de quantification et la limite de quantification. En effet, le flufenoxuron, l'abamectin, le (benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate, la cyfluthrine, le dichlofluanid, le difénacoum, le flocoumafen, la 4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one, le brodifacoum, la d-phénothrine et la métofluthrine n'ont pas été quantifiés alors que leurs limites de quantification étaient plus basses que celles d'autres substances qui ont été quantifiées.

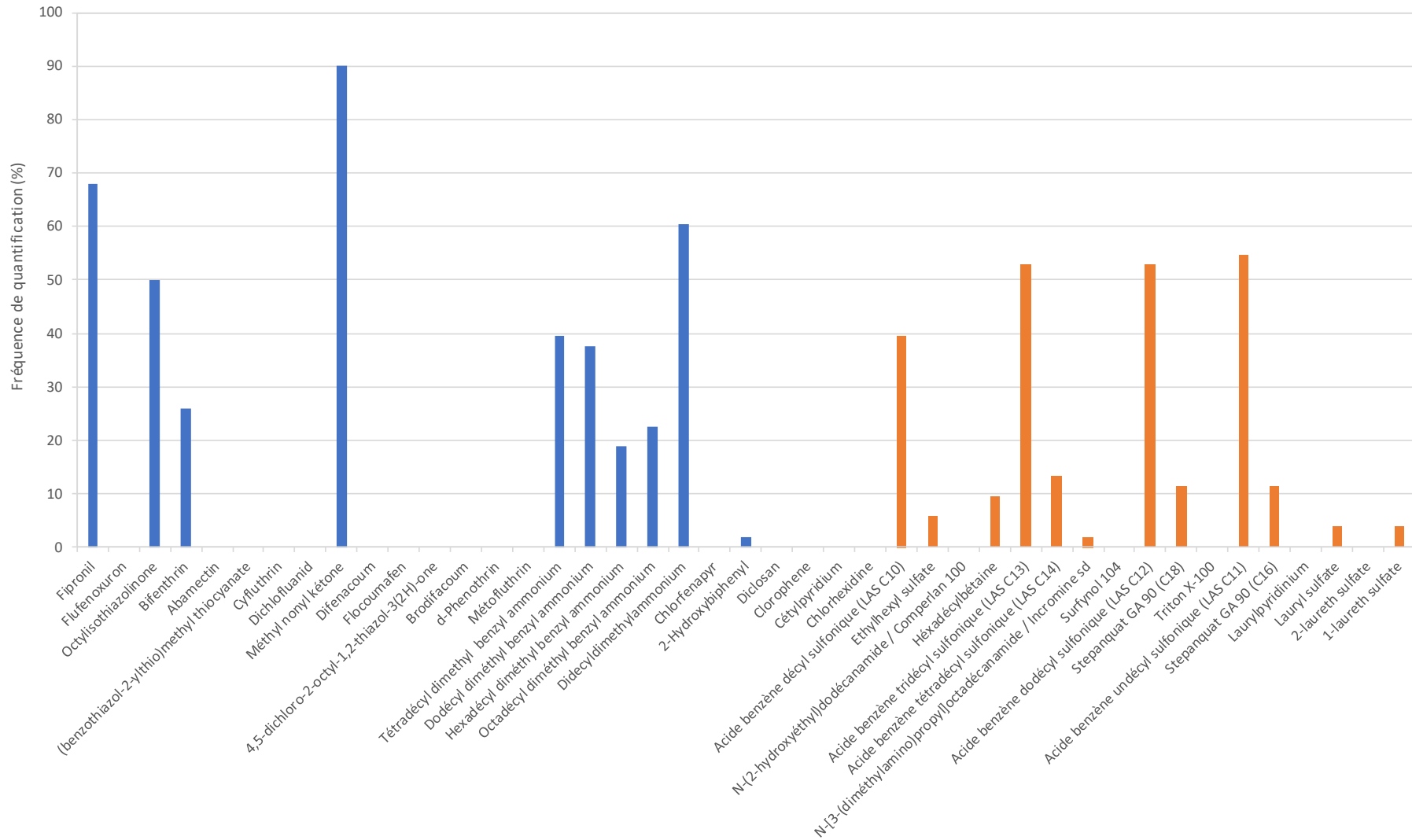


Figure 26. Fréquences de quantification des biocides (en bleu) et surfactants (en orange) analysés dans le sédiment à l'échelle de la métropole, classés par famille puis par ordre croissant des limites de quantification

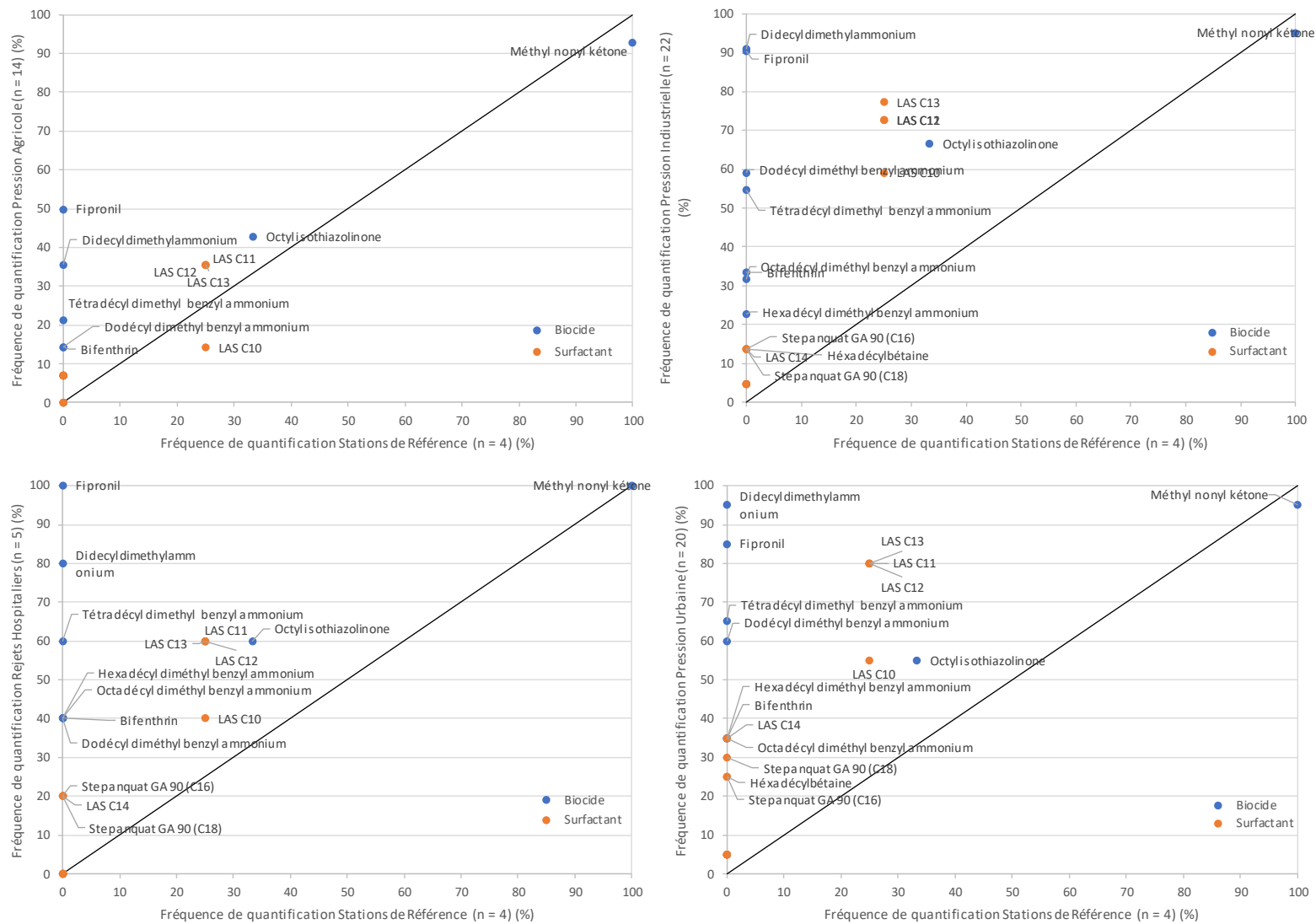
Lien entre types de pression et fréquences de quantification dans le sédiment

La Figure 27 compare les fréquences de quantification des surfactants et biocides obtenues dans le sédiment à l'échelle de la métropole sur les stations de référence à celles obtenues sur les stations soumises à différents types de pression chimique. Ces données sont également présentées dans un tableau en Annexe 6.

Hormis quelques exceptions, toutes les substances suivies dans les sédiments ont été retrouvées à des fréquences plus élevées au niveau des stations soumises à des pressions chimiques qu'au niveau des stations de référence. Le fipronil et le didécyl diméthylammonium ont par exemple été retrouvés à des fréquences élevées dans les stations soumises à différentes catégories de pression chimique (de 35 à 100 %) alors qu'ils n'ont pas été retrouvés dans les stations de référence.

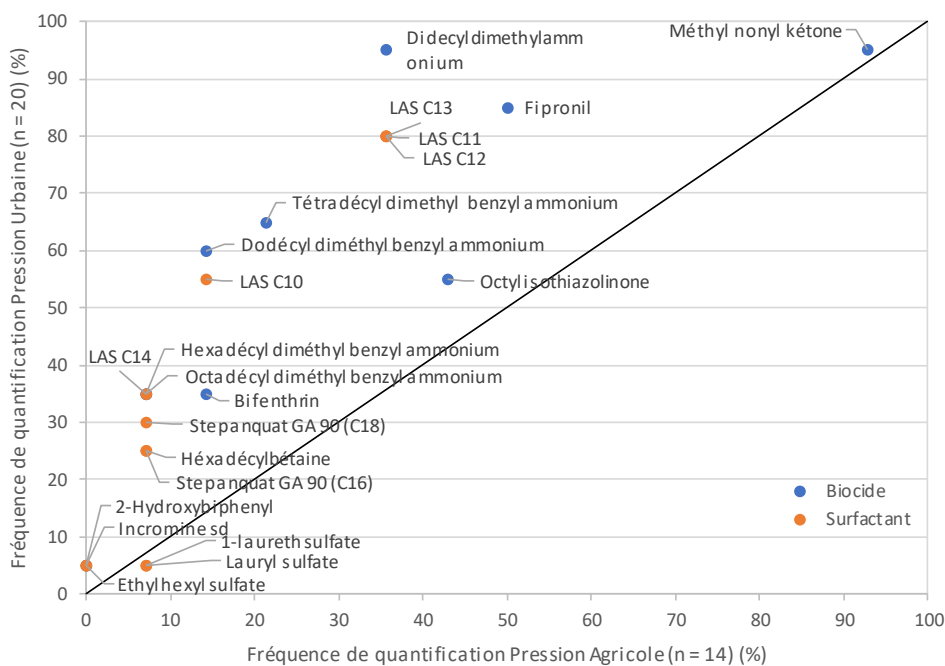
En outre, seules 6 substances sur 22 ont été retrouvées dans le sédiment des stations de référence. Ces observations diffèrent de celles faites pour l'eau, matrice pour laquelle le nombre de substances retrouvées au niveau des stations de référence était plus élevé que celui pour le sédiment, et les fréquences de quantification étaient parfois similaires à celles obtenues au niveau des stations soumises à des pressions chimiques. La méthyl nonyl cétone constitue un cas particulier puisqu'elle a été quantifiée à plus de 90 % au niveau de tous les types de stations, y compris les stations de référence.

La Figure 28 présente le croisement des fréquences de quantification obtenues sur les stations soumises à des pressions urbaine et agricole. Les autres croisements des fréquences de quantification sont présentés en Annexe 6. La comparaison des fréquences de quantification des stations soumises à différentes pressions montre des valeurs globalement plus faibles pour la pression agricole par rapport aux autres pressions. Aucune tendance marquée n'a été observée pour les autres pressions. Les fréquences de quantification du même ordre de grandeur ont été observées pour toutes les substances pour les pressions industrielle et urbaine, et légèrement différentes pour la pression rejets hospitaliers. Ces observations diffèrent de celles faites pour l'eau, matrice pour laquelle les fréquences de quantification obtenues au niveau des stations soumises à une pression agricole étaient du même ordre de grandeur que celles obtenues des stations soumises à d'autres types de pression.



n = nombre d'échantillons

Figure 27. Croisement des fréquences de quantification des surfactants et biocides ciblés dans le sédiment obtenues sur les stations de référence et de différents types de pression chimique



n = nombre d'échantillons

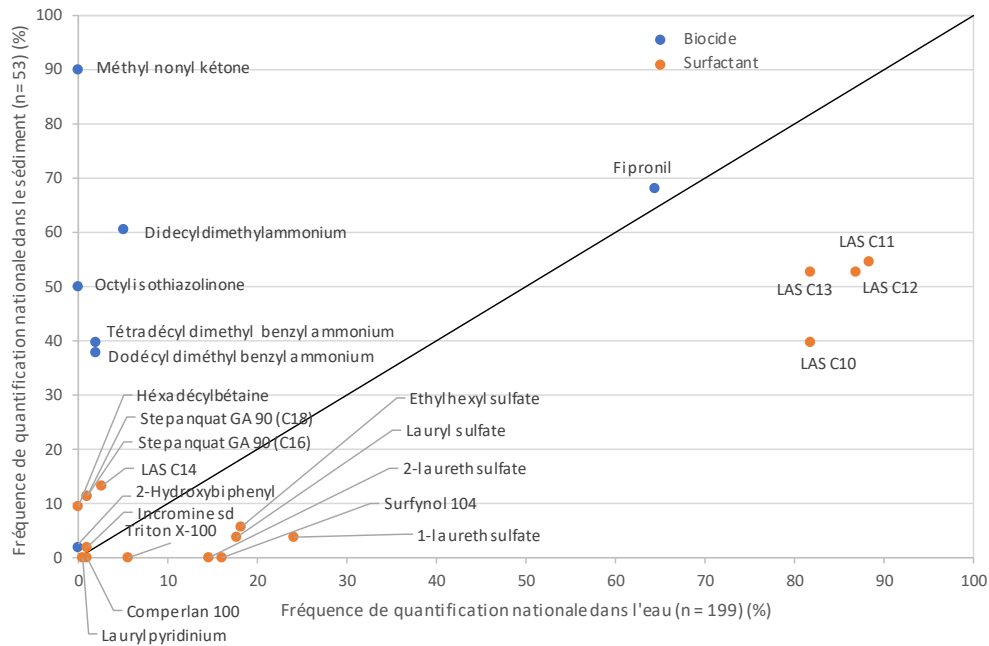
Figure 28. Croisement des fréquences de quantification des surfactants et biocides ciblés dans le sédiment obtenues sur les stations soumises à des pressions urbaine et agricole

Matrices Eau et Sédiment

Sur les 36 substances recherchées dans l'eau et le sédiment, 24 substances ont été quantifiées. La Figure 29 présente le croisement des fréquences de quantification de ces substances dans les deux matrices à l'échelle de la métropole. Il apparaît que tous les biocides hormis le fipronil et le 2-hydroxybiphényl, ont été beaucoup plus fréquemment quantifiés dans le sédiment, entre 38 et 90 %, que dans l'eau, entre 0 et 5 %. Le fipronil et le 2-hydroxybiphényl ont été quantifiés à des fréquences équivalentes dans les deux matrices. De façon moins marquée, tous les surfactants hormis l'hexadécylbétaine, les stepanquats GA 90 C16 et C18, et l'acide benzène tétradécyl sulfonique (LAS C14) ont été plus fréquemment quantifiés dans l'eau, entre 5,5 et 88 %, que dans le sédiment, entre 0 et 55 %.

Le laurylpyridinium, le comperlan 100 et l'incromine sd ont été quantifiés à des fréquences équivalentes dans les deux matrices.

Les fréquences de quantification plus élevées observées dans le sédiment sont en partie dues au caractère intégrateur de cette matrice et possiblement à la persistance des substances dans celle-ci.



La ligne noire représente la droite $y = x$ afin d'aider à la comparaison des fréquences de quantification. $n =$ nombre d'échantillons

Figure 29. Croisement des fréquences de quantification des surfactants et biocides ciblés dans l'eau et dans le sédiment à l'échelle de la métropole

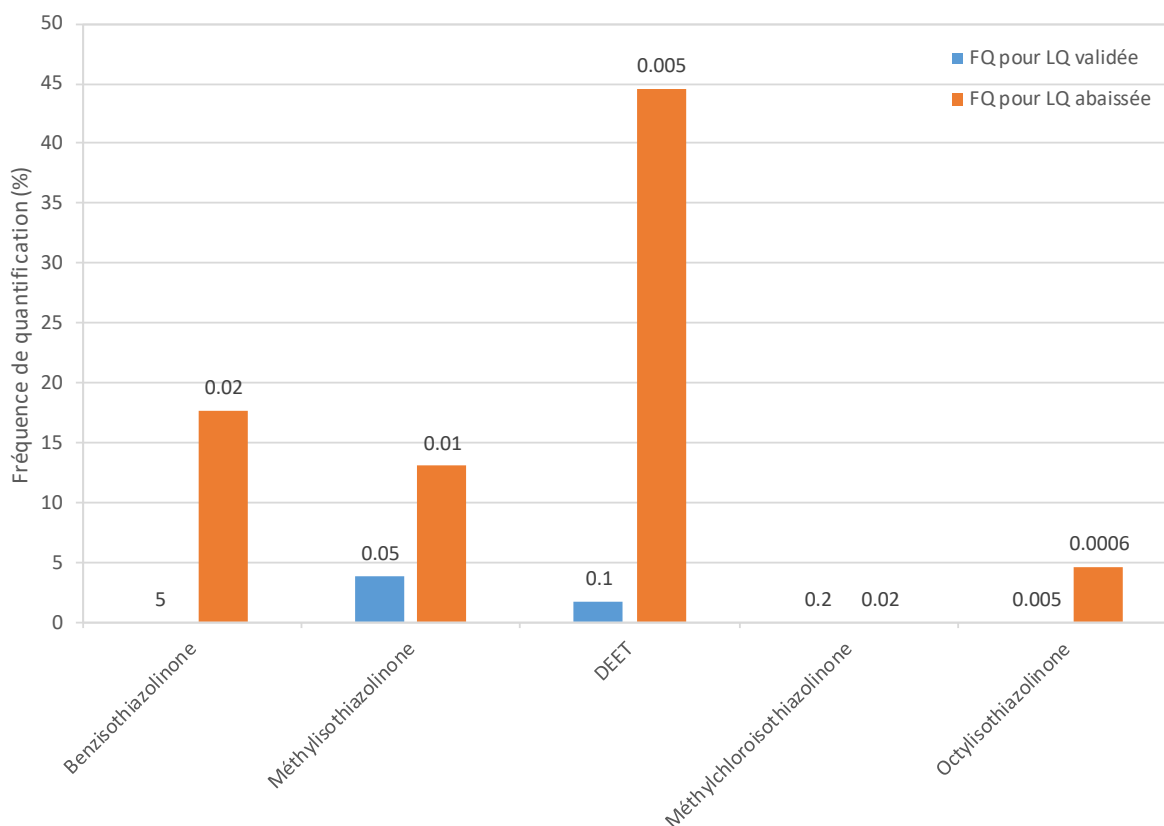
Sur les 36 substances recherchées dans l'eau et le sédiment, 12 substances n'ont jamais été quantifiées aux niveaux des LQ établies dans cette étude. Ces substances, toutes des biocides, sont présentées dans le Tableau 11.

Tableau 11. Liste des substances jamais quantifiées dans l'eau et le sédiment de métropole, classées par ordre croissant des limites de quantification dans l'eau

Substance	N° CAS	Code Sandre	Usage	LQ _{moy} eau (µg/L)	LQ _{moy} sédiment (µg/kg)
Abamectin	71751-41-2	2007	Biocide	0,001	0,2
Difénacoum	56073-07-5	2982	Biocide	0,002	5
(benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate	21564-17-0	5834	Biocide	0,002	0,3
Cétylpyridium	7773-52-6	8310	Biocide	0,02	100
Métofluthrine	240494-70-6	8311	Biocide	0,02	10
Chlorfenapyr	122453-73-0	2861	Biocide	0,03	50
Brodifacoum	56073-10-0	5546	Biocide	0,05	10
4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one	64359-81-5	8301	Biocide	0,05	5
Flocoumafen	90035-08-8	5633	Biocide	0,09	5
Diclosan	3380-30-1	8308	Biocide	0,4	100
Clorophène	120-32-1	8309	Biocide	0,5	100
Chlorhexidine	55-56-1	8312	Biocide	0,5	1000

Impact de la LQ sur la fréquence de quantification

A la demande du comité de suivi technique de la campagne, le LPTC a répété l'analyse des échantillons d'eau de métropole et des DROM pour certains biocides peu ou non retrouvés au cours des premières analyses réalisées à la LQ ciblée. Les LQ atteintes pour ces analyses supplémentaires étaient plus basses que celles initialement ciblées et robustes bien que non validées selon la NF T90-210, faute de temps. Il s'agit de la méthylisothiazolinone (LQ abaissée à 0,01 µg/L ; facteur 5), la benzisothiazolinone (LQ à 0,02 µg/L ; facteur 250), la méthylchloroisothiazolinone (LQ à 0,02 µg/L ; facteur 10), l'octylisothiazolinone (LQ à 0,0006 µg/L ; facteur 8), et du DEET (LQ à 0,005 µg/L ; facteur 20). La Figure 30 présente les fréquences de quantification de ces cinq substances obtenues pour la totalité des échantillons d'eau (métropole et DROM) pour les deux niveaux de LQ (LQ validée et LQ abaissée). Cette sensibilité analytique accrue a permis de quantifier la benzisothiazolinone (FQ à 18 %) et l'octylisothiazolinone (FQ à 5 %) alors qu'elles ne l'avaient pas été, et d'augmenter d'un facteur 26 la fréquence de quantification du DEET (FQ à 45 %) et d'un facteur 3 celle de la méthylisothiazolinone (FQ à 13 %). La méthylchloroisothiazolinone n'a pas été quantifiée à la LQ de 0,02 µg/L.



Les chiffres au-dessus des barres représentent les LQ en µg/L

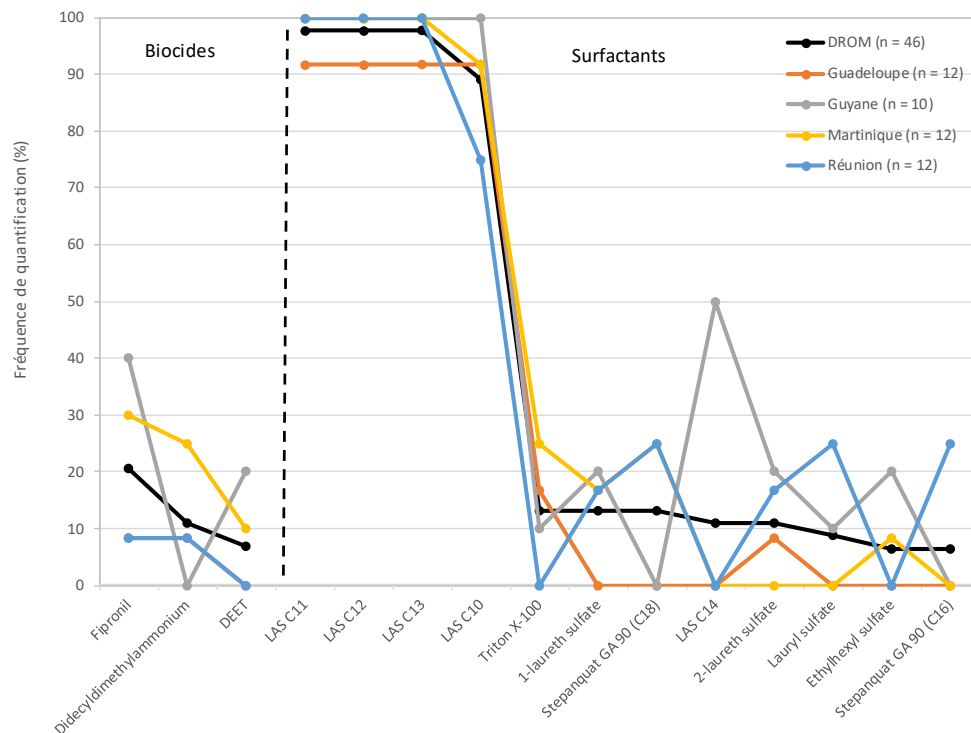
Figure 30. Comparaison des fréquences de quantification pour les échantillons d'eau de métropole et des DROM selon le niveau de LQ atteint

5.1.3 Bassins des DROM : matrices eau et sédiment

Matrice Eau

Dans l'eau, sur les 42 substances recherchées, 15 substances ont été quantifiées. La Figure 31 présente les fréquences de quantification déterminées dans l'eau pour chacune de ces substances à l'échelle des DROM et pour chaque bassin hydrographique outremer. Les résultats sont également présentés sous forme de tableau en Annexe 7.

A l'échelle des DROM, 12 surfactants ont été quantifiés. Les acides benzène alkyl sulfoniques (LAS C10 à LAS C13) ont été les plus fréquemment quantifiés, entre 89 et 98 %. Le triton X-100, le 1-laureth sulfate, les stepanquats GA 90 (C16 et C18), l'acide benzène tétradécyl sulfonique (LAS C14), le 2-laureth sulfate, le lauryl sulfate et l'éthylhexyl sulfate ont été quantifiés à des fréquences comprises entre 6,5 et 13 %. Trois biocides ont été quantifiés dans l'eau : le fipronil à 20 %, le didécyldiméthylammonium à 11 % et le DEET à 6,8 %.



Les substances sont classées par usage et dans l'ordre décroissant des fréquences de quantification à l'échelle des DROM.
n = nombre d'échantillons

Figure 31. Fréquences de quantification des biocides et surfactants analysés dans l'eau à l'échelle des DROM et des 4 bassins outre-mer

A l'échelle des bassins, les LAS C11, C12, C13 ont été quantifiés à des fréquences équivalentes dans les 4 bassins. Des différences plus marquées ont été observées entre les fréquences de quantification des autres substances. Le fipronil (40 %), le DEET (20 %), les LAS C10 (100 %) et C14 (50 %), et l'éthylhexyl sulfate (20 %) ont été les plus fréquemment quantifiés en Guyane. Les stepanquats GA 90 (C16 et C18) (25 %), le lauryl sulfate (25 %) ont été les plus fréquemment quantifiés à la Réunion. Le didécyldiméthylammonium a été le plus fréquemment quantifié en Martinique. Il est à noter que les fréquences de quantification à l'échelle des bassins sont peu robustes car elles ont été déterminées avec un faible nombre de données.

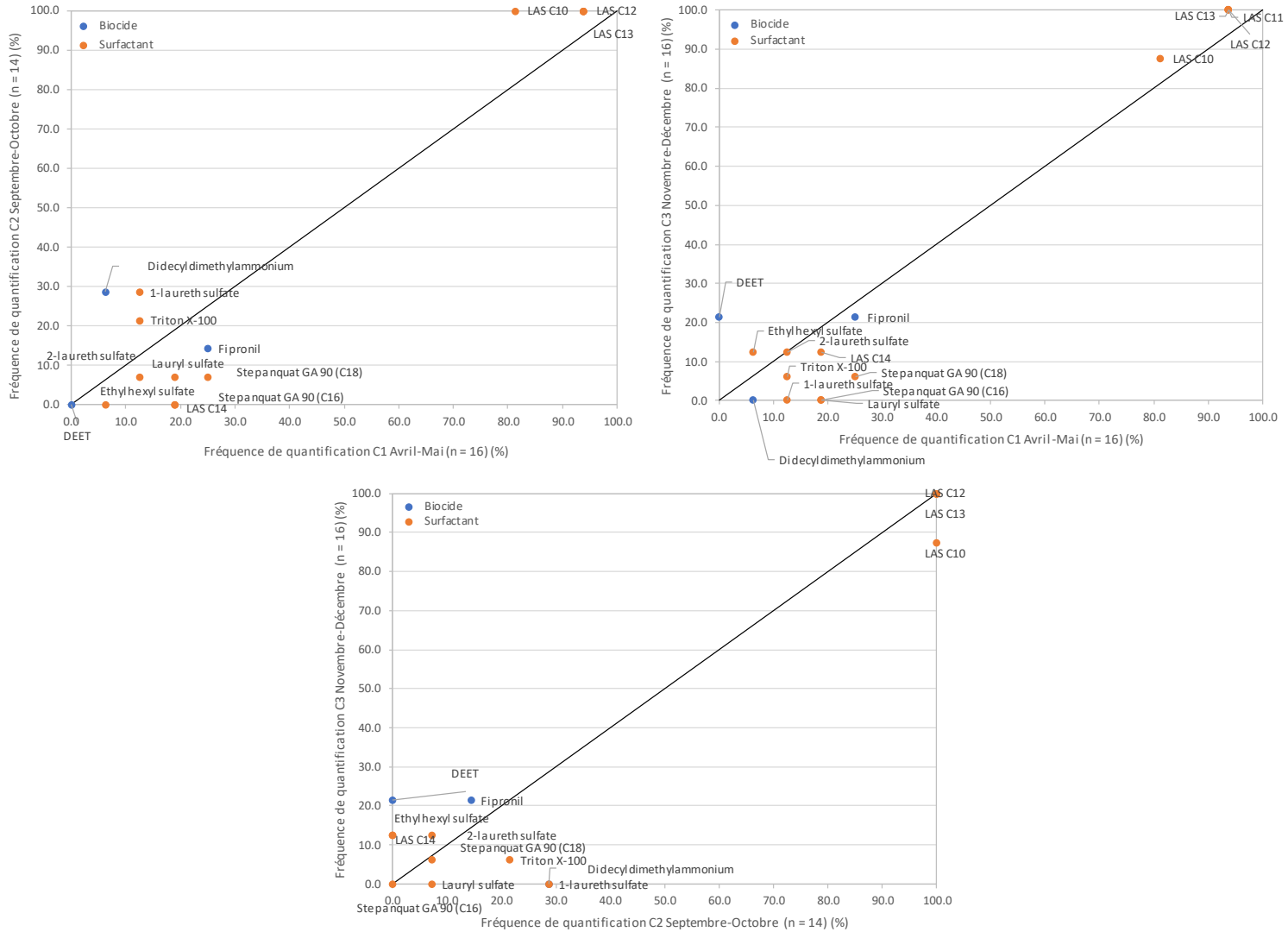
Dans l'eau, sur les 42 substances recherchées, 27 substances n'ont jamais été quantifiées. Ces substances, parmi lesquelles 22 biocides et 5 surfactants, sont présentées dans le Tableau 12.

Tableau 12. Liste des substances jamais quantifiées dans l'eau des DROM, classées par usage puis par ordre croissant des limites de quantification

Substance	N° CAS	Code Sandre	Usage	LQ _{moy} (µg/L)
Abamectin	71751-41-2	2007	Biocide	0,001
Difénacoum	56073-07-5	2982	Biocide	0,002
(benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate	21564-17-0	5834	Biocide	0,002
Octylisothiazolinone	26530-20-1	8302	Biocide	0,005
Cétylpyridium	7773-52-6	8310	Biocide	0,02
Métofluthrine	240494-70-6	8311	Biocide	0,02
Chlorfenapyr	122453-73-0	2861	Biocide	0,03
Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium	16287-71-1	8298	Biocide	0,04
Brodifacoum	56073-10-0	5546	Biocide	0,05
4.5-dichloro-2-octyl-1.2-thiazol-3(2H)-one	64359-81-5	8301	Biocide	0,05
Méthylisothiazolinone	2682-20-4	8523	Biocide	0,05
Dodécyl diméthyl benzyl ammonium	10328-35-5	8297	Biocide	0,06
Flocoumafen	90035-08-8	5633	Biocide	0,09
Méthyl nonyl cétone	112-12-9	8315	Biocide	0,1
Méthylchloroisothiazolinone	26172-55-4	8252	Biocide	0,2
2-Hydroxybiphenyl	90-43-7	2781	Biocide	0,3
Diclosan	3380-30-1	8308	Biocide	0,4
Clorophène	120-32-1	8309	Biocide	0,5
Chlorhexidine	55-56-1	8312	Biocide	0,5
Dodécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium	774118-92-2	8304	Biocide	1
Tétradécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium	Non défini	8305	Biocide	1
Benzisothiazolinone	2634-33-5	8306	Biocide	5
Laurylpyridinium	15416-74-7	8330	Surfactant	0,03
N-[3-(diméthylamino)propyl]octadécaneamide / Incromine sd	2100549	8326	Surfactant	0,05
2,4,7,9-Tetraméthyl-5-decyne-4,7-diol / Surfynol 104	126-86-3	6649	Surfactant	0,1
N-(2-hydroxyéthyl)dodécaneamide / Comperlan 100	68140-00-1	8325	Surfactant	0,1
Hexadécylbétaine	693-33-4	8331	Surfactant	0,1

Variabilité temporelle des fréquences de quantification dans l'eau

La Figure 32 présente les fréquences de quantification des substances ciblées obtenues lors des campagne 1 (Avril-Mai), campagne 2 (Septembre-Octobre) et campagne 3 (Novembre-Décembre). Ces valeurs sont également présentées dans un tableau en Annexe 9. Cinq substances ont été plus fréquemment quantifiées lors de la campagne 1 que lors de la campagne 2 et la campagne 3. Il s'agit des surfactants LAS C14, lauryl sulfate, stepanquats GA 90 C16 et C18, et du fipronil. Quatre substances ont été plus fréquemment quantifiées lors de la campagne 2 que lors de la campagne 1 et la campagne 3. Il s'agit du LAS C10, du didécyl diméthyl ammonium, du 1-laureth sulfate et du triton X-100. Enfin, deux substances ont été plus fréquemment quantifiées lors de la campagne 3 que lors de la campagne 1 et la campagne 2 : le DEET et l'éthylhexyl sulfate.



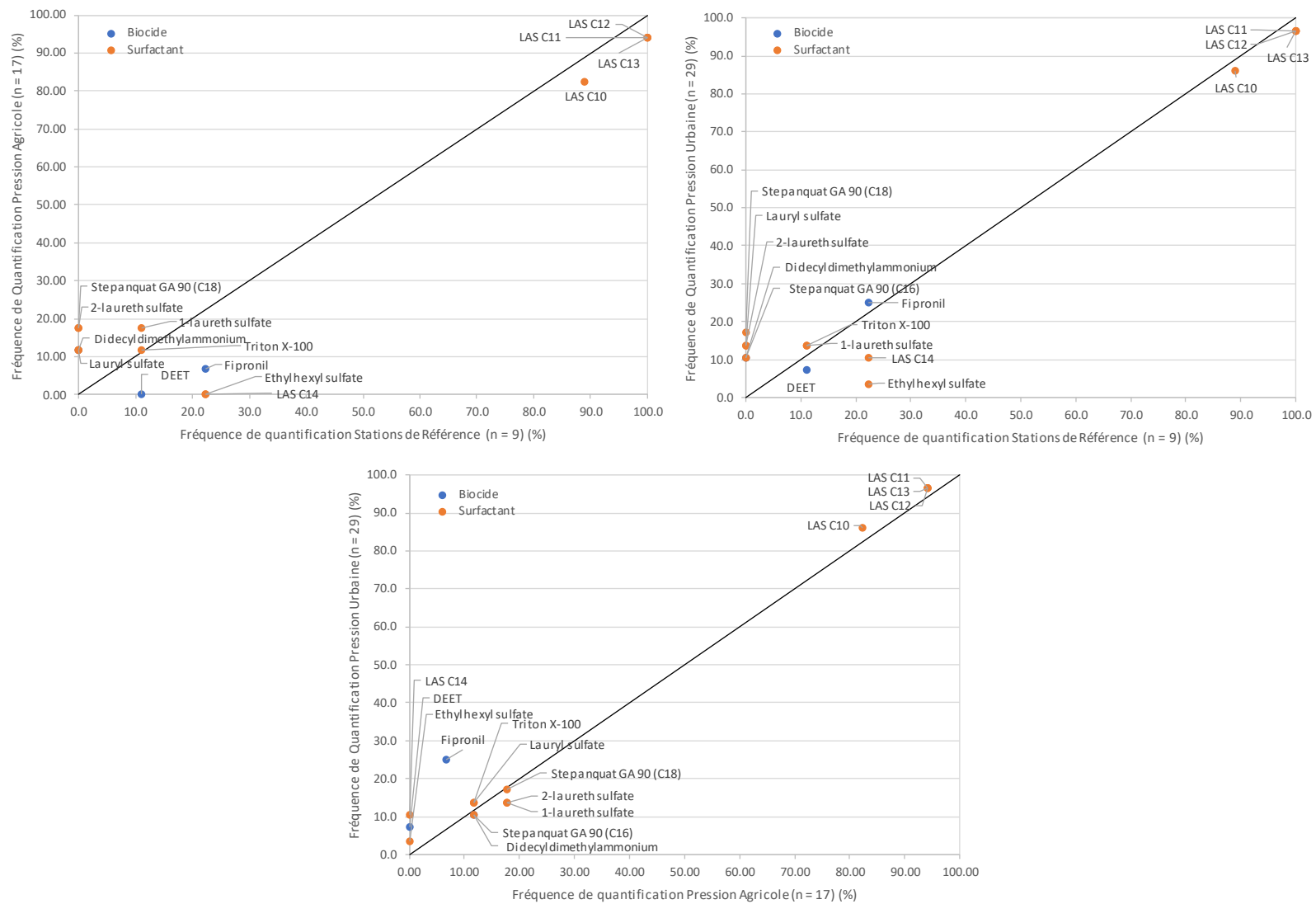
n = nombre d'échantillons

Figure 32. Croisement des fréquences de quantification des surfactants et biocides ciblés dans l'eau des DROM obtenues lors des campagne 1, campagne 2 et campagne 3

Lien entre types de pression et fréquences de quantification dans l'eau

La Figure 33 compare les fréquences de quantification des surfactants et biocides obtenues dans l'eau à l'échelle des DROM sur les stations de référence à celles obtenues sur les stations soumises à une pression urbaine ou agricole. La comparaison des fréquences de quantification obtenues au niveau des stations soumises à une pression urbaine et agricole est également présentée. Ces données sont présentées dans un tableau en Annexe 10.

Tout d'abord, on observe des fréquences de quantification des LAS C10 à C14, DEET et éthylhexyl sulfate plus élevées pour les stations de référence. *A contrario*, le 2-laureth sulfate, didécylidiméthylammonium, stepanquats GA (C18), et lauryl sulfate ont été plus fréquemment quantifiés au niveau des stations soumises à une pression agricole ou urbaine. Les fréquences de quantification obtenues au niveau des stations soumises à une pression urbaine sont globalement équivalentes à celles obtenues au niveau des stations soumises à une pression agricole, hormis pour le fipronil, et dans une moindre mesure le LAS C14 et le DEET.

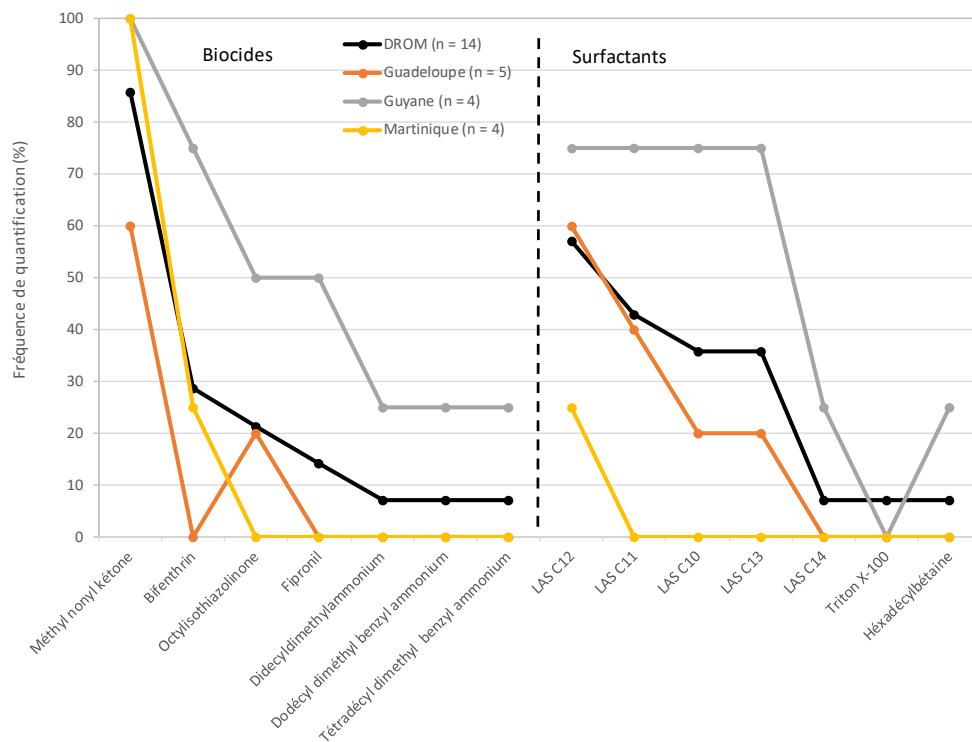


n = nombre d'échantillons

Figure 33. Croisement des fréquences de quantification des surfactants et biocides ciblés dans l'eau des DROM obtenues sur les stations de différents types de pression chimique

Matrice Sédiment

Dans le sédiment, 14 substances sur les 43 recherchées ont été quantifiées. La Figure 34 présente les fréquences de quantification déterminées dans le sédiment pour chacune de ces substances à l'échelle des DROM et pour 3 bassins hydrographiques outremerins. Les résultats du bassin de la Réunion ne sont pas présentés dans la figure, car un seul échantillon de sédiment a été prélevé et analysé. Les résultats, y compris ceux de la Réunion, sont également présentés sous forme de tableau en Annexe 8.



Les substances sont classées par usage et dans l'ordre décroissant des fréquences de quantification à l'échelle des DROM.
n = nombre d'échantillons

Figure 34. Fréquences de quantification des biocides et surfactants analysés dans le sédiment à l'échelle des DROM et de 3 bassins outremerins

Pour les biocides, la méthyl nonyl kétone était la substance la plus quantifiée, à 86 %. La bifenthrine, l'ocylisothiazolinone, le fipronil, le didécyl diméthyl benzyl ammonium, le dodécyl diméthyl benzyl ammonium et le tétradécyl diméthyl benzyl ammonium ont été quantifiés à des fréquences comprises entre 7,1 et 29 %. Concernant les surfactants, les LAS C10 à C13 ont été les plus fréquemment quantifiés, entre 36 et 57 %. Le LAS C14, le triton X-100 et l'hexadécylbétaine ont été quantifiés à une fréquence de 7,1 % (soit un seul échantillon). Notons que la LQ visée pour le triton X-100 n'a pas été atteinte. La fréquence de quantification de cette substance aurait possiblement été plus élevée si la LQ visée avait pu être atteinte.

A l'échelle des bassins hydrographiques, les fréquences de quantification ont été calculées à partir d'un nombre de données inférieur à 6, nombre légèrement inférieur au nombre de données à l'échelle de la métropole. De plus, les fréquences déterminées pour le bassin de la Réunion ne peuvent pas être comparées à celles des autres bassins de façon rigoureuse, car seul un échantillon de sédiment a été prélevé dans ce bassin. Pour les autres bassins, des différences marquées entre les fréquences de quantification ont été observées pour toutes les substances hormis le triton X-100, quantifié uniquement 1 fois sur le bassin de la Réunion. Les fréquences de quantification les plus élevées ont le plus souvent été obtenues sur le bassin de la Guyane. Par ailleurs, six substances ont été quantifiées dans un seul et même bassin, le bassin de la Guyane. Il s'agit du fipronil, du didécyl diméthyl benzyl ammonium, du dodécyl diméthyl benzyl ammonium, du tétradécyl diméthyl benzyl ammonium, du LAS C14 et de l'hexadécylbétaine.

Dans le sédiment, sur les 43 substances recherchées, 29 substances n'ont jamais été quantifiées. Ces substances, parmi lesquelles 19 biocides et 10 surfactants, sont présentées dans le Tableau 13. Il est à noter que, parmi ces substances, le niveau de LQ visé n'a pas été atteint pour le dichlofluanid, le 1-laureth sulfate, le 2-laureth sulfate, et les stepanquats GA 90 (C16 et C18).

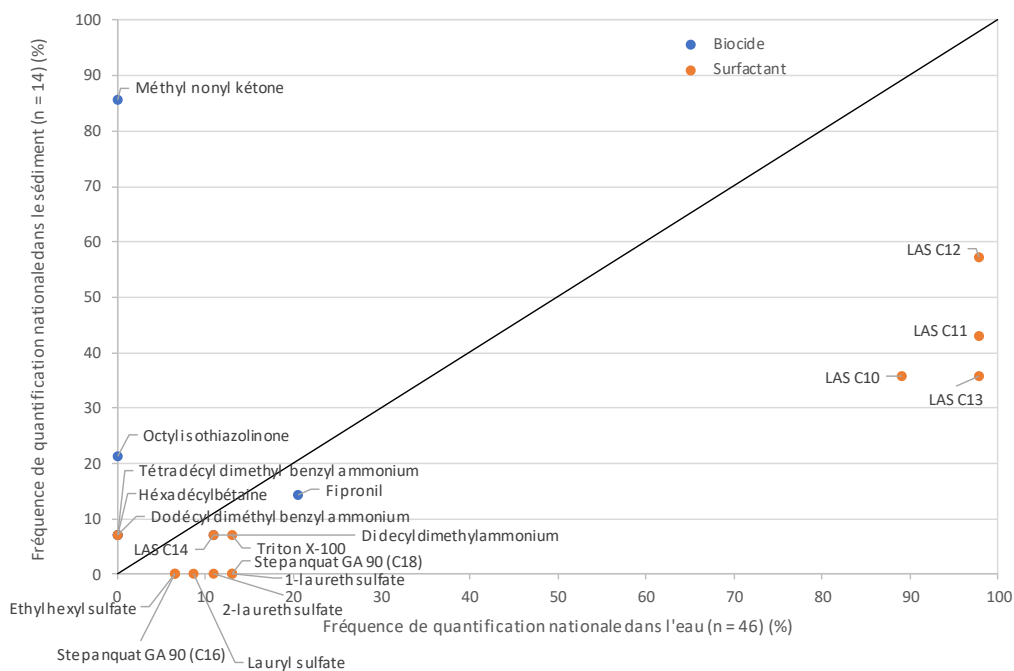
Tableau 13. Liste des substances jamais quantifiées dans le sédiment des DROM, classées par usage puis par ordre croissant des limites de quantification

Substance	N° CAS	Code Sandre	Usage	LQ _{moy} (µg/kg)
Flufénoxuron	101463-69-8	1676	Biocide	0,05
Abamectin	71751-41-2	2007	Biocide	0,2
(benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate	21564-17-0	5834	Biocide	0,3
Cyfluthrine	68359-37-5	1681	Biocide	0,5
Dichlofluanid	1085-98-9	1360	Biocide	1
Difénacoum	56073-07-5	2982	Biocide	5
Flocoumafen	90035-08-8	5633	Biocide	5
4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one	64359-81-5	8301	Biocide	5
Brodifacoum	56073-10-0	5546	Biocide	10
d-Phénothrine	188023-86-1	8307	Biocide	10
Métofluthrine	240494-70-6	8311	Biocide	10
Hexadécyl diméthyl benzyl ammonium	10328-34-4	8299	Biocide	28
Octadécyl diméthyl benzyl ammonium	37612-69-4	8300	Biocide	34
Chlorfenapyr	122453-73-0	2861	Biocide	50
2-Hydroxybiphenyl	90-43-7	2781	Biocide	100
Dicosan	3380-30-1	8308	Biocide	100
Clorophène	120-32-1	8309	Biocide	100
Cétylpyridium	7773-52-6	8310	Biocide	100
Chlorhexidine	55-56-1	8312	Biocide	1000
Ethylhexyl sulfate	72214-01-8	8327	Surfactant	11
N-(2-hydroxyéthyl)dodécanamide / Comperlan 100	68140-00-1	8325	Surfactant	13
N-[3-(diméthylamino)propyl]octadécanamide / Incromine sd	07/02/7651	8326	Surfactant	39
2,4,7,9-Tetraméthyl-5-decyne-4,7-diol / Surfynol 104	126-86-3	6649	Surfactant	42
C16 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C16)	157905-74-3 (forme C16-C18)	8329	Surfactant	44
C18 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C18)	157905-74-3 (forme C16-C18)	8328	Surfactant	59
Laurylpyridinium	15416-74-7	8330	Surfactant	105
Lauryl sulfate	151-41-7	5282	Surfactant	123
2-laureth sulfate	9004-82-4	8324	Surfactant	124
1-laureth sulfate	3088-31-1	8323	Surfactant	158

L'étude du lien entre les fréquences de quantification obtenues pour les sédiments et les types de pression n'a pas été réalisée en raison du faible nombre de données disponibles (n = 3 pour la pression agricole, n = 5 pour la pression urbaine, et n = 3 pour les stations de référence).

Matrices Eau et Sédiment

Sur les 36 substances recherchées dans les matrices eau et sédiment, 19 substances ont été quantifiées dans au moins une matrice. La Figure 35 présente les fréquences de quantification de ces substances. Sur les 6 biocides quantifiés au moins dans une des deux matrices, le fipronil et le didécyldiméthylammonium ont été légèrement plus quantifiés dans l'eau. Les 4 autres biocides ont uniquement été quantifiés dans le sédiment. A l'instar de ce qui a été observé en métropole, les surfactants ont globalement été plus fréquemment, voire uniquement, quantifiés dans l'eau. Seule l'hexadécylbétaine a été quantifiée uniquement dans le sédiment.



La ligne noire représente la droite $y = x$ afin d'aider à la comparaison des fréquences de quantification. $n =$ nombre d'échantillons

Figure 35. Fréquences de quantification des surfactants et biocides ciblés dans l'eau et dans le sédiment à l'échelle des DROM

Sur les 36 substances recherchées dans l'eau et le sédiment, 17 substances n'ont jamais été quantifiées. Ces substances, très majoritairement des biocides, sont présentées dans le Tableau 14.

Tableau 14. Liste des substances jamais quantifiées dans l'eau et le sédiment des DROM

Substance	N° CAS	Code Sandre	Usage	LQ _{moy} eau (µg/L)	LQ _{moy} sédiment (µg/kg)
Abamectin	71751-41-2	2007	Biocide	0,001	0,2
2-Hydroxybiphenyl	90-43-7	2781	Biocide	0,3	100
Chlorfenapyr	122453-73-0	2861	Biocide	0,03	50
Difénacoum	56073-07-5	2982	Biocide	0,002	5
Brodifacoum	56073-10-0	5546	Biocide	0,05	10
Flocoumafen	90035-08-8	5633	Biocide	0,09	5
(benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate	21564-17-0	5834	Biocide	0,002	0,3
4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one	64359-81-5	8301	Biocide	0,05	5
Diclosan	3380-30-1	8308	Biocide	0,4	100
Clorophène	120-32-1	8309	Biocide	0,5	100
Cétylpyridium	7773-52-6	8310	Biocide	0,02	100
Métolfluthrine	240494-70-6	8311	Biocide	0,02	10
Chlorhexidine	55-56-1	8312	Biocide	0,5	1000
2,4,7,9-Tetraméthyl-5-decyne-4,7-diol / Surfynol 104	126-86-3	6649	Surfactant	0,1	41,6
N-(2-hydroxyéthyl)dodécaneamide / Comperlan 100	68140-00-1	8325	Surfactant	0,1	12,9
N-[3-(diméthylamino)propyl]octadécaneamide / Incromine sd	2100549	8326	Surfactant	0,05	39,2
Laurylpyridinium	15416-74-7	8330	Surfactant	0,03	105

5.2 Niveaux de concentration

5.2.1 Calcul des concentrations

Pour chaque matrice et pour chaque molécule, les concentrations minimales (C_{\min}), maximales (C_{\max}), médianes ($C_{\text{méd}}$) et moyennes (C_{moy}) ont été calculées :

- C_{\max} (µg/L ou mg/kg) : concentration maximale pour une molécule donnée. Elle correspond à la concentration la plus élevée.
- C_{\min} (µg/L ou mg/kg) : concentration minimale pour une molécule donnée. Elle correspond à la concentration la plus faible quantifiée.
- $C_{\text{méd}}$ (µg/L ou mg/kg) : concentration médiane pour une molécule donnée. Les valeurs inférieures aux limites de quantification n'ont pas été prises en compte.
- C_{moy} (µg/L ou mg/kg) : concentration moyenne pour une molécule donnée. Différents scénarii seront envisagés pour le calcul de cette concentration moyenne :
 - o Les valeurs inférieures aux limites de quantification ont été remplacées par (i) la valeur de la LQ et (ii) la valeur de la LQ/2.
 - o Seules les analyses quantifiées ont été prises en compte pour le calcul de la concentration moyenne.

Pour chaque variable listée ci-dessus, les calculs ont été réalisés pour les données métropole d'une part et DROM d'autre part selon les critères suivants :

- pour toute l'étude, toutes stations et campagnes confondues,
- pour chaque campagne (C1, C2, C3),
- par type pression (agricole, urbaine, etc.).

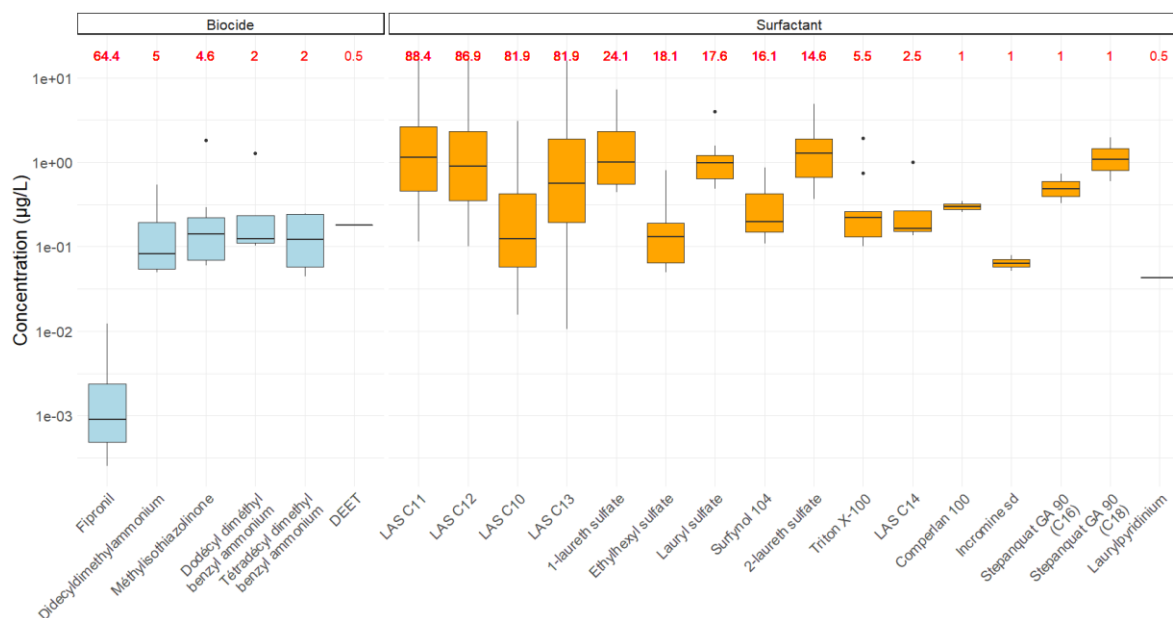
5.2.2 Bassins de métropole : matrices eau et sédiment

Matrice Eau

La Figure 36 présente les concentrations obtenues pour les biocides et les surfactants dans l'eau à l'échelle de la métropole, sous forme de boîtes à moustaches (échelle logarithmique). Les chiffres au-dessus des boîtes à moustaches indiquent la fréquence de quantification des substances. Les substances sont classées par usage puis par fréquences de quantification décroissantes. Les données de concentrations sont également présentées sous forme de tableau en Annexe 11.

Dans l'eau, les concentrations médianes et maximales des surfactants étaient globalement plus élevées que celles des biocides. Les LAS ont été quantifiés à des concentrations médianes allant de 0,13 à 1,1 µg/L, avec des concentrations maximales comprises entre 3,0 et 18 µg/L. Le lauryl sulfate et les 1- et 2-laureth sulfate ont également été quantifiés à des concentrations médianes élevées, allant de 0,98 à 1,3 µg/L, avec des concentrations maximales comprises entre 4,0 et 7,2 µg/L. Les concentrations médianes des biocides étaient globalement inférieures à celles des surfactants, comprises entre 0,0009 µg/L pour le fipronil et 0,18 µg/L pour le DEET, soit environ deux à trois ordres de grandeur plus faibles que celles des LAS.

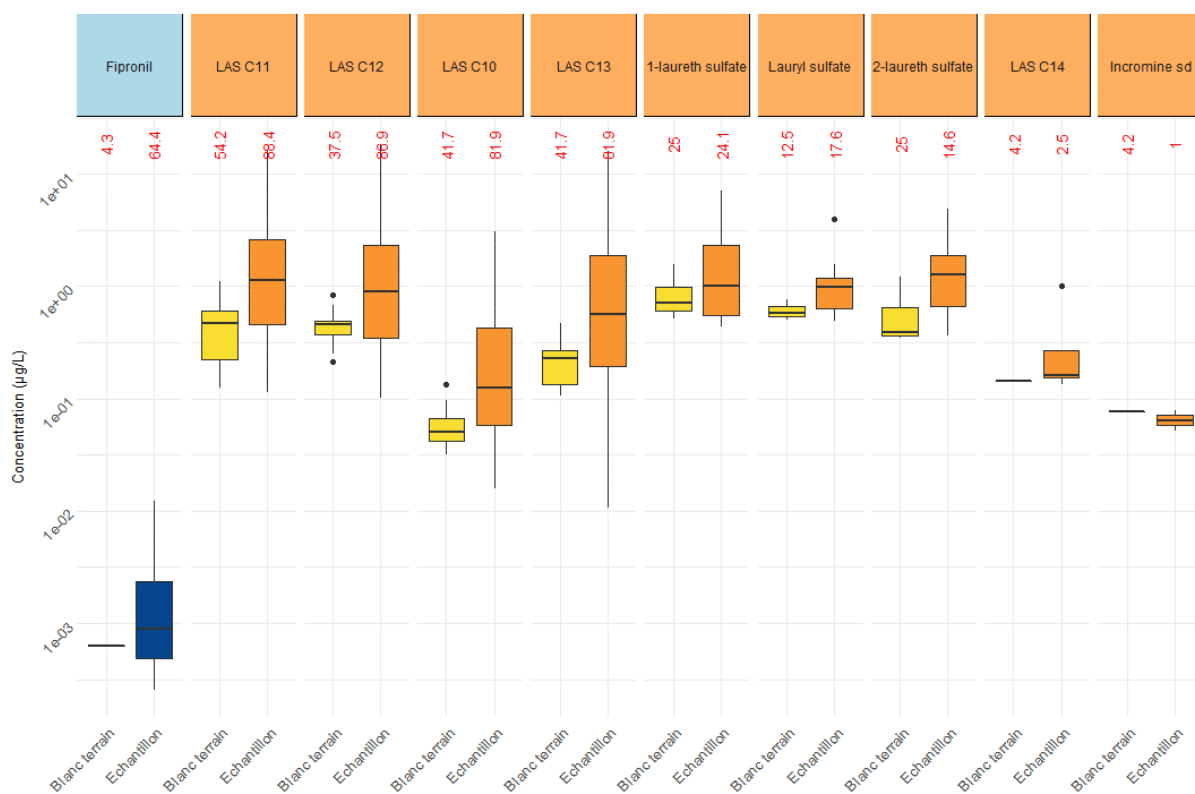
Le DEET et le laurylpyridinium disposaient d'une seule donnée quantifiée (fréquences de quantification à 0,5 %), représentée sur le graphique par un trait horizontal.



Les chiffres rouges au-dessus des boîtes à moustaches représentent la fréquence de quantification. Les substances sont classées par usage puis par fréquences de quantification décroissantes

Figure 36. Concentrations (échelle logarithmique) des biocides (en bleu) et des surfactants (en orange) dans l'eau à l'échelle de la métropole

La Figure 37 présente les concentrations des substances quantifiées dans les blancs terrain (en jaune sur le graphique) et celles des mêmes substances dans les échantillons d'eau de surface (en orange pour les surfactants et en bleu pour le fipronil sur le graphique). Ce sont presque exclusivement des LAS qui ont été quantifiés dans les blancs terrain. Le fipronil était le seul biocide quantifié. Les concentrations médianes des substances retrouvées dans les blancs terrain étaient entre 1,1 et 3,3 fois plus faibles que les concentrations médianes des échantillons, sauf pour l'incromine sd retrouvé dans un seul blanc terrain, et dont la concentration était 1,2 fois plus élevée que la concentration médiane des échantillons. Les concentrations des substances quantifiées dans les blancs terrain ne sont pas négligeables au regard des concentrations déterminées dans les échantillons. Au vu de ces résultats, les fréquences de quantification et les concentrations de ces substances dans les échantillons d'eau de surface étaient possiblement majorées. Il convient donc d'être prudent dans l'interprétation des résultats relatifs à ces substances. Comme indiqué au chapitre 4.2, dans le cadre de futurs suivis de ces substances dans les eaux, des pratiques de nettoyage des instruments de prélèvement et des pratiques d'échantillonnage adaptées permettraient de réduire voire d'éliminer la présence de ces substances dans les échantillons.

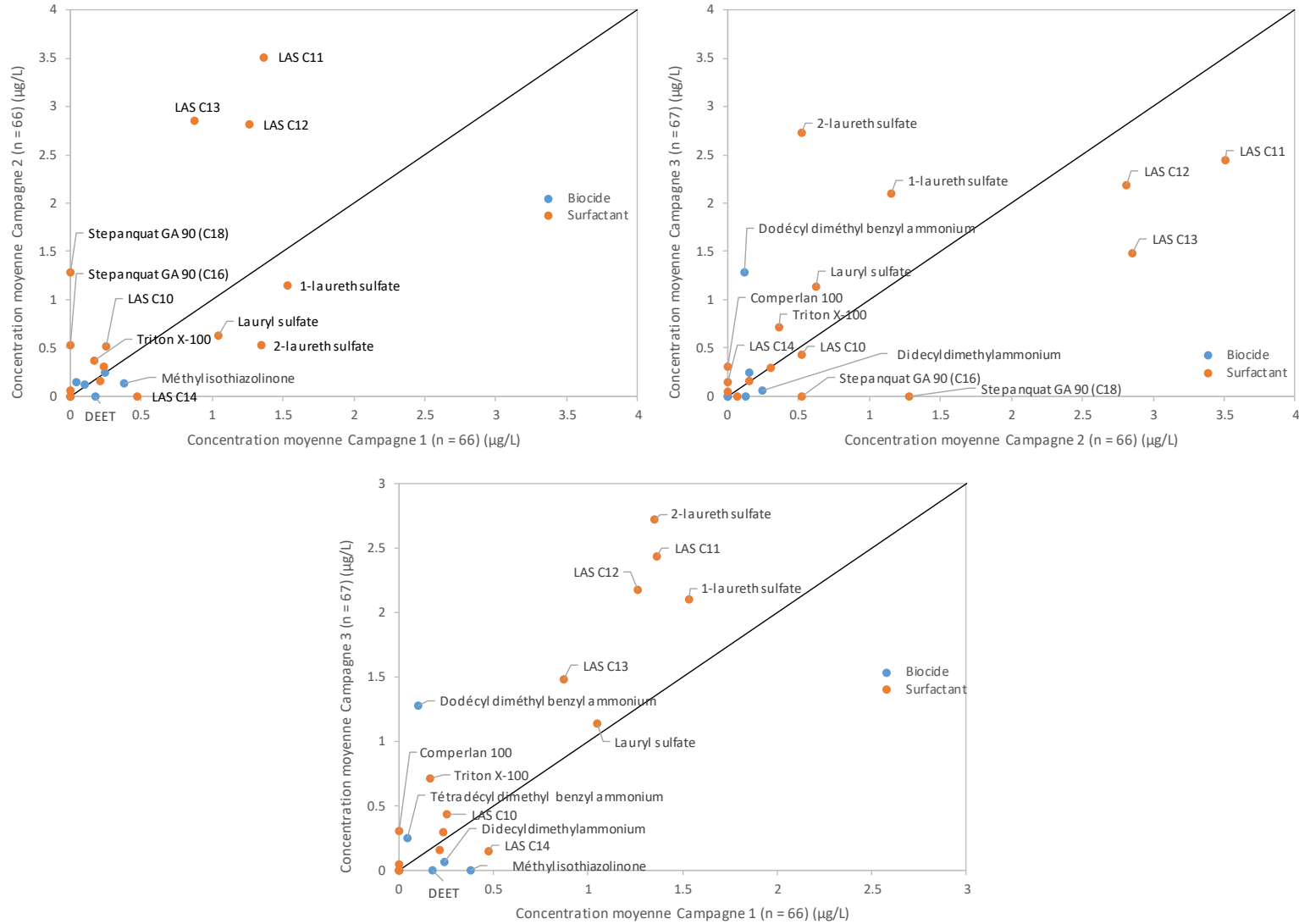


Les chiffres rouges au-dessus des boîtes à moustaches représentent la fréquence de quantification. Les substances sont classées par usage puis par fréquences de quantification des échantillons décroissantes

Figure 37. Comparaison des concentrations des substances quantifiées dans les blancs terrain (n = 24) avec celles des échantillons d'eau de surface (n = 199)

Variabilité temporelle des concentrations moyennes dans l'eau

La Figure 38 présente la comparaison des concentrations moyennes des biocides et surfactants obtenues durant les campagnes 1, 2 et 3. Ces données sont également présentées sous forme de tableau en Annexe 12. Il apparaît que les LAS C11, LAS C12 et LAS C13 ont été quantifiés à des concentrations moyennes plus élevées lors de la campagne 2, correspondant à la période septembre-octobre. Pour mémoire, les LAS C10 à C13 ont été plus fréquemment quantifiés lors de la campagne 3. Les 1-laureth sulfate et 2-laureth sulfate, et dans une moindre mesure le laurylsulfate, ont été quantifiés à des concentrations moyennes plus élevées lors de la campagne 3. Ces trois substances ont été quantifiées plus fréquemment lors de la campagne 1.

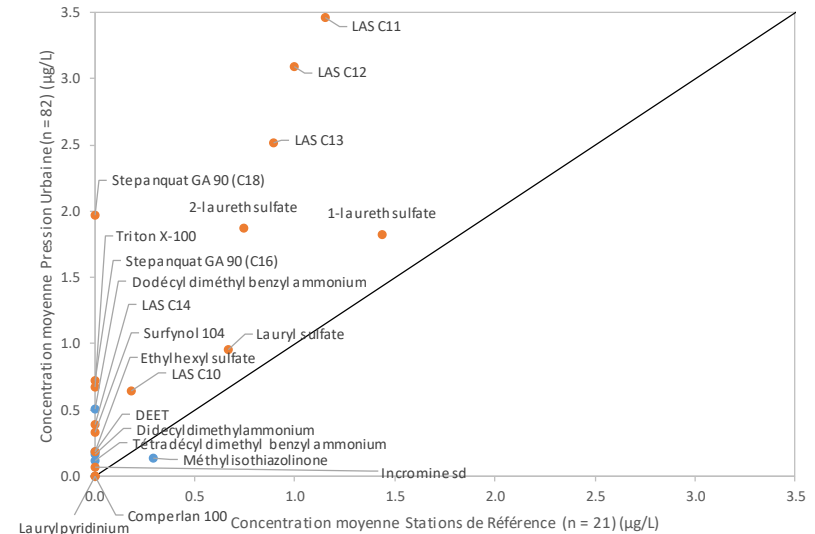
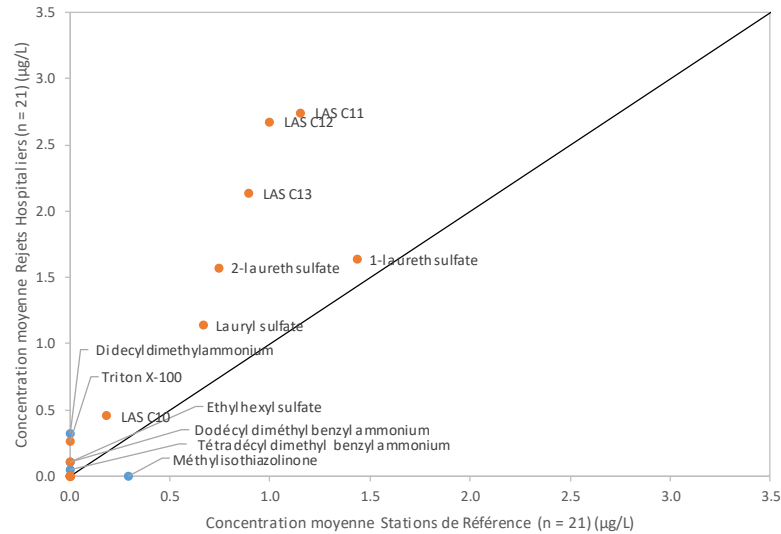
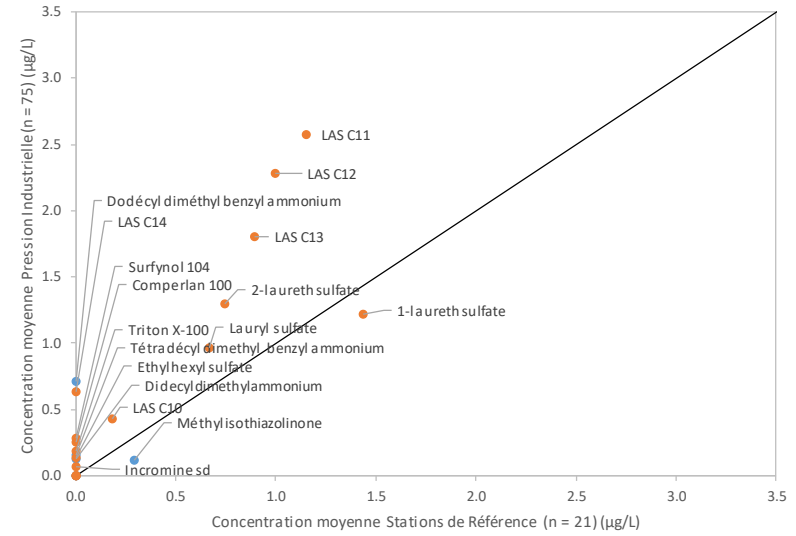
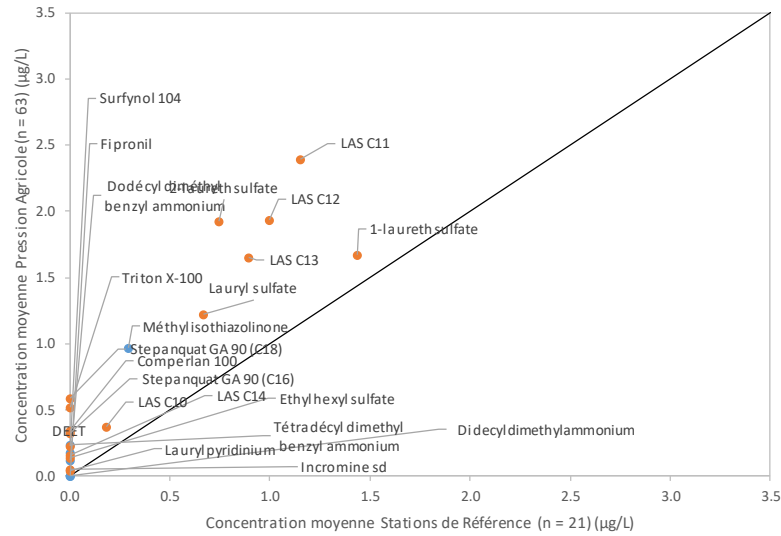


n = nombre d'échantillons

Figure 38. Comparaison des concentrations moyennes des biocides et des surfactants dans l'eau à l'échelle de la métropole obtenues lors des campagne 1, campagne 2 et campagne 3

Lien entre type de pression et concentrations moyennes dans l'eau

La Figure 39 compare les concentrations moyennes des surfactants et biocides obtenues dans l'eau à l'échelle de la métropole sur les stations de référence à celles obtenues sur les stations soumises à différents types de pression chimique. Les concentrations moyennes observées au niveau des stations de référence étaient jusqu'à deux fois plus faibles que celles au niveau des stations soumises à des pressions chimiques pour toutes les substances sauf la méthylisothiazolinone (pour les pressions industrielle, urbaine et les rejets hospitaliers) et le 1-laureth sulfate (pour la pression industrielle) où l'inverse a été observé.



n = nombre d'échantillons

Figure 39. Comparaison des concentrations moyennes des biocides et des surfactants obtenues dans l'eau de métropole sur les stations de différents types de pression chimique

Les concentrations moyennes observées sur les stations soumises à des pressions chimiques ont été comparées entre elles. La Figure 40 présente le croisement des concentrations moyennes obtenues sur les stations soumises à des pressions urbaine et agricole à titre d'exemple. Il apparaît globalement que les concentrations moyennes les plus élevées, pour une grande majorité des biocides et surfactants, ont été observées au niveau des stations soumises à une pression urbaine. Les concentrations moyennes observées au niveau des stations soumises à une pression industrielle et des rejets hospitaliers étaient équivalentes, hormis pour quelques substances (LAS C14, surfynol 104, comperlan 100 et dodécyl diméthyl benzyl ammonium). Enfin, la pression agricole était caractérisée par des concentrations moyennes plus élevées que la pression industrielle et les rejets hospitaliers pour la méthylisothiazolinone, les stepanquats GA 90 (C16 et C18), et le triton X-100.

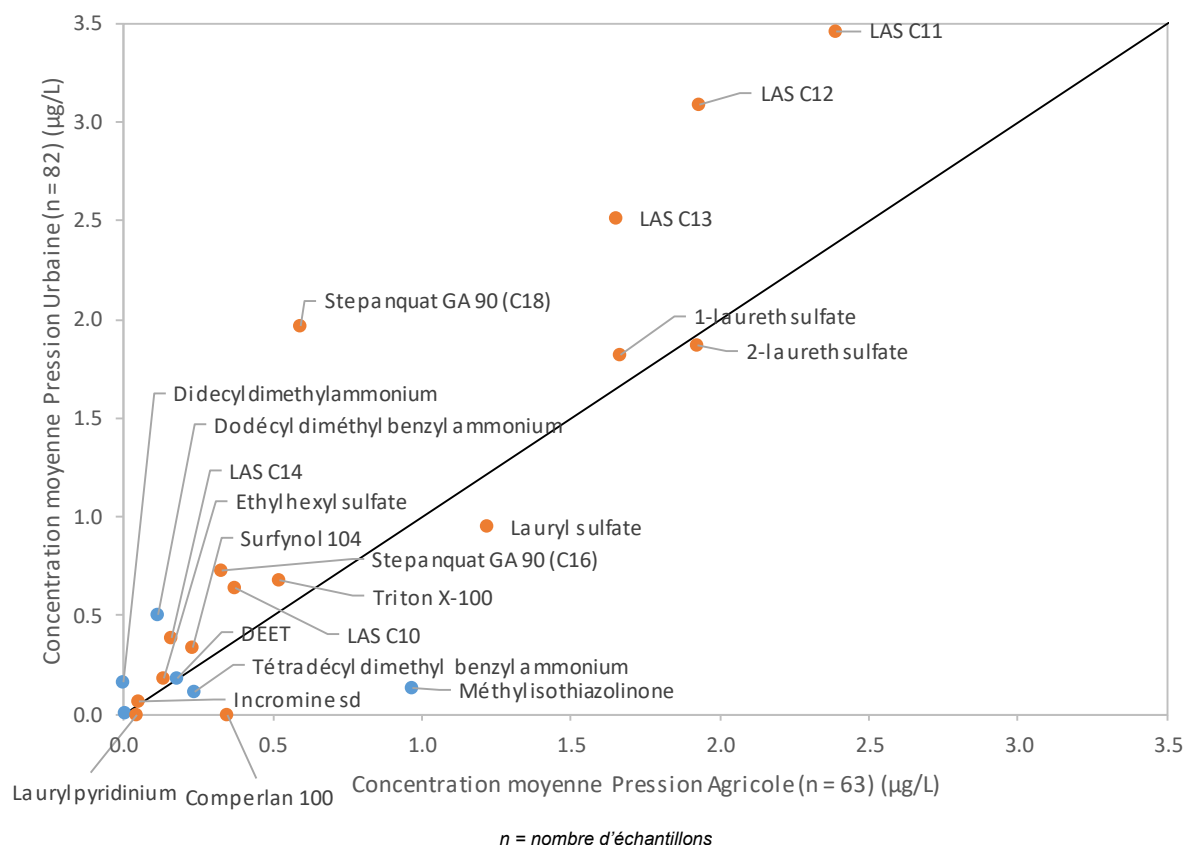


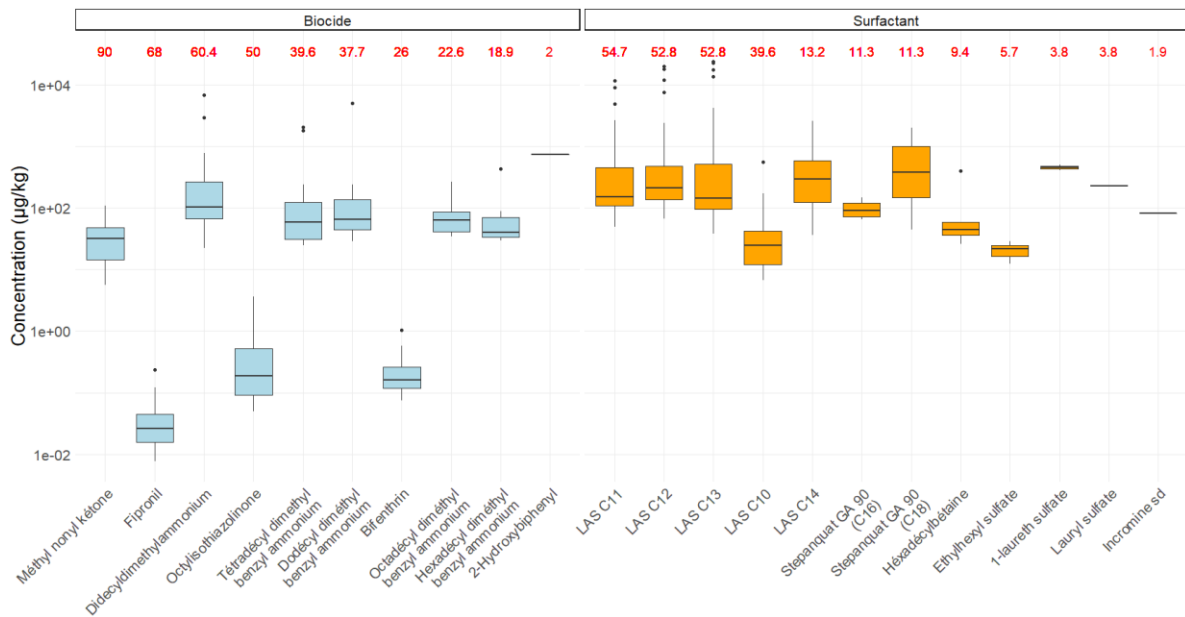
Figure 40. Croisement des concentrations moyennes des surfactants et biocides ciblés dans l'eau obtenues sur les stations soumises à des pressions urbaine et agricole

Matrice Sédiment

La Figure 41 présente les concentrations obtenues pour les biocides et les surfactants dans le sédiment à l'échelle de la métropole (échelle logarithmique). Les données de concentrations sont également présentées sous forme de tableau en Annexe 13.

Dans le sédiment, les concentrations médianes et maximales des biocides étaient proches de celles des surfactants, hormis pour le fipronil, l'octylisothiazolinone et la bifenthrine. Les LAS ont été quantifiés à des concentrations médianes allant de 24,8 à 292 µg/kg, avec des concentrations maximales, très élevées pour certains LAS, comprises entre 0,56 et 24 mg/kg. Les stepanquat GE 90 (C16) et (C18) ont été quantifiés à des concentrations médianes de 93 et 529 µg/kg avec des concentrations maximales comprises de 0,15 et 2,0 mg/kg, respectivement. Les concentrations médianes des biocides étaient comprises entre 0,03 et 738 µg/kg, avec des concentrations maximales comprises entre 0,24 µg/kg et 6,8 mg/kg.

Le 2-hydroxybiphényl, quantifié à 738 µg/kg, et l'incromine sd, quantifié à 83 µg/kg, disposaient d'une seule donnée quantifiée (fréquences de quantification à 2 et 1,9 %, respectivement), toutes deux représentées sur le graphique par un trait horizontal.

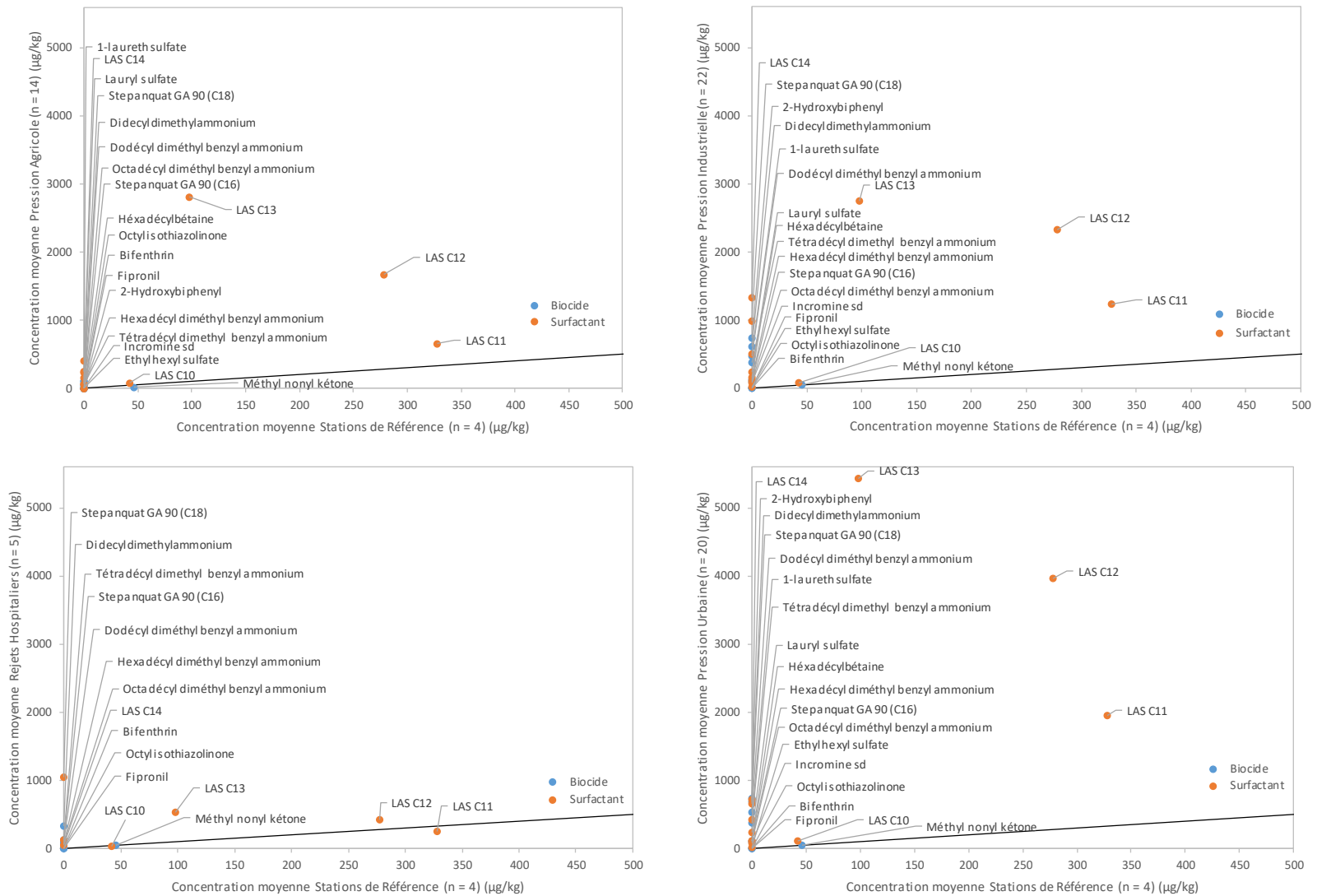


Les chiffres au-dessus des boîtes à moustaches représentent la fréquence de quantification. Les substances sont classées par usage puis par fréquences de quantification décroissantes

Figure 41. Concentrations (échelle logarithmique) des biocides (en bleu) et des surfactants (en orange) dans le sédiment à l'échelle de la métropole

Lien entre type de pression et concentrations moyennes dans le sédiment

La Figure 42 compare les concentrations moyennes des surfactants et biocides obtenues dans le sédiment à l'échelle de la métropole sur les stations de référence à celles obtenues sur les stations soumises à différents types de pression chimique. Les concentrations moyennes observées au niveau des stations de référence étaient très nettement inférieures à celles au niveau des stations soumises à des pressions chimiques pour toutes les substances. En effet, aucun biocide hormis la méthyl nonyl kéténe n'a été quantifié dans le sédiment des stations de référence, alors qu'ils ont été quantifiés jusqu'à 738 µg/kg dans le sédiment des stations soumises à des pressions chimiques. Le même constat peut être fait pour les biocides. Seuls les LAS C10 à C13 ont été quantifiés dans le sédiment des stations de référence à des concentrations moyennes comprises entre 42 et 328 µg/kg. Ces mêmes substances ont été quantifiées dans le sédiment des stations soumises à des pressions chimiques à des concentrations comprises entre 22 µg/kg et 5,4 mg/kg. Les autres biocides ont été quantifiés uniquement dans le sédiment des stations soumises à des pressions chimiques, à des concentrations comprises entre 12 µg/kg et 1,2 mg/kg.



n = nombre d'échantillons

Figure 42. Comparaison des concentrations moyennes des biocides et des surfactants obtenues dans le sédiment de métropole sur les stations de différents types de pression chimique

Les concentrations moyennes observées sur les stations soumises à des pressions chimiques ont été comparées entre elles. La Figure 43 présente le croisement des concentrations moyennes obtenues sur les stations soumises à des pressions urbaine et agricole à titre d'exemple. La comparaison des concentrations moyennes observées sur les stations soumises à des pressions chimiques, selon le type d'impact, montre des valeurs équivalentes pour une majorité de substances. *A contrario*, concernant le 2-hydroxybiphényl, le didécyl diméthyl ammonium, le dodécyl diméthyl benzy ammonium, le tétradécyl diméthyl benzyl ammonium, les LAS C11 et LAS C14, et stepanquat GA (C18), les concentrations moyennes les plus élevées ont été observées au niveau des stations soumises à une pression urbaine et une pression industrielle. Les concentrations moyennes observées au niveau des stations soumises à une pression agricole et par des rejets hospitaliers étaient équivalentes hormis pour les LAS C11, LAS C12 et LAS C13, caractéristiques d'une pression agricole, et pour le stepanquat GA C18, caractéristique des rejets hospitaliers.

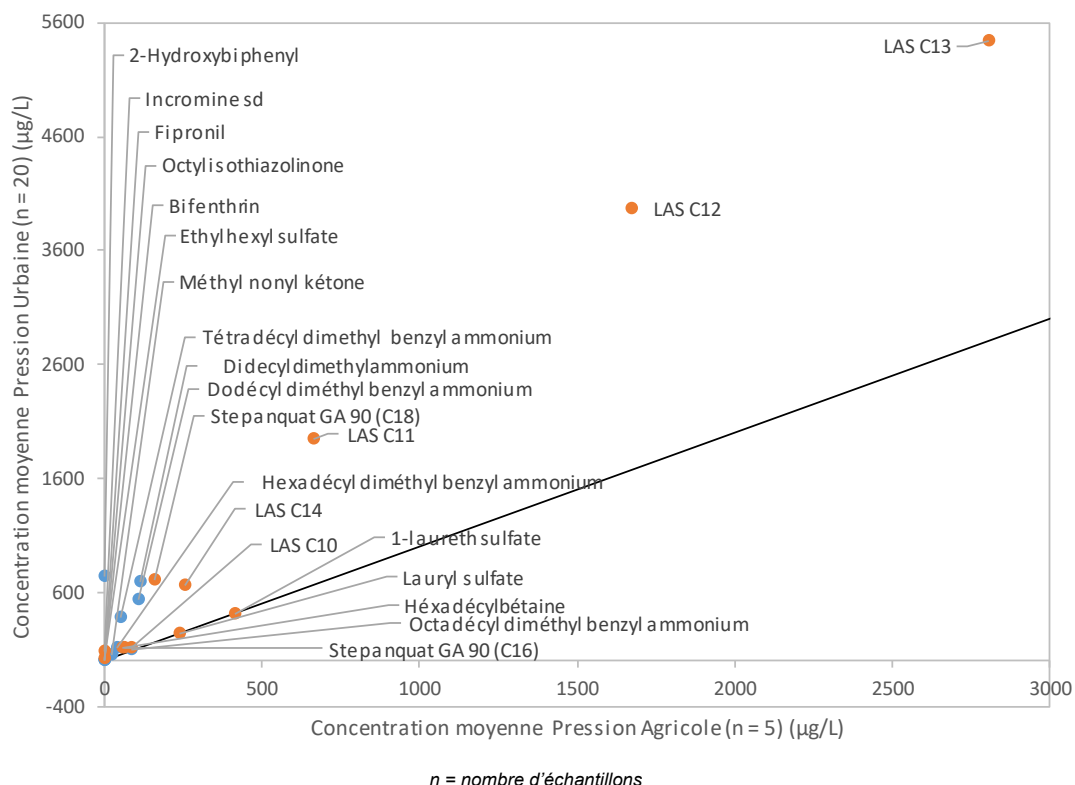


Figure 43. Croisement des concentrations moyennes des surfactants et biocides ciblés dans le sédiment obtenues sur les stations soumises à des pressions urbaine et agricole

Croisement des concentrations dans l'eau et le sédiment

La Figure 44 présente le croisement des concentrations moyennes des biocides et surfactants recherchés et quantifiés dans l'eau et des concentrations mesurées dans le sédiment de métropole. Le 2-hydroxybiphényl, l'hexadécylbétaine, la méthyl nonyl kétone et l'octylisothiazolinone ont été retrouvés uniquement dans le sédiment. *A contrario*, le 2-laureth sulfate, le triton X-100, le comperlan 100, le surfynol 104 et le laurylpyridinium ont été retrouvés uniquement dans l'eau.

Les LAS C11, C12 et C13 présentait les plus fortes concentrations dans l'eau et le sédiment. De plus, pour ces substances appartenant à la même famille, plus la chaîne alkyl est longue plus la proportion du LAS retrouvé dans le sédiment est élevée. Cette observation est également valable pour les LAS C10 et C14, bien que retrouvés à des concentrations moyennes plus faibles dans l'eau et le sédiment.

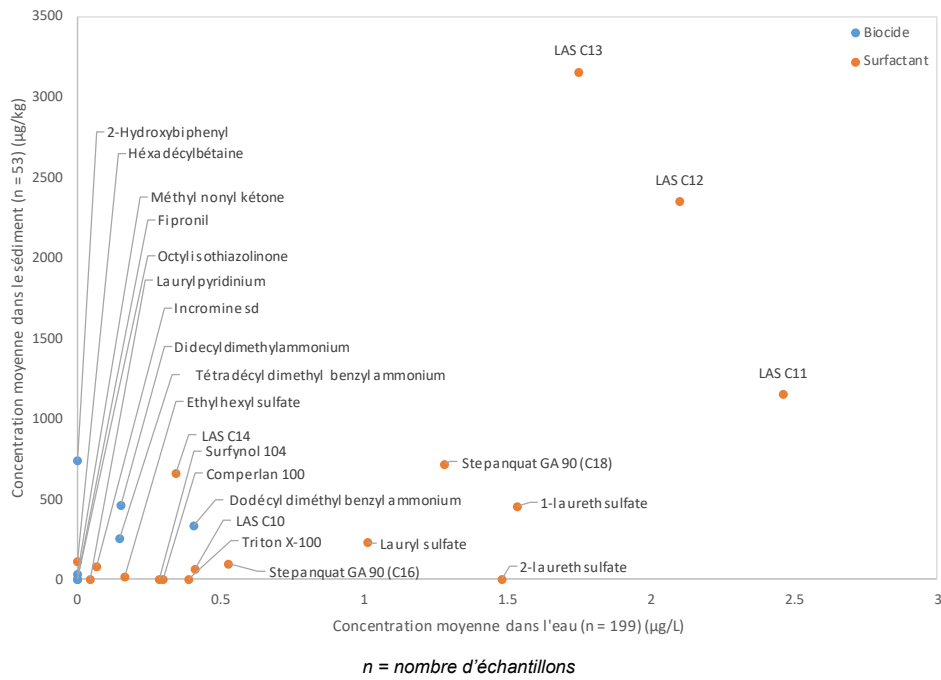
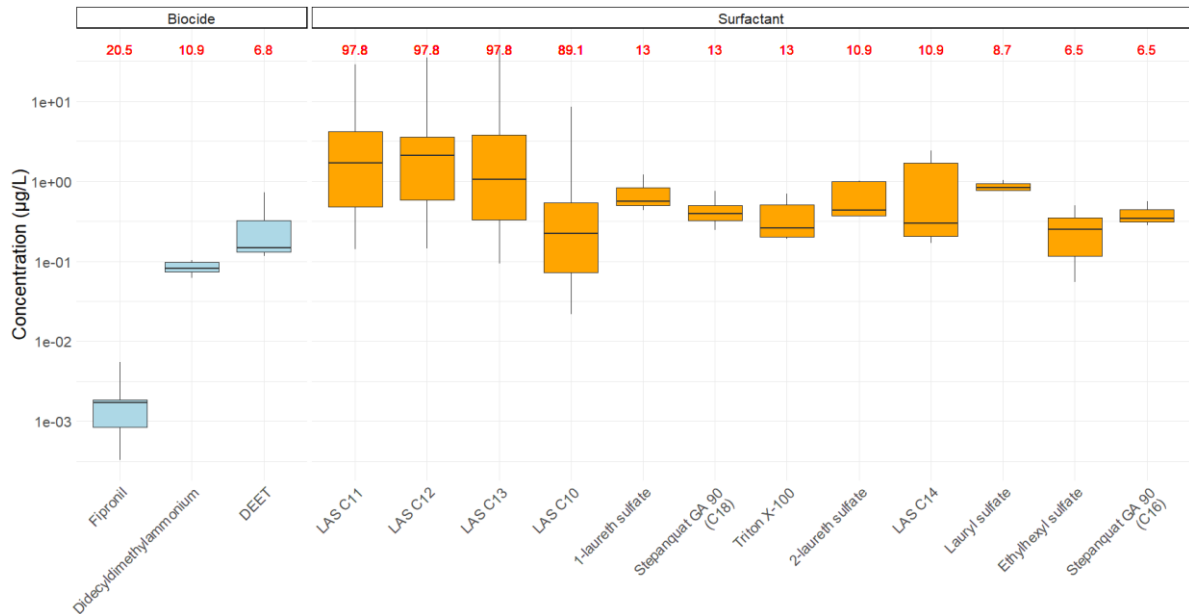


Figure 44. Croisement des concentrations moyennes des biocides et des surfactants dans l'eau et des concentrations mesurées dans le sédiment à l'échelle de la métropole

5.2.3 Bassins des DROM : matrices eau et sédiment

Matrice Eau

La Figure 45 présente les concentrations obtenues pour les biocides et les surfactants dans l'eau à l'échelle des DROM (échelle logarithmique). Les données de concentrations sont également présentées sous forme de tableau en Annexe 14.



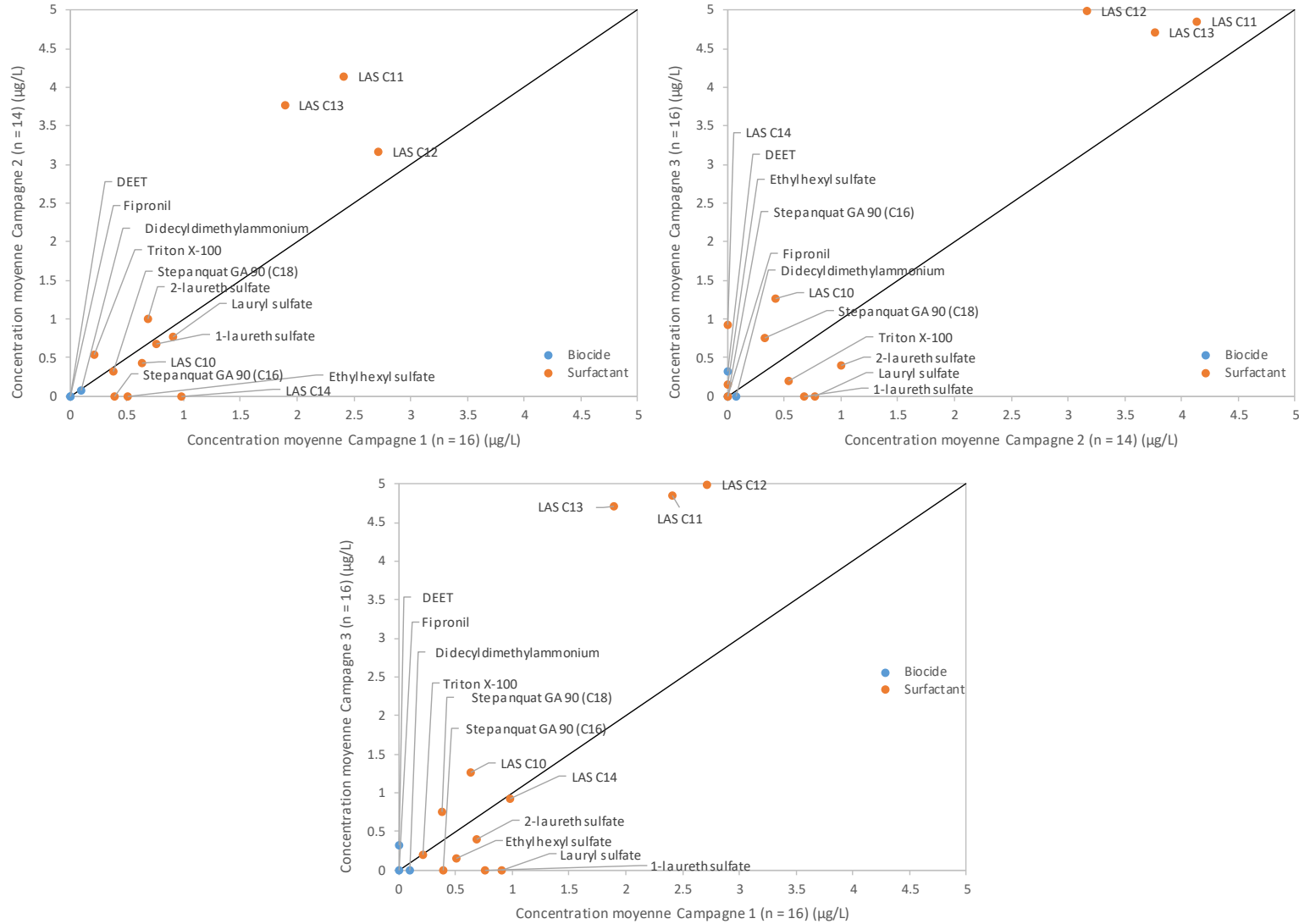
Les chiffres rouges au-dessus des boites à moustaches représentent la fréquence de quantification. Les substances sont classées par usage puis par fréquences de quantification décroissantes

Figure 45. Concentrations (échelle logarithmique) des biocides (en bleu) et des surfactants (en orange) dans l'eau à l'échelle des DROM

Dans l'eau, les concentrations médianes et maximales des surfactants étaient supérieures à celles des biocides. Les LAS ont été quantifiés à des concentrations médianes comprises entre 0,22 et 2,1 µg/L, des concentrations maximales comprises entre 8,5 et 45 µg/L. Les autres surfactants ont été quantifiés à des concentrations médianes allant de 0,25 à 0,84 µg/L, avec des concentrations maximales comprises entre 0,50 et 2,4 µg/L. Le fipronil a été quantifié à une concentration médiane de 0,002 µg/L et une concentration maximale de 0,005 µg/L. Le didécyl diméthyl ammonium et le DEET ont été quantifiés à des concentrations plus élevées que le fipronil, des concentrations médianes de 0,08 et 0,15 µg/L, et des concentrations maximales de 0,10 et 0,72 µg/L, respectivement.

Variabilité temporelle des concentrations moyennes dans l'eau

La Figure 46 présente la comparaison des concentrations moyennes des biocides et surfactants obtenues durant les campagne 1, campagne 2 et campagne 3. Ces données sont également présentées en Annexe 15. Il apparaît que les LAS C10 à C13 et le stepanquat GA C18 ont été quantifiés à des concentrations moyennes entre 1,2 et 3 fois plus élevées lors de la campagne 3, qui correspond à la période novembre-décembre. Le 2-laureth sulfate et le triton X-100 ont été quantifiés à des concentrations moyennes entre 1,3 et 2,4 fois plus élevées lors de la campagne 2. L'éthylhexyl sulfate a été quantifié à une concentration moyenne 3,3 fois plus élevée lors de la campagne 1.

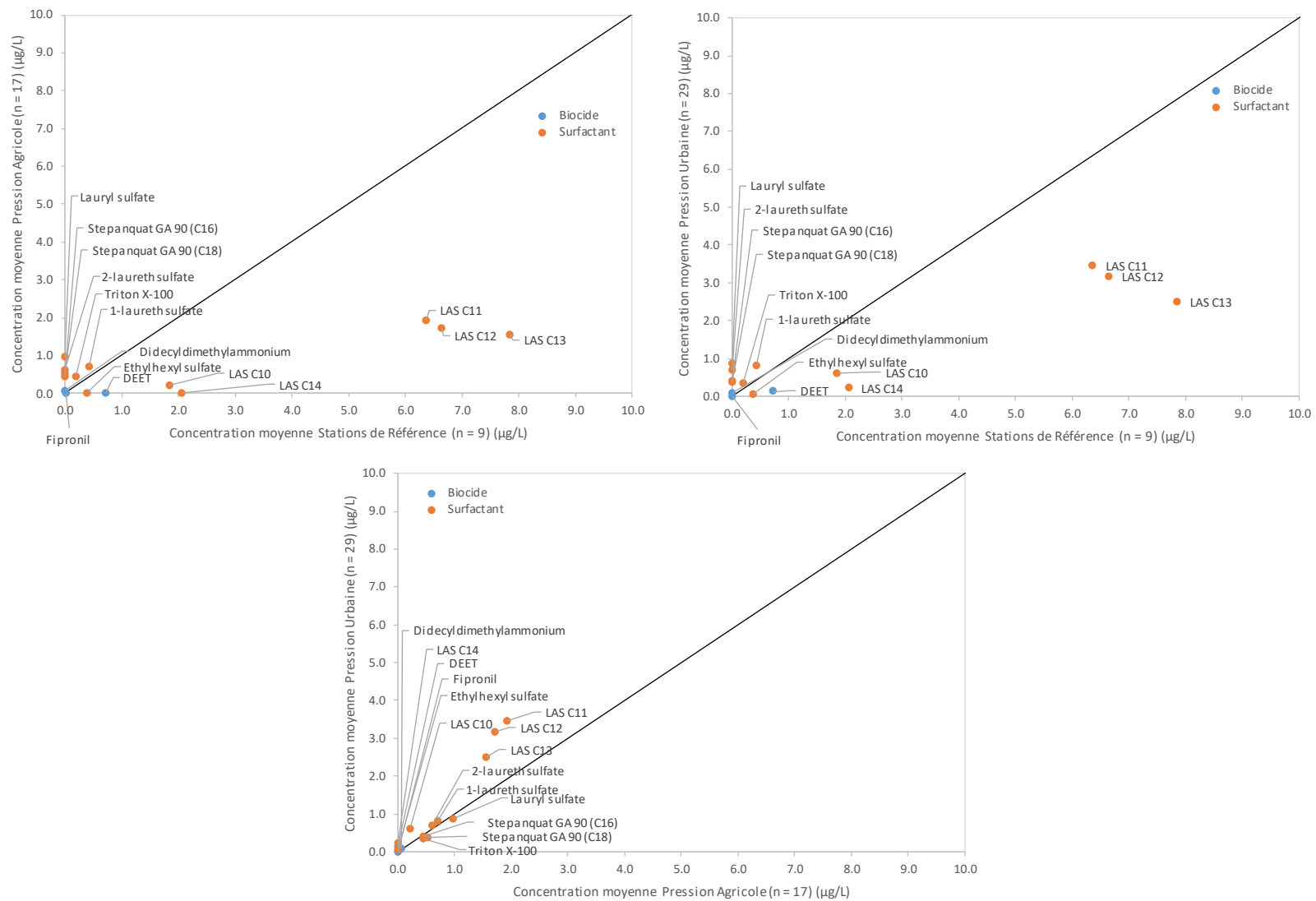


n = nombre d'échantillons

Figure 46. Comparaison des concentrations moyennes des biocides et des surfactants dans l'eau à l'échelle des DROM obtenues lors des campagne 1, campagne 2 et campagne 3.

Lien entre type de pression et concentration moyennes dans l'eau

La Figure 47 compare les concentrations moyennes des surfactants et biocides obtenues dans l'eau à l'échelle des DROM sur les stations de référence à celles obtenues sur les stations soumises à une pression agricole et une pression urbaine. Étonnamment, les plus fortes concentrations moyennes des LAS C10 à C14 ont été obtenues sur les stations de référence. Le DEET et l'éthylhexyl sulfate présentaient également des concentrations moyennes plus élevées sur les stations de référence. En revanche, le lauryl sulfate, les stepanquats GA 90 C16 et C18, les 1- et 2-laureth sulfates présentaient des concentrations plus élevées sur les stations soumises à une pression urbaine ou agricole. Enfin, peu de différences de concentrations moyennes ont été observées entre les deux types de pressions chimiques, hormis les LAS C10 à C13, plutôt caractéristiques d'une pression urbaine.

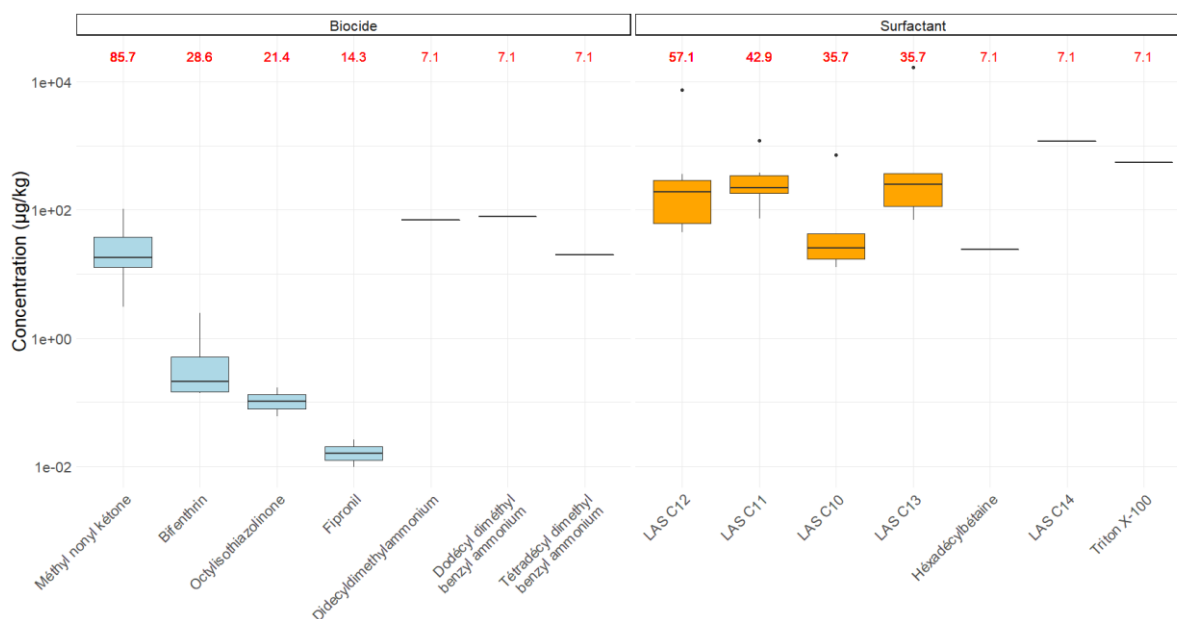


n = nombre d'échantillons

Figure 47. Comparaison des concentrations moyennes des biocides et des surfactants obtenues dans l'eau des DROM sur les stations de différents types de pression chimique

Matrice Sédiment

La Figure 48 présente les concentrations obtenues pour les biocides et les surfactants dans le sédiment à l'échelle des DROM (échelle logarithmique). Les données de concentrations sont également présentées sous forme de tableau en Annexe 16. Les concentrations des surfactants étaient plus élevées que celles des biocides. Les LAS ont été quantifiés à des concentrations médianes comprises entre 25 µg/kg et 1,2 mg/kg, et à des concentrations maximales comprises entre 0,73 et 17 mg/kg. L'hexadécylbétaine et triton X-100 ont été quantifiés une seule fois à des concentrations de 24 et 556 µg/kg. Dans la famille des biocides, la méthyl nonyl kéténe, la bifenthrin, l'octylisothiazolinone et le fipronil ont été quantifiés à des concentrations médianes comprises entre 0,02 et 18,2 µg/kg, et à des concentrations maximales allant de 0,03 à 103 µg/kg. Les trois autres biocides ont été quantifiés une seule fois à des concentrations comprises entre 20 et 80 µg/kg.



Les chiffres au-dessus des boîtes à moustaches représentent la fréquence de quantification. Les substances sont classées par usage puis par fréquences de quantification décroissantes

Figure 48. Concentrations (échelle logarithmique) des biocides (en bleu) et des surfactants (en orange) dans le sédiment à l'échelle des DROM.

L'étude du lien entre les concentrations moyennes pour les sédiments et les types de pression n'a pas été réalisée en raison du faible nombre de données disponibles (n = 3 pour la pression agricole, n = 5 pour la pression urbaine, et n = 3 pour les stations de référence).

Matrices Eau et Sédiment

La Figure 49 présente les concentrations moyennes des biocides et surfactants dans l'eau et les concentrations mesurées dans le sédiment des DROM. A l'instar de ce qui a été observé pour la métropole, les LAS C11 à C13 présentaient les plus fortes concentrations moyennes dans l'eau et le sédiment. De plus, de façon similaire à ce qui a été observé pour la métropole, plus la chaîne alkyl est longue plus la proportion du LAS retrouvé dans le sédiment est élevée.

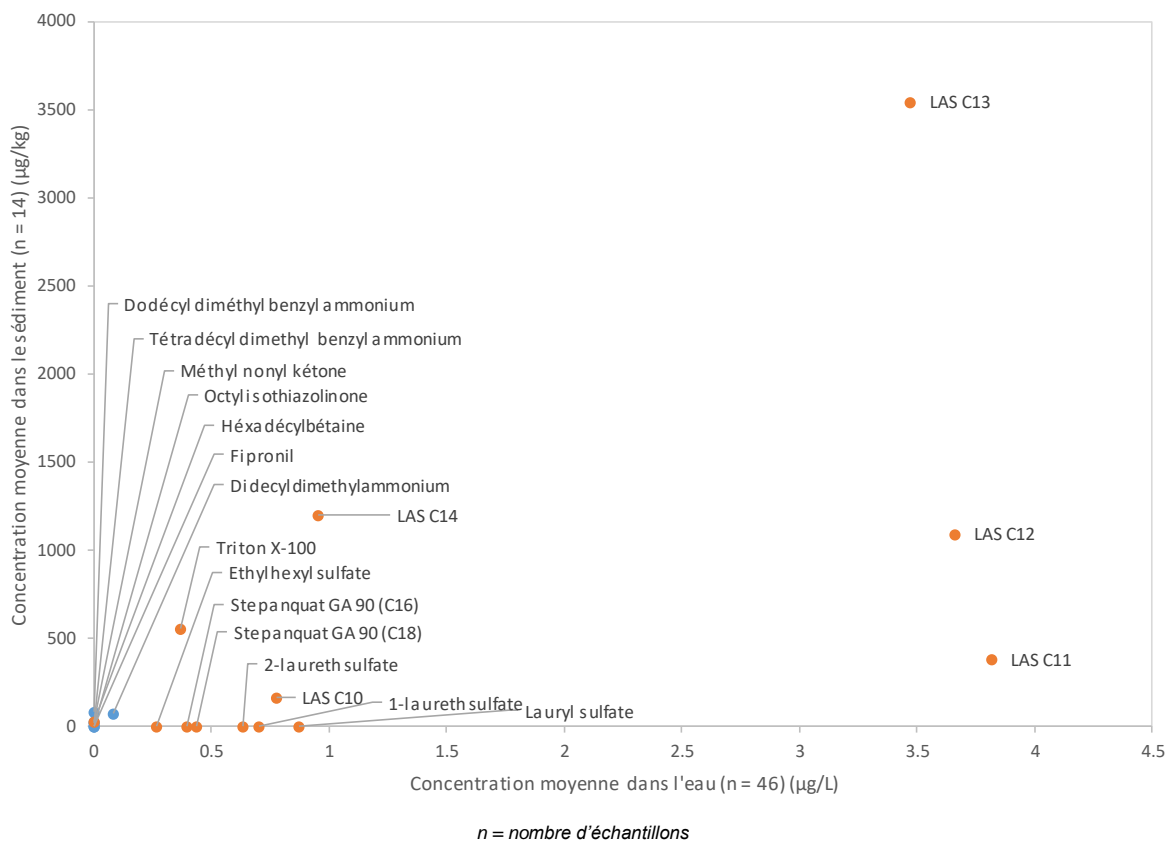


Figure 49. Croisement des concentrations moyennes des biocides et des surfactants dans l'eau et des concentrations mesurées dans le sédiment à l'échelle des DROM

5.3 Indicateurs d'alerte

5.3.1 Calcul des indicateurs

Deux indicateurs d'alerte relatifs au dépassement des PNEC ont été déterminés en se basant sur la PNEC provisoire (PNEC_p) déterminée pour chaque substance et pour chaque matrice, et dans une perspective de pire cas. Les indicateurs d'alerte du LAS C14 dans l'eau et le sédiment n'ont pas pu être déterminés, faute de valeurs de PNEC. Les valeurs de PNEC_p disponibles pour les substances suivies dans cette étude sont présentées dans le Tableau 2. Il est rappelé ici que les PNEC_p utilisées pour les besoins de la priorisation de substances ou pour fixer des LQ pertinentes doivent être utilisées avec prudence pour l'interprétation de ces résultats. Le dispositif national est en effet itératif et une expertise écotoxicologique devra être effectuée sur une sélection de substances priorisées avant de proposer des valeurs seuils robustes pour une inclusion dans la réglementation en vue d'une surveillance pérenne.

Le premier indicateur était la fréquence spatiale de dépassement de la PNEC pour une substance donnée, calculée de la manière suivante :

$$Freq, \text{dépassement PNEC} = \frac{n}{N}$$

Avec *n*, le nombre de stations pour lesquelles le rapport $C_{MAX_station}/PNEC > 1$ pour une substance donnée et *N*, le nombre total de stations pour lesquelles cette substance a été analysée.

La fréquence spatiale de dépassement de la PNEC, qui se réfère à un nombre de stations, diffère de la fréquence de quantification, qui se réfère à un nombre de données.

Le deuxième indicateur calculé était le degré de dépassement de la PNEC, calculé de la manière suivante :

$$\text{Degré dépassement PNEC} = \frac{\text{MEC95}}{\text{PNEC}}$$

avec MEC95, le 95^{ème} percentile des concentrations maximales par station relevées pour une substance donnée.

Cet indicateur met en évidence les substances pour lesquelles un risque de dépassement de la PNEC est identifié. L'utilisation des concentrations maximales plutôt que les concentrations moyennes suit les recommandations du Comité d'Experts Priorisation (CEP). Cela permet d'éviter le traitement de données non quantifiées (< LQ) et de définir une situation au « pire cas » dans une logique de priorisation des substances d'intérêt émergent pour la surveillance des eaux de surface et des sédiments.

Un degré de dépassement de la PNEC supérieur à 1 a été considéré significatif.

Dans la suite de ce rapport, le niveau de criticité de dépassement de PNEC des substances sera défini selon les critères suivants :

- peu critique : fréquence spatiale de dépassement de la PNEC inférieure à 7 % et degré de dépassement de la PNEC inférieur à 10,
- moyennement critique : fréquence spatiale de dépassement de la PNEC comprise entre 7 et 35 % et/ou degré de dépassement de la PNEC compris entre 10 et 100,
- très critique : fréquence de spatiale de dépassement de la PNEC supérieur à 35 % et/ou degré de dépassement de la PNEC supérieur à 100.

5.3.2 Robustesse des concentrations pour l'évaluation du dépassement de la PNEC

Au chapitre 4.3, les limites de quantification moyennes atteintes pour les matrices eau et sédiment ont été comparées aux PNEC afin d'identifier les substances pour lesquelles il convient d'être vigilant vis-à-vis des indicateurs calculés.

Ainsi pour rappel, pour la matrice eau, il convient d'être vigilant quant aux indicateurs d'alerte calculés des substances suivantes (i.e., substances pour lesquelles $0,5 < \text{Ratio LQ moy/PNEC} \leq 1$) :

- pour les biocides, la benzisothiazolinone, la méthylchloroisothiazolinone, le cétalpyridium, la 4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one, le 2-hydroxybiphényle, le brodifacoum, l'octylisothiazolinone, le diclosan, la métofluthrine, le chlorophène, le (benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate, l'abamectin, le chlorfenapyr, le difénacoum, le flocoumafen, le dodécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium et le tétradécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium ;
- pour les surfactants, il s'agit des LAS C12 et C13 et du laurylpyridinium.

Pour la matrice sédiment, ces substances sont :

- pour les biocides, la bifenthrine, la cyfluthrine, l'abamectin, le fipronil, le 2-hydroxybiphényle, le chlorfenapyr, le flufénoxuron, le difénacoum, le brodifacoum, le flocoumafen, le (benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate, la 4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one, l'octylisothiazolinone, la d-phénothrine, le diclosan et la méthyl nonyl cétone.
- pour les surfactants, il s'agit du surfynol 104 et du comperlan 100.

De plus, les LQ atteintes de 7 substances analysées dans l'eau ou le sédiment étaient supérieures aux PNEC, biaisant l'évaluation de la criticité du dépassement de la PNEC et conduisant à des fréquences de quantification plus faibles. Il s'agit de la méthylisothiazolinone pour la matrice eau, et du dichlofluanid, du triton X-100, des 1- et 2-laureth sulfate, et des stepanquat GA 90 (C16) et (C18) pour la matrice sédiment. Avec des LQ plus basses, les fréquences de quantification et de dépassement de la PNEC de ces substances auraient certainement été plus élevées, et les MEC95 plus basses.

5.3.3 Bassins de métropole : matrices eau et sédiment

Matrice Eau

La Figure 50 présente les fréquences de quantification et les fréquences spatiales de dépassement de la PNEC pour les substances suivies dans l'eau de la métropole, et la Figure 51 présente les fréquences spatiales de dépassement de la PNEC et les degrés de dépassement de la PNEC. Ces données sont également présentées en Annexe 17 sous forme de tableau. L'analyse couplée de ces deux figures, qui partagent la même abscisse, permet d'identifier les substances *a priori* critiques du point de vue écotoxicologique.

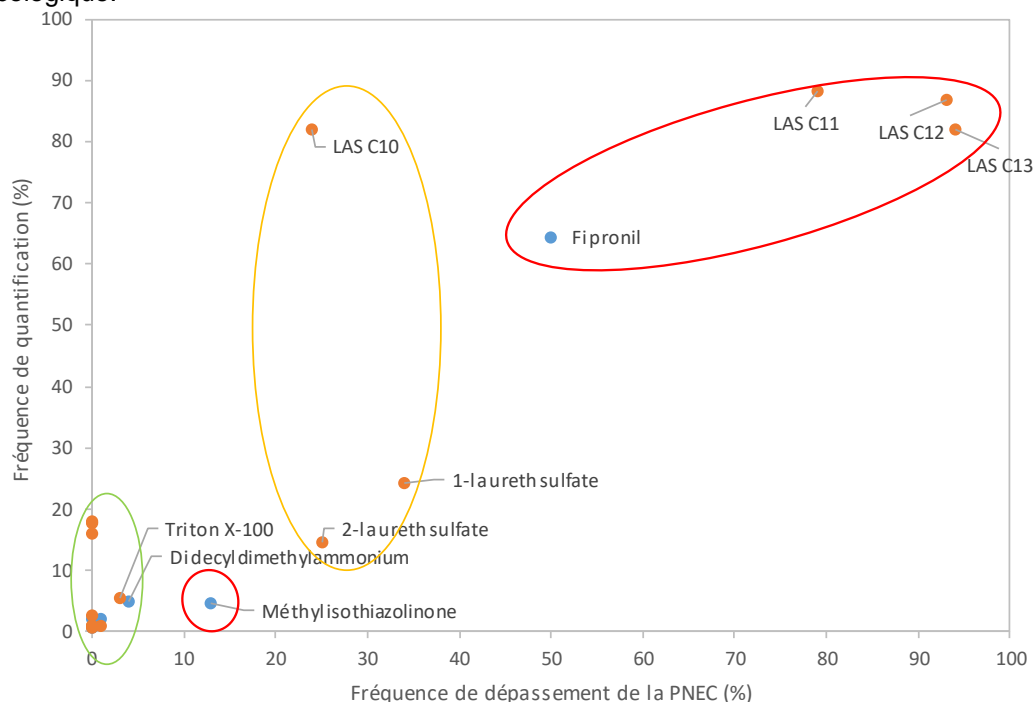


Figure 50. Croisement des données de fréquences spatiales de dépassement de la PNEC et de fréquences de quantification des substances suivies dans l'eau en Métropole

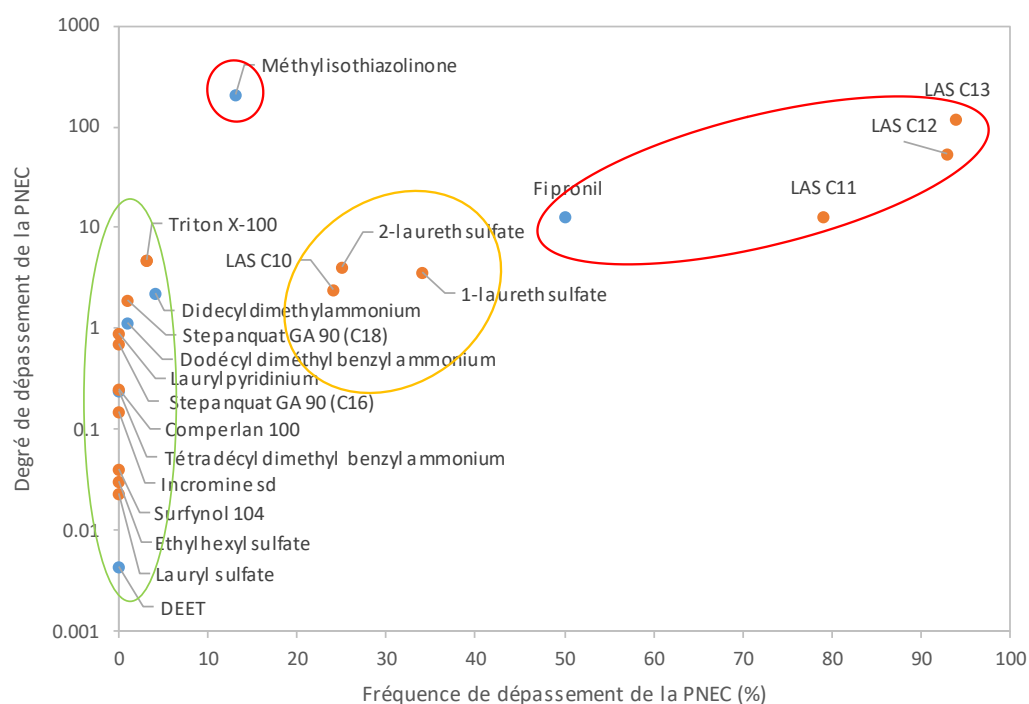


Figure 51. Croisement des données de fréquences spatiales de dépassement de la PNEC et de degré de dépassement de la PNEC des substances suivies dans l'eau en Métropole

Trois groupes de substances pouvaient être distingués, vis-à-vis de leurs fréquences de quantification et de dépassement de la PNEC, et leur degré de dépassement de PNEC.

Tout d'abord **les substances entourées d'une ellipse verte** sont faiblement critiques. En effet, même si ces substances ont été quantifiées jusqu'à 18 %, leur fréquence de dépassement de la PNEC était, dans tous les cas, inférieure à 7 %. La Figure 51 complète cette information avec un degré de dépassement de la PNEC inférieur à 1 pour la majorité des substances, et inférieur à 10 pour le dodécyl diméthyl benzyl ammonium, le stepanquat GA 90 (C18), le triton X-100 et le didécyldiméthylammonium. Les faibles fréquences des dépassements de PNEC indiquent des enjeux localisés pour ces substances.

Les substances entourées d'une ellipse orange sont moyennement critiques. Leur fréquence de quantification était comprise entre 15 et 82 %, et leur fréquence spatiale de dépassement de PNEC était comprise entre 24 et 34 %. Leur degré de dépassement de la PNEC allait de 2,5 à 4. Le LAS C10 a été très fréquemment quantifié, à 82 %, mais sa fréquence et son degré de dépassement de la PNEC étaient de 24 % et 2,5. Il a donc été considéré comme moyennement critique.

Enfin, **les substances entourées d'une ellipse rouge** sont fortement critiques, puisqu'elles ont été très fréquemment quantifiées, entre 64 et 88 %, à des concentrations qui ont fréquemment dépassé la PNEC, entre 50 et 94 %, d'un facteur 13 à 122. La méthylisothiazolinone est également très critique car son degré de dépassement de la PNEC était de 210. Il est à noter que son degré de dépassement de la PNEC est élevé, et ses fréquences de quantification et de dépassement de la PNEC sont basses (< 15 %), certainement en raison de la LQ atteinte, 8 fois supérieure à la PNEC.

Matrice Sédiment

La Figure 52 présente les fréquences de quantification et les fréquences spatiales de dépassement de la PNEC pour les substances suivies dans le sédiment de la métropole, et la Figure 53 présente les fréquences spatiales de dépassement de la PNEC et les degrés de dépassement de la PNEC. Ces données sont également présentées en Annexe 18 sous forme de tableau.

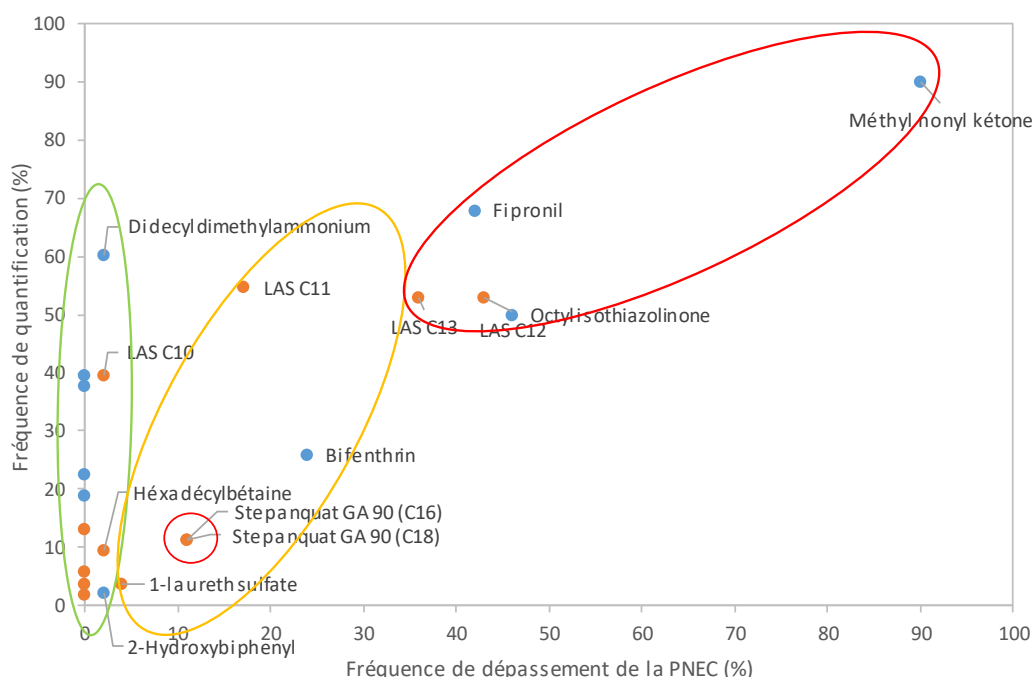


Figure 52. Croisement des données de fréquences spatiales de dépassement de la PNEC et de fréquences de quantification des substances suivies dans le sédiment en Métropole

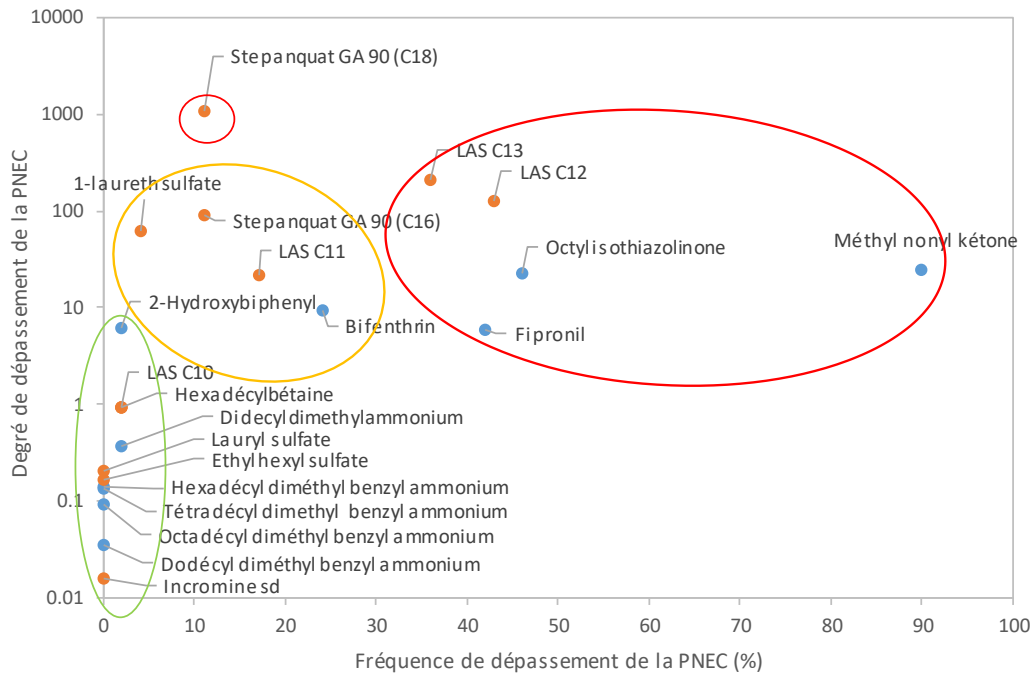


Figure 53. Croisement des données de fréquences spatiales de dépassement de la PNEC et de degré de dépassement de la PNEC des substances suivies dans le sédiment en Métropole

Les substances entourées d'une ellipse verte sont faiblement critiques. Ces substances ont été quantifiées jusqu'à 60 %, mais leur fréquence de dépassement de la PNEC ne dépassait pas 2 %. La

Figure 53 complète cette information avec un degré de dépassement de la PNEC inférieur à 1 pour la majorité des substances, et égal à 6,0 pour le 2-hydroxybiphényl.

Les substances entourées d'une ellipse orange sont moyennement critiques. Leur fréquence de quantification était comprise entre 4 et 55 %, et leur fréquence spatiale de dépassement de PNEC était comprise entre 4 et 24 %. Leur degré de dépassement de la PNEC allait de 9,4 à 89. Il est à noter que le stepanquat GA (C16) et le 1-laureth sulfate sont considérés moyennement critiques sur la base des indicateurs calculés. Il est cependant possible que leurs fréquences de quantification et de dépassement de la PNEC soient basses (< 15 %) et leur degré de dépassement de la PNEC élevé en raison des LQ atteintes, 37 et 20 fois supérieures aux PNEC, respectivement.

Enfin, **les substances entourées d'une ellipse rouge** sont fortement critiques, puisqu'elles ont été très fréquemment quantifiées, entre 50 et 90 %, à des concentrations qui ont fréquemment dépassé la PNEC, entre 36 et 90 %, d'un facteur 5,8 à 215. Le stepanquat GA C18 a été considéré fortement critique sur la base des indicateurs d'alerte calculés. Cependant, ses fréquences de quantification et de dépassement de la PNEC étaient basses (11 %) et son degré de dépassement de la PNEC élevé (1100), certainement en raison de la LQ atteinte, 28 fois supérieure à la PNEC.

En définitive, à l'échelle de la métropole, **les substances fortement critiques dans l'eau** du point de vue écotoxicologique sont **le fipronil, la méthylisothiazolinone et les LAS C11, C12 et C13. Dans le sédiment**, les substances fortement critiques sont **le fipronil, les LAS C12 et C13, l'octylisothiazolinone et la méthyl nonyl kétone**. Parmi les substances recherchées dans les deux matrices, l'octylisothiazolinone et la méthyl nonyl kétone n'ont pas été quantifiées dans l'eau, et le LAS C11 est moyennement critique dans le sédiment. **Le fipronil et les LAS C12 et C13** sont donc les substances **fortement critiques dans les deux matrices**.

En outre, si les LAS devaient intégrer la liste des SPAS pour le prochain cycle de surveillance, les 5 congénères (LAS C10 à C14) seraient probablement considérés, puisque ces substances se trouvent dans les produits d'entretien sous forme de mélange.

5.3.4 Bassins des DROM : matrices eau et sédiment

Matrice Eau

La Figure 54 présente les fréquences de quantification et les fréquences spatiales de dépassement de la PNEC pour les substances suivies dans l'eau des DROM, et la Figure 55 présente les fréquences spatiales de dépassement de la PNEC et les degrés de dépassement de la PNEC. Ces données sont également présentées en Annexe 19 sous forme de tableau.

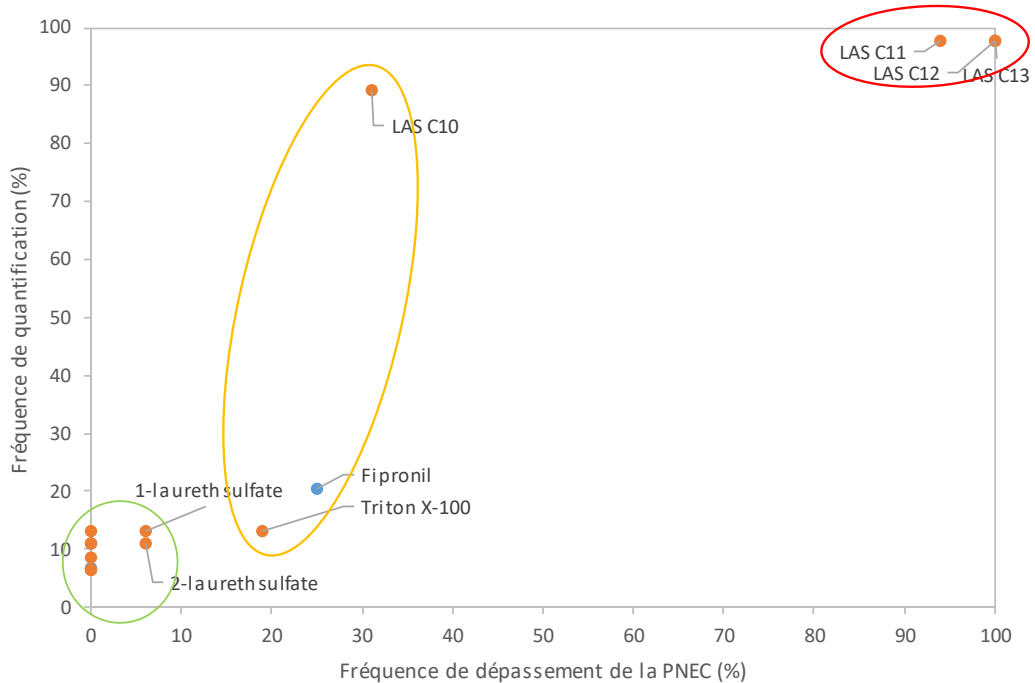


Figure 54. Croisement des données de fréquences spatiales de dépassement de la PNEC et de fréquences de quantification des substances suivies dans l'eau des DROM

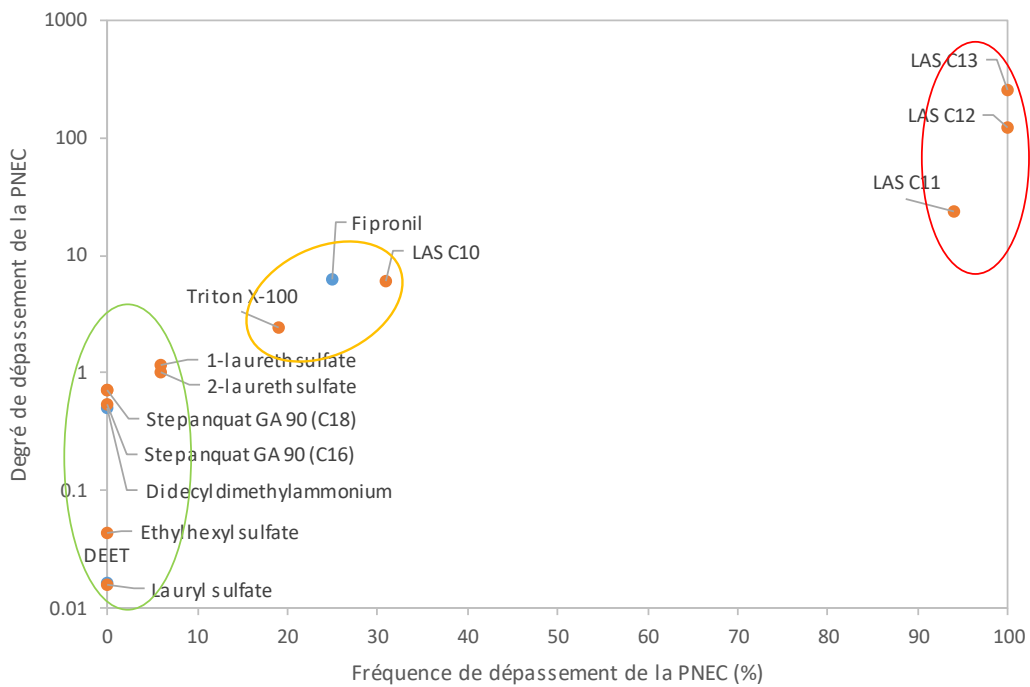


Figure 55. Croisement des données de fréquences spatiales de dépassement de la PNEC et de degré de dépassement de la PNEC des substances suivies dans l'eau des DROM

Les substances entourées d'une ellipse verte sont faiblement critiques. Ces substances ont été quantifiées jusqu'à 13 %, mais leur fréquence de dépassement de la PNEC était, dans tous les cas, inférieure à 7 %. La Figure 55 complète cette information avec un degré de dépassement de la PNEC logiquement inférieur à 2 pour ces substances.

Les substances entourées d'une ellipse orange sont moyennement critiques. Leur fréquence de quantification était comprise entre 13 et 89 %, et leur fréquence spatiale de dépassement de PNEC était comprise entre 13 et 31 %. Leurs degrés de dépassement de la PNEC allaient de 2,4 à 6,3.

Les substances entourées d'une ellipse rouge sont fortement critiques. Elles ont été très fréquemment quantifiées, à 98 %, à des concentrations qui ont très fréquemment dépassé la PNEC, entre 94 et 100 %, d'un facteur 23 à 254.

Matrice Sédiment

La Figure 56 présente les fréquences de quantification et les fréquences spatiales de dépassement de la PNEC pour les substances suivies dans le sédiment des DROM, et la Figure 57 présente les fréquences spatiales de dépassement de la PNEC et les degrés de dépassement de la PNEC. Ces données sont également présentées en Annexe 20 sous forme de tableau.

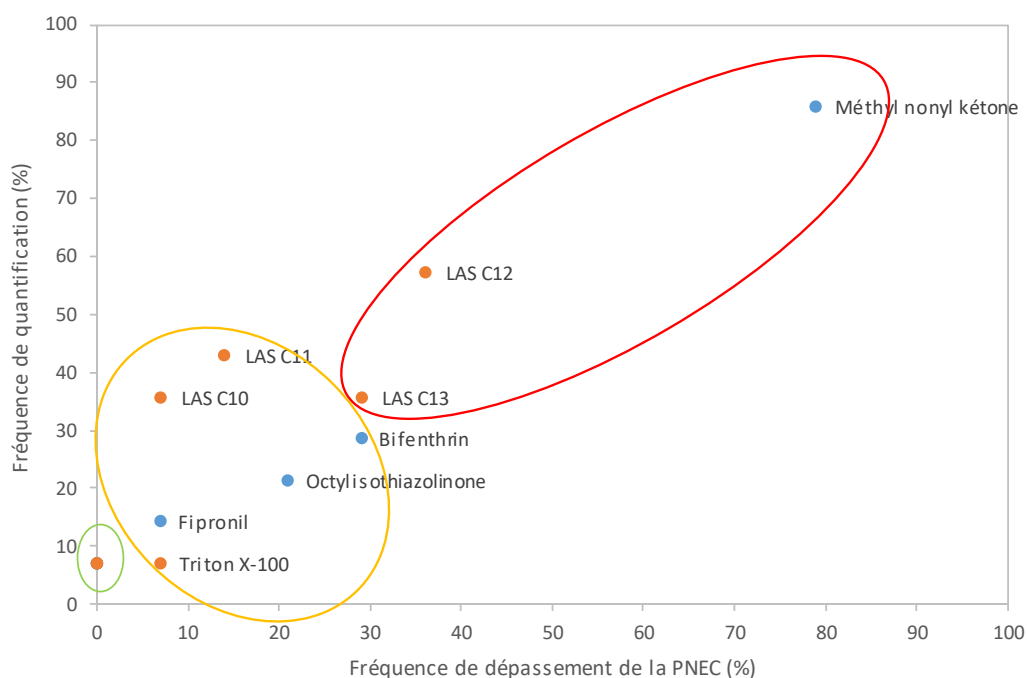


Figure 56. Croisement des données de fréquences spatiales de dépassement de la PNEC et de fréquences de quantification des substances suivies dans le sédiment des DROM

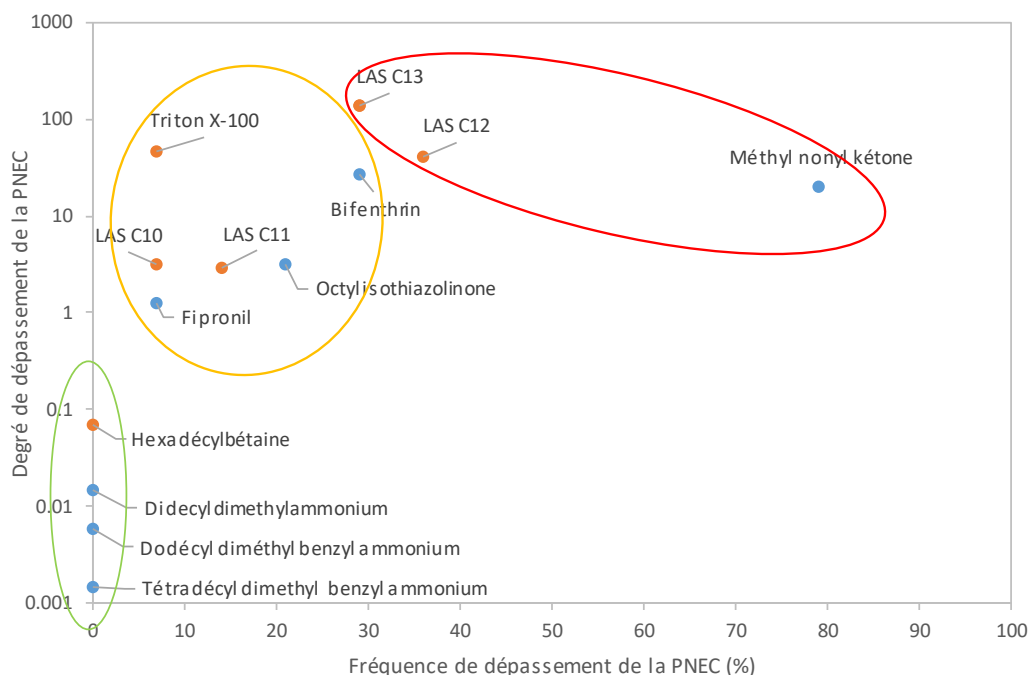


Figure 57. Croisement des données de fréquences spatiales de dépassement de la PNEC et de degré de dépassement de la PNEC des substances suivies dans le sédiment des DROM

Les substances entourées d'une ellipse verte sont faiblement critiques. Ces substances ont été quantifiées à 7 %, mais leur fréquence de dépassement de la PNEC était, dans tous les cas, nulle. La Figure 57 complète cette information avec un degré de dépassement de la PNEC inférieur à 0,1 pour ces substances.

Les substances entourées d'une ellipse orange sont moyennement critiques. Leur fréquence de quantification était comprise entre 7 et 43 %, et leur fréquence spatiale de dépassement de PNEC était comprise entre 7 et 29 %. Leur degré de dépassement de la PNEC allait de 1,2 à 46. Il est à noter que le triton X-100 est considéré moyennement critique sur la base des indicateurs calculés. Il est cependant possible que ses fréquences de quantification et de dépassement de la PNEC soient basses (< 10 %) et son degré de dépassement de la PNEC élevé en raison de la LQ atteinte, 5 fois supérieure à la PNEC.

Les substances entourées d'une ellipse rouge sont fortement critiques. Elles ont été quantifiées, à des fréquences comprises entre 36 et 86 % à des concentrations qui ont fréquemment dépassé la PNEC, entre 29 et 79 %, d'un facteur 21 à 139.

En définitive, à l'échelle des DROM, **les substances fortement critiques dans l'eau** du point de vue écotoxicologique sont **les LAS C11, C12 et C13**. **Dans le sédiment**, les substances fortement critiques sont **les LAS C12 et C13 et la méthyl nonyl kétone**. Parmi les substances recherchées dans les deux matrices, la méthyl nonyl kétone n'a pas été quantifiée dans l'eau, **les LAS C12 et C13** sont donc les substances **fortement critiques dans les deux matrices**.

Bilan des dépassements de PNEC

Le Tableau 15 présente une synthèse de la criticité des dépassements de PNEC des substances suivies dans l'eau et/ou dans le sédiment, en métropole et dans les DROM. Les substances en gras sont critiques à la fois dans l'eau et dans le sédiment. Les substances en italique sont critiques à la fois en métropole et dans les DROM. Les substances soulignées ont été quantifiées à des concentrations systématiquement inférieures à la PNEC. Enfin, un code couleur renseigne sur la robustesse des indicateurs d'alerte calculés, évaluée sur la base du ratio de la LQ moyenne et de la PNEC de chaque couple substance/matrice. Ainsi, pour les substances notées :

- en vert, les indicateurs d'alerte sont robustes ;
- en bleu, le ratio $LQ_{\text{moy}}/PNEC$ est compris entre 0,5 et 1 ; il convient donc d'être vigilant vis-à-vis des indicateurs d'alerte calculés ;

- en orange, la LQ moyenne est supérieure à la PNEC ; l'évaluation du dépassement de la PNEC est donc biaisée, les fréquences de quantification et de dépassement de PNEC sont certainement inférieurs, et les degrés de dépassement de la PNEC possiblement supérieurs à ceux qui auraient été obtenus avec une LQ plus basse.

S'agissant de la robustesse des indicateurs d'alerte des 69 substances présentées dans le Tableau 15, toutes matrices et territoires confondus :

- 52 substances (soit 75,4 %) disposent d'indicateurs d'alerte robustes ;
- 12 substances (17,4 %) disposent d'indicateurs d'alerte qui appellent à une certaine vigilance dans l'interprétation ;
- 5 substances (7,2 %) disposent d'indicateurs d'alerte biaisés ; il s'agit de la méthylisothiazolinone dans l'eau, et des stepanquat GA (C16 et C18), du 1-laureth sulfate et du triton X-100 dans le sédiment. Pour ces substances, l'évaluation de la criticité du dépassement de PNEC ne peut être faite correctement.

S'agissant de la criticité des dépassements de PNEC, sur la base des données écotoxicologiques (fondées sur des données provisoires dans le contexte de la priorisation, et à considérer avec prudence), les substances fortement critiques, c'est-à-dire celles dont la fréquence spatiale de dépassement de la PNEC était supérieure à 35 % et/ou le degré de dépassement de la PNEC était supérieur à 100, sont :

- les LAS C11, C12 et C13, le fipronil et la méthylisothiazolinone dans les échantillons d'eau de la métropole ;
- les LAS C12 et C13, le stepanquat GA (C18), le fipronil, l'octylisothiazolinone, et la méthyl nonyl cétone dans les échantillons de sédiment de la métropole ;
- les LAS C11, C12 et C13 dans les échantillons d'eau des DROM ;
- les LAS C12 et C13 et la méthyl nonyl cétone dans les échantillons de sédiment des DROM.

Dans l'eau, les LAS C11, C12 et C13 sont très critiques aussi bien en métropole que dans les DROM. Dans le sédiment, les LAS C12 et C13 sont très critiques sur les deux territoires. Aucune substance n'est très critique uniquement dans les DROM tandis que certaines substances le sont uniquement en Métropole : il s'agit du fipronil et de la méthylisothiazolinone dans l'eau, et du stepanquat GA (C18), du fipronil et de l'octylisothiazolinone dans le sédiment.

Les substances moyennement critiques, c'est-à-dire celles dont la fréquence spatiale de dépassement de la PNEC était comprise entre 7 et 35 % et/ou le degré de dépassement de la PNEC était compris entre 10 et 100, sont :

- le LAS C10, et les 1- et 2-laureth sulfate dans les échantillons d'eau de métropole ;
- le LAS C11, le 1-laureth sulfate, le stepanquat GA (C16) et la bifenthrine dans les échantillons de sédiment de métropole ;
- le LAS C10, le triton X-100 et le fipronil dans les échantillons d'eau des DROM ;
- les LAS C10 et C11, le triton X-100, la bifenthrine, le fipronil et l'octylisothiazolinone dans les échantillons de sédiment des DROM.

Les substances faiblement critiques, c'est-à-dire celles dont la fréquence spatiale de dépassement de la PNEC était inférieure à 7 % et le degré de dépassement de la PNEC inférieur à 10 sont :

- le triton X-100, les stepanquat GA (C18 et C16), le laurylpyridinium, le comperlan 100, l'incromine sd, le surfynol 104, l'éthylhexyl sulfate, le lauryl sulfate, le didécyl diméthyl ammonium, le dodécyl diméthyl benzyl ammonium, le tétradécyl diméthyl benzyl ammonium et le DEET dans les échantillons d'eau de métropole ;
- le LAS C10, l'hexadécylbétaine, le lauryl sulfate, l'éthylhexyl sulfate, l'incromine sd, le 2-hydroxybiphényl, le didécyl diméthyl ammonium, l'hexadécyl diméthyl benzyl ammonium, le tétradécyl diméthyl benzyl ammonium, l'octadécyl diméthyl benzyl ammonium et le dodécyl diméthyl benzyl ammonium dans les échantillons de sédiment de métropole ;
- les 1- et 2-laureth sulfate, les stepanquat GA (C18 et C16), l'éthylhexyl sulfate, le lauryl sulfate, le didécyl diméthyl ammonium et le DEET dans les échantillons d'eau des DROM ;
- l'hexadécylbétaine, le didécyl diméthyl ammonium, le dodécyl diméthyl benzyl ammonium et le tétradécyl diméthyl benzyl ammonium dans les échantillons de sédiment des DROM.

Parmi ces substances faiblement critiques, les substances suivantes ont été quantifiées à des concentrations systématiquement inférieures à la PNEC :

- le tétradécyl diméthyl benzyl ammonium, le DEET, l'éthylhexyl sulfate, le lauryl sulfate, le surfynol 104, le comperlan 100, l'incromine sd, le stepanquat GA 90 (C16) et le laurylpyridinium dans les échantillons d'eau de métropole ;
- le tétradécyl diméthyl benzyl ammonium, le dodécyl diméthyl benzyl ammonium, l'octadécyl diméthyl benzyl ammonium, l'hexadécyl diméthyl benzyl ammonium, l'éthylhexyl sulfate, le lauryl sulfate et l'incromine sd dans les échantillons de sédiment de métropole ;
- le didécyldiméthylammonium, le DEET, les stepanquat GA 90 (C18 et C16), le lauryl sulfate, l'éthylhexyl sulfate dans les échantillons d'eau des DROM ;
- le didécyldiméthylammonium, le dodécyl diméthyl benzyl ammonium, le tétradécyl diméthyl benzyl ammonium et l'hexadécylbétaine dans les échantillons de sédiment des DROM.

Pratiquement toutes les substances faiblement critiques disposaient d'indicateurs d'alerte robustes (34 substances sur 36 faiblement critiques). Le nombre de substances identifiées en métropole était plus élevé que celui des DROM. Toutes les substances identifiées faiblement critiques dans l'eau et le sédiment des DROM, sauf les 1- et 2- laureth sulfate, ont été également identifiées en Métropole. De plus, quelques substances ont été identifiées faiblement critiques uniquement en métropole.

Tableau 15. Synthèse de la criticité des dépassements des PNEC des substances suivies dans et/ou dans le sédiment, en métropole et dans les DROM

Criticité du dépassement de la PNEC	Usage	Métropole		DROM	
		Eau	Sédiment	Eau	Sédiment
Forte	Surfactants	<i>LAS C11</i> <i>LAS C12</i> <i>LAS C13</i>	<i>LAS C12</i> <i>LAS C13</i> Stepanquat GA (C18)	<i>LAS C11</i> <i>LAS C12</i> <i>LAS C13</i>	<i>LAS C12</i> <i>LAS C13</i>
	Biocides	Fipronil Méthylisothiazolinone	Fipronil Octylisothiazolinone Méthyl nonyl kétone	-	Méthyl nonyl kétone
Moyenne	Surfactants	<i>LAS C10</i> 1-laureth sulfate 2-laureth sulfate	<i>LAS C11</i> 1-laureth sulfate Stepanquat GA (C16)	LAS C10 Triton X-100	LAS C10 <i>LAS C11</i> Triton X-100
	Biocides	-	<i>Bifenthrine</i>	Fipronil	<i>Bifenthrine</i> Fipronil Octylisothiazolinone
Faible	Surfactants	Triton X-100 Stepanquat GA (C18) <u>Laurylpyridinium</u> Stepanquat GA (C16) Comperlan 100 <u>Incromine sd</u> Surfynol 104 <u>Ethylhexyl sulfate</u> <u>Lauryl sulfate</u>	LAS C10 Hexadécylbétaine <u>Lauryl sulfate</u> <u>Ethylhexyl sulfate</u> <u>Incromine sd</u>	1-laureth sulfate 2-laureth sulfate <u>Stepanquat GA (C18)</u> <u>Stepanquat GA (C16)</u> <u>Ethylhexyl sulfate</u> <u>Lauryl sulfate</u>	<u>Hexadécylbétaine</u>
	Biocides	<u>Didécyl diméthyl ammonium</u> <u>Dodécyl diméthyl benzyl ammonium</u> <u>Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium</u> <u>DEET</u>	2-hydroxybiphényl <u>Didécyl diméthyl ammonium</u> <u>Hexadécyl diméthyl benzyl ammonium</u> <u>Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium</u> <u>Octadécyl diméthyl benzyl ammonium</u> <u>Dodécyl diméthyl benzyl ammonium</u>	<u>Didécyl diméthyl ammonium</u> <u>DEET</u>	<u>Didécyl diméthyl ammonium</u> <u>Dodécyl diméthyl benzyl ammonium</u> <u>Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium</u>

Gras : critique dans l'eau et dans le sédiment, *Italique* : critique en métropole et dans les DROM, Soulignée : aucun dépassement de PNEC
Indicateurs de dépassements de PNEC : **Vert** = robuste ; **Bleu** : vigilance, **Orange** : biaisé car LQ > PNEC

Enfin, le Tableau 16 présente les 97 substances, toutes matrices et tous territoires confondus, dont la criticité de dépassement de la PNEC n'a pu être évaluée car elles n'ont pas été quantifiées dans l'eau et/ou dans le sédiment de métropole et/ou des DROM. Les substances en gras n'ont été quantifiées ni dans l'eau ni dans le sédiment. Les substances en italique n'ont été quantifiées ni en métropole ni dans les DROM. Enfin, un code couleur renseigne sur la valeur du ratio de la LQ moyenne atteinte et de la PNEC de chaque couple substance/matrice. Ainsi, pour les substances notées :

- en vert, le ratio $LQ_{moy}/PNEC$ est inférieur ou égal à 0,5, il peut être conclu de façon robuste le non-dépassement de la PNEC. Cela concerne 28 substances, soit 29 % ;
- en bleu, le ratio $LQ_{moy}/PNEC$ est compris entre 0,5 et 1 ; il convient donc d'être vigilant vis-à-vis de la conclusion du non-dépassement de la PNEC. Cela concerne 60 substances, soit 62 % ;
- en orange, le ratio $LQ_{moy}/PNEC$ est supérieur à 1 ; un doute persiste vis-à-vis du non-dépassement de la PNEC. Cela concerne 9 substances, soit 9 %.

Pour le prochain cycle de surveillance DCE, les substances identifiées dans cette étude faiblement à fortement critiques au regard du dépassement de PNEC pourraient devenir des substances pertinentes à surveiller (SPAS), afin de consolider les résultats d'imprégnation des milieux et de criticité de dépassement de PNEC obtenus. Il conviendrait dans la mesure du possible de consolider les PNEC afin de déterminer des indicateurs de dépassements de PNEC plus robustes. C'est le cas par exemple des LAS qui se sont avérés fortement critiques dans l'eau et le sédiment de métropole et dans les DROM. Les LQ à atteindre seraient également mises à jour en fonction de ces PNEC.

Dans cette étude, les LQ atteintes pour certaines substances étaient supérieures à la PNEC correspondante. Si ces substances étaient intégrées à la liste des SPAS, et que les PNEC restaient identiques à celles utilisées dans cette étude, un effort analytique serait nécessaire avant leur mise en surveillance afin d'atteindre un niveau de LQ adapté. Ces substances pourraient alors être placées en liste B, dont la surveillance commencerait à la moitié du prochain cycle DCE, en 2025. De plus, la LQ atteinte pour quelques substances étaient moins de 2 fois plus faible que la PNEC. Un effort analytique serait également nécessaire pour ces dernières avant la mise en œuvre de leur surveillance dès le début du prochain cycle DCE en 2022. Au-delà des LQ, les questions relatives à la stabilité des substances, aux blancs, à l'exactitude des méthodes et aux fractions à considérer devraient également être étudiées.

Tableau 16. Synthèse des substances non évaluées vis-à-vis de la criticité de dépassement de la PNEC car non quantifiées dans l'eau et/ou dans le sédiment, en métropole et dans les DROM

Usage	Métropole		DROM	
	Eau	Sédiment	Eau	Sédiment
Surfactants	<i>Hexadécylbétaine</i>	<i>Comperlan 100</i> <i>Surfynol 104</i> <i>Triton X-100</i> Laurylpyridinium <i>2-laureth sulfate</i>	Laurylpyridinium Incromine sd Surfynol 104 Comperlan 100 <i>Hexadécylbétaine</i>	Ethylhexyl sulfate Comperlan 100 Incromine sd Surfynol 104 <i>Stepanquat GA 90 (C18)</i> <i>Stepanquat GA 90 (C16)</i> Laurylpyridinium Lauryl sulfate <i>2-laureth sulfate</i> <i>1-laureth sulfate</i>
Biocides	Abamectin Difénacoum (benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate <i>Octylisothiazolinone</i> Cétylpyridium Métofluthrine Chlorfenapyr Brodifacoum 4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one Flocoumafen <i>Méthyl nonyl kétone</i> <i>Méthylchloroisothiazolinone</i> <i>2-Hydroxybiphenyl</i> Diclosan Clorophène Chlorhexidine <i>Dodécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium</i> <i>Tétradécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium</i> <i>Benzisothiazolinone</i>	<i>Flufénoxuron</i> Abamectin (benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate <i>Cyfluthrine</i> <i>Dichlofluaniid</i> Difénacoum Flocoumafen 4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one Brodifacoum <i>d-Phénothrine</i> Métofluthrine Chlorfenapyr Diclosan Clorophène Cétylpyridium Chlorhexidine	Abamectin Difénacoum (benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate <i>Octylisothiazolinone</i> Cétylpyridium Métofluthrine Chlorfenapyr <i>Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium</i> Brodifacoum 4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one <i>Méthylisothiazolinone</i> <i>Dodécyl diméthyl benzyl ammonium</i> Flocoumafen <i>Méthyl nonyl kétone</i> <i>Méthylchloroisothiazolinone</i> 2-Hydroxybiphenyl Diclosan Clorophène Chlorhexidine <i>Dodécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium</i> <i>Tétradécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium</i> <i>Benzisothiazolinone</i>	<i>Flufénoxuron</i> Abamectin (benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate <i>Cyfluthrine</i> <i>Dichlofluaniid</i> Difénacoum Flocoumafen 4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one Brodifacoum <i>d-Phénothrine</i> Métofluthrine <i>Hexadécyl diméthyl benzyl ammonium</i> <i>Octadécyl diméthyl benzyl ammonium</i> Chlorfenapyr 2-Hydroxybiphenyl Diclosan Clorophène Cétylpyridium Chlorhexidine

Gras : non quantifiée dans l'eau et dans le sédiment, *Italique* : non quantifiée en métropole et dans les DROM

Ratio LQ moyenne/PNEC : **Vert** = Ratio ≤ 0,5 ; **Bleu** : 0,5 < Ratio ≤ 1 , **Orange** : Ratio > 1

5.4 Focus sur les eaux de rejets : matrices eau et boues

Nombre de quantifications et concentrations dans les eaux de rejets de STEU

Le nombre de quantifications et les concentrations ont été déterminées à partir des résultats des analyses des 7 échantillons d'eau et des 7 échantillons de boues prélevés dans les 7 STEU à l'étude (1 échantillon d'eau et 1 échantillon de boues ont été prélevés par station). La Figure 58 présente le nombre de quantifications et les concentrations moyennes obtenues pour les biocides et les surfactants dans les eaux de rejets des 7 STEU de la métropole. A noter que pour l'ensemble des surfactants et les biocides didécyldiméthylammonium, dodécyl diméthyl benzyl ammonium et tétradécyl diméthyl benzyl ammonium, seuls 6 échantillons ont été analysés.

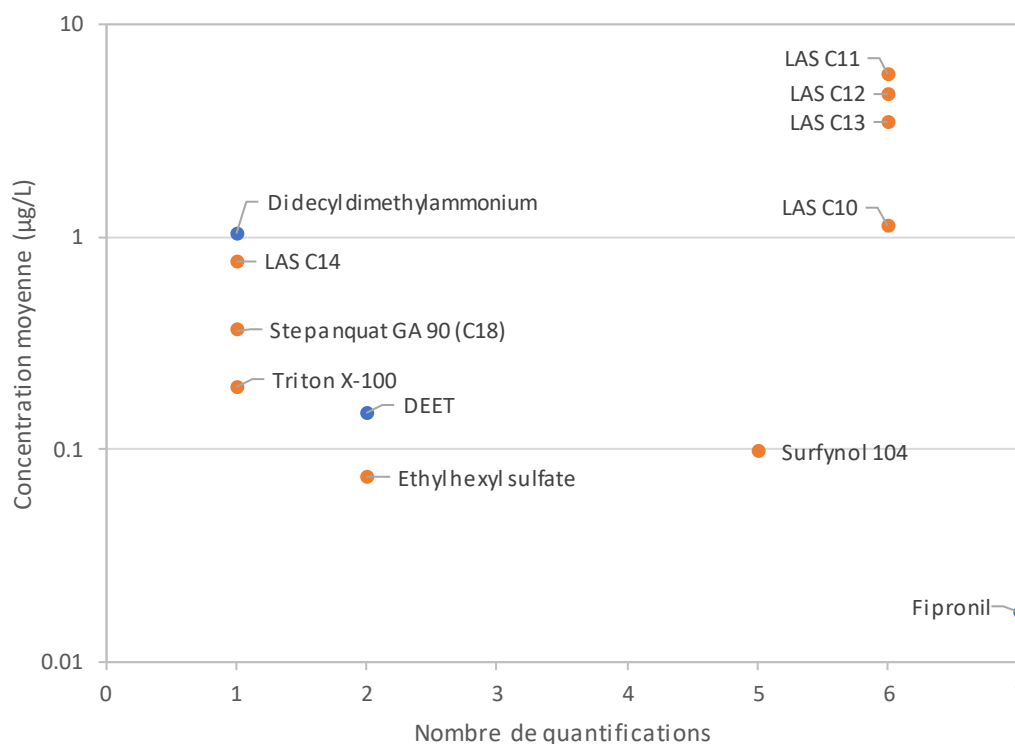


Figure 58. Croisement du nombre de quantifications et des concentrations moyennes des biocides et des surfactants dans les eaux de rejet des 7 STEU de la métropole

Au total, sur les échantillonnages réalisés, 3 biocides et 9 surfactants ont été quantifiés dans les eaux de rejets.

S'agissant des biocides, le fipronil a été le plus fréquemment quantifié, dans les 7 échantillons analysés, à une concentration moyenne de 0,02 µg/L. Le DEET et le didécyldiméthylammonium ont été moins fréquemment quantifiés (dans 2 et 1 échantillon, respectivement), mais leurs concentrations étaient plus élevées que celle du fipronil. Ces trois substances faisaient partie des 6 biocides quantifiés dans les eaux de surface à l'échelle de la métropole. Le fipronil y était également la substance la plus quantifiée (64 %), avec une concentration moyenne dix fois plus faible que dans les eaux de rejets (0,002 µg/L).

Pour les surfactants, les LAS C10 à C13 ont été quantifiés dans les 6 échantillons analysés, à des concentrations moyennes allant de 1,1 à 5,8 µg/L, et le surfynol 104 a été quantifié dans 5 échantillons à une concentration moyenne de 0,1 µg/L. Les neuf surfactants ont également été quantifiés dans les eaux de surface, avec les LAS C10 à C13 les plus fréquemment quantifiés (de 82 à 88 %), à des concentrations moyennes comprises entre 0,4 et 2,5 µg/L. Le surfynol 104 a été quantifié à 16 % dans les eaux de surface à une concentration moyenne de 0,3 µg/L, plus élevée que celle observée dans les eaux de rejet de STEU.

Les 12 substances quantifiées dans les eaux de rejets de STEU ont également été quantifiées dans les eaux de surface. Parmi ces 12 substances, le fipronil, le surfynol 104, l'éthylhexyl sulfate et le didécyldiméthylammonium ont été plus fréquemment quantifiés dans les eaux de surface des stations soumises à des pressions urbaines.

Nombre de quantifications et concentrations dans les boues de STEU

La Figure 59 présente le nombre de quantifications et les concentrations moyennes obtenues pour les biocides et les surfactants dans les boues des 7 STEU de la métropole. Toutes les substances ont été analysées dans les 7 échantillons de boues.

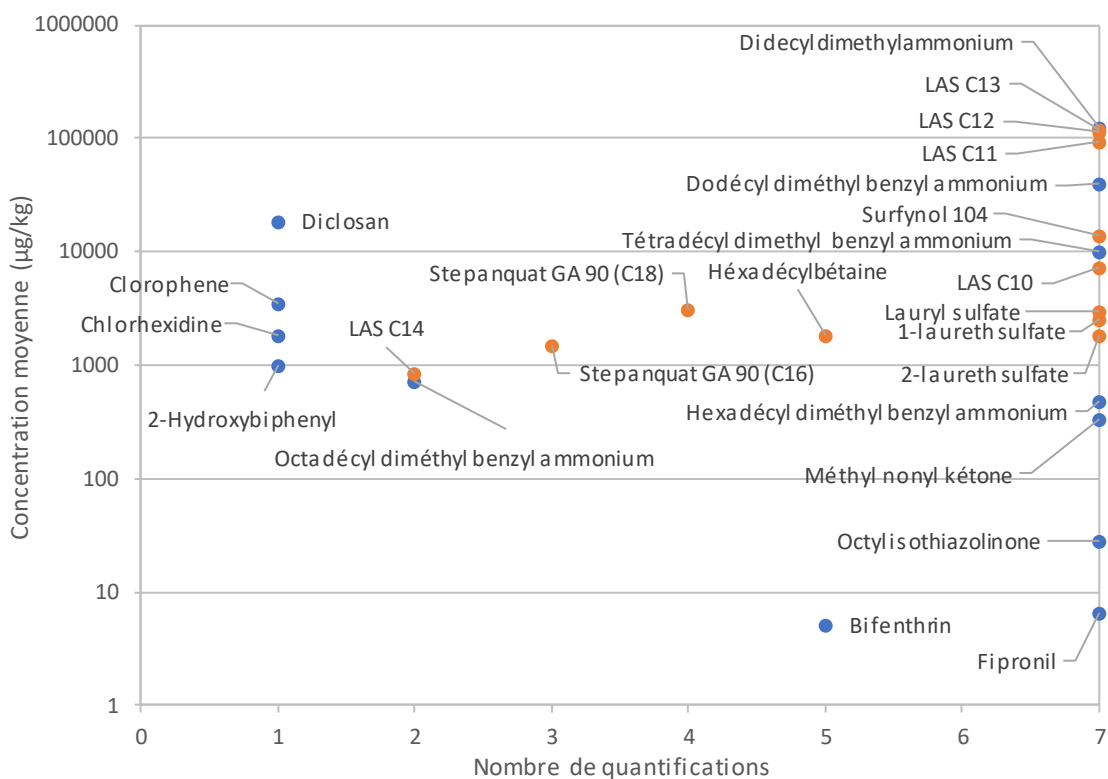


Figure 59. Croisement du nombre de quantifications et des concentrations moyennes des biocides et des surfactants dans les boues des 7 STEU de la métropole

Au total, sur les échantillonnages réalisés, 13 biocides et 12 surfactants ont été quantifiés dans les boues.

S'agissant des biocides, 7 substances, dont le fipronil, ont été quantifiées dans les 7 échantillons analysés à des concentrations moyennes comprises entre 6,6 µg/kg et 123 mg/kg. La bifenthrine a été quantifiée dans 5 échantillons à une concentration moyenne de 5,2 µg/kg. Les autres biocides ont été quantifiés dans 1 à 2 échantillons uniquement, à des concentrations comprises entre 0,7 et 19 mg/kg.

Pour les surfactants, 8 substances, dont les LAS C10 à C13, ont été quantifiées dans les 7 échantillons analysés à des concentrations moyennes allant de 1,8 à 122 mg/kg. Les quatre autres surfactants ont été quantifiés dans 2 à 5 échantillons à des concentrations moyennes allant de 0,9 à 3,2 mg/kg.

Le diclosan, le clorophène et la chloroxidine, qui n'ont jamais été retrouvés dans le milieu (ni dans l'eau ni dans le sédiment) en métropole, ont été quantifiés dans les boues d'une STEU.

Concentrations moyennes dans l'eau de sortie et dans les boues de STEU

La Figure 60 présente les concentrations moyennes des 9 biocides et surfactants quantifiés dans les eaux de rejet et les boues de STEU parmi les 36 substances recherchées. Ces substances n'ont pas été totalement retenues par les boues d'épuration, ceci donnant lieu à leur présence dans les eaux de rejets. A l'instar de ce qui a été observé dans le milieu naturel, les LAS C11 à C13 étaient les substances présentes aux concentrations moyennes les plus élevées dans les boues et dans les eaux de rejet. Le didécyldiméthylammonium a été quantifié dans les boues à une concentration moyenne légèrement supérieure à celle des LAS C11 à C13, mais inférieure dans les eaux de rejets. Ceci montre la forte affinité de cette substance pour les boues.

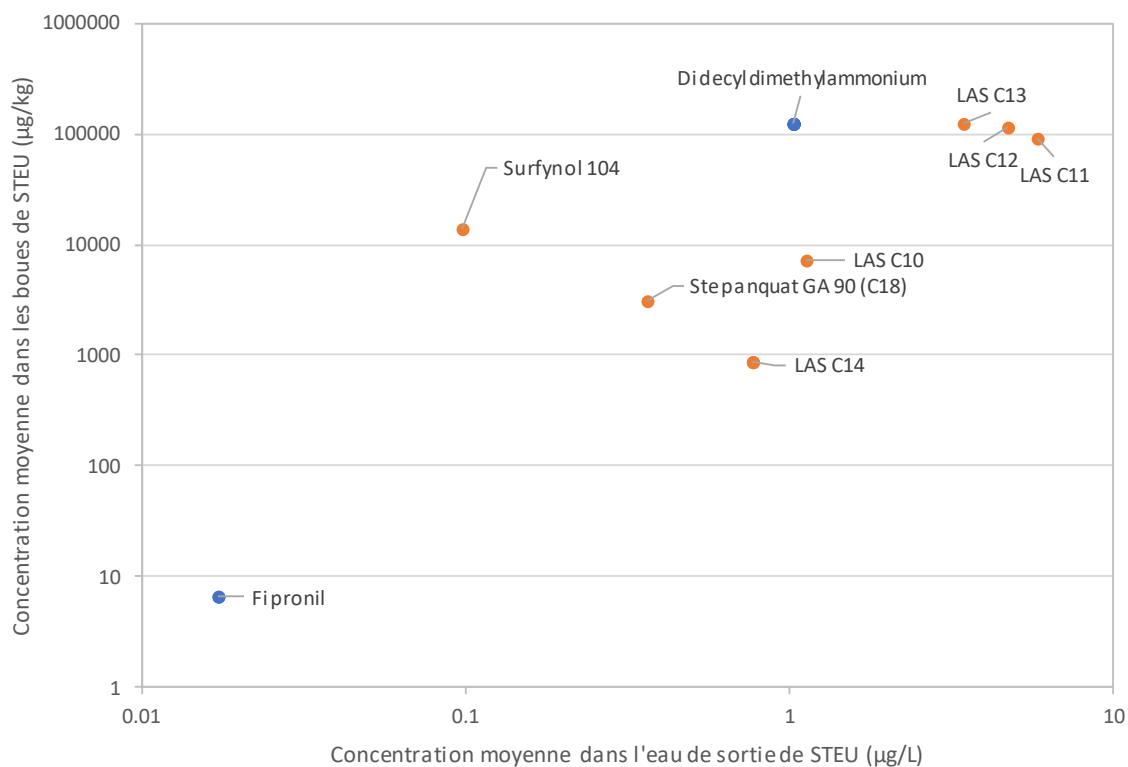


Figure 60. Croisement des fréquences de quantification et des concentrations moyennes des biocides et des surfactants dans les eaux de rejet de 7 STEU de la métropole

Parmi les 36 substances recherchées dans les boues et les eaux de rejets de STEU, 13 substances ont été retrouvées uniquement dans les boues : le 2-hydroxybiphenyl, le dodécyl diméthyl benzyl ammonium, le tétradécyl diméthyl benzyl ammonium, l'octylisothiazolinone, le diclosan, le clorophène, la chlorhexidine, la méthyl nonyl kétone, le lauryl sulfate, le 1-laureth sulfate, le 2-laureth sulfate, le stepanquat GA 90 (C16) et l'hexadécylbétaine. Dans le milieu naturel, seuls le 2-hydroxybiphenyl, la méthyl nonyl kétone et l'hexadécylbétaine ont été retrouvés uniquement dans le sédiment. Les autres substances hormis le diclosan, le clorophène et la chloroxidine qui n'ont jamais été quantifiées dans le milieu naturel, ont été retrouvées dans les eaux de surface et le sédiment. Dans les STEU, il peut être supposé une affinité supplémentaire de ces substances vis-à-vis des boues d'épuration, par rapport au sédiment, et donc une bonne rétention dans les process d'épuration.

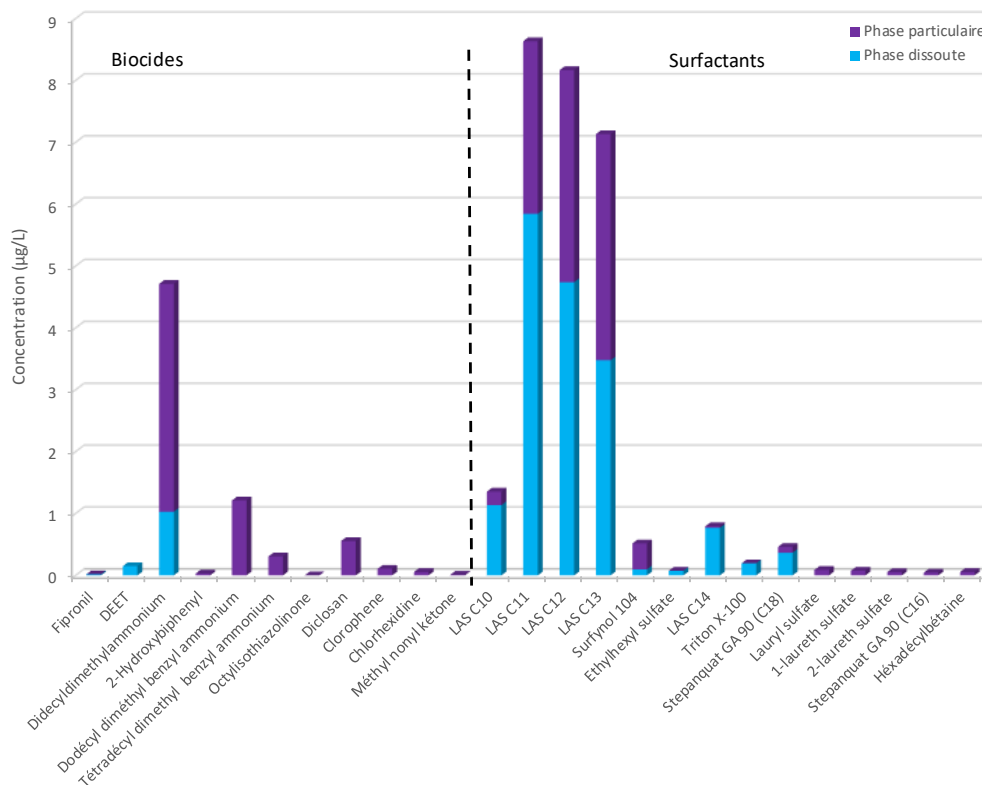
Le triton X-100 et l'éthylhexyl sulfate ont été recherchés dans les deux matrices et ont été quantifiés dans l'eau de rejet uniquement. Dans le milieu naturel en métropole, le triton X-100 a été retrouvé uniquement dans l'eau, et l'éthylhexyl sulfate a été retrouvé dans l'eau et le sédiment. Il semble que ces deux substances aient peu d'affinité pour les boues d'épuration.

Douze substances n'ont été retrouvées dans aucune des deux matrices. Parmi celles-ci, l'abamectin, le chlorfenapyr, le difénacoum, le brodifacoum, le flocoumafen, le benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate, le 4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one, le cétylpyridium, la métofluthrine n'ont jamais été retrouvés dans l'eau ni dans le sédiment de métropole. En revanche, bien que retrouvés dans l'eau et le sédiment de métropole, le comperlan 100, l'incromine sd et le laurylpyridinium n'ont pas été retrouvés dans les eaux et les boues des 7 STEU.

Calcul de la concentration des substances dans les eaux brutes

Les concentrations des 25 substances retrouvées dans la partie dissoute des eaux de rejet et/ou dans les boues ont été utilisées pour évaluer, par calcul, leurs concentrations dans les eaux de rejets brutes (phases dissoute et particulaire), dans l'hypothèse d'une concentration de MES de 30 mg/L.

La Figure 61 présente les concentrations des biocides et des surfactants dans les phases dissoutes et particulaires des eaux de rejets. La figure montre que les eaux brutes révéleraient la présence de 13 substances supplémentaires par rapport aux eaux filtrées, car retrouvées uniquement sur la phase particulaire. De plus, pour les substances présentes dans la phase dissoute, la part présente sur la phase particulaire représenterait jusqu'à 81 % de la concentration. Les LAS C11 à C13 seraient les substances retrouvées aux concentrations totales (phases dissoute et particulaire) les plus élevées, suivies du didécyldiméthylammonium, du fait de sa forte présence sur la phase particulaire.



Les substances sont classées par usage puis par fréquences de quantification décroissantes

Figure 61. Concentrations calculées pour les eaux brutes de rejets sur la base de la moyenne mesurée pour la fraction dissoute des 7 eaux de STEU et en considérant 30 mg/L de MES (concentration phase particulaire à partir des concentrations mesurées dans les 7 boues de STEU)

6 Mise en perspective des fréquences de quantification et des niveaux de concentration des biocides dans les eaux

Les biocides recherchés ont été peu retrouvés, en matière de nombre et de fréquence de quantification, lors des campagnes EMNAT mises en œuvre dans les eaux de surface. Le niveau des LQ visées et atteintes fait probablement partie des raisons de cette observation.

Le LEESU (Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains) a conduit, dans le cadre d'une thèse, une campagne de mesure de biocides dans des eaux de surface de l'agglomération parisienne sur la période allant de mars 2018 à avril 2019 [3].

Les LQ atteintes, qui correspondent, pour la campagne EMNAT, aux LQ visées, les fréquences de quantification et les concentrations minimales et maximales observées pour l'eau lors des trois campagnes réalisées en Métropole ont été comparées, pour cinq substances communes, aux données obtenues par le LEESU (Tableau 17). Sur les cinq substances, seule la méthylisothiazolinone a été quantifiée lors de la campagne EMNAT alors qu'elles ont toutes été quantifiées lors de l'étude conduite par le LEESU. Ceci peut en partie être expliqué par le fait que les LQ atteintes dans l'étude du LEESU, obtenues dans des conditions de recherche, étaient inférieures à celles visées et atteintes lors de la campagne EMNAT, d'un facteur 5 à 2500. Dans le paragraphe 5.1.2, il a été montré que l'abaissement des LQ a permis l'augmentation des fréquences de quantification de ces substances (hormis la 4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one, dont l'analyse n'a pas été répétée) dans les échantillons d'eau de Métropole et des DROM.

Pour les quatre substances non quantifiées lors de la campagne EMNAT avec les LQ visées, les LQ étaient inférieures aux PNEC, d'un facteur 1,2 à 1,4. L'absence de quantification indiquerait donc une absence de criticité écotoxicologique vis-à-vis de la présence de ces substances dans les eaux. Il faut toutefois être vigilant vis-à-vis de ces données, compte tenu du fait que les LQ atteintes dans l'étude étaient proches des PNEC. Dans le cas de la méthylisothiazolinone, la LQ visée a été placée par erreur bien au-dessus de la PNEC, c'est-à-dire à 50 ng.L⁻¹, au lieu de 5 ng.L⁻¹. Toute quantification était donc synonyme de criticité écotoxicologique, et un doute subsistait quant aux résultats inférieurs à LQ.

Tableau 17. Limites de quantification, fréquences de quantification, concentrations observées lors de l'étude conduite par le LEESU et lors de la campagne EMNAT

Substance	PNEC (ng.L ⁻¹)	Etude LEESU			EMNAT		
		LQ (ng.L ⁻¹)	FQ ^a (%)	C _{min} - C _{max} (ng.L ⁻¹)	LQ (ng.L ⁻¹)	FQ ^a (%)	C _{min} - C _{max} (ng.L ⁻¹)
Méthylisothiazolinone	6	9,9	38 - 50	< 9,9 - 149	50	0 - 10,9	< 50 - 1800
Benzisothiazolinone	7100	2,1	0 - 80	< 2,1 - 11	5000	0	< 5000
Octylisothiazolinone	6	0,5	50 - 70	< 0,5 - 1,6	5	0	< 5
4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one	62	0,5	63 - 75	< 0,5 - 42	50	0	< 50
Méthylchloroisothiazolinone	280	8,0	0 - 10	< 8,0 - 12	200	0	< 200

^a : Fréquences de quantification minimale et maximale durant les campagnes

7 Conclusion et perspectives

L'objectif de ce projet était d'étudier les résultats de la campagne 2018 de surveillance des substances d'intérêt émergent dans les eaux de surface (continentales et littorales) et les eaux de rejets (eaux de sortie et boues liquides de station d'épuration) dite « émergents nationaux 2018 » ou EMNAT 2018, mise en place et pilotée par l'Ineris. Ces derniers ont pour but d'alimenter l'exercice de priorisation des substances d'intérêt émergent mené en 2020. Cet exercice doit permettre de mettre à jour l'arrêté du 25 janvier 2010 modifié établissant le programme de surveillance de l'état des eaux et plus particulièrement la liste des substances pertinentes à surveiller (SPAS) dans le cadre des futurs programmes de surveillance de la DCE, qui seront mis en œuvre au prochain cycle de gestion des masses d'eau (2022). La campagne EMNAT 2018 fait suite à la campagne de surveillance prospective nationale dans les eaux de surface, menée en 2012, qui a contribué à l'établissement de la liste actuelle des SPAS.

Après un exercice de priorisation réalisé en 2017, le Comité d'Experts Priorisation a sélectionné les familles des biocides et des surfactants pour cette campagne. La liste définitive de 53 substances, comprenant 36 biocides et 17 surfactants, a été établie en concertation avec les laboratoires sur la base de la faisabilité analytique à atteindre les niveaux de PNEC. Près de 14 000 données ont été acquises sur 98 sites dans l'eau et le sédiment en France métropolitaine (72 sites) et dans les départements et régions d'outre-mer (DROM) (19 sites), et dans les eaux de rejets et les boues de station de traitement des eaux usées (STEU) (7 sites), et les MES en métropole (3 sites). Les fréquences de quantification, les niveaux de concentration mesurés et la criticité des dépassements de PNEC ont été présentés et discutés.

En matière d'imprégnation des substances dans les milieux, les LAS C10 à C13 ont été les surfactants les plus fréquemment quantifiés dans les eaux et les sédiments et aux concentrations les plus élevées, en métropole comme dans les DROM. Les fréquences de quantification dans l'eau étaient comprises entre 82 et 98 %, et entre 35 et 57 % dans le sédiment. Les concentrations médianes dans l'eau étaient de 0,13 à 2,1 µg/L, et de 24,8 µg/kg à 1,2 mg/kg dans le sédiment. Le fipronil a été le biocide le plus fréquemment quantifié dans l'eau de métropole et des DROM, à des fréquences de 64 et 20 %, bien qu'à des concentrations plus faibles que les autres biocides, à 0,9 et 2,0 ng/L, respectivement. La méthyl nonyl kétone a été le biocide le plus fréquemment quantifié dans le sédiment de métropole et des DROM, à des fréquences de 90 et 86 %, à des concentrations médianes équivalentes à celles des autres biocides, à 31,8 et 18,2 µg/kg, respectivement.

Sur la base des données écotoxicologiques (fondées sur des données provisoires dans le contexte de la priorisation, et à considérer avec prudence), la fréquence spatiale et le degré de dépassement de la PNEC ont été déterminés pour toutes les substances quantifiées dans les échantillons d'eau et de sédiment de métropole et des DROM. La robustesse de ces indicateurs d'alerte a également été évaluée en comparant la limite de quantification (LQ) moyenne atteinte pour chaque substance à la PNEC correspondante. Les substances fortement critiques, c'est-à-dire celles dont la fréquence de dépassement de la PNEC était supérieure à 35 % et/ou le degré de dépassement de la PNEC était supérieur à 100, sont :

- les LAS C11, C12 et C13, le fipronil et la méthylisothiazolinone dans les échantillons d'eau de la métropole ;
- les LAS C12 et C13, le stepanquat GA (C18), le fipronil, l'octylisothiazolinone, et la méthyl nonyl kétone dans les échantillons de sédiment de la métropole ;
- les LAS C11, C12 et C13 dans les échantillons d'eau des DROM ;
- les LAS C12 et C13 et la méthyl nonyl kétone dans les échantillons de sédiment des DROM.

Les substances moyennement critiques, c'est-à-dire celles dont la fréquence spatiale de dépassement de la PNEC était comprise entre 7 et 35 % et/ou le degré de dépassement de la PNEC était compris entre 10 et 100, sont :

- le LAS C10, et les 1- et 2-laureth sulfate dans les échantillons d'eau de métropole ;
- le LAS C11, le 1-laureth sulfate, le stepanquat GA (C16) et la bifenthrine dans les échantillons de sédiment de métropole ;
- le LAS C10, le triton X-100 et le fipronil dans les échantillons d'eau des DROM ;
- les LAS C10 et C11, le triton X-100, la bifenthrine, le fipronil et l'octylisothiazolinone dans les échantillons de sédiment des DROM.

Les LAS C10 à C14, généralement retrouvés en mélanges, sont largement utilisés dans des produits de lavage et de nettoyage, des cosmétiques et produits de soins personnels, des adhésifs et mastics, des produits de traitement textile et teintures et des produits de traitement du cuir. Les stepanquat GA (C16 et C18) sont utilisés comme agents conditionneurs dans des après-shampooings, des produits de soin pour la peau, et dans des adoucissants textiles à usage ménager et industriels. Les 1- et 2-laureth sulfate sont utilisés dans des gels douches et des shampooings. Le triton X-100 est utilisé comme émulsifiant, agent de mouillage et détergent. Le fipronil est retrouvé dans des insecticides, acaricides et des produits utilisés pour lutter contre les autres arthropodes. La méthylisothiazolinone est utilisée dans des produits de protection des liquides utilisés dans les systèmes de refroidissement et de fabrication et dans des cosmétiques et produits de soins personnels. L'octylisothiazolinone est utilisée dans des produits de protection du bois et comme agent de conservation dans des détergents. La méthyl nonyl cétone est utilisée dans des produits répulsifs et des appâts. La bifenthrine est quant à elle utilisée dans des produits de protection du bois.

Les substances faiblement critiques, c'est-à-dire celles dont la fréquence spatiale de dépassement de la PNEC était inférieure à 7 % et le degré de dépassement de la PNEC inférieur à 10 sont :

- le triton X-100, les stepanquat GA (C18 et C16), le laurylpyridinium, le comperlan 100, l'incromine sd, le surfynol 104, l'éthylhexyl sulfate, le lauryl sulfate, le didécyl diméthyl ammonium, le dodécyl diméthyl benzyl ammonium, le tétradécyl diméthyl benzyl ammonium et le DEET dans les échantillons d'eau de métropole ;
- le LAS C10, l'hexadécylbétaine, le lauryl sulfate, l'éthylhexyl sulfate, l'incromine sd, le 2-hydroxybiphényl, le didécyl diméthyl ammonium, l'hexadécyl diméthyl benzyl ammonium, le tétradécyl diméthyl benzyl ammonium, l'octadécyl diméthyl benzyl ammonium et le dodécyl diméthyl benzyl ammonium dans les échantillons de sédiment de métropole ;
- les 1- et 2-laureth sulfate, les stepanquat GA (C18 et C16), l'éthylhexyl sulfate, le lauryl sulfate, le didécyl diméthyl ammonium et le DEET dans les échantillons d'eau des DROM ;
- l'hexadécylbétaine, le didécyl diméthyl ammonium, le dodécyl diméthyl benzyl ammonium et le tétradécyl diméthyl benzyl ammonium dans les échantillons de sédiment des DROM.

Parmi ces substances faiblement critiques, les substances suivantes ont été quantifiées à des concentrations systématiquement inférieures à la PNEC :

- le tétradécyl diméthyl benzyl ammonium, le DEET, l'éthylhexyl sulfate, le lauryl sulfate, le surfynol 104, le comperlan 100, l'incromine sd, le stepanquat GA 90 (C16) et le laurylpyridinium dans les échantillons d'eau de métropole ;
- le tétradécyl diméthyl benzyl ammonium, le dodécyl diméthyl benzyl ammonium, l'octadécyl diméthyl benzyl ammonium, l'hexadécyl diméthyl benzyl ammonium, l'éthylhexyl sulfate, le lauryl sulfate et l'incromine sd dans les échantillons de sédiment de métropole ;
- le didécyl diméthyl ammonium, le DEET, les stepanquat GA 90 (C18 et C16), le lauryl sulfate, l'éthylhexyl sulfate dans les échantillons d'eau des DROM ;
- le didécyl diméthyl ammonium, le dodécyl diméthyl benzyl ammonium, le tétradécyl diméthyl benzyl ammonium et l'hexadécylbétaine dans les échantillons de sédiment des DROM.

Enfin, la criticité de dépassement de la PNEC de certaines substances n'a pu être évaluée dans l'eau et dans le sédiment de métropole et dans les DROM car elles n'ont pas été quantifiées. La LQ atteinte pour toutes ces substances, hormis la méthylisothiazolinone dans l'eau, et les 1- et 2-laureth sulfate, les stepanquat GA (C16 et C18) et le triton X-100 dans le sédiment, était inférieure ou égale à la PNEC. Il a donc pu être conclu au non-dépassement de la PNEC pour 91 % des substances, en restant toutefois vigilant pour 71 % des substances vis-à-vis de cette conclusion, compte-tenu de la proximité de la LQ atteinte moyenne et de la PNEC. Il est à noter également que l'étude des limites de quantification et des fréquences de quantification sur l'ensemble des substances n'a identifié aucun lien fort entre ces deux paramètres.

Ces substances sont :

- l'abamectin, le difénacoum, le (benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate, l'octylisothiazolinone, le cétylpyridium, la métoluthrine, le chlorfenapyr, le brodifacoum, la 4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one, le flocoumafen, la méthyl nonyl cétone, la méthylchlorisothiazolinone, le 2-hydroxybiphényl, le diclosan, le chlorophène, la chlorhexidine, le dodécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium, le tétradécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium, la benzisothiazolinone et l'hexadécylbétaine, dans les échantillons d'eau de métropole et des DROM ;

- le tétradécyl diméthyl benzyl ammonium, la méthylisothiazolinone, le dodécyl diméthyl benzyl ammonium, le laurylpyridinium, l'incromine sd, le surfynol 104 et le comperlan 100 dans les échantillons d'eau des DROM uniquement ;
- le flufénoxuron, l'abamectin, le (benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate, la cyfluthrine, le dichlofluanid, le difénacoum, le flocoumafen, la 4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one, le brodifacoum, la d-phénothrine, la métoluthrine, le chlorfenapyr, le diclosan, le clorophène, le cétylpyridium, la chlorhexidine, le comperlan 100, le surfynol 104, le laurylpyridinium et le 2-laureth sulfate dans les échantillons de sédiment de métropole et des DROM ;
- le triton X-100 dans les échantillons de sédiment de métropole uniquement ;
- l'hexadécyl diméthyl benzyl ammonium, l'octadécyl diméthyl benzyl ammonium, le 2-hydroxybiphenyl, l'éthylhexyl sulfate, l'incromine sd, les stepanquat GA 90 (C18 et C16), le lauryl sulfate et le 1-laureth sulfate dans les échantillons de sédiment des DROM uniquement.

Dans les échantillons d'eau de rejets de STEU, 12 substances ont été quantifiées. Les LAS C10 à C13 ont été quantifiés dans tous les échantillons et aux concentrations les plus élevées. Le fipronil a également été quantifié dans tous les échantillons, cependant à des concentrations plus faibles que les autres biocides. Les 12 substances quantifiées dans les eaux de rejets de STEU ont également été quantifiées dans les eaux de surface, parmi lesquelles le fipronil, le surfynol 104, l'éthylhexyl sulfate et le didécyldiméthylammonium ont été plus fréquemment quantifiés dans les eaux de surface des stations soumises à des pressions urbaines. Dans les boues, 25 substances ont été quantifiées, dont 15 dans tous les échantillons. Parmi celles-ci, le didécyldiméthylammonium, les LAS C11 à C13 et le dodécyl diméthyl benzyl ammonium ont été quantifiés aux concentrations les plus élevées.

Pour le prochain cycle de surveillance DCE, les substances identifiées dans cette étude faiblement à fortement critiques au regard du dépassement de PNEC pourraient devenir des substances pertinentes à surveiller (SPAS), afin de consolider les résultats d'imprégnation des milieux et de criticité de dépassement de PNEC obtenus. Il conviendrait dans la mesure du possible de consolider les PNEC afin de déterminer des indicateurs de dépassements de PNEC plus robustes. Les LQ à atteindre seraient également mises à jour en fonction de ces PNEC.

Dans cette étude, les LQ atteintes pour certaines substances étaient supérieures à la PNEC correspondante. Si ces substances étaient intégrées à la liste des SPAS, et que les PNEC restaient identiques à celles utilisées dans cette étude, un effort analytique serait nécessaire avant leur mise en surveillance afin d'atteindre un niveau de LQ adapté. Ces substances pourraient alors être placées en liste B, dont la surveillance commencerait à la moitié du prochain cycle DCE, en 2025. De plus, la LQ atteinte pour de nombreuses substances était moins de 2 fois plus faible que la PNEC. Un effort analytique serait également nécessaire pour ces dernières avant la mise en œuvre de leur surveillance dès le début du prochain cycle DCE en 2022. Au-delà des LQ, les questions relatives à la stabilité des substances, aux blancs, à l'exactitude des méthodes et aux fractions à considérer devraient également être étudiées.

En matière de perspectives à ces travaux, il est prévu de valoriser les résultats présentés dans ce rapport à travers la rédaction d'un article scientifique.

De plus, un traitement plus poussé des données acquises pourrait être mis en œuvre afin :

- d'étudier finement les variabilités spatiales et temporelles des fréquences de quantification et concentration moyennes ;
- d'évaluer précisément l'impact du type de pression sur la présence et la concentration des substances ciblées ;
- d'étudier plus finement la corrélation entre les blancs terrains et les pratiques des préleveurs afin de dégager des pistes d'étude et d'amélioration des pratiques d'échantillonnage.

Sur le volet analytique, des préconisations pourraient être émises concernant les difficultés rencontrées lors des développements méthodes et les LQ à atteindre, pour les substances qui intégreront la prochaine liste des SPAS, par exemple auprès du CEP dans le cadre de la mise à jour de cette liste, ou par AQUAREF dans le processus de propositions pour la mise à jour de l'avis sur les LQ.

Enfin, les résultats obtenus pour les échantillons de matières en suspension pourraient être traités spécifiquement et comparés aux résultats sur les autres matrices afin d'évaluer la part des substances associée à cette matrice. De même, les résultats relatifs aux stations situées sur un continuum fluvial pourraient être traités afin d'identifier des gradients de concentrations ou d'éventuelles sources de contamination.

8 Références

[1] Fabrizio Botta et Valeria Dulio (2014), Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM, Rapport Final, DRC-13-136939-12927A, 139 p.

[2] Valeria Dulio, Sandrine Andrès (2012), Référentiel méthodologique pour la priorisation des micropolluants des milieux aquatiques, 60 p.

[3] Claudia Paijens (2019), Biocides émis par les bâtiments dans les rejets urbains de temps de pluie et transfert vers la Seine, Thèse de doctorat, Université Paris Est, 272 p.

9 Annexes

Liste des annexes :

- Annexe 1 : Recommandations pour les opérations d'échantillonnage d'eau surface
- Annexe 2 : Fréquences de quantification des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle de la métropole et des 6 bassins métropolitains
- Annexe 3 : Fréquences de quantification des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle de la métropole sur toute l'étude et à chaque campagne
- Annexe 4 : Fréquences de quantification des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle de la métropole pour toutes les stations, les stations de référence et par type de pression chimique
- Annexe 5 : Fréquences de quantification des biocides et surfactants quantifiés dans le sédiment à l'échelle de la métropole et des 6 bassins métropolitains
- Annexe 6 : Fréquences de quantification des biocides et surfactants quantifiés dans le sédiment à l'échelle de la métropole pour toutes les stations et par type de pression
- Annexe 7 : Fréquences de quantification des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle des DROM et des 4 bassins outremerins
- Annexe 8 : Fréquences de quantification des biocides et surfactants quantifiés dans le sédiment à l'échelle des DROM et des 4 bassins outremerins
- Annexe 9 : Fréquences de quantification des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle des DROM sur toute l'étude et à chaque campagne
- Annexe 10 : Fréquences de quantification des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle des DROM pour toutes les stations et par type de pression
- Annexe 11 : Concentrations des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle de la métropole
- Annexe 12 : Concentrations des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle de la métropole sur toute l'étude et à chaque campagne
- Annexe 13 : Concentrations des biocides et surfactants quantifiés dans le sédiment à l'échelle de la métropole
- Annexe 14 : Concentrations des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle des DROM
- Annexe 15 : Concentrations des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle des DROM sur toute l'étude et à chaque campagne
- Annexe 16 : Concentrations des biocides et surfactants quantifiés dans le sédiment à l'échelle des DROM
- Annexe 17 : Indicateurs d'alerte des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle de la métropole
- Annexe 18 : Indicateurs d'alerte des biocides et surfactants quantifiés dans le sédiment à l'échelle de la métropole
- Annexe 19 : Indicateurs d'alerte des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle des DROM
- Annexe 20 : Indicateurs d'alerte des biocides et surfactants quantifiés dans le sédiment à l'échelle des DROM

Annexe 1 :

Recommandations pour les opérations d'échantillonnage d'eau de surface

Application des recommandations habituelles relatives à l'échantillonnage en eau de surface des programmes de surveillance réglementaire :

- Se référer au CCTP de l'AE
- Rappel de l'objectif de représentativité de l'échantillon prélevé
- Utilisation de gants nitriles non poudrés à usage unique lors de l'échantillonnage

Risques de contamination lors de l'échantillonnage par les préleveurs :

- Lavage des mains : privilégier le savon de Marseille car analyses de surfactants sur les échantillons prélevés

Blancs terrain (1 par équipe de préleveurs) :

- A réaliser sur le terrain au même moment que les opérations d'échantillonnage
- Utiliser l'eau Evian fournie pour conditionner le matériel
- Remplir les flacons dédiés (8 flacons pour la réalisation d'un blanc terrain)

Protocoles de réalisation des blancs terrain joints aux glacières de flacon envoyées par l'Ineris aux équipes de préleveurs, pour les échantillonnages directs et indirects :

BLANC TERRAIN ECHANTILLONNAGE DIRECT

A réaliser sur le terrain en même temps que les opérations d'échantillonnage

1. **16L d'eau Evian sont fournis**



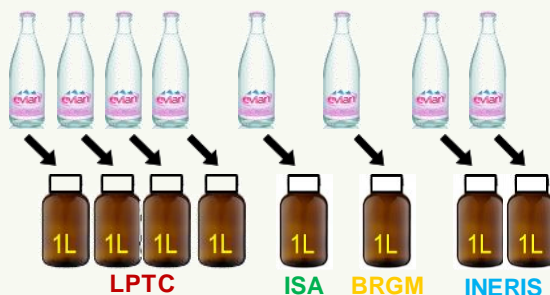
2. **Rinçage des flacons** selon la méthodologie mise en œuvre par l'organisme de prélèvement lors des opérations d'échantillonnage dans le cadre du RCS.



16L d'eau Evian sont fournis pour les opérations de RINÇAGE + REMPLISSAGE des flacons

3. **Remplissage des flacons**

Remplir chaque flacon « Blanc Terrain » avec 1L d'eau Evian.
→ Au total : 8 flacons à remplir (4 glacières).
→ Les placer dans les glacières dédiées aux blancs.



BLANC TERRAIN ECHANTILLONNAGE INDIRECT

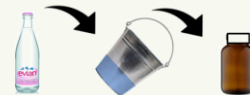
A réaliser sur le terrain en même temps que les opérations d'échantillonnage

26L d'eau Evian fournis pour la réalisation d'un blanc terrain en une station

1. Rinçage :

- Des **flacons et du matériel intermédiaire (seau, canne)** selon la méthodologie mise en œuvre par l'organisme de prélèvement lors des opérations d'échantillonnage dans le cadre du RCS.

2. Remplissage des flacons



Selon la méthodologie mise en œuvre par l'organisme de prélèvement.

Placer les flacons au sein des 4 glacières dédiées aux blancs terrain.



26L d'eau Evian sont fournis pour les opérations de RINÇAGE + REMPLISSAGE des flacons

Annexe 2 :

Fréquences de quantification des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle de la métropole et des 6 bassins métropolitains

Substance	Code Sandre	Usage	Nombre de bassins avec FQ > 0 %	LQ _{moy} (µg/L)	Métropole		AEAG		AEAP		AELB		AERM		AERMC		AESN	
					FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données
Fipronil	2009	Biocide	6	0,0003	64,4	194	45,5	33	76,7	30	63,2	38	68,4	38	59,1	22	72,7	33
Didécylidiméthylammonium	6636		4	0,05	5,0	199	3,0	33	6,2	32	0	39	12,8	39	0	23	6,1	33
Méthylisothiazolinone	8523		6	0,05	4,6	194	6,1	33	3,3	30	2,6	38	2,6	38	9,1	22	6,1	33
Dodécyl diméthyl benzyl ammonium	8297		3	0,06	2,0	199	3,0	33	0	32	0	39	5,1	39	0	23	3	33
Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium	8298		3	0,04	2,0	199	3,0	33	0	32	0	39	5,1	39	0	23	3	33
DEET	5797		1	0,1	0,5	194	0	33	0	30	0	38	2,6	38	0	22	0	33
Acide benzène undécyl sulfonique (LAS C11)	8317	Surfactant	6	0,113	88,4	199	90,9	33	96,9	32	87,2	39	84,6	39	87	23	84,8	33
Acide benzène dodécyl sulfonique (LAS C12)	8318		6	0,101	86,9	199	90,9	33	96,9	32	84,6	39	82,1	39	82,6	23	84,8	33
Acide benzène décyl sulfonique (LAS C10)	8316		6	0,015	81,9	199	84,8	33	93,8	32	71,8	39	76,9	39	82,6	23	84,8	33
Acide benzène tridécyl sulfonique (LAS C13)	8319		6	0,072	81,9	199	81,8	33	96,9	32	82,1	39	82,1	39	69,6	23	75,8	33
1-laureth sulfate	8323		6	0,43	24,1	199	27,3	33	25	32	17,9	39	23,1	39	30,4	23	24,2	33
Ethylhexyl sulfate	8327		6	0,05	18,1	199	9,1	33	31,2	32	12,8	39	28,2	39	13	23	12,1	33
Lauryl sulfate	5282		6	0,485	17,6	199	15,2	33	15,6	32	20,5	39	17,9	39	21,7	23	15,2	33
Surfynol 104	6649		5	0,1	16,1	199	0	33	31,2	32	20,5	39	17,9	39	13	23	12,1	33
2-laureth sulfate	8324		6	0,34	14,6	199	12,1	33	12,5	32	10,3	39	15,4	39	26,1	23	15,2	33
OP7-11EO / Triton X-100	8322		5	0,1	5,5	199	6,1	33	0	32	5,1	39	2,6	39	8,7	23	12,1	33
Acide benzène tétradécyl sulfonique (LAS C14)	8320		3	0,12	2,5	199	3,0	33	6,2	32	0	39	5,1	39	0	23	0	33
N-(2-hydroxyéthyl)dodécylamide / Comperlan 100	8325		2	0,1	1,0	199	3,0	33	0	32	0	39	2,6	39	0	23	0	33
N-[3-(diméthylamino)propyl]octadécylamide / Incromine sd	8326		1	0,05	1,0	199	0	33	0	32	0	39	5,1	39	0	23	0	33
C16 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C16)	8328		2	0,28	1,0	199	0	33	0	32	0	39	0	39	4,3	23	3	33
C18 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C18)	8329		2	0,21	1,0	199	0	33	0	32	0	39	0	39	4,3	23	3	33
Laurylpyridinium	8330	1	0,03	0,5	199	0	33	3,1	32	0	39	0	39	0	23	0	33	

Annexe 3 :

Fréquences de quantification des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle de la métropole sur toute l'étude et à chaque campagne

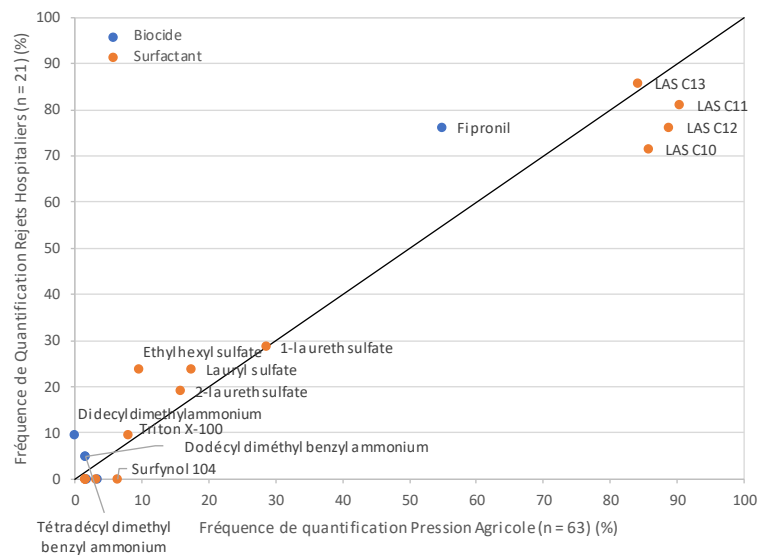
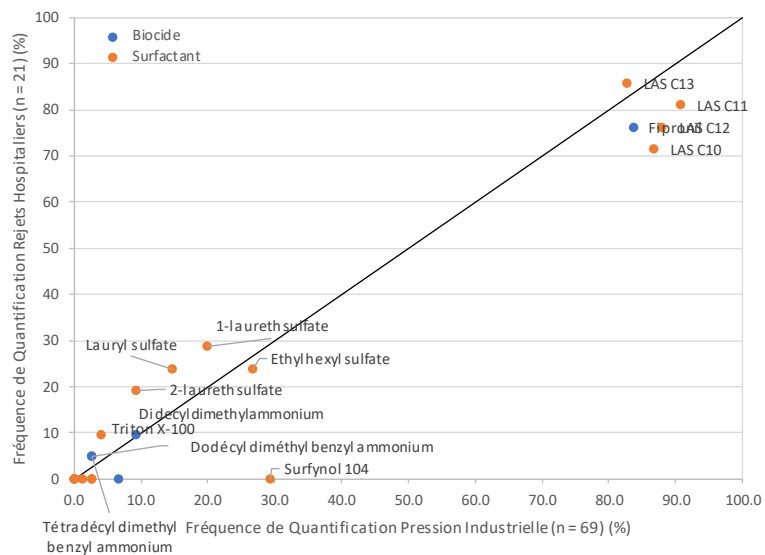
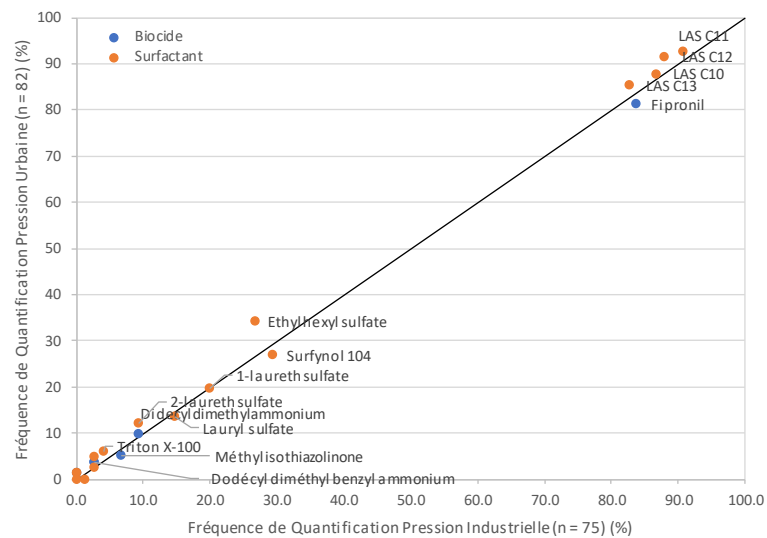
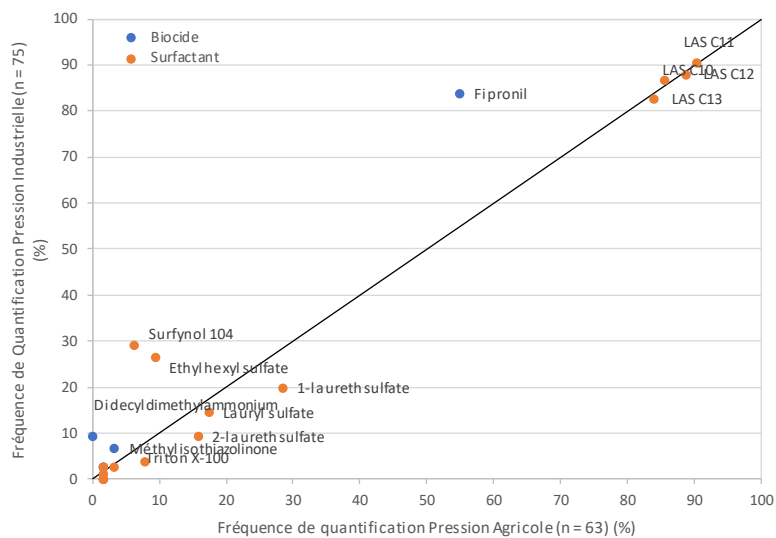
Substance	Code Sandre	Usage	LQ _{moy} (µg/L)	Nombre de campagnes avec FQ > 0 %	Etude entière		Campagne 1		Campagne 2		Campagne 3	
					FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données
Fipronil	2009	Biocide	0,0003	3	64,4	194	57,8	64	63,1	65	72,3	65
Didécyl diméthyl ammonium	6636		0,05	3	5,0	199	6,1	66	1,5	66	7,5	67
Méthylisothiazolinone	8523		0,05	2	4,6	194	10,9	64	3,1	65	0	65
Dodécyl diméthyl benzyl ammonium	8297		0,06	3	2,0	199	1,5	66	3,0	66	1,5	67
Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium	8298		0,04	3	2,0	199	1,5	66	3,0	66	1,5	67
DEET	5797		0,10	1	0,5	194	1,6	64	0	65	0	65
LAS C11	8317	Surfactant	0,11	3	88,4	199	83,3	66	89,4	66	92,5	67
LAS C12	8318		0,10	3	86,9	199	81,8	66	86,4	66	92,5	67
LAS C10	8316		0,02	3	81,9	199	74,2	66	83,3	66	88,1	67
LAS C13	8319		0,07	3	81,9	199	74,2	66	81,8	66	89,6	67
1-laureth sulfate	8323		0,43	3	24,1	199	47	66	15,2	66	10,4	67
Ethylhexyl sulfate	8327		0,05	3	18,1	199	10,6	66	12,1	66	31,3	67
Lauryl sulfate	5282		0,49	3	17,6	199	30,3	66	7,6	66	14,9	67
2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyne-4,7-diol / Surfynol 104	6649		0,10	3	16,1	199	9,1	66	13,6	66	25,4	67
2-laureth sulfate	8324		0,34	3	14,6	199	34,8	66	3	66	6,0	67
OP7-11EO / Triton X-100	8322		0,1	3	5,5	199	6,1	66	6,1	66	4,5	67
LAS C14	8320		0,12	2	2,5	199	4,5	66	0	66	3,0	67
N-(2-hydroxyéthyl)dodécanamide / Comperlan 100	8325		0,10	1	1,0	199	0	66	0	66	3,0	67
N-[3-(diméthylamino)propyl]octadécanamide / Incromine sd	8326		0,05	1	1,0	199	0	66	3,0	66	0	67
C16 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C16)	8328		0,28	1	1,0	199	0	66	3,0	66	0	67
C18 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C18)	8329		0,21	1	1,0	199	0	66	3,0	66	0	67
Laurylpyridinium	8330		0,03	1	0,5	199	0	66	0	66	1,5	67

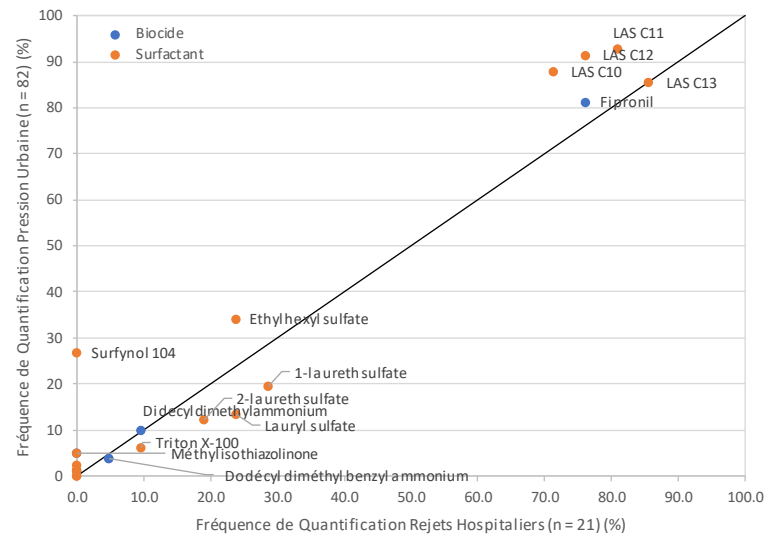
Annexe 4 :

Fréquences de quantification des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle de la métropole pour toutes les stations, les stations de référence et par type de pression chimique

Substance	Code Sandre	Usage	LQ _{moy} (µg/L)	Nombre de Pression où FQ > 0	Toutes stations		Référence		Pression agricole		Pression industrielle		Présence de rejets hospitaliers		Pression urbaine	
					FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données
Fipronil	2009	Biocide	0,0003	4	64,4	194	4,8	21	55	60	82,4	68	76,2	21	78,9	71
Didécyl diméthyl ammonium	6636		0,05	3	5,0	199	0	21	0	63	10,1	69	9,5	21	9,6	73
Méthylisothiazolinone	8523		0,05	3	4,6	194	4,8	21	3,3	60	5,9	68	0,0	21	5,6	71
Dodécyl diméthyl benzyl ammonium	8297		0,06	4	2,0	199	0	21	1,6	63	2,9	69	4,8	21	4,1	73
Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium	8298		0,04	4	2,0	199	0	21	1,6	63	2,9	69	4,8	21	4,1	73
DEET	5797		0,10	2	0,5	194	0	21	1,7	60	0,0	68	0,0	21	1,4	71
LAS C11	8317	Surfactant	0,11	4	88,4	199	61,9	21	90,5	63	89,9	69	81,0	21	91,8	73
LAS C12	8318		0,10	4	86,9	199	61,9	21	88,9	63	88,4	69	76,2	21	90,4	73
LAS C10	8316		0,02	4	81,9	199	47,6	21	85,7	63	85,5	69	71,4	21	87,7	73
LAS C13	8319		0,07	4	81,9	199	52,4	21	84,1	63	84,1	69	85,7	21	83,6	73
1-laureth sulfate	8323		0,43	4	24,1	199	23,8	21	28,6	63	18,8	69	28,6	21	20,5	73
Ethylhexyl sulfate	8327		0,05	4	18,1	199	0	21	9,5	63	27,5	69	23,8	21	30,1	73
Lauryl sulfate	5282		0,49	4	17,6	199	14,3	21	17,5	63	14,5	69	23,8	21	12,3	73
2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyne-4,7-diol / Surfynol 104	6649		0,10	3	16,1	199	0	21	6,3	63	27,5	69	0,0	21	20,5	73
2-laureth sulfate	8324		0,34	4	14,6	199	14,3	21	15,9	63	8,7	69	19,0	21	12,3	73
OP7-11EO / Triton X-100	8322		0,1	4	5,5	199	0	21	7,9	63	2,9	69	9,5	21	6,8	73
LAS C14	8320		0,12	3	2,5	199	0	21	3,2	63	2,9	69	0	21	4,1	73
N-(2-hydroxyéthyl)dodécylamide / Comperlan 100	8325		0,10	2	1,0	199	0	21	1,6	63	1,4	69	0	21	0,0	73
N-[3-(diméthylamino)propyl]octadécylamide / Incromine sd	8326		0,05	3	1,0	199	0	21	1,6	63	2,9	69	0	21	2,7	73
C16 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C16)	8328		0,28	2	1,0	199	0	21	1,6	63	0	69	0	21	1,4	73
C18 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C18)	8329	0,21	2	1,0	199	0	21	1,6	63	0	69	0	21	1,4	73	
Laurylpyridinium	8330	0,03	1	0,5	199	0	21	1,6	63	0	69	0	21	0	73	

Croisement des fréquences de quantification obtenues dans l'eau sur les stations de métropole soumises à pressions chimiques





Annexe 5 :
Fréquences de quantification des biocides et surfactants quantifiés dans le sédiment à l'échelle de la métropole et des 6 bassins métropolitains

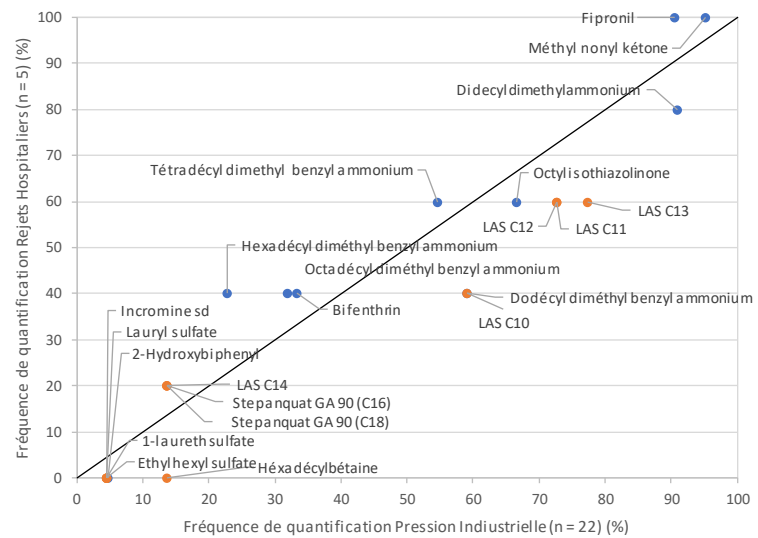
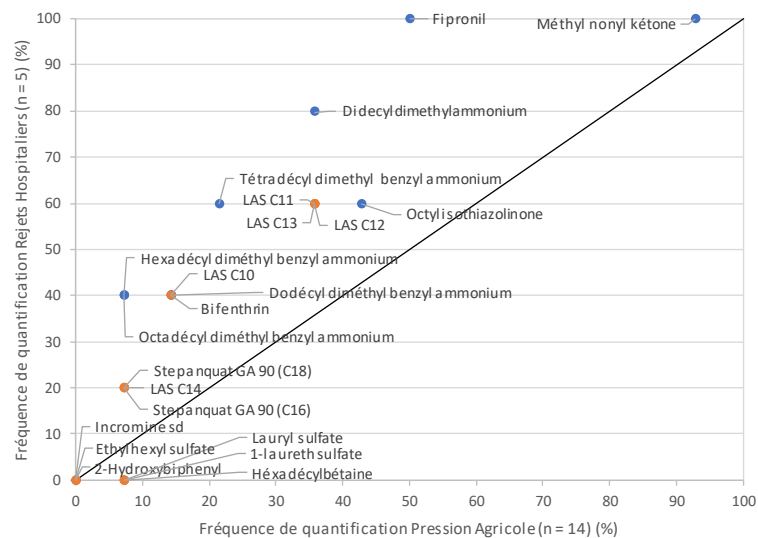
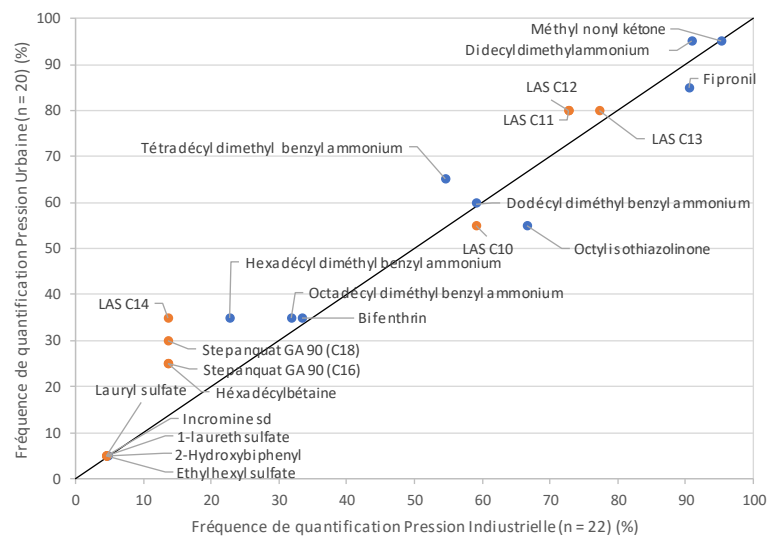
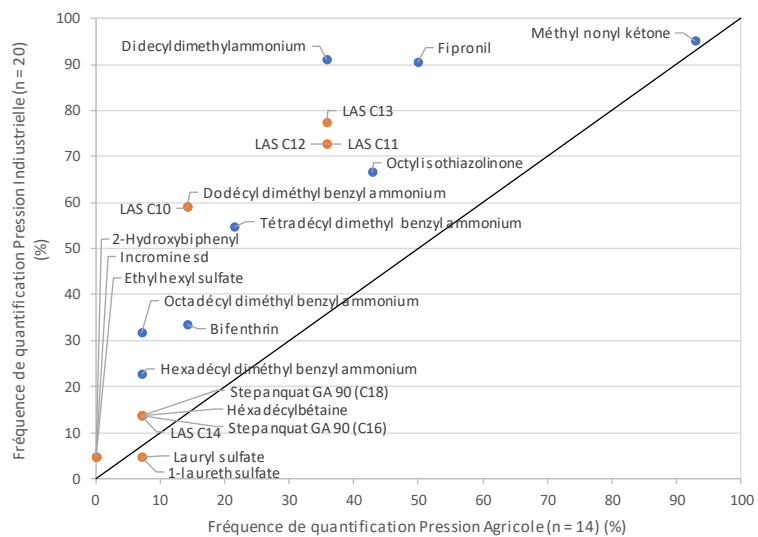
Substance	Code Sandre	Usage	Nombre de bassins avec FQ > 0 %	LQ _{moy} (µg/kg)	Métropole		AEAG		AEAP		AELB		AERM		AERMC		AESN	
					FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données
Méthyl nonyl kétone	8315	Biocide	6	3,0	90,0	50	83,3	12	90,9	11	88,9	9	100	9	100	1	87,5	8
Fipronil	2009		5	0,01	68,0	50	33,3	12	72,7	11	100	9	77,8	9	0	1	75	8
Didécyldiméthylammonium	6636		5	40,4	60,4	53	41,7	12	72,7	11	54,5	11	80	10	0	1	62,5	8
Octylisothiazolinone	8302		5	0,05	50,0	50	8,3	12	45,5	11	88,9	9	77,8	9	0	1	50	8
Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium	8298		4	17,8	39,6	53	0	12	63,6	11	45,5	11	60	10	0	1	37,5	8
Dodécyl diméthyl benzyl ammonium	8297		5	26,6	37,7	53	8,3	12	72,7	11	45,5	11	40	10	0	1	25	8
Bifenthrine	1120		5	0,08	26,0	50	0	12	54,5	11	11,1	9	33,3	9	100	1	25	8
Octadécyl diméthyl benzyl ammonium	8300		4	34,2	22,6	53	0	12	45,5	11	18,2	11	40	10	0	1	12,5	8
Hexadécyl diméthyl benzyl ammonium	8299		3	28	18,9	53	0	12	36,4	11	9,1	11	50	10	0	1	0	8
2-Hydroxybiphenyl	2781		1	100	2,0	50	0	12	0	11	0	9	11,1	9	0	1	0	8
Acide benzène undécyl sulfonique (LAS C11)	8317	Surfactant	5	49	54,7	53	16,7	12	72,7	11	45,5	11	80	10	0	1	75	8
Acide benzène dodécyl sulfonique (LAS C12)	8318		5	44	52,8	53	16,7	12	72,7	11	36,4	11	80	10	0	1	75	8
Acide benzène tridécyl sulfonique (LAS C13)	8319		5	31	52,8	53	16,7	12	72,7	11	36,4	11	80	10	0	1	75	8
Acide benzène décyl sulfonique (LAS C10)	8316		5	6,4	39,6	53	16,7	12	36,4	11	36,4	11	60	10	0	1	62,5	8
Acide benzène tétradécyl sulfonique (LAS C14)	8320		2	31,8	13,2	53	0	12	36,4	11	0	11	30	10	0	1	0	8
C16 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C16)	8328		2	59	11,3	53	0	12	18,2	11	0	11	40	10	0	1	0	8
C18 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C18)	8329		2	44,4	11,3	53	0	12	27,3	11	0	11	30	10	0	1	0	8
Hexadécylbétaine	8331		2	21,2	9,4	53	0	12	27,3	11	0	11	20	10	0	1	0	8
Ethylhexyl sulfate	8327		2	10,6	5,7	53	8,3	12	0	11	18,2	11	0	10	0	1	0	8
Lauryl sulfate	5282		1	122,6	3,8	53	0	12	0	11	0	11	20	10	0	1	0	8
1-laureth sulfate	8323		1	158	3,8	53	0	12	0	11	0	11	20	10	0	1	0	8
N-[3-(diméthylamino)propyl]octadécanamide / Incromine sd	8326		1	39,2	1,9	53	0	12	0	11	0	11	10	10	0	1	0	8

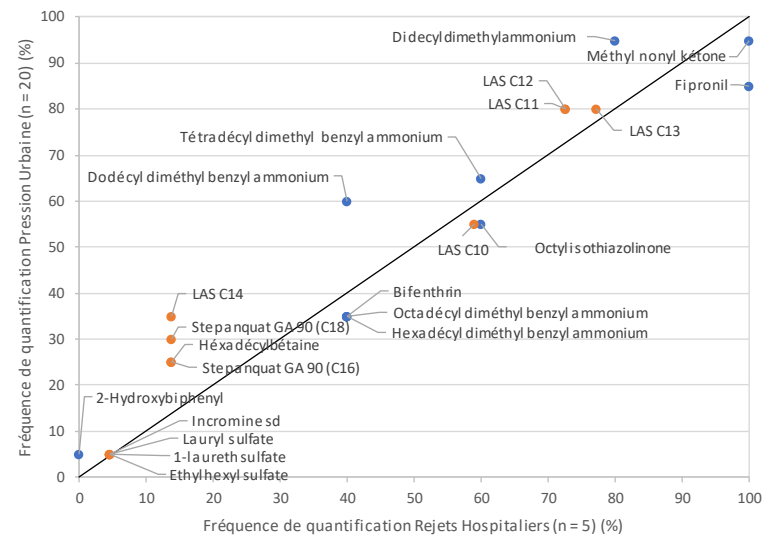
Annexe 6 :

Fréquences de quantification des biocides et surfactants quantifiés dans le sédiment à l'échelle de la métropole pour toutes les stations et par type de pression

Substance	Code Sandre	Usage	LQ _{moy} (µg/kg)	Nombre de Pression où FQ > 0	Toutes stations		Référence		Pression agricole		Pression industrielle		Présence de rejets hospitaliers		Pression urbaine	
					FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données
Méthyl nonyl kétone	8315	Biocide	3,0	4	90,0	50	100	3	92,9	14	94,7	19	100	5	94,1	17
Fipronil	2009		0,01	4	68,0	50	0	3	50,0	14	89,5	19	100	5	82,4	17
Didécyldiméthylammonium	6636		40,4	4	60,4	53	0	4	35,7	14	90,0	20	80,0	5	94,1	17
Octylisothiazolinone	8302		0,05	4	50,0	50	33,3	3	42,9	14	63,2	19	60,0	5	52,9	17
Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium	8298		17,8	4	39,6	53	0	4	21,4	14	55,0	20	60,0	5	58,8	17
Dodécyl diméthyl benzyl ammonium	8297		26,6	4	37,7	53	0	4	14,3	14	65,0	20	40,0	5	58,8	17
Bifenthrine	1120		0,08	4	26,0	50	0	3	14,3	14	31,6	19	40,0	5	35,3	17
Octadécyl diméthyl benzyl ammonium	8300		34,2	4	22,6	53	0	4	7,1	14	35,0	20	40,0	5	29,4	17
Hexadécyl diméthyl benzyl ammonium	8299		28	4	18,9	53	0	4	7,1	14	25,0	20	40,0	5	29,4	17
2-Hydroxybiphenyl	2781		100	2	2,0	50	0	3	0,0	14	5,3	19	0,0	5	5,9	17
LAS C11	8317	Surfactant	49	4	54,7	53	25,0	4	35,7	14	70,0	20	60,0	5	76,5	17
LAS C12	8318		44	4	52,8	53	25,0	4	35,7	14	70,0	20	60,0	5	76,5	17
LAS C13	8319		31	4	52,8	53	25,0	4	35,7	14	75,0	20	60,0	5	76,5	17
LAS C10	8316		6,4	4	39,6	53	25,0	4	14,3	14	55,0	20	40,0	5	52,9	17
LAS C14	8320		31,8	4	13,2	53	0	4	7,1	14	15,0	20	20,0	5	29,4	17
C16 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C16)	8328		59	4	11,3	53	0	4	7,1	14	15,0	20	20,0	5	23,5	17
C18 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C18)	8329		44,4	4	11,3	53	0	4	7,1	14	15,0	20	20,0	5	29,4	17
Hexadécylbétaine	8331		21,2	3	9,4	53	0	4	7,1	14	15,0	20	0	5	23,5	17
Ethylhexyl sulfate	8327		10,6	2	5,7	53	0	4	0,0	14	5,0	20	0	5	5,9	17
Lauryl sulfate	5282		122,6	3	3,8	53	0	4	7,1	14	5,0	20	0	5	5,9	17
1-laureth sulfate	8323	158	3	3,8	53	0	4	7,1	14	5,0	20	0	5	5,9	17	
N-[3-(diméthylamino)propyl]octadécaneamide / Incromine sd	8326	39,2	2	1,9	53	0	4	0,0	14	5,0	20	0	5	5,9	17	

Croisement des fréquences de quantification obtenues dans le sédiment sur les stations de métropole soumises à pressions chimiques





Annexe 7 :

Fréquences de quantification des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle des DROM et des 4 bassins outremerins

Substance	Code Sandre	Usage	LQ _{moy} (µg/L)	Nombre de bassins	DROM		Guadeloupe		Guyane		Martinique		Réunion	
					FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données
Fipronil	2009	Biocide	0,0003	4	20,5	44	8,3	12	40,0	10	30,0	10	8,3	12
Didécylidiméthylammonium	6636		0,05	3	10,9	46	8,3	12	0	10	25,0	12	8,3	12
DEET	5797		0,1	2	6,8	44	0	12	20,0	10	10,0	10	0	12
Acide benzène undécyl sulfonique (LAS C11)	8317	Surfactant	0,113	4	97,8	46	91,7	12	100	10	100	12	100	12
Acide benzène dodécyl sulfonique (LAS C12)	8318		0,101	4	97,8	46	91,7	12	100	10	100	12	100	12
Acide benzène tridécyl sulfonique (LAS C13)	8319		0,072	4	97,8	46	91,7	12	100	10	100	12	100	12
Acide benzène décyl sulfonique (LAS C10)	8316		0,015	4	89,1	46	91,7	12	100	10	91,7	12	75,0	12
OP7-11EO / Triton X-100	8322		0,1	3	13,0	46	16,7	12	10,0	10	25,0	12	0	12
1-laureth sulfate	8323		0,43	3	13,0	46	0	12	20,0	10	16,7	12	16,7	12
C18 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C18)	8329		0,21	2	13,0	46	0	12	0	10	25,0	12	25,0	12
Acide benzène tétradécyl sulfonique (LAS C14)	8320		0,12	1	10,9	46	0	12	50,0	10	0	12	0	12
2-laureth sulfate	8324		0,34	3	10,9	46	8,3	12	20,0	10	0	12	16,7	12
Lauryl sulfate	5282		0,485	2	8,7	46	0	12	10,0	10	0	12	25,0	12
Ethylhexyl sulfate	8327		0,05	2	6,5	46	0	12	20,,	10	8,3	12	0	12
C16 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C16)	8328		0,28	1	6,5	46	0	12	0	10	0	12	25,0	12

Annexe 8 :

Fréquences de quantification des biocides et surfactants quantifiés dans le sédiment à l'échelle des DROM et des 4 bassins outremerins

Substance	Code Sandre	Usage	LQ _{may} (µg/kg)	Nombre de bassins	DROM		Guadeloupe		Guyane		Martinique		Réunion	
					FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données
Méthyl nonyl kétone	8315	Biocide	3	4	85,7	14	60	5	100	4	100	4	100	1
Bifenthrine	1120		0,08	2	28,6	14	0	5	75,0	4	25,0	4	0,0	1
Octylisothiazolinone	8302		0,05	2	21,4	14	20	5	50,0	4	0,0	4	0,0	1
Fipronil	2009		0,01	1	14,3	14	0	5	50,0	4	0,0	4	0,0	1
Didécyl diméthyl ammonium	6636		40,4	1	7,1	14	0	5	25,0	4	0,0	4	0,0	1
Dodécyl diméthyl benzyl ammonium	8297		26,6	1	7,1	14	0	5	25,0	4	0,0	4	0,0	1
Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium	8298		17,8	1	7,1	14	0	5	25,0	4	0,0	4	0,0	1
LAS C12	8318	Surfactant	44	4	57,1	14	60	5	75,0	4	25,0	4	100	1
LAS C11	8317		49	3	42,9	14	40	5	75,0	4	0,0	4	100	1
LAS C10	8316		6,4	3	35,7	14	20	5	75,0	4	0,0	4	100	1
LAS C13	8319		31	3	35,7	14	20	5	75,0	4	0,0	4	100	1
LAS C14	8320		31,8	1	7,1	14	0	5	25,0	4	0,0	4	0,0	1
OP7-11EO / Triton X-100	8322		48	1	7,1	14	0	5	0,0	4	0,0	4	100	1
Hexadécylbétaine	8331		21,2	1	7,1	14	0	5	25,0	4	0,0	4	0,0	1

Annexe 9 :

Fréquences de quantification des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle des DROM sur toute l'étude et à chaque campagne

Substance	Code Sandre	Usage	LQ _{moy} (µg/L)	Nombre de campagnes avec FQ > 0 %	Etude entière		Campagne 1		Campagne 2		Campagne 3	
					FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données
Fipronil	2009	Biocide	0,0003	3	20,5	44	25,0	16	14,3	14	21,4	14
Didécylidiméthylammonium	6636		0,05	2	10,9	46	6,2	16	28,6	14	0,0	16
DEET	5797		0,10	1	6,8	44	0,0	16	0,0	14	21,4	14
LAS C11	8317	Surfactant	0,11	3	97,8	46	93,8	16	100	14	100	16
LAS C12	8318		0,10	3	97,8	46	93,8	16	100	14	100	16
LAS C13	8319		0,07	3	97,8	46	93,8	16	100	14	100	16
LAS C10	8316		0,02	3	89,1	46	81,2	16	100	14	87,5	16
1-laureth sulfate	8323		0,43	2	13,0	46	12,5	16	28,6	14	0,0	16
OP7-11EO / Triton X-100	8322		0,10	3	13,0	46	12,5	16	21,4	14	6,2	16
C18 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C18)	8329		0,21	3	13,0	46	25,0	16	7,1	14	6,2	16
2-laureth sulfate	8324		0,34	3	10,9	46	12,5	16	7,1	14	12,5	16
LAS C14	8320		0,12	2	10,9	46	18,8	16	0,0	14	12,5	16
Lauryl sulfate	5282		0,49	2	8,7	46	18,8	16	7,1	14	0,0	16
Ethylhexyl sulfate	8327		0,05	2	6,5	46	6,2	16	0,0	14	12,5	16
C16 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C16)	8328		0,28	1	6,5	46	18,8	16	0,0	14	0,0	16

Annexe 10 :

Fréquences de quantification des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle des DROM pour toutes les stations et par type de pression

Substance	Code Sandre	Usage	LQ _{moy} (µg/L)	Nombre de Pression où FQ > 0	Toutes stations		Référence		Pression Agricole		Pression Urbaine	
					FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données	FQ (%)	Nombre de données
Fipronil	2009	Biocide	0,0003	1	20,5	44	0	6	0	2	25,0	8
Didécylidiméthylammonium	6636	Biocide	0,05	0	10,9	46	0	6	0	2	0	8
DEET	5797	Biocide	0,10	1	6,8	44	0	6	0	2	12,5	8
LAS C12	8318	Surfactant	0,10	3	97,8	46	100	6	100	2	100	8
LAS C13	8319	Surfactant	0,07	3	97,8	46	100	6	100	2	100	8
LAS C11	8317	Surfactant	0,11	3	97,8	46	100	6	100	2	100	8
LAS C10	8316	Surfactant	0,02	3	89,1	46	83,3	6	100	2	100	8
1-laureth sulfate	8323	Surfactant	0,43	1	13,0	46	0	6	0	2	12,5	8
C18 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C18)	8329	Surfactant	0,21	0	13,0	46	0	6	0	2	0	8
OP7-11EO / Triton X-100	8322	Surfactant	0,10	1	13,0	46	0	6	0	2	12,5	8
2-laureth sulfate	8324	Surfactant	0,34	2	10,9	46	0	6	50,0	2	12,5	8
LAS C14	8320	Surfactant	0,12	1	10,9	46	0	6	0	2	37,5	8
Lauryl sulfate	5282	Surfactant	0,49	1	8,7	46	0	6	0	2	12,5	8
Ethylhexyl sulfate	8327	Surfactant	0,05	0	6,5	46	0	6	0	2	0	8
C16 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C16)	8328	Surfactant	0,28	0	6,5	46	0	6	0	2	0	8

Annexe 11 :

Concentrations des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle de la métropole

Substance	Code Sandre	Usage	Nombre de bassins avec FQ > 0 %	LQ _{moy} (µg/L)	FQ (%)	Nombre de données	C _{min} (µg/L)	C _{max} (µg/L)	C _{méd} (µg/L)	C _{moy} (µg/L)	C _{moy LQ} (µg/L)	C _{moy LQ/2} (µg/L)
Fipronil	2009	Biocide	6	0,0003	64,4	194	0,0003	0,01	0,0009	0,002	0,001	0,001
Didécylidiméthylammonium	6636	Biocide	4	0,05	5,0	199	0,05	0,54	0,08	0,15	0,06	0,03
Méthylisothiazolinone	8523	Biocide	6	0,05	4,6	194	0,06	1,80	0,14	0,32	0,05	0,03
Dodécyl diméthyl benzyl ammonium	8297	Biocide	3	0,06	2,0	199	0,10	1,28	0,12	0,41	0,07	0,04
Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium	8298	Biocide	3	0,04	2,0	199	0,04	0,25	0,15	0,15	0,04	0,02
DEET	5797	Biocide	1	0,10	0,5	194	0,18	0,18	0,18	0,18	0,10	0,05
Acide benzène undécyl sulfonique (LAS C11)	8317	Surfactant	6	0,11	88,4	199	0,12	15,8	1,13	2,46	2,19	2,18
Acide benzène dodécyl sulfonique (LAS C12)	8318	Surfactant	6	0,10	86,9	199	0,10	18,5	0,89	2,10	1,84	1,83
Acide benzène décyl sulfonique (LAS C10)	8316	Surfactant	6	0,02	81,9	199	0,016	3,04	0,13	0,41	0,34	0,34
Acide benzène tridécyl sulfonique (LAS C13)	8319	Surfactant	6	0,07	80,9	199	0,072	15,9	0,56	1,75	1,45	1,44
1-laureth sulfate	8323	Surfactant	6	0,43	24,1	199	0,44	7,16	1,01	1,54	0,69	0,53
Ethylhexyl sulfate	8327	Surfactant	6	0,05	18,1	199	0,05	0,80	0,13	0,16	0,07	0,05
Lauryl sulfate	5282	Surfactant	6	0,49	17,6	199	0,49	3,99	0,98	1,01	0,57	0,38
2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyne-4,7-diol / Surfynol 104	6649	Surfactant	5	0,10	16,1	199	0,11	0,86	0,20	0,29	0,13	0,09
2-laureth sulfate	8324	Surfactant	6	0,34	14,6	199	0,36	4,91	1,29	1,48	0,51	0,36
OP7-11EO / Triton X-100	8322	Surfactant	5	0,10	5,5	199	0,10	1,93	0,22	0,39	0,12	0,07
Acide benzène tétradécyl sulfonique (LAS C14)	8320	Surfactant	3	0,12	2,5	199	0,14	1,00	0,16	0,34	0,13	0,07
N-(2-hydroxyéthyl)dodécylamide / Comperlan 100	8325	Surfactant	2	0,10	1,0	199	0,25	0,35	0,30	0,30	0,10	0,05
N-[3-(diméthylamino)propyl]octadécylamide / Incromine sd	8326	Surfactant	1	0,05	1,0	199	0,05	0,08	0,07	0,07	0,05	0,03
C16 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C16)	8328	Surfactant	2	0,28	1,0	199	0,33	0,73	0,53	0,53	0,28	0,14
C18 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C18)	8329	Surfactant	2	0,21	1,0	199	0,59	1,97	1,28	1,28	0,22	0,12
Laurylpyridinium	8330	Surfactant	1	0,03	0,5	199	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,02

Annexe 12 :

Concentrations des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle de la métropole sur toute l'étude et à chaque campagne

Substance	Code SANDRE	Usage	Nombre de bassins avec FQ > 0 %	LQ _{moy} (µg/L)	Toute l'étude		Campagne 1		Campagne 2		Campagne 3	
					FQ (%)	C _{moy} (µg/L)	FQ (%)	C _{moy} (µg/L)	FQ (%)	C _{moy} (µg/L)	FQ (%)	C _{moy} (µg/L)
Fipronil	2009	Biocide	6	0,0003	64,4	0,002	57,8	0,001	63,1	0,002	72,3	0,002
Didécyl diméthyl ammonium	6636	Biocide	4	0,05	5,0	0,15	6,1	0,24	1,5	0,25	7,5	0,06
Méthylisothiazolinone	8523	Biocide	6	0,05	4,6	0,32	10,9	0,38	3,1	0,13	0	-
Dodécyl diméthyl benzyl ammonium	8297	Biocide	3	0,06	2,0	0,41	1,5	0,10	3,0	0,12	1,5	1,28
Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium	8298	Biocide	3	0,04	2,0	0,15	1,5	0,04	3,0	0,15	1,5	0,25
DEET	5797	Biocide	1	0,10	0,5	0,18	1,6	0,18	0	-	0	-
LAS C11	8317	Surfactant	6	0,11	88,4	2,46	83,3	1,37	89,4	3,51	92,5	2,44
LAS C12	8318	Surfactant	6	0,10	86,9	2,10	81,8	1,26	86,4	2,81	92,5	2,18
LAS C10	8316	Surfactant	6	0,02	81,9	0,41	74,2	0,25	83,3	0,52	88,1	0,43
LAS C13	8319	Surfactant	6	0,07	81,9	1,75	74,2	0,87	81,8	2,85	89,6	1,48
1-laureth sulfate	8323	Surfactant	6	0,41	81,9	7,01	75,8	3,96	78,8	10,5	91,0	6,58
Ethylhexyl sulfate	8327	Surfactant	6	0,43	24,1	1,54	47,0	1,53	15,2	1,15	10,4	2,10
Lauryl sulfate	5282	Surfactant	6	0,05	18,1	0,16	10,6	0,21	12,1	0,15	31,3	0,15
2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyne-4,7-diol / Surfynol 104	6649	Surfactant	5	0,49	17,6	1,01	30,3	1,05	7,6	0,63	14,9	1,13
2-laureth sulfate	8324	Surfactant	6	0,10	16,1	0,29	9,1	0,24	13,6	0,31	25,4	0,29
OP7-11EO / Triton X-100	8322	Surfactant	5	0,34	14,6	1,48	34,8	1,35	3,0	0,52	6,0	2,73
LAS C14	8320	Surfactant	3	0,10	5,5	0,39	6,1	0,17	6,1	0,36	4,5	0,72
C16 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C16)	8328	Surfactant	2	0,12	2,5	0,34	4,5	0,48	0	-	3,00	0,14
C18 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C18)	8329	Surfactant	2	0,28	1,0	0,53	0	-	3,0	0,53	0	-
N-(2-hydroxyéthyl) dodécaneamide / Comperlant 100	8325	Surfactant	2	0,21	1,0	1,28	0	-	3,0	1,28	0	-
N-[3-(diméthylamino)propyl] octadécaneamide / Incromine sd	8326	Surfactant	1	0,10	1,0	0,30	0	-	0	-	3,0	0,30
Laurylpyridinium	8330	Surfactant	1	0,05	1,0	0,07	0	-	3,0	0,07	0	-

Annexe 13 :

Concentrations des biocides et surfactants quantifiés dans le sédiment à l'échelle de la métropole

Substance	Code SANDRE	Usage	Nombre de bassins avec FQ > 0 %	LQ _{moy} (µg/kg)	FQ (%)	Nombre de données	C _{min} (µg/kg)	C _{max} (µg/kg)	C _{méd} (µg/kg)	C _{moy} (µg/kg)	C _{moy LO} (µg/kg)	C _{moy LO/2} (µg/kg)
Méthyl nonyl kétone	8315	Biocide	6	3	90,0	50	5,57	109	31,8	37,5	34,0	33,9
Fipronil	2009	Biocide	5	0,01	68,0	50	0,01	0,24	0,03	0,04	0,03	0,03
Didécylidiméthylammonium	6636	Biocide	5	40,4	60,4	53	22,0	6800	104	459	293	285
Octylisothiazolinone	8302	Biocide	5	0,05	50,0	50	0,05	23,2	0,19	0,44	0,71	0,47
Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium	8298	Biocide	4	17,8	39,6	53	24,4	2060	59,4	255	112	107
Dodécyl diméthyl benzyl ammonium	8297	Biocide	5	26,6	37,7	53	28,4	5030	65,5	339	144	136
Bifenthrine	1120	Biocide	5	0,08	26,0	50	0,08	1,03	0,16	0,27	0,13	0,10
Octadécyl diméthyl benzyl ammonium	8300	Biocide	4	34,2	22,6	53	34,8	266	63,2	80,1	44,6	31,4
Hexadécyl diméthyl benzyl ammonium	8299	Biocide	3	28	18,9	53	29,2	432	40,7	86,9	39,1	27,7
2-Hydroxybiphenyl	2781	Biocide	1	100	2,0	50	738	738	738	738	113	63,8
LAS C11	8317	Surfactant	5	49	54,7	53	49,0	11580	153	1152	652	641
LAS C12	8318	Surfactant	5	44	52,8	53	67,0	19920	215	2351	1263	1252
LAS C13	8319	Surfactant	5	31	52,8	53	37,6	23600	144	3159	1683	1676
LAS C10	8316	Surfactant	5	6,4	39,6	53	6,7	558	24,8	66,9	30,4	28,4
LAS C14	8320	Surfactant	2	31,8	13,2	53	36,0	2600	292	658	115	101
C16 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C16)	8328	Surfactant	2	59	11,3	53	64,4	149	92,6	98,8	63,5	37,3
C18 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C18)	8329	Surfactant	2	44,4	11,3	53	44,4	1998	529	713	120	100
Hexadécylbétaine	8331	Surfactant	2	21,2	9,4	53	26,0	400	44,4	113	29,9	20,3
Ethylhexyl sulfate	8327	Surfactant	2	10,6	5,7	53	12,4	28,4	21,8	20,9	11,2	6,18
1-laureth sulfate	8323	Surfactant	1	158	3,8	53	412	498	455	455	169	93,2
Lauryl sulfate	5282	Surfactant	1	122,6	3,8	53	224	236	230	230	127	67,7
N-[3-(diméthylamino)propyl]octadécanamide / Incromine sd	8326	Surfactant	1	39,2	1,9	53	82,6	82,6	82,6	82,6	40,0	20,8

Annexe 14 :

Concentrations des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle des DROM

Substance	Code Sandre	Usage	Nombre de bassins avec FQ > 0 %	LQ _{moy} (µg/L)	FQ (%)	Nombre de données	C _{min} (µg/L)	C _{max} (µg/L)	C _{méd} (µg/L)	C _{moy} (µg/L)	C _{moy LQ} (µg/L)	C _{moy LQ/2} (µg/L)
Fipronil	2009	Biocide	4	0,0003	20,5	44	0,0017	0,005	0,002	0,0019	0,0006	0,0005
Didécylidiméthylammonium	6636	Biocide	3	0,05	10,9	46	0,08	0,10	0,08	0,08	0,06	0,03
DEET	5797	Biocide	2	0,1	6,8	44	0,15	0,72	0,15	0,33	0,12	0,07
LAS C12	8318	Surfactant	4	0,101	97,8	46	2,11	35,5	2,11	3,66	3,58	3,58
LAS C13	8319	Surfactant	4	0,072	97,8	46	1,05	45	1,05	3,47	3,40	3,40
LAS C11	8317	Surfactant	4	0,113	97,8	46	1,69	28,8	1,69	3,82	3,74	3,74
LAS C10	8316	Surfactant	4	0,015	89,1	46	5,72	8,48	0,22	0,78	0,70	0,70
1-laureth sulfate	8323	Surfactant	3	0,43	13,0	46	0,22	1,22	0,57	0,70	0,47	0,28
C18 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C18)	8329	Surfactant	2	0,21	13,0	46	0,57	0,75	0,40	0,44	0,24	0,15
OP7-11EO / Triton X-100	8322	Surfactant	3	0,1	13,0	46	0,40	0,70	0,26	0,37	0,14	0,09
2-laureth sulfate	8324	Surfactant	3	0,34	10,9	46	0,26	1,01	0,44	0,64	0,37	0,22
LAS C14	8320	Surfactant	1	0,12	10,9	46	0,44	2,43	0,30	0,96	0,21	0,16
Lauryl sulfate	5282	Surfactant	2	0,485	8,7	46	0,30	1,04	0,84	0,87	0,52	0,30
Ethylhexyl sulfate	8327	Surfactant	2	0,05	6,5	46	0,84	0,50	0,25	0,27	0,07	0,04
C16 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C16)	8328	Surfactant	1	0,28	6,5	46	0,25	0,56	0,35	0,40	0,29	0,16

Annexe 15 :

Concentrations des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle des DROM sur toute l'étude et à chaque campagne

Substance	Code Sandre	Usage	Nombre de campagnes avec FQ > 0 %	LQ _{moy} (µg/L)	Etude entière		Campagne 1		Campagne 2		Campagne 3	
					FQ (%)	C _{moy} (µg/L)	FQ (%)	C _{moy} (µg/L)	FQ (%)	C _{moy} (µg/L)	FQ (%)	C _{moy} (µg/L)
Fipronil	2009	Biocide	4	0,0003	20,5	0,0019	25	0,0016	14,3	0,0013	21,4	0,0027
Didécylidiméthylammonium	6636	Biocide	3	0,05	10,9	0,08	6,2	0,10	28,6	0,08	0,00	-
DEET	5797	Biocide	2	0,10	6,80	0,33	0	-	0,00	-	21,4	0,33
LAS C11	8317	Surfactant	4	0,11	97,8	3,82	93,8	2,41	100	4,14	100	4,85
LAS C12	8318	Surfactant	4	0,10	97,8	3,66	93,8	2,72	100	3,17	100	4,98
LAS C13	8319	Surfactant	4	0,07	97,8	3,47	93,8	1,89	100	3,76	100	4,70
LAS C10	8316	Surfactant	4	0,02	89,1	0,78	81,2	0,64	100	0,43	87,5	1,26
C18 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C18)	8329	Surfactant	2	0,21	13,0	0,44	25	0,38	7,10	0,32	6,20	0,75
1-laureth sulfate	8323	Surfactant	3	0,43	13,0	0,70	12,5	0,76	28,6	0,67	0,00	-
OP7-11EO / Triton X-100	8322	Surfactant	3	0,10	13,0	0,37	12,5	0,21	21,4	0,54	6,20	0,19
2-laureth sulfate	8324	Surfactant	3	0,34	10,9	0,64	12,5	0,69	7,10	1,00	12,5	0,40
LAS C14	8320	Surfactant	1	0,12	10,9	0,96	18,8	0,98	0,00	-	12,5	0,93
Lauryl sulfate	5282	Surfactant	2	0,49	8,70	0,87	18,8	0,91	7,10	0,77	0,00	-
C16 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C16)	8328	Surfactant	1	0,28	6,50	0,40	18,8	0,40	0,00	-	0,00	-
Ethylhexyl sulfate	8327	Surfactant	2	0,05	6,50	0,27	6,2	0,50	0,00	-	12,5	0,15

Annexe 16 :

Concentrations des biocides et surfactants quantifiés dans le sédiment à l'échelle des DROM

Substance	Code Sandre	Usage	Nombre de bassins avec FQ > 0 %	LQ _{moy} (µg/kg)	FQ (%)	Nombre de données	C _{min} (µg/kg)	C _{max} (µg/kg)	C _{méd} (µg/kg)	C _{moy} (µg/kg)	C _{moy} LQ (µg/kg)	C _{moy} LQ/2 (µg/kg)
Méthyl nonyl kétone	8315	Biocide	4	3,00	85,7	14	3,00	103	18,2	29,9	26,0	25,8
Bifenthrine	1120	Biocide	2	0,08	28,6	14	0,08	2,46	0,22	0,76	0,27	0,25
Octylisothiazolinone	8302	Biocide	2	0,05	21,4	14	0,05	0,17	0,10	0,11	0,06	0,04
Fipronil	2009	Biocide	1	0,01	14,3	14	0,010	0,03	0,02	0,018	0,011	0,007
Didécyl diméthyl ammonium	6636	Biocide	1	40,4	7,1	14	40,4	70,4	70,4	70,4	42,5	23,8
Dodécyl diméthyl benzyl ammonium	8297	Biocide	1	26,6	7,1	14	26,6	79,6	79,6	79,6	30,4	18,0
Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium	8298	Biocide	1	17,8	7,1	14	17,8	19,8	19,8	19,8	17,9	9,68
LAS C12	8318	Surfactant	4	44	57,1	14	44,0	7560	194	1093	643	634
LAS C11	8317	Surfactant	3	49	42,9	14	49,0	1210	225	382	192	178
LAS C10	8316	Surfactant	3	6,5	35,7	14	6,50	732	25,2	165,9	63,4	61,3
LAS C13	8319	Surfactant	3	31	35,7	14	31,0	16900	252	3541	1287	1276
LAS C14	8320	Surfactant	1	31,8	7,1	14	31,8	1198	1198	1198	115	100
Hexadécylbétaine	8331	Surfactant	1	21,2	7,1	14	21,2	24,2	24,2	24,2	21,4	11,6
OP7-11EO / Triton X-100	8322	Surfactant	1	48	7,1	14	48,0	556	556	556,0	84,3	62,0

Annexe 17 :

Indicateurs d'alerte des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle de la métropole

Substance	Code Sandre	Usage	LQ _{moy} (µg/L)	FQ (%)	Nombre de données	PNEC (µg/L)	Nombre de bassins dont C _{max, station} / PNEC > 1	Fréquence de dépassement PNEC (%)	Nombre de stations	MEC95 (µg/L)	MEC95 /PNEC
Fipronil	2009	Biocide	0,0003	64,4	194	0,0008	6	50,0	68	0,01	12,7
Didécylidiméthylammonium	6636	Biocide	0,05	5	199	0,2	2	4,0	68	0,44	2,20
Méthylisothiazolinone	8523	Biocide	0,05	4,6	194	0,0057	6	13,0	68	1,20	210
Dodécyl diméthyl benzyl ammonium	8297	Biocide	0,06	2	199	1	1	1,0	68	1,16	1,16
Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium	8298	Biocide	0,04	2	199	1	0	0,0	68	0,24	0,24
DEET	5797	Biocide	0,10	0,5	194	41	0	0,0	68	0,18	0,00
LAS C11	8317	Surfactant	0,11	88,4	199	1	6	79,0	68	13,1	13,1
LAS C12	8318	Surfactant	0,10	86,9	199	0,2	6	93,0	68	10,7	53,4
LAS C10	8316	Surfactant	0,02	81,9	199	1	5	24,0	68	2,47	2,47
LAS C13	8319	Surfactant	0,07	81,9	199	0,085	6	94,0	68	10,4	122
1-laureth sulfate	8323	Surfactant	0,43	24,1	199	1	6	34,0	68	3,65	3,65
Ethylhexyl sulfate	8327	Surfactant	0,05	18,1	199	11	0	0,0	68	0,34	0,03
Lauryl sulfate	5282	Surfactant	0,49	17,6	199	65	0	0,0	68	1,50	0,02
2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyne-4,7-diol / Surfynol 104	6649	Surfactant	0,10	16,1	199	16	0	0,0	68	0,64	0,04
2-laureth sulfate	8324	Surfactant	0,34	14,6	199	1	6	25,0	68	4,03	4,03
OP7-11EO / Triton X-100	8322	Surfactant	0,10	5,5	199	0,28	2	3,0	68	1,33	4,76
N-(2-hydroxyéthyl)dodécylamide / Comperlan 100	8325	Surfactant	0,10	1	199	1,35	0	0,0	68	0,34	0,25
N-[3-(diméthylamino)propyl]octadécylamide / Incromine sd	8326	Surfactant	0,05	1	199	0,51	0	0,0	68	0,08	0,15
C16 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C16)	8328	Surfactant	0,28	1	199	1	0	0,0	68	0,71	0,71
C18 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C18)	8329	Surfactant	0,21	1	199	1	1	1,0	68	1,90	1,90
Laurylpyridinium	8330	Surfactant	0,03	0,5	199	0,047	0	0,0	68	0,04	0,91

Annexe 18 :

Indicateurs d'alerte des biocides et surfactants quantifiés dans le sédiment à l'échelle de la métropole

Substance	Code SANDRE	Usage	LQ _{moy} (µg/kg)	FQ (%)	Nombre de données	PNEC (µg/kg)	Nombre de bassins dont C _{max_station} / PNEC > 1	Fréquence de dépassement PNEC (%)	Nombre de stations	MEC95 (µg/kg)	MEC95 / PNEC
Méthyl nonyl kétone	8315	Biocide	3	90	50	3,8	6	90	50	94,9	25,0
Fipronil	2009	Biocide	0,01	68	50	0,02	5	42	50	0,12	5,84
Didécyl diméthyl ammonium	6636	Biocide	40,4	60,4	53	4848	1	2	53	1758	0,36
Octylisothiazolinone	8302	Biocide	0,05	50	50	0,05	5	46	50	1,13	22,6
Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium	8298	Biocide	17,8	39,6	53	13587	0	0	53	1788	0,13
Dodécyl diméthyl benzyl ammonium	8297	Biocide	26,6	37,7	53	13587	0	0	53	480	0,04
Bifenthrine	1120	Biocide	0,08	26	50	0,08	4	24	50	0,75	9,43
Octadécyl diméthyl benzyl ammonium	8300	Biocide	34,2	22,6	53	1949	0	0	53	178	0,09
Hexadécyl diméthyl benzyl ammonium	8299	Biocide	28	18,9	53	1949	0	0	53	277	0,14
2-Hydroxybiphenyl	2781	Biocide	100	2	50	122	1	2	50	738	6,05
LAS C11	8317	Surfactant	49	54,7	53	341	2	17	53	7388	21,7
LAS C12	8318	Surfactant	44	52,8	53	124	4	43	53	15770	127
LAS C13	8319	Surfactant	31	52,8	53	98	4	36	53	21036	215
LAS C10	8316	Surfactant	6,4	39,6	53	188	1	2	53	173	0,92
C16 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C16)	8328	Surfactant	59	11,3	53	1,6	2	11	53	143	89,1
C18 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C18)	8329	Surfactant	44,4	11,3	53	1,6	2	11	53	1758	1099
Hexadécylbétaine	8331	Surfactant	21,2	9,4	53	353	1	2	53	332	0,94
Ethylhexyl sulfate	8327	Surfactant	10,6	5,7	53	165	0	0	53	27,7	0,17
1-laureth sulfate	8323	Surfactant	158	3,8	53	7,96	1	4	53	494	62,0
Lauryl sulfate	5282	Surfactant	122,6	3,8	53	1131	0	0	53	235	0,21
N-[3-(diméthylamino)propyl]octadécaneamide / Incromine sd	8326	Surfactant	39,2	1,9	53	5339	0	0	53	82,6	0,02

Annexe 19 :

Indicateurs d'alerte des biocides et surfactants quantifiés dans l'eau à l'échelle des DROM

Substance	Code SANDRE	Usage	LQ _{moy} (µg/L)	FQ (%)	Nombre de données	PNEC (µg/L)	Nombre de bassins dont C _{max_station} / PNEC > 1	Fréquence de dépassement PNEC (%)	Nombre de stations	MEC95 (µg/L)	MEC95 / PNEC
Fipronil	2009	Biocide	0,0003	20,5	44	0,0008	3	25	16	0,005	6,30
Didécyldiméthylammonium	6636	Biocide	0,05	10,9	46	0,2	0	0	16	0,10	0,51
DEET	5797	Biocide	0,1	6,8	44	41	0	0	16	0,66	0,02
LAS C12	8318	Surfactant	0,101	97,8	46	0,2	4	100	16	24,33	122
LAS C13	8319	Surfactant	0,072	97,8	46	0,085	4	100	16	21,60	254
LAS C11	8317	Surfactant	0,113	97,8	46	1	4	94	16	23,48	23,5
LAS C10	8316	Surfactant	0,015	89,1	46	1	2	31	16	6,01	6,01
1-laureth sulfate	8323	Surfactant	0,43	13	46	1	1	6	16	1,15	1,15
C18 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C18)	8329	Surfactant	0,21	13	46	1	0	0	16	0,70	0,70
OP7-11EO / Triton X-100	8322	Surfactant	0,1	13	46	0,28	1	19	16	0,68	2,42
2-laureth sulfate	8324	Surfactant	0,34	10,9	46	1	1	6	16	1,00	1,00
Lauryl sulfate	5282	Surfactant	0,485	8,7	46	65	0	0	16	1,02	0,02
Ethylhexyl sulfate	8327	Surfactant	0,05	6,5	46	11	0	0	16	0,48	0,04
C16 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C16)	8328	Surfactant	0,28	6,5	46	1	0	0	16	0,54	0,54

Annexe 20 :

Indicateurs d'alerte des biocides et surfactants quantifiés dans le sédiment à l'échelle des DROM

Substance	Code SANDRE	Usage	LQ _{moy} (µg/L)	FQ (%)	Nombre de données	PNEC (µg/kg)	Nombre de bassins dont C _{max_station} / PNEC > 1	Fréquence de dépassement PNEC (%)	Nombre de stations	MEC95 (µg/kg)	MEC95 /PNEC
Méthyl nonyl kétone	8315	Biocide	3	85,7	14	3,8	4	79	14	78,1	20,6
Bifenthrine	1120	Biocide	0,08	28,6	14	0,08	2	29	14	2,13	26,7
Octylisothiazolinone	8302	Biocide	0,05	21,4	14	0,05	2	21	14	0,16	3,23
Fipronil	2009	Biocide	0,01	14,3	14	0,02	1	7	14	0,02	1,25
Didécyl diméthyl ammonium	6636	Biocide	40,4	7,1	14	4848	0	0	14	70,4	0,015
Dodécyl diméthyl benzyl ammonium	8297	Biocide	26,6	7,1	14	13587	0	0	14	79,6	0,006
Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium	8298	Biocide	17,8	7,1	14	13587	0	0	14	19,8	0,001
LAS C12	8318	Surfactant	44	57,1	14	124	3	36	14	5042	40,7
LAS C11	8317	Surfactant	49	42,9	14	341	2	14	14	1004	2,94
LAS C10	8316	Surfactant	6,5	35,7	14	188	1	7	14	594	3,16
LAS C13	8319	Surfactant	31	35,7	14	98	3	29	14	13594	139
Hexadécylbétaine	8331	Surfactant	21,2	7,1	14	353	0	0	14	24,2	0,07
OP7-11EO / Triton X-100	8322	Surfactant	48	7,1	14	12	1	7	14	556	46,3

