



Substances prioritaires dangereuses et émergentes dans les sédiments : quelques données françaises

Pierre Hennebert, Jean-Marie Padox, Benoit Hazebrouck

Colloque GEDSET 20/05/2010

Sélection des substances retenues pour cette étude (1/3)

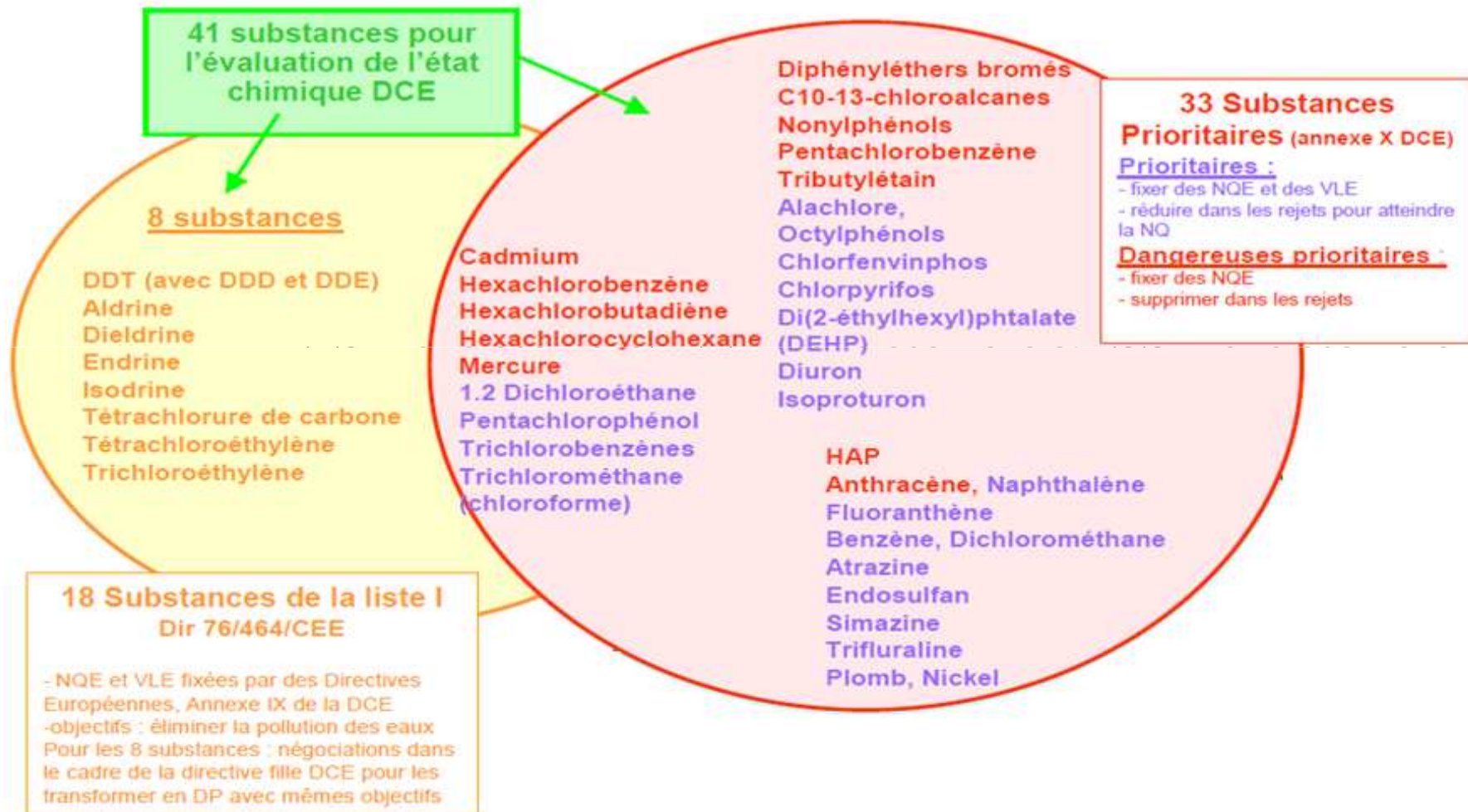


Tableau: Projet AMPERES

Sélection des substances retenues pour cette étude (2/3)

46 substances de la DCE + ...

- **41 paramètres de la Directive Cadre Eau (DCE)**
- **+ 15 congénères**
 - 1,2,3-Trichlorobenzène, 1,2,4-Trichlorobenzène et 1,3,5-Trichlorobenzène
 - DDT 24' et DDT 44'
 - Nonylphénol, 4-nonylphénol et 4-n-nonylphénol
 - etc, ...
- **- 8 : Métaux, HAP et PCB étudiés ailleurs** (*La qualité chimique des sédiments fluviaux en France: Synthèse des bases de données disponibles, INERIS 2010*).
- **- 2 : Atrazine et Dichlorométhane non analysés** sur les sédiments
- **= 46 substances suivies**

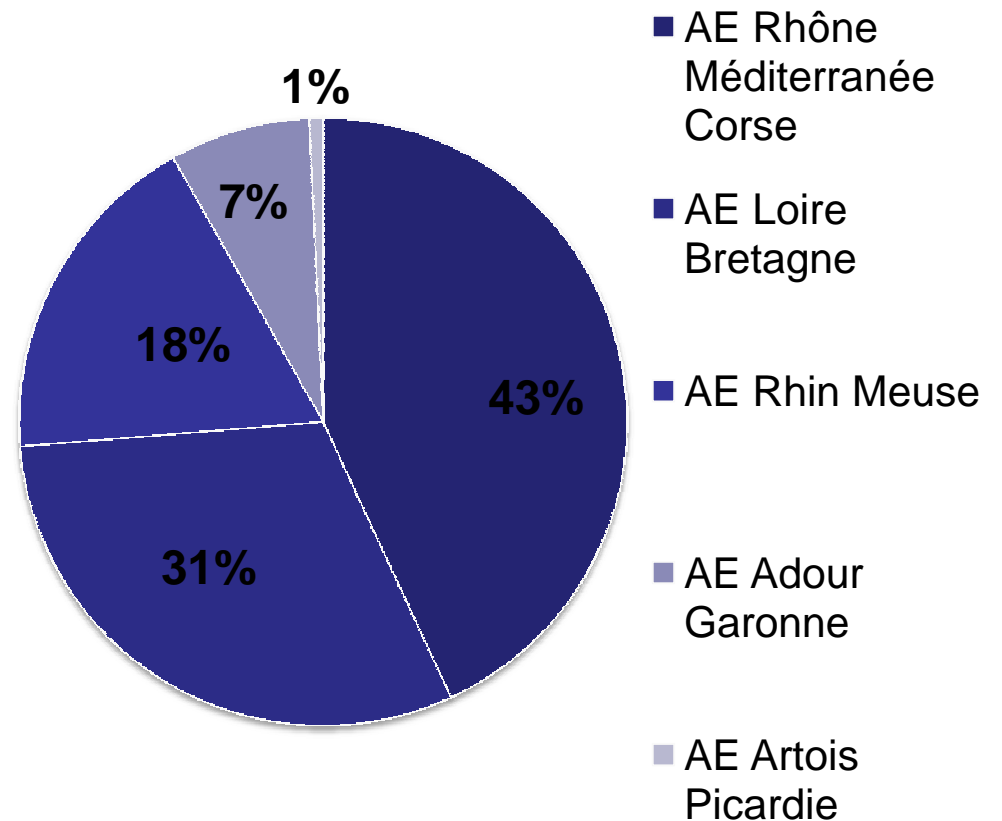
Sélection des substances retenues pour cette étude (3/3)

... + 15 autres substances = 61 substances

- **15 paramètres émergents complémentaires**
 - **11 de la famille des organostanniques:**
 - Monobutylétain, Dibutylétain, Tetrabutylétain
 - Phenylétain, Diphenylétain, Triphénylétain, Tetraphenyletain
 - n-octylétain, Di-n-octylétain
 - Tricyclohexylétains, Trioctylétain
 - **2 détergents**
 - 4-tert-butylphénol et 4-tert-Octylphénol
 - **Bisphénol A**
 - **Hexachloroéthane**

Origine des données d'analyse de sédiments

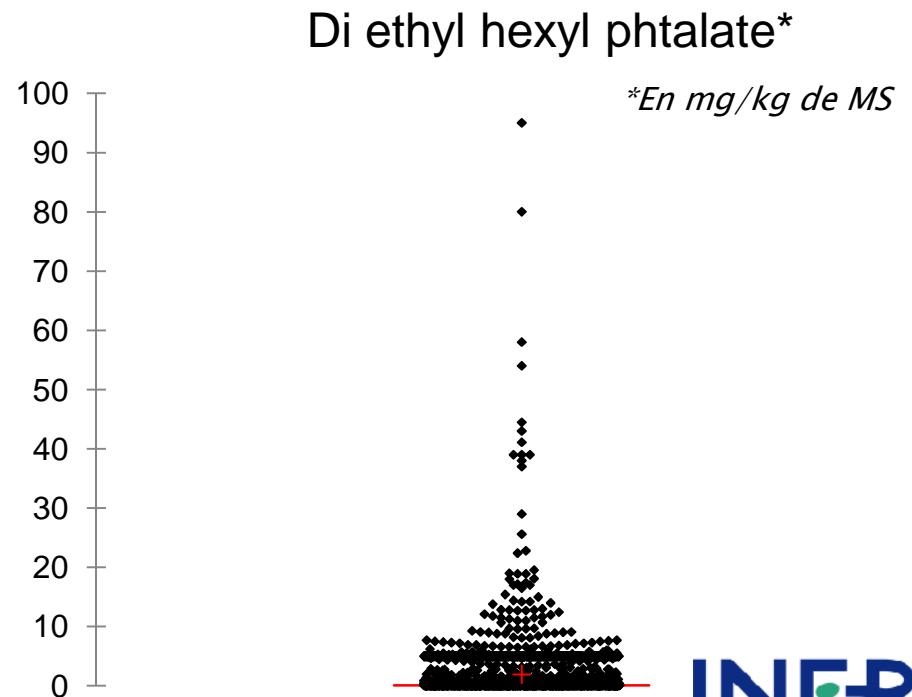
- Agences de l'Eau, campagnes ponctuelles de 1992 à 2008 (essentiellement : 2002 à 2007).
- **150 000 données pour 61 paramètres** (1 million de données pour 700 paramètres au total, avec données VNF)
- **5300 échantillons**
- Base de donnée assemblée dans le cadre du projet GeDSeT . Synthèse sur les métaux lourds, HAP et PCB bientôt disponible (*La qualité chimique des sédiments fluviaux en France: Synthèse des bases de données disponibles, INERIS 2010*).



Distribution typique des concentrations : exemple DEHP

- Plastifiant du PVC (jusqu'à 60 % en poids), ubiquitaire
- **Distribution ni normale ni log-normale**
- Description des données par médiane et quantiles

Statistique	Di ethyl hexyl phtalate*
Nb. d'échantillons	2 821
(Moyenne	1.936)
% valeurs < LQ	32%
Minimum	0.01
Quantile 1 %	0.01
Quantile 10 %	0.05
Quantile 25 %	0.100
Médiane	0.105
Quantile 75 %	5.0
Quantile 90 %	5.0
Quantile 99 %	14.8
Maximum	95.0



Classement des paramètres par médiane décroissante (1/3)

Paramètres	Médiane*	Maximum*
C10-C13-Chloroalcanes	0.50	4.30
Di éthyl hexyl phtalate	0.11	95.0
Monobutylétain	0.10	0.50
Octylphénol	0.10	0.40
Tetraphenylétain (2 données)	0.10	0.10
Di n octylétain	0.07	0.20
Pentachlorophénol	0.05	1.01
Phenylétain	0.05	1.00
Alachlore	0.05	0.50
Triocylétain	0.05	0.30
N octylétain	0.04	0.88
Nonylphénol	0.02	54.0
4-nonylphénol	0.02	5.03
4-tert-Octylphénol	0.02	2.84
DDD 24'	0.02	1.00
DDD 44'	0.02	1.00
Endosulfan sulfate	0.02	0.05
Chlorpyriphos-méthyl	0.02	0.05
Trichlorobenzène-1,2,4	0.01	3.82
DDT 44'	0.01	3.69

Classement des paramètres par médiane décroissante (2/3)

Paramètres	Médiane*	Maximum*
Dibutylétain	0.01	1.40
Trichlorobenzène-1,3,5	0.01	1.06
Endosulfan alpha	0.01	1.00
Endosulfan bêta	0.01	1.00
Hexachlorocyclohexane alpha	0.01	1.00
Hexachlorocyclohexane bêta	0.01	1.00
Hexachlorocyclohexane delta	0.01	1.00
Trifluraline	0.01	1.00
Hexachlorobenzène	0.01	1.00
DDE 24'	0.01	1.00
DDE 44'	0.01	1.00
DDT 24'	0.01	1.00
Tetrabutylétain	0.01	0.61
Trichlorobenzène-1,2,3	0.01	0.55
Dichloroéthane-1,2	0.01	0.50
4-tert-butylphénol	0.01	0.30
Diuron	0.01	0.26
Tricyclohexylétain	0.01	0.20
Chlorpyriphos-éthyl	0.01	0.10
Isoproturon	0.01	0.10

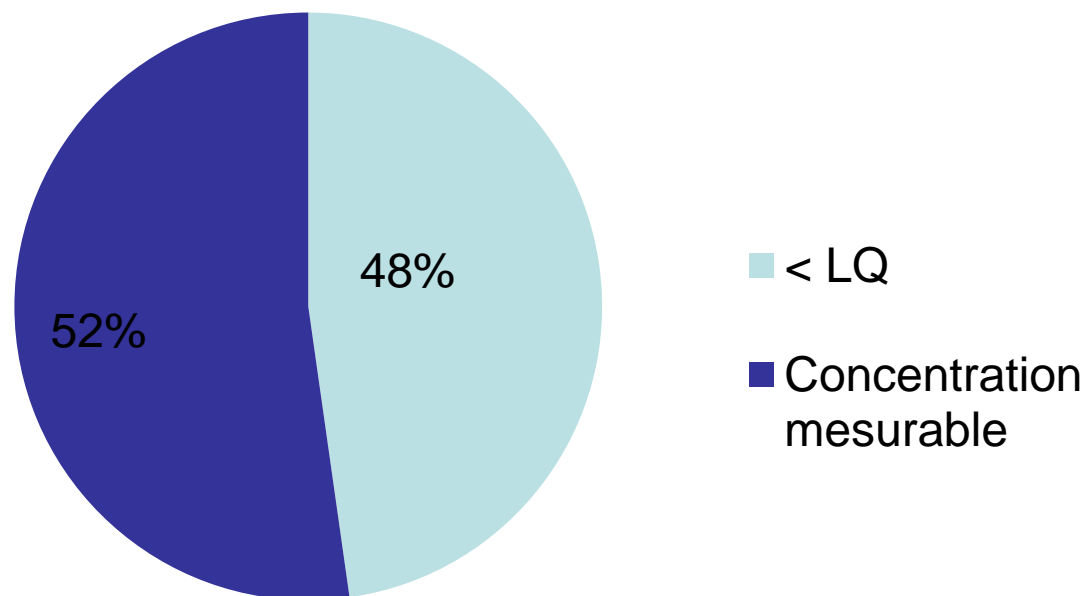
Classement des paramètres par médiane décroissante (3/3)

Paramètres	Médiane*	Maximum*
Diphenylétain	0.01	0.10
4-n-nonylphénol	0.01	0.10
Octabromodiphényléther	0.01	0.10
Bisphénol A	0.01	0.10
Triphénylétain	0.01	0.05
Hexachlorocyclohexane epsilon	0.01	0.05
Aldrine	0.01	0.05
Isodrine	0.01	0.05
Chlorfenvinphos	0.01	0.05
Simazine	0.01	0.05
Endrine	0.01	0.03
Hexachlorocyclohexane gamma	0.005	1.00
Tributylétain	0.005	0.99
Trichloroéthylène	0.005	0.21
Chloroforme	0.005	0.20
Pentachlorobenzène	0.005	0.18
Dieldrine	0.005	0.12
Hexachlorobutadiène	0.001	0.21
Tétrachlorure de carbone	0.001	0.20
Hexachloroéthane	0.001	0.20
Endosulfan	0.001	0.05

Fréquence globale de non quantification des molécules recherchées

- 1 donnée sur 2 < LQ

- Endosulfan 100% (< LQ)
- Isodrine 85%
- 4-tert-Octylphénol 84%
- 4-nonylphénols 81%
- C10-C13-Chloroalcanes 80%
- **Di ethyl hexyl phtalate 32 %**
- Trichloroéthylène 27%
- Tétrachlorure de carbone 27%
- Endosulfan sulfate 25%
- Hexachlorocyclohexane epsilon 25%
- Octylphénol 4%



Fréquence globale des substances et des échantillons avec concentration > 1mg/kg

- 1275 données > 1 mg/kg sur 154 532 données = 0.83 % des données
- 1197 échantillons sur 5354 échantillons ont au moins une concentration > 1 mg/kg = 22.3 % des échantillons.
- Hors DEHP, 368 échantillons / 5354 = 6.9 % des échantillons

Paramètres	Nombre d'échantillons valeur > 1mg/kg	Fréquence > 1 mg/kg	Minimum	Maximum
Di ethyl hexyl phtalate	903	32%	1.01	95
C10-C13-Chloroalcanes	328	15%	1.5	4.3
Nonylphénol	29	1.3%	1.06	54
4-tert-Octylphénol	6	0.3%	1.41	2.84
4-nonylphénol	3	0.15%	1.175	5.03
Dibutylétain	2	0.11%	1.3	1.4
Pentachlorophénol	1	0.02%	1.06	1.06
DDT 44'	1	0.03%	3.82	3.82
Trichlorobenzène-1,2,4	1	0.03%	3.687	3.687
Trichlorobenzène-1,3,5	1	0.03%	1.01	1.01
Total général	1275	0.83%	1.01	95

Concentrations observées : chlorobenzènes (mg/kg MS)

Statistique	Hexachloro- benzène	Pentachloro- benzène	Trichloro- benzène-1,2,3	Trichloro- benzène-1,2,4	Trichloro- benzène-1,3,5
Nb. d'échantillons	4 845	2 976	3 844	3 569	3 267
Moyenne	0.013	0.025	0.024	0.028	0.027
Ecart-type (n)	0.034	0.027	0.029	0.071	0.035
Coefficient de variation	2.726	1.084	1.229	2.578	1.282
% valeurs < LQ	55%	55%	46%	40%	40%
Minimum	0.00001	0.001	0.0001	0.0001	0.0001
Médiane	0.01	0.005	0.01	0.01	0.01
Maximum	1.00	0.18	0.55	3.82	1.06

Concentrations observées : organo chlorés volatils (mg/kg MS)

Statistique	Chloroforme	Dichloroéthane-1,2	Pentachloro-phénol	Tétrachlorure de carbone	Trichloro-éthylène
Nb. d'échantillons	2 441	2 441	4 025	2 356	2 355
Moyenne	0.006	0.046	0.045	0.004	0.006
Ecart-type (n)	0.016	0.079	0.041	0.015	0.017
Coefficient de variation	2.588	1.729	0.916	3.647	2.756
% valeurs < LQ	29%	29%	45%	27%	27%
Minimum	0.0001	0.001	0.001	0.0001	0.0001
Médiane	0.005	0.01	0.05	0.001	0.005
Maximum	0.20	0.50	1.01	0.20	0.21

Concentrations observées : nonylphénols (mg/kg MS)

Statistique	4-n-nonylphénol	4-nonylphénol	Nonylphénol	Octylphénol
Nb. d'échantillons	679	2 051	2 271	963
Moyenne	0.016	0.053	0.136	0.085
Ecart-type (n)	0.017	0.144	1.375	0.036
Coefficient de variation	1.065	2.721	10.124	0.421
% valeurs < LQ	52%	81%	47%	4%
Minimum	0.01	0.01	0.01	0.01
Médiane	0.01	0.02	0.02	0.10
Maximum	0.10	5.03	54.0	0.40

Concentrations observées : autres (mg/kg MS)

Statistique	C10-C13 Chloroalcanes	Di éthyl hexyl phtalate	Hexachloro- butadiène	Octabromo- diphényléther	Tributylétain
Nb. d'échantillons	2 154	2 821	3 525	2 028	2 208
Moyenne	0.614	1.936	0.013	0.041	0.017
Ecart-type (n)	0.567	4.378	0.023	0.045	0.036
Coefficient de variation	0.924	2.262	1.780	1.082	2.108
% valeurs < LQ	80%	32%	48%	80%	74%
Minimum	0.05	0.01	0.00005	0.000027	0.000001
Médiane	0.50	0.105	0.001	0.01	0.005
Maximum	4.30	95.0	0.21	0.10	0.99

Concentrations observées : DDD DDE DDT (mg/kg MS)

Statistique	DDD 24'	DDD 44'	DDE 24'	DDE 44'	DDT 24'	DDT 44'
Nb. d'échantillons	3 879	4 187	3 959	3 967	3 968	3 972
Moyenne	0.022	0.028	0.020	0.020	0.020	0.022
Ecart-type (n)	0.034	0.039	0.033	0.034	0.035	0.067
Coefficient de variation	1.569	1.418	1.642	1.640	1.699	3.097
% valeurs < LQ	46%	51%	47%	45%	47%	46%
Minimum	0.00025	0.00021	0.00025	0.00025	0.00025	0.00025
Médiane	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Maximum	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	3.69

Concentrations observées : endosulfan (mg/kg MS)

Statistique	Endosulfan	Endosulfan alpha	Endosulfan bêta	Endosulfan sulfate
Nb. d'échantillons	1 508	3 842	3 708	1 791
Moyenne	0.003	0.012	0.013	0.020
Ecart-type (n)	0.007	0.030	0.030	0.014
Coefficient de variation	2.576	2.480	2.352	0.713
% valeurs < LQ	100%	46%	46%	25%
Minimum	0.00001	0.0004	0.0005	0.0005
Médiane	0.001	0.01	0.01	0.02
Maximum	0.05	1.00	1.00	0.05

Concentrations observées : HCH lindane (mg/kg MS)

Statistique	Hexachloro- cyclohexane alpha	Hexachloro- cyclohexane bêta	Hexachloro- cyclohexane delta	Hexachloro- cyclohexane epsilon	Hexachloro- cyclohexane gamma
Nb. d'échantillons	3 741	3 741	3 684	2 048	4 525
Moyenne	0.009	0.010	0.010	0.010	0.009
Ecart-type (n)	0.029	0.029	0.029	0.007	0.034
Coefficient de variation	3.115	2.966	2.862	0.673	3.837
% valeurs < LQ	46%	46%	45%	25%	57%
Minimum	0.00025	0.00025	0.00001	0.005	0.00025
Médiane	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005
Maximum	1.00	1.00	1.00	0.05	1.00

Concentrations observées : pesticides (mg/kg MS) (1/2)

Statistique	Alachlore	Aldrine	Dieldrine	Endrine	Isodrine	Trifluraline
Nb. d'échantillons	2 589	3 558	3 511	3 563	1 872	4 199
Moyenne	0.033	0.009	0.007	0.007	0.010	0.015
Ecart-type (n)	0.027	0.007	0.006	0.006	0.009	0.028
Coefficient de variation	0.815	0.782	0.867	0.815	0.968	1.827
% valeurs < LQ	44%	47%	46%	47%	85%	52%
Minimum	0.00002	0.00001	0.00001	0.00025	0.001	0.00002
Médiane	0.05	0.01	0.005	0.01	0.01	0.01
Maximum	0.50	0.05	0.12	0.03	0.05	1.00

Concentrations observées : pesticides (mg/kg MS) (2/2)

Statistique	Chlorfenvinphos	Chlorpyriphos- éthyl	Chlorpyriphos- méthyl	Diuron	Isoproturon	Simazine
Nb. d'échantillons	3 425	2 950	2 609	2 594	2 590	2 718
Moyenne	0.022	0.012	0.019	0.025	0.025	0.024
Ecart-type (n)	0.020	0.010	0.006	0.024	0.022	0.021
Coefficient de variation	0.925	0.842	0.321	0.927	0.895	0.881
% valeurs < LQ	46%	58%	37%	41%	43%	44%
Minimum	0.00002	0.00002	0.01	0.001	0.00001	0.00001
Médiane	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
Maximum	0.05	0.10	0.05	0.26	0.10	0.05

Concentrations observées : autres molécules (mg/kg MS)

Statistique	4-tert-butylphénol	4-tert-Octylphénol	Bisphénol A	Hexachloroéthane
Nb. d'échantillons	523	1 972	101	2 879
Moyenne	0.036	0.043	0.012	0.037
Ecart-type (n)	0.043	0.130	0.011	0.075
Coefficient de variation	1.202	3.018	0.903	2.042
% valeurs < LQ	49%	84%	LQ non connue	35%
Minimum	0.01	0.01	0.01	0.0001
Médiane	0.01	0.02	0.01	0.001
Maximum	0.30	2.84	0.10	0.20

Concentrations observées : autres organoétains (mg/kg MS) (1/3)

Statistique	Monobutylétain	Dibutylétain	Tetrabutylétain	Triocetylétain
Nb. d'échantillons	1 086	1 823	1 326	598
Moyenne	0.071	0.034	0.022	0.058
Ecart-type (n)	0.051	0.064	0.040	0.034
Coefficient de variation	0.714	1.897	1.771	0.583
% valeurs < LQ	42%	59%	71%	48%
Minimum	0.005	0.005	0.001	0.017
Médiane	0.1	0.01	0.01	0.05
Maximum	0.50	1.40	0.61	0.30

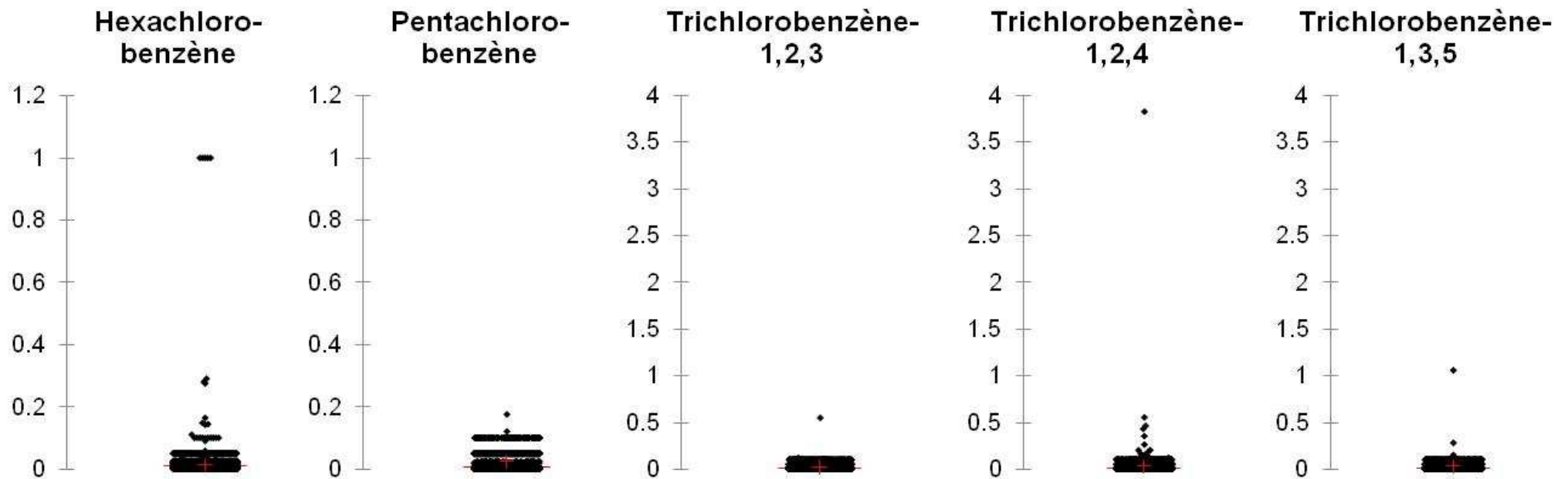
Concentrations observées : autres organoétains (mg/kg MS) (2/3)

Statistique	Phenylétain	Diphenylétain	Triphénylétain	Tetraphénylétain
Nb. d'échantillons	598	598	607	2
Moyenne	0.095	0.014	0.016	0.100
Ecart-type (n)	0.201	0.019	0.014	0.000
Coefficient de variation	2.122	1.334	0.888	0.000
% valeurs < LQ	49%	49%	57%	LQ non connue
Minimum	0.05	0.01	0.01	0.10
Médiane	0.05	0.01	0.01	0.10
Maximum	1.00	0.10	0.05	0.10

Concentrations observées : autres organoétains (mg/kg MS) (3/3)

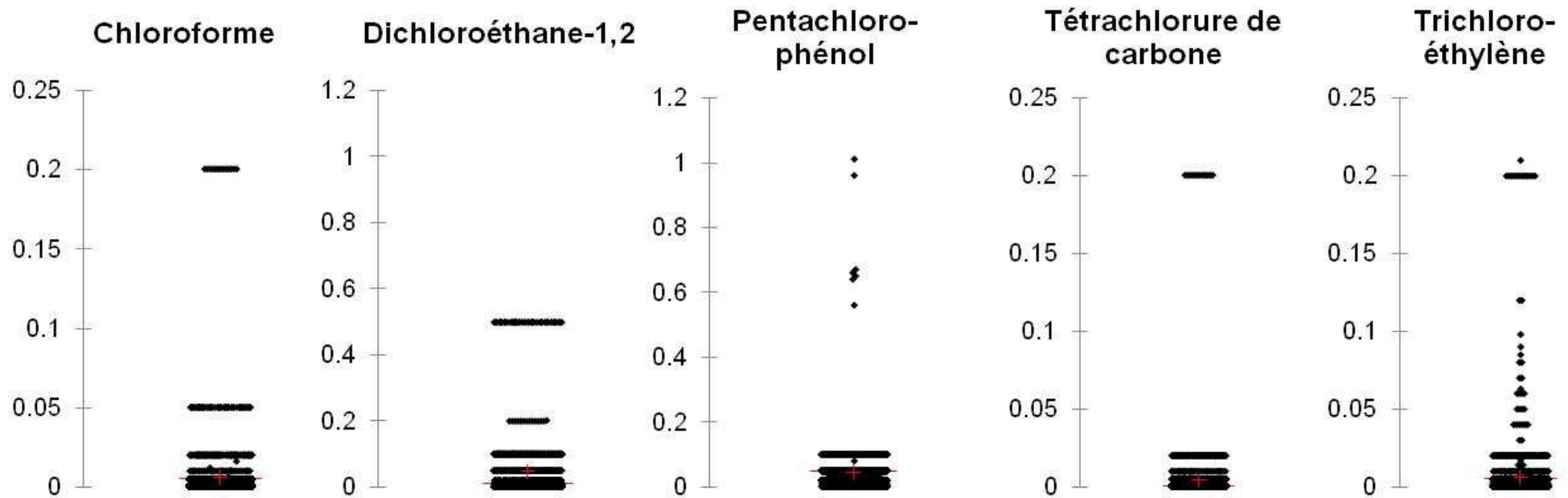
Statistique	Octylstannane	Diocylstannane	Tricyclohexylétain
Nb. d'échantillons	598	598	598
Moyenne	0.051	0.076	0.019
Ecart-type (n)	0.052	0.028	0.040
Coefficient de variation	1.015	0.367	2.111
% valeurs < LQ	45%	48%	49%
Minimum	0.029	0.015	0.01
Médiane	0.04	0.07	0.01
Maximum	0.88	0.20	0.20

Diagramme de dispersion : chlorobenzènes



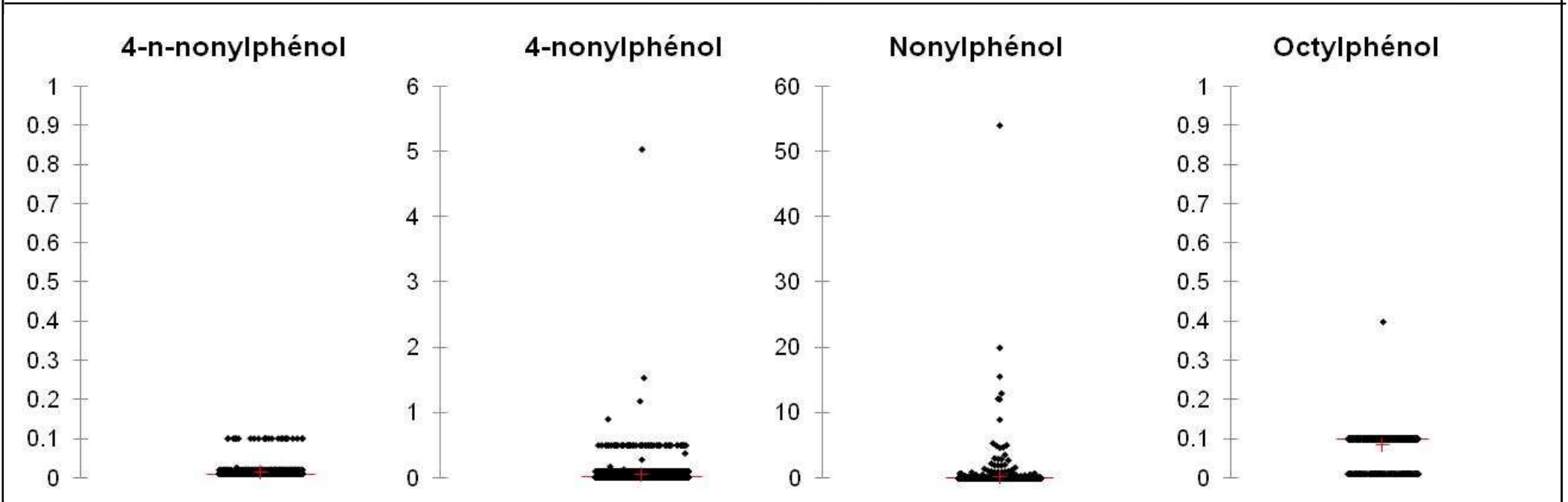
En mg/kg de MS

Diagramme de dispersion : organo chlorés volatils



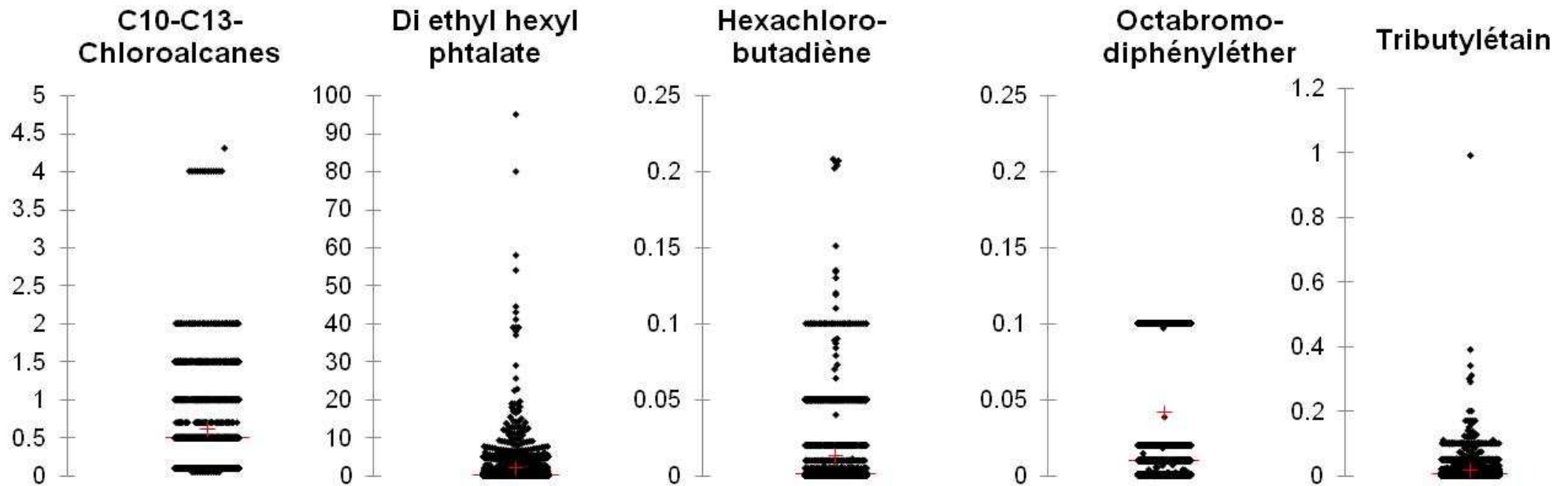
En mg/kg de MS

Diagramme de dispersion : nonylsphénols



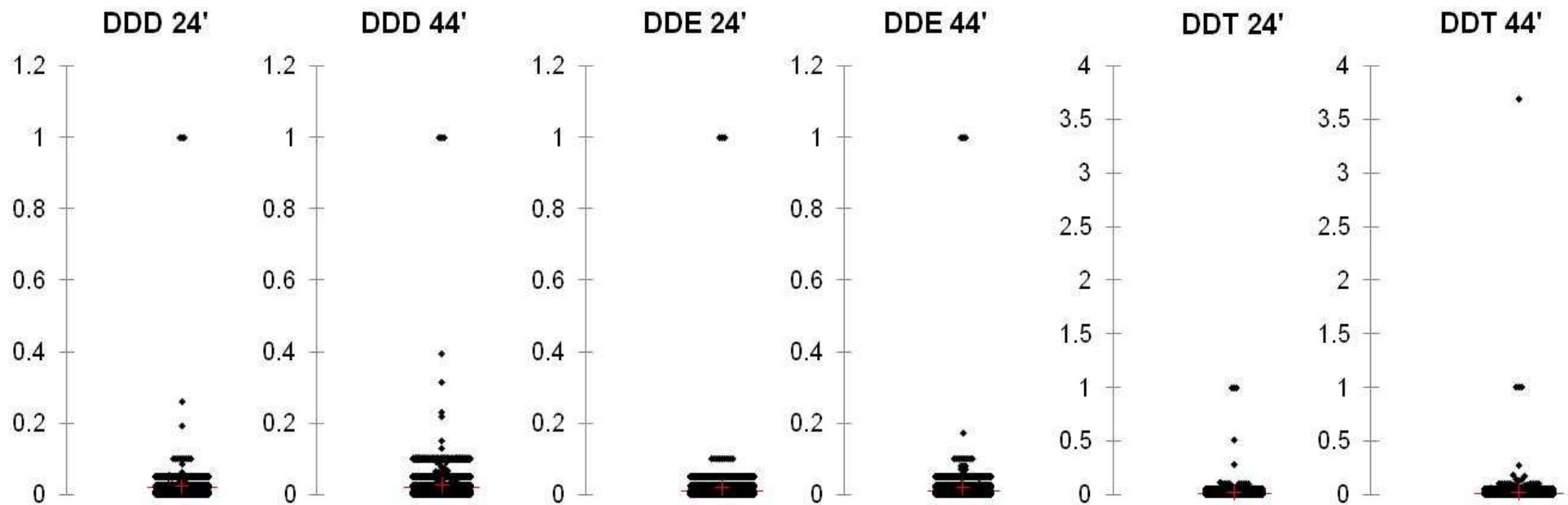
En mg/kg de MS

Diagramme de dispersion : autres



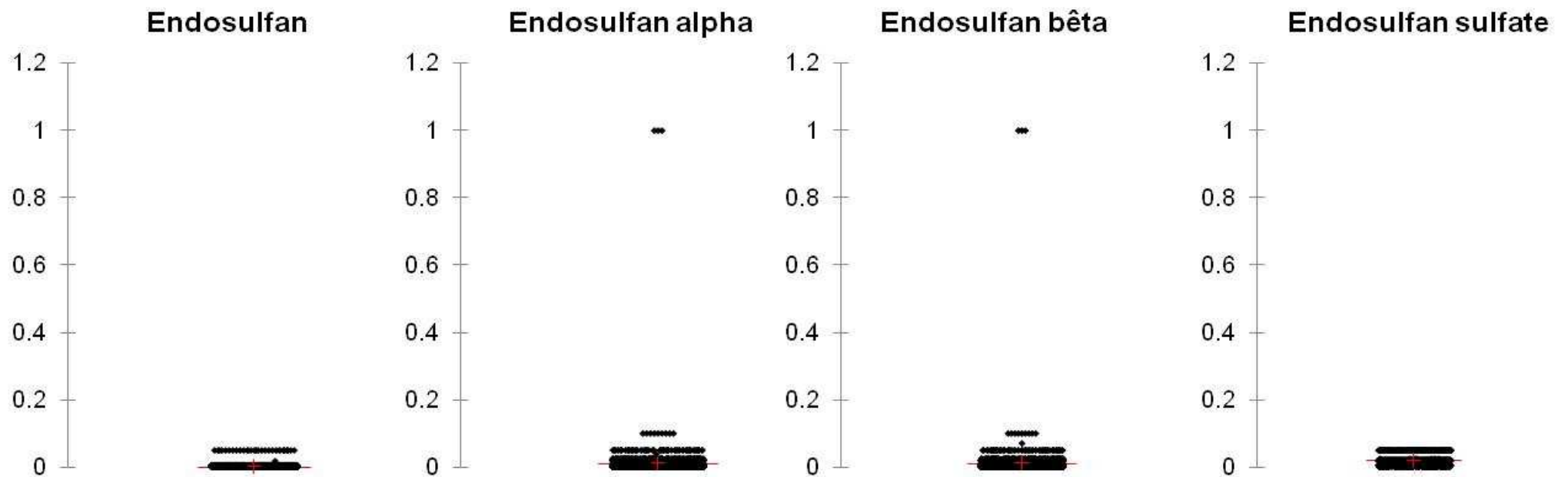
En mg/kg de MS

Diagramme de dispersion : DDD DDE DDT



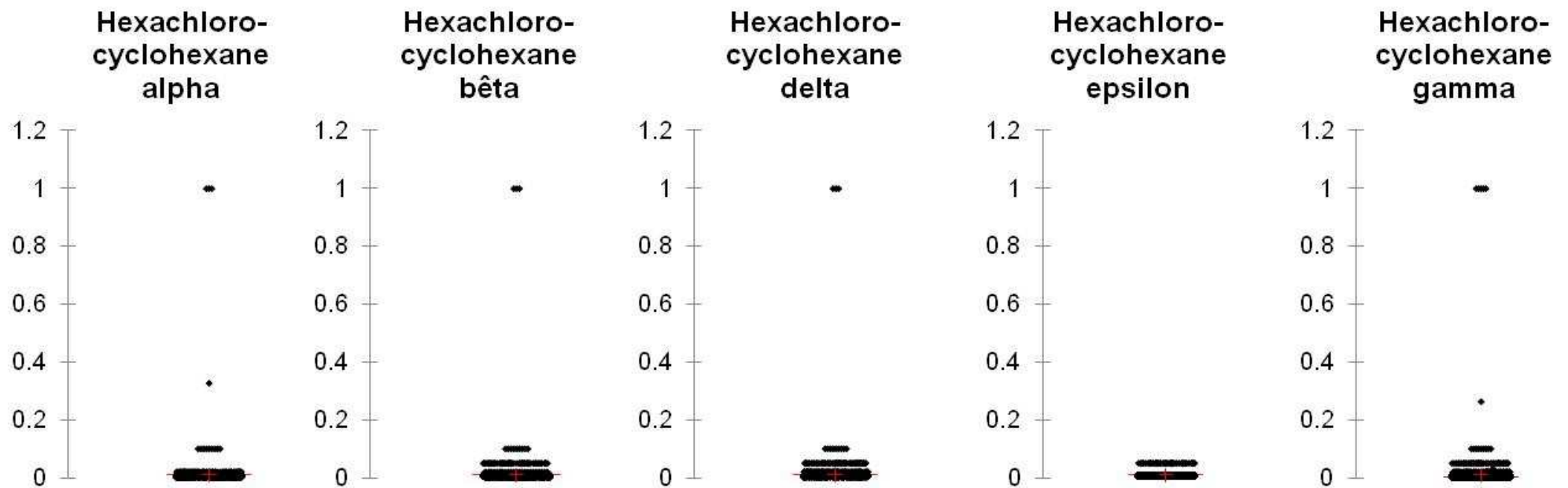
En mg/kg de MS

Diagramme de dispersion : endosulfan



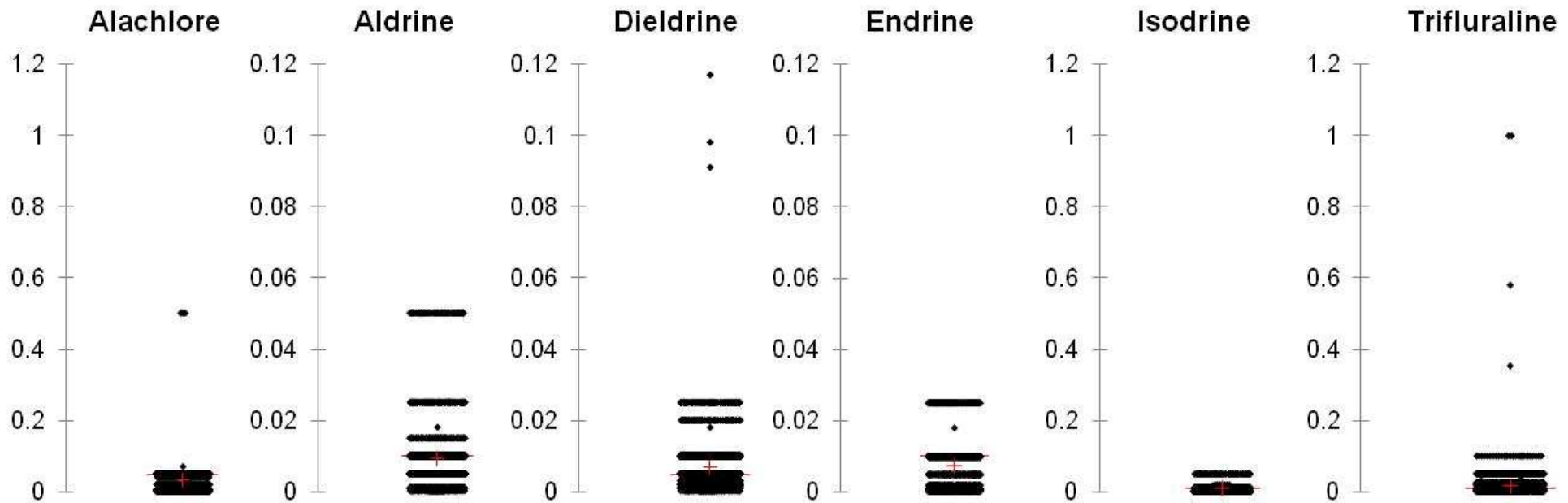
En mg/kg de MS

Diagramme de dispersion : HCH lindane



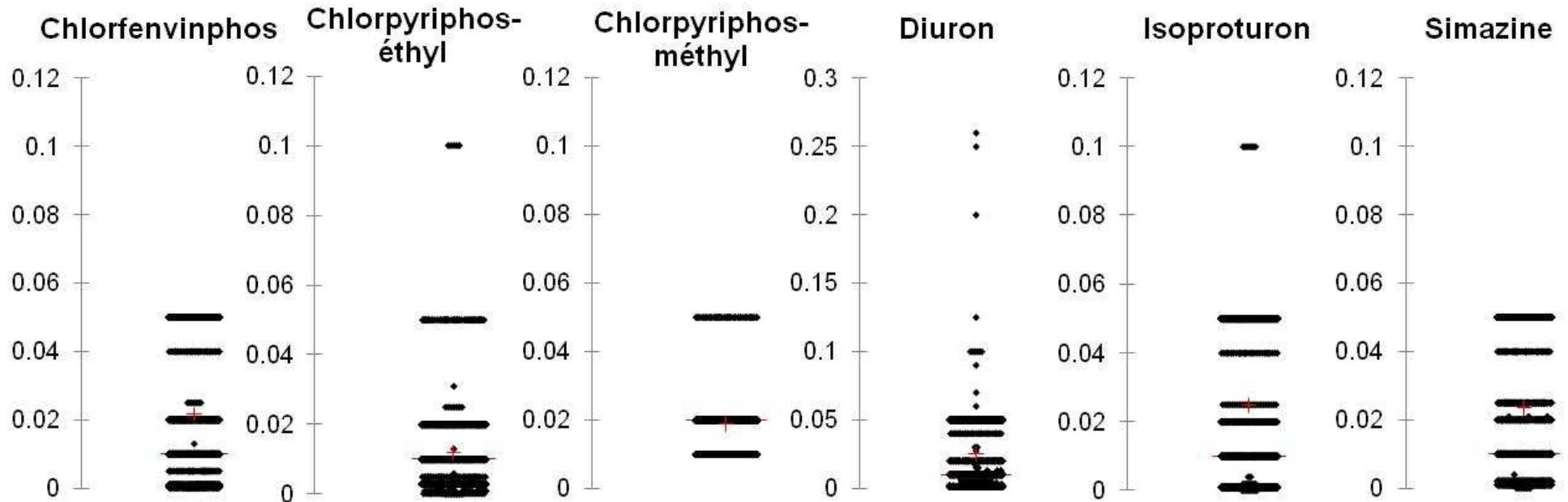
En mg/kg de MS

Diagramme de dispersion : pesticides (1/2)



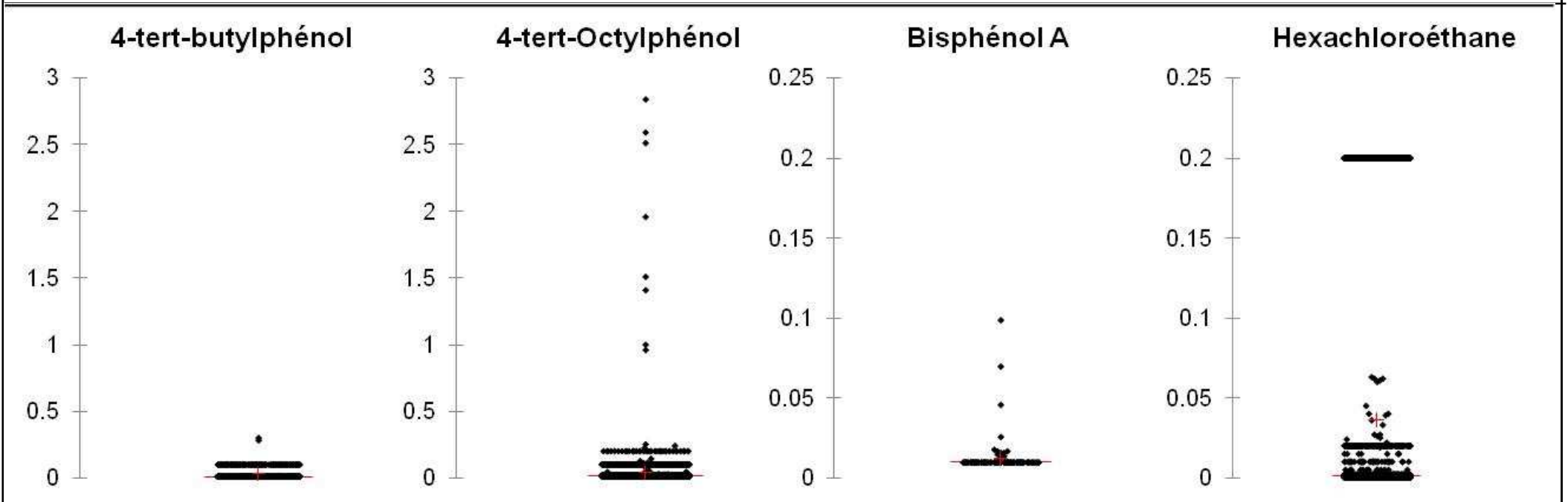
En mg/kg de MS

Diagramme de dispersion : pesticides (2/2)



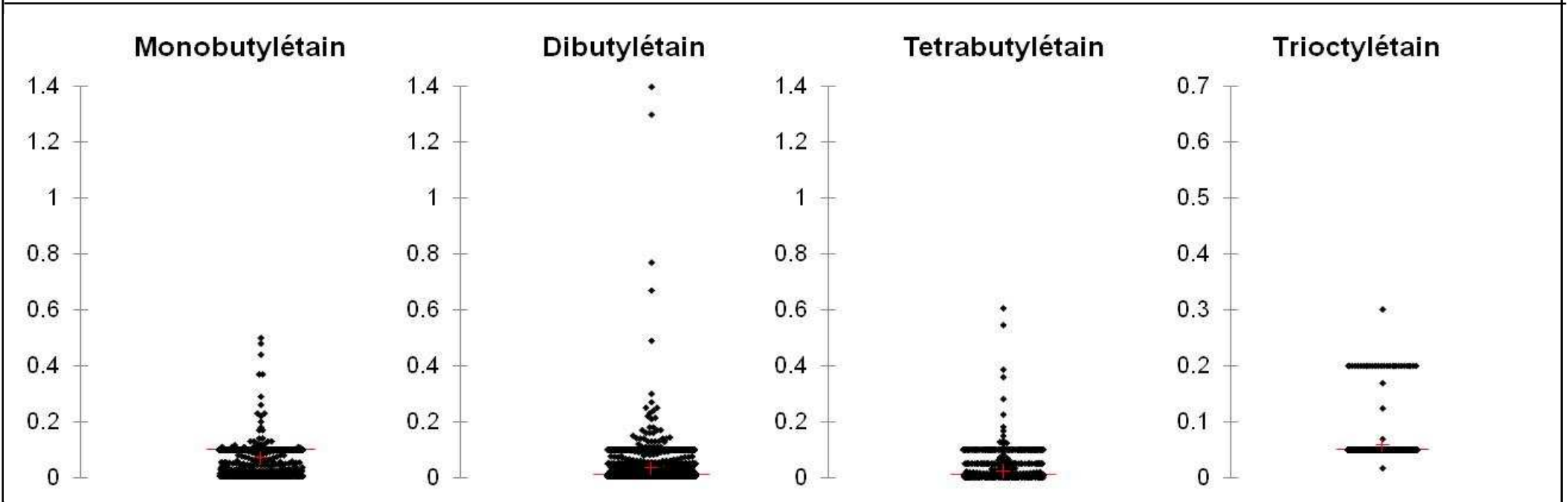
En mg/kg de MS

Diagramme de dispersion : autres molécules



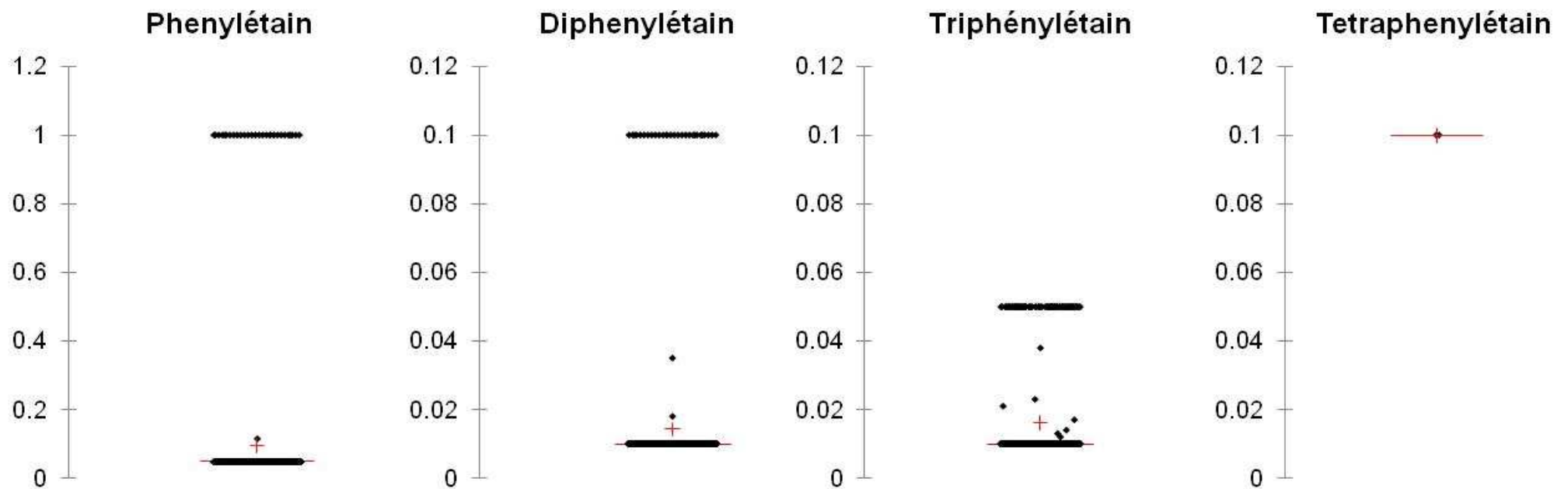
En mg/kg de MS

Diagramme de dispersion : autres organoétains (1/3)



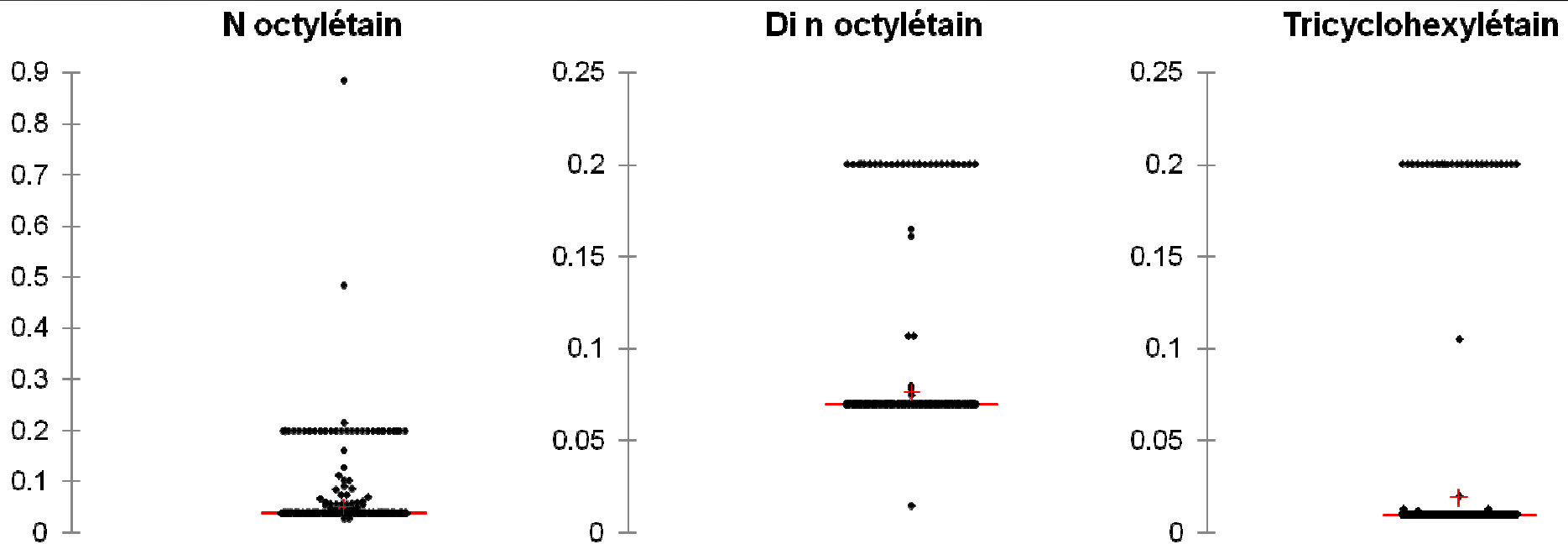
En mg/kg de MS

Diagramme de dispersion : autres organoétains (2/3)



En mg/kg de MS

Diagramme de dispersion : autres organoétains (3/3)



En mg/kg de MS

Conclusion

- Une quantité appréciable de données est d'ores et déjà disponible
- Les concentrations par substance sont inférieures aux limites de quantification pour un échantillon sur deux
- Les substances les plus présentes sont :
 - Octylphénol : 96% des échantillons mesurés ont une concentration > LQ
 - Endosulfan sulfate : 75%
 - Hexachlorocyclohexane epsilon : 75%
 - Trichloroéthylène : 27%
 - Tétrachlorure de carbone : 27%
- Les substances les plus concentrées (> 1 mg/kg) sont :
 - Di éthyl hexyl phtalate (concentration maximale observée : 95.0 mg/kg)
 - Nonylphénols (95.0 mg/kg)
 - C10-C13-Chloroalcanes (5.03 mg/kg)
 - = 0.83 % des données
 - = 22.3 % des échantillons
 - = 6.9 % des échantillons hors DEHP
- Ces résultats devraient être rapprochés de données de toxicité.