



Laboratoire national de référence
pour la surveillance des milieux aquatiques

Programme d'actions scientifiques et techniques

Année 2015

PRÉAMBULE

Le consortium AQUAREF, laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques, a été créé en 2007 entre 5 partenaires fondateurs (BRGM, Ifremer, INERIS, Irstea, LNE) à la demande de la direction de l'eau du ministère en charge de l'écologie, et reçoit le soutien de l'ONEMA pour l'exécution matérielle de la plus grande part de ses missions techniques, au travers des conventions passées avec les 5 partenaires qui constituent actuellement AQUAREF.

La direction de l'eau et de la biodiversité du ministère chargé de l'écologie a souhaité inscrire AQUAREF dans le dispositif de surveillance de la qualité des milieux aquatiques en lui confiant en 2009 les missions suivantes :

- **Elaborer des règles relatives aux processus de prélèvement, de mesure, et d'analyse, afin de fiabiliser la qualité des données de surveillance,**
- **Constituer une force de proposition pour l'anticipation de la surveillance,**
- **Représenter la France dans les groupes d'experts techniques européens.**

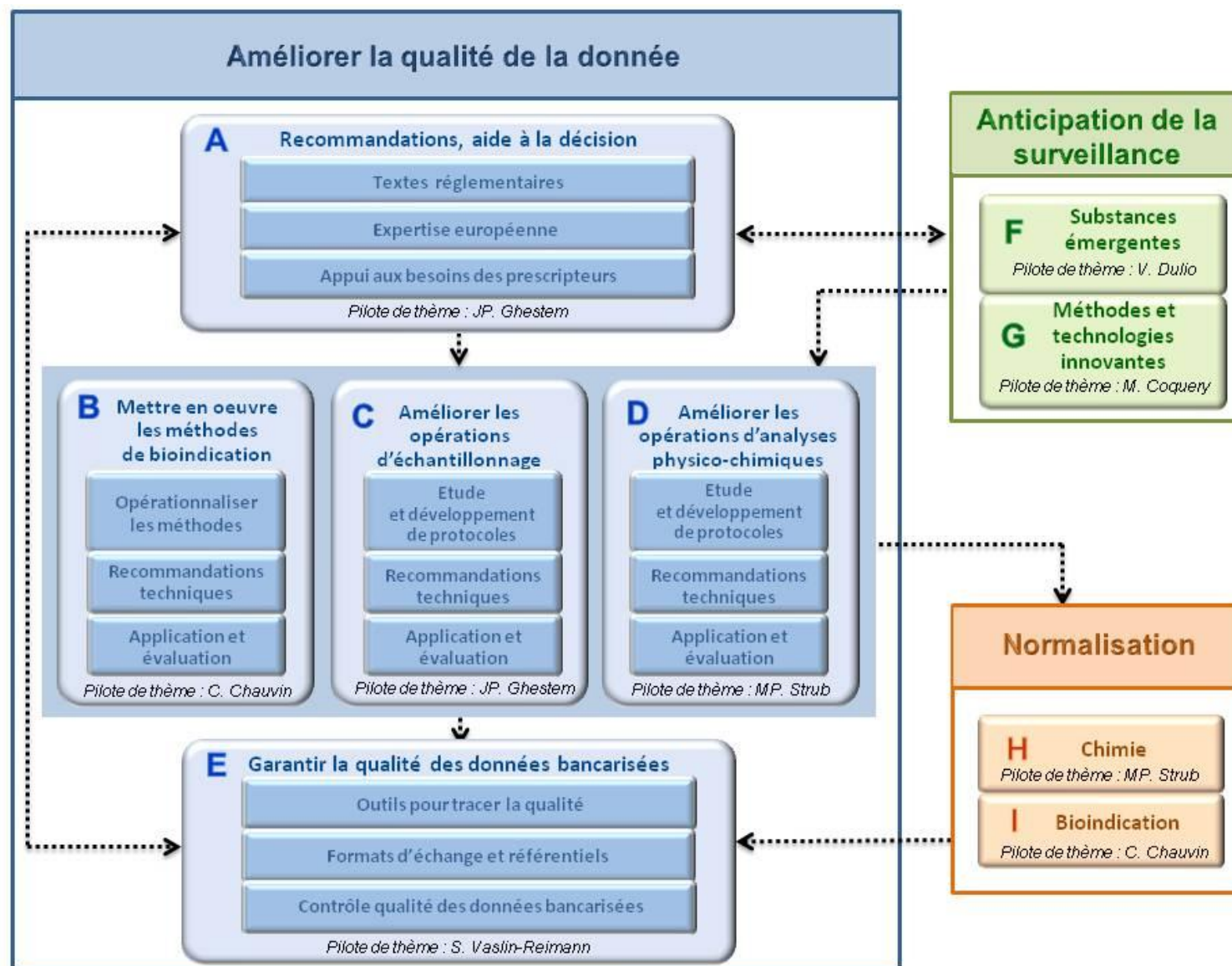
La Directive cadre sur l'eau et les textes associés impliquent, pour tous les états membres de l'union, la structuration des processus garantissant à long terme l'utilisation des ressources en eau.

La surveillance des milieux aquatiques est une des actions clé pour l'évaluation des politiques publiques, et le laboratoire national pour la surveillance des milieux aquatiques.

AQUAREF a structuré sa programmation 2013-2015 avec comme objectif la préparation du prochain cycle de la surveillance (2016-2021) et a proposé une nouvelle structuration de ses actions permettant de mieux appréhender les différents niveaux d'intervention d'AQUAREF selon les 3 grandes missions qui lui ont été confiées.

Le programme de travail pour l'année 2015 s'inscrit dans la continuité des travaux engagés depuis 2013. Ainsi, dans la suite du document, le descriptif des travaux 2013 et 2014 est rappelé.

Structuration du programme d'actions scientifiques et techniques d'AQUAREF pour la période 2013-2015



Le programme proposé pour 2015 est organisé en actions structurées selon :

| DOMAINE | THEMES | Réf. Action | ACTIONS |
|--|--|---|---|
| Amélioration de la qualité des données | A - Recommandations, aide à la décision | A0 | Pilotage du thème |
| | | A1 | Appui aux textes réglementaires |
| | | A2 | Expertise européenne |
| | | A3 | Appui aux agences et offices de l'eau, DREAL, DEAL et DDT |
| | B - Transférer les méthodes de bioindication | B1 | Incertitudes |
| | | B2 | Recommandations techniques |
| | | B3 | Formation et accompagnement des opérateurs |
| | C - Améliorer les opérations d'échantillonnage | C0 | Pilotage du thème |
| | | C1 | Etude, diagnostic et développement de protocole |
| | | C2 | Révision des guides techniques |
| | | C3 | Mise en œuvre et évaluation |
| | D - Amélioration des opérations d'analyses physico-chimiques | D0 | Pilotage du thème |
| | | D1 | Développement de protocoles |
| | | D2 | Elaboration et maintenance de guides techniques |
| | | D3 | Mise en œuvre et évaluation |
| | E - Garantir la qualité des données bancarisées | E0 | Pilotage du thème |
| | | E1 | Les outils pour tracer la qualité |
| E2 | | L'appui à la description des jeux de données (les formats d'échange et référentiels SANDRE) | |
| E3 | | Les contrôles qualité des bases de données « nationales » | |

| DOMAINE | THEMES | Réf. Action | ACTIONS |
|--|--|-------------|--|
| Anticipation de la future surveillance | F - Métrologie pour l'anticipation de la future surveillance et l'amélioration des connaissances sur les substances émergentes | F0 | Pilotage du thème |
| | | F1 | Appui à la révision des listes des substances à surveiller |
| | | F2 | Développement des méthodes d'analyse / outils de surveillance en appui à la révision des futures listes |
| | G - Méthodes et technologies innovantes | G0 | Pilotage du thème |
| | | G1 | Développement et validation des échantillonneurs passifs : des outils de prélèvements intégrateurs pour l'analyse des substances |
| | | G2 | Capteurs en ligne, mesures in situ |
| | | G3 | Les outils biologiques |
| | | G4 | Les outils innovants de laboratoire |
| Normalisation | H - Méthodes chimiques: expertise européenne et normalisation | H0 | Coordination |
| | | H1 | Suivi de la normalisation chimie; action continue |
| | | H2 | Développement de méthodes pour la normalisation |
| | I - Normalisation - Bioindication | I1 | Normalisation des méthodes de mesure hydrobiologique |
| | | I2 | Pilotage de la stratégie de normalisation française, participation aux travaux européens |

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| Thème A – Recommandations et aide à la décision | 9 |
| Thème B – Transférer les méthodes de bioindication..... | 17 |
| Thème C – Améliorer les opérations d'échantillonnage | 22 |
| Thème D – Amélioration des opérations d'analyses physico-chimiques | 30 |
| Thème E – Garantir la qualité des données bancarisées..... | 44 |
| Thème F - Métrologie pour l'anticipation de la future surveillance et l'amélioration des connaissances sur les substances émergentes..... | 51 |
| Thème G – Méthodes et technologies innovantes..... | 59 |
| Thème H – Méthodes chimiques: expertise européenne et normalisation | 78 |
| Thème I – Normalisation - Bioindication..... | 86 |

Thème A – Recommandations et aide à la décision

1) Objectifs d'AQUAREF

Participer à l'harmonisation des prescriptions techniques des cahiers des charges rédigés par les donneurs d'ordre pour les prestataires de prélèvement et d'analyse et appuyer les donneurs d'ordre pour la conception et la gestion des réseaux de surveillance.

2) Contexte du thème dont travaux antérieurs

Les analyses et prélèvements des campagnes de surveillance sont effectués par des laboratoires prestataires sur la base de réponse à appel d'offres. Les prescriptions techniques sont décrites par les donneurs d'ordre dans des cahiers des charges dont les contenus doivent être harmonisés.

L'action vise à apporter aux donneurs d'ordre des informations pertinentes pour la mise en place des programmes de surveillance ainsi qu'à les aider à harmoniser les prescriptions techniques des cahiers des charges. Elle vise aussi à leur apporter des outils de décision quant à l'utilisation des données de surveillance, outils liés aux problématiques analytiques et échantillonnage.

Durant les dernières années les principales actions ont été les suivantes :

- Recueillir et hiérarchiser les demandes des gestionnaires de bassin (AE, OE) à travers des rencontres régulières
- Mettre à jour les guides techniques pour les donneurs d'ordre et harmoniser les exigences de performance
- Assister l'ONEMA pour le déploiement du nouvel agrément des laboratoires
- Contrôler la qualité des conditions de transport des échantillons
- Réaliser un essai d'intercomparaison sur l'analyse de la chlordécone
- Assister les DOM sur les prélèvements en milieu marin
- Exploiter les résultats de la campagne exceptionnelle « eaux souterraines métropole » du point de vue de la qualité des données et du respect des exigences techniques
- Assister le Ministère pour la mise à jour et la révision des arrêtés Surveillance et Evaluation
- Engager la collaboration avec le COFRAC pour la mise en cohérence des protocoles d'accréditation et des prescriptions de l'arrêté Agrément des laboratoires (méthodes hydrobiologiques).
- Proposer des méthodologies pour l'évaluation des tendances dans les sédiments ainsi que pour estimer le niveau de confiance sur l'indicateur réglementaire de l'état des masses d'eau.

3) Description de l'action : étapes et calendrier

A0 - Pilotage du thème (BRGM)

L'objectif de cette action est d'assurer l'animation de la programmation des actions relatives au thème « Recommandation et aide à la décision » et de réaliser le suivi de l'avancement de la finalisation (livrables) et de la valorisation des travaux du thème.

A1 - Appui aux textes réglementaires

A1a - Agrément et accréditation (AQUAREF et ensemble des partenaires : BRGM, INERIS, IRSTEA, LNE (2014, 2015))

Objectif : assister la DEB et l'ONEMA pour la gestion de l'agrément des laboratoires et la mise à jour des textes réglementaires liés (arrêté et avis)

2013

- Il s'agit notamment en 2013 de travailler sur la révision des méthodes hydrobiologiques et la mise à jour des limites de quantification de l'avis du 21/01/2012. Des échanges sont également prévus avec le COFRAC afin d'évoquer certaines difficultés techniques liées à la surveillance de façon générale et à la mise en place de l'arrêté agrément de façon plus particulière. Enfin, des discussions qui ont eu lieu avec les laboratoires prestataires à diverses reprises, il est ressorti que la gestion des agréments « santé » d'un côté et « environnement » de l'autre était fastidieuse et consommatrice de temps. Il est proposé de réfléchir de façon concrète aux outils qui permettraient de faciliter le travail des laboratoires dans leur gestion des dossiers d'agrément.

Dans le même objectif, en 2013 l'INERIS propose de développer une interface multidirectionnelle destinée à l'identification et à la publicité des CIL en support à la surveillance. Il s'agit de :

- Créer un lien entre LAB'EAU, que les laboratoires fréquentent couramment, et la base EPTIS, principale source européenne d'information sur les CIL, afin de faciliter aux laboratoires français la recherche de CIL pour les substances de l'agrément.
- Créer une base de données à partir des fichiers que les OCILs français transmettent au LNE, qui serait visible dans LAB'EAU. Cette base de données permettrait de disposer d'une information à jour sur les essais nationaux disponibles. A terme, il est envisagé de faire une interface sur cette BDD pour que les OCILs, en remplissant le "formulaire EPTIS/LNE", créent une information automatiquement reprise par LAB'EAU et plus aisément transférable dans la base EPTIS.

2014

- En 2014, les mêmes types d'action seront poursuivis sur l'appui à la gestion de l'agrément. Il s'agira notamment de prendre en compte si besoin les évolutions de l'agrément qui seraient nécessaires suite à la révision des arrêtés « surveillance ». Des échanges avec le COFRAC sont prévus autant que de besoin pour discuter des difficultés liées à la gestion de l'agrément. Pour l'hydrobiologie, il est prévu un appui à la révision du programme 100-3 du COFRAC.

2015

- En 2015 les actions d'AQUAREF concernant l'agrément consisteront notamment à appuyer la DEB et l'ONEMA dans la mise en place des évolutions de l'agrément suite à la mission d'audit du CGEDD en 2013 et à la parution des arrêtés surveillance fin 2014 (chimie et hydrobiologie). En ce qui concerne la chimie, les nouvelles substances de ces arrêtés devraient intégrer l'arrêté agrément. Par ailleurs, suite aux conclusions de la mission CGEDD, une réflexion sera entamée sur un cahier des charges à destination des gestionnaires de bassin pour le contrôle des laboratoires prestataires dans le cadre des marchés de surveillance

A1b - Appui au ministère pour la préparation des arrêtés et circulaires surveillance (IRSTEA en 2013 et AQUAREF, BRGM, LNE, IRSTEA et INERIS en 2014 et 2015)

2013

- Pour la chimie : sans objet en 2013 - Report en 2014 et 2015.
Pour les méthodes hydrobiologiques : un appui à la DEB sera assuré pour la mise à jour et la cohérence d'ensemble des méthodes préconisées dans les arrêtés Surveillance et Evaluation et leurs textes d'application (circulaires et guides). Le lien entre les deux textes sera suivi pour implémenter l'évolution des méthodes dans les deux démarches, en lien également avec les protocoles d'agrément des laboratoires et les autres textes d'encadrement réglementaires et techniques concernant les méthodes à utiliser dans les programmes DCE.
Ces actions permettront de préparer la révision de ces textes en 2014.

2014

- Cette action vise en 2014 à assister le ministère dans la préparation des arrêtés et circulaire « surveillance » qui doivent être publiés à la fin de l'année 2014.

2015

- Cette action vise à assister le ministère sur les différentes thématiques liées à la surveillance

et en lien avec le champ d'actions AQUAREF. Elle inclut notamment la participation des établissements du consortium, au titre d'AQUAREF, aux GT nationaux.

A1c – Appui au COFRAC pour la révision du programme 100-3 « méthodes hydrobiologiques » (IRSTEA)

2013

- Le COFRAC doit mettre en révision les référentiels d'accréditation concernant les méthodes hydrobiologiques. Ces référentiels sont en effet caducs. Il convient d'y intégrer les nouvelles méthodes utilisées pour l'acquisition des données hydrobiologiques dans les réseaux de surveillance DCE, ainsi que prévoir leur articulation avec l'organisation mise en place par le SNDE et l'arrêté Agrément des laboratoires, et leurs textes d'accompagnement. Cette action sera menée en fonction de l'avancée des différents groupes de travail et de décision du COFRAC.

2014

- Sans objet en 2014 – cf action A1a

2015

- Le COFRAC n'ayant pas démarré la révision du programme 100-3 « méthodes hydrobiologiques » en 2013 ni en 2014, l'action prévue en 2013 est décalée à 2015. Il s'agit donc d'appuyer le COFRAC pour la mise à jour des référentiels d'accréditation concernant les méthodes hydrobiologiques.

A1d – Appui à l'implémentation de la Watch List européenne (Art 8ter de la Directive 2013/39/UE) (BRGM, INERIS, LNE, IRSTEA)

2015

La Directive 2013/39/UE indique dans son article 8ter que la Commission définira « une liste de vigilance composée de substances pour lesquelles des données de surveillance à l'échelle de l'Union sont recueillies en vue d'étayer les futurs exercices d'établissement des priorités visés à l'article 16, paragraphe 2, de la directive 2000/60/CE, pour compléter des données provenant, entre autres, des analyses et études au titre de l'article 5 et des programmes de surveillance au titre de l'article 8 de ladite directive. ». En 2015 cette action consistera donc à fournir à la DEB le soutien à la mise en œuvre de cette liste de vigilance pour les eaux de surface et potentiellement aussi les eaux souterraines. Ce soutien concernera principalement le cahier des charges et les modalités de mise en œuvre.

A2 - Expertise européenne

A2a - Participation au groupe d'expert européen en chimie (CMEP) (AQUAREF, BRGM 2013-2014 et INERIS IRSTEA 2014 ; BRGM en 2015)

2013

- Le mandat du groupe d'expert européen CMEP arrive à expiration fin 2012. Un nouveau mandat devrait être préparé avant la fin de l'année 2012. AQUAREF participera aux réunions du groupe CMEP en 2013 et apportera sa contribution en fonction des actions qui auront été inscrites dans le mandat 2013-2015.

2014

- Le groupe d'expert européen ne s'est pas reformé en 2013 suite au CMEP. L'action décrite pour 2013 sera reconduite en fonction des discussions sur le futur groupe.

2015

- Sans objet concernant la participation au groupe d'expert européen qui ne s'est pas encore constitué.
- Le BRGM propose de réaliser auprès de certains pays européens une enquête sur les limites de quantification pratiquées pour les substances de l'état chimique. Cette proposition fait suite à une des recommandations de la mission d'audit du CGEDD sur le système national

d'agrément des laboratoires.

A2b - Participation au conseil scientifique du réseau PT WFD et relais vers AQUAREF et vers les laboratoires nationaux (INERIS 2013-2014 et LNE 2014)

2013

- En tant que de besoin, AQUAREF élaborera des propositions communes et une position nationale pour l'organisation des essais inter laboratoires en soutien aux activités européennes de monitoring, notamment pour les paramètres maîtrisés par un petit nombre de laboratoire dans chaque pays, ce qui rend les essais inter laboratoires nationaux non viables. Un représentant AQUAREF prendra part à l'orientation des travaux relatifs aux essais interlaboratoires spécifiques aux substances et teneurs de la DCE, en assurant la présidence de l'advisory board du consortium PT-WFD¹, qui se réunit annuellement (INERIS). Cette action permet de favoriser l'émergence d'essais d'aptitudes indispensables à l'accréditation sur les substances et les matrices d'intérêts de la DCE au niveau européen, quand la compétence au sein de chaque état membre est insuffisante pour permettre l'organisation de campagnes nationales. L'action A2b est une action stratégique pour la mise en adéquation des outils en support à l'accréditation avec les exigences de la DCE et de la directive QA/QC. L'accession d'un représentant d'AQUAREF à la présidence de l'advisory board est un atout supplémentaire pour à la fois peser sur les activités du consortium PT-WFD et surveiller les besoins en termes d'harmonisation européenne en matière d'assurance qualité.

2014

- Action reconduite pour 2014. De plus, le LNE propose d'étudier les possibilités de fournir des valeurs de référence sur des EIL au niveau européen via le réseau PT-WFD.

2015

- Sans objet en 2015. Le consortium PT WFD a été dissout.

A3 - Appui aux agences et offices de l'eau, DREAL, DEAL

A3a – Poursuite du tableau des performances exigibles (LQ) pour les substances hors agrément - Mise en base des fiches substances - Grille d'évaluation des appels d'offres (BRGM, INERIS, IRSTEA, LNE en 2014)

2013

- En 2012, AQUAREF a initié une première version d'un tableau permettant de rassembler les exigences de performances nationales pour les substances surveillées ne faisant pas partie de l'agrément. Il est proposé de compléter ce tableau en 2013.

En 2010, l'INERIS a proposé une grille descriptive associée aux prescriptions techniques pour l'analyse des paramètres de la DCE. Cette grille permet de recueillir, paramètre par paramètre, toutes les informations, techniques, relatives à l'assurance qualité et à la performance des méthodes de mesure associées, attachées à la réalisation des programmes de surveillance couverts par les appels d'offres rédigés par les agences. Il est également possible d'envisager l'automatisation de l'évaluation et de la comparaison des résultats recueillis, afin de faciliter le dépouillement des réponses à ces appels d'offres. Depuis la mise à disposition de cette grille, AQUAREF n'a enregistré aucun retour, ni sur la fréquence d'utilisation de cet outil, ni sur le degré de satisfaction des utilisateurs ou les difficultés associées. La réunion AQUAREF/Agences de 2012 est l'occasion de faire le point sur cet outil, peu connu des agences, ainsi que de définir un calendrier d'amélioration. L'année 2013 permettra d'entamer ce calendrier.

Entre 2008 et 2010, l'INERIS a produit 50 fiches « substances ». Ces fiches substances répertorient les différentes informations disponibles à cette période sur les prélèvements et les analyses des substances de l'état chimique, incluant les limites de quantification qui peuvent

¹

www.pt-wfd.eu

être atteintes par les méthodes décrites.

A ce titre, les fiches substances permettent aux prescripteurs de s'assurer que les prestataires utilisent des méthodes respectant leurs exigences. Néanmoins, ces fiches ont été élaborées dans un format .pdf non interactif qui rend leur mise à jour peu dynamique. De plus, des paramètres non chimiques mais importants pour le suivi des milieux (pH, température, conductivité, par exemple) ne font pas l'objet d'une compilation du même type.

L'INERIS envisage deux évolutions pour ce jeu de données :

1. La création d'une base de données qui permettra :
 - a. la mise à jour de chaque élément d'information indépendamment d'un calendrier de révision,
 - b. la réplique de l'information mise à jour dans toutes les fiches concernées,
 - c. la publication « en temps réel » de la mise à jour au travers de l'utilisation d'un « compositeur de fiches » alimenté par la base de données ;
2. la compilation des éléments d'information nécessaires à l'élaboration de fiches « paramètres de terrain ».

L'année 2013 sera l'occasion d'entamer la première partie de cette évolution par la définition de la structure et la création de la base nécessaire prenant en compte les fonctions d'interfaçage avec le « compositeur ».

2014

- Il est proposé de poursuivre la réalisation du tableau destiné à compiler les exigences nationales en termes de limites de quantification pour les substances ne faisant pas partie de l'agrément. Le choix des substances et des matrices sur lesquelles AQUAREF travaillera sera fait en fonction des besoins et des priorités début 2014 (à définir en accord avec DEB et ONEMA).
- Les travaux de mise en base des fiches substances seront poursuivis suite à la définition de la base en 2013.

2015

- En 2014, l'action a principalement contribué à la préparation des seuils de performances exigibles pour les futures substances pertinentes et de façon générale pour les nouvelles substances à surveiller. L'action se poursuivra en 2015 avec le groupe de travail formé en 2014 (**BRGM**, INERIS, LNE, IRSTEA) pour appuyer les gestionnaires sur les performances à cibler pour les substances hors agrément et hors listes réglementaires, dont les substances REPOM.
- Poursuite des travaux de mise en base des fiches substances (**INERIS**)
- Appui aux agences de l'eau concernant l'exploitation des offres : des premiers échanges ont eu lieu en 2014 sur ce point notamment lors de réunions AQUAREF-Agences de l'eau. Ces discussions se poursuivront en incluant également les aspects liés à l'échantillonnage (**INERIS**, **BRGM**).

A3b - Organisation d'une réunion annuelle AQUAREF-agences de l'eau (**BRGM**, **INERIS**, **LNE**, **IRSTEA**)

2013

- **Réunion annuelle AQUAREF-AE** : au travers de leurs participations à diverses instances nationales, les gestionnaires de bassin expriment leurs besoins d'appuis techniques de manière dispersée, peu concertée, et auprès d'interlocuteurs n'étant pas toujours à même de leur donner une première orientation pour la prise en compte de ces demandes. Parallèlement, les partenaires AQUAREF n'ont pas toujours accès directement au débat relatif à ces besoins, alors qu'il y aurait là une source d'amélioration incontestable de leur prise en compte.
C'est pourquoi AQUAREF a proposé en 2012 de programmer des réunions techniques d'échange « AQUAREF-Agences de l'eau » afin d'y évoquer tous les aspects de l'appui technique. La première réunion a eu lieu le 20/09/2012. Il est proposé en 2013 de poursuivre ces rencontres annuelles. Les échanges avec les DOM doivent se réaliser par des missions AQUAREF d'une part, vers Guyane, Martinique et Guadeloupe et d'autre part en 2013 vers Réunion et Mayotte. Les sujets potentiels pourraient être, sans caractère d'exhaustivité :
 - guides techniques,
 - cahiers des charges,

- relations/difficultés avec les prestataires,
- études des difficultés en lien avec agrément ou accréditation ou non respect CDC, avec préparation d'un document à faire remonter au COFRAC,
- aspects de la qualité de la donnée
- actualité des substances émergentes,
- utilisation de l'échantillonnage passif,
- tendances, ...

À l'issue de chaque réunion, un document de synthèse sera rédigé afin de prioriser les actions et les introduire dans la programmation AQUAREF pour les années ultérieures.

2014

- Action 2013 reconduite pour l'année 2014.

2015

- Action reconduite pour l'année 2015.

A3c – Appui AQUAREF aux DOM (AQUAREF, BRGM 2013-2014 et INERIS 2014, BRGM, INERIS, IFREMER : 2015)

2013

- Dans le cadre de la mise en place d'échanges techniques réguliers avec les agences de bassin (Cf. A3b) pour les assister sur la mise en place pratique de la surveillance, deux missions AQUAREF dans les DOM sont prévues. La première vers Guyane, Martinique et Guadeloupe a eu lieu à fin 2012. Il est proposé de réaliser une mission équivalente vers la Réunion et Mayotte en 2013.

2014

- Les appuis AQUAREF vers les DOM se poursuivent en 2014. Suite aux missions réalisées en 2012 et 2013, il est proposé d'organiser une réunion d'échange avec chaque DOM comme cela est prévu avec l'ensemble des agences de l'eau pour la métropole. En plus de cela, il est proposé de travailler spécifiquement sur les prescriptions techniques pour les DOM (guide technique AQUAREF-DOM) en prenant en compte les discussions qui ont eu lieu lors des 2 missions AQUAREF. Il est également proposé un appui ponctuel sur les listes de surveillance des DOM afin de vérifier la pertinence de certains paramètres.

2015

- Action reconduite pour l'année 2015 avec la participation du BRGM, de l'INERIS et de l'IFREMER

A3d – Appuis divers

2013

- **Rapport de synthèse sur les substances organiques stéréoisomères : signification, intérêt, lien avec la surveillance et les exigences des cahiers des charges, SANDRE,... (BRGM, INERIS)**

De nombreuses substances organiques font partie des programmes de surveillance nationaux et européens. Certaines de ces substances existent sous différentes formes stéréochimiques (organisations spatiales différentes de la même molécule). Ces différentes formes sont parfois une source de difficultés dans la préparation des listes réglementaires, dans la préparation des cahiers des charges analytiques, dans les laboratoires. Le travail de mise à jour de la base de données SANDRE sur les paramètres physico-chimiques a mis en évidence en 2011 les confusions liées à ces différentes formes dans la codification SANDRE. Il est proposé de préparer un rapport sur ces substances dites stéréoisomères. Ce rapport pourrait, entre autre, aborder les points suivants : définition, exemples, impact sur les listes de substances à surveiller et sur la préparation des cahiers des charges, codification SANDRE, capacités des laboratoires, utilisation potentielle de ces différentes formes dans des études méthodologiques.

- **(ex A3e 2013) Préparation d'outils permettant aux gestionnaires de connaître les capacités des réseaux de surveillance en termes d'identification des tendances (BRGM : cf convention BRGM-ONEMA, IRSTEA)**

Cette action est inscrite ici pour faire le lien avec la programmation AQUAREF mais elle sera intégrée dans une action plus large que le strict cadre d'AQUAREF, directement dans le cadre de la convention ONEMA-BRGM. Dans ce cadre, l'application ne sera tournée que vers les eaux souterraines. L'IRSTEA participera à cette action pour les éventuelles poursuites sur l'évaluation des tendances pour les sédiments.

Le rapport AQUAREF 2010 (Ghestem, Guigues, Yardin, 2010) ainsi que le rapport BRGM 2010 (Lopez & al, 2010) ont montré que la capacité d'un réseau de surveillance à détecter une tendance d'une intensité donnée était fonction de la variabilité de l'information étudiée, de la fréquence d'acquisition de cette donnée, du nombre total de données disponibles et donc de la durée de la chronique, du niveau de confiance ciblé. A partir de ce constat, il est proposé de fournir des données et des outils permettant aux agences de bassin, de connaître l'impact de ces différents paramètres sur la capacité théorique d'un réseau de surveillance à identifier une tendance d'une intensité donnée.

- **(ex-A3f 2013) - Note de position d'AQUAREF sur un indicateur de la fiabilité de la détermination de l'état d'une masse d'eau utilisant les données analytiques et notamment l'incertitude de mesure (BRGM, INERIS, LNE, IRSTEA)**

Cette action a pour objectif de réfléchir au sein d'AQUAREF et en lien avec les agences de l'eau à la possibilité de mettre en place un indicateur de la fiabilité de la détermination de l'état d'une masse d'eau. Cet état étant déterminé à partir de résultats d'analyses, de la comparaison de ces résultats à des valeurs seuils, il est proposé d'étudier la faisabilité d'associer un niveau de confiance à cet état, notamment en intégrant l'incertitude de mesure. Cet indicateur de fiabilité pourrait dans l'avenir être un outil de gestion qui permettrait de renforcer ou de relativiser certaines décisions prises sur la base de la détermination de l'état.

2014/2015

- Méthodologie pour l'estimation des tendances dans les sédiments (IRSTEA, BRGM) : Dans la suite des études réalisées entre 2010 et 2013 dans AQUAREF et au BRGM sur les évaluations des tendances en eau souterraine et sur l'impact de la qualité des données sur ces évaluations de tendance, il est proposé en 2014 d'entamer une réflexion sur l'évaluation des tendances dans les sédiments, toujours en prenant en compte l'impact de la qualité de la donnée et notamment de l'incertitude. Cette action inclura une réflexion indispensable sur la normalisation des données sédiments. Cette action sera poursuivie et terminée en 2015

2015

- Dans la suite de l'action menée en 2013 (cf ci-dessus) sur l'estimation d'un niveau de confiance sur l'indicateur réglementaire de l'état chimique d'une masse d'eau, AQUAREF propose de tester l'applicabilité de la méthode sur des jeux de données issus de programme de surveillance (BRGM, LNE, INERIS)

4) Livrables attendus et jalons

| Produits de sortie | Utilisateur cible | Date prév. (T1/T2/T3/T4) et année |
|---|-------------------|-----------------------------------|
| A1a - Notes techniques d'appui à la mise en œuvre de l'agrément (AQUAREF, ensemble des partenaires) | ONEMA DEB | T4/2015 |
| A1c – Note d'avancement de l'appui à la révision du programme 100-3 (IRSTEA - CR de réunion COFRAC). | ONEMA DEB | T4/2015 |
| A1d – Appui à l'implémentation de la Watch List européenne (Art 8ter de la Directive 2013/39/UE) (BRGM, INERIS, LNE, IRSTEA) | ONEMA DEB | Au fil de l'eau |
| A2a Rapport sur les limites de quantification pratiquées dans certains pays européens pour les substances de l'état chimique (BRGM) | ONEMA DEB | T4/2015 |
| A3a - Mise à jour du tableau de substances hors agrément (substances pertinentes) et performances exigibles (BRGM, INERIS, IRSTEA, LNE) | ONEMA DEB AE OE | T4/2015 |
| A3a - Mise en base des fiches substances et interfaçage avec un « compositeur » (INERIS) | ONEMA DEB AE OE | T4/2015 |
| A3b – Compte-rendu de réunion AQUAREF Agences de l'eau (BRGM, INERIS, IRSTEA, LNE) | ONEMA DEB AE | T4/2015 |
| A3c – Compte-rendu de réunion AQUAREF DOM (BRGM) | ONEMA DEB OE | T4/2015 |
| A3d – Application de la méthode d'estimation d'un indicateur de fiabilité de l'état d'une masse d'eau à des jeux de données d'agence de l'eau (rapport – BRGM) | ONEMA DEB AE OE | T4/2015 |
| A3d – Rapport final sur une méthodologie d'évaluation de tendances sur les sédiments incluant la prise en compte des outils de normalisation des données (IRSTEA) | ONEMA DEB AE OE | T4/2015 |

Thème B – Transférer les méthodes de bioindication

1) Objectifs d'AQUAREF

Assurer le transfert opérationnel des méthodes mises au point vers les opérateurs chargés de la production des données, définir l'encadrement technique et qualitatif.

2) Contexte du thème dont travaux antérieurs

Le thème B du programme AQUAREF a été redéfini pour 2013-2015 dans le nouveau schéma d'organisation d'AQUAREF.

Ce "transfert aux opérateurs" des protocoles d'acquisition de données hydrobiologiques et des méthodes d'évaluation comprend plusieurs types de travaux, qui visent à :

- encadrer la mise en œuvre des protocoles d'acquisition de données par les opérateurs, dans le but de garantir une qualité de données homogène (harmonisation des pratiques, compétences déployées, respect des objectifs des mesures, modèles et outils de saisie des résultats) ;
- Acquérir les données nécessaires à l'estimation de l'incertitude de l'évaluation de la qualité des masses d'eau en fonction des protocoles utilisés ;

En 2013 et 2014, les principales actions sur ce sujet ont porté sur :

- La mise en œuvre de programmes visant à définir expérimentalement les sources d'incertitude méthodologiques pour les protocoles Macrophytes et Diatomées en cours d'eau,
- La définition des types de formation nécessaires à destination des opérateurs, pour l'ensemble des méthodes utilisées dans les systèmes d'évaluation DCE.
- Les actions de formation des opérateurs, qui ont été poursuivies ou développées, en fonction de la mise en œuvre des méthodes d'échantillonnage dans les réseaux de surveillance.

Le programme 2015 doit permettre de poursuivre ces travaux et de développer les thèmes identifiés au niveau national.

3) Description de l'action : étapes et calendrier

B0 - Pilotage du thème

L'objectif de cette action est d'assurer l'animation de la programmation des actions relatives au thème B « Transfert des méthodes de bioindication » et de réaliser le suivi de l'avancement et de la finalisation (livrables) des travaux du thème.

B1 – Incertitude des méthodes d'évaluation

B1.1- Définition des causes d'incertitude du protocole Diatomées en cours d'eau

Le but de ce travail est de chercher à évaluer les sources d'incertitude dans l'évaluation de l'IBD 2007 due à la variabilité inter-opérateur globale, à la variabilité intra-opérateur par étape du processus de calcul de l'indice, à la variabilité inter-annuelle des flores.

Le travail s'appuie sur la prospection d'un choix de stations différentes, échantillonnées selon un protocole expérimental de prélèvement et de comptage strictement standardisés : nombre de galets échantillonnés, comptage des valves et/ou frustules, nombre de taxons identifiés, méthodes de lecture de la lame.

La variabilité mise en évidence sur les notes permet un retour d'expérience sur les flores, afin d'identifier les types de taxons susceptibles d'entraîner les plus grandes variabilités, et ainsi d'orienter au mieux les formations à la taxonomie.

Pour assurer sa faisabilité en termes de moyens humains, cette phase d'échantillonnage est échelonnée sur 2 ans (30 stations par an). Elle est menée en collaboration avec les laboratoires de DREAL. Cette action a démarré en 2013, elle est programmée sur 3 ans (2013-2015).

B1.2- Définition des causes d'incertitude du protocole Macrophytes en cours d'eau

L'expérimentation porte principalement sur les erreurs existantes lors des opérations sur sites en étudiant la variabilité de la donnée (liste taxonomique).

Plusieurs types d'incertitude sont étudiés : variabilité liée à l'opérateur, au positionnement du « point de prélèvement », variabilité saisonnière des principaux descripteurs de peuplement, variabilité inter-annuelle, variabilité des métriques et indices liée aux erreurs de détermination.

Ce programme nécessitant des moyens humains importants et l'intervention de plusieurs opérateurs différents, il est conduit en collaboration entre Irstea et les hydrobiologistes des DREAL, avec la participation des bureaux d'études prestataires des réseaux de mesure DCE. La planification de ces mesures comparatives est validée après avis des DREAL potentiellement concernées. Cette action a démarré en 2013, elle est programmée sur 3 ans (2013-2015).

B1.3- Définition des causes d'incertitude du protocole Invertébrés benthiques en cours d'eau (fin)

Programme achevé en 2013.

B1.4- Incertitudes Plan d'eau – physico-chimie et poissons

Il s'agira de poursuivre l'analyse des incertitudes associées aux paramètres physico-chimiques initiée en 2012 et 2013 et de lancer l'évaluation des incertitudes associées aux indices poissons lacs naturels et retenues. On se focalisera, du moins dans un premier temps, aux incertitudes associées aux modèles développées pour construire les indicateurs.

B1.5- Incertitudes des méthodes d'évaluation « eaux littorales »

Dans le cadre de l'analyse structurelle d'une série temporelle à l'aide d'un modèle dynamique linéaire, une variance dite d'observation est estimée. Il est d'usage de considérer que cette variance recouvre toute la variabilité depuis l'échantillonnage jusqu'à la saisie, y compris la variabilité environnementale à laquelle s'ajoute la variabilité qui pourrait être expliquée par des facteurs non pris en compte par le modèle. Dans ce cadre, la question posée est : dans quelle mesure cette variance peut constituer une estimation de l'incertitude de mesure ?

En particulier, les séries temporelles sont affectées par des changements environnementaux et des changements liés à l'observation (changement de méthodes ou d'analystes par exemple). L'identité entre variances d'observation et incertitudes de mesure sera d'autant plus légitime que les seconds seront identifiés et pris en compte dans le modèle. Il faut donc pouvoir discriminer ces deux sources de variabilités. L'analyse structurelle en cours d'élaboration à Ifremer permet aujourd'hui de suggérer et prendre en compte des chocs structurels et des valeurs exceptionnelles (outliers) dans les séries temporelles. Ces suggestions doivent être infirmées ou confirmées par les experts thématiques et des analystes.

A ce stade, il s'agit d'une étude de faisabilité sur l'exemple de la chlorophylle a, paramètre d'évaluation de la biomasse de l'élément de qualité Phytoplancton, dans les séries temporelles du REPHY sur le secteur d'Arcachon.

B1.6- Participation au GT Incertitudes

Le groupe de travail « Incertitudes » piloté par l'Onema permet de coordonner les différents travaux réalisés dans le cadre du programme Aquaref pour l'évaluation des incertitudes sur les méthodes hydrobiologiques « DCE ». Deux réunions par an permettent ainsi discussions et échanges sur les méthodes employées pour estimer les incertitudes, les résultats obtenus et les études encore à mettre en place dans cet objectif.

B2 – Recommandations techniques

B2.1 – Guide méthodologique « eaux littorales »

Depuis 2011, une synthèse des méthodes de prélèvements et d'analyses est engagée en hydrobiologie marine. La description a porté sur les indicateurs biologiques suivants :

- Macroalgues intertidales (MEC) et subtidales (MEC) ; zostères (MEC et MET) en 2011
- Zostères (MEC et MET ; mise à jour), bloom opportunistes (MEC et MET) et phytoplancton (MEC et MET) en 2012
- les macroalgues en Méditerranée (MEC - CARLIT), les angiospermes en Méditerranée (MEC - posidonies) et les macrophytes en lagune (MET) en 2013

En 2014, la méthode décrite sera celle développée pour les invertébrés benthiques de substrat meuble en masses d'eau côtières (Manche Atlantique et Méditerranée).

En 2015, aucune nouvelle méthode ne sera ajoutée au guide. Cette action comportera uniquement une veille méthodologique et la coordination avec les autres actions « hydrobio » (CST).

B2.2 – Référentiel méthodologique SEEE hydrobiologie

Les méthodes hydrobiologiques ont évolué dans le cadre des nouveaux besoins DCE, ayant entre autres conduit à des protocoles normalisés pour l'acquisition des données hydrobiologiques. Ces textes ne contiennent plus les indicateurs calculés à partir de ces méthodes, qui font l'objet de développements spécifiques. Il faut maintenant mettre à disposition des opérateurs des documents clairs et accessibles explicitant les méthodes de calcul des indicateurs et des métriques utilisées pour l'évaluation. Actuellement, le référentiel le plus complet est constitué par les fiches de spécifications élaborées pour la construction et le développement du SEEE, fiches très techniques difficilement accessibles aux opérateurs extérieurs (bureaux d'études, DREAL, Agences de l'eau).

Il s'agira dans cette action de reprendre les fiches existantes pour en faire un référentiel fournissant et expliquant les éléments nécessaires au calcul des indicateurs : fiches-méthodes, mode de calcul, tables de cotes et coefficients, correspondances typologiques, valeurs de références, etc.

Les fiches-méthodes élaborées avec l'ONEMA en 2012-2013 seront également utilisées et valorisées dans ce travail.

Ce travail est mené en collaboration avec l'ONEMA en 2014. Un bilan sera établi au T3-2014, qui conditionnera la programmation éventuelle de la suite de cette action en 2015.

B3 - Formation et accompagnement des opérateurs

A. Formation des opérateurs : Ces actions concernent la conception, l'organisation, ou la participation à des sessions de formation professionnelle à destination des opérateurs en charges des mesures hydrobiologiques dans les réseaux de surveillance. En fonction du contexte d'application de chaque méthode, il s'agit de stages, organisés par des établissements spécialisés (Onema Paraclet, par exemple), d'accompagnement des opérateurs sur le terrain lors des campagnes de mesure, ou d'organisation d'essai comparatifs. La participation à la réflexion sur la stratégie nationale de formation des opérateurs est également incluse dans cette action.

B3.1 - Formation des opérateurs Macrophytes plans d'eau

Action terminée en 2013.

B3.2 - Formation Invertébrés benthiques cours d'eau

Intervention et responsabilité pédagogique d'une session de formation (ONEMA Centre du Paraclet). Action terminée en 2014.

B3.3 - Formations Macrophytes cours d'eau

Stages de formation professionnelle « méthode IBMR » et « perfectionnement à la détermination des algues d'eau douce. Deux sessions de formation « IBMR » (Agrocampus Ouest- Rennes et ONEMA Centre du Paraclet), une session « algues » (Agrocampus Ouest).

B3.4 - Formation des opérateurs Poissons Estuaires (accompagnement)

Action terminée en 2013.

B3.5 - Formation IPLAC

Mise en place d'une formation à partir de 2015, en fonction de la réflexion et des formations conjointes avec l'INRA menées en 2014.

B3.7 - Participation à l'élaboration des référentiels de formation (chantier piloté par Onema)

Dans la suite de la réflexion menée en 2012-2013 sur les types de formation nécessaires en hydrobiologie, la participation au GT ONEMA chargé d'élaborer un référentiel de formation à destination des organismes de formation a été terminée en 2014

B3.7 - Formation aux nouveaux indicateurs, formation des formateurs

Cette action est supprimée, au vu de l'évolution des chantiers nationaux de mise en place des nouveaux indicateurs et des besoins afférents.

B3.9 - Organisation d'un EIL exploratoire « invertébrés côtiers »

Les essais inter-laboratoires (EIL) sont des exercices récurrents qui ont pour objectif de vérifier que les protocoles décrivant les méthodes sont bien appliqués par les différents opérateurs afin que les résultats soient comparables sur l'ensemble du littoral surveillé. Ils visent, ainsi, à l'optimisation et à la standardisation des méthodes utilisées en surveillance. L'objectif, fixé par Aquaref, est de définir les modalités de ce que doit être un EIL pour les éléments de qualité biologique en milieu marin, notamment lorsque les prélèvements et analyses se concentrent *in situ*. Ces EIL permettent également d'identifier les points nécessitant des actions de formation.

IFREMER a initié ce travail en 2012 en mettant en place un EIL sur les macroalgues intertidales. En 2013, ce même exercice a été réalisé sur les macroalgues subtidales en septembre.

En 2014, cette action concerne la réalisation d'un ring-test « invertébrés » accompagné d'une formation taxonomique. Ce travail sera mené en sous-traitance avec les spécialistes du RESOMAR. Il se déroulera en 2 étapes, le ring-test proprement dit qui sera réalisé au premier trimestre 2014 et la formation-restitution du ring-test qui aura lieu les 2 et 3 juin à Roscoff.

Le ring-test macrozoobenthos de substrat meuble ainsi que la formation à Roscoff s'adresse aux opérateurs terrain impliqué dans la collecte et l'identification de l'indicateur DCE « Invertébrés de substrat meuble ».

En 2015, cette action concerne la réalisation d'essais inter-analystes sur la détermination du phytoplancton marin à partir d'échantillons standard fournis dans le cadre d'un exercice BEQUALM.

Un Essai Inter-Laboratoire (EIL) est organisé tous les ans par le Marine Institute Phytoplankton unit de Galway (Irlande) sous couvert du NMBAQC-BEQUALM (<http://www.bequalm.org/community.htm> ; <http://www.nmbaqcs.org/scheme-components/phytoplankton.aspx>). Dans ce contexte, les agents intéressés s'inscrivent en mai ; ils reçoivent les échantillons début juin, ils ont jusqu'à fin juin pour faire le test. Les résultats et le rapport sont généralement diffusés à la mi-décembre suivante. L'essai consiste en l'identification et le dénombrement de toutes les espèces phytoplanctoniques présentes dans l'échantillon (3 répliques). La détermination des espèces phytoplanctoniques dans le cadre du REPHY s'appuie sur 28 agents analystes, répartis dans 11 sites. En 2015, l'Ifremer a prévu de tester les connaissances de 13 agents à l'EIL réalisé par le Marine Institute de Galway. Nous proposons d'utiliser les échantillons envoyés aux laboratoires concernés pour tester les connaissances en détermination d'espèces phytoplanctoniques des agents non-inscrits à l'EIL de Galway mais présents dans ces laboratoires. On parlera ici d'un essai inter-analystes (EIA) ; les résultats seront traités par l'Ifremer avec la même méthode statistique que celle utilisée par le Marine Institute. La qualification des résultats obtenus par chaque agent nécessitera l'obtention préalable du rapport de l'EIL, donc notre rapport d'EIA ne sera probablement pas diffusé avant janvier-février 2016.

B3.13 - Formation Diatomées en plans d'eau

Il s'agit d'une formation d'une journée à destination des DREAL et éventuellement des bureaux d'étude, concernant le protocole de terrain de la méthode « diatomées en plans d'eau » et notamment par rapport au choix des unités d'observation et au mode de prélèvement.

B3.14 - Formation Poissons en plans d'eau

Il s'agit d'une formation d'une journée sur l'ILL (Indice Ichtyofaune Lacustre) à destination des utilisateurs potentiels tels que l'Onema et les bureaux d'études.

B. Outils d'aide à la mise en œuvre des méthodes : Il s'agit ici du développement et de la maintenance de l'ensemble des outils nécessaires à l'encadrement de l'application des protocoles par les opérateurs et de la saisie et transmission des données collectées dans les réseaux de surveillance, dans un format et sous des protocoles compatibles avec l'objectif de bancarisation et permettant un premier contrôle de la qualité des données transmises.

B3.10 - Maintenance des documents d'encadrement

Développement et mise à jour des documents et modèles informatiques pour la mise en œuvre des protocoles d'échantillonnage, la saisie - transmission des données et le calcul des indices, compatibles avec les prescriptions validées au niveau national (en particulier pour les systèmes de bancarisation actuels et futurs). Action pérenne, sur la durée de collecte de données par Irstea.

En 2014 et 2015, ces tâches comprendront la poursuite de l'élaboration des documents techniques permettant de mettre en œuvre l'IPLAC.

B3.11 - Développement d'une application informatique pour la saisie des relevés Macrophytes en plans d'eau et le calcul de l'IBML

Action terminée en 2013.

B3.12 - Les formations en hydrobiologie : concepts, contenu

Réflexion sur les besoins, la conception, la typologie et le contenu des formations en hydrobiologie, dans le cadre de l'acquisition des compétences des opérateurs de l'ensemble de la chaîne d'acquisition des données et d'exploitation des résultats.

Cette action a été menée en 2013, en ajout au programme, pour répondre au besoin du démarrage du GT « formations en hydrobiologie » mis en place et piloté par l'ONEMA.

Action terminée en 2013.

4) Livrables attendus et jalons

| Produits de sortie | Utilisateur cible | Date prév. (T1/T2/T3/T4) et année |
|---|---|-----------------------------------|
| B1.1 2015 : Rapport final de l'étude de définition des sources d'incertitudes Diatomées | DEB, ONEMA, partenaires de l'action | T4-2015 |
| B1.2 2015 : Rapport final de l'étude de définition des sources d'incertitudes Macrophytes cours d'eau | DEB, ONEMA, partenaires de l'action | T4-2015 |
| B1.4.a 2015 : Rapport final de l'étude « Incertitudes associées aux indicateurs poissons en plans d'eau » | ONEMA DEB | T4-2015 |
| B1.4.b 2015 : Rapport final de l'étude « Incertitudes associées aux paramètres physicochimiques en plans d'eau » | ONEMA DEB | T4-2015 |
| B1.5 2015 : Rapport sur l'utilisation des modèles dynamiques pour l'évaluation des incertitudes (chl a, phytoplancton) | | T4-2015 |
| B1.6 2015 : Compte-rendu des réunions du GT Incertitudes Onema (participation Irstea, LNE) | ONEMA DEB | T4-2015 |
| B3.3,5,13,14 – 2015 : Compte-rendu des actions de formation | DEB, ONEMA, | T4-2015 |
| B3.9 2015 : Rapport sur l'essai inter-analystes « détermination du phytoplancton » | Agence de l'Eau Ministère Public averti | T4-2015 |
| B3.10 2013 – 2015 : Mise en ligne des mises à jour des modèles et notices de saisie et transfert de données | DEB, ONEMA, producteurs de données | En continu T4-2015 |

Thème C – Améliorer les opérations d'échantillonnage

1) Objectifs d'AQUAREF

Améliorer la connaissance de l'influence du prélèvement sur la qualité des résultats de mesure et en déduire des préconisations concernant l'harmonisation et l'amélioration des conditions de prélèvement

2) Contexte du thème dont travaux antérieurs

Dans le domaine de la surveillance environnementale, les activités analytiques en laboratoire ont souvent fait l'objet d'une plus grande attention que les activités liées à l'échantillonnage. Pourtant ces dernières sont des étapes essentielles pour la fiabilité de la donnée finale et pour son utilisation. A l'inverse des activités de laboratoire, les activités d'échantillonnage bénéficient peu, pour l'instant, d'outils de contrôle et d'assurance qualité permettant de disposer de données quantitatives objectives nécessaires pour améliorer les pratiques et connaître la fiabilité des données (essais interlaboratoires, matériaux de référence, contrôles qualité,...). En termes d'assurance qualité, l'accréditation « échantillonnage » se développe mais elle est encore moins répandue que l'accréditation sur les analyses. Enfin, l'impact des opérations d'échantillonnage sur la qualité des données ainsi que leurs incertitudes ne sont pas ou peu connus. La connaissance de cet impact pourra orienter les efforts soit vers l'amélioration des pratiques d'échantillonnage soit vers l'amélioration des pratiques d'analyse et elle permettra également de mieux connaître la fiabilité des données acquises dans les programmes de surveillance et donc la fiabilité de l'évaluation de l'état des masses d'eau.

Depuis les premiers programmes AQUAREF, il est apparu indispensable de participer à l'amélioration des pratiques d'échantillonnage et à la connaissance de leur impact sur la donnée. Parmi les actions engagées depuis 5 ans, la réalisation d'essais collaboratifs sur l'échantillonnage a notamment permis, par l'évaluation quantitative et qualitative des pratiques, de rédiger des guides techniques nationaux sur l'échantillonnage, de mettre en place des formations et de mener des études techniques ciblées sur des problèmes liés aux pratiques d'échantillonnage. Enfin quelques premières études ont permis d'acquérir des données sur l'impact de l'échantillonnage sur la variabilité des données.

AQUAREF propose dans le cadre de cette fiche de poursuivre ces actions sur l'échantillonnage suivant les 3 axes suivants :

- Etude, diagnostic et développement de protocole
- Révision et amélioration des guides techniques échantillonnage
- Mise en œuvre et l'évaluation des opérations d'échantillonnage

Un axe est également dédié à l'animation de ce thème (programmation, suivi,...).

3) Description de l'action : étapes et calendrier

C0 - Pilotage du thème (BRGM)•

L'objectif de cette action est d'assurer l'animation de la programmation des actions relatives à l'amélioration des opérations d'échantillonnage et de réaliser le suivi de l'avancement, de la finalisation (livrables) et de la valorisation des travaux du thème.

C1 - Etude, diagnostic et développement de protocole

C1a – Impact des matériels de prélèvement

Objectif : étudier l'impact sur les résultats de surveillance des matériels utilisés pour les opérations d'échantillonnage pour les différentes masses d'eau et supports.

2013

- **Impact de la nature des tuyaux de pompage sur les données de surveillance de la chlordécone (BRGM) :** Quelques données préliminaires semblent montrer que les opérations d'échantillonnage pour la chlordécone pourraient être impactées par certains éléments du matériel d'échantillonnage. L'action proposée consiste à réaliser des essais pour préciser cet impact potentiel en fonction notamment de la nature des tuyaux de pompage utilisés.
- **Impact du matériau téflon sur les données de surveillance des phtalates et de certaines nouvelles substances de la DCE (INERIS) :** Les guides techniques AQUAREF relatifs à l'échantillonnage (eau naturelle et eau de rejet) recommandent l'utilisation du matériau téflon en tant que composant du matériel de prélèvement. De nouvelles substances ont été intégrées à la liste initiale de la DCE. Afin de pouvoir statuer sur le choix des matériaux à mettre en œuvre pour quelques nouvelles substances identifiées comme pouvant résulter de la composition du téflon (ex : PFCs), l'action proposée consiste à réaliser des essais sur 3 matériaux en téflon entrant dans une opération d'échantillonnage (tuyau d'aspiration, bouchon etc.), sans prétraitement (neuf), puis après nettoyage (selon prescriptions guides). Une vérification sera menée conjointement concernant les phtalates. Ces essais sur phtalates, réalisés dans d'autres conditions et pour d'autres milieux, compléteront les premiers essais phtalates réalisés par le BRGM en 2012 sur le matériel et équipements relatifs aux eaux souterraines.

2014-2015

- En 2012 et 2013, des études ciblées ont été réalisées par AQUAREF afin de connaître les risques de contamination pour quelques substances lors des opérations d'échantillonnage (phtalates, chlordécone). Il est proposé en 2014 et 2015 de poursuivre et compléter si besoin ces essais dans une action globale, intégrant les principales substances sujettes à contamination (BRGM pour ESO et INERIS pour ESU...) (exemple : bisphénol A, alkylphénols, perfluorés,...). L'objectif est de déterminer les pratiques et matériel à risque en fonction des substances et par la suite d'améliorer les guides techniques AQUAREF sur ce point.

C1b : Traitement et conservation de l'échantillon

Objectif : Etudier les performances de solution de traitement ou de conservation de l'échantillon sur la fiabilité des résultats d'analyse

Sans objet en 2013

2014-2015

1/ La stabilité et la conservation des substances entre l'échantillonnage et l'analyse sont des étapes clé pour la fiabilité des résultats. Les délais de conservation/transport sont la plupart du temps prescrits dans les appels d'offres imposant des contraintes fortes aux prestataires. Cette problématique est particulièrement sensible dans les DOM. Afin de préciser (renforcer ou alléger) les exigences dans ce domaine, il est proposé de réaliser une étude (sous forme de synthèse normative) concernant les exigences/données disponibles sur la stabilité et les modes de conditionnement pour les substances à surveiller. Cette action utilisera notamment les informations issues des études prospectives 2012. Des acquisitions de données pourront être envisagées si besoin en cas d'absence d'informations sur les données de stabilité. Cette action sera orientée sur la problématique DOM (BRGM, INERIS).

2/ Des études de stabilité des substances en solution sont régulièrement réalisées par les laboratoires mais les protocoles de ces essais ne sont pas harmonisés. Il est proposé de rédiger un guide méthodologique pour la réalisation des études de stabilité de substances dans les échantillons naturels (LNE, BRGM, INERIS) (Cf. thème D également pour complément sur stabilité des extraits analytiques). En 2015, ce guide intégrera le REX sur les essais DOM dans le cadre de l'action précédente si ceux-ci sont mis en œuvre.

C1c – Essais collaboratifs sur l'échantillonnage

Objectif : réaliser des essais d'intercomparaison sur un mode collaboratif avec des équipes en charge de l'échantillonnage pour les différents milieux et supports DCE avec comme objectif de réaliser des états des lieux sur les pratiques d'échantillonnage et améliorer les pratiques et les cahiers des charges techniques.

- **Organisation d'un essai collaboratif sur l'échantillonnage des sédiments (IRSTEA, BRGM, INERIS)**

2013-2015

Depuis 2009, AQUAREF a recensé et étudié les pratiques d'échantillonnage des sédiments en milieu continental. Ces études ont permis l'établissement de recommandations pour le prélèvement et le prétraitement des sédiments par l'intermédiaire d'un guide technique. Des études complémentaires ont été réalisées en 2011-2012 afin de vérifier l'applicabilité des méthodologies proposées et dans le but de simplifier certaines recommandations. Il subsiste, néanmoins, certaines interrogations sur la méthodologie de prélèvement et de prétraitement des sédiments. Nous proposons donc de compléter les connaissances sur les pratiques des laboratoires prestataires, ainsi que d'évaluer l'utilisation et l'applicabilité du guide par les préleveurs. D'ici fin 2012, des réponses aux dernières questions en suspens du guide devraient être apportées et les grandes lignes du cahier des charges de l'essai d'intercomparaison seront définies. En 2013 des essais préliminaires pourront être mis en œuvre pour assurer la faisabilité de cet essai et son bon déroulement. Sa réalisation est prévue en 2014, avec un rapport final et une restitution des résultats aux participants en 2015.

C1d – Etudes méthodologiques

Objectif : Etudes méthodologiques/techniques destinées à estimer l'impact de pratiques d'échantillonnage ou de situations liées à l'échantillonnage sur la qualité des données.

2013

- **Impact des opérations de chloration sur les données de surveillance pour les sites AEP faisant partie des réseaux DCE (BRGM)**

Certaines stations des réseaux de surveillance DCE pour les eaux souterraines sont des stations AEP pour lesquelles des traitements de chloration sont mis en place pour les besoins d'alimentation en eau. Lors des opérations d'échantillonnage, il est demandé aux préleveurs de veiller à ce que la chloration soit stoppée mais ceci n'est pas toujours faisable. Dans cette action, il est proposé dans un premier temps de recenser le nombre de stations potentiellement impactées par cette chloration et ensuite de rechercher dans la littérature les impacts potentiels de cette chloration sur les substances surveillées et sur leurs concentrations. Il est également proposé de faire un état des lieux des méthodes de stabilisation possibles lors de l'échantillonnage pour limiter l'impact potentiel de cette chloration. Par la suite (2014-2015) cette étude pourra si besoin déboucher sur quelques essais expérimentaux si les données de la littérature sont insuffisantes.

2014

- Sans objet en 2014

2015

- Sans objet en 2015

C1e – Variabilité liée à l'échantillonnage

Objectif : acquérir des données permettant d'estimer la variabilité et l'incertitude liées à l'échantillonnage dans les données de surveillance et ainsi d'estimer l'importance relative des opérations d'échantillonnage en fonction des substances, des milieux et des supports.

2013-2015

- **Etudes méthodologiques visant à estimer le poids de l'incertitude échantillonnage sur la qualité des données (LNE, BRGM, INERIS)**
 - **Mise en place de contrôles qualité échantillonnage dans les réseaux de surveillance : (LNE, BRGM, INERIS)**

2013 : Dans le rapport rédigé en 2011 par le LNE, le BRGM et l'INERIS, des propositions pour la mise en place de contrôles qualité échantillonnage dans le cadre des programmes de surveillance DCE ont été faites. Il est proposé dans cette action de décliner ces propositions pour mettre en place des contrôles qualité sur des sites RCS/RCO en cours d'eau à l'échelle d'un bassin hydrographique et sur une année hydrologique. Un cahier des charges sera rédigé en collaboration avec l'Agence de l'Eau Artois-Picardie, volontaire pour démarrer cette opération, et le(s) prestataire(s) impliqué(s) – les autres agences étant également intéressées (réunion avec les Agences du 21/09/2012).

2014-2015 : La réalisation des contrôles qualité est prévue de septembre 2014 à août 2015 selon le cahier des charges proposé.

En 2014, l'organisation avec le laboratoire prestataire (CAR/CARSO) des 5 campagnes qui sont programmées, ainsi que la formation aux protocoles de mise en œuvre des contrôles qualité (double échantillonnage et blancs) sont prévues. Un REX entre les préleveurs, le laboratoire CARSO, l'Agence de l'Eau et AQUAREF sera réalisé afin d'optimiser et planifier les 3 campagnes de 2015.

En 2015, le suivi des 3 campagnes de mars 2015 à août 2015 ainsi que l'exploitation des résultats en 2015 au 2^{ème} semestre sont prévus.

Outre un objectif d'étude de faisabilité d'une mise en place de contrôles qualité des opérations de prélèvements dans le cadre des prestations d'échantillonnage à une large échelle, cette opération vise aussi à contribuer à estimer la variabilité liée au prélèvement par la mise en place de contrôles qualité en conditions réelles.
 - **Acquisition de données relatives à la variabilité des résultats liée à l'échantillonnage (BRGM)**

En 2008, le BRGM et le LNE ont rédigé une synthèse sur le thème des incertitudes liées à l'échantillonnage. Cette synthèse fait le point sur les concepts théoriques, les différentes possibilités d'estimation, les sources d'incertitudes ainsi que sur des exemples issus de la littérature. En 2009, une série d'essais a permis de mettre en application ces concepts et d'acquérir quelques premières données sur l'impact de pratiques d'échantillonnage sur la variabilité des données d'analyse d'eau. En 2011, l'IRSTEA et le BRGM ont également appliqué la méthodologie à l'échantillonnage des sédiments. Il est proposé de poursuivre les essais sur la matrice eau en testant d'autres familles de composés et si possible d'autres types de station en lien avec les agences de l'eau. Cette action se différencie de la précédente : il s'agit ici de plans d'essais destinés à estimer avec une seule équipe de préleveurs la part de la variabilité des résultats liée à l'échantillonnage.

L'ensemble de ces essais apportera de manière complémentaire des informations sur les incertitudes liées à l'échantillonnage. Cette action qui devait avoir lieu en 2013 a été décalée en 2014.

C2 - Révision des guides techniques

C2a - Mise à jour des guides techniques AQUAREF relatifs à l'échantillonnage parus en 2011 (BRGM, IFREMER, INERIS, IRSTEA, LNE)

Objectif : produire des guides techniques mis à disposition des agences et offices de l'eau et permettant de définir des exigences techniques harmonisées pour les opérations d'échantillons dans le cadre des programmes de surveillance DCE.

2013-2015

- **Mise à jour guides techniques AQUAREF** : en 2010 et 2011, AQUAREF a élaboré des guides techniques nationaux relatifs à l'échantillonnage des eaux de surface, eaux souterraines et plans d'eau, eaux résiduaires, afin de permettre aux agences de l'eau de

préparer leurs cahiers des charges pour les prestataires et donc de favoriser des exigences harmonisées pour la surveillance.

Il est nécessaire de mettre à jour régulièrement ces guides en utilisant les retours d'expérience des agences et offices de l'eau, des prestataires, en prenant en compte aussi les évolutions réglementaires et normatives et enfin en utilisant les résultats d'études méthodologiques menées notamment au sein d'AQUAREF.

Les guides sont remis à jour sur une base annuelle.

2015

➤ **Guides techniques échantillonnage en milieu marin (IFREMER)**

Dans le cadre de la surveillance chimique du milieu marin (OSPAR, Barcelone, RNO, ROCCH, DCE...) l'Ifremer a acquis une longue expérience du prélèvement destiné à l'analyse de contaminants à l'état de traces. Des protocoles et documents de prescription ont été élaborés pour les matrices "eau, sédiment, biote". L'action proposée consiste à adapter ces protocoles pour en faire un guide des prescriptions techniques sous label AQUAREF.

L'étape du prélèvement est primordiale en matière de surveillance car si l'on peut refaire une analyse, on ne peut pas revenir sur un prélèvement de mauvaise qualité. Ce guide sera destiné à tous les acteurs de la surveillance, et en particulier dans le cadre de la DCE et DCSMM. Si les parties proprement techniques des protocoles Ifremer sont assez facilement adaptables, le guide nécessitera un travail supplémentaire pour la partie organisationnelle et administrative.

C3 - Mise en œuvre et évaluation

C3a : Essais d'aptitude sur l'échantillonnage et/ou les mesures physico chimiques de terrain :

Objectif : Réflexion sur la pérennisation d'essais d'aptitude sur l'échantillonnage et/ou les mesures physico-chimiques de terrain (**INERIS**, BRGM, IRSTEA, LNE)

2015

AQUAREF a organisé depuis 2008 des essais collaboratifs sur l'échantillonnage et les mesures physico-chimiques sur site dans différents milieux de surveillance (eaux de surface, eaux résiduaires, eaux souterraines plan d'eau, sédiments). Ces essais ont permis de mieux connaître les pratiques des préleveurs et d'approcher l'impact de ces pratiques sur les données de surveillance. En parallèle quelques initiatives hors AQUAREF existent concernant des essais d'aptitude sur les mesures physico chimiques sur site. De plus, des circuits d'intercomparaison « mesures physico-chimiques » ont également été développés par les organisateurs BIPEA et AGLAE mais ne semblent pas totalement évaluer le préleveur en situation de routine.

Dans le domaine de l'analyse, l'aptitude des laboratoires est évaluée très fréquemment à travers l'organisation d'essais interlaboratoires d'aptitude. AQUAREF propose de mener une réflexion sur la pérennisation des essais d'intercomparaison sur l'échantillonnage et/ou les mesures physico-chimiques in situ en étudiant les formes possibles de ces essais, les structures qui pourraient les organiser, le coût de ces essais, les modes de financement possibles, ...

C3b – Formation échantillonnage

Objectif : permettre la mise à disposition des opérateurs, de formations reconnues et dont le contenu sera conforme aux exigences techniques nationales, concernant l'échantillonnage des eaux et des sédiments.

2013-2014

➤ **Travaux en relation avec l'ONEMA et l'OIEAU sur la mise en place, le transfert de formations relatives à l'échantillonnage en plan d'eau, sur eau souterraine, sur eaux résiduaires et sédiments (INERIS, BRGM, IRSTEA)**

L'amélioration des pratiques d'échantillonnage passe entre autre par l'organisation de formations spécifiques. Au cours des dernières années, AQUAREF a préparé et aussi dispensé des modules de formation sur l'échantillonnage dans différents milieux (eau de surface, eau souterraine, eaux résiduaires, plan d'eau). Compte tenu des besoins évalués en formation, il est nécessaire de favoriser la mise en place de formations hors du cadre AQUAREF. Pour cela, l'ONEMA a souhaité préparer des référentiels de formation qui permettront de garantir le contenu des formations organisées. En 2012, un référentiel sur une

formation « échantillonnage en eau de surface » a été préparé et le référentiel sur les eaux souterraines a été démarré.

En 2013 : il est proposé de finaliser ce dernier référentiel et de préparer les référentiels sur plans d'eau, eaux résiduaires, sédiments.

En 2014 : Actualisation et suivi du transfert des formations sur l'échantillonnage des eaux de rivières – Poursuite montage et transfert du module échantillonnage en eaux de rejets (INERIS, IRSTEA)

En 2015 : 1/ Mise à jour des référentiels et des modules de formation au regard des évolutions réglementaires et normatives, des résultats d'études AQUAREF et suivi du transfert de la formation sur l'échantillonnage des eaux de rivières (INERIS).

2/ Réflexion sur la mise en cohérence de la formation ONEMA/agent préleveur délivrée par IRSTEA avec les formations échantillonnage AQUAREF (INERIS, IRSTEA) si accès à la formation ONEMA/Agent préleveur

2014

- **Organisation de journées techniques échantillonnage en eau superficielle continentale et de comparaisons inter-préleveurs sur les mesures in situ en Martinique, Guadeloupe et Guyane.** Lors de la première mission AQUAREF dans les DOM (2012 en GUY, MAR et GUA), le besoin d'organiser des journées techniques dédiées aux opérations d'échantillonnage est apparu. Ces journées techniques rassembleront pour les eaux de surface les préleveurs sélectionnés par les offices de l'eau et DEAL. Elles seront l'occasion d'échanger sur les meilleures pratiques d'échantillonnage en eau de surface et également de rappeler les exigences concernant les mesures sur site (pH ; ...). A l'issue de ces journées techniques sera réalisée une comparaison interlaboratoires sur les mesures in situ (pH, conductivité, O₂, température, ...).

Les missions ont déjà été planifiées auprès des offices de l'eau et DEAL :

- Martinique : février 2014,
- Guyane : mi août 2014 (avec un volet supplémentaire consistant à organiser une comparaison interlaboratoire analytique sur les paramètres non conservatifs avec les laboratoires locaux et un laboratoire en métropole),
- Guadeloupe : décembre 2014.

Une sensibilisation sur les opérations d'échantillonnage des eaux de rejets sera réalisée auprès des opérateurs de prélèvement travaillant pour les offices de l'eau en août 2014 (Guyane) et en décembre 2014 (Guadeloupe). Les opérateurs de prélèvements de Martinique rejoindront les équipes de préleveurs de Guadeloupe pour cette sensibilisation.

2015

- **Organisation de journées techniques échantillonnage en eau superficielle continentale et de comparaisons inter-préleveurs sur les mesures in situ à la Réunion, regroupant les acteurs de La Réunion et de Mayotte.**

Lors d'une première mission AQUAREF dans les DOM (2012 en GUY, MAR et GUA), le besoin d'organiser des journées techniques dédiées aux opérations d'échantillonnage est apparu. Ces journées techniques rassembleront pour les eaux de surface les préleveurs sélectionnés par les offices de l'eau et DEAL. Elles seront l'occasion d'échanger sur les meilleures pratiques d'échantillonnage en eau de surface et également de rappeler les exigences concernant les mesures sur site (pH ; conductivité ; O₂...). A l'issue de ces journées techniques sera réalisée une comparaison interlaboratoires sur les mesures in situ (pH, conductivité, O₂, température, ...). Une sensibilisation sur les opérations d'échantillonnage des eaux de rejets sera également réalisée auprès des opérateurs de prélèvement travaillant pour les offices de l'eau de La Réunion et Mayotte.

Si le nombre total de participants est inférieur à 15 personnes, une mission commune sera planifiée auprès des offices de l'eau et DEAL :

- La Réunion
- Mayotte

Au-delà, les missions devront être séparées afin que chacun puisse pratiquer, manipuler sur les sites de prélèvement sélectionnés.

Un volet supplémentaire pourra être réalisé, le cas échéant, en organisant une comparaison interlaboratoire analytique sur les paramètres non conservatifs avec les laboratoires locaux et un laboratoire en métropole.

C3c - Evaluation de l'application des guides techniques AQUAREF

Objectif : Suite à la parution des guides techniques AQUAREF sur l'échantillonnage, vérifier les conditions d'application de ces guides afin, soit de renforcer les exigences, soit de les adapter en les simplifiant.

2013-2015

➤ **Réalisation de visites sur site lors de campagnes échantillonnage sur les programmes de surveillance (Eau souterraine pour le BRGM, Eaux superficielles pour l'INERIS.....) (BRGM, INERIS, IRSTEA)**

AQUAREF a rédigé en 2010 et 2011 des guides techniques qui ont vocation à servir de référence pour les cahiers des charges des agences de l'eau. Certaines agences ont d'ores et déjà repris ces exigences qui sont donc maintenant appliquées par les prestataires dans le cadre des réseaux DCE.

Il est proposé dans cette action qu'AQUAREF réalise des visites sur site lors de campagnes d'échantillonnage de réseaux de surveillance, en collaboration avec des agences de l'eau. Ces visites n'auraient pas pour vocation d'être des audits nominatifs avec une restitution personnalisée à l'agence de l'eau concernée. Elles auraient plutôt comme objectif de permettre une restitution nationale montrant les points correctement appliqués et mettant en relief les difficultés et disparités. Ces visites auraient *in fine* comme objectif une évolution des guides techniques en renforçant les exigences sur les points les plus sensibles. Le BRGM propose pour 2013 de réaliser des visites pour des campagnes d'échantillonnage eau souterraine (2 missions de 2 jours à répartir soit dans une ou deux agences). L'INERIS propose pour 2013 de réaliser des visites pour des campagnes eau superficielle (cours d'eau, plan d'eau). L'INERIS prévoit un nombre de 2 missions de 2 jours par type de milieu à répartir dans une ou deux agences (ce qui revient à 2 visites spécifiques aux opérations d'échantillonnage cours d'eau et à 2 visites spécifiques aux opérations d'échantillonnage plan d'eau).

Ces visites se poursuivront dans les mêmes conditions en 2014 et 2015 pour concerner d'autres agences et donc d'autres prestataires ou encore d'autres milieux ou supports (sédiments par exemple). En 2015, une synthèse globale de ces visites sera réalisée

C3d : Prélèvements automatisés (INERIS, LNE)

Sans objet en 2013-2014

2015

La norme NF EN 16479 « Exigences de performance et modes opératoires d'essai de conformité pour les équipements de surveillance de l'eau - Dispositifs d'échantillonnage automatiques (échantillonneurs) pour l'eau et les eaux usées » a été publiée en août 2014, en avance sur un tableau de marche initial qui avait conduit à repousser cette sous-action à 2016. Cette publication rend souhaitable des études et essais pour l'optimisation de la stratégie d'échantillonnage sur 24h (eaux environnementales et rejets).

En effet, les prescriptions françaises actuelles subordonnent la représentativité de l'échantillon à la réalisation de 150 prélèvements unitaires automatisés au minimum, soit un prélèvement toutes les 10 minutes, dont le mélange constitue l'échantillon final. Ceci implique des prélèvements unitaires de l'ordre de 60 ml. Or les données expérimentales ayant abondé l'élaboration de la norme NF EN 16479, on démontré une fidélité satisfaisante des préleveurs automatisés (5%) pour des volumes de 250 ml, largement supérieurs à 60 ml. Le programme 2015 permettra de mettre en œuvre le plan d'expérience décrit par la norme pour s'assurer que la fréquence de prélèvement unitaire recommandée actuellement en France permet d'assurer une fidélité satisfaisante de ceux-ci. Les résultats seront valorisés par le biais de la normalisation (FDT90-523-2).

Ce sera également l'occasion d'appliquer ce protocole pour la vérification des performances des

échantillonneurs intégratifs à flux continu (CFIS), nouveau dispositif immersif, qui permet d'obtenir les concentrations moyennes des polluants pondérées en fonction du temps. Ces équipements de prélèvement automatisés, qui permettent de séparer, sans intervention de l'opérateur, les MES de la fraction aqueuse des eaux résiduaires, seront mis en œuvre dans le cadre des travaux réalisés en partenariat avec la Communauté Urbaine de Strasbourg (CUS) dans le cadre de l'APR ONEMA et la Communauté de l'Agglomération Creilloise (CAC).

L'INERIS réalisera la phase expérimentale de l'étude après une définition conjointe avec le LNE du plan d'expérience.

4) Livrables attendus et jalons

| Produits de sortie | Utilisateur cible | Date prév. (T1/T2/T3/T4) et année |
|--|----------------------------------|-----------------------------------|
| C1a - Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur la qualité des données de surveillance en eau souterraine (rapport- BRGM) | Prestataires, AE, OE, ONEMA, DEB | T4/2015 |
| C1a - Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur la qualité des données de surveillance en eaux de surface (rapport - INERIS) | Prestataires, AE, OE, ONEMA, DEB | T4/2015 |
| C1 b – Rapport final sur les données de stabilité et les techniques de conditionnement des substances des listes de surveillance (orientation problématique DOM) (BRGM, INERIS) | Prestataires, AE, OE, ONEMA, DEB | T4/2015 |
| C1 b – Rapport final : guide méthodologique pour la réalisation des études de stabilité (LNE, BRGM, INERIS.....) | Prestataires, AE, OE, ONEMA, DEB | T4/2015 |
| C1c – Rapport final sur l'essai collaboratif sur l'échantillonnage des sédiments (IRSTEA, INERIS, BRGM) et compte rendu de la journée de restitution | Prestataires, AE, ONEMA | T1/2015 |
| C1e – Rapport final sur la mise en place de contrôles qualité sur le bassin hydrographique de l'agence Artois-Picardie (rapport – LNE, INERIS, BRGM) | AE, OE, ONEMA, DEB | T4 2015 |
| C2a - Guides techniques échantillonnage révisés (INERIS, BRGM, IRSTEA, LNE) | AE, OE, ONEMA | T4/2015 |
| C2a - Guides techniques échantillonnage en milieu marin (IFREMER) | AE, OE, ONEMA | T4/2015 |
| C3a – Note sur la pérennisation des essais d'intercomparaison sur l'échantillonnage et/ou les mesures physico-chimiques in situ (INERIS, LNE, BRGM, IRSTEA) | AE, OE, ONEMA | T4/2015 |
| C3b - Compte rendu des journées techniques « échantillonnage » en eaux superficielles intérieures, La Réunion et Mayotte (INERIS) | OE, prestataires | T4/2015 |
| C3b –Résultats des comparaisons inter-préleveurs sur les mesures <i>in situ</i> et autres paramètres (si réalisé) (INERIS) | OE, Prestataires | T4 2015 |
| C3b- Référentiels de formation actualisés (INERIS, BRGM, IRSTEA) | AE, ONEMA, OIEAU | T4/2015 |
| C3c – Synthèse des visites sur site destinées à évaluer l'application et les difficultés d'application des guides techniques AQUAREF sur l'échantillonnage (BRGM, INERIS) | AE, OE, ONEMA | T4/2015 |
| C3d – Note d'avancement sur l'adéquation des recommandations techniques françaises aux exigences de la norme NF EN 16479 pour les préleveurs automatiques (INERIS, LNE) | AE, OE, ONEMA, DGPR, DEB | T4/2015 |
| C3d Note d'avancement sur l'évaluation des CFIS selon la norme NF EN 16479 (INERIS, LNE) | AE, OE, ONEMA, DGPR, DEB | T4/2015 |

Thème D – Amélioration des opérations d'analyses physico-chimiques

1) Objectifs d'AQUAREF

Etudier la faisabilité de la surveillance dans l'eau aux niveaux requis par les textes réglementaires à des coûts acceptables en développant, si besoin, de nouvelles méthodes ou en adaptant des méthodes existantes et en participant à des essais de validation.

2) Contexte de l'action dont travaux antérieurs

Les laboratoires en charge de la surveillance des milieux aquatiques se trouvent confrontés à des performances des méthodes analytiques qui ne sont pas toujours compatibles avec les normes de qualité environnementales dans l'eau définies dans l'arrêté du 25 janvier 2010. Au delà, les méthodes analytiques pour certains couples substances/matrices sont encore au stade de développement ou de validation par les instances normatives ou pré-normatives. La France doit être présente en particulier lors des discussions techniques en amenant des éléments sur les méthodes et des essais de validation, autant pour défendre certaines pratiques déjà déployées en France que pour transférer aux prestataires les méthodes normalisées.

Les objectifs essentiels sont de :

- Elaborer les protocoles manquants et assurer le transfert vers les opérateurs des développements obtenus dans un cadre prospectif (D1),
- traduire en recommandations techniques les opérations découlant de l'application de l'assurance qualité à l'amélioration de la qualité des données, (D2)
- assurer la prise en main effective des outils développés et évaluer l'amélioration obtenue par rapport à l'écart à combler (D3).

En 2012 les principales actions ont été les suivantes :

- Le développement de protocoles :
 - PFCs dans les eaux par préconcentration en ligne,
 - PBDE dans les eaux par préconcentration sur SBSE,
 - Fiches méthodes pour l'analyse des métaux : Cd, Hg,
 - Fiches méthodes pour l'analyse des pesticides organochlorés,
 - Fiche méthode multi-résidus « contaminants organiques » dans les sédiments.
- La consolidation de connaissance et diffusion :
 - recensement des méthodes normalisées, EPA, AMPERES applicables pour l'analyse des substances prioritaires dans les boues et préconisations d'emploi,
 - applicabilité et les performances d'extraction par technique « speed disk » pour les familles pesticides organochlorés et PCB,
 - organisation d'une journée de prise en main de la norme ISO 12010 « Qualité de l'eau - Détermination des alcanes polychlorés à chaîne courte dans l'eau - Méthode utilisant la chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse (CG/SM) et l'ionisation chimique négative (ICN) » : 2 sessions.
- la rédaction d'une première version d'un guide descriptif et d'exigences métrologiques applicables aux méthodes multi-résidus pour l'analyse des substances organiques prioritaires dans les eaux.
- l'organisation d'essais d'intercomparaison dédiés (dans le cadre de la fiche I-A-03) :
 - Organisation d'un EIL sur les OTC,
 - Organisation d'un EIL sur les métaux à des niveaux proches des NQE sur eau douce en collaboration avec AGLAE,
 - Organisation d'EILs en milieu marin (nutriments et chlorophylle).

3) Description de l'action : étapes et calendrier

2013 2015

D0°- Pilotage du thème

- Animation de la programmation, du suivi de l'avancement et de la finalisation (livrables) des travaux du thème (INERIS)

D1 –Développement des protocoles

D1 a - Méthodes d'analyses pour les substances entrant dans les listes à surveiller (2013 : INERIS, Irstea – 2014, 2015 : BRGM, INERIS, Irstea, LNE)

- Développement des méthodes d'analyse pour les nouvelles substances réglementaires (INERIS) :

Dans le cadre de la révision de la directive cadre eau (DCE), 12 nouvelles substances ont intégré la liste des polluants classés prioritaires. Une étude effectuée dans le cadre d'AQUAREF², a recensé les pratiques et capacités des laboratoires pour l'analyse de ces substances dans les différentes matrices eaux, sédiments et biote. Il apparaît que pour la quasi-totalité des composés dans la matrice eau, les laboratoires ne peuvent pas atteindre la limite des NQE au l'entrée de la période triennale. Dans les sédiments et biote, très peu de méthodes sont disponibles et aucune (à l'exception de l'aclonifène) ne permet de répondre aux exigences définies.

Cette action propose tout d'abord de développer des méthodes DCE compatibles pour certaines substances visées par la révision de la DCE. Quatre développements de méthodes sont proposés sur les nouvelles substances. Elles ont été choisies car, soit des travaux n'ont pas été précédemment effectués sur ces molécules (HBCDD, ainsi que dichlorvos, terbutryne et cybutryne, 2013) :

- L'hexabromocyclododécane (HBCDD, 2013) est un retardateur de flamme et agent de prévention des incendies. Il est principalement utilisé dans les matériaux de construction isolants, les textiles, les peintures ou encore dans certains appareils électroniques. De nature bromée comme les PBDE, il est considéré comme toxique et progressivement retiré du marché européen. Hydrophobe, il est principalement retrouvé sur les particules solides ou biotes. Aucune méthode normalisée n'existe et aucun laboratoire n'est accrédité ou agréé pour l'analyse de l'hexabromocyclododécane. Ce composé comporte plusieurs isomères. Il est proposé de développer une méthode de mesure du HBCDD dans le biote. Une méthode d'extraction de type Quechers sera utilisée, l'analyse étant mise en œuvre par LC/MS/MS ce qui permettra une identification et une quantification individuelle des différents isomères.

- Le dichlorvos, terbutryne et cybutryne (2013) sont des substances utilisées dans les produits biocides. Une méthode a été développée pour la mesure de ces substances dans les eaux brutes. Afin de pouvoir atteindre les limites de quantification requises, les analyses ont été effectuées avec un chromatographe à phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse en tandem ;

- Alkylphénols (INERIS, 2014)

Bien que les alkylphénols soient des substances réglementées de longue date, citées par la DCE dès 2000, la multiplicité des substances individuelles ou des groupes de substances agrégées sous ce vocable a nui à la fiabilité des analyses. En raison de la rémanence de la notion de "profil", des substances de références commercialisées pour répondre aux numéros CAS visés par la réglementation ne correspondent dans le fait pas aux substances à rechercher. Afin de remédier à ces erreurs métrologiques souvent présentes et rarement détectées, l'INERIS développera une méthode d'analyse quantitative s'appuyant sur l'utilisation d'un mélange de substances nonylphénols individuelles présentant différentes formes de ramification, en s'attachant à reproduire les "profils" de nonylphénols industriels par l'emploi de proportions adaptées de congénères individuels. Il pourrait s'agir d'un "indice nonylphénols" à l'instar de l'"indice SCCP" décrit par la norme NF EN ISO 12010

² Rapport AQUAREF, Substances prioritaires candidates DCE : méthodes d'analyse disponibles et capacités analytiques des laboratoires , E. Mathon, L. Amalric, J.P. Ghestem (BRGM), S. Schiavone, M. Coquery (Irstea), 2011, 191 p

- **DEHP (INERIS, 2014)**

Dans le prolongement la campagne exploratoire « eaux de surface », l'INERIS propose d'améliorer les méthodes analytiques pour les molécules qui auront été significativement retrouvées. Ces substances, parmi lesquelles le DEHP, ont été déterminées en 2013 après exploitation des résultats obtenus. Bien qu'une méthode normalisée existe, son principe rend très difficile une bonne maîtrise métrologique en raison de la difficulté à maintenir les contaminations ubiquitaires, qui se traduisent par des blancs élevés, à un niveau compatible avec les exigences de performances de la DCE. L'INERIS propose, en 2014, d'adapter pour l'utilisation en routine, la méthode SPME/GC/MS mise en œuvre par le LPTC sur eau filtrée pour la détermination d'une sélection de phtalates dans le cadre de l'étude exploratoire.

- **Veille technique analytique sur les substances réglementaires (LNE, 2015)**

La disponibilité de méthodes d'analyse pour les « nouvelles » substances réglementaires ne signifie pas que :

1. les performances de ces méthodes atteignent les exigences de la directive QA/QC et de l'agrément.
2. que les performances (notamment LQ) revendiquées par ces méthodes aient été obtenues selon des référentiels de validation reconnus.
3. qu'elles soient facilement transférables vers des laboratoires prestataires opérant dans le cadre des marchés de surveillance. En outre les techniques analytiques évoluant, il est également important de conduire une veille technique de nouvelles méthodes d'analyses de polluants réglementés pour lesquels des difficultés analytiques demeurent.

C'est pourquoi le LNE mènera en 2015 une veille technique afin d'identifier les avancées techniques, les points bloquants et orienter les programmes d'adaptation et de développement pour les années à venir pour certaines classes de molécules réglementaires à enjeu. Le BRGM suivra cette action.

- **Développement des méthodes d'analyse pour les substances pertinentes (BRGM, INERIS, Irstea, LNE) :**

- **Hormones estrogéniques (INERIS, 2013 & 2015 – Irstea 2012 & 2015)**

Bien que n'ayant pas été intégrées aux substances prioritaires de la DCE (CE 2013), les hormones estrogéniques restent des substances d'intérêt pour la protection des milieux environnementaux et pour la définition des programmes de surveillance.

Une fiche méthode a été développée en 2012 par l'Irstea pour la mesure des hormones estrogéniques [fiche MA-12] dans la fraction dissoute. Cependant, les valeurs cibles pour la protection des milieux étant respectivement de 0,4 ng/L pour le 17- β -estradiol et de 0,035 ng/L pour le 17 α - éthylnylestradiol, cette méthode ne permet pas de les atteindre.

Afin d'atteindre les niveaux requis, l'INERIS a tout d'abord testé en 2013 une double étape de pré-concentration d'échantillon, hors ligne et en ligne, escomptant une amélioration d'un facteur 50 est attendue par rapport à une analyse par simple pré-concentration telle que décrite dans la fiche MA-12 (Irstea 2012). Les résultats obtenus sur une matrice représentative d'une eau de surface, de l'eau de l'Oise, se sont avérés décevants. En effet, les effets de matrice sont plus prononcés avec ce milieu ce qui produit un bruit de fond important qui ne permet pas de mesurer les composés. En 2015, l'INERIS propose reprendre l'étude en utilisant un système SPE en ligne-UHPLC-QTOF de dernière génération qui permettra une meilleure sélectivité donc une meilleure performance à très basse concentration, et d'optimiser la SPE en ligne, soit en intégrant plusieurs étapes (étape de piégeage suivie d'une étape de lavage puis d'élution), soit par l'utilisation de phases adsorbantes du type MIP (polymère à empreinte moléculaire) estrogènes.

En 2015, pour compléter la fiche méthode MA-12 sur les hormones estrogéniques, Irstea développera une méthode d'analyse de 20 molécules hormonales parmi lesquelles 7 estrogènes, 4 androgènes, 6 progestagènes et 3 glucocorticoïdes dans les eaux usées, les eaux de sortie de stations d'épuration et les eaux de surface. La méthode développée mettra en œuvre la SPE suivie d'une analyse par UHPLC/MS-MS. Les limites de quantification attendues sont de l'ordre du dixième de ng/L.

- **Glyphosate et AMPA dans les rejets (Irstea, 2013 à 2015) :**

Plusieurs études en France et ailleurs ont montré que les agglomérations sont des contributeurs significatifs de glyphosate et d'AMPA dans les eaux de surface via les rejets de stations d'épuration et de temps de pluie. De plus, des discordances spatiales et temporelles entre les flux d'AMPA et de glyphosate suggèrent qu'il existe au moins une autre source d'AMPA dans les rejets urbains : l'AMPA

pourrait également provenir de la dégradation des aminophosphonates présents dans les détergents. Même si la réglementation européenne sur les détergents (CE n°648/2004) a été révisée en 2012 afin de limiter leur teneur totale en phosphore à des valeurs très faibles, elle permettra toujours l'utilisation des phosphonates en tant qu'additifs, qui sont efficaces à faibles doses (< 5% en poids).

Après la transposition en 2013 de la méthode analytique mise au point pour le glyphosate et l'AMPA dans les eaux naturelles (ISO/CD 16308) à la phase soluble des eaux usées et traitées, il est proposé de développer une méthode d'analyse de la phase particulaire (MES) des eaux de surface continentales et des sédiments. Cette action sera finalisée en 2015.

- **Substances à surveiller dans les eaux souterraines** (choisies suite à l'étude exploratoire eaux souterraines) (BRGM, 2013-2015).

Des études exploratoires ont été menées en France métropolitaine et dans les DOM en 2011 et 2012. Les données de ces campagnes sont en cours d'interprétation ou en cours d'acquisition. Suite à ces études, qui ont été menées suivant des méthodologies différentes (laboratoires privés prestataires, laboratoires publics) des exercices de priorisation ont été menés mais aussi des exercices d'analyses des données afin de vérifier que les performances des méthodes utilisées pour ces études étaient suffisantes ou pas.

A l'issue de ces réflexions, des substances ont sélectionnées fin 2013 pour des développements analytiques et/ou des validations de méthode en 2014 et 2015, soit dans un objectif de mettre à disposition du plus grand nombre de laboratoires des méthodes aux performances adaptées pour des substances candidates à intégrer les listes de surveillance, soit dans un objectif de disposer de méthodes permettant de mieux caractériser la présence ou l'absence de ces substances émergentes (métabolites de pesticides par exemple). Une des substances qui fera l'objet d'un développement analytique par le BRGM en 2014 et d'une fiche méthode est la DEDIA, métabolite de l'atrazine encore peu surveillée et pour laquelle les campagnes exceptionnelles ont permis de montrer une présence significative dans les eaux souterraines. Par ailleurs, les premières données recueillies par les agences de l'eau et par AQUAREF montrent un manque de fiabilité des analyses sur cette substance. Les autres développements en 2014 seront réalisés en LC/MSMS pour des substances de la famille des triazoles (benzotriazole, tolyltriazole) parabènes (méthyl-, éthyl- propyl-paraben) ou triclosan.

Pour l'année 2015, deux autres substances ou familles de substances seront sélectionnées par le BRGM. Les molécules pressenties à cette date sont le bisphénol S, le N,N-diméthyl-N'-p-tolylsulphamide ou des composés phytosanitaires (bixafen, cyanamide, beflubutamide) qui ne sont pas analysés par les laboratoires. Le bisphénol S est couramment utilisé comme plastifiant à la suite des interdictions généralisées sur l'utilisation du bisphénol A. Cependant le bisphénol S a montré une activité oestrogénique similaire au bisphénol A. Les laboratoires n'analysent pas le bisphénol S et on peut s'attendre de plus, tout comme pour le bisphénol A, que des problèmes analytiques liés aux effets de contamination potentielle lors du prélèvement et de l'analyse au laboratoire se posent (cela a été constaté lors de la CAMPEX où des problèmes de contamination avérés en bisphénol A lors du prélèvement ont été observés pour certains échantillons).

L'INERIS réalisera en 2015 l'étude de faisabilité d'un développement analytique concernant les acides haloacétiques (AHA) et en particulier l'acide monochloroacétique en vue de la publication d'une fiche méthode au titre de l'exercice 2016. Les substances de la famille des AHA sont très hydrophiles ($\log D_{pH=7} = -3,76$ pour l'acide monochloroacétique), rendant leur extraction très difficile, et les méthodes analytiques appliquées jusqu'ici trop peu robustes pour permettre une surveillance fiable de ces substances dans l'environnement. Ces travaux s'appuieront sur le recensement bibliographique des différentes méthodes et stratégies des méthodes de laboratoires pour l'analyse de substances polaires et ioniques effectué en 2013 (D1c)

- **Substances à surveiller dans les eaux superficielles** (choisies suite à l'étude exploratoire eaux superficielles) (INERIS 2014-2015 ; LNE 2014).

L'étude exploratoire « eaux de surface » a été mise en œuvre afin d'obtenir une meilleure caractérisation de la présence des polluants émergents dans les milieux aquatiques. Cette action, entamée en 2012 pour se conclure en 2013, a consisté à prélever dans plus de 150 cours d'eaux en France métropolitaine et dans DOM pour la caractérisation de plus de 150 polluants dans les matrices eaux et sédiments. Les résultats de cette étude devraient permettre une meilleure distinction des polluants effectivement présents dans les sites et matrices étudiés.

Dans le prolongement de cette action, l'INERIS propose de développer et valider des méthodes analytiques pour les molécules émergentes qui auront été significativement retrouvées lors de l'étude exploratoire. Ces substances ont été déterminées en 2013 après exploitation des résultats obtenus.

Les substances d'intérêt, au terme de la publication par la DEB de la liste des substances pertinentes françaises mi 2013, ont également été considérées sous ce chapitre.
Les substances suivantes ont été sélectionnées :

- Parabènes (INERIS, 2014)

Les parabènes, ou parahydroxybenzoates d'alkyle, sont une famille de conservateurs très fréquemment présents dans les produits cosmétiques industriels mais aussi dans l'industrie agroalimentaire. Les parabènes sont utilisés en tant que conservateurs, et sont réputés pour leur pouvoir allergisant, susceptibles de provoquer des allergies de contact : leur exploitation dans les produits cosmétiques est réglementée par une directive depuis 1976. Leurs structures chimiques étant voisines de celles des alkylphénols, ils présentent, à des degrés variables, des comportements perturbant le système endocrinien, en particulier le butylparabène et l'isobutylparabène. Les parabènes sont fortement suspectés d'avoir une activité « œstrogène-like » favorisant certains cancers. L'INERIS propose, en 2014, d'adapter pour l'utilisation en routine, la méthode SPE/GC/MS mise en œuvre par le LPTC sur eau filtrée pour la détermination d'une sélection de parabènes dans le cadre de l'étude exploratoire.

- Résidus médicamenteux (LNE, 2014) :

Le LNE rédige en 2014 une fiche méthode pour l'analyse de 24 résidus médicamenteux dans la phase dissoute eau (échantillon filtré à l'aide d'un filtre de porosité équivalente 0,7 µm) par dilution isotopique SPE_{LC}-MS-MS.

- Développement des méthodes dans biote et sédiments (Irstea, 2013-2015) :

L'objectif est depuis 2011 d'accentuer l'effort sur les développements de méthodes d'analyse des contaminants hydrophobes dans les compartiments biote et sédiments. L'accent a été mis sur les substances prioritaires en incluant de nouvelles substances « candidates » au niveau européen, lorsque cela était possible (i.e., compromis analytique selon les 1ers essais de développement réalisés).

En 2012-2013 une méthode multi-résidus a été développée par GC-ECD pour des molécules hydrophobes dans les deux matrices. Les molécules qui ont été validées dans les sédiments et le biote sont les suivantes : PBDE (28, 47, 99, 100, 153, 154), PCB indicateurs (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180), PCBdl (77, 81, 105, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189), organochlorés (HCB, HCBd, pentachlorobenzène, Lindane (□-HCH), pp DDE, pp DDD, op DDT, pp DDT).

Pour le biote, il s'agit de matrices de différents poissons et d'un crustacé (gammare). Dans ce cas la méthode a été adaptée pour l'analyse de faible quantité d'échantillon (0,5 g sec). Les fiches méthodes correspondantes seront finalisées en 2014.

En 2014 et 2015, les travaux portent sur le développement d'une méthode d'analyse de substances prioritaires et émergentes de type hydrophile (indicateurs urbains) dans le biote. En effet, les travaux de recherche démontrent que ces substances peuvent aussi être quantifiées dans les invertébrés par exemple. Les substances visées, d'origine urbaine, sont au nombre de 45 environ et font partie des familles des pesticides et des pharmaceutiques. Ces travaux seront finalisés en 2015, par la réalisation d'études de validation sur les composés hydrophiles en particulier.

En 2014 : Développement de la méthode indicateurs urbains dans le biote et rendu d'une première version de la fiche méthode avec la description du protocole.

En 2015 : Validation de la méthode indicateurs urbains dans le biote et rendu de la fiche méthode complète avec les performances (LQ et incertitudes sur matrice réelle de biote - gammares).

D1b – Fiches méthodes (BRGM, Ifremer, INERIS, Irstea, LNE)

- **Révision** des fiches méthodes existantes (2013 : BRGM, Ifremer, INERIS, Irstea 2014 : LNE)

Une trentaine de fiches méthodes ont été publiées à ce jour, afin de mettre les développements méthodologiques effectués par les partenaires AQUAREF à la disposition des laboratoires prestataires. Il s'agit de :

| | | | |
|-------|--|--------|------|
| MA 01 | pesticides (glyphosate et AMPA) dans les eaux. | Irstea | 2013 |
| MA 02 | mercure dans les organismes biologiques | Irstea | 2013 |
| MA 03 | métaux dans les organismes biologiques | Irstea | 2013 |
| MA 04 | PBDE dans les eaux | INERIS | 2013 |
| MA 05 | PBDE dans les boues et sédiments | INERIS | 2013 |

| | | | |
|------------|---|---------|------|
| MA 07 | PBDE dans les biotes (milieu marin) | Ifremer | 2013 |
| MA 08 | chloroalcanes dans les eaux | INERIS | 2013 |
| MA 09 | perfluorés dans les eaux | INERIS | 2013 |
| MA 11 | cyanures dans les eaux | INERIS | 2013 |
| MA 12 | hormones dans les eaux | Irstea | 2013 |
| MA 15 | technique SBSE - LCMSMS pour l'analyse des pesticides dans les eaux | Irstea | 2013 |
| MA 16 | technique SBSE pour l'analyse des PCB et HAP dans les eaux marines | Ifremer | 2013 |
| MA 17* | <i>Phényl urées dans les eaux souterraines</i> | LNE | 2014 |
| MA 18 | <i>Triazines dans les eaux souterraines</i> | LNE | 2014 |
| MA 20 | pesticides dans les MES | Irstea | 2013 |
| MA 21 | métabolite chlordécone dans les eaux | BRGM | 2013 |
| MA 26 | pesticides dans le biofilm | Irstea | 2013 |
| MA 27 | hormones dans les boues | Irstea | 2013 |
| MA 28 | perfluorés dans les boues | INERIS | 2013 |
| MA 29 | méthylmercure dans les sédiments | Irstea | 2013 |
| MA 30 | méthylmercure dans les organismes biologiques | Irstea | 2013 |
| MA 33 | OTC dans les eaux | INERIS | 2013 |
| MA 34 | musk xylènes dans les eaux. | BRGM | 2013 |
| MA 35 & 36 | <i>Betazone et mécoprop dans les eaux</i> | LNE | 2014 |
| MA 38 | pharmaceutiques à usage vétérinaire dans les eaux | BRGM | 2013 |
| MA 39 | OTC dans les sédiments | INERIS | 2013 |
| MA 40 | PBDE dans les eaux | INERIS | 2013 |
| MA 41 | Ammonium dans les eaux marines | Ifremer | 2013 |
| MA 42 | Nitrates + nitrites dans les eaux marines | Ifremer | 2013 |
| MA 43 | Nitrites dans les eaux marines | Ifremer | 2013 |
| MA 44 | Phosphate dans les eaux marines | Ifremer | 2013 |
| MA 45 | silicate dans les eaux marines | Ifremer | 2013 |
| MA 46 | PFC dans le biote | INERIS | 2013 |
| MA 47 | PCB dans le biote | Ifremer | 2013 |
| MA 48 | OTC dans le biote | INERIS | 2013 |

Fiche non publiée révisée pour première mise en ligne

En vue d'une meilleure valorisation et du transfert effectif vers les laboratoires prestataires, un audit des différentes fiches produites à ce jour a été réalisé en 2011, afin d'évaluer l'homogénéité de contenu et de présentation. Chaque partenaire AQUAREF cité a effectué une revue critique des fiches méthodes produites par lui afin d'y introduire les améliorations identifiées, et les éventuelles nouvelles données acquises depuis la première publication : par exemple, données de validation, amélioration des LQ, incertitudes affinées.

- Amélioration des méthodes pour le milieu marin (Ifremer, 2013)

Dans la continuité des activités de l'Ifremer sur la mesure d'éléments traces (métaux) en milieu marin dans le contexte de la recherche et de la surveillance sur le milieu marin, l'Ifremer fera bénéficier la communauté des efforts menés récemment (développement et validation de méthodes) en soutien aux politiques environnementales, efforts validés par l'obtention d'une accréditation COFRAC.

Cette méthode prend en compte les nouvelles exigences liées à la récente réglementation abaissant la LQ pour le mercure dans le biote à 20 µg/kg poids frais (JORF du 21/01/2012).

L'action en 2013 a comporté les étapes décrites ci-après :

- Evaluation de la fiche méthode mercure MA-02 et amélioration,
- Développement du protocole analytique du mercure dans le biote et le sédiment en conformité avec les plans d'expérience de la norme NF-T-90-210 : étude des performances et validation de la nouvelle méthode (domaine de linéarité, LQ, justesse et incertitude de la mesure) suivant le calendrier prévisionnel suivant :

- 1/ Examen des protocoles existant sur les différents paramètres physico-chimiques (T1/T2),
- 2/ Ciblage des paramètres à étudier (T2),
- 3/ Travaux d'amélioration des protocoles des paramètres ciblés (paramètres d'influences, calculs d'incertitudes) (T2/T3/T4).

D1c – Développement de nouvelles techniques en laboratoire (INERIS, BRGM, Irstea, LNE)

- Amélioration de l'extraction et de l'analyse des substances polaires à très polaires (INERIS)
L'analyse de composés organiques dans les eaux est généralement mise en œuvre par l'utilisation d'extraction sur phase solide. Les méthodes multi-résidus privilégient l'utilisation de cartouche de type di vinylbenzène-styrène (type HLB) car une grande variété de composés peuvent être piégés avec cet adsorbant. La gamme de piégeage est cependant limitée aux substances ayant un $\log K_{ow} > 0$ (substance apolaires à peu polaires). Cela implique que les substances polaires ou très polaires sont mal ou peu extraites et ne sont donc pas analysées.

Aussi, de nombreux composés polaires pourraient être potentiellement présents en tant que métabolites. En effet, les dégradants des micropolluants organiques sont généralement produits sous l'effet de processus d'oxydation ce qui engendre la formation de composés hydrophiles. Ainsi, à titre d'exemple, les pesticides mancozèbe ou manèbe se dégradent rapidement pour former des dérivés très polaires (ETU, EU).

Cette action, pour 2013, visait à établir un bilan bibliographique de recensement des différentes méthodes et stratégies des méthodes de laboratoires pour l'analyse de substances polaires et ioniques (cationiques et anioniques) ; par exemple, les produits de dégradation de pesticides tels que le mancozèbe, manèbe générant les dérivés ETU, EU, ou de type organophosphorés (malathion, diazinon,...) générant les métabolites DEP, MP, DMTP,...) ou ioniques de type paraquat ou diquat. Ce recensement ne s'intéressera qu'aux méthodes qui permettent une analyse directe sans étape de dérivation (mais incluant également des composés de type glyphosate ou AMPA). Cette étude se découpera en 2 parties distinctes visant l'extraction (préconcentration d'échantillon) et l'analyse. Concernant l'analyse chromatographique, l'émergence ces dernières années de phases stationnaires de type HILIC (Hydrophilic Interaction Chromatography), cyano, mixed-mode anionique ou cationique, a ouvert de nouvelles perspectives pour l'analyse de composés polaires en phase inverse, les rendant plus facilement accessibles aux analyses par LC/MS/MS. La partie dédiée à l'extraction établira un état des lieux en vue notamment d'applications préférentiellement par pré-concentration automatisée par SPE en ligne.

Le but de cette action est ainsi de combiner des développements techniques isolés en vue d'obtenir une amélioration de la facilité d'emploi de ces techniques pour l'analyse fiable et automatisée des composés polaires par LC/MS/MS.

Cette action ne se poursuivra pas en 2014. Une suite est proposée en 2015 par la mise en œuvre de développement de méthodes avec des analyses chromatographiques de type HILIC et préférentiellement avec pré-concentration par SPE en ligne sur les AHA (D1a).

- Etat des lieux des potentialités des techniques d'extraction supportées : SBSE – SPE-DEX® (BRGM, Irstea, INERIS) :

Afin de proposer des méthodes validées avec des LQ plus faibles et utilisant moins de solvant, le BRGM et l'Irstea ont réalisé en 2013 un bilan des potentialités de la technique SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) en tant que technique analytique de laboratoire notamment pour les ESO pour lesquelles la problématique des matières en suspension est minime – en 2013 le BRGM a réalisé :

- Un état des lieux des substances analysables par SBSE dans les listes surveillées,
- Un bilan des potentialités, avantages et inconvénients de cette technique (faibles volumes, LQ, ...).

Cet état des lieux tient compte des développements effectués récemment dans les laboratoires AQUAREF (Irstea, INERIS, Ifremer, BRGM). En 2014, des développements de méthode ciblés sur des substances à enjeu sont en cours au BRGM pour l'analyse des muscs et des chlorophénols. L'analyse des chlorophénols décrite dans la norme NF EN 12673 est très contraignante (extraction liquide/liquide et étapes de dérivation) et doit être réalisée rapidement après le prélèvement (48h) ; l'application de la SBSE devrait permettre d'automatiser et fiabiliser ces étapes et probablement d'abaisser les limites de quantification. Pour les muscs, la technique SBSE devrait permettre d'éviter la contamination des échantillons du à la présence de ces composés dans l'environnement du laboratoire (solvants, équipements, opérateurs), en limitant les manipulations des échantillons et améliorer les performances analytiques.

Cette action se poursuivra en 2015 au travers de l'adaptation par l'INERIS des protocoles analytiques utilisant la SBSE collectés auprès des laboratoires ayant fourni les données de la campagne exploratoire eaux superficielles par SBSE/GC/MS² de pesticides organophosphorés : malathion, omethoate, prochloraz (liste B révision des substances pertinentes à surveiller) et, si techniquement faisable, fenitrothion et/ou fenthion et/ou parathion-éthyl et méthyl et/ou phoxime. Les performances observées seront mise en perspectives avec celles obtenues par le BRGM en appliquant la technique d'enrichissement SPE-DEX[®] suivi de l'analyse par LC/MS² sur les mêmes familles de molécules. Un exercice d'intercomparaison restreint permettra de comparer les performances des deux routes analytiques pour les molécules ciblées. Le choix des molécules examinées en 2015 pourra faire l'objet d'une modification en fonction de l'évolution des listes réglementaires. Une éventuelle modification fera l'objet d'une concertation entre les deux partenaires et l'ONEMA.

- **Utilisation des techniques QuEChERS pour l'analyse de substances organiques dans les eaux (INERIS, LNE)**

Application aux méthodes multi-résidus (HAP, PBDE, pesticides, PCB ...) (INERIS, 2013)

L'INERIS a poursuivi en 2013 les travaux 2012 relatifs à l'analyse des substances dangereuses dans les boues en développant des protocoles pour l'analyse des substances polaires (log Kow >3), qui font généralement l'objet de moins d'attention que les substances apolaires dans ces matrices. Après priorisation en partenariat avec la DEB pour s'adapter au mieux aux besoins réglementaires futurs, les travaux intégreront la suite des travaux sur les QuEChERS pour lesquels les résultats préliminaires des travaux réalisés à l'INERIS en 2012 montrent une excellente applicabilité. L'évaluation de l'extraction par QuEChERS sera dorénavant intégrée dans tous les développements réalisés à l'INERIS. Cette action n'a pas de suite en 2014-2015.

Le LNE étudie en 2014 et 2015 la faisabilité d'une méthode d'analyse des HAP dans les matrices solides (sédiments /biote) par extraction et/ou purification par QuEChERS et GC-MS.

Traditionnellement, les extractions de sédiments ou de biote sont réalisées par solvant pressurisé (PFE ou ASE), Ultrasons, Soxhlet ou Extraction assistée par micro ondes. Bien que ces méthodes présentent de nombreux avantages, ce sont des méthodes longues, requérant l'utilisation de plusieurs dizaines de millilitres de solvant organique et nécessitent un coût élevé d'investissement et d'entretien. Par ailleurs, comme ces méthodes ont un fort pouvoir d'extraction, elles permettent aussi bien d'extraire les composés d'intérêts que des interférents de la matrice.

La publication de la Directive 2013-39-EU du 28/08/2013 entraîne une diminution des NQE pour certains composés dans l'eau et également introduit de nouvelle NQE dans le biote. En effet, la NQE pour le fluoranthène dans l'eau est maintenant passée de 0,1 µg/L à 0,0063 µg/L et celle pour le benzo[a]pyrène de 0,05 µg/L à 0,00017 µg/L. Des NQE biote de 30 et 5 µg/kg de poids humide respectivement pour le fluoranthène et le benzo[a]pyrène sont incluses dans la directive 2013. Pour mémoire, les LQ dans l'eau publiées dans l'Avis du 21 janvier 2012 pour l'agrément du Ministère de l'Ecologie sont de 0.01 µg/L pour ces deux composés.

La technique QuEChERS (Quick, easy, cheap, effective rugged and safe) a été développée avec pour objectif de simplifier et raccourcir l'étape d'extraction des composés recherchés. Sans compromettre l'efficacité de l'extraction, la méthode QuEChERS nécessite de plus petites quantités de solvant (de l'ordre d'une dizaine de millilitres), réduit significativement le temps d'extraction (1 à 5 min) et ne nécessite pas d'investissement lourd (comme par exemple la PFE ou l'extraction assistée par micro ondes). Elle est par conséquent économiquement et environnementalement très intéressante. De plus, ce procédé d'extraction "doux", est plus spécifique ce qui permet de diminuer le nombre d'interférents extraits.

L'objectif de cette action AQUAREF est d'évaluer ce procédé d'extraction pour l'analyse des HAP dans les sédiments et le biote. Les résultats seront comparés à ceux obtenus avec la méthode d'extraction par solvant pressurisé (PFE ou ASE) déjà développée au laboratoire.

En 2014, la méthode développée pour les particules dans l'air (PM10) a été appliquée à des HAP dans les sédiments [cf référence suivante :A really quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) extraction procedure for the analysis of particle-bound PAHs in ambient air and emission samples, Science of The Total Environment, Volumes 450–451, 15 April 2013, Pages 31-38, A. Albinet, S. Tomaz, F. Lestremau]. En plus d'évaluer les performances de la méthode, le but est d'étudier la faisabilité de la mise en place de la dilution isotopique. En effet, l'intérêt de l'utilisation

d'étalons marqués isotopiquement comme étalon interne est qu'ils ont le même comportement que leurs homologues non marqués. Au cours du processus analytique, la perte des composés à analyser sera compensée par celle de l'étalon interne associé. Cependant dans notre cas, les HAP sont absorbés et/ou adsorbés sur les sédiments dans l'environnement alors que les homologues marqués ajoutés artificiellement sur le sédiment. Il est nécessaire de démontrer que, dans ces conditions, le comportement des HAP et de leurs homologues marqués est le même.

En 2015, il est proposée de transférer cette méthode d'extraction sur le biote, afin d'anticiper l'évolution de la surveillance à partir de janvier 2016 suite à la publication de la Directive 2013-39-EU du 28/08/2013. L'abaissement des NQE pour les HAP dans l'eau à de faibles niveaux de concentrations rend leur détermination plus délicate techniquement et économiquement moins intéressante. En effet, pour répondre aux exigences de la directive QA/QC (2009/90/CE), il sera nécessaire de réaliser de nouveaux développements analytiques sans garantie d'atteindre les valeurs cibles avec les techniques actuellement disponibles, car LQ 300 fois inférieures. Par conséquent la mesure dans le biote devient plus pertinente et les méthodes d'extraction comme les QuEChERS sur le biote doivent être évaluées pour répondre à ces nouveaux besoins.

D1d – Méthodologies spécifiques (BRGM, Irstea, LNE)

Au-delà de la disponibilité de méthodes d'analyse robustes et caractérisées, certaines circonstances particulières requièrent l'utilisation de méthodologies spécifiques de mise en œuvre pour répondre à des problématiques circonscrites à un secteur géographique ou à une utilisation particulière des résultats des mesures. C'est pourquoi AQUAREF développe 2 types de méthodologies en support au déploiement des méthodes d'analyse :

- Technique d'analyse / préparation de l'extrait "déporté" (BRGM, Irstea) :

En 2011 et 2012, le BRGM et l'Irstea ont effectué des essais préliminaires destinés à tester une chaîne analytique nouvelle incluant une extraction d'échantillons d'eau pour substances organiques à proximité du lieu d'échantillonnage suivie d'un envoi des extraits (cartouches ou barreaux SBSE) vers un laboratoire plus éloigné. Les substances ciblées pour l'instant sont des pesticides de diverse nature. Cette chaîne analytique aurait pour avantage notamment dans le cas des DOM de permettre de réduire les difficultés liées aux délais importants entre échantillonnage et analyse et à l'éventuel effet de ce délai sur la qualité des résultats. En 2013, la discussion envisagée avec le COFRAC (Cf. fiche THEME A) sur les possibilités d'accréditation d'une telle chaîne analytique et sur les conditions pour une telle accréditation n'a pu avoir lieu. La réflexion sur ces protocoles d'essais déportés est donc conditionnée aux suites des échanges avec le COFRAC. Mais également, il est proposé de lier les suites de cette réflexion à l'action du thème C sur la conservation des échantillons. En effet, il semble peu réaliste d'envisager à court terme une généralisation de protocoles d'extraction déportée pour l'ensemble des substances surveillées. L'objectif pourrait être dans un premier temps de cibler les substances particulièrement instables. Cette action est en stand by en attendant le bilan réalisé dans le thème C sur la stabilité des substances réglementaires.

- Rédaction d'un guide technique de recommandations pour la réalisation des études de stabilité et d'homogénéité des échantillons prélevés dans le cadre de la surveillance des milieux (LNE, 2014-2015)

Le propos de ce guide est de recommander les meilleurs plans d'expérience pour réaliser des études de stabilité et d'homogénéité des substances chimiques dans des échantillons d'eau, afin que les durées de conservation des échantillons avant analyse puissent être revendiquées et prescrites sur des bases scientifiquement justifiées. Une version préliminaire du guide est rédigée en 2014, qui sera finalisée en 2015 après vérification expérimentale de la pertinence des recommandations au cours d'exercices de terrain coordonnés par AQUAREF (CIL, déploiement du plan de suivi métrologique, par exemple). Après finalisation, ce guide pourra être porté en normalisation (Afnor T90Q ou ISO/TC147/SC2/WG48) dans le cadre de la fiche action H.

D2 – Elaboration et maintenance des guides techniques

D2a - Guide technique analyses dans les rejets (INERIS, Irstea, LNE)

La rédaction d'un guide de recommandations techniques applicable aux rejets canalisés des ICPE et STEU a été engagée en 2012. L'INERIS propose de coordonner la poursuite des travaux du SGT 8 afin de compléter les éléments techniques spécifiques aux rejets et matrices chargées en MES.

Il sera nécessaire de poursuivre ces discussions sur 2014 pour couvrir l'ensemble des questions soulevées.

D2b – Mise à jour du guide technique analyse "analyse des milieux, eaux et sédiments" (INERIS, BRGM, Irstea, LNE)

AQUAREF a préparé des guides techniques pour l'analyse des eaux et des sédiments en milieu continental. Pour rester pleinement efficace, ces guides doivent être régulièrement revus, et le cas échéant, complétés. Le BRGM, l'Irstea, le LNE et l'INERIS effectueront cette revue et apporteront les compléments nécessaires.

Afin de proposer des guides à jour des modifications techniques et normatives récentes, une revue annuelle est envisagée.

(action permanente)

D2c – Elaboration de fiches synthétiques type « fiches substances » pour les paramètres physico-chimiques (INERIS)

(Démarrage de l'action en 2016)

Préparation de fiches synthétiques type fiche "substances" pour les paramètres physico-chimiques, afin de disposer de synthèses sur prélèvements et analyses pour les paramètres physico-chimiques et « majeurs » en milieu continental, dans le cadre de l'agrément (20 fiches).

D2d – Guide technique des caractéristiques exigibles pour l'acceptabilité de la mise en œuvre de méthodes dites « multi-résidus » dans le cadre de la surveillance des milieux (BRGM, INERIS, Irstea, LNE).

Le BRGM, l'INERIS, l'Irstea et le LNE poursuivront en 2013 les travaux entamés en 2012 afin de finaliser ce guide. L'objectif est de porter à la normalisation le guide sur les exigences des performances des méthodes. Après une mise en forme rédactionnelle normative (2013) l'action a basculé en 2014 dans la sous-action H1.

D3 – Mise en œuvre et évaluation

D3a - Journées techniques « analyse » à destination des laboratoires (INERIS, LNE, BRGM)

En 2011 et 2012, pour faire suite aux difficultés constatées sur la mesure de certains composés organiques (OTC et phtalates en 2011, SCCP et perfluorés en 2012) notamment au travers de la qualité des performances en essai inter laboratoires, des journées d'information ont été proposées par l'INERIS aux laboratoires prestataires. Lors de ces sessions, des solutions opérationnelles permettant l'amélioration des résultats de ces analyses ont été montrées aux participants en situation. Le retour d'expérience de la première session a mis en exergue la demande des participants pour le renouvellement de ce type de rencontres, créant un espace d'échange entre participants.

En 2013, l'INERIS a renouvelé cette action pour 2 familles de molécules: les polybromodiphényléthers (PBDE) et les alkylphénols (en collaboration avec le LNE) :

Les PBDE sont des retardateurs de flamme bromés commercialisés principalement sous la forme de mélanges techniques. Ils comprennent notamment 6 PBDE (BDE28, 47, 99, 100, 153, 154) qui ont été spécifiquement désignés comme substances prioritaires par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). Le décabromé BDE-209 est également fréquemment retrouvé dans l'environnement. Certains PBDE sont cependant thermolabiles et peuvent subir des dégradations notamment lors de l'analyse par chromatographie par phase gazeuse ce qui implique que des précautions spécifiques doivent être mises en œuvre pour leurs analyses. Issues de travaux AQUAREF, des méthodes analytiques des PBDE dans les différentes matrices aquatiques (eaux, sédiments, biotes) seront présentées en insistant sur les problèmes potentiels de cette analyse.

Les alkylphénols sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels et pour de nombreuses applications (produits de nettoyage, traitement des textiles, peintures, engrais). La plus grande partie des alkylphénols est utilisée pour produire des éthoxylats d'alkylphénols, qui sont ensuite incorporés dans des formulations. Ces substances ne sont pas stables dans l'environnement et sont rapidement dégradés en alkylphénols. Ils sont ainsi couramment retrouvés dans l'environnement et ont été classés comme substances prioritaires. Les normes ISO 18857-2 :2009 et la spécification technique CEN/TS 16183 décrivent l'analyse des alkylphénols par chromatographie en phase gazeuse avec

dérivation par MSTFA. Cependant, la matrice peut entraîner des interférences lors de l'étape de dérivaison. De plus, les alkylphénols étant présents sous formes de mélanges d'isomères, leurs analyses et quantification chromatographiques peuvent être relativement délicates. Cette formation mettra en valeur les différentes difficultés associées à l'analyse des alkylphénols et présentera des solutions potentielles.

L'année 2014 est consacrée à la reprise de certaines sessions antérieures (alkylphénols, PBDE, composés perfluorés, chloroalcanes, OTC) réparties sur 4 sessions programmées en 4 demi journées consécutives (animation INERIS et LNE).

Les parabènes et, si besoin exprimé, les alkylphénols pourront faire l'objet des sessions 2015, après intégration des développements 2014 (D1a). La session complémentaire pourrait être consacrée aux techniques d'extraction avancées, **QuEChERS**, SPME et SBSE et être animée en collaboration avec le BRGM.

Les résidus médicamenteux, qui commencent à être demandés par les laboratoires, sont également une piste possible, après avoir exploré les possibilités de partenariat avec l'Anses. En 2016, la finalisation des travaux AQUAREF sur les hormones pourrait permettre de constituer deux sessions complémentaires sur le thème des molécules pharmacologiques.

D3b - Comparaisons interlaboratoires analytiques (INERIS, Ifremer, LNE)

- substances "orphelines" de CIL :

Il s'agit d'une action pérenne coordonnée par l'INERIS. Le programme 2013 a ciblé les pesticides, et en particulier les substances introduites dans les listes réglementaires par la révision de la Directive fille, pour laquelle les partenaires AQUAREF disposent d'une méthode d'analyse adéquate. En raison de la réalisation de cet exercice sur le 4^e trimestre 2013, et du décalage de son interprétation sur 2014, la campagne suivante est proposée pour 2015, consacrée aux parabènes. A l'occasion de cette campagne, les recommandations du guide pour la réalisation des études d'homogénéité et de stabilité seront mises en œuvre en parallèle du suivi de la stabilité et de l'homogénéité des matériaux d'essai, permettant ainsi de vérifier la pertinence de ces recommandations en tant que modélisation d'une situation réelle.

- Parallèlement, l'Ifremer a proposé fin 2013 une **CIL « nutriments et chlorophylle en eaux littorales »**. La surveillance des masses d'eau, en général, et dans le contexte de la DCE en particulier, repose sur la qualité et la comparabilité spatio-temporelle des données. Ces deux critères reposent sur la maîtrise d'un certain nombre de paramètres entre le point de prélèvement et l'analyse finale, et portent aussi sur une réelle connaissance par les laboratoires prestataires de leurs performances analytiques.

Ifremer (ODE/Dyneco/Pelagos) propose depuis 2007 des essais interlaboratoires (EIL) pour la mesure des nutriments et de la chlorophylle *a* en milieu marin pour l'ensemble de la communauté océanographique française (Ifremer, CNRS, IRD, laboratoires privés) de métropole et des DOM. Ces essais ont pour but d'évaluer la performance des laboratoires afin d'améliorer la qualité des mesures, effectuées notamment dans le cadre de la DCE. Un soutien technique a également été proposé pour permettre aux laboratoires d'abaisser leur LQ.

En raison d'un manque de personnel dans les équipes concernées de l'Ifremer, cette action a été décalée à 2014. Son premier objectif a été l'organisation d'un EIL nutriments et d'un EIL chlorophylle comportant les étapes :

- Ouverture des inscriptions sur le site web, préparation et expédition des échantillons de l'EIL nutriments au troisième trimestre (sous réserve de la faisabilité en termes d'ETP) ;
- Préparation et expédition des échantillons de l'EIL chlorophylle au deuxième semestre
- Rédaction du rapport de synthèse de l'EIL nutriments au premier semestre 2015
- Rédaction du rapport de synthèse de l'EIL chlorophylle au troisième trimestre 2015

Le deuxième objectif consistera à étudier le transfert de l'organisation de ces EIL vers des opérateurs privés à l'horizon 2016 : après une prise de contact en juillet 2013, le transfert de ces activités vers un OCIL français continuera à être mis en œuvre à l'occasion des opérations 2013/2014. Dans tous les cas, la première opération conduite par un OCIL bénéficiera de l'appui de l'Ifremer

D3c - Appui aux laboratoires pour la caractérisation des méthodes – performances analytiques

- Appropriation des nouvelles techniques d'extraction (BRGM, 2015)

La commercialisation de nouvelles techniques d'extraction implique un temps de latence pour leur dissémination au sein des laboratoires prestataires habituels des programmes de surveillance sur une

large échelle. Afin de dessiner l'image la plus précise possible de la pénétration de ces techniques dans les laboratoires prestataires, des blocages éventuels et des actions propres à les favoriser, le BRGM mènera en 2015 une enquête concernant leur implantation dans les laboratoires prestataires. Ses résultats permettront d'orienter les programmes de développement pour les années à venir, et de prioriser le soutien à la normalisation.

- **Incertitudes analytiques (LNE, BRGM, Irstea, INERIS) :**

La publication de la norme ISO 11352 en 2012 et son adoption en France début 2013 (en remplacement de la NF T90-220) engendre des modifications et des adaptations dans les pratiques des laboratoires concernant l'estimation de leurs incertitudes analytiques.

Dans le cadre des travaux européens de métrologie, la Finlande a développé un logiciel, MuKit, basé sur la norme NF ISO 11352, permettant de calculer les incertitudes à partir des données de contrôles qualité et d'essais interlaboratoires.

En 2013, après une prise de contact avec la Finlande, les partenaires AQUAREF cités ont étudié la mise en œuvre de ce logiciel. Ce logiciel a aussi été testé ainsi que par un laboratoire volontaire. L'action se poursuivra en 2014 par l'organisation d'une journée technique à destination des laboratoires sur le logiciel de calcul des incertitudes selon la norme NF ISO 11352 (D3a).

De plus, pour faire suite au séminaire « Incertitude » organisé par AQUAREF (LNE) fin 2011 et à la parution de l'arrêté agrément fin 2011 également, plusieurs laboratoires avaient exprimé le souhait qu'AQUAREF propose des solutions pour l'estimation d'incertitudes sur des échantillons dont les concentrations ne seraient pas strictement aux niveaux des essais effectués par les laboratoires pour évaluer leurs incertitudes. Le BRGM a rédigé en 2013 avec le LNE, l'Irstea, et l'INERIS une note sur la faisabilité d'une méthode et le développement d'un outil permettant d'estimer une incertitude de mesure à un niveau quelconque de concentration en utilisant les données d'estimation d'incertitude à d'autres niveaux. AQUAREF poursuivra ces travaux pour proposer fin 2014 au moins une méthode d'interpolation des incertitudes à différents niveaux de concentration.

Ces travaux permettront de proposer à partir de 2014 2 à 3 sessions consacrées à l'estimation des incertitudes en conformité avec la norme NF EN ISO 11352, animées par le LNE.

- **Processus supports pour la matrice "sédiments"(BRGM, INERIS, Irstea : 2014).**

Les textes réglementaires demandent le suivi de la matrice sédiments pour le suivi des tendances, par exemple. Néanmoins, cette matrice étant moins souvent considérée par les analystes que la matrice eau, les protocoles supports sont moins développés (validation, incertitudes). AQUAREF propose dans un premier temps de contribuer à une harmonisation des pratiques pour la détermination des LQ sur sédiments.

D3d – Amélioration des pratiques de pré-traitement des sédiments (Irstea, BRGM)

Enfin, AQUAREF s'intéressera à partir de 2015 à l'amélioration des pratiques de pré-traitement des sédiments : les essais interlaboratoires sur les matrices solides et notamment sur les sédiments sont jusqu'à présent réalisés sur des échantillons préparés par l'organisateur de l'essai. Les matériaux sont ainsi séchés, tamisés, broyés avant d'être envoyés aux laboratoires. Ceci limite fortement l'intérêt de ces essais car les étapes de préparation des échantillons par les laboratoires ne sont donc jamais prises en compte et donc, les résultats des essais sont potentiellement biaisés.

Pour 2015, Irstea propose d'initier la réflexion sur l'organisation d'un essai d'intercomparaison sur sédiments intégrant la préparation des échantillons par les laboratoires. Ce travail de prospection (notamment bibliographique) devrait permettre de décider de la suite à donner à cette action en 2016, à savoir la possible organisation d'un essai d'intercomparaison (cadre collaboration BRGM, INERIS et Irstea).

4) Livrables attendus et jalons

| Produits de sortie | Utilisateur cible | Date prév. (T1/T2/T3/T4) et année |
|---|------------------------------------|-----------------------------------|
| D1a - Fiches méthodes pour analyses de substances prioritaires et candidates dans le biote et le sédiment : substances hydrophiles (pesticides, pharma) <ul style="list-style-type: none"> finalisation | Onema, AE, prestataires | T4/2015 |
| D1a - composés polaires suite étude 2013 (liste B SPAS : acide monochloacétique(ESU)) <ul style="list-style-type: none"> Faisabilité et rapport d'étape, fiche méthode | INERIS | T4/2015 T4/2016 |
| D1a - adaptations d'une méthode le la campagne exploratoire ESU: <ul style="list-style-type: none"> développement sur pesticides organophosphorés par SBSE/GC/MS²- rapport d'étape ou fiche méthode | INERIS | T4/2015 |
| D1a - veille technique sur substances prioritaires en vue d'anticiper les besoins de développement de méthodes | LNE | T4/2015 |
| D1a - Fiche méthode ou rapport technique substances eaux souterraines <ul style="list-style-type: none"> 2 substances/familles issues de la liste B des futures substances pertinentes à surveiller : pesticides organophosphorés par SPE-DEX.LC/MS² | Onema, AE, prestataires | T4/2015 |
| D1c – Extraction sur phase solide automatisée ou pré-concentration en ligne <ul style="list-style-type: none"> Application au dosage des hormones –rapport final | | T4/2015 |
| D1c - Application de l'UPLC au dosage des hormones (multirésidus hormones) – révision de la fiche méthode MA-12 | Irstea | T4/2015 |
| D1c – Utilisation des techniques QuEChERS pour l'analyse de substances organiques dans les eaux : <ul style="list-style-type: none"> Etude de faisabilité de l'extraction et/ou de la purification par QuEChERS pour l'analyse des HAP sur échantillon solide <ul style="list-style-type: none"> Rapport final sur la faisabilité de l'extraction par QuEChERS pour l'analyse des HAP sur sédiments et biotes Rédaction de procédures analytiques | | T4/2015 |
| D1c – Dissémination des techniques de laboratoire commercialisées récemment : SPEDEX/SBSE pour l'analyse de substances organiques dans les eaux : Fiches méthodes pour l'analyse de 2 substance ou familles de substances) | Onema, AE, prestataires | T4/2015 |
| D1d – Rédaction d'un guide technique des recommandations techniques en vue de réaliser des études d'homogénéité et de stabilité dans le cadre de la surveillance des milieux (document commun à C1c et D1d) <ul style="list-style-type: none"> finalisation | Onema, AE, prestataires | T4/2015 |
| D1d - Rapport sur les possibilités de chaine analytique spécifique DOM (extraction sur place et envoi des extraits) | OE, ONEMA | 2016 |
| D2a - Guide de recommandations techniques pour l'analyse des rejets canalisés (V0 en 2012, V1 en 2013, VN+1 annuelle) | Onema, AE, DEB, DGPR, prestataires | T4/2015 |
| D2b - Guide de recommandations techniques pour l'analyse des eaux et sédiments en milieu continental (V n+1) | Onema, AE, prestataires | 2015 |
| D2c - Fiches paramètres (20 item) | Onema, AE | 2016 |
| D2c – Rédaction sous forme normative du guide technique des caractéristiques exigibles pour l'acceptabilité de la mise en œuvre de méthodes dites « multi-résidus » dans le cadre de la surveillance des milieux | Onema, AE, Afnor, prestataires | ≥ 2014 : voir action H1) |

| | | |
|---|---|---------------------|
| (H1 pour mémoire) - Norme AQ sur la mise en œuvre de méthodes dites « multi-résidus » dans le cadre de la surveillance des milieux | | 2016 |
| D3a – Organisation de journées techniques vers les laboratoires et notes de synthèse annuelles de déroulement : <ul style="list-style-type: none"> Substances à confirmer : Phtalates alkylphénols, résidus médicamenteux (INERIS, BRGM, ANSES) | Prestataires | 2015 |
| D 3b – Organisation et restitution de CIL « substance orpheline » <ul style="list-style-type: none"> Parabènes <ul style="list-style-type: none"> Distribution du matériau d'essai Interprétation et rapport final | Onema, DEB, Agences, Prestataires | T3/2015 T4/2015 |
| D3b – CILs "eaux marines" : <ul style="list-style-type: none"> Rapport de l'étude de transfert de l'organisation des EIL nutriments et chlorophylle vers un opérateur privé | Onema, DEB, Agences, Prestataires | T4/2015 |
| D3c – Performances analytiques <ul style="list-style-type: none"> Logiciel de calcul d'incertitudes analytiques "MuKit" : <ul style="list-style-type: none"> journées techniques niveau de pratique des techniques SBSE, QuEChERS, SPE-DEX® dans les laboratoires nationaux <ul style="list-style-type: none"> note de synthèse après enquête | Prestataires, Onema, AE BRGM | 2015 T4/2015 |
| D 3d – Amélioration des pratiques de prétraitement des sédiments CIL « sédiment frais » : <ul style="list-style-type: none"> Etude de faisabilité et cahier des charges | Onema, DEB, Agences, Prestataires | 2015/T4 |

Thème E – Garantir la qualité des données bancarisées

1) Objectifs d'AQUAREF

Mettre à disposition des opérateurs analytiques différents outils permettant d'assurer la traçabilité métrologique de leur production de données et d'en améliorer la qualité afin de garantir à terme la comparabilité et la fiabilité des données de surveillance de l'état des milieux aquatiques lorsqu'elles sont bancarisées.

2) Contexte du thème dont travaux antérieurs

La directive cadre sur l'eau DCE adoptée en 2000 fixe à la fois des objectifs d'atteinte du bon état des eaux et un processus de mise en œuvre, rythmé par la production et l'usage de connaissances : à partir d'un état des lieux établi par les bassins, les résultats des programmes de surveillance et les analyses économiques permettent de définir puis d'évaluer les programmes de mesures nécessaires à l'atteinte des objectifs (d'après présentation SNDE). En outre, pour que des données de mesures puissent être utilisées dans le cadre des programmes de surveillance de la DCE, il est également déterminant qu'elles répondent aux exigences fixées par la directive QA/QC et reprises par l'arrêté agrément du 27 octobre 2011.

« Le CGEDD (2013) a récemment analysé les conditions de fonctionnement du programme de surveillance des eaux en France et a alimenté le rapport d'audit de la mission relevant du comité interministériel pour la modernisation de l'action publique (CIMAP) sur l'évaluation de la politique de l'eau » qui recommande « de ne pas sous-estimer le coût du second programme de surveillance. Le coût d'éventuelles mesures inappropriées et celui du risque financier de contentieux européen pour non atteinte du bon état [écologique des masses d'eau] seraient infiniment supérieurs ».

Disposer de données de qualité, fiables permet de les exploiter, de les comparer dans l'espace et le temps, et ainsi de faciliter et consolider la prise de décision quant aux mesures qui sont à mettre en œuvre pour atteindre le bon état écologique et chimique.

Ce thème d'actions AQUAREF traite de la qualité de la donnée depuis le résultat d'une mesure jusqu'à son utilisation à partir de sa mise en banque (bases de données) en considérant également le processus de codification en appui à son échange entre acteurs de la chaîne d'acquisition : au niveau réglementaire, donneurs d'ordre, prestataires, administrateurs de bases de données du système d'information sur l'eau (SIE).

Les outils pour tracer la qualité.

Les résultats des programmes de surveillance et les analyses économiques permettent de définir puis d'évaluer les programmes d'actions à mettre en œuvre pour atteindre les objectifs fixés par la directive cadre sur l'eau (2000/60/CE). C'est dire combien est primordiale la qualité des données qui sont utilisées car l'exploitation de ces dernières conduit à engager des opérations souvent très onéreuses pour remédier à des dégradations chimiques (humaines et industrielles) portant atteintes à l'écologie des différentes masses d'eaux surveillées et à la biodiversité des milieux qui les bordent. Il est donc impératif de s'appuyer sur des résultats dont la qualité a été démontrée, compte tenu de l'investissement financier que l'obtention de ces très nombreuses mesures obtenues représente.

Disposer de données de qualité démontrée permet de les exploiter, de les comparer spatio-temporellement (par exemple pour examen des tendances, ou de l'évolution du classement des 10400 masses d'eaux) et surtout de faciliter la prise de décision quant aux actions qui sont à entreprendre pour atteindre les objectifs fixés de bon état écologique et chimique de la directive citée. Ce besoin s'accompagne d'une forte demande pour disposer d'instrumentation des mesures in-situ dont les performances sont déterminées et dont l'utilisation est cadrée par des protocoles stricts d'étalonnage et de maintenance pour les maintenir à leurs niveaux d'origine. Ce point est traité ici pour l'aspect méthodologie et dans le thème G2a pour celui lié à la détermination des performances.

L'action correspondante était auparavant décrite dans la fiche I-A-03. Elle propose toujours plusieurs

outils opérationnels, ceux-ci étant présentés dans les § suivants. Mais dans ce programme, la partie « incertitudes » est maintenant associée directement aux domaines sur lesquels elles portent : en A3f pour l'évaluation de l'état, en C1e pour l'échantillonnage, en D3c pour l'étape analytique, en G1b pour les techniques innovantes. La partie « essais inter laboratoires » est traitée ici pour la relation avec les OCIL et la programmation, et en D3b pour les essais spécifiques organisés dans le cadre d'Aquaref.

Les formats d'échanges et référentiels SANDRE.

Le SIE s'appuie sur un corpus de documents appelés référentiels méthodologiques, dont l'application à l'échelle nationale a pour objectif de produire des informations objectives, comparables et conformes aux exigences réglementaire. Le Schéma National des Données sur l'Eau (SNDE) positionne les 5 établissements partenaires d'Aquaref en appui à l'élaboration des méthodologies communes côtés métiers. Aquaref apporte son soutien pour la codification SANDRE dans le cadre du groupe d'appui méthodologique au GPS.

Les travaux antérieurs ont porté depuis 2010 sur les paramètres, les méthodes et les taxons. Pour les paramètres, la situation est très bien avancée et concerne maintenant les recommandations en prévision de la prise en compte de nouveaux paramètres, notamment en partant des listes communiquées par tous les textes réglementaires. Pour les taxons, le travail se poursuivra en fonction des travaux de développement méthodologiques d'Irstea et d'Ifremer, pour les différents éléments biologiques concernés (phytoplancton, diatomées). Pour les méthodes, le groupe ad'hoc a présenté en 2011 différentes approches pour refondre la codification. En 2012, après présentation aux ADD, puis au GPS, une approche a été privilégiée. Le contenu des différentes phases depuis son élaboration jusqu'à sa mise en application a été présenté au GCIB à l'automne 2012.

Contrôle qualité des bases de données.

Le fait de disposer de nombreuses données codifiées et enregistrées en banques doit permettre d'apporter des éléments d'appréciation sur leur valeur et intérêt, en dehors de la principale utilisation visant à signifier l'état des masses d'eaux et d'en faire un rapportage au niveau européen. Il s'agit là d'expertise ciblée d'une chronique particulière (nature du programme de surveillance, situation géographique, période, substances, etc.) avec un objectif précis : soit démontrer un biais (effet laboratoires, effet méthodes, impact du choix de la méthode par rapport aux LQ, etc.), soit apporter des informations en vues d'évolutions réglementaires (pertinence couples matrice-substance, nouvelles substances à surveiller, révision des LQ exigibles dans le cadre de l'agrément, etc.), ou encore faire des études à caractère scientifique (par ex. étude sur les tendances).

3) Description de l'action : étapes et calendrier

E0 : pilotage du thème (LNE)

L'objectif de cette action est d'assurer l'animation de la programmation des actions relatives à l'amélioration de la qualité des données et de réaliser le suivi de l'avancement, de la finalisation (livrables) et de la valorisation des travaux du thème.

E1 : les outils pour tracer la qualité

E1a1 : Traçabilité métrologique pour disposer de données comparables.

Objectif : disposer en 2015 d'une vision panoramique sur les actions à mener (avec un échéancier) pour combler progressivement le besoin en raccordement (via solutions étalon certifiées et via essais inter laboratoires avec valeur de référence), pour les substances de la surveillance (liste directive DCE et liste des nouvelles substances en priorité), incluant une prévision économique.

L'ampleur de la tâche pour assurer la traçabilité des mesures via des étalons de haute pureté et via des essais inter laboratoires avec valeur de référence est importante, mais justifiée vu les enjeux économiques à mobiliser pour améliorer l'état des masses d'eaux et les coûts engagés pour l'actuelle surveillance.

Il faut cependant déployer un plan d'action adapté aux besoins prioritaires et faire un état des pratiques qui donnent déjà satisfaction. Un plan d'action pour la période 2013-2015 a ainsi été proposé en 2012 afin d'évaluer les priorités et la faisabilité de la mise en place de la traçabilité

métrologique pour les analyses réalisées dans le cadre de la DCE.

Le schéma national de traçabilité mis en place sur la période 2013-2015 pour contribuer à l'amélioration continue de la qualité des données de surveillance se déroulera comme suit :

2013 (LNE)

- Des solutions certifiées ont été distribuées lors de deux essais interlaboratoire sur les pesticides organisés par BIPEA et INERIS respectivement. L'objectif est de vérifier l'exactitude des étalonnages des instruments de mesure employés par les laboratoires participants.
- Etude de la variabilité des solutions commerciales utilisées pour étalonner les instruments de mesure pour les OTC.

2014 (LNE, BRGM)

L'exploitation des résultats de l'essai interlaboratoire organisé par l'INERIS en décembre 2013 est prévue. Par ailleurs, il s'agira de préparer un essai de traçabilité des laboratoires sur des molécules hydrophobes d'intérêt comme les HAP, les PCB ou encore les PBDE pour des analyses dans le biote et/ou sédiments (achat de solutions étalons et/ou de MRC, tests de faisabilité et dimensionnement de l'essai).

2015 (LNE, BRGM, INERIS)

La mise en œuvre et l'interprétation des résultats de l'essai sur les HAP, les PCB ou les PBDE en collaboration avec un organisateur d'essai interlaboratoire (BIPEA et/ou INERIS) sont prévues.

Un bilan sur les actions réalisées en 2013-2015 pour déployer des outils en vue d'améliorer la traçabilité des mesures physico-chimiques dans les programmes de surveillance sera effectué.

Par ailleurs des discussions seront menées avec les OCILS pour proposer des outils de traçabilité (solutions certifiées, valeurs de référence etc.) aux participants des EILs

E1a2 : Matrice « eaux représentatives »

Objectif : améliorer la lisibilité des performances revendiquées par les laboratoires de routine pour l'analyse des eaux résiduaires

2013 (INERIS)

Des formulations d'eaux représentatives ont été collectées en 2012 dans la bibliographie et grâce à l'intérêt porté à ces travaux par nos homologues étrangers. Elles sont trop nombreuses pour être toutes intégrées dans une démarche normative. En 2013 il a été nécessaire de les tester dans un contexte expérimental, afin de sélectionner celles qui représenteront le meilleur compromis pour le but poursuivi.

A partir d'une première sélection documentaire réalisée en commission de normalisation, s'appuyant sur l'expertise des membres de la commission T90Q, 2 à 4 formules d'eau résiduaire modèle ont été testées par l'INERIS quant à la facilité à les préparer, la représentativité de leurs caractéristiques macroscopiques (MES, DCO, couleur, conductivité, pH, ...), leur stabilité et leur comportement vis-à-vis de la validation d'une méthode de mesure de micropolluants organiques. Les résultats de cette étude ont d'ores et déjà été fournis à la commission T90Q qui a décidé de n'écarter aucune formule, et de compléter les caractéristiques observées par la détermination de la DCO afin de permettre aux laboratoires de sélectionner une matrice d'étude sur la base de la convergence de ce paramètre avec celui des échantillons typiques qu'il a à traiter.

2014 (INERIS)

Les informations complémentaires seront produites en 2014 avec la collaboration de laboratoires prestataires, pour inclusion dans la norme en préparation, avec pour objectif de publier celle-ci en support à l'accréditation au plus tard en 2015.

E1b : Contrôle qualité de la mesure in situ eaux salines

Objectif : disposer en 2015 d'un programme complet (incluant la formation des opérateurs) et validé pour la réalisation du contrôle qualité des outils de mesure *in situ*, à usage eaux salines, mais transposable aux eaux douces.

2013 (IFREMER, LNE)

Application aux eaux littorales et hauturières (exigences de performances différentes) pour les paramètres physico-chimiques (conductivité/salinité et oxygène dissous prioritairement et si possible, en fonction des avancées, turbidité, pH et mesure de fluorescence) pour les mesures ponctuelles et/ou en continu.

Le programme de contrôle qualité se décompose comme suit :

- Optimisation des bancs d'essais pour l'étalonnage des capteurs de salinité et d'oxygène dissous en eau de mer
- Mise au point de la méthode de référence pour l'oxygène dissous en eau de mer (méthode Winkler) et calcul d'incertitude
- Identification des paramètres impactant la mesure de la salinité et de l'oxygène dissous dans l'eau de mer
- Développement de protocoles adaptés pour évaluer quantitativement l'impact de ces paramètres sur la mesure de la salinité et de l'oxygène dissous dans l'eau de mer (lien avec les protocoles en cours de discussion au CEN : pr EN 16479-2)

2014 (IFREMER, LNE, BRGM)

Continuité du travail démarré en 2013 :

- Réalisation d'expérimentations en laboratoire pour évaluer quantitativement l'impact de ces paramètres sur la mesure de la salinité et de l'oxygène dissous dans l'eau de mer (selon protocoles établis en 2013)
- Estimation des incertitudes d'étalonnage et/ou de mesure

2015 (IFREMER, LNE, BRGM)

Continuité du travail réalisé en 2013 et 2014 :

- Recommandations pour l'étalonnage de capteurs oxygène dissous et conductivité en eau de mer
- Organisation d'une formation pour les opérateurs : supports de formation et compte rendu de la première session.

E1c – Réunions AQUAREF - OCIL

Objectif : faire en sorte que les programmes d'essais interlaboratoires des OCILs nationaux permettent de combler les besoins pour les substances DCE en tout premier lieu, en tenant compte du plan d'action du déploiement de la traçabilité (cf E1a1)

2013 – 2015 (Annuel) (INERIS, LNE, BRGM)

Les organisateurs d'essais inter laboratoires sont des acteurs clés de la qualité des données de surveillance environnementale. Leur rôle s'est accru encore avec les exigences européennes de la directive QAQC 2009/90/CE et avec la nouvelle version de l'agrément des laboratoires. L'objectif de cette action est d'organiser des contacts réguliers avec les OCIL, pour faire le point sur les essais qu'ils organisent, étudier ensemble les manques par rapport aux exigences européennes et nationales, présenter les résultats des essais organisés par AQUAREF. Une réunion annuelle est prévue dans le cadre de cette action. (en lien avec action D3b).

E2 : Les formats d'échanges et référentiels SANDRE.

Objectif : Améliorer la codification Sandre (paramètres, support, fraction, unité, méthodes, taxons) afin de faciliter l'échange des données dans le cadre du SNDE

E2a : Mise à jour des bases SANDRE paramètres, familles, fractions, supports et unité

2013 – 2015 (Annuel)

Mise à jour de la base SANDRE « paramètre » (**BRGM, INERIS**)

Le travail de mise à jour des fiches paramètres SANDRE se poursuit. Cette action a été orientée en 2013 vers la mise en application concrète des recommandations d'AQUAREF (groupe expert, règles créées en parallèle à ce travail et enrichies avec le traitement des cas problématiques (réunion groupe ad'hoc du 09/08/12)), et pour l'appui à la codification de nouveaux paramètres. Suite à la réunion AQUAREF- Agences de l'eau de 2012, il avait été jugé utile de poursuivre la démarche de

classification des paramètres SANDRE en familles chimiques et de systématiser une classification pour certaines familles d'usage. Le travail sur les familles d'usage après discussion avec les utilisateurs de données sur la méthodologie a été réalisé.

Les travaux précédents ayant souvent un impact sur les autres formats et référentiels (notamment familles, fractions, supports, unités) l'importance du travail nécessaire pour leur mise à jour sera évaluée pour la programmation suivante (2014 et au-delà).

2014 (BRGM, INERIS)

Suite aux actions d'ampleur menées dans les dernières années concernant la mise à jour des bases paramètres, unités, ... le travail d'expertise sur les bases paramètres, fractions, support, unité sera poursuivi en fonction des demandes de la cellule SANDRE. Cette action inclut la participation aux réunions du groupe ad hoc méthodologies. En 2014, un travail sur les paramètres non classés comme « chimiques » mais relevant cependant de l'expertise de la fiche A est proposé. Par ailleurs, le travail entamé en 2013 sur la classification des paramètres en classes d'usage sera poursuivi.

2015 (BRGM, INERIS)

Le travail d'expertise sur les bases paramètres, fractions, support, unité sera poursuivi 2015 en fonction des demandes de la cellule SANDRE. Cette action inclut la participation aux réunions du groupe ad hoc méthodologies du SANDRE.

E2b : Mise à jour de la base SANDRE « méthodes »

Depuis 2010, AQUAREF a entrepris une mise à jour de la codification des méthodes à la demande de l'ONEMA, pour le SIE. L'analyse du contenu a engendré une réflexion sur l'utilisation qui est faite et qui pourrait être faite de champ « méthodes » sur les fichiers d'échanges de données de la surveillance. La structuration actuelle du code « méthodes » et le contenu assez varié des fiches méthodes conduisent à ne faire aucune valorisation de ce code.

2011-2012 (LNE)

La proposition a été faite début 2011 par le groupe ad hoc méthodologies du SANDRE pour revoir complètement la structure de cette codification des méthodes afin de la rendre utilisable pour l'exploitation des données en lien avec la route analytique qu'utilisent les laboratoires prestataires dans les programmes de surveillance. Différents scénarii ont été présentés en 2012 aux administrateurs de données (ADD), puis au groupe de pilotage du Sandre (GPS), qui ont privilégié un scénario en particulier, celui imposant une remise à plat complète de la codification, avec des implications informatiques importantes (Sandre, ADD et laboratoires) et sur le contenu des fiches méthodes. La dernière étape consiste à faire valider par le GCIB un plan d'action sur 3 ans, l'objectif final étant le rendu opérationnel de ce nouveau système dans les scénarii d'échanges entre les agence de l'eau, leurs laboratoires prestataires, et les ADD. D'autre part tous les aspects informatiques liés à cette nouvelle démarche devront avoir été examinés, notamment les contraintes des LIMS des laboratoires avec les associations de laboratoires, et les impacts sur les principales applications qui font appel au code méthode avec le Sandre. Le point de vue des laboratoires sur cette refonte de la codification et son impact à leur niveau sera également recueilli.

2013 (LNE, BRGM, INERIS)

La décision du GCIB (réunion du 20/09/12), est que soient poursuivis et achevés les travaux antérieurs (2010-2012) concernant la recherche bibliographique sur le découpage en routes analytiques des méthodes. Un « nettoyage » des fiches méthodes est aussi proposé en 2013.

2014 (LNE, BRGM, INERIS)

Il a été proposé de mettre en stand by cette action. Un suivi des réunions ad hoc traitant des méthodes sera cependant réalisé.

E2c : les formats d'échange référentiel (taxons)

2013 (IRSTEA)

Une mise à jour de importante a été initiée pour les groupes Phytoplancton, Diatomées et Macrophytes (cours d'eau et plans d'eau). Cette mise à jour vise à mettre en cohérence les données SANDRE avec l'évolution des méthodes de bioindication en cours de validation pour intégrer les

systèmes d'évaluation nationaux, les outils développés dans ce cadre, le basculement des données bancarisées dans des bases dédiées (Irstea, POMET) dans les systèmes du SIE (Naïades, Quadrige). De même, le référentiel Diatomées a dû être entièrement revu pour se conformer aux données versées dans Naïades.

Ce travail important a été achevé en 2013 .

2014 – 2015 (IRSTEA)

Il est prévu une maintenance continue pour intégrer les données nouvelles au fur et à mesure de leur production.

Un appui général au SANDRE sera également assuré pour l'ensemble des questions touchant aux thèmes hydrobiologiques (méthodes, paramètres, relation avec les autres thématiques, forme des dictionnaires et autres documents de référence).

E3 : Contrôle qualité des bases de données.

E3a – Expertise de données physico-chimiques

2013 (BRGM)

Expertise de données eau souterraine (BRGM) : une campagne exceptionnelle de recherche de substances émergentes dans les eaux souterraines de la métropole s'est déroulée en 2011. Certaines substances de cette campagne étaient des substances classiquement surveillées également dans les réseaux RCS et RCO de certaines agences. L'agence de l'eau Seine Normandie a ainsi pu collecter des données prélevées au même moment par une seule équipe de prélèvement puis analysées dans des laboratoires différents. L'objectif de cette action est d'expertiser ces données qui présentent parfois des écarts importants. Il s'agira notamment de vérifier si les écarts observés sont compatibles avec les incertitudes des laboratoires ou encore avec les données de dispersion issues des comparaisons inter laboratoires nationales. Il s'agira également, en cas d'écarts significatifs, de donner quelques pistes d'explication.

2014 (BRGM)

Etude comparative des données acquises sur les mêmes stations dans les réseaux DCE et dans les réseaux « Santé ».

La base ADES rassemble principalement des données d'analyses chimiques acquises dans le cadre des programmes de surveillance de la qualité des eaux souterraines pour la DCE. Elle rassemble aussi des données issues des contrôles des eaux de ressource pour la consommation humaine (analyses « santé »). Certains paramètres physicochimiques étant communs aux deux types de programme, il est proposé de réaliser une étude comparative de ces données.

E3b – Eléments de validation des données « macrophytes cours d'eau »

2014 (IRSTEA)

Le contrôle des données "macrophytes cours d'eau" issues des réseaux de mesure DCE, collectées pour bancarisation à Irstea, montrent un taux d'erreurs et de non-conformités non négligeable. Cette action consiste à dresser un bilan des erreurs constatées, à évaluer leur impact sur la qualité des données. L'analyse de ces erreurs et non-conformités permettra de formaliser des éléments de contrôle et de validation des données, susceptibles d'être intégrés dans un protocole plus général de qualification des données hydrobiologiques avant leur bancarisation :

Note sur les erreurs et non-conformités constatées sur les données "macrophytes cours d'eau" collectées dans les réseaux de mesure DCE, et proposition d'éléments de contrôle et qualification des données (Irstea).

E4 : Harmonisation des pratiques pour l'estimation des incertitudes de mesure

Objectif : Evaluer l'impact de la norme ISO 11352 comme outil d'harmonisation d'estimation des incertitudes de mesure

2015 (LNE)

Une étude sur l'impact de la norme NF ISO 11352 sur l'estimation des incertitudes par les laboratoires est proposée. Il s'agira, à travers une enquête réalisée auprès des laboratoires impliqués dans la

surveillance DCE (surveillance, police de l'eau, redevance...), de déterminer quelles ont été les modifications effectuées par les laboratoires depuis la publication de la norme et quelles en ont été les conséquences sur les incertitudes de mesure estimées. La mise en œuvre de la norme NF ISO 11352 comme vecteur d'harmonisation des pratiques sera ainsi investiguée.

4) Livrables attendus et jalons

| Produits de sortie | Utilisateur cible | Date prév. (T1/T2 /T3/T4) et année |
|---|--|------------------------------------|
| E1a1 – Annuel – Rapport d'étape : état d'avancement du programme de déploiement des solutions de références et/ou de MRC à matrice (LNE) Bilan 2013-2015 sur les actions réalisées pour déployer des outils en vue d'améliorer la traçabilité des mesures physico-chimiques dans les programmes de surveillance (LNE) | ONEMA, Laboratoires d'analyses, OCILs ONEMA, Laboratoires d'analyses, OCILs | T4/2015 T4/2015 |
| E1b – Rapport final : Protocoles et recommandations pour l'étalonnage des de la conductivité et de l'oxygène dissous pour les eaux salines, intégrant l'estimation des incertitudes d'étalonnage et /ou de mesure (Ifremer) Support de formation et CR de la première session de formation réalisée (Ifremer) | Laboratoires prestataires et/ou opérateurs | T4/2015 T4/2015 |
| E1c - Annuel – Liste des EIL proposés par les OCILs français Note : bilan des réunions avec OCILs (+CR), (INERIS) | OCILs, ONEMA | T1/2015 T4/2015 |
| E2a - Annuel – Bilan action maintenance des différents référentiels (INERIS, BRGM) | ADD, Agences, laboratoires prestataires | T4/2015 |
| E2c – Annuel – Bilan de la poursuite des travaux sur la révision et adaptations des référentiels taxons (IRSTEA) | ONEMA | T4/2015 |
| E4a – Note : Impact de la norme NF ISO 11352 sur l'estimation des incertitudes par les laboratoires. (LNE) | ONEMA, MEDDE, AE, Laboratoires d'analyses, | T4/2015 |

Thème F - Métrologie pour l'anticipation de la future surveillance et l'amélioration des connaissances sur les substances émergentes

1) Objectifs d'AQUAREF

Evaluer la faisabilité et les performances des dispositifs de mesure consacrés à l'amélioration des connaissances sur les substances émergentes.

2) Contexte de l'action dont travaux antérieurs

L'importance à accorder aux « substances émergentes » est entrée dans les nouvelles politiques environnementales (ex. au niveau national, le Plan National d'Action sur les micropolluants dans le milieu aquatique et le Plan National d'Action sur les Résidus de Médicaments, ou au niveau européen, la « Liste de vigilance » européenne introduite dans la nouvelle Directive NQE - 2013/39/UE du 12 août 2013).

Les substances d'intérêt sont très nombreuses (pharmaceutiques, perfluorates, produits chimiques à effet perturbateurs endocriniens, surfactants, etc.), sans tenir compte qu'une grande partie de métabolites et de produits de dégradation associés à ces composés ne sont pas du tout surveillés, ou pas encore identifiés aujourd'hui.

D'un côté, il existe un besoin d'amélioration des connaissances sur les substances émergentes individuelles déjà identifiées, notamment en termes d'analyse de ces composés et de leurs produits de transformation dans le milieu aquatique et évaluation de leurs effets sur l'homme et les écosystèmes.

De l'autre côté la surveillance de la qualité chimique des milieux fait actuellement face à des véritables défis techniques pour être en mesure de prendre en compte la multiplicité des familles de contaminants responsables de risques potentiels sur nos écosystèmes et sur la santé humaine via le milieu aquatique. Le besoin de développer et d'étudier l'applicabilité opérationnelle de stratégies intégrées est impérative si l'on veut couvrir la complexité de la contamination environnementale. Ces techniques permettent de prendre en compte les effets mélanges et d'identifier les polluants (molécules connues et inconnues - i.e. nouveaux contaminants émergents actuellement non recherchés) responsables des effets observés.

Dans ce contexte le réseau NORMAN sur les contaminants émergents se positionne au niveau européen avec un rôle d'interface entre la communauté scientifique et les politiques environnementales permettant ainsi d'accélérer le transfert des nouvelles connaissances et d'anticiper les stratégies de la future surveillance. La participation active des acteurs français dans le réseau NORMAN et le rôle moteur de l'INERIS et des membres d'AQUAREF dans ce réseau permettent d'améliorer le temps de réponse aux pouvoirs publics en France sur les questions posées sur les polluants émergents.

3) Description de l'action : étapes et calendrier

F1 - Appui à la révision des listes de substances à surveiller

F1a – 2013 Veille substances émergentes: Animation scientifique du Comité Experts Priorisation (CEP) (INERIS, BRGM, IFREMER)

Cette action a pour objectif la poursuite de la démarche de priorisation développée par le Comité Experts Priorisation (CEP) pour la définition des substances chimiques pour lesquelles des actions de

réduction, de surveillance ou d'acquisition de données scientifiques ou techniques complémentaires doivent être mise en œuvre. Il s'agit d'une action pérenne commencée en 2010 en réponse à l'action n°1 du Plan Micropolluants 2010-2013 (Plan National contre la pollution des milieux aquatiques par les micropolluants) qui préconise la mise en œuvre au niveau national d'une démarche harmonisée de priorisation des substances dans le milieu aquatique.

Le travail du CEP est conduit dans un cadre de collaboration mutuelle avec les experts du GT Priorisation des substances émergentes au sein du réseau européen NORMAN.

Le travail conduit par le CEP depuis 2010 a permis d'aboutir à:

- a) la rédaction du référentiel méthodologique de catégorisation et priorisation des substances selon les six objectifs énoncés dans l'action N° 1 du Plan Micropolluants (publication du Référentiel de priorisation, *Dulio et Andres, 2012*);
- b) la définition de la liste de substances prioritaires pour intégration dans l'étude prospective 2012 dans les eaux de surface en métropole et dans les DOM (catégorie 2 du référentiel);
- c) la proposition de la liste de substances spécifiques de l'état écologique pour chaque bassin (catégorie 1 du référentiel) ;
- d) la rédaction en 2013 du rapport « Propositions pour la sélection des substances de la feuille de route transition écologique (FRTE) » pour répondre à un des engagements de la Conférence Environnementale pour la Transition Ecologique du 14 et 15 septembre 2012 (Table ronde «Prévenir les risques sanitaires et environnementaux»).
- e) la définition en 2013 des critères pour la priorisation des « substances pertinentes à surveiller » et la définition d'une liste de substances proposées par le CEP pour inclusion dans la liste des « substances pertinentes à surveiller ».

En 2013 :

- **Révision de la liste de substances pertinentes à surveiller**

Suite au traitement des résultats de l'étude prospective 2012 dans les eaux de surface en métropole et dans les eaux souterraines et superficielles dans les DOM, et aux résultats de la surveillance régulière (2007 à 2011 sous réserve) l'INERIS animera la discussion au sein du CEP proposer de nouvelles « substances pertinentes pour la surveillance » à la DEB et aux Agences de l'Eau / Offices de l'eau.

- **Réflexion sur les besoins au niveau de développement / validation de méthodes pour l'analyse des contaminants émergents (INERIS, BRGM, IRSTEA)**

La réflexion portera :

- a) sur les substances qui ressortent de l'étude prospective 2012 comme substances fréquemment quantifiées mais pour lesquelles les méthodes analytiques sont à ce jour disponibles uniquement auprès des laboratoires de recherche (impliqués dans la campagne de mesure)
- b) sur les substances prioritaires de la Catégorie 4 du référentiel de priorisation (i.e. substances pour lesquelles des difficultés analytiques ont été identifiées) et qui n'ont donc pas été incluses dans la campagne de mesure.

Le livrable pour cette sous-action consistera en une note avec des recommandations au niveau des substances qui devront faire l'objet soit d'un développement analytique, soit d'une validation / transposition de la méthode au niveau de laboratoire de routine. Dans le cas des molécules pour lesquelles un développement de méthode serait nécessaire, différents scénarios seront proposés selon la capacité des laboratoires d'AQUAREF à prendre en charge ou non le travail analytique.

A noter que le travail de développement analytique qui sera pris en charge directement au sein des laboratoires partenaires d'AQUAREF, sera décrit dans le thème D du programme AQUAREF portant sur l'amélioration des opérations d'analyses physico-chimiques (à partir de 2014).

- **Mise à jour et évolution du référentiel méthodologique**

Cette sous-action se compose de deux volets complémentaires :

a) *Mise à jour régulière de l'information* pour la révision de la liste des substances candidates (« univers des substances chimiques ») et des données pour la priorisation des substances

L'INERIS conduit régulièrement une veille scientifique en lien avec les experts européens du réseau NORMAN (conclusions des workshops de NORMAN, résultats issues de projets de recherche, projets EDA, exercice de non-target screening, etc.) afin de permettre l'identification de nouvelles substances candidates aux futurs exercices de priorisation. IFREMER apporte une contribution à cette veille scientifique avec des informations sur les substances émergentes persistantes identifiées en milieu marin (en lien direct avec l'action pluri-annuelle sur les études prospectives de contaminants émergents en milieu marin coordonnée par IFREMER). Une amélioration de la liste des métabolites et produits de transformation à inclure dans l'« Univers des substances » est également prévue, à partir des travaux menés par ailleurs notamment par le BRGM (produits phytopharmaceutiques) et l'INERIS (biocides, substances chimiques).

L'INERIS, à travers son Portail sur les Substances Chimiques, valorise les données collectées ou générées au cours de ces travaux dans une base unique. Ce travail de fond, également en lien avec NORMAN, permet la mise à jour des données sur les propriétés des substances candidates (ex. PNECs, critères PBT et vPvB, PE, propriétés CMR, etc. amélioration de l'information actuelle et renseignement des données manquantes). Toutefois, si des substances sont identifiées comme étant d'intérêt et qu'un manque de données est identifié, des recherches spécifiques de premier niveau pour un nombre limité de substances pourront être entreprises, suite aux travaux du CEP.

b) *Evolution du référentiel méthodologique* de priorisation des substances

Pour ce qui concerne l'évolution du référentiel méthodologique de priorisation, différents aspects sont identifiés pour faire partie des activités du CEP:

- compatibilité du référentiel actuel avec les objectifs de priorisation pour les eaux souterraines
- amélioration des méthodes de priorisation des contaminants environnementaux à partir d'un état de l'art et de l'analyse critique des référentiels actuels
- amélioration de la méthodologie pour la prise en compte des substances instables, à entrées multiples, ou qui devraient être identifiées par leur appartenance à une famille.

A partir de 2014 le volet « Animation scientifique du Comité Experts Priorisation (CEP) » a été inclus dans la Fiche Thème 7 bis de la Convention INERIS-ONEMA.

F1a – 2015 Veille substances émergentes: besoins analytiques pour les substances priorisées sans méthodes à performances compatibles avec focus sur les métabolites de pesticides (BRGM)

Le règlement n°1107/2009 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques spécifie l'ensemble des études devant être conduites par le pétitionnaire dans le cadre des demandes d'autorisations de mise sur le marché ou les demandes de renouvellement. Selon cette directive un métabolite (c'est-à-dire tout métabolite ou produit de dégradation d'une substance active d'un phytoprotecteur ou d'un synergiste formé soit dans un organisme, soit dans l'environnement) est jugé pertinent s'il y a lieu de présumer qu'il possède des propriétés intrinsèques comparables à celles de la molécule mère en ce qui concerne son activité biologique, qu'il représente pour les organismes un risque plus élevé que la substance mère ou un risque comparable ou qu'il possède certaines propriétés toxicologiques qui sont considérées comme inacceptables. Les métabolites pertinents doivent alors être considérés comme les substances actives.

Chaque année, l'ANSES en charge des évaluations examine environ 2000 dossiers dont environ 300 concernent une demande d'autorisation sur le marché d'un nouveau produit ou son renouvellement après réexamen. Si les avis font état de l'existence des métabolites pertinents, il n'existe pas à ce jour de liste actualisée de ces métabolites pertinents rendant difficile une surveillance optimisée. L'ANSES sera donc sollicitée par AQUAREF afin d'établir une liste exhaustive sur la base des dossiers évalués depuis sa création. Cette liste sera comparée à différentes listes de surveillance existantes. Cette

comparaison permettra de mettre en lumière les molécules qui ne font l'objet d'aucune ou de peu de surveillance. Si les dossiers de demande de mise sur le marché doivent comporter des informations sur les méthodes analytiques des substances actives et métabolites pertinents, ces informations ne sont en revanche pas accessibles. Une revue bibliographique et des enquêtes auprès des laboratoires français seront effectuées afin de voir dans quelle mesure des méthodes sont disponibles ou non. Il s'agira d'évaluer leur performance mais aussi d'évaluer leur potentielle application pour une surveillance plus systématique des milieux aquatiques. Cet examen permettra enfin d'identifier les lacunes analytiques qui pourraient être par exemple être comblées, à terme, via AQUAREF.

Comparativement aux précédentes directives, le règlement n°1107/2009 voit son champ d'application élargi puisqu'il s'applique à la fois aux substances actives mais aussi aux synergistes, aux co-formulants et aux adjuvants qui doivent donc satisfaire aux mêmes critères d'approbation. Dans un deuxième temps, après examen des métabolites pertinents, ces substances seront également considérées.

Enfin, le cas échéant si cela est compatible avec le dimensionnement de l'action, l'examen sera élargi aux métabolites non pertinents mais pour lesquels un risque important de contamination des milieux aquatiques est mentionné dans les avis.

F1b – 2014 Retour d'expérience sur les campagnes de mesure exploratoires ESU /ESO 2011-2012

En 2014 un retour d'expérience sera effectué sur les actions / campagnes de mesure exploratoires ESO / ESU 2011-2012 (INERIS, BRGM).

Cette sous-action se focalisera en particulier sur les aspects analytiques, notamment sur les points suivants:

- échantillonnage (problèmes associés au manque de données sur les blancs de terrain, contaminations lors du prélèvement)
- performances analytiques : LQ (comparaison des LQ entre les laboratoires publics, prestataires, mode de détermination), contrôles qualité, incertitudes)
- difficulté des laboratoires lors de l'analyse des échantillons (problèmes de robustesse de méthode pour l'analyse de grande série d'échantillon, non respect des LQ annoncés, changement de méthode analytique)
- délai de rendu des résultats.
- Connaissance/possibilité de transfert des méthodes utilisées pour l'analyse des échantillons

Une comparaison entre les deux campagnes organisées en 2011 et 2012 pour les ESO sera effectuée.

Cette action inclura l'alimentation de la base de données NORMAN (EMPODAT).

L'action F1b est sans objet en 2015.

F1c – 2013 - Banques d'échantillons

Les banques d'échantillons peuvent servir comme outil pour capitaliser davantage les données de surveillance, et sont un atout sans égal pour observer rétrospectivement les tendances d'évolution de la contamination de l'environnement mais également de ses effets sur les organismes. Un colloque sur les banques d'échantillons en Europe avait été organisé dans le cadre des activités du réseau NORMAN en collaboration avec l'Agence Fédérale Allemande en Juin 2010 et une action INERIS avait été inscrite dans le programme AQUAREF en 2010 sur ce sujet. Cependant elle n'avait pas pu être abouti par faute de moyens (priorité donnée aux travaux sur la priorisation des substances à cibler dans la campagne de mesure exploratoire de 2012).

Sans objet en 2014.

Sans objet en 2015.

F2 - Développement des méthodes d'analyse / outils de surveillance en appui à la révision des futures listes (N.B. En 2013 le titre de l'action F2 était « Expertise Européenne »)

F2a – 2013 NORMAN (INERIS): Coordination et animation scientifique du réseau NORMAN en lien avec les activités au niveau national dans le domaine des contaminants émergents

Le réseau NORMAN, projet, à l'origine financé sous le 6ème PCRD par la DG RTD avec 17 partenaires, est aujourd'hui une association avec 50 membres payants de 19 pays européens et 2 membres canadiens. La liste des organismes qui font actuellement partie du réseau se trouve sur le site de NORMAN (www.norman-network >> About us >> Members).

Le réseau organise différentes activités scientifiques dans le domaine des polluants émergents telles que le maintien de bases de données, l'organisation de workshops et de groupes de travail, avec la production de Position Papers, l'organisation d'essais inter-laboratoires, etc. Il se positionne avec un rôle de mise en réseau de l'information sur les substances émergentes et d'interface entre la recherche et les politiques environnementales pour l'identification des contaminants émergents d'intérêt prioritaire. Une liste non exhaustive d'activités scientifiques organisées par le réseau NORMAN d'intérêt direct pour l'ONEMA, est présentée ci-dessous :

- Groupe de travail priorisation des substances émergentes
- EMPODAT : base de données d'occurrence sur les polluants émergents
- Application des échantillonneurs passifs dans la surveillance des micropolluants dans le milieu aquatique (EIL échantillonneurs passifs en 2011-2012 ; Expert Group meeting³ en 2013 pour la mise en œuvre des échantillonneurs passifs comme outil alternatif à la surveillance des micropolluants dans le biote)
- Groupe de travail EDA (Effect-Directed Analysis) et implications pour l'identification de substances d'intérêt prioritaires pour la surveillance
- Groupe de travail bioessais et biomarqueurs avec l'organisation en 2013-2014 d'un essai d'intercomparaison sur une batterie de bioessais *in vitro*
- NORMAN Massbank : base de données de spectres de masse à haute résolution en appui aux activités de screening non ciblé pour l'identification de nouveaux contaminants émergents (y compris les inconnus)
- Organisation en 2013-2014 d'un essai d'intercomparaison sur les méthodes de « non-target screening » sur des échantillons naturels d'eau de rivière (il s'agit d'une première au niveau international dans ce domaine) avec présentation des résultats au workshop qui aura lieu le 1—1è septembre 2014 (organisé par EI, Eawag et UFZ).

F2a – 2014 – A partir de 2014 cette action d'animation scientifique du réseau NORMAN a été incluse dans la Fiche Thème 7 bis de la Convention INERIS-ONEMA.

F2a – 2015 Transfert vers les opérationnels d'une méthode d'analyse de muscs synthétiques dans le biote marin par GC-MS (IFREMER)

Les muscs synthétiques sont largement utilisés en tant que fragrances depuis les années 80. Parmi ces composés les muscs nitro-aromatiques ont progressivement été remplacés par les muscs polycycliques en raison de leur toxicité pour l'homme et l'environnement. Ainsi le musc xylène (MX), l'un des principaux muscs nitro-aromatiques, a été classé parmi les substances vPvB (very Persistent and very Bioaccumulative) par l'ECHA (European Chemicals Agency) et intégré à la liste des produits chimiques devant faire l'objet de mesures prioritaires par la commission OSPAR. D'autre part, différents tests de toxicité ont été réalisés sur les muscs polycycliques ne montrant pas de risques significatifs. En revanche, ces composés présenteraient des propriétés bioaccumulatives dans les tissus adipeux, les effets à long terme de ces composés restent donc inconnus et à déterminer. Cette action vise à optimiser et valider une méthode d'analyse par GC-MS dans le biote marin pour 4 principaux muscs synthétiques pour un transfert vers les opérationnels. Cette méthode porte sur l'analyse du musc xylène (MX), du musc cétone (MK), du galaxolide® (HHCB) et du tonalide® (AHTN). Cette méthode a déjà été développée dans le cadre de l'action Veille-POP (convention

³ NORMAN Expert Group meeting "Linking Environmental Quality Standards and Passive Sampling", Brno, 3-4 July 2013

IFREMER-ONEMA) portant sur la contamination des mollusques intertidaux du littoral métropolitain par des polluants organiques émergents persistants. Cette étude a permis d'obtenir de premiers relevés d'occurrence qui seront complétés par de nouvelles campagnes en 2014 et 2015.

L'objectif de l'action en 2015 est d'optimiser une méthode d'analyse par GC-MS dans le biote marin pour 4 principaux muscs synthétiques pour un transfert vers les opérationnels (simplification du protocole). Cette méthode porte sur l'analyse du musc xylène (MX), du musc cétone (MK), du galaxolide® (HHCB) et du tonalide® (AHTN).

Enfin une validation de la méthode sera effectuée pour évaluer la performance et la robustesse de celle-ci.

F2b – 2015 - Non-target screening (BRGM, IRSTEA, INERIS, LNE) :

Actuellement, les recherches de polluants dans les milieux aquatiques s'effectuent par une approche orientée, se basant sur des listes de substances déjà identifiées et ciblées. Cependant beaucoup d'études dont celles mettant en œuvre les approches de type EDA (Effect Directed Analysis) ont démontré que de nombreuses autres substances, non caractérisées, étaient également responsables des effets perturbateurs constatés dans les milieux aquatiques.

La composition réelle en contaminants dans les milieux, en particulier pour ce qui concerne les polluants émergents, leurs métabolites et leurs produits de transformation, revête donc un véritable enjeu pour pouvoir établir une corrélation plus robuste avec les réponses écotoxicologiques.

En outre, l'exercice des campagnes exceptionnelles de 2011 et 2012 a montré la difficulté de prioriser des molécules pour lesquelles peu de connaissances existent et pour lesquelles les coûts de la surveillance restent élevés (multiplication des modalités analytiques).

La surveillance des milieux aquatiques est en train d'évoluer rapidement vers l'intégration systématique de stratégies bio-analytiques combinant outils biologiques et analyses physico-chimiques. L'application des techniques de non target-screening va donc devenir incontournable pour alimenter les réflexions sur l'évolution des listes de substances pertinentes à surveiller au niveau national pour les prochains cycles de gestion.

De plus, la définition d'un format commun de collecte de données et d'un protocole harmonisé pour la bancarisation systématique de données issues de techniques de non-target screening est un autre axe de développement possible, qui permettra la recherche à posteriori dans les échantillons de nouvelles molécules d'intérêt (i.e. aujourd'hui il n'est possible de conserver à long terme des échantillons d'eau ce qui représente un limite pour l'analyse rétrospective via des banques d'échantillons).

Les laboratoires en routine sont d'ores et déjà équipés des instruments de mesure permettant de conduire des approches de type non target screening. Il n'existe à ce jour aucun support normatif ou guide méthodologique fixant des recommandations ou des exigences, aucun outil de démonstration ou d'assurance de la qualité est à ce jour disponible. Aussi, afin d'anticiper la bancarisation de données de mesures issues de ces approches et afin d'en garantir la qualité, il apparaît primordial d'initier un travail au sein du consortium SQUAREF. Il est également nécessaire dès maintenant d'amener des éléments de réponses aux questions des acteurs en charge de la surveillance.

Le réseau NORMAN est très actif sur la scène européenne et internationale dans ce domaine (non-target screening et digital sample banking). L'effort est particulièrement porté par certains groupes (Eawag, UFZ, EI etc.) sur le développement de méthodologies adaptées et sur l'établissement de bases de données spectrométriques (NORMAN MassBank). NORMAN a lancé en 2013 le premier essai d'intercomparaison sur les méthodes de « non-target screening » appliquées à des échantillons naturels (eau de rivière). Les résultats de cette étude seront présentés et discutés au workshop qui aura lieu le 16-17 septembre 2014 (organisé par EI, Eawag et UFZ).

Cette évolution de la surveillance doit être intégrée activement par SQUAREF et en synergie avec nos partenaires européens afin de pouvoir servir les intérêts et demandes des pouvoirs publics en France.

Cette action consiste donc en deux volets complémentaires :

- 1) Rapport de positionnement sur les méthodologies de « non-target screening » : état de l'art, retour d'expérience sur l'EIL NORMAN pour partager les savoir-faire et pour avancer sur la proposition de méthodologies harmonisées (phase d'échantillonnage, méthodologies analytiques, traitement des données et bancarisation), et la stratégie de mise en œuvre pour la future surveillance;
- 2) Réflexion et étude de faisabilité pour l'organisation de campagnes de démonstration sur des sites pilotes. Il s'agira notamment d'échanger avec les agences de l'eau pour la sélection des sites de démonstration en fonction de différents objectifs (ex. élaboration de nouvelles listes de molécules d'intérêt dans le cadre des futures campagnes exceptionnelles, recherche des molécules responsables d'une « mauvaise » qualité écologique). Le dimensionnement de cette étude, la définition des modalités méthodologiques (échantillonnage, analyse, assurance qualité à mettre en œuvre, bancarisation des métadonnées...) seront discutées entre les différents acteurs.

Au vue de l'évolution rapide de ces nouvelles approches de surveillance, il est d'intérêt stratégique de pouvoir démarrer cette étude de faisabilité en 2015 afin de pouvoir lancer des actions expérimentales, potentiellement en collaboration avec NORMAN, dès 2016. Dans cette perspective il est à prévoir que des moyens d'action et des ressources plus conséquents devront être envisagés. Des échanges devront avoir lieu régulièrement entre les partenaires AQUAREF afin de partager leurs expériences sur ces nouvelles méthodologies et affiner les possibles stratégies analytiques à développer.

C'est bien la synergie et la complémentarité des partenaires du consortium AQUAREF qui permettra de conduire cette action :

- connaissances techniques analytiques : BRGM et IRSTEA sont équipés d'instruments et l'IRSTEA a directement participé à l'essai organisé par le réseau NORMAN ;
- besoins métrologiques et méthodologiques pour assurer la qualité des données bancarisées : LNE, INERIS, BRGM.

AQUAREF a la capacité de par son consortium de prendre une part importante dans l'intégration de ces nouvelles approches dans la DCE. Les laboratoires européens (Allemagne, Suisse, Pays-Bas, Slovaquie, etc.) sont précurseurs mais l'intégration des membres d'AQUAREF est réelle et doit être soutenue au niveau national pour garder un intérêt et jouer un rôle décisionnel.

F2c – 2015 Outils biologiques (INERIS, IRSTEA) (N.B. Cette action portait le code F1d en 2013 et en 2014). Sans objet en 2015 en attente de la création du GT national.

L'intérêt de l'utilisation d'indicateurs biologiques dans différents contextes de surveillance des milieux aquatiques et des rejets est aujourd'hui reconnu au niveau national et européen.

Pour ce qui concerne l'amélioration des connaissances sur les polluants émergents, le développement des outils biologiques et de stratégies intégrées combinant analyses biologiques et chimiques (approche dite « EDA », Effect-directed analysis), s'impose comme une stratégie de choix pour la prise en compte des effets mélanges et pour l'identification des polluants (molécules connues et inconnues - i.e. nouveaux contaminants émergents actuellement non recherchés) responsables des effets observés.

Au niveau européen, les travaux du CMEP (suite du travail initié par GT NORMAN sur les biomarqueurs et bioessais) ont amené à la réalisation d'un inventaire (en cours de finalisation) des outils biologiques disponibles pour la surveillance des milieux aquatiques (avec utilisation potentielle dans les programmes de contrôle de la Directive Cadre sur l'Eau) à partir d'une enquête menée auprès d'organismes de recherche européens, intégrant également les réponses obtenues au niveau national.

Quant aux travaux spécifiques du réseau NORMAN, le GT « Bioessais et biomarqueurs » reprendra ses travaux en 2012 sous la nouvelle coordination de l'Université d'Aachen (Allemagne) en liens avec les activités du GT EDA (Effect-directed analysis) et la récente mise en œuvre (2011) de NORMAN MassBank (<http://massbank.normandata.eu/MassBank>) base de données de spectres de masse à haute résolution, hébergée par UFZ et qui fait partie depuis Mai 2012 du consortium mondial MassBank (<http://www.massbank.jp>) dans le cadre des activités du réseau NORMAN en appui à l'EDA et en général dans les activités de screening non ciblé pour l'identification de nouveaux contaminants émergents.

Faisant suite au séminaire sur le développement et la validation des biomarqueurs et bioessais organisés en 2010 par l'INERIS, l'IFREMER et l'ONEMA et afin d'assurer un lien au niveau national avec les travaux menés au niveau européen (NORMAN, WG-E CMEP), un GT "Bioessais et Biomarqueur" va donc être créé en France sous l'égide de l'ONEMA. Ce GT qui sera constitué d'experts scientifiques et de gestionnaires de l'environnement devrait se pencher sur des questions de recherche (choix des outils, stratégie d'utilisation, interprétation des résultats...) mais également sur les aspects liés au transfert de ces outils biologiques de la sphère de la recherche vers la sphère opérationnelle. Ce GT dont les travaux permettront d'orienter les travaux de recherche sur la thématique biomarqueurs et bioessais, pourra également servir de support pour la réalisation de travaux pré-normatifs réalisés dans le cadre de l'action G du programme AQUAREF.

Dans le cadre de cette sous-action, l'INERIS assurera la co-animation de ce GT en collaboration directe avec l'ONEMA.

Sans objet en 2013 et en 2014

A partir de 2015 cette sous action intégrée sous la Fiche Action G.

4) Livrables attendus et jalons

| Produits de sortie | Utilisateur cible | Date prév. (T1/T2/T3/T4) et année |
|--|-------------------|-----------------------------------|
| F1a – • Etude des capacités analytiques, des méthodes disponibles pour les métabolites pertinents de pesticides et synergies identifiés à partir des dossiers d'autorisation de mise sur le marché de l'ANSES (BRGM) | Onema, AE, DEB | T4/2015 |
| F2a – Fiche méthode : Analyse de muscs synthétiques dans le biote marin (IFREMER) | laboratoires | T4/2015 |
| F2b – Rapport de positionnement sur les techniques de non-target screening et étude de faisabilité pour l'organisation d'une campagne de démonstration sur des sites pilotes (BRGM, IRSTEA, INERIS, LNE) | Onema, AE, DEB | T4/2015 |

Thème G – Méthodes et technologies innovantes

1) Objectifs d'AQUAREF

Répondre aux futures exigences de la DCE ; développer, harmoniser et transférer des outils innovants de prélèvement et d'analyse pour l'identification et la quantification des substances chimiques dans les eaux. Disposer d'informations opérationnelles sur le domaine d'application et la validité des nouveaux outils de prélèvements et d'analyse.

2) Contexte de l'action dont travaux antérieurs

De nouveaux outils doivent être développés et mis en œuvre dans le but de diminuer les coûts actuels de la surveillance et d'améliorer les performances des méthodes, ou encore d'améliorer la représentativité des mesures dans le futur. Le développement et la maîtrise de nouveaux outils d'échantillonnage intégratifs dans le temps permettront, par exemple, d'intégrer le suivi des concentrations de certains micropolluants dans les milieux aquatiques récepteurs et ainsi de mieux caractériser la contamination chimique d'un écosystème aquatique. La surveillance du milieu aquatique peut ainsi être envisagée sous d'autres formes que celles habituellement proposées dans les textes réglementaires relatifs à la surveillance surtout en termes de méthodes complémentaires. Pour autant, les techniques alternatives doivent faire l'objet d'une attention aussi importante que les techniques « usuelles » en termes de validation de protocoles, de métrologie et encadrer clairement les performances de ces outils alternatifs. Il peut s'agir de la mesure de paramètres physico-chimiques ou de micropolluants in situ ou en continu, voire de méthodes complètement innovantes qui visent plus à mesurer les effets de manière à conjuguer par la mesure des effets, l'impact des mélanges de substances sur le biote.

Les échantillonneurs passifs permettent de concentrer les contaminants et offrent de grands avantages par rapport aux prélèvements classiques d'échantillons d'eau. En effet, ces techniques permettent d'obtenir des mesures intégrées sur la durée d'exposition, ainsi qu'une diminution des limites de détection et de quantification. Les travaux récents ont conduit à la diffusion de plusieurs fiches méthodes détaillées ainsi qu'à la mise en œuvre d'un essai d'intercomparaison in situ pour des substances prioritaires.

On peut ici rappeler certaines actions AQUAREF concernant les échantillonneurs passifs, qui sont parvenus à terme lors de l'exercice 2012 :

- Rapport de synthèse sur les résultats de l'essai d'inter-comparaison sur les échantillonneurs passifs organisé en 2010 et compte-rendu de la journée de restitution EIL échantillonneurs passifs ;
- Actes du séminaire sur les échantillonneurs passifs organisé par Ifremer en novembre 2011 ;
- Fiches méthode nouvelles ou révisées sur les échantillonneurs passifs (SPMD, membranes silicone, Chemcatcher, LDPE) pour analyse des PCB ;
- Rapport d'essais « Développement POCIS et DGT en milieu marin ».

Un certain nombre d'actions AQUAREF menées en 2012 sur ces sujets ont vocation à se poursuivre en 2013-2015, telles celles concernant l'harmonisation des pratiques d'étalonnage des échantillonneurs passifs et l'estimation des incertitudes sur les outils existants ; les développements pour la mesure des composés très polaires, ainsi que celui de techniques récentes, comme l'utilisation de barreaux agitateurs (SBSE) en tant que préleveurs passifs (« passive SBSE ») ; la proposition d'une grille de lecture à destination des opérationnels et la préparation de support de formation à leur utilisation (depuis le déploiement jusqu'à l'analyse en laboratoire).

Par ailleurs, les travaux conjoints du groupe de travail dans le contexte des filières vertes, co-animé par les ministères de l'industrie et de l'écologie initié en 2010, visant à développer une filière française d'innovation de la mesure en particulier dans le domaine de la qualité de l'eau, ont montré qu'une des actions importantes consistait à préparer un « label » visant à garantir un niveau de performance et de qualité des outils de mesure in situ, en continu ou alternatif.

Un nouveau domaine d'appui proposé porte sur les outils biologiques. Cette décision fait suite aux débats du séminaire organisé par INERIS, IFREMER et ONEMA en novembre 2010 sur le

développement et la validation des biomarqueurs et bioessais pour la surveillance des milieux aquatiques, dont les conclusions mettent en avant l'importance d'harmoniser les méthodes de mesures et d'interprétation des données issues de ces nouvelles approches.

Enfin, une réflexion a été engagée sur les techniques innovantes en laboratoires d'analyses.

AQUAREF propose dans le cadre de cette fiche de poursuivre ces travaux sur les outils innovants suivant les 3 actions suivantes :

- Développement et validation des échantillonneurs passifs
- Capteurs en ligne, mesure in situ
- Les outils biologiques

Les objectifs visés sont les suivants :

- ✓ Développer, harmoniser et transférer des outils innovants de prélèvements et d'analyses pour l'identification et la quantification des substances chimiques et pour l'identification des effets biologiques.
- ✓ Disposer d'informations opérationnelles sur le domaine d'application et la validité des nouveaux outils de prélèvements et d'analyse.

3) Description de l'action : étapes et calendrier

G0°- Pilotage du thème (IRSTEA –G1 et G3, LNE- G2)

L'objectif de cette action est d'assurer l'animation de la programmation des actions relatives à l'amélioration des opérations d'échantillonnage et de réaliser le suivi de l'avancement et de la finalisation (livrables) des travaux du thème.

G1 - Développement et validation des échantillonneurs passifs : des outils de prélèvement intégrateurs pour l'analyse des substances

G1a – Approche quantitative sur les outils existants :

Objectif : Améliorer les performances, en terme de quantitativité, des outils d'échantillonnage passifs les plus fréquemment utilisés (notamment par les partenaires d'AQUAREF) pour les substances organiques (hydrophobes / hydrophiles) et les métaux, en fonction du milieu d'exposition (eaux souterraines / eaux douce / eaux marines).

Plus spécifiquement, il s'agit d'étudier la calibration *in situ* de ces outils et démontrer leurs potentialités. On vise à finaliser un guide des bonnes pratiques sur les méthodes de calibration (détermination des constantes d'étalonnage des POCIS, Cf. tableau des Rs). Ces travaux devraient aussi permettre d'avancer pour 2015 sur un schéma pour l'applicabilité des échantillonneurs passifs en eau de surface et eau souterraine dans le cadre des programmes de surveillance DCE.

Applications prévues sur POCIS (pesticides, médicaments et certains perturbateurs endocriniens) et sur DGT (métaux).

➤ **Etudier l'étalonnage in situ pour application dans les eaux de surface (IRSTEA, BRGM)**

Suite des études 2012 sur l'harmonisation des pratiques de détermination des constantes d'étalonnage (calibration) pour les échantillonneurs passifs de type POCIS. Les travaux initiaux ayant porté uniquement sur les pesticides, les phases d'étalonnage seront étendues aux médicaments et certains perturbateurs endocriniens en 2013-2015.

2013

Plus spécifiquement, il sera fourni en 2013 :

- les données d'étalonnage en laboratoire de composés parmi des pesticides, médicaments ou perturbateurs endocriniens. Chaque composé devra avoir été étalonné par au moins

l'une des trois équipes impliquées dans cette action (systèmes de calibration d'IRSTEA et du BRGM).

- la création d'un tableau des constantes (taux d'échantillonnage, Rs) issues (1) de l'étalonnage en laboratoire et (2) de la littérature (après sélection des Rs pertinents, i.e. obtenus dans des conditions équivalentes à celles mise en œuvre à IRSTEA et au BRGM).

2014

Mesure en labo de Rs complémentaires : une calibration sera effectuée au BRGM pour les molécules d'intérêt identifiées à ce jour (fluoroquinolones et autres vétérinaires, substances sorties hospitalières (ifosfamide) et autres molécules identifiées d'ici la fin de l'année en fonction des capacités analytiques du BRGM. (ex. composés identifiés dans la CAMPEX et non référencés dans la table commune). (action BRGM)

➤ **Etudier l'étalonnage in situ pour application en eau souterraine (BRGM, IRSTEA)**

Les échantillonneurs passifs ont été beaucoup testés afin d'évaluer leurs performances pour la surveillance des eaux de surface. A l'inverse très peu d'études sont disponibles pour connaître les capacités de ces outils en eau souterraine. Une première étude a été réalisée en 2010 par le BRGM dans le cadre d'AQUAREF. Cette action a permis d'identifier quelques pistes de réflexion et a soulevé des questions techniques sur la calibration de ces outils en eau souterraine. Cette étude a par ailleurs montré des résultats encourageants sur la très bonne capacité de détection de certains polluants émergents par rapport aux analyses classiques.

Cette action d'ampleur qui se poursuivra sur 2 années vise à appliquer deux types d'outils d'échantillonnage passif (POCIS pour pesticides et résidus de produits pharmaceutiques principalement et DGT pour les métaux) sur 3 sites de caractéristiques géochimiques et hydrologiques différentes. Ces sites seront choisis avec des agences de l'eau et le BRGM parmi les stations des réseaux DCE. La particularité de l'étude sera entre autre de réaliser une surveillance semi continue sur une durée de 6 mois. Ce suivi à pas de temps rapproché, devrait permettre de répondre à plusieurs questions concernant la calibration de ces outils ainsi que sur les performances comparées d'une surveillance par échantillonnage passif et d'une surveillance par échantillonnage ponctuel.

D'autre part, ces essais devraient permettre d'accéder à des données de calibration obtenues in situ sur les 3 sites étudiés. Ces données pourront être comparées aux résultats qui seront obtenus dans le projet ANR ORIGAMI coordonné par le BRGM qui a pour objectif de calibrer les échantillonneurs passifs en laboratoire dans un système permettant de simuler les faibles circulations d'eau caractéristiques des eaux souterraines.

2013

- T1-T2 : choix des sites et préparation des campagnes
- T3-T4 : 1ère campagne de 3 mois sur les 3 sites

2014

- T3: 2ème campagne de 3 mois sur les 3 sites
- T4 : exploitation résultats (Rs in situ)

2015

➤ **G1a-1- Optimiser l'étalonnage en laboratoire pour les substances hydrophobes (IRSTEA)**

Cette action propose d'optimiser l'étalonnage en laboratoire pour les substances organiques hydrophobes de la DCE (pesticides tels que chlorpyrifos-ethyl, chlorfenvinphos, ...), pour obtenir une mesure quantitative par « passive SBSE ». Le système d'étalonnage de l'outil passive SBSE actuellement utilisé à Irstea (Lyon) est un système ouvert et dynamique, comprenant un dopage continu de l'eau avec des pesticides afin de compenser les processus d'adsorption des molécules les plus hydrophobes sur les composants du système et de maintenir une concentration stable dans le temps. Nous prévoyons d'améliorer ce système, notamment vis-à-vis du maintien de concentrations constantes en micropolluants en prenant en compte conjointement les contraintes hydrodynamiques (homogénéité des conditions d'écoulement dans l'enceinte) et chimiques (stabilité des concentrations).

- **Améliorer les connaissances sur l'applicabilité in situ des outils d'échantillonnage passif en milieu continental (IRSTEA, BRGM, IFREMER, LNE)**

2014

- Application in situ en milieu continental (IRSTEA coord.)

Réflexion à mener à partir des informations existantes sur les projets de déploiement réalisés en milieu continental et milieu marin + cahier des charges à élaborer. Identifier quelques outils/molécules (ex : POCIS/pesticides-pharmaceutiques, SPMD/PCB-HAP, DGT/métaux cations) sur lesquels avancer dans le transfert aux opérationnels pour une mise en œuvre dans les eaux continentales (via laboratoire prestataire). Mesure des performances et limites de la mise en œuvre in situ.

Suite aux demandes de la DEB concernant le sujet des échantillonneurs passifs pour la surveillance de la DCE, cette action est reportée à 2015 (Cf. point 2- ci-après) ; elle a été remplacée par l'organisation d'un workshop sur les échantillonneurs passifs, organisé à Irstea en novembre 2014.

- Détection des pics de pollution (BRGM coord.)

Les deux principaux avantages mis en avant pour une utilisation des échantillonneurs passifs sont leur capacité de préconcentration mais aussi leur capacité à rendre un résultat intégré sur la durée d'exposition, c'est-à-dire permettant de rendre compte de façon plus représentative de l'état de la masse d'eau pendant cette période. Cette deuxième propriété sous-entend que les échantillonneurs sont capables de rendre compte, d'intégrer de façon suffisamment rapide des changements de concentration dans le milieu. Cette caractéristique des échantillonneurs a souvent été mise en avant mais semble avoir pour l'instant été peu étudiée. Il est proposé dans une première phase (2014) de réaliser un état de l'art bibliographique des données disponibles dans la littérature, incluant les informations disponibles y compris chez les partenaires d'AQUAREF.

2015

- G1a-2- Application in situ en milieu continental (IRSTEA coord.)

Elaboration d'un cahier des charges pour organiser l'exposition des EP in situ large échelle en vue de répondre à certains objectifs opérationnels identifiés dans la grille DCE/Echantillonneurs passifs. Il s'agira notamment de fixer les molécules à échantillonner, les échantillonneurs à tester, les sites, le nombre de réplicats et les paramètres connexes à analyser. Ce travail sera réalisé en collaboration avec les agences de l'eau pour le choix des sites et la possibilité de comparer les résultats avec les mesures des réseaux RCO, RCS.

- Détection des pics de pollution (BRGM, IRSTEA)

G1a-3- Suite à la synthèse bibliographique de 2014 organisation d'essais pour documenter le comportement (réactivité, intégration par les passifs) des échantillonneurs passifs face à différents types (intensité/ durée/ fréquence) de pics de pollution. Application aux POCIS, choix de molécules « restreint » représentatif des caractéristiques des molécules d'intérêt (différents temps de latence, durée période intégrative) (BRGM)

G1a-4- Essais « passive SBSE » pics de contamination pesticides (IRSTEA)

Des essais en milieu contrôlé de laboratoire seront réalisés pour simuler différents scénarios de contamination des eaux par les pesticides afin d'évaluer dans quelle mesure les « passive SBSE » intègrent les variations de concentrations. En parallèle, IRSTEA étudiera la transférabilité de l'outil « passive SBSE » à la mesure des pesticides dans les eaux de sub-surface (piézomètre) (rapport d'étape en 2015, rapport final en 2016).

- **Etudier la robustesse de la mesure in situ par DGT pour les métaux de type oxy-anions (IRSTEA)**

La configuration classique de la DGT permet de mesurer les métaux cationiques dont certains font partie de la liste des substances prioritaires de la DCE ou des substances spécifiques de l'état écologique. Récemment, plusieurs études se sont focalisées sur l'utilisation de résines spécifiques, notamment à base de ferrihydrite ou de dioxyde de titane (résines chargées positivement), pour capter l'As dissous. Ces études ont principalement porté sur des mesures en laboratoire ou sur la mesure de l'As dissous total dans les eaux de surface, mais peu d'études en milieux naturels ont été publiées. Pour rappel, ces outils permettent d'intégrer la mesure dans le temps et d'abaisser les limites de quantification.

2014

Choix du type de DGT et définition des performances de l'outil pour mesurer les métaux non cationiques (oxy-anions, non mesurables avec DGT « classique »), à partir de la littérature existante et des travaux des partenaires AQUAREF. Rédaction d'une Fiche méthode. Il s'agit en particulier de mesurer As, métalloïde de l'état écologique DCE.

2015

G1a-5- Pour l'année 2015, nous proposons de travailler plus spécifiquement sur l'applicabilité des DGT-ferrihydrite (ou en complémentarité d'autres résines) pour mesurer les différentes espèces redox inorganiques de l'arsenic (arsenic III et arsenic V). [Action non retenue en 2014.](#)

- **Améliorer les connaissances sur le contrôle de la mesure in situ DGT pour la mesure des métaux** (cations, As et Hg) (IRSTEA)

2015 (suite des développements nouveaux outils 2014 en G1c)

G1a-6- Depuis plusieurs années, les laboratoires de recherche montrent un intérêt vis-à-vis de l'outil DGT pour la mesure des contaminants inorganiques dans les eaux de surface. Cet engouement a poussé un grand nombre de laboratoires à confectionner eux même leurs gels diffusifs, leurs phases réceptrices pour monter leurs DGT. Or, la réalisation « home-made » de ces outils n'est pas simple et suggère de contrôler parfaitement les conditions de propreté lors du montage et de contrôler son outil vis-à-vis des analytes mesurés (e.g. caractérisation des coefficients de diffusions). De plus, les laboratoires utilisent des résines différentes et/ou des gels diffusifs réalisés à partir de réactif de qualité différente. Cette constatation suggère de prendre des précautions dès lors que des résultats DGT veulent être comparés.

Nous proposons ainsi de réaliser un essai inter-laboratoire sur une rivière contaminée en déployant les DGT « Home-made » de plusieurs laboratoires ainsi que des DGT commerciales pour la mesure des métaux cationiques, de l'arsenic et du mercure. L'objectif de cet essai aura pour but de montrer si la mesure DGT est similaire entre différentes DGT « Home-made » et s'il y a un biais vis à vis de DGT commerciales (en termes de niveaux des blancs, masses accumulées et concentrations calculées).

G1b : Approche incertitude et assurance qualité

Objectif : Estimer des incertitudes en laboratoire et in situ pour différents types d'échantillonneurs intégratifs.

- **Etude de la robustesse de la mesure in situ pour différents types d'échantillonneurs passifs - influence des paramètres physico-chimiques en laboratoire et in situ (IRSTEA)**

L'objectif général de ces travaux, commencés en 2012, est tout d'abord d'obtenir des données sur la variabilité de la réponse dans des conditions contrôlées en laboratoire ; et ensuite d'étudier la sensibilité de ces outils à différents scénarios d'exposition (i.e. influence de la matière organique, température,...) lors de l'étalonnage/échantillonnage de pesticides.

Deux outils (POCIS et passive SBSE) ont été étudiés dans des canaux expérimentaux (réplicats en répétabilité, sous différentes conditions d'exposition, telles que vitesse du courant, concentration, température, nature de l'eau...) pour se mettre en conditions de fidélité intermédiaire intra-laboratoire. Un rapport final présentera la démarche expérimentale et les résultats obtenus sur la comparaison des 2 outils en termes d'efficacité (taux d'échantillonnage Rs) et de répétabilité, selon les molécules ciblées (selon hydrophobie notamment).

La suite de l'étude (2013-2014) portera sur la sensibilité des outils POCIS et SBSE selon différents scénarios d'exposition ; évaluation en laboratoire et in situ, en s'appuyant sur le panel de stratégies d'échantillonnage déployées (site Morcille-Ardières).

2013

Les expérimentations en milieux contrôlés ont été réalisées en 2013 pour l'outil passive SBSE pour les pesticides plus hydrophobes. Le rapport final présente les deux types d'expérimentations mis en œuvre en fonction de la taille de l'outil et des caractéristiques des pesticides étudiés (difficultés amplifiées avec les pesticides hydrophobes pour maintenir des niveaux de concentration constants lors des expérimentations).

2014

Etude des constantes cinétiques d'accumulation pour les outils SBSE et POCIS lors d'un étalonnage in situ. Les expositions de terrain seront réalisées sur le site de l'Ardières en testant notamment l'influence de la vitesse du courant (pour une température et charge en matière organique données) sur la robustesse des données.

2015

Etudier la robustesse de la mesure in situ pour différents types d'échantillonneurs passifs selon différents scénarios d'exposition ; (POCIS/SBSE – pesticides, y compris SP DCE, diuron, atrazine, chlorpyrifos-ethyl, chlorfenvinphos, ...). Il est proposé en 2015, le déploiement des outils POCIS et passive SBSE sur un autre site d'études avec des cultures différentes (nature de pesticides et dynamique de transferts différentes) et à une autre saison (effet température sur l'évaluation in situ des cinétiques d'accumulation). Rapport final.

➤ **Démarche globale d'estimation des incertitudes pour les échantillonneurs intégratifs (LNE, IRSTEA, BRGM)**

L'objectif est de proposer une démarche d'estimation des incertitudes basée sur la définition des mesurandes, l'inventaire des sources d'incertitudes et sur l'estimation des différentes contributions à l'incertitude de mesure.

Le LNE a identifié et proposé dans son livrable 2009 « la vision métrologique sur les approches intégratives de suivi de l'environnement » des moyens et/ou des approches métrologiques à envisager afin de progresser dans la validation de ces outils émergents et dans la qualité, la traçabilité et la comparabilité des données de mesure.

Le déploiement de ces nouveaux outils de surveillance nécessite d'assurer la qualité et la fiabilité des données de mesure. Parmi les points critiques, il apparaît nécessaire de s'interroger sur les niveaux d'incertitudes associées aux données de mesure.

Cette action a démarré en 2012, par la définition des mesurandes et l'inventaire des sources d'incertitudes (méthode 5M et approche process) pour les couples échantillonneurs intégratifs – polluants sélectionnés tels que DGT-métaux et les POCIS-pesticides.

2013

Il est proposé d'appliquer la même démarche que pour les DGT-métaux et les POCIS-pesticides aux SPMD-HAP, afin de couvrir d'autres molécules potentiellement échantillonnées par échantillonneurs intégratifs.

Il est aussi proposé en 2013 de rechercher, pour les DGT-métaux et les POCIS-pesticides, l'approche la mieux adaptée pour estimer les différentes contributions à l'incertitude de mesure (budget d'incertitudes). Ce travail inclura la recherche d'informations complémentaires (bibliographie, données AQUAREF incluant l'essai d'intercomparaison réalisé en 2010, les essais sur la calibration des différents outils, ainsi que les résultats issus de l'estimation des incertitudes réalisée par IRSTEA par exemple) et la conception de plans d'expérience en fonction des besoins identifiés.

2014

Sans objet en 2014

2015

Sans objet en 2015

2016-2018

En fonction des discussions et conclusions techniques livrées par les groupes experts au sein d'AQUAREF mais également au sein des réseaux d'experts européens, notamment en 2014, un programme d'actions sera proposé. Il pourrait entre autres proposer un guide de méthodologie pour estimer les incertitudes de mesure pour les échantillonneurs intégratif. Ce guide pourrait inclure la description de la démarche générale à suivre en intégrant des recommandations, ainsi que les spécificités liées aux différents types d'échantillonneurs intégratifs.

G1c – Nouveaux outils ou nouvelles applications d'outils existants

Objectif : développer et explorer de nouveaux échantillonneurs passifs prometteurs, en termes notamment d'application à de nouvelles molécules d'intérêt ; développer des systèmes automatisés et portables permettant d'échantillonner et concentrer, in situ (eaux douces et salées) et en laboratoire, les contaminants organiques (hydrophobes et polaires).

➤ **Développement pour composés très polaires (IRSTEA)**

En 2012 des travaux ont porté sur l'échantillonnage passif des pesticides acides (ex. métabolites ESA et OA des chloroacétanilides, aryloxyacides, sulfonylurées...), car aucun outil n'existe actuellement pour cette classe de composés alors qu'il existe une grande variabilité des concentrations dans les milieux (composés très mobiles et fugaces). De plus, pour certaines classes, on ne retrouve les substances qu'à de très faibles concentrations. Une première version de fiche méthode a été réalisée fin 2012 sur la base d'une configuration POCIS mais en modifiant la phase réceptrice (résine échangeuse d'anions plus adaptée pour ce type d'analytes). Toutefois, des phénomènes de compétition étant envisageables, il a été évalué dans un premier temps les interférences possibles avec des ions inorganiques (nitrate par ex.).

2013

Il est prévu la mise à jour de la fiche méthode déjà produite avec notamment des données issues d'un étalonnage *in situ* (étape de validation afin de montrer l'applicabilité et les performances de l'outil en conditions réelles de terrain). Par la même occasion, l'influence possible de la MOD sera évaluée.

2014

En 2014, un rapport de synthèse fera l'état de l'art des connaissances relatives à l'échantillonnage passif des composés polaires ionisables ou amphiphiles (par ex. le POCIS dans sa configuration commerciale est souvent inadapté), puis décrira les premiers développements et solutions proposés dans la littérature mais aussi envisagés au sein d'Irstea. Cette revue portera sur les quelques données existantes à propos des résidus pharmaceutiques, des PFOS/PFOA et surtout des herbicides anioniques.

2015

G1c-1- Le rapport de synthèse réalisé en 2014 sera suivi par la rédaction d'une fiche méthode sur la DGT organique qui pourrait constituer une alternative à la configuration POCIS, notamment dans le but de s'affranchir des phénomènes de compétition ou les biais sur les Rs, donc l'estimation des concentrations in situ, liés à l'agitation du milieu. La technique DGT sera notamment mise en œuvre dans le cas du glyphosate et de l'AMPA pour lesquels aucun dispositif commercial n'est adapté. Ceci passe par l'étude en laboratoire des phases réceptrices (par ex. oxyde de Titane), la détermination des constantes de diffusion et l'influence de quelques paramètres influents tels que le pH ou la température.

Il est également proposé en 2015 une phase de déploiement et d'étalonnage *in situ* dans des cours d'eau. Cette phase d'étude in situ comportera également un volet sur la comparaison entre la donnée issue de la technique DGT avec la phase dissoute et totale des eaux via l'application de la méthode MA-01 (étendue à la fraction particulaire dans la programmation 2014 du thème D), ceci dans une perspective de comparabilité avec l'analyse de l'eau totale pour les substances organiques.

➤ **Développement de nouvelles phases pour la « passive SBSE » (IRSTEA)**

Suite de l'action démarrée en 2011 qui a porté sur l'apport de l'outil SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) en tant qu'échantillonneur passif pour la mesure dans les eaux de surface de molécules d'hydrophobie intermédiaire (moyennement polaires à hydrophobes), telles que certains pesticides. Ces travaux viennent en complément de l'utilisation de la SBSE comme outil d'extraction en laboratoire (Cf. Fiche Méthode MA-15).

2013

Nous proposons d'étudier les capacités de nouvelles phases pour mieux capter certaines des molécules ciblées et abaisser le coût de ces outils (i.e., tiges en PDMS, avec fonctionnalités pour élargir polarité des pesticides fixés). Des essais cinétiques seront réalisés pour une géométrie de l'outil à optimiser.

2014

La recherche de nouvelles phases absorbantes se poursuivra en 2014 pour les pesticides (amélioration des performances des tiges en PDMS – ou Tige Silicone - à faible coût, utilisation de nouveaux matériaux pour échantillonner des pesticides moyennement polaires comme les fongicides). Evaluation des performances des outils en laboratoire (comparaison des capacités d'accumulation de pesticides sélectionnés et premières évaluation des cinétiques d'accumulation).

2015

G1c-2- Le déploiement des outils synthétisés et sélectionnés en 2014 de type Tige en PDMS ou « Tige Silicone » sera poursuivi par des études de calibration en laboratoire et de premières applications in situ, (comparaison des performances avec la passive SBSE). Note de synthèse en 2015 sur l'ensemble des travaux réalisés sur le sujet (rapport final).

Perspectives : Nous étudierons la possibilité d'élargissement de cet outil à d'autres molécules prioritaires DCE (pesticides et autres molécules d'hydrophobie moyenne) en 2016.

➤ **Étalonnage du Chemcatcher pour des pesticides hydrophobes (IRSTEA)**

2015

G1c-3- Le Chemcatcher apolaire a été étalonné et largement étudié pour des composés tels que les HAP et PCB. Il existe en revanche très peu de données de calibration pour des pesticides hydrophobes et nous proposons de fournir une fiche méthode comportant des Rs acquis en laboratoire pour divers insecticides prioritaires DCE (endosulfan, lindane, chlorpyrifos,...), fongicides (tébuconazole, krésoxym-méthyl...) et herbicides (trifluraline, pendiméthaline, diflufenicanil...). La phase d'application in situ est reportée et sera proposée lors du prochain programme triennal.

➤ **Développement technique SBSE : automatisation, extension de la technique aux composés polaires (IFREMER)**

Le premier système automatisé et portable de la technique SBSE (pompage échantillon, ajout de la solution étalon, extraction) qui a été développé permet l'extraction/concentration de différentes familles de composés hydrophobes (HAP, PCB, pesticides). Une nouvelle version a été développée, elle permet l'introduction des réactifs de dérivation afin de pouvoir doser aussi des composés polaires. En 2012, cette tâche a consisté à conditionner sous forme de "valises terrain" les systèmes automatisés SBSE qui ont déjà été développés ; tester et valider en laboratoire ces « valise terrain ».

En 2013, il s'agit de former et tester par des "opérateurs terrain" (métropole, DOM) l'opérationnalité de ces "valises" pour la mesure in situ de composés organiques, notamment dans des zones dépourvues de laboratoires adaptées et éloignées des laboratoires d'analyse.

2013

La valise est opérationnelle, ainsi que le "pilotage" par l'IHM (Interface Homme Machine). Derniers essais en labo en cours. Avant la fin de l'année, test "terrain" DOM ("résistance" au transport, fonctionnement en conditions locales, formation personnel sur place)

➤ **Développement technique extraction/analyse par SBSE : extension de la technique aux composés TBT et mercure (IFREMER)**

2014

Echantillonnage SBSE étendu à TBT et certains composés du mercure.

[Action non retenue en 2014](#)

2015

G1c-4- Mise au point des protocoles extraction/analyse des composés du TBT (organoétains) (vise à faciliter le transfert aux laboratoires prestataires qui maîtrisent déjà la technique d'extraction SBSE en laboratoire)

Les composés du tributylétain font partie des substances prioritaires à mesurer dans le cadre de la DCE. Comme la plupart des composés présents dans l'environnement marin, ces éléments sont présents à des niveaux très faibles. La mesure de leur concentration dans la colonne d'eau requiert la

mise en œuvre de techniques d'échantillonnage "ultra-propres", de filtration et d'analyse complexes qui sont à l'heure actuelle maîtrisées que par des laboratoires de recherche. La technologie SBSE automatisée (Gonzalez et al, 2013b; 2014; Guyomarch et al, 2013), développée dans le but de pouvoir être appliquée à la surveillance de la contamination chimique des masses d'eau (marines et continentales), permet l'extraction/concentration de différentes familles de composés hydrophobes (HAP, PCB, pesticides). Dans sa nouvelle version qui permet l'introduction des réactifs de dérivation elle donne accès à des composés polaires. Dans le cadre de cette action, l'objectif sera en utilisant le même dispositif de pouvoir aussi extraire et concentrer via la technique SBSE les composés du tributylétain. Quelques travaux ont mis en évidence les possibilités de la technique SBSE pour doser ces composés à de très faibles concentrations (Vercauteren et al, 2001, Devos et al, 2005; Prieto et al, 2008; Devos et al, 2012) avec des limites quantification (LQ) de l'ordre de 60 pg/L, ce qui est bien inférieur aux LQ des méthodes classiques (de l'ordre du ng/L) et a priori en bonne adéquation avec l'atteinte de la NQE MA TBT de 0,2 ng/L. Ces travaux permettront d'aider aux choix et à l'adaptation des stratégies de surveillance applicables pour répondre à la DCE, notamment en ce qui concerne le choix de matrices pertinentes.

Cette phase de mise au point analytique constitue un préalable aux actions envisagées, puis exposées ci-dessous. A ce titre, par souci de cohérence pour l'ensemble de l'action, ce développement en vue d'élargir la gamme de composés du TBT échantillonnables par SBSE est maintenu dans le thème G.

Perspectives 2016-2017

Validation de la méthode - Essais « valise » en laboratoire – comparaison par rapport à d'autres méthodes d'analyse. Tests faisabilité pour les composés du mercure.

Tests terrain - comparaison par rapport à d'autres méthodes.

A moyen terme, l'objectif est de développer des systèmes automatisés et portables ("valises") permettant d'échantillonner et concentrer in situ (par la technique SBSE) en milieu marin, eaux continentales et en laboratoire de nombreuses substances prioritaires. Outre une utilisation dans le domaine de la surveillance de la qualité chimique des masses d'eau, les développements réalisés pourront trouver différentes applications dans le cadre du marché important du contrôle de la qualité des eaux dans les zones portuaires (surveillance des rejets, suivi et impact des opérations de dragage...), dans les zones de rejets (par ex. évaluation de l'efficacité des traitements des eaux usées). D'autres applications sont aussi envisageables dans le domaine du suivi des pollutions accidentelles qui requiert des outils faciles d'utilisation et rapidement mis en œuvre.

➤ **Développement de la DGT pour de nouveaux éléments traces – mercure inorganique et méthylmercure (IRSTEA)**

La configuration « classique » de la DGT, à savoir, la résine chélatante et le gel diffusif en polyacrylamide permet de capter essentiellement les métaux cationiques et notamment Cd, Ni et Pb qui font partie de la liste des substances prioritaires de la DCE. En revanche, cet outil ne permet pas de capter le mercure (Hg) qui fait également partie de la liste des substances prioritaires. De plus, la résine utilisée ne permet pas de fixer toutes les formes du mercure, notamment les formes fortement liées à des complexes organiques. Ces constatations suggèrent qu'il faille donc utiliser des gels diffusifs et des résines spécifiques pour mesurer le mercure via cette technique. Un autre point essentiel, et qui représente un enjeu scientifique majeur, concerne la spéciation du mercure. En effet, l'évaluation de la concentration en méthylmercure dans l'environnement est primordiale, car cette forme organique du mercure représente une des formes les plus toxiques du mercure et elle s'accumule le long de la chaîne trophique.

L'objectif est de développer des échantillonneurs passifs spécifiques à la mesure du mercure et des formes méthylées du mercure dans les eaux de surface continentales et de tester en conditions contrôlées l'utilisation de ces nouveaux échantillonneurs passifs.

2014

Tester et calibrer différents types de DGT (associations de gels diffusif / résines complexantes) afin de déterminer quelle est la meilleure option pour mesurer le mercure et les espèces méthylées dans les eaux de surface à l'aide de la DGT.

Expérimentations en laboratoire afin d'évaluer les cinétiques d'accumulation pour différentes résines et déterminer quel est le meilleur compromis « type de DGT/temps d'exposition » pour obtenir une masse suffisante de mercure dans l'outil DGT pour réaliser une mesure fiable des concentrations.

2015

G1c-5- Pour l'année 2015, nous proposons de tester quelle est la meilleure technique d'extraction pour le dosage simultané des espèces inorganiques et méthylées du mercure, préalablement piégées sur les DGT confectionnées. Cet outil sera ensuite déployé in-situ afin de valider l'outil et les méthodes employées pour des rivières contaminées et des rivières avec des faibles niveaux de concentrations en mercure. L'ensemble de ces travaux permettra de fournir une fiche méthode sur la confection, le déploiement et le dosage du mercure inorganique /méthylmercure par échantillonnage passif.

➤ **Echantillonnage passif appliqué aux sédiments : (IFREMER, IRSTEA, BRGM)**

2014-2015 : Synthèse bilan sur ce qui est fait sur ce sujet (guide méthodologique, rendu colloque SETAC, réunion OSPAR, ...) pour métaux et organiques.

Action non retenue en 2014, non proposée en 2015.

G1d – Transfert des outils vers l'opérationnel

Objectif : Transfert des outils vers l'opérationnel (transfert expertise échantillonnage et analyse vers laboratoires prestataires) avec contexte accréditation, harmonisation des supports de formation, proposition d'un outil d'aide à la décision (grille d'interprétation), et réflexion sur la mise en œuvre de formation.

➤ **Référentiel d'accréditation sur l'échantillonnage passif (BRGM, INERIS, IRSTEA, LNE)**

Les capacités de l'échantillonnage passif à donner une information pertinente pour la surveillance environnementale sont fortes même si des études sur la validation de ces outils sont encore nécessaires (Cf. autres actions du programme AQUAREF). Il se pourrait donc qu'à moyen terme, les méthodes d'échantillonnage passif deviennent des méthodes de surveillance à part entière dans la surveillance réglementaire. A ce titre, elles devront répondre aux mêmes exigences et sans doute à des exigences d'assurance et de contrôle qualité. Afin d'anticiper ces évolutions probables, il est proposé une réflexion sur les possibilités d'accréditation d'une telle chaîne analytique. Des discussions seront notamment engagées avec le COFRAC sur ce point afin d'étudier des rapprochements avec d'autres domaines analytiques présentant de fortes similitudes (prélèvements d'air). Ceci permettra de faire des propositions pour un plan d'action sur plusieurs années, menant à la mise en place de programmes d'accréditation sur les échantillonneurs passifs. Des exemples pris dans d'autres pays (GB) seront pris en compte.

L'INERIS participera aux discussions avec l'objectif d'assurer la liaison avec les activités de normalisation des prélèvements (commissions Afnor T91E), et vue d'assurer l'homogénéité avec les travaux internationaux existants et leur amendement (NF EN ISO 5667-23 « Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 23 : lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface », publiée en 2011 et révisable à partir de 2014).

En 2014 et 2015, cette action sera poursuivie si besoin, après l'identification des normes, guides, manquant pour une mise en place d'un programme d'accréditation, par la préparation de ces documents en concertation avec l'ensemble des experts AQUAREF sur le sujet.

2013

En 2013 des discussions sont prévues avec le COFRAC afin d'étudier les possibilités d'accréditation d'une chaîne analytique basée sur les échantillonneurs passifs ; et de connaître les éventuels besoins en documents techniques pour rendre cette accréditation possible (normes, référentiels,...).

2014

Projet de rédaction d'un projet de pré-norme DGT.

Le LNE propose de rédiger une procédure de mise en œuvre, ou SOP (standard operating procedure) pour le déploiement de SPMD. L'objectif est de faciliter la mise en œuvre de cet outil depuis le déploiement jusqu'à la production d'un résultat. Ce SOP permettra de compléter la norme ISO 5667-23 qui traite principalement du déploiement sur site, ainsi que la fiche méthode ME02, ceci en vue de proposer en 2015 un projet de norme à l'AFNOR (comité ad'hoc à définir).

2015

G1d-1- Proposition d'une action visant à définir les éléments de qualité, contrôles qualité nécessaires lors du déploiement d'outils d'échantillonnage passif (« charte qualité » en absence d'un système d'assurance qualité). Propositions concernant les éléments de traçabilité à bancariser avec le résultat notamment dans le système EDILABO (**BRGM, IFREMER, IRSTEA, LNE**)

➤ **Transfert des outils vers les opérateurs de terrain et laboratoires prestataires**

- Formation à la mise en œuvre des échantillonneurs passifs (**IFREMER, IRSTEA, BRGM**)

Dans la perspective de l'application de la DCE, notamment dans les DOM, une série de formations (mise en œuvre des techniques d'échantillonnage par les "acteurs locaux") a été réalisée en 2011 (Martinique, Guadeloupe, façade Atlantique/Manche, façade Méditerranée).

Le rendu de ces formations a fait l'objet d'un rapport en 2012.

En 2012 et 2013, les supports de formation (diaporama et guide de mise en œuvre sur le terrain) seront complétés en tenant compte des réactions et propositions des participants. Le contenu de la formation pourra aussi être complété par d'autres utilisateurs de ces techniques (IRSTEA, BRGM...) cela permettra de traiter l'utilisation de ces outils dans d'autres milieux (eaux douces, nappes phréatiques) et d'autres types d'échantillonneurs passifs. La nouvelle version du guide terrain pourrait être mise en "cohérence" avec la norme "lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface" (NF EN ISO 5667-23). Le guide terrain finalisé pourrait être proposé à la normalisation par le biais de la T91E.

2013

Action qui se termine en 2013. 1 guide à compléter + 1 support ppt de formation + 1 rapport final. Cible le milieu marin et certains outils/substances. A compléter pour DGT (métaux) et SPMD/HAP pour eaux continentales ; et indiquer les limites pour les eaux souterraines.

2014

Pas de suite (pour le moment). Priorisation des actions de formation à organiser auparavant. (Cf action précédente)

2015

G1d-2- Supports de formation sur les eaux littorales issus de la programmation 2013 mis au format AQUAREF afin de produire un guide générique (IFREMER).

Perspectives 2016-2018 : le guide au format Aquaref produit par l'IFREMER en 2015 fera l'objet d'une réflexion, puis proposition commune avec BRGM et IRSTEA afin d'apporter des compléments et les expériences respectives à ce sujet.

- Homogénéisation des fiches méthodes échantillonnage passif (**IRSTEA, BRGM, IFREMER, LNE**)

Les fiches méthodes écrites à ce jour ne sont pas homogènes, ni diffusables en l'état aux opérationnels et laboratoires de prestation. Il est nécessaire de mettre en place un groupe de travail pour homogénéiser les informations qu'elles contiennent et identifier ce qui servira de support aux différents acteurs (personnels responsables des poses, laboratoires d'analyse, décideurs, ...). Le traitement des résultats (modèles, PRC, ...) devra être étudié en particulier. Ce travail, nécessaire en lien avec l'action décrite ci-avant (« référentiel pour l'accréditation »), débutera en 2013 et sera poursuivi si besoin en 2014. Le contenu de la fiche méthode type sera précisé.

2013

Première réunion en sept-oct. Définition des besoins/destinataires pour cette fiche (quel public cibler en priorité ?). Proposition d'une première version d'un nouveau modèle à tester sur quelques fiches existantes (ex : DGT/métaux ; SPMD/PCB ; POCIS/pesticides).

2014

Suite de l'action avec la mise en forme de 2 à 4 fiches méthode, et finalisation du modèle de fiche.

2015

G1d-3- Suite de l'action avec la mise en forme de toutes les fiches méthode EP.

➤ **Applicabilité des outils dans le cadre de la DCE**

- Proposition d'un outil d'aide à la décision et un texte de positionnement sur opérationnalité des outils (IRSTEA, IFREMER, BRGM, LNE)

Un travail sur une grille d'évaluation à destination des opérationnels (Agences de l'Eau, ONEMA, ...) a débuté en 2012, avec l'appui de l'Onema, et devrait permettre de mieux identifier quel échantillonneur intégratif pour quelle molécule et pour quel objectif. Cette grille sera finalisée en 2013. Son application sera testée par la suite.

De plus, il est apparu nécessaire de proposer un texte de positionnement pour faire le point sur l'opérationnalité de ces outils. D'une part, en milieu littoral, prioritairement pour les contaminants de type hydrophile et pour les métaux, qui sont difficiles à quantifier dans ces eaux où ils sont présents à très faible concentration et/ou pour des raisons d'éloignement des laboratoires d'analyse (en particulier dans les DOM-TOM). D'autre part, pour tous les milieux confondus, pour les contaminants organiques hydrophobes, suite à la publication de la Directive fille 2013.

2013

Suite de la réflexion sur cette grille d'évaluation et finalisation prévue pour fin d'année.

2014

Réunions de travail (pilotage Onema) organisées fin 2013 et au premier trimestre 2014 pour définir un texte de positionnement sur l'utilité et l'opérationnalité des échantillonneurs passifs en eaux littorales (pour les métaux et contaminants organiques hydrophiles) et en eaux littorales et continentales (pour les contaminants organiques hydrophobes).

En fonction des conclusions du texte de positionnement, priorisation des actions de transfert à organiser (formation aux opérateurs de terrain en eaux continentales, laboratoires d'analyse, etc.).

Courant 2014, le groupe de travail s'est focalisé sur les eaux littorales comme détaillé en suivant :

2015

- G1d-4- Proposition d'un texte sur l'application des échantillonneurs passifs pour la mesure des contaminants organiques (IRSTEA, IFREMER, BRGM, LNE)

Sur demande urgente de la DEB (en octobre 2013), le groupe d'experts d'AQUAREF a été mobilisé pour produire un document démontrant l'intérêt du recours aux échantillonneurs passifs par rapport à la surveillance réglementaire actuelle. Pour cette raison, le livrable initial intitulé « Proposition de texte sur application des échantillonneurs passifs pour la mesure des contaminants organiques hydrophobes » a été redéfini ; le groupe d'experts AQUAREF doit maintenant produire une « Note de synthèse sur la question de l'utilisation des échantillonneurs passifs/intégratifs pour le prochain cycle de surveillance (2015-2021) ». Cette note de synthèse inclut un volet sur les eaux littorales (priorité DEB n°1) à rendre en 2014, et un volet sur les eaux continentales programmé en 2015. Ces deux notes de synthèse permettent d'aller au-delà de ce qui était prévu dans le livrable initial, elles doivent traiter de l'applicabilité des échantillonneurs passifs pour la mesure des contaminants organiques hydrophobes, hydrophiles et métalliques.

- G1d-5- Compte-rendu/synthèse et perspectives du groupe de travail sur les échantillonneurs passifs prévu en novembre 2014 à Irstea Lyon.

Ce groupe rassemblera des experts AQUAREF et NORMAN, français et européens, chercheurs experts et opérationnels.

Les objectifs de ce groupe de travail sont :

- le jour 1 : de faire le point entre experts sur i) quel échantillonneur pour les hydrophobes (SPMD vs. membranes silicone), ii) POCIS et quantitativité (ou comment pallier le manque de traceurs internes pour les POCIS ?),
- le jour 2 : d'échanger avec les opérationnels (ONEMA, AE, ...) sur les conclusions du jour 1 + échantillonneurs passifs vs biote + l'application à grande échelle des échantillonneurs en France et ailleurs.

➤ **Bilan des opérations "grande échelle" (utilisation DGT, POCIS, SBSE, SPMD) : substances DCE et pharmaceutiques (IFREMER, IRSTEA, BRGM)**

L'objectif est de faire la synthèse de l'expérience acquise dans le domaine et des très nombreuses données (mesures de concentration dans des environnements très différents) qui ont été recueillies lors des différentes campagnes "grande échelle" réalisées et des campagnes en cours.

- IFREMER : Méditerranée et DOM

Depuis 2008, l'opérationnalité des techniques DGT, SBSE et POCIS a été testée à "grande échelle" dans des environnements très différents (façade méditerranéenne française, La Réunion, Mayotte, Guyane). Un nombre important de données a été acquis ; plus de 200 masses d'eau d'environnements différents (mer ouvertes, estuaires, lagunes, ports, marinas) ont été explorées. De nombreuses substances de la liste de la DCE ont pu être mesurées ainsi que différents composés émergents. De nouvelles opérations sont actuellement en cours et d'autres sont programmées pour 2012 et 2013.

- IRSTEA : bilan d'une action large échelle (étude AE SN) sur la DGT (métaux) et SPMD (substances organiques étudiées à préciser).
- BRGM : bilan d'un projet avec l'AE LB sur les pharmaceutiques et pesticides.

2013

Rapport final.

➤ **Comparaison mesures par échantillonnage passif (DGT, POCIS, SBSE) dans les eaux marines / mesures dans le biote (IFREMER)**

L'évaluation de la contamination des masses d'eau peut être réalisée via différentes matrices (eau, sédiments, biote). Le biote est une matrice intégrative dont l'une des principales difficultés d'utilisation dans un objectif quantitatif est d'évaluer les concentrations dans l'eau correspondantes aux concentrations mesurées dans l'organisme. Les échantillonneurs passifs permettent des mesures intégrées de concentration dans la masse d'eau. La comparaison des mesures obtenues par le biote et les échantillonneurs dans différents environnements pourrait permettre d'évaluer la représentativité des teneurs en contaminants mesurées dans le biote par rapport à la contamination de la masse d'eau.

Cette action sera basée en grande partie sur l'utilisation des données obtenues par l'IFREMER (mesures contaminants chimiques dans biote et par échantillonnage passif).

Il s'agit de réaliser un état de l'art et un bilan des données existantes en milieu marin (Ifremer et bibliographie).

2013

Rapport final.

G2 - Capteurs en ligne, mesure in situ

G2a - Méthodes d'évaluation des performances (LNE, IRSTEA, BRGM)

Objectif : Définir les exigences de performances des systèmes de mesure en continu. Aboutir en 2015 à un protocole de validation des performances.

En 2012 un inventaire des capteurs et analyseurs disponibles sur le marché ainsi qu'une synthèse sur les retours d'expériences sur leur utilisation a été réalisée. Par ailleurs, une synthèse sur les différents protocoles existant ou en cours de discussion (projet de norme CEN) pour évaluer les performances de ces capteurs et analyseurs en ligne a aussi été effectuée.

➤ **Aide au choix d'un capteur ou outil de mesure en ligne (LNE, BRGM)**

2013

Il est proposé de rédiger une note succincte sur la démarche à avoir pour choisir un appareil de mesure en fonction des objectifs de mesure. Cette note inclura les différents critères à considérer (techniques, environnementaux et économiques) pour optimiser le choix du capteur en fonction des objectifs de mesure.

➤ Développement de protocoles et étude des performances (LNE, INERIS, BRGM)

L'objectif de cette tâche est d'évaluer les performances à la fois en conditions contrôlées en laboratoire et en conditions opérationnelles de déploiement in situ d'instruments de mesure en continu dans l'eau.

Pour une application donnée (par exemple suivi des eaux de surface, suivi des rejets urbains ou industriels dans le milieu), disposer des performances réelles en conditions opérationnelles des instruments de mesure en continu est primordiale pour permettre aux utilisateurs de :

- 1) choisir l'instrument de mesure le mieux adapté à leurs besoins
- 2) les rassurer sur la fiabilité des capteurs sélectionnés.

La DEB a demandé aux pôles de compétitivité de faire remonter les blocages à l'utilisation de la mesure en ligne, qui pourraient bénéficier de mesures incitatives de leur part (réunion du GT Métrologie⁴ au CGDD le 19/06/2014). Les membres du Pôle Hydreos ont ainsi identifié **la fiabilité des capteurs** comme l'un des points de blocage. Le développement de normes au niveau européen sur les protocoles d'évaluation de performances en conditions contrôlées et en conditions réelles sur site devrait permettre de démontrer la fiabilité des capteurs commercialement disponible. Par ailleurs, le dispositif ETV peut jouer ce rôle pour les capteurs en phase de mise sur le marché.

L'Afnor, dans son Bilan Perspective 2013, souligne que pour les acteurs de la surveillance des masses d'eaux et des infrastructures d'eau, l'enjeu principal porte sur la reconnaissance des mesures en continu comme outils complémentaires aux analyses en laboratoire. La normalisation est un **élément de reconnaissance de ces méthodes**.

Pour les pouvoirs publics, la normalisation doit permettre d'obtenir des méthodes de mesures en continu robustes et des produits et capteurs performants. La certification des analyseurs / capteurs qui doit être mise en place sur la base des normes produites, est un élément de confiance supplémentaire pour les acteurs.

Un des intérêts de disposer de données de performances est ainsi **d'alimenter les discussions sur les normes en préparation au niveau européen avec des données réelles et concrètes**.

2013

Un cahier des charges est proposé pour la réalisation d'essais en laboratoire et sur site (3 mois) pour un ensemble d'appareils d'analyse en continu selon les protocoles définis dans les normes CEN en cours de discussion (finalisation prévue en 2014).

Ce cahier des charges inclura le choix des capteurs et des analyseurs pour les différents composés azotés et phosphorés identifiés comme des paramètres clés supportant la biologie dans les eaux de surface. Afin de recueillir une information pertinente, il est envisagé d'intégrer des capteurs et analyseurs en ligne fonctionnant sur des principes de mesures variés et couvrant l'offre technologique disponible. Ce cahier des charges détaillera aussi les protocoles pour réaliser les essais en laboratoire et sur site.

L'INERIS participera à la réflexion et à l'élaboration du cahier des charges pour la réalisation d'essais en laboratoire et sur site, assurera la liaison avec les activités de normalisation des prélèvements (Commissions Afnor T91E) et recherchera d'autres sites ou plateformes où pourront être menés les essais (AQUAFUTURA, OIEAU) sur des matrices eau de rejet, eau douce.

2014

Les essais en laboratoire et sur site qui devaient initialement être réalisés en 2014 sont programmés en 2015. Une note est proposée sur le choix des plateformes et sites envisagés permettant d'accueillir ces essais d'évaluation de performances en conditions opérationnelles de capteurs et analyseurs en ligne.

Ainsi, les deux types d'eau envisagés pour réaliser ces essais sont les eaux douces et eaux de rejets. Le choix sera fait en fonction de l'avancement des plateformes en cours de développement (par exemple AQUAFUTURA) et/ou de la sélection d'autres sites et des contraintes techniques

⁴ Ce GT Métrologie aborde les questions économiques, stratégiques et réglementaires pour promouvoir la métrologie environnementale dont de la mesure en continu dans l'eau.

potentielles. En effet, la plateforme Hydroref initialement identifiée pour la réalisation des essais de performances ne verra pas le jour.

2015

La réalisation des essais de performances, selon le cahier des charges élaboré en 2013 et complété en 2014, est proposée pour les dispositifs de mesure en continu permettant de mesurer les composés azotés, phosphorés et la matière organique. On cherchera à tester pour un composé donné des dispositifs de mesure en continu ayant des principes de mesures différents (électrode sélective, absorbance UV-Visible, colorimétrie,...). Après une évaluation succincte des performances des dispositifs de mesure en continu en laboratoire, des essais en conditions réelles seront organisés sur 3 mois consécutifs (13 semaines), soit au printemps 2015, soit à l'automne 2015. Il impliquera les équipes du LNE et de l'INERIS pour la mise en place des essais, leurs réalisations et l'exploitation préliminaire des résultats, ainsi que le BRGM et IRSTEA pour le prêt de sondes de mesure. Notamment, la réalisation des essais inclura 6 à 7 campagnes de mesures sur site pour la vérification des étalonnages des dispositifs de mesure en continu ainsi que des contrôles par une méthode de référence.

2016-2018

L'exploitation finale des résultats et la valorisation des essais effectués en 2015 se feront en 2016.

Une démarche similaire pourra être envisagée en 2016-2018 pour d'autres composés d'intérêt comme la chlorophylle et/ou les hydrocarbures et/ou les métaux.

Une mise à jour de l'inventaire des capteurs et analyseurs en ligne réalisé en 2012 est envisagée en 2016.

Par ailleurs, comme il a été mentionné, lors des discussions au sein du GT Instrumentation du Pôle Hydroeos, les collectivités sont très rarement informées de l'existence de ces dispositifs, une information sur l'intérêt de ces dispositifs est donc nécessaire afin de guider les collectivités dans le choix des équipements, utilisés pour la surveillance. Ceci pourrait être envisagé, en collaboration avec le Pôle de compétitivité Hydroeos, dans le cadre de la programmation Aquaref 2016 sur la base des résultats obtenus en 2015.

➤ **Essai de performance en laboratoire de capteurs pour la mesure de micropolluants (INERIS)**

2014

Ces essais sont liés à un projet de la région Centre « CAPTENVIRO⁵ », coordonné par le pôle de compétence DREAM, et en partenariat avec l'ICOA⁶ et le CNAM, sur le développement d'un capteur de traces de résidus médicamenteux dans les eaux de surface.

Pour l'INERIS, ce projet s'attachera plus particulièrement à évaluer les performances d'un capteur électrochimique (couche sensible à base de polymères conducteurs et polymère micro imprégné) et un pré-concentrateur (cartouche SPE) développé par l'ICOA et le CNAM pour certains résidus médicamenteux (diclofénac, carbamazépine, 17 β -éthynilestradiol).

Lors de ces différentes étapes, des tests sur des matrices (eau) simplifiées et à teneurs contrôlées en résidus médicamenteux seront réalisés par l'INERIS pour caractériser les performances de détection et les variations de sensibilité induites par les interférences.

2015

Synthèse bibliographique sur les capteurs pour la mesure de quelques résidus médicamenteux. Au vue des difficultés techniques rencontrées lors du développement des capteurs pour les molécules ciblées dans le projet CAPTENVIRO, il est apparu nécessaire de rechercher des alternatives à la technologie utilisée. [Non retenu en 2015](#)

⁵ Capteurs électrochimiques pour résidus médicamenteux dans les eaux

⁶ Institut de Chimie Organique et Analytique, UMR 7311, université d'Orléans

➤ **Application de certains outils pour mesures en continu des paramètres majeurs en eaux de rejets (IRSTEA)**

Etude des performances et transfert aux opérationnels des sondes spectrophotométriques UV-vis (en particulier les sondes Scan) avec application particulière dans les rejets pour la mesure de paramètres majeurs (MES, N, DCO). Un état des connaissances sera établi en 2014 pour faire proposition de travail sur ce thème en 2015 et suivantes.

2014

Rapport d'étape sur les applications des sondes Scan en eaux de rejets (mesures MES, N, DCO).

2015

G2a-2- Synthèse bibliographique sur la faisabilité de l'utilisation des sondes spectrophométriques pour la caractérisation in situ de la matière organique. Il s'agit de disposer d'outils permettant de suivre les procédés de traitement des eaux usées en étudiant à la fois les variations en quantité et en qualité de la matière organique. Il est également envisagé d'interroger les utilisateurs en France dans le domaine de la recherche, dans un premier temps (utilisateurs de sondes Scan au sein de Irstea, par ex.).

2016-2017

Suivant les conclusions de la synthèse bibliographie (2015), une proposition de travail pourra être faite sur la caractérisation in situ de la matière organique par les sondes spectrophométriques : par exemple applications terrain, essais inter-laboratoires, guide méthodologique d'utilisation et d'analyse.

G2b - Développement d'un préleveur autonome pour eaux côtière et estuarienne (IFREMER)

Objectif : Cette action a pour but de développer un système mobile télécommandé capable d'effectuer des prélèvements d'eau et des mesures in-situ (paramètres physico-chimiques) en milieu côtier et estuarien. Cet engin de type USV (Unmanned Surface Vehicle) sera une adaptation d'un prototype développé en 2011 dans le cadre du projet européen MOBESSENS. Il est en effet nécessaire de réduire les dimensions et les capacités du prototype MOBESSENS pour pouvoir effectuer des prélèvements DCE de phytoplancton et de paramètres physico-chimiques à coût réduit.

2013

L'année 2013 sera consacrée à la recherche de solutions techniques pour réduire le système de prélèvement d'eau qui devra être environ 10 fois plus petit que celui de MOBESSENS pour pouvoir être intégré dans un flotteur de petite taille.

2014

Suite à la miniaturisation du système de prélèvement d'eau, une maquette de démonstration pourra être réalisée et évaluée en 2014. Le transfert technologique est envisagé en 2015.

2015

Suite à l'élaboration d'un cahier des charges fonctionnel en 2013 et au développement d'une maquette de démonstration en 2014, l'année 2015 sera consacrée à la valorisation de l'engin (1) auprès des utilisateurs potentiels, principalement les organismes impliqués dans le prélèvement d'échantillons d'eau dans le cadre de la DCE (IFREMER, IRSTEA, BRGM, bureaux d'études, etc...) en métropole et dans les DOM et (2) au sein de colloques (ex : SHF 2015 drones et hydraulique au service des métiers de l'eau). Ce travail sera mené en parallèle au transfert industriel de l'engin inséré dans l'ANR CAPTIVEN qui vise à développer des collaborations entre trois instituts CARNOT (IRSTEA, BRGM et IFREMER) et le monde socio-économique, en particulier les TPE, PME et ETI.

G3 – Les outils biologiques

G3a – Biomarqueurs et bioessais - transfert des outils vers l'opérationnel (INERIS)

Objectif : Le manque de validation des biomarqueurs qui permettrait de disposer de méthodes communes de mesure et de critères d'interprétation est un argument fréquemment mis en avant pour expliquer la non utilisation de ces outils biologiques dans un contexte de surveillance des masses

d'eau continentales. Cet argument, repris lors des conclusions du séminaire national sur les biomarqueurs et les bioessais organisé en 2010, avait justifié la mise en œuvre d'une action dédiée à la validation des biomarqueurs dans le cadre d'AQUAREF. L'objectif de ce travail est, à l'image des travaux menés par OSPAR en milieu marin, de disposer in fine d'outils validés selon des critères robustes et reconnus.

Les travaux engagés en 2012 et 2013 permettront de disposer d'une stratégie de validation spécifique de ces outils. Ainsi, l'objectif de cette action pour les années 2014 et 2015 est de tester la méthode de validation préalablement mise en place pour deux biomarqueurs mesurés chez le poisson : la vitellogénine et l'intersexe.

- La mesure de la vitellogénine chez le poisson a récemment fait l'objet d'une normalisation (ISO 23893-3:2013). Le travail réalisé dans le cadre de cette action AQUAREF consistera donc à déterminer les seuils nécessaires à l'interprétation des résultats.

- La mesure de l'intersexe est un indicateur reconnu par OSPAR pour l'évaluation de la qualité du milieu marin. Toutefois, si de nombreuses équipes de recherche utilisent ce paramètre, il n'existe pas de méthodologie commune. Aussi, dans le cadre de cette action, une méthodologie pour la détermination et la quantification de l'intersexe sera développée puis utilisée pour la détermination de seuils nécessaires à l'interprétation des résultats. Ce travail s'appuiera sur les données collectées dans le cadre de la cartographie nationale de mesure de l'intersexe chez les Cyprinidés.

2014

Pour l'année 2014, un rapport d'avancement de l'action sera réalisé.

2015

Deux guides méthodologiques seront réalisés pour la mesure de la vitellogénine et de l'intersexe chez le poisson. Ces deux guides seront accompagnés d'une note portant sur la validité de la procédure de validation des biomarqueurs et des ajustements éventuels. (INERIS)

G3b - Approche bio-analytique : validation de la mesure de l'activité œstrogénique dans les matrices environnementales (INERIS)

Objectif : Proposer une méthode standardisée d'évaluation d'œstrogènes-équivalents au sein de matrices environnementales complexes (effluents, sédiments, eaux de surface).

Les outils bio-analytiques *in vitro* basés sur le mécanisme d'action des polluants s'imposent de plus en plus comme une alternative pertinente aux analyses chimiques pour détecter la présence dans l'environnement aquatique de polluants émergents tels que les composés œstrogène-mimétiques et les quantifier (i.e. œstrogènes-équivalents). Actuellement, si un nombre significatif de laboratoires de recherche (académiques, institutionnels ou privés) utilisent ce type d'approche, il existe presque autant de méthodes et de pratiques différentes. Ainsi, si les différents tests existant sont valides du point de vue biologique et sont a priori équivalents en termes de spécificité (mais pas de sensibilité), il n'existe pas aujourd'hui d'harmonisation des méthodes employées pour leur application à la détection dans l'environnement.

2013

➤ **Identification des méthodes existantes et des besoins méthodologiques**

En 2013, nous proposons de dresser un état des lieux des méthodes et des pratiques existantes sur la base d'une revue exhaustive de la littérature scientifique et des documents techniques existants (e.g. rapports d'études, documents NORMAN, etc.). Ce travail visera à porter un regard critique sur les méthodes existantes et ainsi identifier les besoins méthodologiques et verrous techniques à lever pour proposer un protocole générique. Il s'agira d'identifier les étapes clés qui peuvent être sources potentielles de variabilité inter-essais, comme par exemple la préparation d'échantillon (méthodes d'extraction), le test cellulaire employé, ou encore l'interprétation et le traitement statistique des résultats. Pour les raisons évoquées dans la note d'avancement produite en février 2014 (DRC-14-136927-02572A_note_avancement_2013_AQUAREF_G3b.doc_1), ce travail n'a pu être amorcé en 2013 et a été décalé au premier semestre 2014.

En parallèle, l'INERIS a intégré en 2013 un groupe d'experts mis en place sous l'impulsion de la commission européenne, de l'Institut Fédéral allemand d'Hydrologie (BfG), de l'Agence de l'Environnement allemande (UBA) et du centre suisse d'Ecotoxicologie appliquée de l'eawag-EPFL. Ce groupe mène une réflexion sur les stratégies de surveillance des œstrogènes dans les eaux de

surface et de l'apport des outils bio-analytiques *in vitro* dans ce contexte (http://www.bafg.de/DE/05_Wissen/02_Veranst/2013_02_27.html?nn=169148). Un premier travail visant à recenser les principaux bioessais *in vitro* existants pour l'évaluation de l'oestrogénicité a été mené. Face au besoin identifié de disposer de bioessais qui soient inter-comparables, une étude dite de pré-validation, visant à comparer un panel de différents bioessais a été initiée en 2013. L'INERIS a participé à cette première étude inter-laboratoires (4 laboratoires, 6 bioessais) coordonnée par le centre Ecotox de l'eawag et dont les résultats sont attendus pour début 2014.

2014-2015

➤ Elaboration de protocole pour l'évaluation

Sur la base du travail bibliographique, des actions techniques pourront être menées la seconde année au sein de notre laboratoire afin de tester et de comparer différents paramètres/conditions qui auront été identifiés comme critiques. L'objectif étant de statuer sur la faisabilité de proposer une méthode générique pour l'analyse de l'activité œstrogénique dans les matrices sédiment et effluent. Cette méthode fera l'objet d'une fiche méthode Aquaref à finaliser fin 2015.

➤ Participation à un exercice européen d'inter calibration pour l'évaluation de l'activité œstrogéniques d'eaux de surface et d'eaux usées

Concernant la matrice eau, le travail amorcé dans le cadre du groupe européen d'experts a été poursuivi. Les résultats de l'étude de pré-validation sont attendus pour début 2014 et seront poursuivis par un EIL à plus grande échelle. Cette étude est une action de type SPI (Science-Policy Interface, « *In vitro* effect-based and chemical analysis monitoring for the watch list candidate substances E2 and EE2 ») et regroupe 15 Instituts et 8 agences environnementales européennes et dont le but est de démontrer la capacité des bioessais *in vitro* pour répondre aux enjeux analytiques concernant l'introduction de l'œstradiol (E2) et l'éthynyl-œstradiol (EE2) dans la liste des substances prioritaires de la DCE. Cette étude, qui portera sur 40 échantillons d'eaux de surfaces (20) et d'eaux usées (20) à collecter sur différents bassins européens, permettra une inter-comparaison des bioessais mis en œuvre pour l'évaluation du potentiel œstrogénique des échantillons et comparera leur performance vis-à-vis de l'analyse chimique de E2 et EE2. La réunion de lancement a eu lieu le 29/09/2014 (BfG, Koblenz, Allemagne) ; la durée de l'étude est de deux ans.

4) Livrables attendus et jalons

| Produits de sortie | Utilisateur cible | Date prév. (T1/T2/T3/T4) et année |
|---|--|-----------------------------------|
| G1a-1 – Note technique : optimisation étalonnage échantillonneurs passifs pour pesticides hydrophobes (IRSTEA) | Onema, AE, public averti | T2 2015 |
| G1a-2 - Cahier des charges pour campagnes de déploiement <i>in situ</i> d'échantillonneurs passifs (IRSTEA, BRGM, IFREMER, LNE) | Onema, AE, public averti | T2 2015 |
| G1a-3 et 4 - Note d'avancement sur la mesure des pics de pollution par échantillonneurs passifs : passive SBSE/pesticides (IRSTEA) + POCIS (BRGM) | Onema, AE, public averti | T4 2015 |
| G1a-6 – Note technique sur la comparaison des outils DGT commerciaux et « homemade » pour la mesure des métaux et mercure dans les eaux de surface (IRSTEA, BRGM) | Onema, AE, public averti | T4 2015 |
| G1b – Rapport final sur l'étude de la robustesse de la mesure <i>in situ</i> selon différents scénarios d'exposition (POCIS et passive SBSE pour les pesticides) (IRSTEA) | Onema, AE, public averti | T4 2015 |
| G1c-1- Fiche méthode DGT glyphosate et AMPA, échantillonnage passif pour composés polaires organique (IRSTEA) | Onema, AE, prestataires, public averti | T4 2015 |
| G1c-2- Rapport d'étape sur nouvelles phases pour échantillonnage passif - - Tige Silicone – pesticides (IRSTEA) | Onema, AE, public averti | T4 2015 (final 2016) |

| | | |
|--|--|---------|
| G1c-3- Fiche méthode Chemcatcher apolaire – étalonnage pesticides hydrophobes (IRSTEA) | Onema, AE, public averti | T4 2015 |
| G1c-4- Rapport d'avancement sur développement méthode extraction/analyse par SBSE pour les composés du TBT (IFREMER) | Onema, AE, public averti, prestataires | T3 2015 |
| G1c-5- Fiche Méthode échantillonneurs passifs sur DGT mercure et méthylmercure (IRSTEA) | Onema, AE, public averti, prestataires | T2 2015 |
| G1d-1- Note d'avancement sur une « charte qualité » pour les échantillonneurs passifs (BRGM, IRSTEA, LNE, IFREMER) | Onema, AE, public averti, | T4 2015 |
| G1d-2- Guide sur le déploiement des échantillonneurs passifs adaptés des supports de formation– version préliminaire, application en eaux littorales (IFREMER, BRGM, IRSTEA, LNE) | Onema, AE, public averti, | T4 2015 |
| G1d-3- Fiches méthode échantillonnage passif mise à jour (LNE, IRSTEA, BRGM, IFREMER) | Onema, AE, DEB, prestataires | T4 2015 |
| G1d-4- Note technique sur l'application des échantillonneurs passifs pour la mesure des contaminants organiques hydrophobes (IRSTEA, IFREMER, BRGM, INERIS, LNE) | Onema, AE, public averti, | T4 2015 |
| G1d-5- Compte-rendu/synthèse et perspectives du groupe de travail sur les échantillonneurs passifs prévu en novembre 2014 (IRSTEA, BRGM, IFREMER, INERIS, LNE) | Onema, AE, public averti, | T2 2015 |
| G2a-1- Rapport préliminaire des essais sur site de performances des dispositifs de mesure en continu sélectionnés (LNE, INERIS) | Onema, AE, DEB, prestataires | T4 2015 |
| G2a-2- Synthèse bibliographique sur la faisabilité des sondes spectrophotométrique pour la caractérisation in situ de la matière organique (IRSTEA) | Onema, AE, DEB, prestataires | T4 2015 |
| G2b- Rapport sur l'ensemble des actions de valorisation du préleveur (démonstration sur site, participation à colloques) (IFREMER) | Onema, AE, DEB | T4 2015 |
| G3a- Guide méthodologique relatifs aux deux biomarqueurs étudiés chez le poisson (INERIS, IFREMER) | Onema, AE, DEB, prestataires | T4 2015 |
| G3b - Rapport d'avancement sur les études d'inter-comparaison et de validation de bioessais d'évaluation de l'oestrogénicité d'eaux de surface (INERIS) | Onema, AE, DEB, prestataires | T4 2015 |

Thème H – Méthodes chimiques: expertise européenne et normalisation

1) Objectifs d'AQUAREF

Analyser les enjeux européens et internationaux en termes de développement de méthodes officielles d'analyses physico-chimiques.

2) Contexte de l'action dont travaux antérieurs

En français, le mot « norme » recouvre deux notions différentes et trop souvent confondues : la norme de qualité (valeur réglementaire de référence à satisfaire) et la méthode normalisée (outil de vérification de la conformité à la valeur réglementaire).

Les normes, au sens de valeurs réglementaires de référence, établissent les spécifications et autres informations techniques relatives à divers types de produits, matériaux, services et processus, et dans notre cas à la présence de substances dans l'environnement, afin de protéger le travailleur, le consommateur, l'utilisateur et le citoyen, et fournissent une base pour la définition univoque du champ de l'accord entre les parties prenantes d'un secteur. Dès lors, une fois que des experts se sont accordés sur des valeurs de référence pour dériver les valeurs réglementaires, il incombe aux états de vérifier qu'elles sont respectées, et ils ne peuvent le faire qu'en mesurant, systématiquement ou par sondage, la valeur associée à une norme-valeurs réglementaires de référence sur un spécimen représentatif de la masse d'eau concernée.

C'est là qu'entrent en jeu les normes-méthodes de mesure normalisées, qui fournissent une base pour la compréhension mutuelle entre les individus, les professionnels, les pouvoirs publics ou toute autre organisation au cours de l'investigation par rapport à ces valeurs réglementaires. Elles facilitent ainsi la communication, l'acceptation de la mesure, la réalisation de la mesure, l'échange des résultats de mesure, et leur exploitation ultérieure dans des bases de données nationales ou européennes mises à disposition du public. Les méthodes de mesure normalisées européennes apportent des avantages aux professionnels, aux citoyens et aux pouvoirs publics en termes de réduction des coûts, amélioration de la performance et de la sécurité. Elles contribuent également à assurer la compatibilité des mesures d'origines diverses résultant de leur application.

Elles complètent les politiques nationales et européennes au moment de leur mise en œuvre, et facilitent le respect de la législation pertinente pour les différents acteurs. La normalisation européenne est ainsi un instrument clé pour la consolidation des réglementations européennes et nationales, et facilitent les échanges transfrontaliers, en Europe où une norme européenne remplace les 33 normes nationales, et aussi avec le reste du monde par la coopération CEN/ISO particulièrement intense dans le domaine de la qualité de l'eau.

Afin que toutes les spécificités loco-régionales européennes soient prises en compte, le CEN (Comité Européen de Normalisation) a pour membres les organismes nationaux de normalisation de 33 pays européens y compris tous les Etats membres de l'Union européenne (UE) et d'autres pays qui adhèrent aux règles européennes. Il faut noter les normes européennes s'imposent aux dépens des normes nationales : chaque norme européenne est automatiquement adoptée comme norme nationale en lieu et place de toute norme nationale pré-existante, ce qui la rend disponible pour les acteurs dans leur pays, et contribue à l'harmonisation des pratiques et à l'interopérabilité des données dans les 33 pays membres du CEN. Il en résulte en contrepartie la nécessité de prendre une part active à leur élaboration pour s'assurer qu'elles ne contredisent pas les stratégies nationales.

Ce qui fait la force, la fiabilité et la robustesse des normes françaises, européennes et internationales c'est leur mode d'élaboration collégiale et consensuelle. Les méthodes normalisées sont élaborées par des équipes d'experts qui ont une connaissance particulière du secteur de l'eau ou d'un thème spécifique qui est abordé. Les membres des comités techniques ainsi que des sous-comités et groupes de travail sont nommés par les organismes de normalisation nationaux, ce qui assure l'information, la participation et le relai des travaux auprès des parties intéressées à tous les niveaux géographiques visés. Ces normes sont établies par consensus et adoptées uniquement lorsqu'aucune

opposition ne subsiste, garantissant l'applicabilité des méthodes sur la plus large échelle possible. Dans le domaine de la qualité de l'eau, aucune norme technique n'est publiée sans qu'un essai interlaboratoire n'ait été organisé pour illustrer ses performances, niveaux de concentrations typiques et comparabilité des résultats. Bien que cela ne relève d'aucune règle écrite, une reproductibilité interlaboratoire supérieure à 45 % conduit systématiquement au refus de publication de la norme, ou à sa transformation en document de statut informatif (FD, XP), permettant la diffusion de l'information dans l'attente d'une amélioration de la maîtrise par les utilisateurs et/ou de la diffusion des équipements nécessaires.

Les laboratoires habilités pour réaliser des analyses dans le cadre des programmes de surveillance de l'environnement doivent satisfaire aux exigences de l'accréditation et à celles des référentiels nationaux de reconnaissance des compétences. Ces laboratoires utilisent dans le cadre des programmes de surveillance de l'environnement des méthodes normalisées et aussi des méthodes qu'ils ont développées et dont ils sont « propriétaires » (accréditation en portée flexible). Ainsi les laboratoires ont souvent tendance à appliquer des procédures internes et à utiliser des équipements de mesure différents, de sorte que les résultats obtenus en divers lieux, périodes et conditions de mise en œuvre ne peuvent pas être comparés sur une base univoque. C'est pourquoi les programmes de normalisation dans le domaine de la physico-chimie des eaux conservent un niveau d'activité élevée, à la fois dans le développement de méthodes d'analyse et dans le développement de procédures normalisées de caractérisation des performances des méthodes d'analyse utilisées. La norme devient un atout supplémentaire et une garantie de qualité.

Le processus de normalisation est actuellement le seul capable de mobiliser des experts de niveau reconnu, à une échelle géographique large, pour développer dans la transparence et dans un délai maîtrisé, des méthodes d'analyse :

- raisonnablement applicables,
- livrées assorties de données de robustesse et de performance permettant une évaluation non partisane de leur adéquation à la réalisation d'une étude donnée.

Il est important de noter que l'utilisation des normes est volontaire, et donc il n'y a aucune obligation de les appliquer, sauf si le législateur les cite dans un texte réglementaire : elles deviennent alors un outil pour se conformer à la législation. C'est pourquoi près de 30% des normes publiées par le CEN ont été développées en réponse à des demandes spécifiques (mandats de normalisation) émises par la Commission européenne. Bon nombre de ces normes sont connues comme «normes harmonisées», c'est-à-dire qu'elles permettent aux parties prenantes de s'assurer que leurs résultats sont conformes aux exigences essentielles qui ont été énoncées dans la législation européenne.

Lorsque des résultats de mesure sont obtenus en utilisant une méthode normalisée, leurs utilisateurs peuvent avoir confiance en leur fiabilité et de leur qualité. Pour le citoyen, l'existence de méthodes normalisées concernant l'air, l'eau et la qualité du sol, les émissions de gaz et de rayonnement et les impacts environnementaux des produits contribuent aux efforts visant à préserver l'environnement et la santé, créant pour le domaine de l'eau un espace d'échange entre les experts des dimensions environnement et santé.

Pour les autorités, les normes s'appuient sur l'expertise et l'expérience nationale ou internationale, et sont donc une ressource appréciable pour évaluer le possible lors de l'élaboration des règlements. Les autorités peuvent faire d'une norme une exigence réglementaire et cela présente un certain nombre d'avantages, parmi lesquels l'avis d'expert : les normes sont élaborées par des experts ; en intégrant une norme dans la réglementation nationale, les gouvernements peuvent bénéficier de l'avis d'experts, sans avoir à faire appel à leurs services directement. La pérennisation d'une activité de normalisation dans AQUAREF permet aux acteurs de l'action H d'être en liaison avec ces groupes d'experts, de connaître l'évolution des projets en temps réel et de synthétiser ces positions pour l'ONEMA.

Cette action, inscrite en totalité dans le champ d'action d'AQUAREF depuis l'origine, permet :

- d'assurer un niveau d'information commun au sein du consortium mais aussi à l'ONEMA et à la DEB,
- de maintenir une expertise sur des thématiques qui ne font pas l'objet de travaux AQUAREF dans les thèmes C, D, F ou G,
- de surveiller l'évolution des réponses apportées par d'autres états membres aux difficultés de mesure induites par les Directives européennes,
- d'être à l'écoute des prestataires des programmes de surveillance,
- de rechercher une position commune en tant que de besoin.

Ces positions communes favorisent l'émergence rapide d'un consensus au niveau français, et la prise en compte des intérêts français dans les groupes internationaux par l'affichage d'une position perçue comme représentative du consensus national. La structuration française des activités liées au déploiement de la DCE au travers d'un pôle national moteur tel qu'AQUAREF est en effet régulièrement citée en exemple lors des réunions supra nationales comme étant l'exemple d'une coordination réussie et efficace des énergies disponibles.

Néanmoins, la prise en compte des intérêts français reste assujettie à l'explicitation des positions communiquées au cours de consultations documentaires préalables lors des phases décisionnelles. C'est pourquoi il est particulièrement important que les experts d'AQUAREF puissent participer aux réunions internationales de normalisation dans le domaine de l'analyse physico-chimique des eaux, et préparer au sein des commission miroir française les positions qui seront défendues lors des réunions internationales.

Rappelons par exemple que c'est ce mode de travail qui a permis d'obtenir que la norme ISO 11352 « Qualité de l'eau — Détermination de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation », publiée en 2013, prescrive une approche du calcul d'incertitude et de la détermination de la LQ similaires aux normes française correspondantes, et non pas l'approche allemande, peu représentatives des performances réelles des méthodes. Les normes françaises ont été adoptées au prix d'un effort notable par les laboratoires nationaux, et leur remplacement leur aurait demandé un nouvel effort d'adaptation.

C'est également ce travail de fond qui a permis de restaurer la visibilité de la France entre 2002 et 2011, permettant d'accéder à l'animation des groupes ISO, à la consultation systématique dans le cadre des activités du CEN, et rendant possible l'accueil par la France des sessions 2012 des réunions du CEN et de l'ISO.

Précisons enfin que cette action répond à la recommandation du paragraphe 1.2 du PNRM, qui demande de veiller à la bonne représentation dans les groupes de normalisation internationales relative à la détermination des résidus de médicaments dans les milieux aquatiques et les boues (Cf. recommandation GAS n°3).

3) Description de l'action : étapes et calendrier

L'action consiste chaque année à :

1 - Représenter et assister les pouvoirs publics dans les groupes techniques de normalisation en France pour ensuite relayer les positions françaises à l'international.

Domaine « CHIMIE » : Le suivi actuel des travaux de normalisation relatifs au domaine chimie, pour le compte des pouvoirs publics, par l'INERIS s'articule de la façon suivante :

- proposer aux pouvoirs publics des éléments de stratégie de normalisation nationale pour répondre aux enjeux DCE ;
- transmettre aux pouvoirs publics préalablement aux réunions des commissions de normalisation et des groupes de travail prioritaires correspondants, une note exposant les enjeux de l'ordre du jour et une proposition de conduite à tenir ;
- assister aux réunions groupes de travail français et internationaux ;
- rédiger un compte-rendu présentant les principaux points de discussion et leurs conclusions.

Le calendrier des réunions sera repris dans l'agenda AQUAREF, avec une description succincte des principaux points de l'ordre du jour, afin d'informer largement les pouvoirs publics et service déconcentrés, et susciter leur réaction. Des notes de position rédigées de manière argumentée seront diffusées à cet effet.

C'est également dans le cadre d'un groupe joint T90L/T91E que sera initiée la collaboration avec les fabricants de matériels de prélèvement en vue de s'assurer que les prescriptions techniques d'AQUAREF relatives aux matériels de prélèvements sont prises en compte dans la conception des nouveaux matériels commercialisés.

Concernant plus particulièrement les travaux du groupe ISO TC 147/SC2/WG55 « glyphosate », dont l'animation est assurée par l'INERIS et les apports techniques par l'Irstea, le développement et la normalisation de la méthode de dosage HPLC-MS/MS glyphosate / AMPA dans les eaux, qui présente

une avancée notable en terme de LoQ pour cette substance pertinente, est à finaliser impérativement (Irstea, INERIS) par l'organisation de l'essai inter laboratoires de validation. Le calendrier ISO a permis de différer cette action en 2013, pour ne pas alourdir le budget 2012. Elle s'est conclue par la publication de la norme ISO 16308 en 2014.

| | Nom Commission | Responsable Téléphone – Courriel | Partenaire | Fréquence |
|--|--|---|--|--|
| ANALYSES DES EAUX | AFNOR | | | |
| | T90A « Qualité de l'Eau – général » | MP. Strub 03 44 55 66 16 – 06 10 86 02 96 marie-pierre.strub@ineris.fr | INERIS | semestrielle |
| | T90L « mesures en continu pour l'eau » | J. Lachenal 01 40 43 39 39 Jacques.lachenal@lne.fr | LNE | Quadri- mestrielle |
| | T90Q « Contrôle Qualité » (incertitudes mesures) | MP. Strub | INERIS | quadrimestriel le |
| | T91B « Eaux-paramètres de base » | J.P. Ghestem 02 38 64 30 74 jp.ghestem@brgm.fr | BRGM | semestrielle |
| | T91E « Eaux- Échantillonnage et conservation », y compris GTs ad hoc | B. Lepot 03 44 55 68 14 benedicte.lepot@ineris.fr | INERIS | bimestrielle |
| | T91F « Micropolluants minéraux » | A.Papin 03 44 55 68 09 arnaud.papin@ineris.fr | INERIS | annuelle |
| | T91G « Eaux marines » | M. Marchand 02 40 37 41 58 - 06 71 22 34 40 Michel.marchand@ifremer.fr | IFREMER | Semestrielle (à partir de 2014) |
| | T91M « Micropolluants organiques » | MP. Strub | INERIS | Quadri- mestrielle |
| | GT ad hoc « méthodes multirésidus » | L. Amalric 02 38 64 34 92 L.amalric@brgm.fr | BRGM | 2 réunions |
| | GT ad hoc « révision T90-124 » | MP. Strub | INERIS | 3 réunions |
| | P15P « Gestion durable du cycle de l'eau » GT2 réutilisation des eaux usées traitées GT3 recharge artificielle des nappes | MP. Strub | INERIS | Suivi documentaire sans participation |
| | Comité d'Orientation Stratégique 16 | | | |
| | Eau, milieu & usages | MP. Strub | INERIS | Semestrielle (participation à 1 des 2 réunions) |
| | CEN TC 230 « qualité de l'eau » | | | |
| TC230 – commission plénière | MP. Strub | INERIS | annuelle | |
| WG1 « analyse de l'eau – analyse des substances prioritaires de la DCE suivant des méthodes normalisées » | MP. Strub | INERIS | annuelle | |
| WG4 « analyse de l'eau – échantillonnage automatique, analyseurs en ligne et portables » | N. Guigues 01 40 43 37 01 Nathalie.guigues@lne.fr | LNE | Annuelle (+ 2 réunions de travail) | |
| ISO 147 « Qualité de l'eau, méthodes physiques, chimiques et biologiques » | | | | |
| SC1 vocabulaire SC2 « Méthodes d'analyses chimiques » chimiques (WGs 48,56, 57, 59, 64, 65, réunion plénière) ISO/TC147 réunion plénière | MP. Strub | INERIS | 18 mois, prochaine : juin 2015 | |
| SC2 « Méthodes d'analyses chimiques » chimiques (WGs 52, 61, 62, 66, 68, 69, 70, 71, 72, réunion plénière) | JP. Ghestem | BRGM | | |
| SC2 « Méthodes d'analyses chimiques » chimiques (WG 67) | A.Daniel | lfermer | | |
| SC6 échantillonnage (WGs 1, 3, 6 &11) | B. Lepot | INERIS | | |

en gras : **présidences**

Les GTs ad hoc ne font pas l'objet d'un rapportage dédié ; l'information relative à l'avancement des projets fait partie du rapportage de la commission correspondante.

Les projets suivis (ou portés, en caractères gras) dans le cadre de ces travaux sont, à la date de rédaction de cette fiche :

Méthodes d'analyse physico-chimiques

- ISO NWI Perchlorate using ion Chromatography (IEC) :
- pr ISO 17951-1 (FIA) & 2 (CFA) «Détermination of Fluoride – Method using flow analysis»
- ISO NP **"model waters" porté par la France (= FD T90-230)**
- NWIP spéciation de l'arsenic, porté par la France (= NF T90-140)
- ISO/DIS 17943 *"Determination of volatile organic compounds in water – Method using headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) followed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)"*
- Chloroalcanes : ISO/CD 18635 : "SCCP dans les boues, sédiments et MES de l'eau"
- pr ISO/CD 17289 : « Dosage de l'oxygène dissous - Méthode optique à la Sonde » –
- pr ISO 15923-3 « Détermination des paramètres choisis par un système d'analyse discrète"
- ISO/CD 16780 : *dosage des naphthalènes polychlorés dans les eaux*
- ISO/WD TR 17722 : *Mesure de la matière organique dissoute (CDOM) par cartographie de fluorescence d'excitation-émission (EEM) (si projet maintenu)*
- ISO/NP 17690 "Free cyanide with flow injection analysis (FIA)"
- ISO/DIS 18191 Détermination du pH dans l'eau de mer
- Révision NF EN ISO 7027 "turbidity" (disque de Secci)
- TC 230 WI 00230266 : Dosage des pesticides organochlorés (POC) dans des échantillons d'eau entiers par extraction en phase solide (EPS) avec disques EPS, avec couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM)
- TC 230 WI 00230267 : Dosage du pentabromodiphényléther (PBDE) dans des échantillons d'eau entiers par extraction en phase solide (EPS) avec disques EPS, avec couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM)
- TC 230 WI 00230268 : Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans des échantillons d'eau entiers par extraction liquide-solide avec couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM)
- TC 230 WI 00230269 : Determination of TBT in whole water samples using solid phase extraction (SPE) and gas chromatography with triple quadrupole mass spectrometry
- **FD T90-230 : "eaux types pour la caractérisation des méthodes d'analyse"**
- **Révision de la norme NF T90-124 "Indice hydrocarbures volatils IHV"**
- **Projet Français T90-240 sur l'encadrement métrologique des méthodes multirésidus**

Échantillonnage

- ISO/NP 5667-24 Water quality – Sampling - Part 24: Guidelines for the auditing of water quality sampling
- NF EN ISO 5667-6 « Lignes directrices pour l'échantillonnage des rivières et des cours d'eau»
- ISO/NWIP REV 5667-4 "Guidance on sampling from lakes, natural and man-made"
- ISO/DIS 5667-14 "lignes directrices pour le contrôle qualité dans l'environnement et la manutention des eaux environnementales »
- ISO/NWIP 5667-12 « Guide général pour l'échantillonnage des sédiments »
- **FD T90-523-1 Guide de prélèvement pour le suivi de qualité des eaux dans l'environnement : Partie 1 : prélèvement d'eau superficielle**
- **FD T90-523-2 Guide de prélèvement pour le suivi de qualité des eaux dans l'environnement : Partie 2 : prélèvement d'eau résiduaire**
- **FD T90-524 : Contrôle qualité pour l'échantillonnage et conservation des eaux**

Mesure en continu

(CEN/TC230) Pr EN 16479 : Exigences de performance et méthodes d'essai de conformité pour les équipements de surveillance de l'eau

- Partie 1: Échantillonneurs automatisés d'eaux résiduaires
- Partie 2: analyseurs en ligne
- Partie 3: analyseurs portables

Le suivi de ces travaux comporte en tant que de besoin la revue des documents aux différents stades d'élaboration, ainsi que la participation aux CIL de validation quand la méthode présente un intérêt

pour la surveillance des milieux aquatiques et les partenaires AQUAREF disposent des matériels nécessaires.

En 2013, les travaux de normalisation des matériels d'échantillonnage automatique, analyseurs en ligne et portables se poursuivent au sein du WG4 du CEN/TC 230. En conséquence la commission nationale T90L, animée par le LNE assurera la diffusion des projets successifs aux acteurs français et la consolidation de leurs contributions, de par sa subvention SQUALPI pour la normalisation.

Concernant la caractérisation des boues, la période 2013-2015 se caractérisera par :

- L'accélération des travaux nationaux sur le devenir des boues de potabilisation (terres de filtration) après usage (2013) ;
- la clôture du comité européen CEN/TC400 dédié à l'élaboration des méthodes « horizontales » de caractérisation des boues, sols et bio-déchets. Cette activité disparaît donc du champ d'intervention d'AQUAREF (2014). Toutefois l'année sera l'objet d'une intense activité de concrétisation des discussions bilatérales Afnor-Din sur la réorganisation de la normalisation environnementale, qui devrait conduire à une mutualisation des thématiques d'analyse concernant les secteurs environnementaux du CEN relatifs aux sols, boues, déchets et peut-être eau. L'Afnor a réorienté à cet effet les travaux de la commission Afnor ENV afin d'instituer une structure dédiée au suivi de ces travaux et un espace pour élaborer les positions française avec la participation du plus grand nombre possible d'acteurs concernés, et a sollicité MP Strub pour en assurer l'animation ;
- La création d'un secteur boues à l'ISO : pour palier de récurrents incidents d'appropriation induite des travaux boues à l'ISO, l'Afnor a décidé de proposer la création d'un secteur « caractérisation des boues » à l'ISO où il n'existe pas actuellement. La structure normative sera donc similaire, quoique de moindre envergure, à celle déjà en place pour la matrice « eaux ».

| | | | | |
|----------------------------|---|---|--------|---|
| ANALYSE DES BOUES | AFNOR « caractérisation des boues » | | | |
| | P16P « Caractérisation des boues » | M.P. Strub | INERIS | semestrielle |
| | GT1 Méthodes analyses | MP. Strub | INERIS | semestrielle |
| | GT2 guides de bonnes pratiques | B. Schnuriger 03 44 55 67 92 benoit.schnuriger@ineris.fr | INERIS | Semestrielle |
| | AFNOR ENV « coordination des méthodes environnementales » | | | |
| | ENV Coordination de méthodes de mesures environnementales | MP. Strub | INERIS | semestrielle |
| | CEN TC400 « Normes transversales aux champs des boues, bio-déchets et sols » | | | |
| | TC400 « méthodes transversales » | MP. Strub | INERIS | Travaux de validation renouvelés – travail documentaire |
| | TC400 / WG4 méthodes transversales – éléments traces+ nutriment | A. Papin | INERIS | |
| | TC400 / WG3 méthodes transversales - micropolluants organiques et spéciaux | MP. Strub | INERIS | |
| | CEN TC 308 « Boues » | | | |
| | CEN plénière Boues TC 308 | MP. Strub | INERIS | annuelle |
| | WG1 « Analyse des boues » | MP. Strub | INERIS | semestrielle |
| | WG2 « Boues – Guides de bonnes pratiques » | B. Schnuriger | INERIS | Quadrimestrielle |
| | ISO TC 275 « Boues » | | | |
| | ISO plénière Boues TC 275 | MP. Strub | INERIS | annuelle |
| WG2 « méthodes d'analyse » | MP. Strub | INERIS | | |

en gras : **présidences**
barré : ~~structure clôturées~~

En italiques : *créations*
En gris : participation épisodique + suivi documentaire.

4) Livrables attendus et jalons

2015 :

H1a.- Pour chaque réunion Chimie : note de proposition de position (Cf. Tableau)

H1b.- Pour chaque réunion Chimie : note de synthèse des débats (Cf. Tableau)

H1c.- Annuellement : rapport d'activité par programme de normalisation Chimie et par niveau géographique (INERIS, 2016/T1)

H2 – sauf difficultés dans l'obtention du consensus :

Mise à l'enquête du projet Français T90-240 sur l'encadrement métrologique des méthodes multirésidus

Version stabilisée pour CIL de validation de la révision de XP T90-124 "Indice hydrocarbures volatils IHV", dans l'objectif d'un statut NF

Publication des FD T90-523-1 et FD T90-523-2 révisées

La planification des travaux normatifs n'est pas dévolue à AQUAREF mais aux organismes de normalisation nationaux, européens ou internationaux. Il n'est pas possible de ce fait de faire la liste de toutes les publications normatives au titre d'une période calendaire. Le rapport annuel contient les meilleures évaluations disponibles pour les dates cibles de publication.

Thème I – Normalisation - Bioindication

1) Objectifs d'AQUAREF

Analyser les enjeux européens en termes de méthodologie d'évaluation hydrobiologiques, piloter la stratégie de normalisation nationale, produire des textes normatifs à partir des protocoles techniques.

2) Contexte du thème dont travaux antérieurs

Les experts Français des établissements du consortium AQUAREF participent depuis 2008, pour le domaine Biologie, à l'élaboration de positions françaises. La thématique Hydromorphologie, bien que n'entrant pas dans le champ d'action d'Aquaref, est également incluse pour plus de cohérence, car ces méthodes sont entièrement intégrées dans l'évaluation écologique et sont dans les compétences de la commission de normalisation AFNOR T95F.

Cette action, totalement inscrite dans le cadre d'AQUAREF pour cette thématique Hydroécologie, permet d'articuler l'élaboration des documents normatifs nationaux encadrant les mesures hydrobiologiques réalisées dans les programmes de surveillance avec le développement méthodologique de ces protocoles par les scientifiques. L'objectif est de disposer à moyen terme de l'ensemble des documents normatifs nécessaires, pour tous les éléments biologiques et toutes les catégories d'eau concernés par les prescriptions de la DCE.

Remarques : La suite des actions « normalisation des méthodes hydromorphologie plans d'eau » qui avaient été initiées en 2012 dans le programme Aquaref sont transférées dans les fiches Irstea-Onema « hydromorphologie », en application du découpage thématique redéfini pour 2013-2015.

3) Description de l'action : étapes et calendrier

Ces travaux constituent une action pérenne sur le cycle actuel de mise en place des outils d'application de la DCE en France. Le pilotage de la stratégie nationale de normalisation des méthodes et le lien avec le niveau européen (CEN) s'inscrit pleinement dans cette optique pluriannuelle. Le porter à normalisation des protocoles développés par les équipes scientifiques, ainsi que des guides d'application qui doivent les accompagner, constituent également une opération de moyen terme, jusqu'à ce que l'on dispose d'un ensemble complet d'outils pour tous les éléments concernés par les programmes de surveillance et d'évaluation.

Les actions ont majoritairement été réalisées en 2013. La suite a été programmée en fonction de l'avancée des méthodes, en 2014 et 2015.

I-1. Normalisation des méthodes de mesure hydrobiologique

Les actions de porter à normalisation ou d'élaboration des guides d'application sont programmées en fonction de l'avancement et de la stabilisation des protocoles techniques. Dans un premier temps proposées en normes expérimentales (séries XP), les normes portant sur de nouvelles méthodes seront révisées dans l'optique de leur homologation (série NF), après un premier retour d'expérience de 3 à 4 ans.

I1.1- Projet de normes expérimentales (série XP AFNOR) :

- **I-1.1a Echantillonnage du phytoplancton en lacs, cours d'eau profonds et eaux littorales** : élaboration d'un texte par un GT ad hoc , sur la base proposée par Irstea en 2015.
- **I-1.1b Echantillonnage des invertébrés benthiques en grands cours d'eau** : élaboration d'un texte par un GT ad hoc, sur la base proposée par Irstea et Université de Lorraine. La participation à ces travaux n'ayant pas pu être assurée par Irstea depuis 2013, cette action est supprimée.

11.2- Révision de normes homologuées ou expérimentales :

- **I-1.2a Détermination de l'indice biologique Diatomique (NF T90-354 janv 2007) :** Fin des travaux d'élaboration d'une nouvelle version de norme compatible avec l'objectif DCE (normes ciblant les phases techniques d'échantillonnage et de traitement en laboratoire) en 2014.
- **I-1.2b Prélèvement des macroinvertébrés aquatiques en rivières peu profondes (XP T90-333 sept 2009).** Intégration des retours d'expérience et élaboration d'une révision en vue d'une homologation en série NF. La participation à ces travaux n'ayant pas pu être assurée par Irstea depuis 2013, cette action est supprimée.
- **I-1.2c Détermination de l'indice biologique macrophytique en rivière (IBMR) (NF T 90-395).** Irstea pilotera le GT ad hoc de la CN T95F pour l'élaboration d'un projet de texte révisé pour ce protocole. Les travaux débuteront fin 2014, pour un texte soumis à la CN fin 2015.

11.3- Guides d'applications (série GA AFNOR) :

Proposition de textes élaborés au sein de GT ad hoc, pilotés par les auteurs des protocoles normalisés récemment

- **I-1.3a Echantillonnage des poissons en estuaires au chalut à perche** (pour XP T90-701). Version finale fin 2014.
- **I-1.3b Echantillonnage des macrophytes en plans d'eau** (pour XP T90-328). Version finale fin 2014.
- **I-1.3c Echantillonnage des invertébrés benthiques en grands cours d'eau.** (Action 2014-2015). La participation à ces travaux n'ayant pas pu être assurée par Irstea depuis 2013, cette action est supprimée.
- **I-1.3d Traitement en laboratoire des échantillons de macroinvertébrés benthiques** (action terminée en 2013 pour Irstea).

I-2. Pilotage, participation aux actions de normalisation

En collaboration avec la DEB et l'ONEMA, cette action permet d'assurer la cohérence du programme de normalisation des protocoles mis au point par les équipes scientifiques, la coordination de l'ensemble de ces actions entre les différents partenaires, et la participation aux travaux de normalisation européenne dans le cadre des TG du TC230-GW2 (qualité de l'eau – Méthodes biologiques).

I-2.1 Pilotage de la stratégie de normalisation nationale

- Mise en œuvre et suivi de la stratégie de normalisation définie au niveau national (type de documents, concept de norme), relation avec les laboratoires concevant les méthodes,
- Présidence de la CN T95F, planification des programmes de normalisation (Irstea).
- Participation des experts thématiques aux réunions de la CN T95F, eaux continentales et eaux littorales (Irstea, Ifremer).
- Mise en cohérence des programmes de normalisation nationale avec les programmes européens (CEN, application de l'intercalibration).
- Mise à disposition et mise à jour de l'état d'avancement et du calendrier prévisionnel des travaux de normalisation de la CN T95F sur le site web d'Aquaref.

I-2.2 Normalisation Europe – CEN

- Suivi des travaux du TC 230/WG2, participation aux meetings des TG du WG2 (président de la CN + experts).

4) Livrables attendus et jalons

| Produits de sortie | Utilisateur cible | Date prév. (T1/T2/T3/T4) et année |
|---|---|--|
| I1 – 2013-2015 : Textes des projets de normes élaborés | DEB, Onema, | T4-2015 |
| I2.1 – 2013-2015 : CR des réunions de la CN T95F AFNOR (livrable conjoint avec « Textes des projets de normes élaborés ») | DEB, Onema, | T4-2015 |
| Tableau de bord de l'avancée de la normalisation des méthodes hydrobiologiques | DEB, Onema, partenaire de la stratégie de normalisation | Mise à jour régulière |
| I2.2 – 2013-2015 : CR des meetings de TG du CEN TC230/WG2 (livrable conjoint avec « CR Afnor ») | DEB, Onema, | T4-2015 |

Annexe

Tableau des produits de sortie par actions

| Actions | Produits de sortie | Utilisateur cible | Date prév. (T1/T2/T3/T4) et année |
|---------|---|---|-----------------------------------|
| A | A1a - Notes techniques d'appui à la mise en œuvre de l'agrément (AQUAREF, ensemble des partenaires) | ONEMA DEB | T4/2015 |
| | A1c – Note d'avancement de l'appui à la révision du programme 100-3 (IRSTEA - CR de réunion COFRAC). | ONEMA DEB | T4/2015 |
| | A1d – Appui à l'implémentation de la Watch List européenne (Art 8ter de la Directive 2013/39/UE) (BRGM, INERIS, LNE, IRSTEA) | ONEMA DEB | Au fil de l'eau |
| | A2a Rapport sur les limites de quantification pratiquées dans certains pays européens pour les substances de l'état chimique (BRGM) | ONEMA DEB | T4/2015 |
| | A3a - Mise à jour du tableau de substances hors agrément (substances pertinentes) et performances exigibles (BRGM, INERIS, IRSTEA, LNE) | ONEMA DEB AE OE | T4/2015 |
| | A3a - Mise en base des fiches substances et interfaçage avec un « compositeur » (INERIS) | ONEMA DEB AE OE | T4/2015 |
| | A3b – Compte-rendu de réunion AQUAREF Agences de l'eau (BRGM, INERIS, IRSTEA, LNE) | ONEMA DEB AE | T4/2015 |
| | A3c – Compte-rendu de réunion AQUAREF DOM (BRGM) | ONEMA DEB OE | T4/2015 |
| | A3d – Application de la méthode d'estimation d'un indicateur de fiabilité de l'état d'une masse d'eau à des jeux de données d'agence de l'eau (rapport – BRGM) | ONEMA DEB AE OE | T4/2015 |
| | A3d – Rapport final sur une méthodologie d'évaluation de tendances sur les sédiments incluant la prise en compte des outils de normalisation des données (IRSTEA) | ONEMA DEB AE OE | T4/2015 |
| B | B1.1 2015 : Rapport final de l'étude de définition des sources d'incertitudes Diatomées | DEB, ONEMA, partenaires de l'action | T4-2015 |
| | B1.2 2015 : Rapport final de l'étude de définition des sources d'incertitudes Macrophytes cours d'eau | DEB, ONEMA, partenaires de l'action | T4-2015 |
| | B1.4.a 2015 : Rapport final de l'étude « Incertitudes associées aux indicateurs poissons en plans d'eau » | ONEMA DEB | T4-2015 |
| | B1.4.b 2015 : Rapport final de l'étude « Incertitudes associées aux paramètres physicochimiques en plans d'eau » | ONEMA DEB | T4-2015 |
| | B1.5 2015 : Rapport sur l'utilisation des modèles dynamiques pour l'évaluation des incertitudes (chl a, phytoplancton) | | T4-2015 |
| | B1.6 2015 : Compte-rendu des réunions du GT Incertitudes Onema (participation Irstea, LNE) | ONEMA DEB | T4-2015 |
| | B3.3,5,13,14 – 2015 : Compte-rendu des actions de formation | DEB, ONEMA, | T4-2015 |
| | B3.9 2015 : Rapport sur l'essai inter-analystes « détermination du phytoplancton » | Agence de l'Eau Ministère Public averti | T4-2015 |
| | B3.10 2013 – 2015 : Mise en ligne des mises à jour des modèles et notices de saisie et transfert de données | DEB, ONEMA, producteurs de données | En continu T4-2015 |

| Actions | Produits de sortie | Utilisateur cible | Date prév. (T1/T2/T3/T4) et année |
|---|--|----------------------------------|-----------------------------------|
| C | C1a - Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur la qualité des données de surveillance en eau souterraine (rapport- BRGM) | Prestataires, AE, OE, ONEMA, DEB | T4/2015 |
| | C1a - Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur la qualité des données de surveillance en eaux de surface (rapport - INERIS) | Prestataires, AE, OE, ONEMA, DEB | T4/2015 |
| | C1 b – Rapport final sur les données de stabilité et les techniques de conditionnement des substances des listes de surveillance (orientation problématique DOM) (BRGM , INERIS) | Prestataires, AE, OE, ONEMA, DEB | T4/2015 |
| | C1 b – Rapport final : guide méthodologique pour la réalisation des études de stabilité (LNE , BRGM, INERIS.....) | Prestataires, AE, OE, ONEMA, DEB | T4/2015 |
| | C1c – Rapport final sur l'essai collaboratif sur l'échantillonnage des sédiments (IRSTEA , INERIS, BRGM) et compte rendu de la journée de restitution | Prestataires, AE, ONEMA | T1/2015 |
| | C1e – Rapport final sur la mise en place de contrôles qualité sur le bassin hydrographique de l'agence Artois-Picardie (rapport – LNE , INERIS, BRGM) | AE, OE, ONEMA, DEB | T4 2015 |
| | C2a - Guides techniques échantillonnage révisés (INERIS , BRGM, IRSTEA, LNE) | AE, OE, ONEMA | T4/2015 |
| | C2a - Guides techniques échantillonnage en milieu marin (IFREMER) | AE, OE, ONEMA | T4/2015 |
| | C3a – Note sur la pérennisation des essais d'intercomparaison sur l'échantillonnage et/ou les mesures physico-chimiques in situ (INERIS , LNE, BRGM, IRSTEA) | AE, OE, ONEMA | T4/2015 |
| | C3b - Compte rendu des journées techniques « échantillonnage » en eaux superficielles intérieures, La Réunion et Mayotte (INERIS) | OE, prestataires | T4/2015 |
| | C3b – Résultats des comparaisons inter-préleveurs sur les mesures <i>in situ</i> et autres paramètres (si réalisé) (INERIS) | OE, Prestataires | T4 2015 |
| | C3b- Référentiels de formation actualisés (INERIS , BRGM, IRSTEA) | AE, ONEMA, OIEAU | T4/2015 |
| | C3c – Synthèse des visites sur site destinées à évaluer l'application et les difficultés d'application des guides techniques AQUAREF sur l'échantillonnage (BRGM , INERIS) | AE, OE, ONEMA | T4/2015 |
| | C3d – Note d'avancement sur l'adéquation des recommandations techniques françaises aux exigences de la norme NF EN 16479 pour les préleveurs automatiques (INERIS , LNE) | AE, OE, ONEMA, DGPR, DEB | T4/2015 |
| C3d Note d'avancement sur l'évaluation des CFIS selon la norme NF EN 16479 (INERIS , LNE) | AE, OE, ONEMA, DGPR, DEB | T4/2015 | |
| D | D1a - Fiches méthodes pour analyses de substances prioritaires et candidates dans le biote et le sédiment : substances hydrophiles (pesticides, pharma) <ul style="list-style-type: none"> • finalisation | | T4/2015 |
| | D1a - composés polaires suite étude 2013 (liste B SPAS : acide monochloacétique(ESU)) <ul style="list-style-type: none"> • Faisabilité et rapport d'étape, • fiche méthode | | T4/2015 T4/2016 |

| Actions | Produits de sortie | Utilisateur cible | Date prév. (T1/T2/T3/T4) et année |
|----------|---|-------------------|-----------------------------------|
| | D1a - adaptations d'une méthode le la campagne exploratoire ESU: <ul style="list-style-type: none"> développement sur pesticides organophosphorés par SBSE/GC/MS²- rapport d'étape ou fiche méthode | | T4/2015 T4/2015 |
| | D1a - veille technique sur substances prioritaires en vue d'anticiper les besoins de développement de méthodes | | |
| | D1a - Fiche méthode ou rapport technique substances eaux souterraines <ul style="list-style-type: none"> 2 substances/familles issues de la liste B des futures substances pertinentes à surveiller : pesticides organophosphorés par SPE-DEX.LC/MS² | | T4/2015 |
| | D1c – Extraction sur phase solide automatisée ou pré-concentration en ligne <ul style="list-style-type: none"> Application au dosage des hormones –rapport final | | T4/2015 |
| | D1c - Application de l'UPLC au dosage des hormones (multirésidus hormones) – révision de la fiche méthode MA-12 | | T4/2015 |
| | D1c – Utilisation des techniques QuEChERS pour l'analyse de substances organiques dans les eaux : <ul style="list-style-type: none"> Etude de faisabilité de l'extraction et/ou de la purification par QuEChERS pour l'analyse des HAP sur échantillon solide <ul style="list-style-type: none"> Rapport final sur la faisabilité de l'extraction par QuEChERS pour l'analyse des HAP sur sédiments et biotes Rédaction de procédures analytiques | | T4/2015 |
| D | D1c – Dissémination des techniques de laboratoire commercialisées récemment : SPEDEX/SBSE pour l'analyse de substances organiques dans les eaux : Fiches méthodes pour l'analyse de 2 substance ou familles de substances) | | T4/2015 |
| | D1d – Rédaction d'un guide technique des recommandations techniques en vue de réaliser des études d'homogénéité et de stabilité dans le cadre de la surveillance des milieux (document commun à C1c et D1d) <ul style="list-style-type: none"> finalisation | | T4/2015 |
| | D1d - Rapport sur les possibilités de chaîne analytique spécifique DOM (extraction sur place et envoi des extraits) | | 2016 |
| | D2a - Guide de recommandations techniques pour l'analyse des rejets canalisés (V0 en 2012, V1 en 2013, VN+1 annuelle) | | T4/2015 |
| | D2b - Guide de recommandations techniques pour l'analyse des eaux et sédiments en milieu continental (V n+1) | | 2015 |
| | D2c - Fiches paramètres (20 item) | | 2016 |
| | D2c – Rédaction sous forme normative du guide technique des caractéristiques exigibles pour l'acceptabilité de la mise en œuvre de méthodes dites « multi-résidus » dans le cadre de la surveillance des milieux | | ≥ 2014 : voir action H1) |
| | (H1 pour mémoire) - Norme AQ sur la mise en œuvre de méthodes dites « multi-résidus » dans le cadre de la surveillance des milieux | | 2016 |

| Actions | Produits de sortie | Utilisateur cible | Date prév. (T1/T2/T3/T4) et année |
|----------|---|--|-----------------------------------|
| D | D3a –Organisation de journées techniques vers les laboratoires et notes de synthèse annuelles de déroulement : <ul style="list-style-type: none"> Substances à confirmer : Phtalates alkylphénols, résidus médicamenteux (INERIS, BRGM, ANSES) | | 2015 |
| | D 3b – Organisation et restitution de CIL « substance orpheline » <ul style="list-style-type: none"> Parabènes <ul style="list-style-type: none"> Distribution du matériau d'essai Interprétation et rapport final | | T3/2015 T4/2015 |
| | D3b – CILs "eaux marines" : <ul style="list-style-type: none"> Rapport de l'étude de transfert de l'organisation des EIL nutriments et chlorophylle vers un opérateur privé | | T4/2015 |
| | D3c – Performances analytiques <ul style="list-style-type: none"> Logiciel de calcul d'incertitudes analytiques "MuKit" : <ul style="list-style-type: none"> journées techniques niveau de pratique des techniques SBSE, QuEChERS, SPE-DEX® dans les laboratoires nationaux <ul style="list-style-type: none"> note de synthèse après enquête | | 2015 T4/2015 |
| | D 3d – Amélioration des pratiques de prétraitement des sédiments CIL « sédiment frais » : <ul style="list-style-type: none"> Etude de faisabilité et cahier des charges | | 2015/T4 |
| E | E1a1 – Annuel – Rapport d'étape : état d'avancement du programme de déploiement des solutions de références et/ou de MRC à matrice (LNE) Bilan 2013-2015 sur les actions réalisées pour déployer des outils en vue d'améliorer la traçabilité des mesures physico-chimiques dans les programmes de surveillance (LNE) | ONEMA, Laboratoires d'analyses, OCILs ONEMA, Laboratoires d'analyses, OCILs | T4/2015 T4/2015 |
| | E1b – Rapport final : Protocoles et recommandations pour l'étalonnage des de la conductivité et de l'oxygène dissous pour les eaux salines, intégrant l'estimation des incertitudes d'étalonnage et /ou de mesure (Ifremer) | Laboratoires prestataires et/ou opérateurs | T4/2015 T4/2015 |
| | Support de formation et CR de la première session de formation réalisée (Ifremer) | | |
| | E1c - Annuel – Liste des EIL proposés par les OCILs français Note : bilan des réunions avec OCILs (+CR), (INERIS) | OCILs, ONEMA | T1/2015 T4/2015 |
| | E2a - Annuel – Bilan action maintenance des différents référentiels (INERIS, BRGM) | ADD, Agences, laboratoires prestataires | T4/2015 |
| | E2c – Annuel – Bilan de la poursuite des travaux sur la révision et adaptations des référentiels taxons (IRSTEA) | ONEMA | T4/2015 |
| | E4a – Note : Impact de la norme NF ISO 11352 sur l'estimation des incertitudes par les laboratoires. (LNE) | ONEMA, MEDDE, AE, Laboratoires d'analyses, | T4/2015 |
| F | F1a – • Etude des capacités analytiques, des méthodes disponibles pour les métabolites pertinents de pesticides et synergies identifiés à partir des dossiers d'autorisation de mise sur le marché de l'ANSES (BRGM) | Onema, AE, DEB | T4/2015 |

| Actions | Produits de sortie | Utilisateur cible | Date prév. (T1/T2/T3/T4) et année |
|---------|--|--|-----------------------------------|
| F | F2a – Fiche méthode : Analyse de muscs synthétiques dans le biote marin (IFREMER) | laboratoires | T4/2015 |
| | F2b – Rapport de positionnement sur les techniques de non-target screening et étude de faisabilité pour l'organisation d'une campagne de démonstration sur des sites pilotes (BRGM, IRSTEA, INERIS, LNE) | Onema, AE, DEB | T4/2015 |
| G | G1a-1 – Note technique : optimisation étalonnage échantillonneurs passifs pour pesticides hydrophobes (IRSTEA) | Onema, AE, public averti | T2 2015 |
| | G1a-2 - Cahier des charges pour campagnes de déploiement in situ d'échantillonneurs passifs (IRSTEA, BRGM, IFREMER, LNE) | Onema, AE, public averti | T2 2015 |
| | G1a-3 et 4 - Note d'avancement sur la mesure des pics de pollution par échantillonneurs passifs : passive SBSE/pesticides (IRSTEA) + POCIS (BRGM) | Onema, AE, public averti | T4 2015 |
| | G1a-6 – Note technique sur la comparaison des outils DGT commerciaux et « homemade » pour la mesure des métaux et mercure dans les eaux de surface (IRSTEA, BRGM) | Onema, AE, public averti | T4 2015 |
| | G1b – Rapport final sur l'étude de la robustesse de la mesure in situ selon différents scénarios d'exposition (POCIS et passive SBSE pour les pesticides) (IRSTEA) | Onema, AE, public averti | T4 2015 |
| | G1c-1- Fiche méthode DGT glyphosate et AMPA, échantillonnage passif pour composés polaires organique (IRSTEA) | Onema, AE, prestataires, public averti | T4 2015 |
| | G1c-2- Rapport d'étape sur nouvelles phases pour échantillonnage passif - - Tige Silicone – pesticides (IRSTEA) | Onema, AE, public averti | T4 2015 (final 2016) |
| | G1c-3- Fiche méthode Chemcatcher apolaire – étalonnage pesticides hydrophobes (IRSTEA) | Onema, AE, public averti | T4 2015 |
| | G1c-4- Rapport d'avancement sur développement méthode extraction/analyse par SBSE pour les composés du TBT (IFREMER) | Onema, AE, public averti, prestataires | T3 2015 |
| | G1c-5- Fiche Méthode échantillonneurs passifs sur DGT mercure et méthylmercure (IRSTEA) | Onema, AE, public averti, prestataires | T2 2015 |
| | G1d-1- Note d'avancement sur une « charte qualité » pour les échantillonneurs passifs (BRGM, IRSTEA, LNE, IFREMER) | Onema, AE, public averti, | T4 2015 |
| | G1d-2- Guide sur le déploiement des échantillonneurs passifs adaptés des supports de formation– version préliminaire, application en eaux littorales (IFREMER, BRGM, IRSTEA, LNE) | Onema, AE, public averti, | T4 2015 |
| | G1d-3- Fiches méthode échantillonnage passif mise à jour (LNE, IRSTEA, BRGM, IFREMER) | Onema, AE, DEB, prestataires | T4 2015 |
| | G1d-4- Note technique sur l'application des échantillonneurs passifs pour la mesure des contaminants organiques hydrophobes (IRSTEA, IFREMER, BRGM, INERIS, LNE) | Onema, AE, public averti, | T4 2015 |
| | G1d-5- Compte-rendu/synthèse et perspectives du groupe de travail sur les échantillonneurs passifs prévu en novembre 2014 (IRSTEA, BRGM, IFREMER, INERIS, LNE) | Onema, AE, public averti, | T2 2015 |

| Actions | Produits de sortie | Utilisateur cible | Date prév. (T1/T2/T3/T4) et année |
|----------|--|---|-----------------------------------|
| G | G2a-1- Rapport préliminaire des essais sur site de performances des dispositifs de mesure en continu sélectionnés (LNE , INERIS) | Onema, AE, DEB, prestataires | T4/2015 |
| | G2a-2- Synthèse bibliographique sur la faisabilité des sondes spectrophotométrique pour la caractérisation in situ de la matière organique (IRSTEA) | Onema, AE, DEB, prestataires | T4 2015 |
| | G2b- Rapport sur l'ensemble des actions de valorisation du préleveur (démonstration sur site, participation à colloques) (IFREMER) | Onema, AE, DEB | T4 2015 |
| | G3a- Guide méthodologique relatifs aux deux biomarqueurs étudiés chez le poisson (INERIS , IFREMER) | Onema, AE, DEB, prestataires | T4 2015 |
| | G3b - Rapport d'avancement sur les études d'inter-comparaison et de validation de bioessais d'évaluation de l'oestrogénicité d'eaux de surface (INERIS) | Onema, AE, DEB, prestataires | T4 2015 |
| H | H1a.- Pour chaque réunion Chimie : note de proposition de position (Cf. Tableau) | | En continu |
| | H1b.- Pour chaque réunion Chimie : note de synthèse des débats (Cf. Tableau) | | En continu |
| | H1c.- Annuellement : rapport d'activité par programme de normalisation Chimie et par niveau géographique (INERIS , 2016/T1) | | 2015 |
| | H2 – sauf difficultés dans l'obtention du consensus : Mise à l'enquête du projet Français T90-240 sur l'encadrement métrologique des méthodes multirésidus Version stabilisée pour CIL de validation de la révision de XP T90-124 "Indice hydrocarbures volatils IHV", dans l'objectif d'un statut NF Publication des FD T90-523-1 et FD T90-523-2 révisées | | 2015 |
| I | I1 – 2013-2015 : Textes des projets de normes élaborés | DEB, Onema, | T4-2015 |
| | I2.1 – 2013-2015 : CR des réunions de la CN T95F AFNOR (livrable conjoint avec « Textes des projets de normes élaborés ») | DEB, Onema, | T4-2015 |
| | Tableau de bord de l'avancée de la normalisation des méthodes hydrobiologiques | DEB, Onema, partenaire de la stratégie de normalisation | Mise à jour régulière |
| | I2.2 – 2013-2015 : CR des meetings de TG du CEN TC230/WG2 (livrable conjoint avec « CR Afnor ») | DEB, Onema, | T4-2015 |