

POSITION DU GROUPE AQUAREF SUR LA QUESTION DE L'UTILISATION DES ECHANTILLONNEURS INTEGRATIFS PASSIFS (EIP) POUR LE PROCHAIN CYCLE DE SURVEILLANCE (2016-2021)

NOTE DE SYNTHÈSE

Irstea : C Miège, N Mazzella, M Coquery
IFREMER : C Tixier, J-L Gonzalez
BRGM : J-P Ghestem, A Togola
LNE : S Lardy-Fontan

Février 2015

Programme scientifique et technique
Année 2014

Rapport d'étape

Avec la participation de Pierre-François Staub, ONEMA

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2014, Action G « Méthodes et technologies innovantes », dans le cadre du partenariat ONEMA - Irstea 2013-2015.

Il fait suite au rapport AQUAREF suivant : C. Miège, N. Mazzella, M. Coquery, P-F, Staub (2014) - Note d'avancement sur la mise en place d'une grille d'évaluation des échantillonneurs passifs - Transfert et application dans le cadre de la directive cadre sur l'eau - Rapport AQUAREF 2013 - 21 p.

Ces travaux sont dans la continuité des travaux de l'action II-B01 (Développement et optimisation des technologies innovantes de prélèvement et d'analyse) du programme Aquaref 2012.

Auteur (s) :

Cécile Miège, Irstea Lyon, Ingénieur de Recherche, cecile.miege@irstea.fr

Nicolas Mazzella, Irstea Bordeaux, Ingénieur de Recherche, nicolas.mazzella@irstea.fr

Marina Coquery, Irstea Lyon, Directrice de recherche, marina.coquery@irstea.fr

Céline Tixier, IFREMER Nantes, Cadre de Recherche, Celine.Tixier@ifremer.fr

Jean-Louis Gonzalez, IFREMER Toulon, Cadre de Recherche, Jean.Louis.Gonzalez@ifremer.fr

Jean-Philippe Ghestem, BRGM Orléans, Cadre de Recherche, jp.ghestim@brgm.fr

Anne Togola, BRGM Orléans, Cadre de Recherche, a.togola@brgm.fr

Sophie Lardy-Fontan, LNE, Cadre de Recherche, sophie.lardy-fontan@lne.fr

Avec la participation de :

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

Les correspondants

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

Irstea : Nicolas Mazzella, nicolas.mazzella@irstea.fr

Référence du document : Cécile Miège, Nicolas Mazzella, Marina Coquery, Céline Tixier, Jean-Louis Gonzalez, Jean-Philippe Ghestem, Anne Togola, Sophie Lardy-Fontan - Position du groupe AQUAREF sur la question de l'utilisation des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour le prochain cycle de surveillance (2015-2021) - Rapport d'étape AQUAREF-Irstea, 2014 - 23 p.

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

Sommaire

RESUME.....	5
I/ CONTEXTE.....	6
I.1/ Le groupe AQUAREF doit statuer sur l’usage des Echantillonneurs Intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance	6
I.2/ Qu’est-ce qu’un échantillonneur intégratif passif (EIP) ?	6
I.3/ Les échantillonneurs mis en œuvre lors du cycle de surveillance précédent (2008-2015)	7
I.3.1/ Cas des Eaux littorales.....	7
I.3.2/ Cas des Eaux continentales.....	8
II/ LES ENJEUX DE L’ECHANTILLONNAGE POUR LA SURVEILLANCE - LES OBJECTIFS A ATTEINDRE	8
III/ DEMARCHE ADOPTEE PAR LE GROUPE AQUAREF POUR STATUER SUR L’INTERET DES EIP POUR LE PROCHAIN CYCLE DE SURVEILLANCE	10
III.1/ Cas des Eaux littorales	10
III.2/ Cas des Eaux continentales.....	11
IV/ POSITIONNEMENT DU GROUPE AQUAREF SUR LA QUESTION DE L’UTILISATION DES EIP POUR LE PROCHAIN CYCLE DE SURVEILLANCE - ENJEU DE RAPPORTAGE	12
IV.1/ Pour les eaux littorales	12
IV.1.1/ Cas des substances organiques volatiles (7 substances)	12
IV.1.2/ Cas des substances organiques hydrophobes (37 substances)	13
IV.1.3/ Cas des substances organiques hydrophiles (11 substances)	16
IV.1.4/ Cas des métaux (8 substances)	17
IV.1.5/ Conclusion sur les eaux littorales	18
IV.2/ Pour les eaux continentales.....	19
V/ INTERET ET LIMITE DE L’APPLICATION DES EIP POUR LA SURVEILLANCE	19
VI/ PLAN D’ACTION 2015-2017 DU GROUPE AQUAREF POUR FAVORISER LA MISE EN ŒUVRE D’UNE SURVEILLANCE PAR LES EIP	19
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	21
ANNEXE 1 : Prérequis par l’OSPAR et l’Europe pour la surveillance chimique.....	22

POSITION DU GROUPE AQUAREF SUR LA QUESTION DE L'UTILISATION DES ECHANTILLONNEURS INTEGRATIFS PASSIFS POUR LE PROCHAIN CYCLE DE SURVEILLANCE (2015-2021)

CECILE MIEGE, NICOLAS MAZZELLA, MARINA COQUERY, CELINE TIXIER, JEAN-LOUIS GONZALEZ, JEAN-PHILIPPE GHESTEM, ANNE TOGOLA, SOPHIE LARDY-FONTAN

RESUME

Le groupe d'expert AQUAREF a été mobilisé pour statuer sur l'usage des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) dans le cadre de l'application de la Directive cadre sur l'eau (DCE). L'objectif de ce rapport d'étape 2014 est de montrer la possibilité du recours aux EIP par rapport à la surveillance réglementaire actuelle, pour ce qui concerne l'enjeu du rapportage DCE dans les Eaux littorales. Nous avons aussi considéré l'échantillonnage ponctuel par SBSE pour les substances organiques hydrophobes, qui permet de limiter les inconvénients du transport d'échantillons d'eau (dégradation des substances dans les échantillons d'eau, volume et poids des échantillons d'eau induisant un surcoût) pour les sites éloignés comme les Départements d'Outre-Mer.

Le groupe AQUAREF a pris en compte d'une part les substances prioritaires de la Directive fille NQE (directive 2013/39/CE) pour lesquelles une NQE (norme de qualité environnementale), en moyenne annuelle, est mentionnée pour les eaux littorales ; d'autre part les substances de l'Etat Ecologique (MEEDDM, 2010) et celles de la Directive Cadre Stratégie pour le Milieu Marin (directive DCSMM 2008/56/CE). Un total de 63 substances a été étudié. La méthode de travail a consisté à vérifier, pour chaque substance, si les méthodes d'échantillonnage actuelles ou pressenties (laboratoires agréés pour matrice eau, laboratoires experts pour technique SBSE et EIP) permettaient de répondre aux exigences réglementaires DCE ($LQ \leq NQE/3$). Ce travail sera poursuivi en 2015 pour les eaux continentales.

Le rapport présente également la suite des actions prévues par le groupe AQUAREF sur ce sujet pour la période 2015-2017.

Mots clés (thématique et géographique) : surveillance DCE, échantillonneurs intégratifs passifs (EIP), Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS), Semi Permeable Membrae Device (SPMD), Diffusive gradient in thin film (DGT), Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), eaux littorales

I/ Contexte

I.1/ Le groupe d'expert AQUAREF doit statuer sur l'usage des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance

Suite à la réunion du 22 octobre 2013, rassemblant des représentants de l'ONEMA, AQUAREF et DEB (i.e., IRSTEA : C Miège, M Coquery, IFREMER : J-L Gonzalez, INERIS : V Dulio, LNE: S Lardy-Fontan; , BRGM : A Togola, J-P Ghestem, DEB : L Gérard, S Schaan, ONEMA : P-F Staub), il a été décidé de mobiliser le groupe d'expert AQUAREF (i.e., Irstea : C Miège, N Mazzella, M Coquery, IFREMER : C Tixier, J-L Gonzalez, BRGM : J-P Ghestem, A Togola, LNE : S Lardy-Fontan) pour avancer sur le sujet de l'usage des échantillonneurs intégratifs passifs EIP dans le cadre de l'application de la Directive cadre sur l'eau (DCE) pour la surveillance des eaux

Lors de cette réunion, la démarche globale suivante, en trois étapes, a été proposée :

- 1- Démontrer la possibilité et l'intérêt du recours aux EIP par rapport à la surveillance réglementaire actuelle ;
- 2- Définir les conditions de mise en œuvre d'une surveillance par les EIP ;
- 3- Evaluer la faisabilité de cette mise en œuvre.

L'objectif de ce rapport d'étape 2014 est de répondre au point 1 ci-dessus, pour le volet des Eaux littorales.

I.2/ Qu'est-ce qu'un échantillonneur intégratif passif (EIP) ?

Les échantillonneurs intégratifs sont des outils, généralement de petite dimension, qui permettent d'obtenir une concentration en contaminant « intégrée » dans le temps, c'est-à-dire moyennée sur la durée d'exposition. Ils sont exposés dans le milieu à échantillonner (ici les eaux) de quelques jours à quelques mois puis analysés en laboratoire.

Différents échantillonneurs intégratifs, à un stade plus ou moins avancé de recherche et développement, sont disponibles aujourd'hui pour l'échantillonnage de substances organiques et métalliques. Ceux sur lesquels nous avons le plus de recul sont les suivants (Mazzella et al., 2011) :

- Pour les substances organiques hydrophobes ($\log K_{ow} > 3$) : les SPMD (semi-permeable membrane device), les membranes LDPE (low density polyethylene), les membranes en silicone (polydiméthylsiloxane) ;
- Pour les substances organiques hydrophiles ($\log K_{ow} < 3$) : le POCIS (polar organic chemical sampler) ;
- Pour les éléments trace métalliques : la DGT (diffusive gradient in thin film).

A noter que les échantillonneurs intégratifs sont aussi communément appelés échantillonneurs « passifs ». Le terme « passif » signifie que l'échantillonnage se fait par diffusion chimique passive (i.e. sans apport d'énergie). Mais, l'aspect de diffusion chimique passive est aussi le fait de plusieurs autres techniques d'extraction de laboratoire qui ne permettent pas un échantillonnage intégratif, comme la SBSE (stir bar sorptive extraction) et la SPE (solid phase extraction).

Nous avons choisi le terme « EIP » pour bien distinguer l'objet de ce rapport.

I.3/ Les échantillonneurs mis en œuvre lors du cycle de surveillance précédent (2008-2015)

I.3.1/ Cas des eaux littorales

Dans le cadre du cycle de surveillance précédent (2008-2015), certains EIP ont déjà été mis en œuvre dans le bassin Rhône-Méditerranée-Corse et dans les départements d'Outre-Mer (DOM) (Gonzalez et al., 2014). Il s'agit des POCIS et des DGT pour l'analyse de pesticides, pharmaceutiques, alkylphénols et de métaux.

Par ailleurs, pour certains contaminants organiques hydrophobes, l'analyse a été réalisée sur des prélèvements ponctuels d'eau extraits par la technique SBSE. Comme

déjà mentionné, la technique SBSE ne doit pas être considérée ici comme un échantillonneur intégratif. Il s'agit d'une technique d'extraction innovante, encore peu utilisée par les laboratoires prestataires mais qui pourrait dans l'avenir, apporter quelques améliorations significatives de limites de quantification, principalement sur des polluants hydrophobes. Cette technique prometteuse a l'avantage de pouvoir s'intégrer dans le processus « classique » de validation de méthodes de laboratoire, elle peut bénéficier de tout le contexte métrologique existant en termes d'assurance et contrôles qualité (accréditation/agrément, essais interlaboratoires, caractérisation des performances, estimation des incertitudes, ...). Cette technique permet par ailleurs, si besoin, de réaliser une extraction des eaux au niveau local (dans les DOM par exemple), limitant ainsi les inconvénients du transport (dégradation des substances dans les échantillons d'eau, volume et poids des échantillons d'eau induisant un surcoût). A l'heure actuelle, nous manquons encore de données concernant les capacités d'extraction par SBSE des substances fixées sur les matières en suspension ainsi que sur les problèmes de contamination des barreaux SBSE.

I.3.2/ Cas des eaux continentales

Cette partie sera complétée au titre de l'année 2015.

II/ Les enjeux de l'échantillonnage pour la surveillance DCE - les objectifs à atteindre

Le niveau de performance à atteindre pour ce qui concerne l'échantillonnage et l'analyse des substances dépend des objectifs de surveillance. Sur le plan national, il est essentiel de clarifier ces objectifs pour permettre un choix adapté des méthodes et outils à mettre en œuvre. Deux types d'enjeux et objectifs sont identifiés pour le prochain cycle de surveillance :

- 1/ Un enjeu de rapportage de l'Etat Chimique et Ecologique pour la DCE, à traiter à court terme (priorité 1) : il s'agit de répondre aux exigences réglementaires relatives aux Normes de Qualité Environnementale (NQE). L'objectif est ici d'atteindre les limites de quantification (LQ) conformes aux

exigences de la directive européenne 2009/90/CE, dite « QAQC ». C'est l'approche principale utilisée jusqu'à présent dans la mise en place de programmes de surveillance liés à la DCE notamment à travers la mise en place d'un arrêté agrément des laboratoires. Dans cet arrêté, l'exigence minimale est que la LQ soit inférieure ou égale à NQE/3.

- 2/ Un enjeu de « connaissance », à traiter à moyen terme (priorité 2) : il s'agit ici d'évaluer « au plus vrai » la qualité des masses d'eaux. L'objectif est de cibler des seuils de quantification, souvent inférieurs à ceux du point 1/, afin de pouvoir obtenir plus d'informations sur les niveaux concentrations des substances dans les milieux (y compris au niveau trace). Il s'agit aussi d'évaluer des concentrations plus représentatives dans le temps, avec le caractère intégratif temporel des EIP.

Dans les parties III et IV de ce rapport d'étape, le groupe AQUAREF s'est placé principalement dans le cadre de l'enjeu de rapportage DCE : il s'agit de statuer sur les performances des méthodes actuelles, le besoin ou pas d'utiliser des EIP et sur l'applicabilité pour le prochain cycle de surveillance. Par ailleurs, seules les considérations liées aux performances d'échantillonnage et d'analyse ont été prises en compte (i.e. limites de quantification acceptables ou non). Les considérations de coût, de temps de transport n'ont pas été prises en compte. Si ces considérations devaient être prises en compte, les conclusions de ce document pourraient être modulées, notamment pour ce qui concerne la surveillance dans les DOM (Gonzalez et al., 2015).

Dans la partie V, le groupe AQUAREF donne des éléments sur l'intérêt des EIP par rapport à l'enjeu de connaissance. Dans la partie VI, le groupe AQUAREF définit son plan d'action pour permettre la mise en œuvre d'une surveillance par les EIP.

III/ Démarche adoptée par le groupe AQUAREF pour statuer sur l'intérêt des EIP pour le prochain cycle de surveillance

III.1/ Cas des eaux littorales

Dans ce travail, le groupe AQUAREF a pris en compte d'une part les substances prioritaires de la Directive fille NQE (directive 2013/39/CE) pour lesquelles une NQE, en moyenne annuelle, est mentionnée pour les eaux littorales ; d'autre part les substances de l'Etat Ecologique (MEEDDM, 2010) et celles de la Directive Cadre Stratégie pour le Milieu Marin (directive DCSMM 2008/56/CE).

Pour chacune de ces substances, nous avons répertorié les informations listées ci-dessous :

- Nom de la substance ;
- NQE en moyenne annuelle (MA) ;
- Données du site Labeau (2010 ou 2013, <http://www.labeau.ecologie.gouv.fr/index.php>) concernant les laboratoires agréés sur la matrice eau saline et les performances annoncées (LQ). Il est important de préciser que le nombre de laboratoires agréés sur cette matrice est très faible (inférieur à 8 et le plus souvent proche de 1 à 3). Les informations sur les LQ ont été utilisées mais le faible nombre de laboratoires susceptibles de répondre est un problème potentiel dans le système de marché public ;
- Si disponibles, données de performances obtenues par la technique SBSE lors des dernières campagnes en eaux littorales organisées par l'IFREMER dans les DOM (i.e. données de LQ obtenues par un laboratoire expert et suivant une méthode non précisée et potentiellement différente de la méthode exigée des laboratoires prestataires dans l'agrément). Les LQ fournies par ce laboratoire expert sont probablement inférieures (meilleures) aux LQ qui pourraient être validées dans des laboratoires de routine avec des règles beaucoup plus exigeantes.
- Si disponibles, données de performances relatives aux échantillonneurs intégratifs utilisés dans les conditions des campagnes récentes organisées par

l'IFREMER (notamment en termes de durée) dans les DOM (i.e. données de LQ obtenues par un laboratoire expert et suivant une méthode non précisée et potentiellement différente de la méthode exigée des laboratoires prestataires dans l'agrément). Ces données de LQ sont potentiellement en dessous (meilleures) de celles qui pourraient être validées dans des laboratoires de routine ;

- Si disponibles, données issues de la base de données QUADRIGE de l'Ifremer (http://envlit.ifremer.fr/infos/glossaire/q/quadrige_base_quadrige_de_l_ifremer) pour les années 2008-2009. Il s'agit de données issues de laboratoires prestataires. Les limites de quantification sont potentiellement surestimées légèrement, compte tenu de l'évolution de certains appareils d'analyse depuis cette période. En effet, les capacités des laboratoires ayant progressé depuis cette période, il est probable que ces mêmes laboratoires puissent actuellement atteindre des LQ plus basses.

La méthode de travail a principalement consisté à vérifier, pour chaque substance, si les méthodes actuelles ou pressenties (laboratoires agréés pour matrice eau, laboratoires experts pour technique SBSE et EIP) permettaient de répondre aux exigences réglementaires DCE ($LQ \leq NQE/3$). Le groupe de travail a finalement accepté $LQ < NQE/2$ en misant sur une prochaine amélioration des techniques analytiques.

III.2/ Cas des Eaux continentales

Cette partie sera complétée au titre de l'année 2015.

IV/ Positionnement du groupe AQUAREF sur la question de l'utilisation des EIP pour le prochain cycle de surveillance - Enjeu de rapportage

IV.1/ Pour les eaux littorales

A noter que plusieurs substances de la directive disposent d'une NQE exprimée en concentration maximale admissible (CMA). Pour répondre à cette exigence de surveillance de concentration à ne pas dépasser, le groupe AQUAREF rappelle que les données issues des échantillonneurs intégratifs ne sont pas applicables. En effet, ces outils, conçus pour intégrer une concentration sur une durée d'exposition (de quelques jours à quelques mois), ne permettent pas d'évaluer les fluctuations des concentrations dans les milieux / l'amplitude et la fréquence des pics de pollution.

De plus, la directive impose aujourd'hui de travailler sur la fraction brute (totale) pour les micropolluants organiques, et sur la fraction dissoute pour les métaux. Pour échantillonner ces fractions, le groupe AQUAREF rappelle que les EIP ne sont pas adaptés. En effet, ces outils sont conçus pour échantillonner une fraction équivalente à une fraction proche de la fraction dissoute pour les micropolluants organiques et une fraction labile potentiellement différente de la fraction dissoute pour les métaux. L'utilisation des EIP pour la surveillance DCE implique donc que les fractions d'étude soient remises en question. A plus court terme, une réflexion reste à mener pour définir les zones applicables de ces outils dans les eaux littorales, en fonction des données existantes sur les teneurs en MES des eaux.

IV.1.1/ Cas des substances organiques volatiles (7 substances)

Les substances à considérer sont au nombre de 7 (Cf. tableau 1). Les stratégies consistant à utiliser un échantillonnage ponctuel par SBSE ou un échantillonnage intégratif ne sont pas envisageables car non adaptées au cas des substances volatiles. Pour rappel, la surveillance actuelle par échantillonnage ponctuel d'eau convient pour ces 7 substances. Cependant ces substances ne semblent, de toutes façons pas pertinentes à mesurer dans les eaux marines (Claisse, 2009 ; Bocquené et al., 2011).

Tableau 1 : Type de surveillance adaptée pour les 7 substances volatiles

Paramètre	SANDRE	NQE MA eaux littorales 2013 (µg/l)	LQ LABEAU2013/ (NQE/3)	Surveillance par échantillonnage ponctuel d'eau adaptée	Surveillance par EIP adaptée	Pertinence dans les eaux marines
Benzène	1114	8	0.375	oui	non	non
Chloroforme	1135	2.5	0.96	oui	non	non
Dichloroéthane-1,2	1161	10	0.225	oui	non	non
Dichlorométhane	1168	20	0.4125	oui	non	non
Tétrachloréthène	1272	10	0.15	oui	non	non
Tétrachlorure de carbone	1276	12	0.125	oui	non	non
Trichloroéthylène	1286	10	0.15	oui	non	non

MA : moyenne annuelle

IV.1.2/ Cas des substances organiques hydrophobes (37 substances)

Sont considérées comme substances hydrophobes, celles dont le coefficient de partition entre l'octanol et l'eau (log Kow) est supérieur ou égal à 3 (Cf. tableau 2). Un total de 37 substances est étudié dans ce paragraphe.

En appliquant la méthode décrite au parag. III., nous avons identifié les méthodes de surveillance qui étaient adaptées pour ces 37 substances. Ces informations sont rassemblées dans le tableau 2. A noter qu'il n'y a pas de suivi imposé des substances de l'état écologique dans les eaux littorales, sauf cas de la chlordécone aux Antilles (MEEDDM, 2010). De plus, pour ces substances hydrophobes, nous avons considéré l'échantillonnage par SBSE qui présente de nombreux avantages pour les sites distants marins comme les DOM.

D'après le tableau 2, sur la base des pratiques actuelles des laboratoires ou pratiques déclarées sur le site LABEAU, la surveillance par échantillonnage ponctuel d'eau (hors technique SBSE) est adaptée pour 13 substances, identifiées sur fond vert. En revanche, la surveillance par échantillonnage ponctuel d'eau (hors SBSE) est inadaptée pour 6 substances et pose question (i.e. manque d'information) pour 18 substances. Parmi les 24 substances (i.e., 6+18) pour lesquelles la surveillance par échantillonnage ponctuel d'eau (hors SBSE) n'est pas adaptée ou pose question :

- 17 substances, identifiées en gras, ne peuvent pas être analysées dans le biote (ne disposent pas de NQE biote).
- 14 substances, identifiées en gras sur fond rouge, ne peuvent pas être analysées dans le biote et l'échantillonnage ponctuel par SBSE n'est pas adapté ou pose question. Pour ces 14 substances « orphelines », le recours à l'échantillonnage intégratif peut être une solution d'avenir :
 - Les EIP ont déjà fait leur preuve pour la cybutryne, la terbutryne et le 4-n-nonylphénols.
 - Les EIP ont déjà été appliqués à large échelle (dans un autre pays que la France), mais nous ne disposons pas de donnée sur leur LQ, et donc ne pouvons pas statuer : pour l'hexachlorocyclohexane, le pentachlorobenzène, le di(2-éthylhexyl)phtalate.
 - L'application des EIP à ces substances n'a pas été testée à large échelle. Néanmoins nous avons trouvé des exemples d'application dans la littérature, mais nous ne disposons pas de donnée sur leur LQ, et donc ne pouvons pas statuer : pour l'aldrine, le bifénox, les C10-C13-chloroalcanes, la cyperméthrine, le quinoxyfen, le tributylétain, les trichlorobenzènes.
 - L'application des EIP pose question pour l'aclonifène.

Si l'on considère les informations « oui », « possible » et « potentiel » du Tableau 2 :

- Une surveillance exclusivement par EIP pourrait être mise en place pour 35 des 37 substances listées dans le Tableau 2. Les performances atteintes (LQ) et les conditions de cette mise en place restent à définir. Par contre, l'application des EIP pose question pour l'aclonifène et le pentachlorophénol.
- Une surveillance exclusivement par échantillonnage ponctuel d'eau, que ce soit avec ou sans SBSE, est pertinente pour 22 des 37 substances listées dans le Tableau 2. Par contre, l'échantillonnage pose question pour 15 substances (avec « non » et/ou « ? » dans le tableau 2).

Tableau 2 : Type de surveillance adaptée pour les 37 substances hydrophobes

Paramètre	Code SANDRE	NQE		LQ en µg/L			Surveillance adaptée		
		NQE MA eaux littorales 2013 (µg/l)	NQE biote 2013 (µg/kg)	Echantillonnage ponctuel		Echantillonnage intégratif	Echantillonnage ponctuel		Echantillonnage intégratif
				Labeau2013 Médiane	LQ SBSE labo expert	LQ SPMD ou SR ou LDPE /labo expert / exposition 20j	Eau	SBSE	SPMD ou SR ou LDPE
4-n-nonylphénol/ ramifiés à changer	5474/1958	0.3				0.0050	?	potentiel	oui
4-tert-Octylphenol	1959	0.01			0.0009	0.0010	?	oui	oui
Alachlore	1101	0.3		0.015	0.0045	0.0002	oui	oui	oui
Aldrine	1103	0.00125		0.0027	0.002		non	non	potentiel
Anthracène	1458	0.1		0.005	0.0005	0.00003	oui	oui	oui
Benzo(a)pyrène	1115	0.00017	5	0.005	0.0005	0.00002	non	non	oui
Bifénox	1119	0.0012					?	potentiel	potentiel
C10-C13-Chloroalcanes	1955	0.4		0.4			non	non	potentiel
Chlorfenvinphos	1464	0.1		0.035	0.004	0.0003	oui	oui	oui
Heptachlore	1197	0.000000005	0.0067				?	potentiel	possible
Chlorpyrifos-éthyl	1083	0.03		0.02	0.0005	0.0016	oui	oui	oui
DDD 44'	1144	0.00625		0.003	0.0006		oui	oui	possible
DDE 44'	1146	0.00625		0.003	0.0005		oui	oui	possible
Cybutryne	1935	0.0025				0.0002	?	?	oui
Cyperméthrine	1140	0.000008					?	potentiel	potentiel
DDT 24'	1147	0.00625		0.001	0.0005		oui	oui	possible
DDT 44'	1148	0.01		0.003	0.0008		oui	oui	possible
Di(2-ethylhexyl)phtalate	6616	1.3					?	?	possible
Dieldrine	1173	0.00125		0.0027	0.0005		non	oui	possible
Dicofol	1172	0.000032	33		0.0005		?	non	potentiel
HBCDD	7128	0.0008	167				?	?	potentiel
Heptachlore époxyde exo cis	1748	0.00000001	0.0067				?	?	possible
Endosulfan	1743	0.0005		0.00002	0.0004		oui	non	possible
Endrine	1181	0.00125		0.0027	0.0005		non	oui	possible
Fluoranthène	1191	0.0063	30	0.005	0.0005	0.00002	non	oui	oui
Isodrine	1207	0.00125		0.0004	0.0005		oui	oui	potentiel
Aclonifène	1688	0.012					?	?	?
Naphtalène	1517	2		0.005	0.0024	0.0017	oui	oui	oui
Pentachlorobenzene	1888	0.0007					?	potentiel	possible
Quinoxifén	2028	0.015					?	?	potentiel
Terbutryne	1269	0.0065			0.004	0.0002	?	non	oui
Pentachlorophénol	1235	0.4					oui	potentiel	?
Somme des Hexachlorocyclohexanes	5537	0.002					?	?	possible
Somme des Trichlorobenzènes	1774	0.4					?	non	potentiel
Tributylétain	2879	0.0002					?	non	potentiel
Trifluraline	1289	0.03		0.03			oui	potentiel	potentiel
Pour Martinique et Guadeloupe									
Chlordécone	1866	0.1	20		0.0415		?	non	potentiel

Sur fond vert : substances analysables par échantillonnage ponctuel d'eau (hors SBSE)

En gras : substances pour lesquelles la surveillance par échantillonnage ponctuel n'est pas adaptée ou pose question, et qui ne peuvent pas être suivies dans le biote (pas de NQE biote)

En gras sur fond rouge : substances pour lesquelles la surveillance par échantillonnage ponctuel ET par SBSE ne sont pas adaptées ou posent question, et qui ne peuvent pas être suivies dans le biote (pas de NQE biote).

"potentiel" : données dans littérature qui démontre l'applicabilité mais aucune donnée française et aucune information sur performance (LQ)

"possible" : application à large échelle; pas de donnée en France; pas d'information sur performance (LQ)

MA : moyenne annuelle

IV.1.3/ Cas des substances organiques hydrophiles (11 substances)

Sont considérées comme substances hydrophiles, celles dont le coefficient de partition entre l'octanol et l'eau (log Kow) est inférieur à 3 (Cf. tableau 3). Un total de 11 substances est étudié dans ce paragraphe.

En appliquant la méthode décrite au parag. III., nous avons identifié les méthodes de surveillance qui étaient adaptées pour ces 11 substances. Ces informations sont rassemblées dans le tableau 3.

La surveillance par échantillonnage ponctuel d'eau est adaptée pour 8 des 11 substances ; elle pose question pour le dichlorvos, le 2,4D et le 2,4MCPA. Nous ne disposons pas de donnée de LQ nous permettant de statuer sur l'intérêt du POCIS pour ces 3 substances, ni pour l'oxadiazon.

Le dichlorvos pose un problème particulier car la NQE à atteindre est très basse (0,06 ng/L). Selon Loos (2012), aucune méthode aujourd'hui ne permet d'atteindre les niveaux nécessaires pour le dichlorvos. Loos et al. (2012) suggèrent que des méthodes basées sur la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (GC-HRMS) pourraient permettre d'abaisser significativement les LQ (ces méthodes restent donc à développer et valider). La LQ atteinte actuellement par les échantillonneurs intégratifs POCIS (par des laboratoires de recherche) est de 1 ng/L et ne permet pas non plus de répondre à la valeur réglementaire pour le dichlorvos.

Tableau 3 : Type de surveillance adaptée pour les 11 substances hydrophiles

Paramètre	SANDRE	NQE MA eaux 2013 (µg/L)	LQ en µg/L		Surveillance adaptée	
			Echantillonnage ponctuel	Echantillonnage intégratif	Echantillonnage ponctuel	Echantillonnage intégratif
			Eau -LABEAU 2010 ou 2013	POCIS /labo expert /20j (µg/l)	Eau	POCIS
Alachlore	1101	0.3	0.015	0.0002	oui	oui
Atrazine	1107	0.6	0.028	0.0003	oui	oui
Chlortoluron	1136	5	0.05	0.0003	oui	oui
Dichlorvos	1170	0.00006	0.02	0.0005	?	?
Diuron	1177	0.2	0.015	0.0003	oui	oui
Isoproturon	1208	0.3	0.015	0.0003	oui	oui
Linuron	1209	1	0.05	0.0005	oui	oui
Oxadiazon	1667	0.75	0.01		oui	?
Simazine	1263	1	0.028	0.0004	oui	oui
2,4D	1141	1,5			?	?
2,4 MCPA	1212	0,1			?	?

MA : moyenne annuelle

En gras : substances pour lesquelles la surveillance par échantillonnage ponctuel n'est pas adaptée ou pose question
 En gras sur fond rouge : substances pour lesquelles la surveillance par échantillonnage ponctuel ET par POCIS ne sont pas adaptées ou posent question

IV.1.4/ Cas des métaux (8 substances)

Un total de 8 métaux est étudié dans ce paragraphe. En appliquant la méthode décrite au parag. III., nous avons identifié les méthodes de surveillance qui étaient adaptées pour ces métaux. Ces informations sont rassemblées dans le tableau 4.

La surveillance par échantillonnage ponctuel d'eau est adaptée pour 5 métaux (Cd, Cr, Zn, Ni, Pb) et non adaptée pour 3 métaux (As, Cu, Hg). Le mercure peut être mesuré dans le biote (Cf. Directive 2013). La surveillance par DGT est adaptée pour les 8 métaux. A noter que pour l'arsenic et le mercure, il s'agit de DGT spécifiques.

Tableau 4 : Type de surveillance adaptée pour les 8 métaux

Paramètres	Code sandre	NQE MA Eaux littorales	Echantillonnage ponctuel LQ labeau 2013 ou 2010 (nombre de labo)	DGT [1] 7 jours	NQE biote (µg/kg)	Surveillance ponctuelle (eau) adaptée	Surveillance DGT adaptée
Cadmium	1388	0.2	0,1 (2)	0.05		oui	oui
Arsenic	1369		5 (1)	0.05		non	DGT spécifique
Zinc	1383		1(1)	0,5 à 1 [3]		oui	oui
Chrome	1389		0,5(1)	0,07		oui	oui
Cuivre	1392		1(2)	0.07		non	oui
Mercurure	1387				20		DGT spécifique
Nickel	1386	8.6	1 (3)	0.1		oui	oui
Plomb	1382	1.3	0,7 (4)	0.1		oui	oui

MA : moyenne annuelle

En gras : substances pour lesquelles la surveillance par échantillonnage ponctuel n'est pas adaptée

(1) : prise en compte de la LQ labeau 2013 sur ESC et facteur de préconcentration de 10 pour une durée de 7 jours (pour une température de 20°C)

(2) : valeurs provisoires du BRGM sur la base des blancs

IV.1.5/ Conclusion sur les eaux littorales

Pour ce qui concerne l'enjeu du rapportage DCE, sans considérer les 7 substances volatiles (non pertinentes à surveiller dans les eaux littorales), les conclusions concernant la surveillance par échantillonnage ponctuel d'eau des 56 substances restantes sont les suivantes :

- Peu de laboratoires sont actuellement agréés ;
- Pour 26 substances, la surveillance, hors SBSE, est pertinente compte tenu des LQ déclarées par les laboratoires agréés ;
- La technique SBSE, encore peu pratiquée, pourrait permettre de rendre possible 9 substances supplémentaires. Pour cela, des données de validation (LQ, variabilité) sont nécessaires.
- Il reste 21 substances orphelines.

La mise en place des EIP est envisageable pour 50 des 56 substances considérées dans ce rapport (6 substances orphelines). L'annexe 1 fait état des prérequis par l'OSPAR et l'Europe pour cette mise en place. Il convient aussi de rappeler que les fractions

échantillonnées par EIP ne sont pas compatibles avec celles requises aujourd'hui par la DCE (dissoutes vs. totales pour les substances organiques, labiles vs. dissoutes pour les métaux). A moyen terme, l'utilisation des EIP pour la surveillance DCE implique donc que les fractions d'étude soient remises en question. A court terme, une réflexion reste à mener pour définir les zones applicables de ces outils dans les eaux littorales, en fonction des données existantes sur les teneurs en MES des eaux.

IV.2/ Pour les eaux continentales

Cette partie sera complétée au titre de l'année 2015.

V/ Intérêt et limite de l'application des EIP pour la surveillance

Cette partie sera complétée au titre de l'année 2015.

Les aspects qui seront abordés concernent :

- Les EIP pour répondre à l'enjeu de « connaissance » : Il s'agit de rédiger une courte synthèse sur la grille DCE. Cela fait suite au rapport Aquaref de C. Miège et al. (2014) sur la mise en place d'une grille d'évaluation des échantillonneurs passifs (Rapport AQUAREF 2013, 21 p).
- Point (vulgarisation et diffusion en français) sur les conclusions issues du « Workshop on passive sampling » organisé à Irstea, Lyon, France les 27 et 28 novembre 2014, sous l'égide d'Aquaref et du réseau Norman (<http://www.norman-network.net/>).

VI/ Plan d'action 2015-2017 du groupe Aquaref pour favoriser la mise en œuvre d'une surveillance par les EIP

Cette partie sera complétée au titre de l'année 2015.

Sur la période 2015-2018, la stratégie du groupe Aquaref sur les échantillonneurs passifs est la suivante :

- Produire un cahier des charges (2015, financé par ONEMA-Aquaref) pour un possible futur exercice de démonstration *in situ*;
- Réaliser l'exercice de démonstration *in situ* : pour évaluer la faisabilité de la mise en œuvre des EIP dans le cadre de la surveillance (cf. point 3 du & I.1., 2016-2018, à soumettre fin 2015 pour financement).
- Définir les conditions de mise en œuvre des EIP dans le cadre de la surveillance (2018).

Références bibliographiques :

- Bocquene G., Gonzalez J-L, Claisse D. (2011). Recommandations pour l'adaptation de la surveillance chimique de la DCE au contexte des DOM - Rapport final - Convention 2010 - Action 19. Onema, Ref. Convention Onema-Ifremer 2010, 161p.
- Claisse Didier (2009). Adaptation de la surveillance chimique pour la DCE conformément à la directive fille 2008/105/CE. Propositions pour l'élaboration de stratégies (2009) - Convention 2009 - Action 13. Onema, Ref. R.INT.DCN-BE/2009.05 Convention Onema / Ifremer 2009 (Action n° 13), 32p.
- Directive 2008/56/CE (Directive Cadre Stratégie pour le Milieu Marin, DCSMM) du Parlement européen et du Conseil du 17 juin 2008 établissant un cadre d'action communautaire dans le domaine de la politique pour le milieu marin (directive-cadre « stratégie pour le milieu marin »).
- Directive 2009/90/CE dite « QAQC » : directive établissant, suivant la Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des masses d'eau
- Directive 2013/39/CE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE
- Gonzalez J-L., Foan L., Togola A., Uher E., Guyomarch J., Munaron D., Tapie N. et Budzinski H. (2015). Bilan des opérations "grande échelle" (utilisation DGT, POCIS, SPMD, SBSE) : substances DCE et pharmaceutiques - Rapport final AQUAREF 2014 - 95 p
- Loos et al., 2012, JRC technical report, Analytical Methods for the new proposed Priority Substances of the European Water Framework Directive (WFD)- Revision of the Priority Substance List (2012), 71 p
- MEEDDM, France (2010) Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement

- Mazzella N., M. Coquery, C. Miège, C. Berho, J.-P. Ghestem, A. Togola, J.-L. Gonzalez, C. Tixier, S. Lardy-Fontan (2011). Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. Irstea, 80 p
- Miège C., Mazzella N., Coquery M., Staub P-F. (2014) - Note d'avancement sur la mise en place d'une grille d'évaluation des échantillonneurs passifs - Transfert et application dans le cadre de la directive cadre sur l'eau - Rapport AQUAREF 2013 - 21 p

Annexe 1 : Prérequis par l'OSPAR et l'Europe pour la surveillance chimique

REQUIREMENTS	REQUIRED BY		PRESENT STATUS FOR PASSIVE SAMPLING
	OSPAR	EU	
Guidelines PS in water	x	x	available for SR (Smedes and Booij, 2012) not available for LDPE, but could be derived from guideline for SR without too much effort. available for SPMDs (Huckins <i>et al.</i> , 2006) available for DGT (www.dgtresearch.com) insufficiently available for POCIS insufficiently available for Chemcatcher
Guidelines PS in sediment	x		in development for SR (WGMS, 2007)
PTS scheme	x	x	in development
Certified Reference Materials	x	x	not available
Accuracy and precision assessment	x	x	General approach available for nonpolar samplers (Booij and Smedes, 2010) No methods available for polar samplers Unknown for passive metal samplers
Background Assessment Concentrations	x		Available for PAHs, PCBs, HCB, DDE (MCWG, 2013)
Environmental Assessment Criteria	x		In development
Environmental Quality Standards		x	Not available for C_{free} ; The forum for EQS development is the EU WFD Working Group E. OSPAR and ICES (through relevant expert groups) could advise.
ISO standard	x	x	ISO 5667-23:2011(E) (ISO, 2011)
QA/QS system in accordance with ISO 17025		x	not assessed by the workshop

Tableau issu de : ICES. 2013. Report of the Workshop on the Application of Passive Sampling and Pas-sive Dosing to Contaminants in Marine Media (WKPSPD), 29-31 January 2013, Co-penhagen, Denmark. ICES CM 2013/SSGHIE:02. 54 pp.