

Etude sur l'analyse sur support biote dans les matrices filet et poisson entier - Facteur de conversion

A. Assoumani, J. Caudeville, F. Lestremau

En collaboration avec
INRAE, LPTC

Septembre 2020

Document final

Avec le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2018 (convention AFB-INERIS) au titre de l'action D « Amélioration des opérations d'analyses physico-chimiques ».

Auteurs :

Azziz Assoumani
azziz.assoumani@ineris.fr

Julien Caudeville
julien.caudeville@ineris.fr

François Lestremau
francois.lestremau@ineris.fr

Vérification du document :

Cecile Miede
INRAE
cecile.miede@inrae.fr

Approbation du document :

Marc DURIF
INERIS
Document approuvé le 20/11/2020 par DURIF MARC

Les correspondants

AFB : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@ofb.gouv.fr
Olivier Perceval, olivier.perceval@ofb.gouv.fr

Ineris : Azziz Assoumani,

Référence du document : A. Assoumani, J. Caudeville, F. Lestremau- Etude sur l'analyse sur support biote dans les matrices filet et poisson entier - Facteur de conversion - Rapport AQUAREF 2018 - 40 p.

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

1. INTRODUCTION.....	7
2. MISE EN ŒUVRE DE L'ETUDE	8
2.1 Echantillonnage des lots de poissons	8
2.2 Analyse des fractions filets et restes de poisson	8
2.3 Résultats obtenus pour les substances ciblées dans les filets et le poisson entier.....	9
2.4 Détermination des facteurs de conversion entre les concentrations des substances dans les filets de poisson et dans le poisson entier	10
3. CONCLUSION.....	20
4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	21
5. LISTE DES ANNEXES	22

Liste des annexes :

<i>Annexe 1</i>	Masse de poids frais, taux de matières sèches et de lipides dans les filets et restes de poisson
<i>Annexe 2</i>	Concentrations mesurées dans les filets et le poisson entier pour les 15 lots de poissons
<i>Annexe 3</i>	Comparaison de différentes méthodes de régression linéaires pour le calcul de facteurs de conversion
<i>Annexe 4</i>	Facteurs de conversion filet-poisson entier calculés avec la méthode de Deming et avec la méthode de régression classique
<i>Annexe 5</i>	Représentation des régressions linéaires sélectionnées par substances avec intervalles de confiance à 95 %
<i>Annexe 6</i>	Facteurs de conversion filet-poisson entier calculés avec la méthode de Deming et avec la méthode de régression classique sur des données normalisées (taux de lipides pour les substances lipophiles et matières sèches pour PFOS et Hg)

RESUME

L'objectif de l'étude AQUAREF 2017/2018 était double : déterminer les concentrations de composés perfluorés, de l'hexachlorobenzène (HCB), de l'hexachlorobutadiène (HCBd), de certains congénères des PCB et des PBDE, de l'hexabromocyclododécane (HBCDD), des pesticides dicofol, heptachlore et heptachlore époxyde et de mercure dans les fractions filet de poisson et poisson entier de 15 lots de poissons (chevesnes, gardons et barbeaux), et recueillir des premiers éléments quant à la détermination de facteurs de conversion entre les concentrations de ces substances mesurées dans ces deux fractions. Cette étude constitue ainsi le second volet du travail sur l'analyse sur support biote dans les fractions filet et poisson entier. Elle est en lien avec les actions du Lot B du Réseau de Surveillance Prospective (RSP).

Ainsi, quinze lots de poissons ont été prélevés dans les eaux de surface de métropole par les directions régionales de l'Agence Française pour la Biodiversité (AFB) et par des bureaux d'études. Les échantillons ont ensuite été traités (levée des filets, broyage séparé des filets et des restes des poissons, lyophilisation) par l'Ineris. Les composés organiques ont été analysés par l'Ineris et le LPTC, et le mercure par l'Irstea.

Des composés analysés, seuls le HCB, certains congénères des PCB et des PBDE, le PFOS et le mercure ont été quantifiés simultanément dans les filets et les restes des poissons. Les concentrations de ces substances dans le filet étaient différentes selon les cas de celles des restes des poissons, indiquant une répartition hétérogène des substances dans les poissons. Il est ainsi constaté que la totalité des composés organiques, tous à caractères lipophiles, présentent des concentrations plus importantes dans les restes du poisson par rapport au filet ce qui est à mettre en relation avec les taux de lipides plus élevés dans cette fraction. A l'inverse, les concentrations de mercure sont plus élevées dans le filet de poisson que dans le poisson entier.

La comparaison des concentrations dans le poisson entier aux concentrations dans le filet de poisson a permis de mettre en évidence globalement et à divers degrés selon les substances, une relation de proportionnalité. Différentes méthodes de régression linéaire ont été testées afin de pouvoir déterminer la méthode la plus appropriée selon le nombre de points, leur incertitude et leur variabilité.

Selon les substances, les facteurs de conversion ont été déterminés à l'aide d'une régression linéaire classique ou de la méthode de Deming tenant compte des incertitudes expérimentales.

Des facteurs de conversion de 0,71 pour le mercure et compris entre 2,33 et 4,66 pour les composés organiques ont ainsi été obtenus.

Des facteurs de conversion ont également été calculés en normalisant les données selon le taux de lipides pour les substances lipophiles et le taux de matières sèches pour les autres substances.

Ces premiers résultats contribuent à la réflexion sur l'établissement de facteurs de conversion entre les concentrations dans le filet et celles dans le poisson entier.

Mots clés : Analyse, biote, poisson entier, filet de poisson, facteur de conversion

DETERMINATION OF CONVERSION FACTORS FOR FILLET-TO-WHOLE FISH CONTAMINANT LEVELS FOR PRIORITY SUBSTANCES (PS) MONITORED IN BIOTA

A. Assoumani, J. Caudeville, F. Lestremau

ABSTRACT

The objective of the AQUAREF 2017/2018 study was twofold: to determine the concentrations of perfluorinated compounds, hexachlorobenzene (HCB), hexachlorobutadiene (HCBd), PCB and PBDE congeners, hexabromocyclododecane (HBCDD), pesticides dicofol, heptachlor and heptachlor epoxide and mercury in the fish fillet and whole fish fractions of 15 pooled samples of fish (chub, roach and barbel), and collect initial information regarding the determination of conversion factors between the concentrations of these substances in these two fractions. This study thus constitutes the second part of the work on analysis on a biota support in the fillet and whole fish fractions. It is linked to the actions of the Lot B of the French Prospective Surveillance Network (RSP).

Fifteen batches of fish were collected from the surface waters of mainland France by the regional directorates of the French Agency for Biodiversity (AFB) and by associated companies. The samples were then processed (collect the fillet, grinding then freeze-drying) by Ineris. The organic compounds were analyzed by Ineris and the LPTC, and mercury by Irstea.

Of all the substances analyzed, only HCB, some PCBs and PBDEs, PFOS and mercury were quantified simultaneously in fillets and the rest of the fish. The concentrations of these substances in the fillet differed from those of the rest of the fish, indicating a heterogeneous distribution of the substances in the fish. It was thus observed that all of the organic compounds, all with lipophilic characteristics, exhibited higher concentrations in whole fish than in the fillet, which is to be compared with the lipid levels greater in this compartment. On the contrary, mercury levels were higher in the fish fillet than in the whole fish.

The comparison of the concentrations in whole fish with the concentrations in the fish fillet made it possible to highlight globally and to varying degrees depending on the substances, a proportionality relationship. Different linear regression methods were tested in order to be able to determine the most appropriate based on the results obtained in terms of number of points and their dispersion.

Depending on the substances, the conversion factors were determined according to a classic linear regression or according to the Deming method taking into account the uncertainties in the measurement.

Conversion factors of 0.71 for mercury and between 2.33 and 4.66 for the organic compounds were thus obtained.

Conversion factors were also calculated by normalizing the data according to the lipid level for lipophilic substances and the dry weight level for the other substances.

These first results contribute to the establishment of conversion factors between the concentrations in the fillet and those in the whole fish.

Key words: Analysis, biota, whole fish, fish fillet, conversion factor

1. Introduction

La surveillance réglementaire du biote a été introduite au niveau européen lors des révisions de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) de 2008 (2008/105/CE - introduction de NQE biote pour 3 substances prioritaires - Hg, HCB et HCBd) et de 2013 (2013/39/UE - introduction de NQE biote pour 8 substances prioritaires supplémentaires - PBDE, HAP, Fluoranthène, et PFOS, HBCDD, Dicofol, Heptachlore et époxyde, et PCDD/F + PCB-dl). La note technique du 26/12/2017 [1] produite par le Ministère de la transition écologique et solidaire, et la note de cadrage méthodologique produite par l'Agence Française pour la Biodiversité (AFB) [2] donnent les détails de la mise en œuvre de la surveillance sur le biote au niveau national, notamment vis-à-vis des supports choisis. Le document guide européen traitant de la mise en œuvre des NQE biote dans le cadre de la DCE [3] détaille les différentes options envisageables quant au choix des tissus/organes à analyser quand le poisson est utilisé pour le suivi des substances prioritaires et substances dangereuses prioritaires (SP/SDP). La Note de cadrage méthodologique précise que les NQE applicables dans le biote sont définies à partir de normes de qualité spécifiques (QS) dont l'objectif de protection prioritaire fait référence soit à la santé humaine (risque d'intoxication lié à la consommation de produits de la pêche contaminés, $QS_{\text{biota, hh food}}$), soit à la santé des prédateurs supérieurs (risque d'empoisonnement secondaire, $QS_{\text{biota, secpois}}$). La vérification de la conformité des lots de poissons (vis-à-vis de la NQE) nécessiterait en toute rigueur, et pour un même échantillon, l'analyse des concentrations de SP/SDP à la fois dans la chair musculaire du poisson ou le filet (portion du poisson habituellement consommée par l'Homme) et dans le poisson entier (ingéré comme tel par les oiseaux piscivores et mammifères), les contaminants chimiques n'étant pas distribués de façon uniforme dans le poisson.

Il est en effet communément admis que la concentration en contaminants organiques hydrophobes dans le filet, exprimée en poids frais, ne représente qu'une fraction de la concentration mesurée dans le poisson entier (ce dernier ayant une teneur en lipides généralement plus élevée). Le muscle, au contraire, concentre les contaminants chimiques ayant tendance à se lier aux protéines (comme le mercure), et le foie pour le PFOS [3]. Le doublement des analyses des SP/SDP dans le poisson n'est évidemment pas envisageable à l'échelle d'un réseau, pour des raisons budgétaires. Par ailleurs, la préparation des échantillons (broyage, lyophilisation) et l'analyse des filets de poisson sont moins complexes que celles pratiquées sur poisson entier (échantillons plus complexes, plus gras). Le choix du support d'analyse (filet vs poisson entier) est donc critique pour une juste appréciation du risque chimique envers l'Homme et les prédateurs supérieurs. La note technique du 26/12/17 indique que le choix de la surveillance régulière du poisson s'est porté uniquement sur le filet de poisson.

Il est donc nécessaire, afin de pouvoir répondre à l'objectif de rapportage dans le poisson entier identifié pour certaines substances, de déterminer des facteurs de conversion entre les deux fractions. Cette détermination entre les concentrations des SP/SDP dans le filet et dans le poisson entier permettra de quantifier les contaminants chimiques uniquement dans le filet comme prévu dans la note technique du 26/12/17.

En 2017, le premier volet du travail sur l'analyse sur support biote dans les fractions filet et poisson entier s'est porté sur l'évaluation de l'applicabilité à la fraction « restes de poisson » des méthodes d'analyse de composés perfluorés (PFOS et PFOA), de l'hexabromochlorododécane (HBCDD), et des pesticides heptachlore, heptachlore époxyde et dicofol, initialement validées sur le filet de poisson.

Cette présente étude est en lien avec les actions du Lot B du Réseau de Surveillance Prospective (RSP) qui a porté sur l'ensemble des substances dont la surveillance est exigée par la DCE sur le poisson. Ce second volet vise ainsi à traiter les résultats obtenus pour le support biote dans les fractions filet et poisson entier et en particulier à recueillir les premiers éléments quant à la détermination des facteurs de conversion et ce pour la totalité des substances suivies dans ces 2 matrices lors du RSP.

2. Mise en œuvre de l'étude

2.1 Echantillonnage des lots de poissons

Quinze lots monospécifiques ont été prélevés en métropole entre septembre 2018 et janvier 2019, dans le cadre d'une action du lot B du Réseau national de Surveillance Prospective. Les lots de poissons ont été prélevés par les Directions Régionales de l'AFB ou par des bureaux d'étude. Le Tableau 1 fournit pour chaque lot les informations concernant le lieu de prélèvement, l'espèce de poisson, le nombre de poissons prélevés.

Tableau 1 : Identification des lieux de prélèvement et des lots de poissons prélevés

Cours d'eau	Localisation	Code Sandre Station	Espèce	Nombre d'individus	Taille individus (min-max,mm)
Gier	Givors	06097000	Chevesne	10	190 - 265
Helpe Mineure	Maroilles	01001131	Chevesne	8	204 - 288
Aurence	Aixe-sur-Vienne	04079700	Chevesne	8	199 - 270
Serein	Vieux-Château	03034720	Chevesne	9	203 - 296
Ternin	Chissey-en-Morvan	04016800	Chevesne	9	183 - 280
Loire	Decize	04024000	Gardon	8	205 - 270
Bourbre	Cessieu	06080975	Chevesne	8	227 - 288
Fure	Tullins-Le Verney	06147140	Chevesne	8	168 - 304
Auvézère	Ségur-le-Château	05042080	Chevesne	8	224 - 312
Allier	Villeneuve-sur-Allier	04044000	Chevesne	8	224 - 297
Mesvrin	Saint-Symphorien-de-Marmagne	04017250	Chevesne	10	179 - 351
Rhône	Donzère	06113000	Chevesne	11	196 - 319
Rhône	Brégner-Cordon	06079050	Barbeau Fluvial	8	271 - 320
Loire	Saint-Mathurin-sur-Loire	04103200	Chevesne	9	220 - 370
Rhône	Ruffieux	06072400	Chevesne	10	220 - 264

Les quinze lots de poissons ont été prélevés dans cinq des six bassins de métropole, et principalement dans les bassins Loire-Bretagne et Rhône-Méditerranée-Corse. Treize lots de chevesnes, un lot de gardons et un lot de barbeaux fluviaux ont été prélevés. Enfin, entre huit et onze poissons ont été prélevés pour constituer chaque lot.

2.2 Analyse des fractions filets et restes de poisson

Les 15 lots de poissons ont été envoyés congelés à l'Ineris qui s'est chargé de la préparation des échantillons : la levée des filets de poissons, le broyage séparé des filets et des restes de poissons, et la lyophilisation des deux types d'échantillons. Les détails concernant la préparation des poissons sont donnés dans le livrable du premier volet de cette étude [4].

Trente échantillons ont donc été préparés pour l'analyse : 15 échantillons de filet de poissons et 15 échantillons de restes de poissons. Le reste de poisson comprend l'ensemble des parties restant après découpe des filets (carcasse, organes et peau inclus) à l'exception des écailles (qui posaient un problème de broyage).

Une aliquote de ces échantillons a été envoyée à Irstea pour l'analyse du mercure (Hg). D'autres aliquotes ont été envoyées à l'université de Bordeaux-EPOC-LPTC pour l'analyse des Hexachlorobenzène (HCB), Hexachlorobutadiène (HCBd), des PCB indicateurs (PCB 28, 52, 101, 118, 153, 138, 180), des PBDE (BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154). L'INERIS a effectué les analyses des acide perfluorooctanesulfonique (PFOS), dicofol, heptachlore et heptachlore époxydes (trans et cis), hexabromocyclododécane (HBCDD).

Les taux de matières sèches et de lipides ont été également déterminés sur chacune des fractions pour tous les échantillons. Les taux de matières sèches ont été déterminés par pesée des échantillons avant et après lyophilisation. Les taux de lipides ont été déterminés par un laboratoire prestataire, par pesée à l'aide d'une méthode d'extraction par solvant accélérée (ASE). La méthode d'extraction des lipides suivie s'appuyait sur la méthode du laboratoire national de référence LABERCA pour l'analyse des dioxines et furanes, qui emploie un mélange 70/30 de toluène et d'acétone [5].

2.3 Résultats obtenus pour les substances ciblées dans les filets et le poisson entier

Masses, taux de matières sèches et taux de lipides

Les résultats obtenus pour les masses de poids frais, la détermination du taux de matières sèches et du taux de lipides sont présentés en Annexe 1.

Les masses de poids frais présentées pour les filets et les restes des poissons sont la somme des poids individuels des poissons composant le lot. Elles sont entre 183 et 546 g pour le filet et entre 600 et 1418 g pour le reste de poisson.

Les taux de matières sèches sont relativement homogènes pour le filet et compris entre 20,3 et 23,5%. Pour les restes de poisson, ces taux sont compris entre 24,7 et 34,2%.

Les taux de lipides mesurés dans les filets varient entre 0,4 et 1,9%. Dans les restes de poisson, les taux de lipides sont de 4 à 11 fois plus élevés que ceux mesurés dans les filets et compris entre 2,6 et 14,6%.

Concentrations des substances suivies dans les échantillons

Les résultats sur les concentrations des substances ciblées dans les 15 échantillons pour le filet et les poissons entiers sont présentés en Annexe 2. Ces résultats sont affichés en ng/g de poids frais.

Les limites de quantification étaient identiques pour la mesure des filets et des restes de poisson et sont également exprimées en ng/g de poids frais.

Les concentrations dans le poisson entier sont calculées à partir des concentrations dans le filet, les concentrations dans les restes de poisson et les masses de poids frais dans ces 2 compartiments selon la relation suivante :

$$C_{pe} = (C_f \times m_f + C_r \times m_r) / (m_f + m_r)$$

Avec :

C_{pe} : concentration dans le poisson entier
 C_f : concentration dans le filet de poisson
 C_r : concentration dans les restes de poisson
 m_f : masse de filet par lot
 m_r : masse de reste de poisson par lot

Pour les substances HCBd, HBCDD, dicofol, heptachlor et heptachlor époxydes, les BDE 28, 99, 153, 154, aucune quantification, des quantifications dans seulement 1 des 2 matrices ou avec des nombres de résultats trop peu fréquemment quantifiés ont été obtenus. Ainsi, aucun facteur de conversion n'a été évalué pour ces substances.

Pour les autres substances, des quantifications sur les 2 matrices ont pu être obtenues sur la totalité ou une majorité des échantillons et des facteurs de conversion ont été calculés.

Globalement, il peut être constaté qu'à l'exception du mercure, les mesures dans les restes de poisson ont montré des concentrations plus élevées que dans les filets. Ce constat peut être mis en rapport avec les taux de lipides déterminés plus importants dans ce compartiment car les substances suivies sont hydrophobes et donc ont plus tendance à s'accumuler dans les lipides.

2.4 Détermination des facteurs de conversion entre les concentrations des substances dans les filets de poisson et dans le poisson entier

Méthode de détermination des facteurs de conversion

L'objectif étant d'aboutir à un facteur de conversion unique par substance, seules des régressions linéaires ont été considérées pour déterminer les relations entre concentrations dans le filet et le poisson entier.

Par rapport à une approche plus classique consistant à estimer directement les facteurs de conversion à partir de la moyenne des ratios des concentrations dans le filet et le poisson entier, l'approche mobilisant les méthodes de régression présente l'intérêt :

- de fournir les grandeurs statistiques permettant d'apprécier globalement la qualité du modèle (test de signification, intervalle de confiance)
- d'intégrer les incertitudes des mesures pour pondérer l'importance des échantillons dans l'estimation de la relation entre le filet et le poisson entier
- de fournir des statistiques relatives permettant de sélectionner un modèle plus performant par rapport à un autre.

Trois méthodes de régression linéaire sont mobilisées pour estimer différemment les facteurs de conversion :

- la méthode de régression linéaire simple : le paramètre de pente est estimé à partir de la méthode des moindres carrés (OLS).
- la méthode de régression de Deming permettant d'intégrer une erreur de mesure variable sur les 2 variables d'intérêt. La pente est estimée à partir d'une méthode itérative de minimisation de la fonction des résidus tenant compte des poids estimés pour chacun des échantillons. Le poids est utilisé pour modifier l'importance des résultats expérimentaux dans le modèle. Il est d'autant plus faible que l'incertitude sur les mesures est élevée. Dans la Figure 1, les écarts-types (barres d'erreur noires autour des mesures tracées sur l'axe des abscisses pour présenter les incertitudes liées aux mesures de concentration dans le filet et en ordonnée pour présenter les incertitudes liées aux mesures de concentration dans le poisson entier) deux à deux décrivent la largeur et la longueur d'un rectangle dont l'aire permet de définir le poids relatif de l'échantillon dans l'estimation des paramètres du modèle.

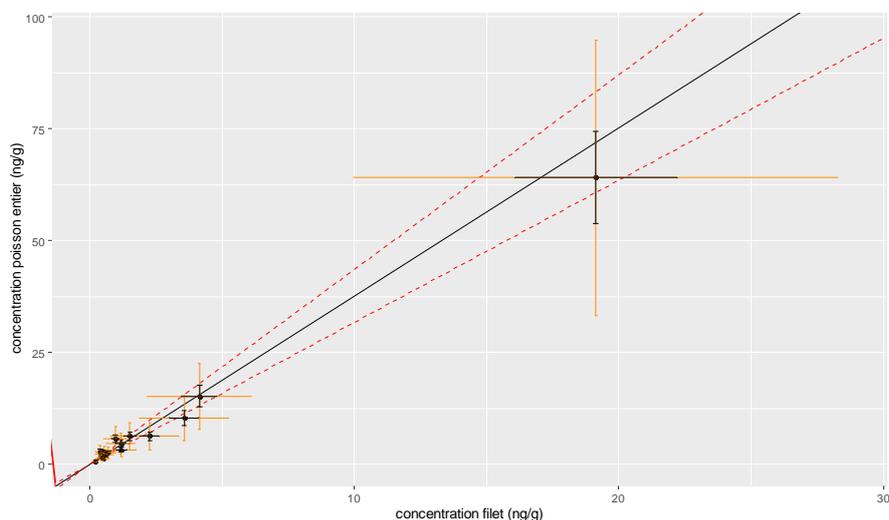


Figure 1 : Exemple de régression avec écarts-types (barres d'erreur noires et oranges) obtenus après régression de Deming

- La méthode de régression orthogonale est la forme généralisée de la régression de Deming mais pour des incertitudes constantes. La pente est estimée à partir d'une méthode minimisant la somme des distances perpendiculaires au carré des points de données à la ligne de régression. Cette dernière méthode est utilisée pour contourner les limites d'implémentation des algorithmes et fournir des statistiques comparables entre régression linéaire simple et régression de Deming.

La démarche consiste à estimer le paramètre de la pente β (facteur de conversion à déterminer) du modèle $y_i = \beta x_i + \varepsilon_i$, avec y la variable à prédire (concentration dans le poisson entier) et x la variable explicative (concentration dans le filet) sur la série de données expérimentales i par substance.

Les résidus ε_i correspondent aux écarts entre les données expérimentales et les estimations du modèle. Ils sont considérés suivant une loi normale, et de variance constante dans le cas de la régression classique ou variable pour la régression de Deming [6].

Ici le modèle choisi est un modèle proportionnel pur fixant l'ordonnée à l'origine à 0 et donc le résidu ε_i nul. Le passage par le point $x=0, y=0$ a été déclaré obligatoire car il a été considéré par rapport à l'objectif de détermination des facteurs de conversion qu'autoriser le modèle à dévier de ce point n'était pas pertinent (à l'équilibre, une concentration dans un compartiment entraîne forcément sa présence dans l'autre. Dans le cadre de cette étude, les données pour lesquelles un seul compartiment a été quantifié ont été écartées).

Estimation des incertitudes associées aux mesures

Une incertitude de mesure unique sur la gamme d'étalonnage (relative et exprimée en pourcents) a été fournie par les laboratoires d'analyses pour la majorité des substances. Afin de prendre en compte l'incertitude de mesure relative plus importante au niveau de la limite de quantification (correspondante généralement à l'influence du bruit analytique) et d'après les résultats d'incertitudes observés à différents niveaux de concentrations sur certaines analyses dans le biote (MA-46, MA-50 et MA-70 [7-9]), il a été considéré un facteur 3 pour l'incertitude relative à la LQ par rapport à l'incertitude fournie. A partir de $5 \times LQ$, le niveau d'incertitude relative est fixe et correspond à celui qui a été fourni. Entre la LQ et $5 \times LQ$, le niveau d'incertitude relative est calculé selon une régression linéaire entre $3 \times$ l'incertitude (depuis la LQ) jusqu'à l'incertitude ($5 \times LQ$).

En prenant en compte ces différents éléments, cinq méthodes de détermination des facteurs de conversion ont été ainsi considérées et comparées.

Méthodes de détermination des facteurs de conversion

Cinq méthodes de détermination des facteurs de conversion ont été ainsi considérées et comparées :

- La méthode de régression classique (M1) utilisant la méthode de résolution des moindres carrés.
- La méthode de régression classique tenant compte d'une pondération (M2) et utilisant la méthode de résolution des moindres carrés.
- La méthode de régression orthogonale (M3) tenant compte d'une pondération,
- La méthode de Deming (M4) utilisant les écarts-types de chacune des mesures pour l'estimation des pondérations
- La méthode de Deming utilisant les écarts-types de chacune des mesures pour l'estimation des pondérations et tenant compte également de la même méthode de pondération que celle utilisée en M2 et M3 (M5). Cette dernière méthode comptabilise les pondérations en double. Ses résultats stricts n'ont pas d'intérêt mais la méthode permet de repérer visuellement les points dont les pondérations augmentent l'importance dans l'estimation de la pente.

Les méthodes sont implémentées dans le logiciel R -package Deming et commande `lm()` - qui a été utilisé pour cette comparaison et pour la génération des graphes.

Les graphes correspondant à toutes les substances suivies dans cette étude (pour lesquelles un nombre suffisant de données a pu être collecté dans les 2 matrices) sont montrés en Annexe 3.

Dans les cas où les concentrations sont bien alignées comme pour Hg, peu de différences sont constatées entre les différentes méthodes. Pour les autres composés, en général, des écarts plus importants sont constatés entre les méthodes de régression lorsque le nombre de points est faible et lorsque des différences importantes d'alignement sont observés entre eux : un point dont la pondération est élevée et qui dévie de la droite de régression classique peut impacter sensiblement l'estimation de la pente.

Les intervalles de confiance autour de la pente sont calculés au moyen de méthodes de rééchantillonnage "jackknife". L'erreur standard permet d'évaluer la performance des différentes méthodes (une erreur standard plus faible correspond à une meilleure méthode par rapport à une autre). Les erreurs standards pour les différentes substances sont exprimées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 2 : Erreur standard obtenue par substance (la méthode sélectionnée est marquée en rouge)

	M1 Régression classique	M2 Régression classique avec poids	M4 Méthode de Deming	M5 Méthode de Deming avec poids
HCB	1,47	1,20	0,75	1,16
PCB 28	0,31	0,31	0,51	0,56
PCB 52	0,07	0,19	0,34	0,46
PCB 101	0,09	0,32	0,29	0,52
PCB 118	0,15	0,48	0,30	0,63
PCB 138	0,19	0,41	0,32	1,65
PCB 153	0,19	0,28	0,29	1,44
PCB 180	0,51	0,63	0,38	1,14
BDE 47	0,16	1,20	0,66	1,14
BDE 100	0,48	3,61	1,40	3,30
PFOS	0,06	0,06	0,10	0,15
Hg	0,02	0,02	0,01	0,01

L'estimation de l'erreur standard par la méthode jackknife n'est pas directement implémentée dans l'algorithme pour la méthode de régression classique (moindre carré). Pour la méthode M1, les résultats de la régression orthogonale sont associés à ceux de la régression classique. De la même manière, les résultats de la méthode M3 sont associés aux résultats de la méthode M2.

La comparaison des erreurs types obtenues pour les différentes méthodes testées fait apparaître que, selon les substances, la méthode de régression classique (pour 9 des 13 substances) ou la méthode de Deming (pour 4 des 13 substances) semblent aboutir aux meilleurs résultats.

La Figure 2 montre un exemple de comparaison des données pour le PCB 180. Dans ce cas, les régressions linéaires classiques avec (M2- orange et M3- jaune) ou sans (M1- vert) pondération vont être influencées par un poids plus important pour les hautes concentrations même en appliquant un facteur de pondération. La régression par la méthode de Deming ajustée d'un poids supplémentaire (M5- rouge) attribue trop d'importance aux points présentant une faible incertitude. Pour cet exemple, le modèle de Deming (M4- bleu) utilisant les écart-types des mesures semble être celui qui fournit le meilleur compromis entre incertitude des mesures et variabilité intrinsèque des échantillons.

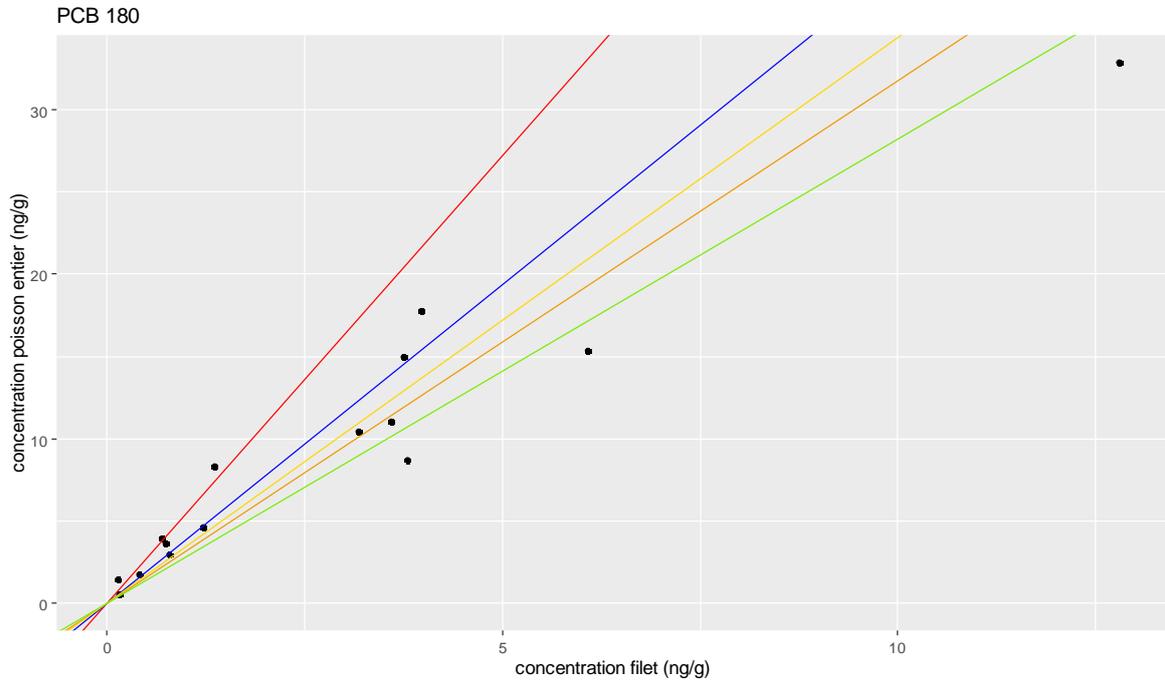


Figure 2 : Comparaison de différentes méthodes de régression linéaire pour le calcul du facteur de conversion du PCB 180

(vert (M1) : méthode de régression « classique », orange (M2) : méthode de régression « classique » avec pondération, jaune (M3) : méthode de régression orthogonale avec pondération, bleu (M4) : méthode de Deming, rouge (M5) : méthode de Deming avec pondération)

La Figure 3 montre un exemple pour le PCB 153. La méthode de Deming avec pondération (M5) privilégie une pondération sur certains points par rapport à l'alignement général. La régression classique (M1) permet de fournir une meilleure erreur standard en comparaison aux autres méthodes considérées. Par conséquent, pour certains composés comme le PCB 153, la méthode de régression classique est plus adaptée.

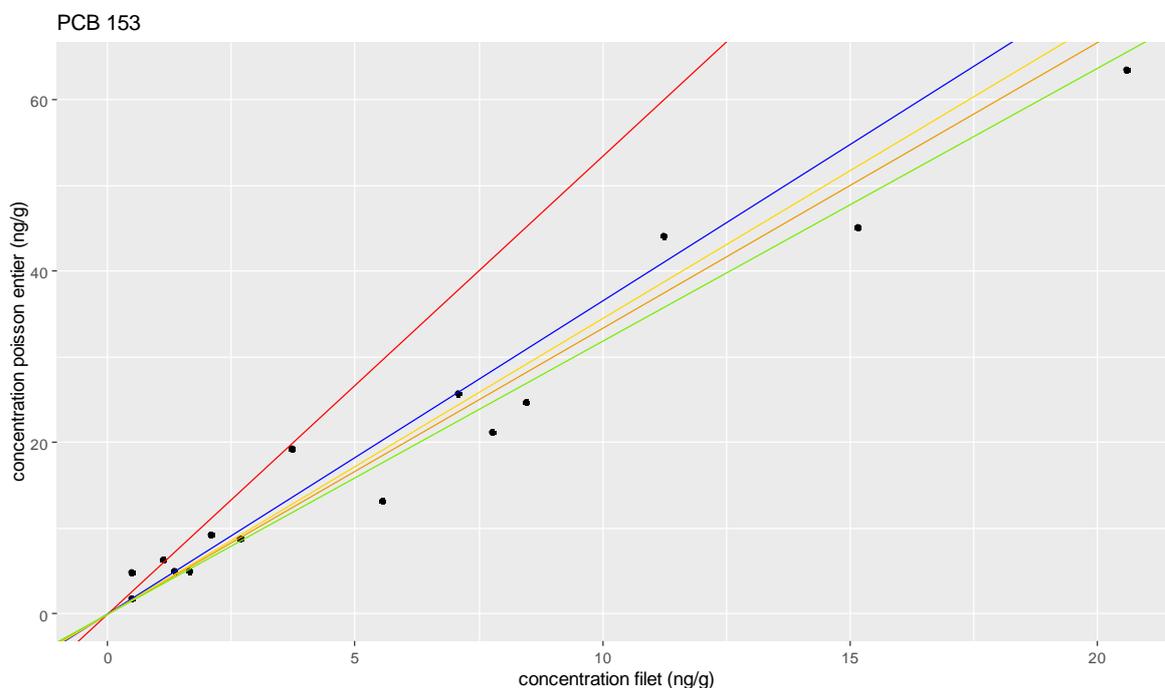


Figure 3 : Comparaison de différentes méthodes de régression linéaire pour le calcul du facteur de conversion du PCB 153

(vert (M1) : méthode de régression « classique », orange (M2) : méthode de régression « classique » avec pondération, jaune (M3) : méthode de régression orthogonale avec pondération, bleu (M4) : méthode de Deming, rouge (M5) : méthode de Deming avec pondération)

Ainsi, pour la détermination des facteurs de conversion, deux méthodes, la méthode de régression classique M1 et la méthode de Deming sans pondération M4, ont été utilisées selon les résultats obtenus à cette étape.

Détermination des facteurs de conversion

Détermination des facteurs de conversion sans normalisation

Les facteurs de conversion, obtenus à partir de l'estimation du paramètre de pente, ont été déterminés, pour les substances pour lesquelles un nombre de données suffisant a été recueilli, selon les cas, comme précédemment, soit avec la méthode de Deming sans pondération soit avec une méthode de régression classique.

Les résultats de ces régressions sont présentés dans le Tableau 2 avec l'erreur standard et les intervalles de confiance à 95 %.

Tableau 3 : Facteurs de conversion filet-poisson entier (pente) pour les substances suivies, erreur standard associée, intervalle de confiance inférieur et supérieur à 95 % et significativité.

En vert pour les substances dont le facteur de conversion a été calculé avec la méthode de régression classique et en bleu avec la méthode de Deming

	Log Kow*	Facteur de conversion (pente)	Erreur standard	Intervalle inférieur	Intervalle supérieur
PCB 180	7,72	3,87	0,38	3,14	4,61
PCB 28	5,62	3,36	0,31	2,74	3,98
PCB 52	6,09	3,88	0,07	3,73	4,02
PCB 101	5,68	3,76	0,10	3,57	3,95
PCB 118	7,12	3,37	0,15	3,07	3,67
PCB 138	7,44	3,30	0,19	2,93	3,67
PCB 153	6,34	3,24	0,19	2,88	3,61
BDE 47	6,81	4,39	0,16	4,08	4,69
BDE 100	7,24	4,43	0,48	3,49	5,38
PFOS	**	2,33	0,06	2,22	2,45
Hg	/	0,71	0,01	0,69	0,73

* Source Pubchem.

** Le log Kow n'est pas mesurable car le PFOS forme plusieurs couches dans un mélange d'octanol et d'eau.

Pour information, les résultats complets pour tous les composés pour les 2 modes de régression sont fournis en Annexe 3. Hormis pour le PCB 180 (31 %), les différences entre les facteurs de conversion calculés selon les 2 différents modes n'excédant pas 20 % pour tous les composés.

Des exemples de graphes sur la corrélation entre les concentrations dans le filet et le poisson entier sont également montrés pour le PCB 180 obtenu avec la régression de Deming (Figure 4) et pour le PCB 153 avec la régression classique (Figure 5). Les autres graphes sont disponibles en Annexe 5.

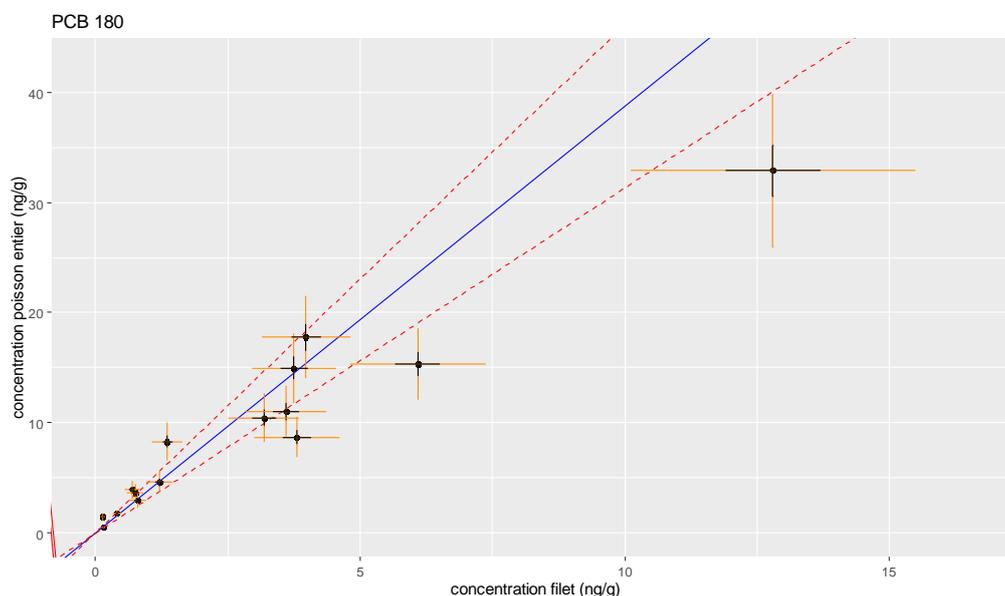


Figure 4 : Représentation des concentrations déterminées dans le poisson entier en fonction de celles obtenues pour le filet pour le PCB 180

(la ligne bleue est la corrélation selon la méthode de Deming, les barres d'erreurs noires autour des mesures des échantillons bleu foncé représentent l'écart type, et orange 3 x l'écart type ; les lignes rouges hachurées représentent l'intervalle de confiance à 95 % de la pente)

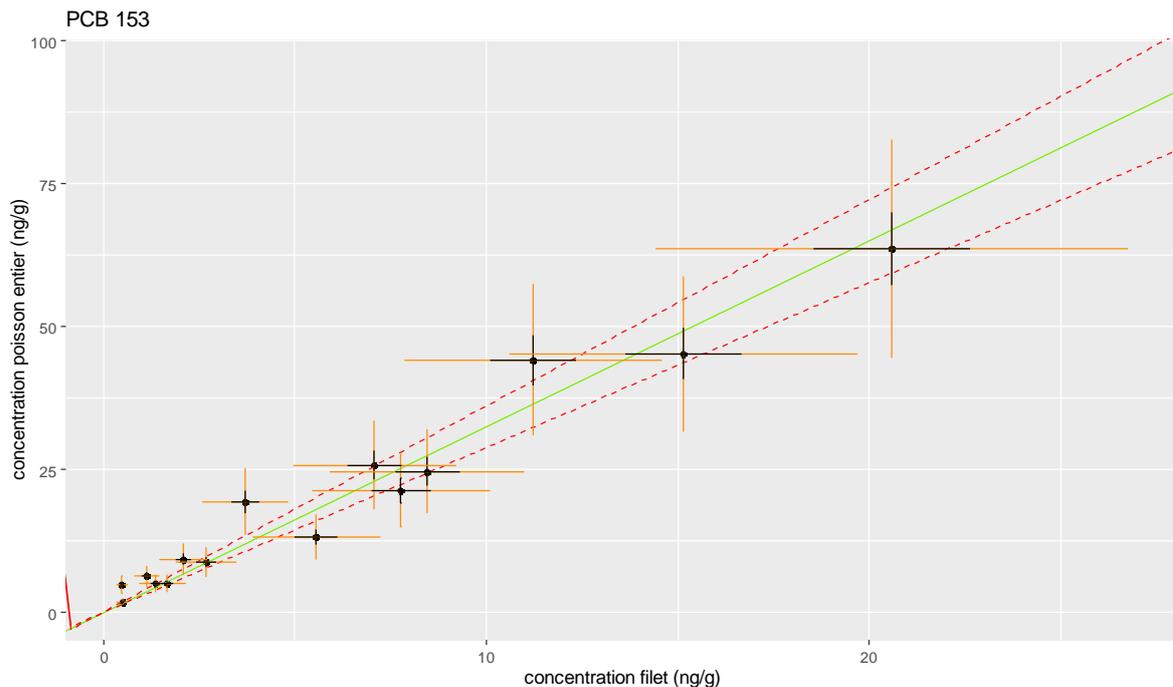


Figure 5 : Représentation des concentrations déterminées dans le poisson entier en fonction de celles obtenues pour le filet pour le PCB 153

(la ligne verte est la corrélation selon la méthode de régression classique, les barres d'erreur noires représentent l'écart type, et orange 3 x l'écart type ; les lignes rouges hachurées représentent l'intervalle de confiance à 95 % de la pente)

Les facteurs de conversion pour les composés organiques se situent entre 2,07 et 4,66 alors que pour le seul composé inorganique suivi, le Hg, il est inférieur à 1 (donc plus retrouvé dans le muscle que dans les restes de poisson), à 0,71. Ces résultats pour les composés organiques sont à mettre directement en relation avec le taux de lipides déterminé, plus important (facteur 4 à 11 selon les poissons) dans les restes de poisson par rapport aux filets. Les facteurs de conversion de certaines substances obtenues dans cette étude sont du même ordre de grandeur voire proches de ceux déterminés dans d'autres études. Un facteur de conversion de 4,66 a été obtenu pour l'hexachlorobenzène (HCB) dans notre étude. Ruedel et al. [10] ont obtenu une valeur de 3,6, déterminée à partir de mesures sur 20 lots de poissons de différentes espèces (chevesne, gardon, perche, brème et poisson blanc (*Coregonus renke*)) et de tailles semblables à celles des poissons collectés dans notre étude. Des facteurs 4,39 et 4,43 ont été obtenus pour les BDE 47 et 100, respectivement, dans cette étude. Pour la somme des 6 PBDE à suivre dans le biote dans le cadre de la DCE, Ruedel et al. ont obtenu un facteur global de 5,4. Pour le PFOS, un facteur de 2,33 a été obtenu dans cette étude, un facteur de 2,7 a été obtenu par Ruedel et al., et un facteur de 2,85 a été obtenu par Fliedner et al. [11], à partir de mesures sur 6 lots de poissons de différentes espèces (chevesne, perche et brème). Pour le mercure, un facteur de conversion de 0,71 a été obtenu dans cette étude, un facteur de 0,81 a été déterminé par Ruedel et al. et un facteur moyen de 0,7 a été obtenu par Fliedner et al. à partir de mesures sur 58 lots de poissons de différentes espèces.

Pour les familles de composés, donc avec des structures moléculaires relativement proches, une homogénéité dans les facteurs de conversion a été observée. Ainsi, pour les PCB, ces facteurs se situent entre 3,24 et 3,87. Pour les PBDE dont les facteurs ont pu être calculés, ils sont estimés à respectivement 4,39 et 4,43 pour les BDE 47 et 100. Pour certaines familles pour lesquelles les données sont manquantes, une valeur moyenne pourrait être possiblement utilisée par extrapolation. Par exemple pour les BDE 28, 99, 153, 154, une valeur moyenne de 4,41, calculée d'après les données obtenues pour les BDE 47 et 100, pourrait être utilisée.

Aucune tendance n'est cependant globalement constatée entre les valeurs de log Kow et les facteurs de conversion des substances suivies, comme montré sur la Figure 6.

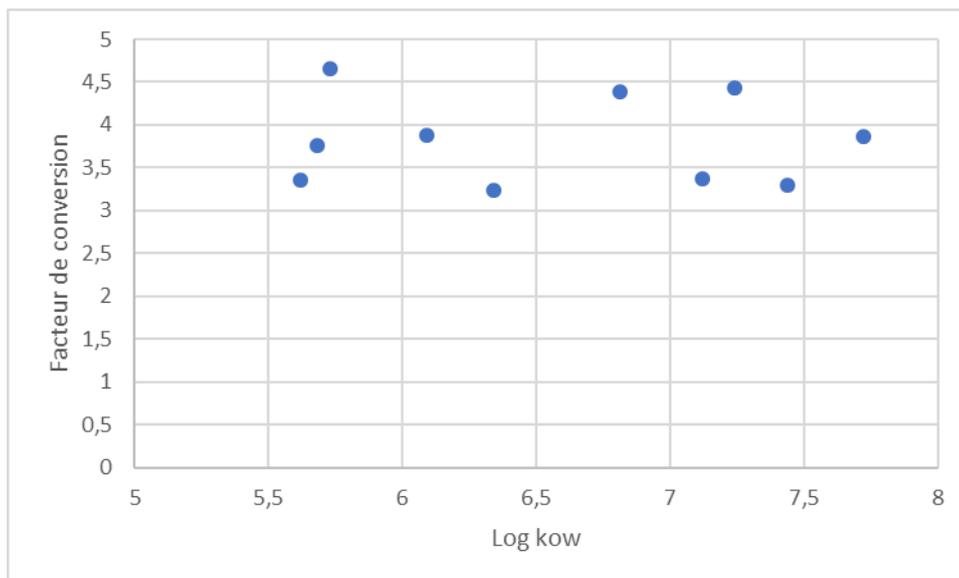


Figure 6 : Facteurs de conversion en fonction des valeurs de Log Kow des substances suivies

Certains composés pour lesquels peu de points ont pu être exploités (ex : 6 pour le PCB 28) ou très dispersés comme le HCB présentent les erreurs standards les plus importantes, ce qui indique une plus grande incertitude sur le facteur de conversion déterminé. A l'inverse, certaines substances comme le Hg, le PFOS ou le PCB 52 présentent les erreurs types les plus faibles avec des intervalles de confiance relativement réduits.

Pour le PFOS, d'autres scénarios de calcul de régression sur ces données ont été également décrits [12].

Détermination des facteurs de conversion avec normalisation

Le guide N°32 sur le biomonitoring [13] indique que les données biote peuvent être normalisées afin de prendre en compte les différences entre espèces et les matrices analysées.

Ils distinguent 2 catégories pour la normalisation :

- pour les substances lipophiles, la normalisation peut être effectuée selon le taux de lipides en prenant comme référence un taux de normalisation à 5 %.
- pour le PFOS et Hg, la normalisation peut être effectuée selon le taux de matières sèches en prenant comme référence un taux de normalisation à 26 %.

Ces taux de normalisation ont été appliqués aux données quantifiées de cette étude et les données traitées selon les 2 types de régression (« classique » et de Deming) sélectionnées pour les données non-normalisées. Le choix d'une méthode par rapport à l'autre s'est effectué selon la valeur de l'erreur standard. Les résultats complets pour les 2 modes de régression sont présentés en Annexe 6.

Substances lipophiles (HCB, PBDE et PCB)

Les résultats de ces régressions sont présentés dans le Tableau 4 avec l'erreur standard et les intervalles de confiance à 95 %.

Tableau 4 : Facteurs de conversion filet-poisson entier (pente) pour les substances lipophiles suivies normalisées à un taux de lipides de 5 %, erreur standard associée, intervalle de confiance inférieur et supérieur à 95 % et significativité.

En vert pour les substances dont le facteur de conversion a été calculé avec la méthode de régression classique et en bleu avec la méthode de Deming

	Log Kow*	Facteur de conversion (pente)	Erreur standard	Intervalle inférieur	Intervalle supérieur
HCB	5,73	0,70	0,07	0,56	0,84
PCB 28	5,62	0,67	0,10	0,48	0,86
PCB 52	6,09	0,67	0,04	0,59	0,76
PCB 101	5,68	0,66	0,02	0,62	0,70
PCB 118	7,12	0,60	0,06	0,47	0,72
PCB 138	7,44	0,71	0,09	0,54	0,88
PCB 153	6,34	0,68	0,08	0,51	0,84
PCB 180	7,72	0,71	0,08	0,55	0,87
BDE 47	6,81	0,77	0,10	0,58	0,96
BDE 100	7,24	0,78	0,01	0,75	0,81

* Source Pubchem.

Les facteurs de conversion normalisés pour les substances lipophiles se situent entre 0,60 et 0,78. Ils sont globalement plus homogènes que ceux constatés avec les données non normalisées (écart de 25% contre 30% en considérant l'ensemble de ces substances).

Cela se reflète à travers la Figure 7 où il peut être constaté que les valeurs sont globalement alignées autour de 0,7.

Fliedner et al. ont également déterminé des facteurs de conversion à partir de données normalisées. Les facteurs de conversion obtenus dans l'étude de Fliedner et al. sont légèrement plus élevés que ceux obtenus dans cette étude. En effet, pour le HCB, un facteur de conversion de 0,70 a été obtenu dans cette étude contre 1,25 pour Fliedner et al. Pour les PCB, des facteurs compris entre 0,60 et 0,71 ont été obtenus dans cette étude et un facteur moyen de 1,1 a été obtenu par Fliedner et al. Enfin, des facteurs de conversion de 0,77 et 0,78 ont été obtenus pour les BDE 47 et 100, respectivement, contre un facteur moyen de 1,4 pour l'étude Fliedner et al.

De plus, dans l'étude de Fliedner et al., pour le HCB, les PCB et les PBDE, les facteurs de conversion déterminés à partir de données normalisées à 5 % de lipides n'étaient pas significativement différents de 1. Ceci permettrait de s'affranchir de l'utilisation d'un facteur de conversion dès lors que les concentrations sont normalisées. En revanche, les facteurs de conversion déterminés dans cette étude étaient significativement différents de 1, car les intervalles supérieurs étaient inférieurs à 1. Ceci impliquerait donc l'utilisation des facteurs de conversion pour les données normalisées.

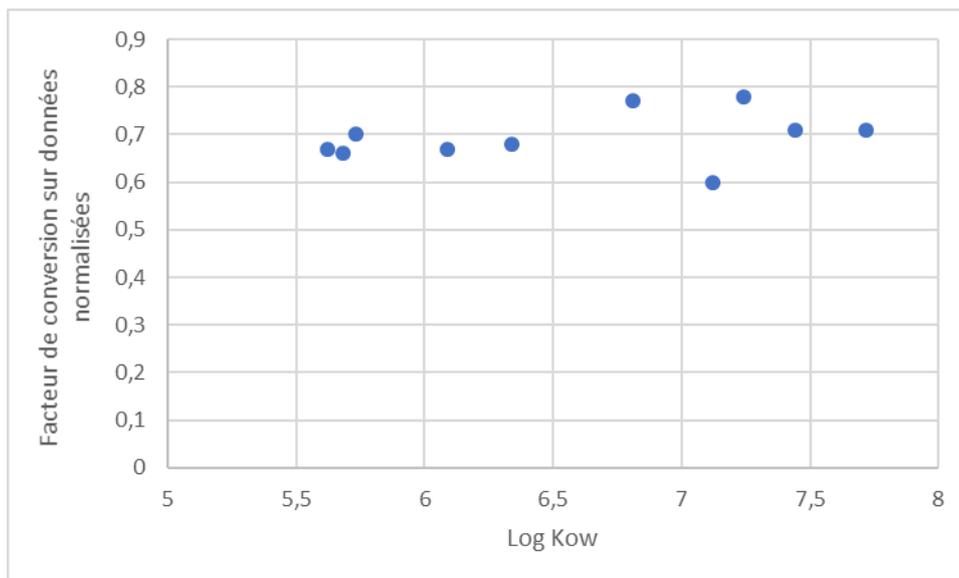


Figure 7. Facteurs de conversion en fonction des valeurs de Log Kow des substances lipophiles calculées sur les données normalisées

Autres substances

Une normalisation suivant le taux de matières sèches a été effectuée avec les régressions considérées pour le PFOS et Hg et les résultats présentés ci-dessous.

Tableau 5 : Facteurs de conversion filet-poisson entier (pente) pour PFOS et Hg normalisées à un taux de matières sèches de 26 %, erreur standard associée, intervalle de confiance inférieur et supérieur à 95 % et significativité.

En vert pour la substance dont le facteur de conversion a été calculé avec la méthode de régression classique et en bleu avec la méthode de Deming

	Facteur de conversion (pente)	Erreur standard	Intervalle inférieur	Intervalle supérieur
PFOS	1,94	0,03	1,88	1,99
Hg	0,59	0,01	0,57	0,61

Pour le mercure et le PFOS, dont les concentrations dans les filets et dans le poisson entier ont été normalisées à 26 % de matière sèche, les facteurs de conversion étaient de 1,94 et 0,59, respectivement. Dans l'étude de Fliedner et al., le facteur de conversion du PFOS, déterminé à partir de données normalisées était très proche de celui obtenu dans cette étude, à 1,92. Dans les deux études, le facteur de conversion du PFOS était significativement différent de 1, et impliquait donc l'utilisation d'un facteur de conversion pour les données normalisées. De même pour le mercure, le facteur obtenu dans cette étude était significativement différent de 1.

3. Conclusion

Des composés analysés, seuls les HCB, certains congénères des PCB et PBDE, le PFOS et le mercure ont été quantifiés simultanément dans les filets et les restes des poissons. Les concentrations de ces substances dans le filet étaient différentes selon les cas de celles des restes des poissons, indiquant une répartition hétérogène des substances dans les poissons. Il est ainsi constaté que la totalité des composés organiques, tous à caractères lipophiles, présentent des concentrations plus importantes dans les restes du poisson par rapport au filet, ce qui est à mettre en relation avec les taux de lipides plus élevés dans cette fraction. A l'inverse, les concentrations de mercure sont plus élevées dans le filet de poisson que dans le poisson entier.

La comparaison des concentrations dans le poisson entier aux concentrations dans le filet de poisson a permis de mettre en évidence globalement et à divers degrés selon les substances, une relation de proportionnalité. Différentes méthodes de régression linéaire ont été testées afin de pouvoir déterminer la méthode la plus appropriée selon le nombre de points, leur incertitude et leur variabilité.

Selon les substances, les facteurs de conversion ont été déterminés à l'aide d'une régression linéaire classique ou de la méthode de Deming tenant compte des incertitudes expérimentales.

Des facteurs de conversion de 0,71 pour le mercure, et compris entre 2,33 et 4,66 pour les composés organiques, ont ainsi été obtenus.

Des facteurs de conversion ont également été calculés en normalisant les données selon le taux de lipides pour les substances lipophiles et le taux de matières sèches pour les autres substances.

Ces premiers résultats contribuent à la réflexion sur l'établissement de facteurs de conversion entre les concentrations dans le filet et celles dans le poisson entier.

4. Références bibliographiques

- [1] Note technique du 26/12/17 relative à la mise en œuvre du suivi des substances de l'état chimique des eaux de surface dans le biote dans le cadre de la directive, cadre sur l'eau conformément à la directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013
- [2] Note de cadrage méthodologique portant sur la mise en œuvre des NQE applicables dans le biote dans les eaux de surface continentales et les eaux littorales de métropole
- [3] European Commission (2014). Guidance document No. 32 on biota monitoring (the implementation of EQS_{biota}) under the Water Framework Directive. Technical report 2014-083, 75p.
- [4] Azziz Assoumani, Jérôme Beaumont, Ahmad El-Masri, François Lestremau – Analyse sur support biote dans les matrices filet de poisson, poisson entier et gammares – Rapport AQUAREF 2017 – 40 p.
- [5] Martin RF. General Deming regression for estimating systematic bias and its confidence interval in method-comparison studies. Clin Chem 2000;46:100-4.
- [6] Fiche Méthode MA 46 - Composés perfluorés dans les biotes – 2013 https://www.aquaref.fr/methodes_validees
- [7] Fiche Méthode MA 50 - HBCDD dans le biote – 2014 https://www.aquaref.fr/methodes_validees
- [8] Fiche Méthode MA 70 - Heptachlore (HC), Heptachlore époxyde endo trans (HCEA), Heptachlore époxyde exo cis (HCEB), Dicofol (DIC) dans le biote – 2018. https://www.aquaref.fr/methodes_validees
- [10] Heinz Rüdél, Georg Radermacher, Annette Fliedner, Nina Lohmann and Anja Duffek, A field study in support of the monitoring of priority substances in German freshwater fish: derivation of fillet-to-whole fish conversion factors, Environmental Sciences Europe 2020, 32, 13.
- [11] Annette Fliedner, Heinz Rüdél, Nina Lohmann, Georgia Buchmeier, Jan Koschorreck, Biota monitoring under the Water Framework Directive: On tissue choice and fish species selection, Environmental Pollution 2018, 235, 129-140.
- [12] Monitoring priority substances in biota under the Water Framework Directive: How effective is a tiered approach based on caged invertebrates? A proof of concept study targeting PFOS in French rivers, Babut M., Ferrari B., Jame P., Assoumani A., Lestremau F., Hette-tronquart N., Miège C, Perceval O., soumis pour publication
- [13] Common implementation strategy for the water framework directive (2000/60/EC) - guidance document no. 32 on biota monitoring (the implementation of EQS_{biota}) under the water framework directive

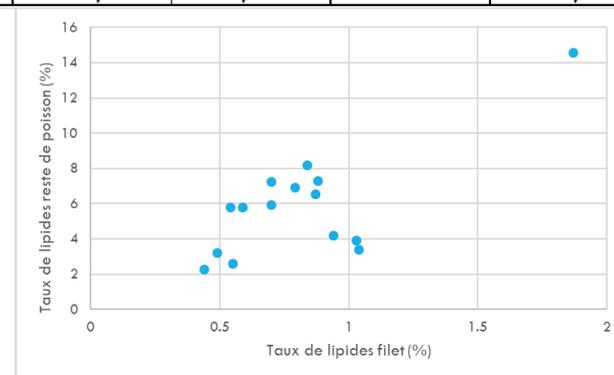
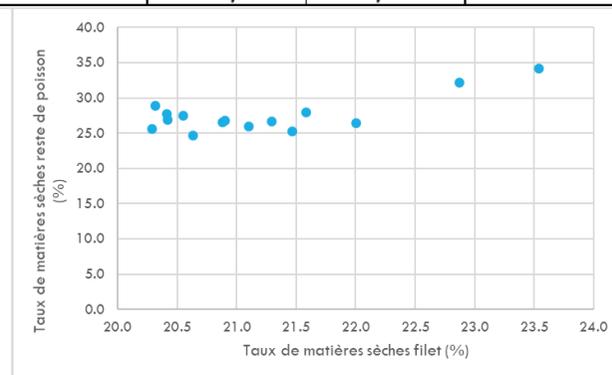
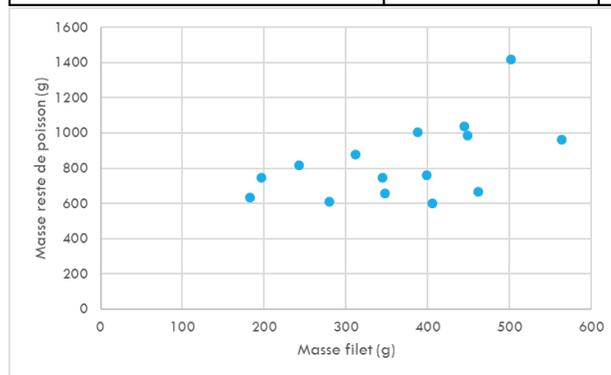
5. Liste des annexes

Repère	Désignation
<i>Annexe 1</i>	Masse de poids frais, taux de matières sèches et de lipides dans les filets et restes de poisson
<i>Annexe 2</i>	Concentrations mesurées dans les filets et le poisson entier pour les 15 lots de poissons
<i>Annexe 3</i>	Comparaison de différentes méthodes de régression linéaires pour le calcul de facteurs de conversion
<i>Annexe 4</i>	Facteurs de conversion filet-poisson entier calculés avec la méthode de Deming et avec la méthode de régression classique
<i>Annexe 5</i>	Représentation des régressions linéaires sélectionnées par substances avec intervalles de confiance à 95 %
<i>Annexe 6</i>	Facteurs de conversion filet-poisson entier calculés avec la méthode de Deming et avec la méthode de régression classique sur des données normalisées (taux de lipides pour les substances lipophiles et matières sèches pour PFOS et Hg)

ANNEXE 1

Masse de poids frais, taux de matières sèches et de lipides
dans les filets et restes de poisson

Echantillon	Espèce	Filet			Reste de poisson			Poisson entier		
		Masse poids frais (g)	% ms	% lipides poids frais	Masse poids frais (g)	% ms	% lipides poids frais	Masse poids frais (g)	% ms	% lipides poids frais
Givors	Chevesne	345	20,6	0,55	745	24,7	2,58	1090	23,4	1,94
Maroilles	Chevesne	348	20,4	0,79	658	27,7	6,91	1006	25,2	4,79
Aixe-sur-Vienne	Chevesne	197	21,1	0,44	748	25,9	2,29	945	24,9	1,90
Vieux-Château	Chevesne	399	20,3	0,7	759	28,9	7,24	1158	25,9	4,99
Chisse y-en-Morvan	Chevesne	280	20,6	1,03	612	27,5	3,89	892	25,3	2,99
Decize	Gardon	406	23,5	1,87	600	34,2	14,57	1006	29,9	9,44
Cessieu	Chevesne	564	20,9	0,7	964	26,5	5,94	1528	24,4	4,01
Tullins-Le Verney	Chevesne	183	20,3	0,59	633	25,6	5,78	816	24,4	4,62
Ségur-le-Château	Chevesne	312	20,4	1,04	877	26,9	3,4	1189	25,2	2,78
Villeneuve-sur-Allier	Chevesne	243	22,0	0,88	819	26,4	7,31	1062	25,4	5,84
Saint-Symphorien-de-Marmagne	Chevesne	388	21,6	0,84	1006	27,9	8,19	1394	26,1	6,14
Donzère	Chevesne	449	21,3	0,54	985	26,7	5,79	1434	25,0	4,15
Brégnier-Cordon	Barbeau Fluvial	445	22,9	0,87	1036	32,2	6,56	1481	29,4	4,85
Saint-Mathurin-sur-Loire	Chevesne	502	21,5	0,49	1418	25,3	3,23	1920	24,3	2,51
Ruffieux	Chevesne	462	20,9	0,94	665	26,8	4,19	1127	24,4	2,86



ANNEXE 2

Concentrations mesurées dans les filets et le poisson entier
pour les 15 lots de poissons

Concentrations mesurées dans les filets et le poisson entier pour les 15 lots de poissons (ng/g poids frais)

Echantillon	Espèce	Matrice	Concentration (ng/g)								
			HCB	HCBD	CB 28	CB 52	CB 101	CB 118	CB 138	CB 153	CB 180
Limite de quantification			0.03	0.39	0.08	0.09	0.07	0.08	0.06	0.07	0.05
Givors	Chevesne	Filet	<LQ	ND	0.33	0.76	4.05	3.56	10.8	15.2	12.8
Maroilles	Chevesne	Filet	0.05	ND	0.08	0.35	1.61	1.16	5.48	7.07	3.75
Aixe-sur-Vienne	Chevesne	Filet	0.04	ND	0.17	0.30	1.11	1.19	3.64	5.56	3.80
Vieux-Château	Chevesne	Filet	0.05	ND	ND	0.55	0.46	0.43	0.70	1.12	0.68
Chissey-en-Morvan	Chevesne	Filet	<LQ	ND	ND	0.12	0.19	0.22	0.38	0.48	0.15
Decize	Gardon	Filet	0.04	ND	ND	0.41	0.66	0.55	1.63	2.09	0.74
Cessieu	Chevesne	Filet	0.05	ND	0.34	5.04	14.6	19.1	19.9	20.6	6.08
Tullins-Le Verney	Chevesne	Filet	0.08	ND	0.30	1.29	3.81	4.15	6.91	8.46	3.60
Ségur-le-Château	Chevesne	Filet	<LQ	ND	ND	0.24	0.27	0.38	0.42	0.48	0.14
Villeneuve-sur-Allier	Chevesne	Filet	<LQ	ND	ND	0.21	0.44	0.48	1.30	1.64	0.79
Saint-Symphorien-de-Marmagne	Chevesne	Filet	0.04	ND	ND	0.30	0.60	0.68	1.06	1.35	0.40
Donzère	Chevesne	Filet	0.11	ND	ND	0.84	2.31	1.51	6.31	11.2	3.98
Brégnier-Cordon	Barbeau Fluvialite	Filet	0.05	ND	0.14	1.06	2.99	2.27	6.25	7.77	3.18
Saint-Mathurin-sur-Loire	Chevesne	Filet	0.04	ND	ND	0.26	0.86	0.97	2.98	3.70	1.36
Ruffieux	Chevesne	Filet	<LQ	ND	ND	0.31	0.80	0.61	1.83	2.68	1.21
Givors	Chevesne	Poisson entier	0.06	ND	0.89	2.48	10.8	10.34	33.1	45.2	32.9
Maroilles	Chevesne	Poisson entier	0.17	ND	0.55	1.35	6.95	4.65	20.8	25.8	15.0
Aixe-sur-Vienne	Chevesne	Poisson entier	0.05	ND	0.29	0.62	2.82	3.27	8.93	13.1	8.69
Vieux-Château	Chevesne	Poisson entier	0.26	ND	0.27	1.53	1.82	2.25	4.18	6.34	3.91
Chissey-en-Morvan	Chevesne	Poisson entier	0.11	ND	0.10	<LQ	0.51	0.67	1.44	1.82	0.52
Decize	Gardon	Poisson entier	0.13	ND	0.35	1.17	3.23	2.66	7.84	9.30	3.63
Cessieu	Chevesne	Poisson entier	0.19	ND	1.23	19.6	55.1	64.09	63.2	63.6	15.4
Tullins-Le Verney	Chevesne	Poisson entier	0.24	ND	1.00	4.74	14.5	15.18	21.3	24.6	11.0
Ségur-le-Château	Chevesne	Poisson entier	0.05	ND	0.13	0.28	1.53	2.86	4.53	4.87	1.45
Villeneuve-sur-Allier	Chevesne	Poisson entier	0.09	ND	0.17	0.32	1.74	1.37	4.27	5.04	2.93
Saint-Symphorien-de-Marmagne	Chevesne	Poisson entier	0.23	ND	0.25	1.00	2.77	2.53	4.20	5.01	1.75
Donzère	Chevesne	Poisson entier	0.72	ND	0.56	4.17	9.05	6.23	26.2	44.1	17.8
Brégnier-Cordon	Barbeau Fluvialite	Poisson entier	0.27	ND	0.49	3.93	11.2	6.25	18.2	21.3	10.4
Saint-Mathurin-sur-Loire	Chevesne	Poisson entier	0.12	ND	0.49	1.53	6.39	5.71	16.8	19.4	8.31
Ruffieux	Chevesne	Poisson entier	<LQ	ND	0.23	0.97	3.38	2.12	6.25	8.82	4.61

NA: Non analysé ; ND: Non détecté, <LQ : < limite de quantification

Concentrations mesurées dans les filets et le poisson entier pour les 15 lots de poissons (ng/g poids frais)

Echantillon	Espèce	Matrice	BDE 28	BDE 47	BDE 100	BDE 99	BDE 154	BDE 153
Limite de quantification			0.06	0.05	0.05	0.06	0.05	0.07
Givors	Chevesne	Filet	ND	0.29	0.08	ND	ND	ND
Maroilles	Chevesne	Filet	ND	0.06	ND	ND	ND	ND
Aixe-sur-Vienne	Chevesne	Filet	ND	0.09	<LQ	ND	ND	ND
Vieux-Château	Chevesne	Filet	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chissey-en-Morvan	Chevesne	Filet	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Decize	Gardon	Filet	ND	0.06	ND	ND	ND	ND
Cessieu	Chevesne	Filet	0.10	2.19	0.88	ND	0.32	0.31
Tullins-Le Verney	Chevesne	Filet	ND	0.16	0.05	ND	ND	ND
Ségur-le-Château	Chevesne	Filet	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Villeneuve-sur-Allier	Chevesne	Filet	ND	0.31	0.15	1.62	0.11	0.30
Saint-Symphorien-de-Marmagne	Chevesne	Filet	ND	0.09	ND	ND	ND	ND
Donzère	Chevesne	Filet	ND	0.06	ND	ND	ND	ND
Brégnier-Cordon	Barbeau Fluvial	Filet	ND	0.29	0.05	ND	ND	ND
Saint-Mathurin-sur-Loire	Chevesne	Filet	ND	0.07	<LQ	ND	ND	ND
Ruffieux	Chevesne	Filet	ND	0.06	ND	ND	ND	ND
Givors	Chevesne	Poisson entier	ND	1.00	0.27	ND	0.11	ND
Maroilles	Chevesne	Poisson entier	ND	0.28	0.05	ND	ND	ND
Aixe-sur-Vienne	Chevesne	Poisson entier	ND	0.23	0.08	ND	ND	ND
Vieux-Château	Chevesne	Poisson entier	ND	0.11	ND	ND	ND	ND
Chissey-en-Morvan	Chevesne	Poisson entier	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Decize	Gardon	Poisson entier	ND	0.29	0.06	ND	ND	ND
Cessieu	Chevesne	Poisson entier	0.52	9.58	3.92	ND	1.34	1.26
Tullins-Le Verney	Chevesne	Poisson entier	ND	0.66	0.22	ND	0.06	ND
Ségur-le-Château	Chevesne	Poisson entier	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Villeneuve-sur-Allier	Chevesne	Poisson entier	ND	0.41	0.16	ND	ND	ND
Saint-Symphorien-de-Marmagne	Chevesne	Poisson entier	ND	0.78	0.13	ND	ND	ND
Donzère	Chevesne	Poisson entier	ND	0.39	0.22	ND	ND	ND
Brégnier-Cordon	Barbeau Fluvial	Poisson entier	ND	1.43	0.20	ND	0.11	ND
Saint-Mathurin-sur-Loire	Chevesne	Poisson entier	ND	0.77	0.39	ND	0.10	ND
Ruffieux	Chevesne	Poisson entier	ND	0.28	0.11	ND	ND	ND

NA: Non analysé ; ND: Non détecté, <LQ : < limite de quantification

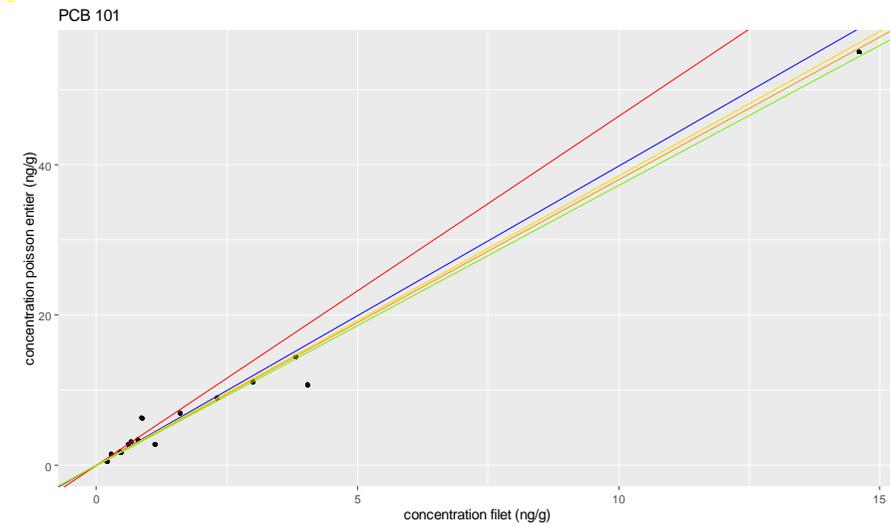
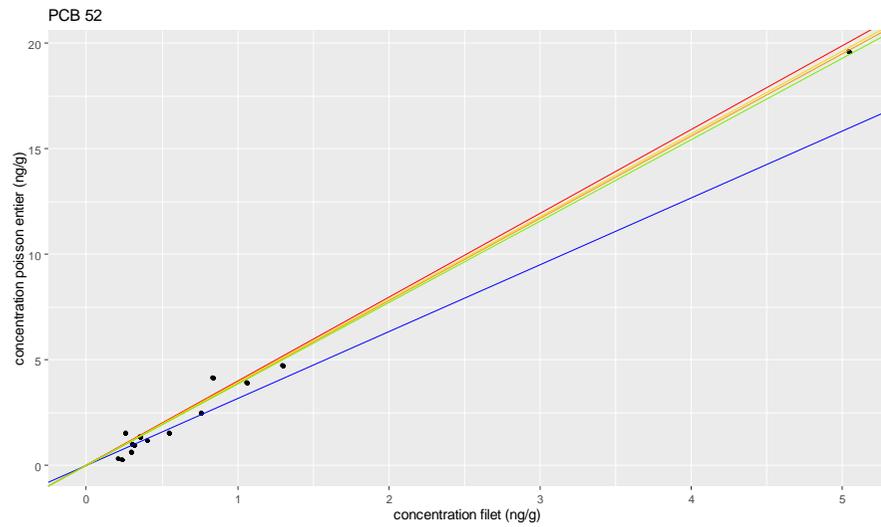
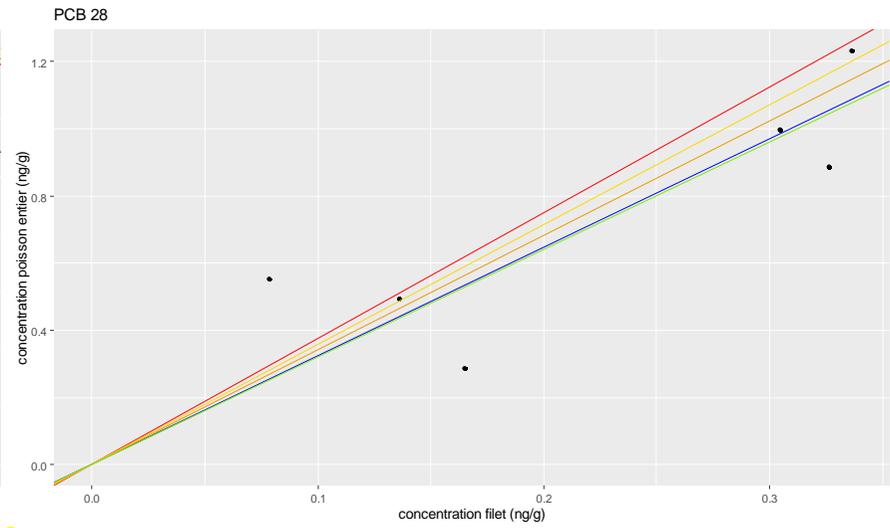
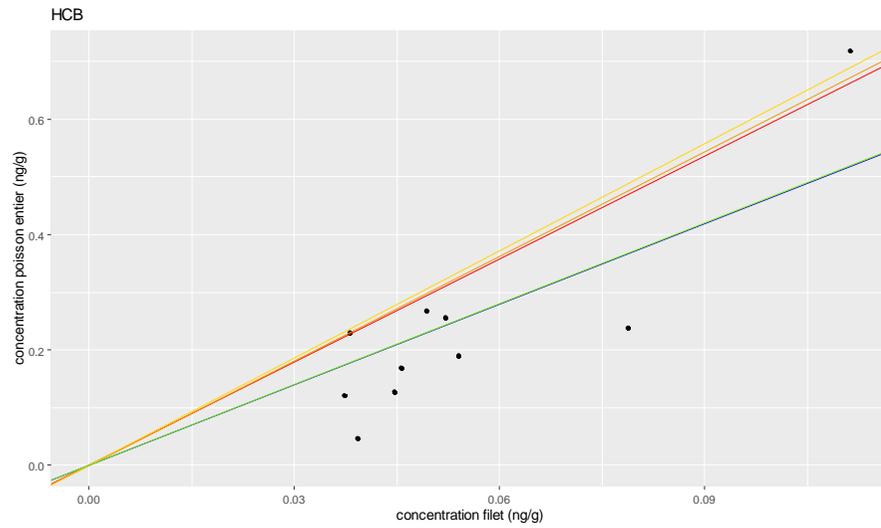
Concentrations mesurées dans les filets et le poisson entier pour les 15 lots de poissons (ng/g poids frais)

Echantillon	Espèce	Matrice	Concentration (ng/g)								
			PFOS	α -HBCDD	β -HBCDD	γ -HBCDD	Heptachlore	cis-Heptachlorep oxide	trans-Heptachlorep oxide	4,4'-Dicofol	Hg
Limite de quantification			1.00	10.00	10.00	10.00	0.2	0.2	0.2	0.8	2
Givors	Chevesne	Filet	7.87	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	90.0
Maroilles	Chevesne	Filet	3.46	ND	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND	73.8
Aixe-sur-Vienne	Chevesne	Filet	6.03	ND	ND	ND	<LQ	ND	ND	<LQ	251
Vieux-Château	Chevesne	Filet	3.81	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	89.5
Chissey-en-Morvan	Chevesne	Filet	<LQ	ND	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND	122
Decize	Gardon	Filet	4.65	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	54.3
Cessieu	Chevesne	Filet	8.89	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	100
Tullins-Le Verney	Chevesne	Filet	249	ND	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND	173
Ségur-le-Château	Chevesne	Filet	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	116
Villeneuve-sur-Allier	Chevesne	Filet	3.43	ND	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND	55.6
Saint-Symphorien-de-Marmagne	Chevesne	Filet	<LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	102
Donzère	Chevesne	Filet	3.48	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	89.3
Brégnier-Cordon	Barbeau Fluvial	Filet	10.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	61.9
Saint-Mathurin-sur-Loire	Chevesne	Filet	7.95	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	153
Ruffieux	Chevesne	Filet	3.97	ND	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND	26.3
Givors	Chevesne	Poisson entier	16.5	<LQ	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND	60.3
Maroilles	Chevesne	Poisson entier	1.20	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	ND	ND	50.2
Aixe-sur-Vienne	Chevesne	Poisson entier	12.9	ND	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND	167
Vieux-Château	Chevesne	Poisson entier	7.39	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	ND	ND	64.4
Chissey-en-Morvan	Chevesne	Poisson entier	1.59	ND	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND	87.3
Decize	Gardon	Poisson entier	8.47	ND	ND	ND	ND	<LQ	ND	ND	37.2
Cessieu	Chevesne	Poisson entier	17.4	<LQ	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND	70.3
Tullins-Le Verney	Chevesne	Poisson entier	580	<LQ	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	124
Ségur-le-Château	Chevesne	Poisson entier	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	88.6
Villeneuve-sur-Allier	Chevesne	Poisson entier	8.04	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	40.4
Saint-Symphorien-de-Marmagne	Chevesne	Poisson entier	<LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	74.9
Donzère	Chevesne	Poisson entier	8.15	<LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	62.1
Brégnier-Cordon	Barbeau Fluvial	Poisson entier	24.6	<LQ	ND	ND	<LQ	<LQ	ND	<LQ	42.6
Saint-Mathurin-sur-Loire	Chevesne	Poisson entier	22.9	ND	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND	116
Ruffieux	Chevesne	Poisson entier	9.14	<LQ	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND	20.8

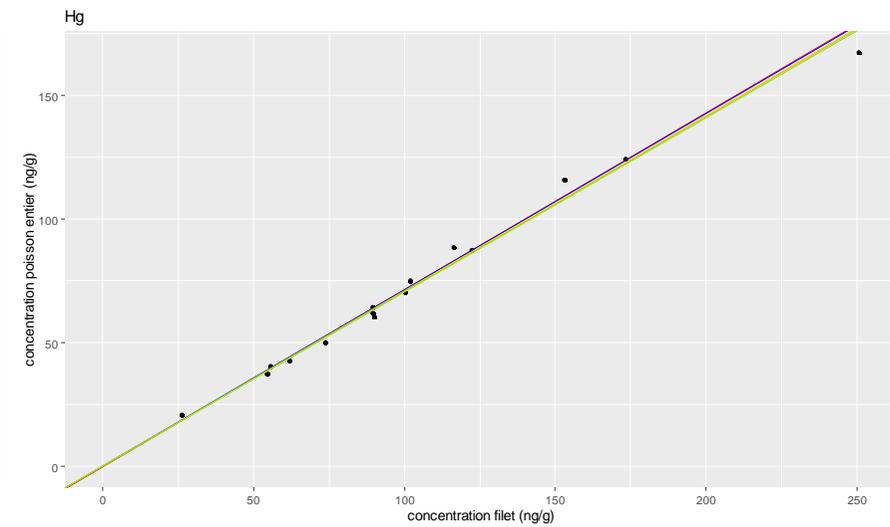
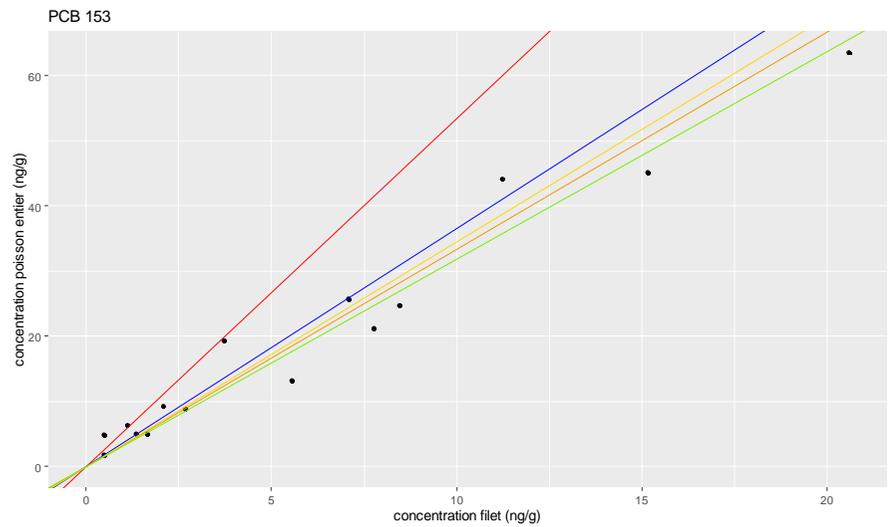
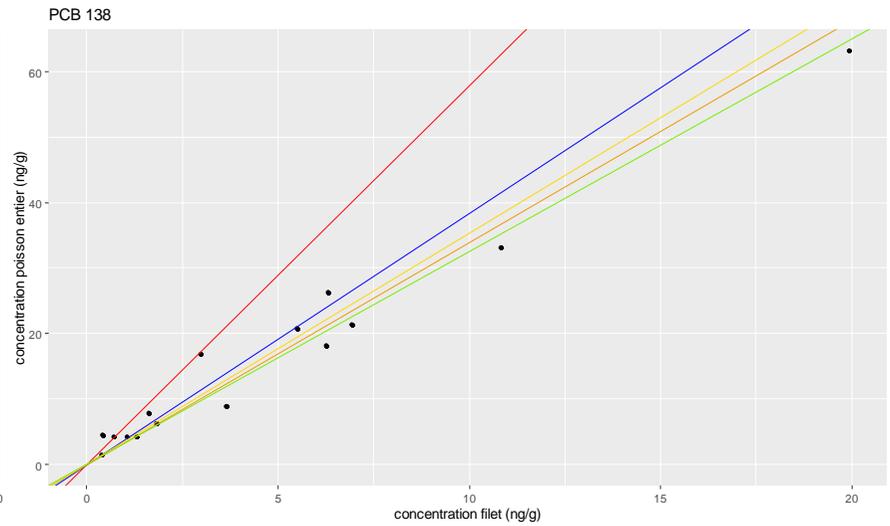
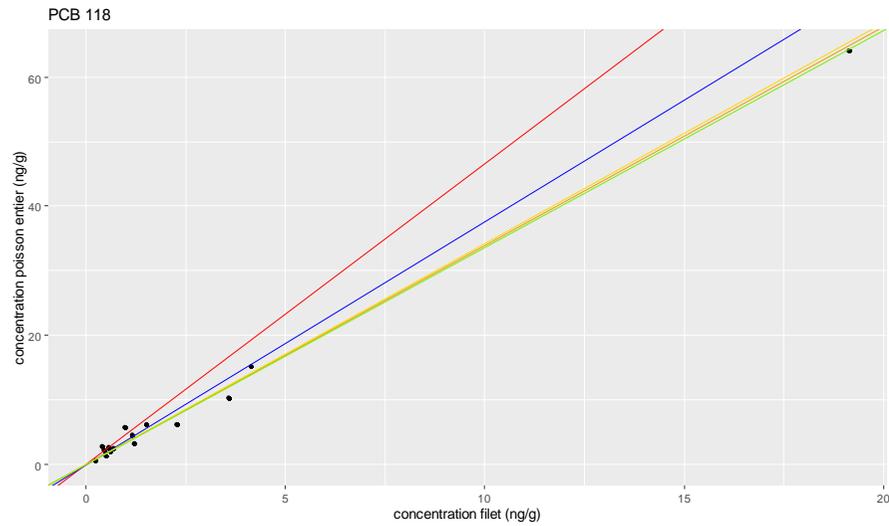
NA: Non analysé ; ND: Non détecté, <LQ : < limite de quantification

ANNEXE 3

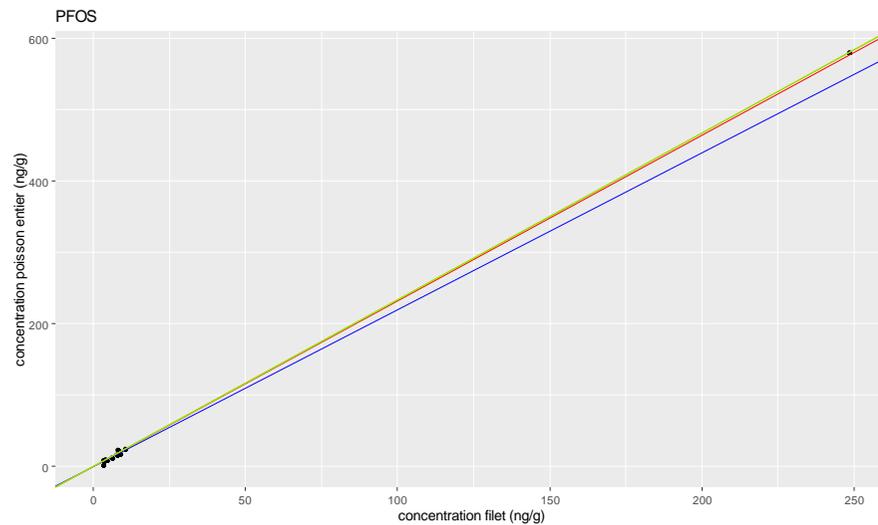
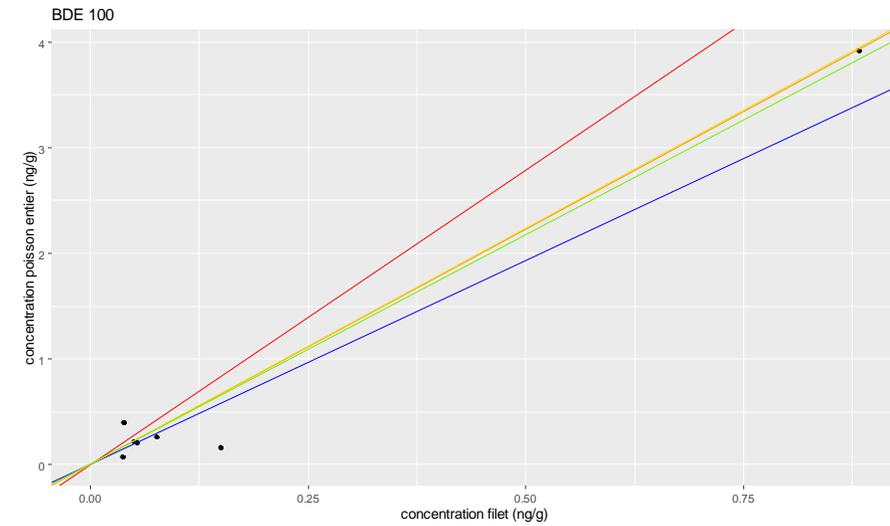
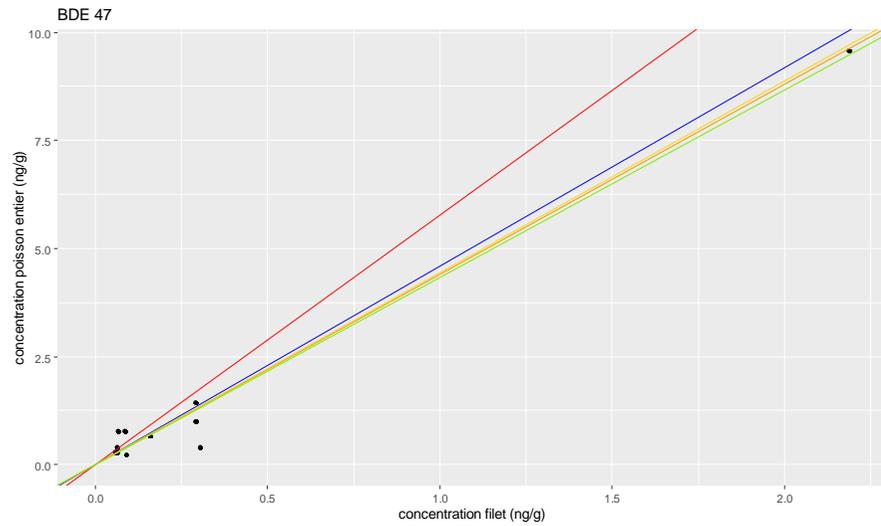
Comparaison de différentes méthodes de régression linéaire
pour le calcul de facteurs de conversion



Vert (M1) : méthode de régression « classique », orange (M2) : méthode de régression « classique » avec pondération, jaune (M3) : méthode de régression orthogonale avec pondération, bleu (M4) : méthode de Deming, rouge (M5) : méthode de Deming avec pondération



Vert (M1) : méthode de régression « classique », orange (M2) : méthode de régression « classique » avec pondération, jaune (M3) : méthode de régression orthogonale avec pondération, bleu (M4) : méthode de Deming, rouge (M5) : méthode de Deming avec pondération



Vert (M1) : méthode de régression « classique », orange (M2) : méthode de régression « classique » avec pondération, jaune (M3) : méthode de régression orthogonale avec pondération, bleu (M4) : méthode de Deming, rouge (M5) : méthode de Deming avec pondération

ANNEXE 4

Facteurs de conversion filet-poisson entier calculés avec la méthode de Deming et avec la méthode de régression classique

Facteurs de conversion calculés selon la méthode de Deming

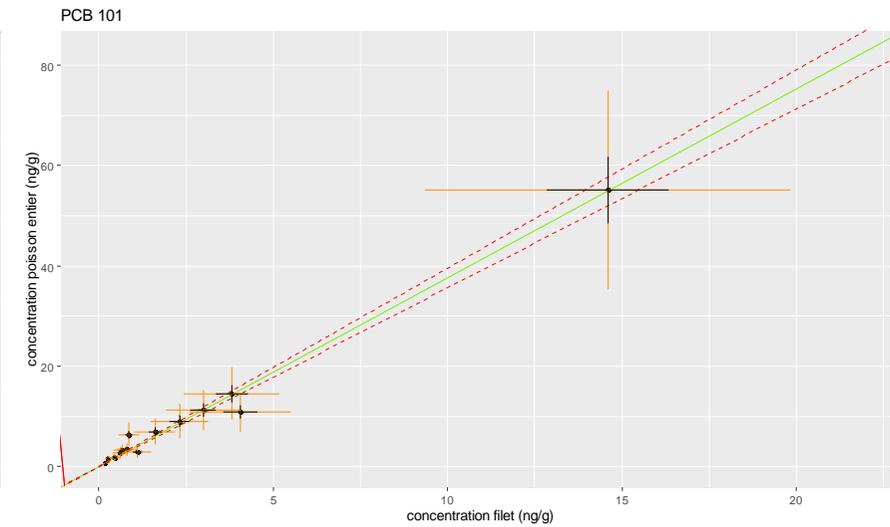
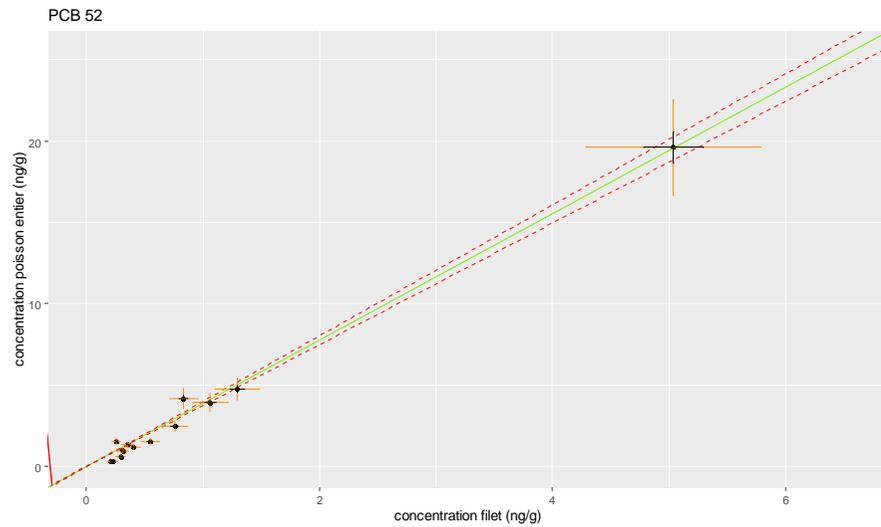
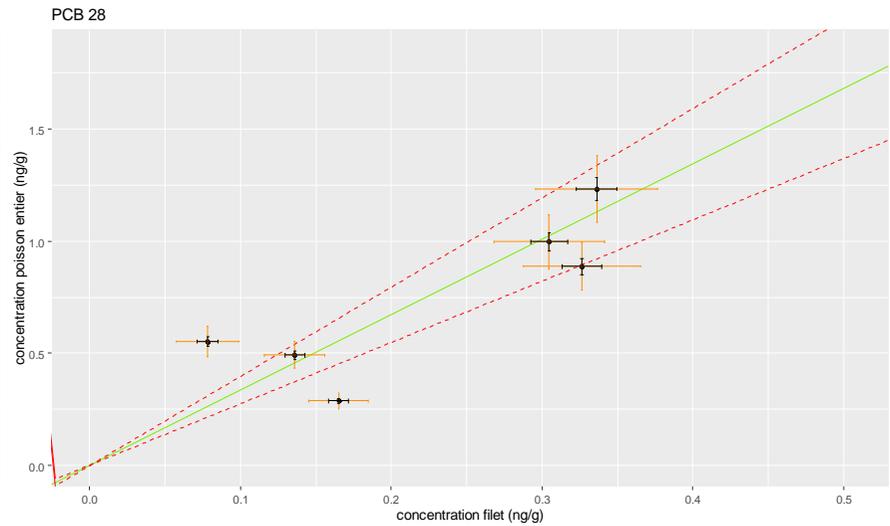
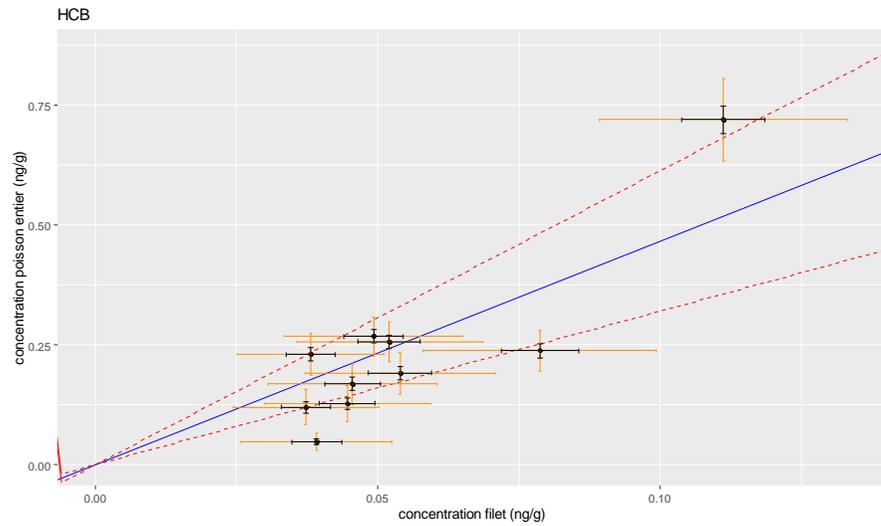
	Log Kow*	Facteur de conversion (pente)	Erreur standard	Intervalle inférieur	Intervalle supérieur
HCB	5,73	4,66	0,75	3,19	6,12
PCB 28	5,62	3,23	0,51	2,23	4,24
PCB 52	6,09	3,17	0,34	2,51	3,84
PCB 101	5,68	3,98	0,29	3,42	4,54
PCB 118	7,12	3,77	0,30	3,18	4,35
PCB 138	7,44	3,84	0,32	3,21	4,47
PCB 153	6,34	3,66	2,30	3,07	4,23
PCB 180	7,72	3,87	0,38	3,14	4,61
BDE 47	6,81	4,59	0,66	3,29	5,90
BDE 100	7,24	3,86	1,40	1,11	6,61
PFOS	**	2,19	0,10	1,99	2,40
Hg	/	0,71	0,01	0,69	0,73

Facteurs de conversion calculés selon la méthode de régression classique

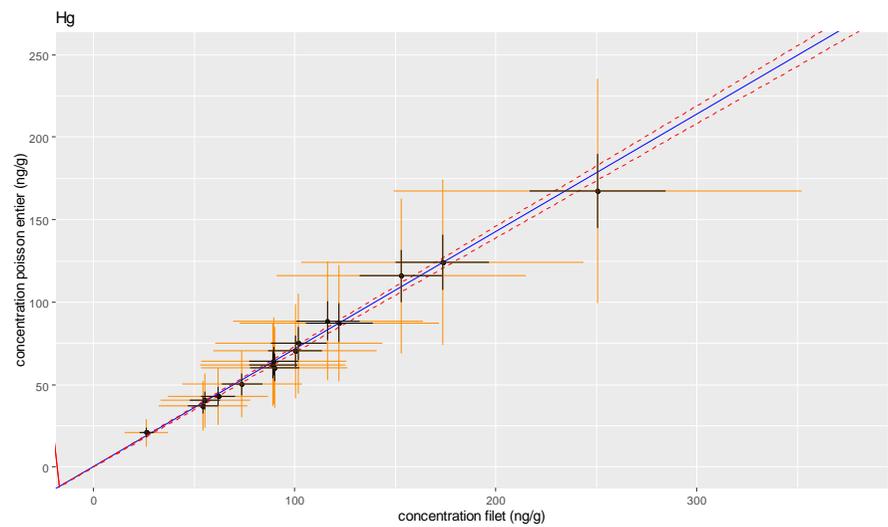
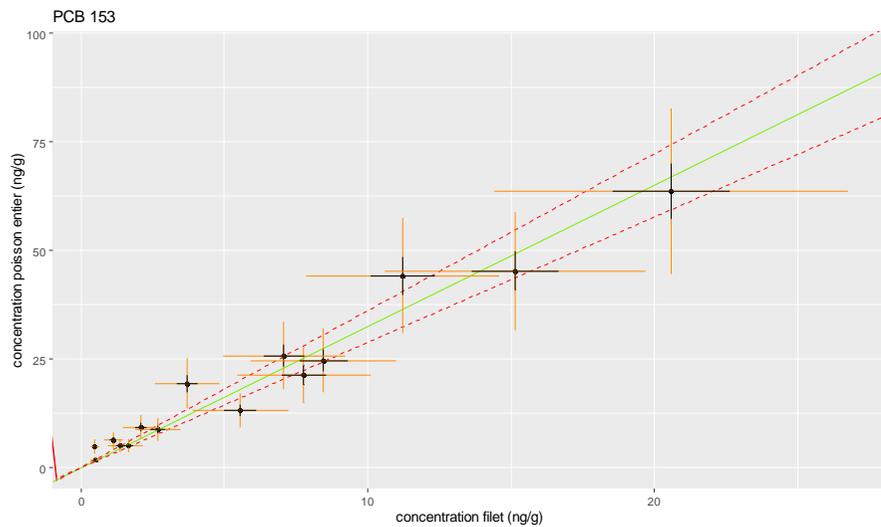
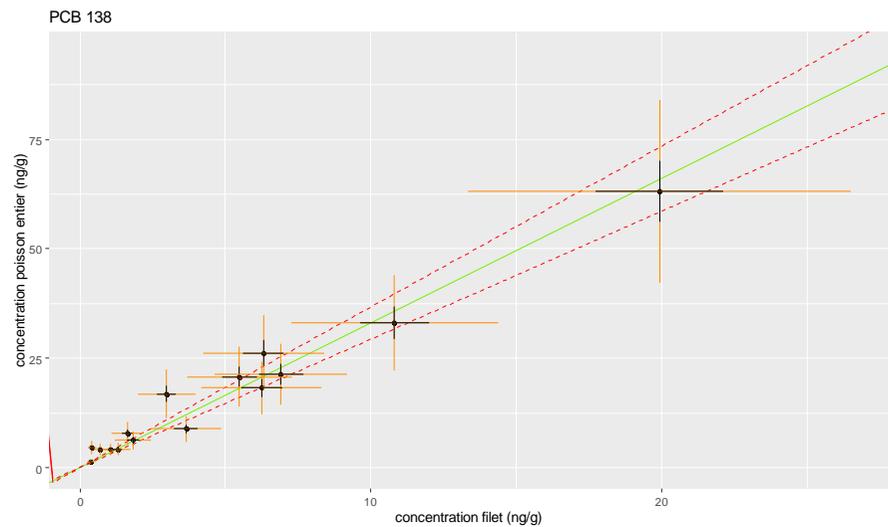
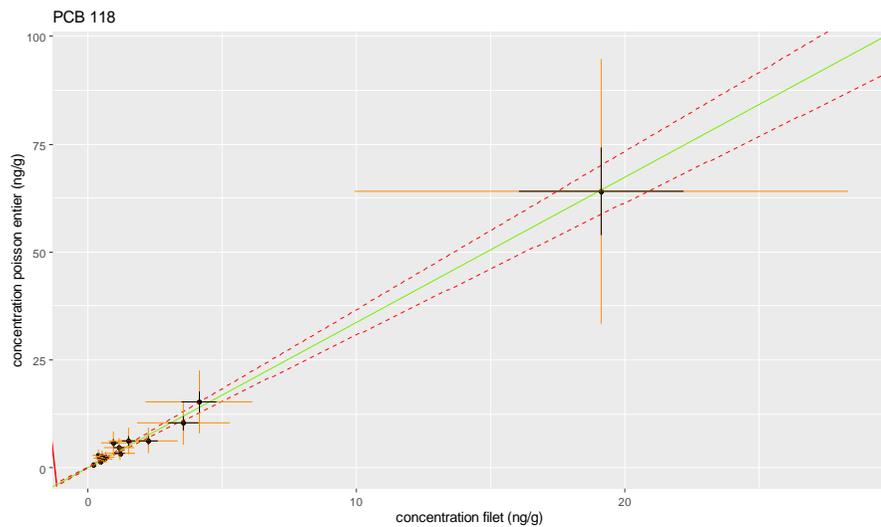
	Log Kow*	Facteur de conversion (pente)	Erreur standard	Intervalle inférieur	Intervalle supérieur
HCB	5,73	5,22	1,20	2,86	7,59
PCB 28	5,62	3,36	0,31	2,74	3,98
PCB 52	6,09	3,88	0,07	3,73	4,02
PCB 101	5,68	3,76	0,10	3,57	3,95
PCB 118	7,12	3,37	0,15	3,07	3,67
PCB 138	7,44	3,30	0,19	2,93	3,67
PCB 153	6,34	3,24	0,19	2,88	3,61
PCB 180	7,72	2,96	0,51	1,95	3,96
BDE 47	6,81	4,39	0,16	4,08	4,69
BDE 100	7,24	4,43	0,48	3,49	5,38
PFOS	**	2,33	0,06	2,22	2,45
Hg	/	0,71	0,02	0,67	0,74

ANNEXE 5

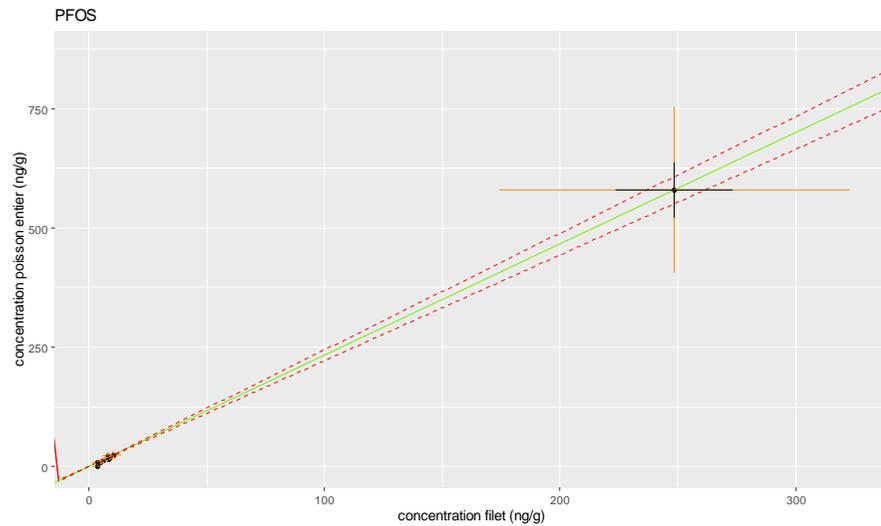
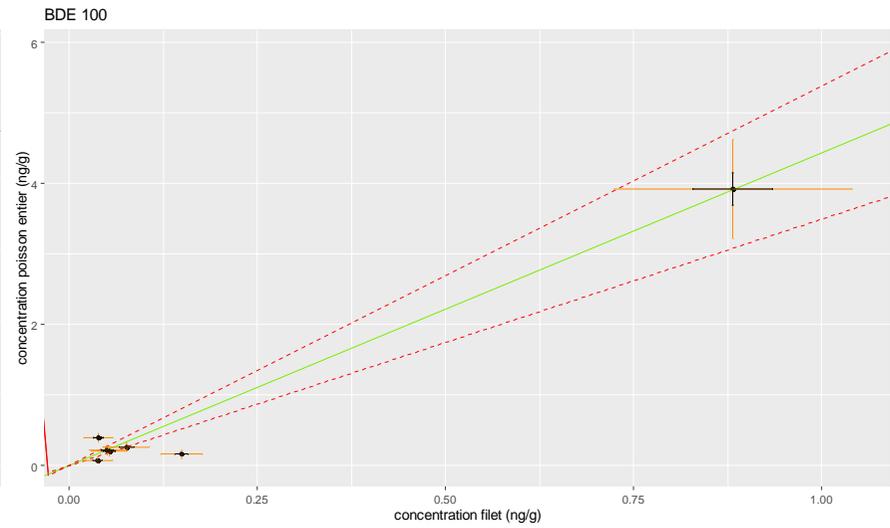
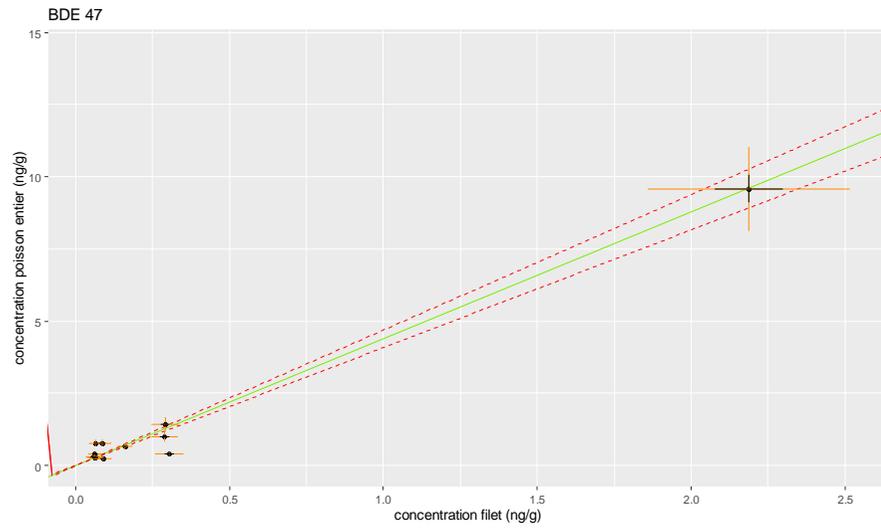
Représentation des régressions linéaires sélectionnées par substances avec intervalles de confiance à 95 %



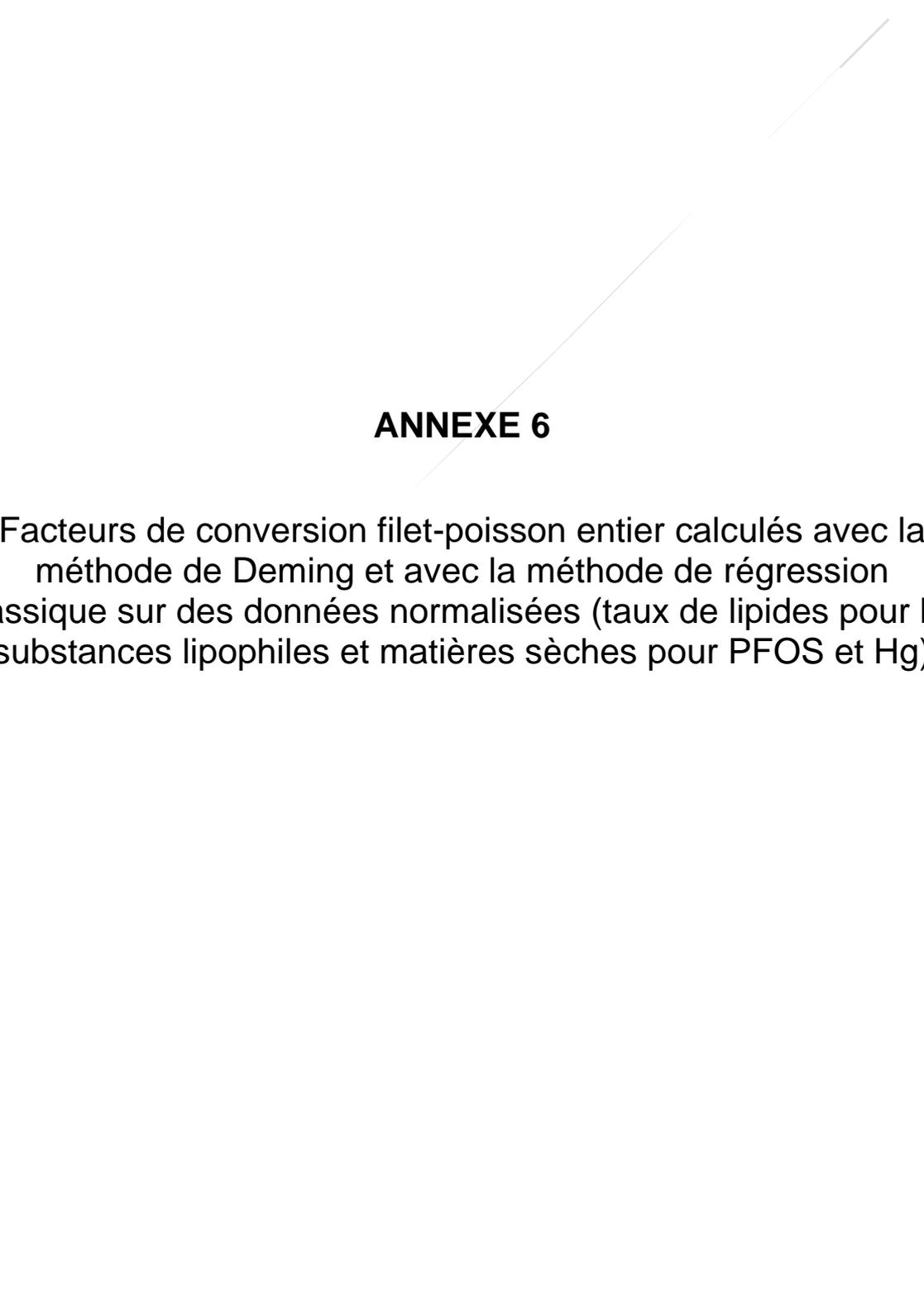
La droite bleue représente la régression calculée selon la méthode de Deming et la droite verte selon la régression classique, les barres bleu foncé représentent l'écart type, et orange 3 l'écart type ; les lignes rouges hachurées représentent l'intervalle de confiance à 95 % de la pente.*



La ligne bleue représente la régression calculée selon la méthode de Deming et la ligne verte selon la régression classique, les barres bleu foncé représentent l'écart type, et orange 3 l'écart type ; les lignes rouges hachurées représentent l'intervalle de confiance à 95 % de la pente.*



La ligne bleue représente la régression calculée selon la méthode de Deming et la ligne verte selon la régression classique, les barres bleu foncé représentent l'écart type, et orange 3 l'écart type ; les lignes rouges hachurées représentent l'intervalle de confiance à 95 % de la pente.*



ANNEXE 6

Facteurs de conversion filet-poisson entier calculés avec la méthode de Deming et avec la méthode de régression classique sur des données normalisées (taux de lipides pour les substances lipophiles et matières sèches pour PFOS et Hg)

Normalisation selon le taux de lipides

Facteurs de conversion calculés selon la méthode de Deming

	Log Kow*	Facteur de conversion (pente)	Erreur standard	Intervalle inférieur	Intervalle supérieur
HCB	5,73	0,70	0,07	0,56	0,84
PCB 28	5,62	0,67	0,10	0,48	0,86
PCB 52	6,09	0,63	0,06	0,50	0,75
PCB 101	5,68	0,74	0,08	0,59	0,90
PCB 118	7,12	0,70	0,08	0,55	0,85
PCB 138	7,44	0,71	0,09	0,54	0,88
PCB 153	6,34	0,68	0,08	0,51	0,84
PCB 180	7,72	0,71	0,08	0,55	0,87
BDE 47	6,81	0,89	0,13	0,65	1,14
BDE 100	7,24	0,83	0,14	0,56	1,09

Facteurs de conversion calculés selon la méthode de régression classique

	Log Kow*	Facteur de conversion (pente)	Erreur standard	Intervalle inférieur	Intervalle supérieur
HCB	5,73	0,69	0,16	0,37	1,01
PCB 28	5,62	0,61	0,12	0,38	0,84
PCB 52	6,09	0,67	0,04	0,59	0,76
PCB 101	5,68	0,66	0,02	0,62	0,70
PCB 118	7,12	0,60	0,06	0,47	0,72
PCB 138	7,44	0,64	0,11	0,42	0,86
PCB 153	6,34	0,64	0,11	0,42	0,86
PCB 180	7,72	0,67	0,13	0,42	0,92
BDE 47	6,81	0,77	0,10	0,58	0,96
BDE 100	7,24	0,78	0,01	0,75	0,81

Normalisation selon le taux de matières sèches

Facteurs de conversion calculés selon la méthode de Deming

	Facteur de conversion (pente)	Erreur standard	Intervalle inférieur	Intervalle supérieur
PFOS	1,75	0,11	1,53	1,97
Hg	0,59	0,01	0,57	0,61

Facteurs de conversion calculés selon la méthode de régression classique

	Facteur de conversion (pente)	Erreur standard	Intervalle inférieur	Intervalle supérieur
PFOS	1,94	0,03	1,88	1,99
Hg	0,59	0,02	0,56	0,62