

Evaluation de l'impact de la fraction analysée et de la filtration pour la surveillance : analyse critique des approches et méthodologies

S. Lardy-Fontan, L. Amalric, N. Devau, F. Lestremau

Avril 2020

Note

En partenariat avec



Avec le soutien de :
**AGENCE FRANÇAISE
POUR LA BIODIVERSITÉ**
ÉTABLISSEMENT PUBLIC DE L'ÉTAT



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2019, au titre de l'action « D » « Amélioration des opérations d'analyses physico-chimiques».

Auteur (s) :

Sophie Lardy-Fontan

LNE

sophie.lardy-fontan@lne.fr

Laurence Amalric

BRGM

l.amalric@brgm.fr

Nicolas Devau

BRGM

n.devau@brgm.fr

François Lestremou

INERIS

francois.lestremou@ineris.fr

Approbateur :

Sophie Vaslin-Reimann

LNE

sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Vérification du document :

Christelle Margoum

INRAE

christelle.margoum@inrae.fr

Les correspondants

AFB : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@afbiodiversite.fr

LNE : Sophie Vaslin-Reimann, sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Référence du document : S. Lardy-Fontan et al. Evaluation de l'impact de la fraction analysée et de la filtration pour la surveillance : analyse critique des approches et méthodologies Rapport Aquaref 2019, 40 pages

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

SOMMAIRE

1. CONTEXTE	8
1.1 Contexte général de la surveillance.....	8
1.2 Positionnement actuel et actions d'AQUAREF sur la problématique «partition des substances organiques» en lien avec les enjeux de la surveillance des milieux.....	8
1.3 Rappel de l'action 2018.....	9
1.4 Objectifs de l'action 2019 et réalisations	10
1.4.1 Consolider le tableau des propriétés physico-chimiques de substances d'intérêt	10
1.4.2 Faire un état de l'art bibliographique sur les études de l'impact des seuils de coupures sur les valeurs mesurées	12
1.4.3 Interagir avec les organisateurs de comparaisons interlaboratoires pour capitaliser sur les essais d'aptitude	12
1.4.4 Capitaliser sur les actions de normalisation en cours	12
1.4.5 Poursuite de l'exploitation des données bancarisées sur Naïades	13
1.4.5.1 La méthode.....	13
1.4.5.2 Résultats	15
1.4.5.3 Conclusions	26
2. PROPOSITIONS DE PLANS D'EXPERIENCES ET RECOMMANDATIONS	28
2.1 Détermination du Kd selon les lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques - Adsorption/désorption selon une méthode d'équilibres successifs	28
2.2 Détermination du Koc selon les lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques	29
2.3 Détermination du Kdoc	30
2.4 Détermination de la partition entre la fraction dissoute, les matières en suspension et eau totale.....	32
2.5 Evaluer la performance d'une méthode à restituer une mesure sur eau brute	33
2.6 Recommandations	34
2.6.1 Recommandations pour la sélection de sites d'étude	34
2.6.2 Recommandations pour la préparation de matériaux d'essais représentatifs pour la validation des méthodes d'analyse	34
3. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	37

Liste des annexes :

Annexe 1 Liste des stations du bassin de l'agence de l'eau Rhin-Meuse retenues pour l'étude.....	39
Annexe 2 : Traitements statistiques multivariés.....	40

**EVALUATION DE L'IMPACT DE LA FRACTION ANALYSEE ET DE LA FILTRATION POUR LA SURVEILLANCE :
ANALYSE CRITIQUE DES APPROCHES ET METHODOLOGIES**

S. Lardy-Fontan, L. Amalric, N. Devaux, F. Lestremau

RESUME

La pertinence de la surveillance DCE et surtout de l'interprétation des données et des mesures de gestion consécutives reposent entre autres sur la sélection de matrices/supports/fractions de surveillance appropriés. Ces choix s'appuient sur la prise en compte de différents facteurs : objectifs de la surveillance, nature des paramètres/substances à surveiller et enfin difficultés/capacités techniques et analytiques. Que ce soit pour les substances prioritaires, les polluants spécifiques de l'état écologique et encore plus pour les substances pertinentes ou les substances suivies de manière volontaire par les Agences et Offices de l'eau, de nombreuses questions demeurent pour les substances organiques, notamment en lien avec les exigences de mesure sur eau brute. En 2016, AQUAREF a déjà formulé une analyse au travers de la note de position « Note de position Fraction à analyser pour le support « Eau » dans le cadre de la surveillance des polluants organiques en contexte DCE. »

Pour consolider cette position, une action méthodologique et technique dont l'objectif initial était d'aboutir à la mise en place d'une méthodologie pour soutenir des positions techniques (réglementaires) sur une éventuelle dérogation à la surveillance de substances sur eau totale (telle qu'elle est exigée dans la réglementation) a été menée en 2018 et 2019.

A l'issue du travail réalisé en 2019 qui complète les premiers éléments de conclusions du travail 2018 ; il peut être conclu que :

- L'utilisation des données des bases de données (BDD) de surveillance, bien que source d'amélioration des connaissances pour établir ou supporter des recommandations, ne permet pas de s'affranchir de travaux spécifiques. Cependant, l'amélioration de la qualité des données bancarisées (fraction analysée compatible avec les techniques d'analyses mises en œuvre notamment) et la complétude des métadonnées nécessaires (champ méthode notamment) permettraient une exploitation future optimisée.
- Il ne paraît pas possible de s'affranchir à ce stade et sur la base des connaissances disponibles, de travaux méthodologiques de laboratoires pour acquérir des informations sur les propriétés physicochimiques manquantes ou plus robustes. Considérant la complexité de ces travaux, il est évident qu'ils ne peuvent être menés par un laboratoire seul et qu'il doit avant tout être confiés à des laboratoires experts ou réseau de laboratoires et conduits selon des études spécifiques encadrées méthodologiquement et sur la base de méthodes de mesure validées.
- Il est critique que les laboratoires mettent en œuvre des méthodes validées et le démontrent sur une base d'éléments objectifs et selon des méthodologies éprouvées telles que recommandées dans ce document. Ceci doit s'appliquer aussi bien au niveau des méthodes internes que des normes.
- Sur le sujet de la normalisation, bien que cette problématique de validation des méthodes soit partagée par plusieurs experts, son portage au sein des normatifs est à ce jour complexe.
- A la suite des échanges avec les deux laboratoires de référence ISSeP et Rijkswaterstaat (action D3 du programme 2019), AQUAREF sort conforté dans l'intérêt de poursuivre cette réflexion au niveau européen, car c'est aussi une préoccupation forte exprimée par ces deux laboratoires. Le manque de lisibilité sur les données actuellement restituées au sein des programmes de surveillance est susceptible de présenter un biais non quantifiable et d'engendrer des manques de comparabilité. La révision de la Directive qui devrait s'engager à court terme devra clarifier les exigences sur la question des fractions de surveillances des substances organiques.
- Les éléments techniques obtenus n'ont pas permis d'aboutir à la proposition d'une liste nationale de substances pour lesquelles l'analyse sur eau brute ne serait plus exigée.

Mots clés (thématique et géographique) :

Eau totale ; substances organiques ; comparabilité ; validation ; partition

EVALUATION OF THE IMPACT OF THE ANALYZED FRACTION AND THE FILTRATION FOR MONITORING: CRITICAL ANALYSIS OF APPROACHES AND METHODOLOGIES

S. Lardy-Fontan, L. Amalric, N. Devaux, F. Lestremau

ABSTRACT

The relevance of WFD surveillance and, above all, of the interpretation of data and subsequent management measures are based, among other things, on the selection of appropriate matrices/ fractions. These choices are based on different factors: objectives of the monitoring, nature of the parameters / substances to be monitored and finally technical / analytical difficulties / capacities. Whether for priority substances, specific pollutants of the ecological state and even more for relevant substances or substances monitored voluntarily by water agencies, many questions remain for organic substances, in particular in connection with the raw water measurement requirements. AQUAREF has already formulated an analysis through the position paper "Fraction to be analyzed in the context of monitoring organic pollutants in the WFD context."

To consolidate this position, a methodological and technical action was carried out in 2018 and 2019. At the end of the work carried out in 2019 and which completes the first elements of conclusions from the 2018 work; it can be concluded that:

- The use of data from surveillance databases, although a source of improvement in knowledge for establishing or supporting recommendations, does not make it possible to dispense with specific work. However, improving the quality of the database (analyzed fraction compatible with the analysis techniques used in particular) and the completeness of the necessary metadata (method field in particular) would allow future optimized exploitation.
- At this stage and on the basis of the available knowledge, it does not seem possible to get rid of laboratory methodological work to acquire the missing information or more robust ones. Considering its complexity, it is obvious that it cannot be carried out by a laboratory alone and that it must above all be entrusted to expert laboratories or network of laboratories and conducted implementing well defined methodologies and on the basis of validated measurement methods.
- It is critical that the laboratories implement validated methods and demonstrate it on the basis of objective elements and according to proven methodologies as recommended in this document. This should apply to both internal methods and standards.
- On the topic of standardization, although this problem of method validation is shared by several experts, its portability within standardization bodies is currently complex.
- Following exchanges with the two reference laboratories ISSeP and Rijkswaterstaat (action D3 of the 2019 program), AQUAREF comes out comforted in the interest of continuing this reflection at European level, because there is also a strong concern expressed by these two laboratories. The lack of fit of the data currently retrieved within the monitoring programs is likely to present an unquantifiable bias and generate lack of comparability. The revision of the Directive which should take place in the short term will have to clarify the requirements on the issue of monitoring fractions of organic substances.
- The technical elements obtained did not lead to the proposal of a national list of substances for which analysis on whole water would no longer be required.

Key words (thematic and geographical area):

Whole water, organic substances; comparability, validation; partitioning

Glossaire

DCE : Directive loi Cadre sur l'Eau

Dow : mesure du Kow à un pH donné pour un composé d'un certain pKa

Kd : coefficient de distribution entre la phase dissoute et la phase particulaire

Koc : coefficient de partage carbone organique/eau

Kow : coefficient de partage octanol / eau

MES : Matières En Suspension

MOD : Matières Organiques Dissoutes

MON : Matières Organiques Naturelles

OCIL : Organisateur de Comparaisons InterLaboratoires

PSEE : Polluant Spécifique de l'Etat Ecologique

SP : Substance Prioritaire

SPAS : Substances Pertinente

SPME : Solid Phase Micro Extraction / Micro Extraction en phase solide

SPE : Solid Phase Extraction / Extraction en Phase Solide

WL : Watch List / liste de vigilance

1. CONTEXTE

La pertinence de la surveillance DCE et surtout de l'interprétation des données et des mesures de gestion consécutives reposent entre autres sur la sélection de matrices/supports/fractions de surveillance appropriés. Ces choix s'appuient sur la prise en compte de différents facteurs : objectifs de la surveillance, nature des paramètres/substances à surveiller et enfin difficultés/capacités techniques et analytiques. Que ce soit pour les substances prioritaires, les polluants spécifiques de l'état écologique et encore plus pour les substances pertinentes ou les substances suivies de manière volontaire par les Agences et Offices de l'eau, de nombreuses questions demeurent pour les substances organiques.

1.1 CONTEXTE GENERAL DE LA SURVEILLANCE

Les directives européennes 2008/105/CE et 2013/39/UE mentionnent que, pour les substances organiques, la surveillance doit être réalisée sur la « concentration totale dans l'échantillon d'eau entier ». Par défaut, cette précision renvoie à la prise en compte (lors de l'échantillonnage et de l'analyse) de la fraction dissoute et de la fraction particulaire.

Depuis 2002, afin de contribuer à la stratégie de mise en œuvre harmonisée de la Directive Cadre Eau, des guides européens ont été préparés. Le guide n°19 publié en 2009 et intitulé "Guidance on surface water chemical monitoring under the Water Framework Directive" précise dans son paragraphe 6.2 que la phase particulaire d'un échantillon d'eau n'est pas critique pour l'analyse de certaines substances polaires ou très solubles et que pour ces substances, l'analyse peut être réalisée sur l'échantillon d'eau entier ou sur la fraction dissoute de l'échantillon (filtré/décanté), indifféremment.

1.2 POSITIONNEMENT ACTUEL ET ACTIONS D'AQUAREF SUR LA PROBLEMATIQUE «PARTITION DES SUBSTANCES ORGANIQUES» EN LIEN AVEC LES ENJEUX DE LA SURVEILLANCE DES MILIEUX

Sur le plan technique, AQUAREF est favorable à la mise en œuvre de la disposition décrite dans le guide européen cité ci-dessus. En effet, selon leurs caractéristiques physico-chimiques, les substances organiques ont des affinités différentes avec la phase particulaire. Les substances considérées comme les plus hydrophiles se retrouvent par définition majoritairement dans la phase aqueuse. AQUAREF considère donc que l'analyse de ces molécules dans la phase dissoute de l'échantillon fournit un résultat équivalent à l'analyse sur l'eau brute, d'autant plus si l'on prend en compte l'incertitude de mesure.

AQUAREF soutient cette position depuis 2013 et de façon plus formalisée dans les versions 2015 et 2016 de son « Guide des opérations d'analyse physico-chimique des eaux et des sédiments en milieu continental ». Ce guide recommande d'autoriser l'analyse de la fraction dissoute pour une première liste finie de substances, ces substances ayant été déterminées sur la base d'une méthodologie qui reste à affiner.¹

Dans le cadre des visites des laboratoires agréés réalisées par AQUAREF de 2016 à 2018 et comme cela a également été soulevé par certaines associations de laboratoires (courrier ASLAE « De la problématique des méthodes d'analyse de micropolluants organiques par injection directe – Adéquation avec la demande des donneurs d'ordre du 16/02/2016), il existe à ce jour une très grande diversité des pratiques au sein des laboratoires, avec une tendance de plus en plus forte à la mise en œuvre de l'injection directe de l'échantillon d'eau, en raison des performances accrues des équipements d'analyse, et cela sans démonstration de l'équivalence de mesure avec des méthodes de préparation d'échantillons d'eau « historiques » telle que l'extraction liquide/liquide prenant en compte la part des substances susceptibles d'être associées aux MES.

¹ Note de position Fraction à analyser pour le support « Eau » dans le cadre de la surveillance des polluants organiques en contexte DCE <https://www.aquaref.fr/fraction-analyser-support-eau-cadre-surveillance-polluants-organiques-contexte-dce>

Par conséquent, AQUAREF soutient le besoin de clarifier cette opportunité d'autoriser l'analyse de la fraction dissoute, dans un cadre réglementaire européen et national, en conservant une pertinence environnementale pour la surveillance afin de garantir la comparabilité des données à l'échelle européenne et également pour, suite à des sollicitations des laboratoires, permettre une égalité des chances dans les appels d'offres des marchés de surveillance. Ainsi, cela permettrait d'autoriser sur des bases claires et partagées, pour les substances appropriées, l'utilisation de techniques d'analyse telles que l'injection directe, la SBSE ou la SPE en ligne, pour lesquelles la prise en compte des substances présentes sur les MES est largement discutable.

1.3 RAPPEL DE L'ACTION 2018

Dans le cadre de son programme d'actions 2018, AQUAREF avait engagé des travaux pour construire une liste nationale des substances réglementées pour lesquelles l'analyse sur eau brute ne serait pas exigée, à partir en premier lieu des substances prioritaires (SP) et des polluants spécifiques de l'état Ecologique (PSEE), mais également celles de la liste de vigilance (WL) et des substances pertinentes (SPAS). Cette liste argumentée pourrait alimenter les bases des positions françaises pour les futures discussions techniques au niveau de la commission européenne qui s'ouvriront dans le cadre du réexamen de la DCE. La pertinence de ce travail repose sur une expertise collective (AQUAREF, gestionnaires, laboratoires de routine et laboratoires académiques) se traduisant par la mise en place d'une méthodologie de travail transparente et aboutissant à une liste de « substances-fraction-matrice » nationale.

Afin d'accroître la robustesse de cette action, AQUAREF souhaite confronter les prédictions (issues de modèles ou plus simplement sur la seule considération de la valeur du log Kow à des retours expérimentaux ou terrain, et ainsi être en mesure de proposer des recommandations. L'objectif final de ce travail est de **mettre à jour la liste nationale des substances pour lesquelles une analyse sur la fraction liquide de l'eau** (contenant la fraction dissoute des substances) pourrait être reconnue comme fournissant **une mesure équivalente à celle de l'eau brute**.

Afin de structurer cette action, AQUAREF a défini une démarche méthodologique qui est présentée dans la figure ci-dessous. L'objectif de cette stratégie est de confronter des données expérimentales à des données de prédiction afin de définir, prioriser et préciser les développements méthodologiques à conduire dans de futures études. Ce schéma est structuré selon sept grandes étapes dont la description est présentée dans la figure 1².

² Sophie Lardy-Fontan et al. – Matrice/ fraction pertinente pour la surveillance des eaux de surface Etape 1 : Etat des connaissances, élaboration d'une méthodologie d'étude et première mise en oeuvre – Rapport AQUAREF 2018 – 32p.

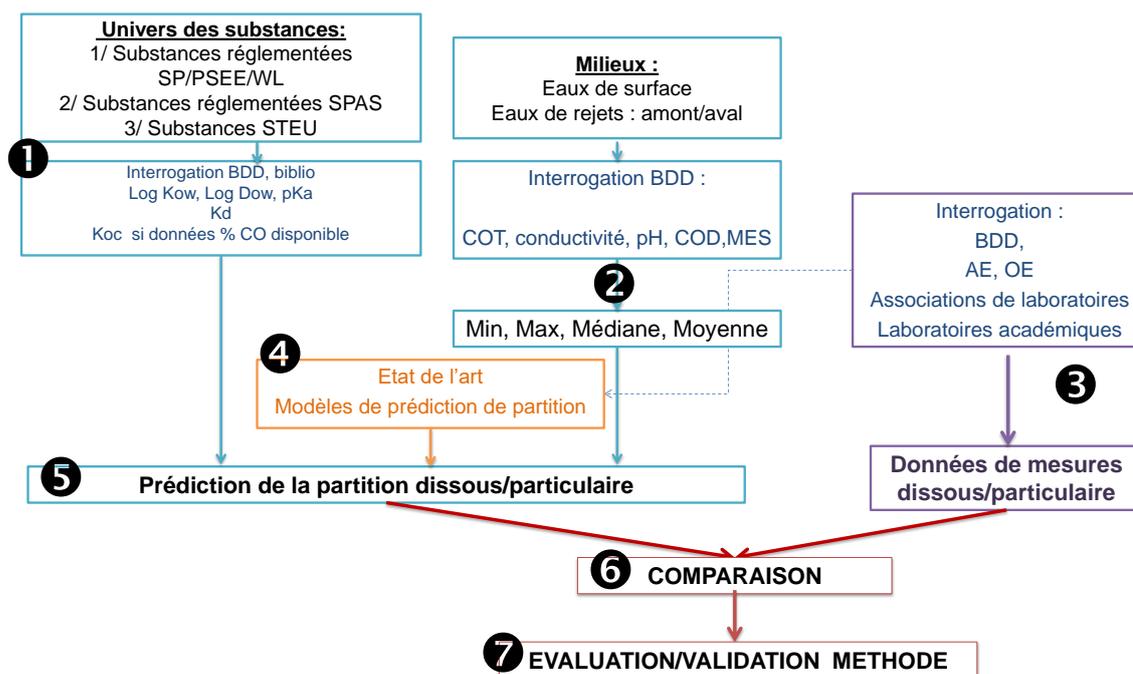


Figure 1 : Méthodologie mise en œuvre

Le travail de 2018, qui a consisté à recueillir les connaissances disponibles et à réaliser une première mise en œuvre de la méthodologie d'étude élaborée, a permis d'identifier les verrous et les manques et de préciser les objectifs de travail pour 2019. En effet, il n'a pas été possible de mettre à jour la liste nationale des substances pour lesquelles une analyse sur la fraction liquide de l'eau pourrait être reconnue comme fournissant une mesure équivalente à celle de l'eau brute. Bien que les travaux n'aient pas pu être menés à leurs termes, principalement en conséquence du manque de données exploitables, les premiers traitements préliminaires de 2018 n'ont fait que renforcer le besoin de poursuivre les travaux sur le sujet. Il apparaît ainsi indispensable d'acquérir de nouvelles données expérimentales harmonisées et consolidées³.

1.4 OBJECTIFS DE L'ACTION 2019 ET REALISATIONS

En 2019, AQUAREF a proposé de consolider et poursuivre le travail initié en 2018. Ce paragraphe balaie de manière synthétique ces différents points et en présente les principales réalisations.

1.4.1 Consolider le tableau des propriétés physico-chimiques de substances d'intérêt

Les propriétés physicochimiques pertinentes, log Kow, log Dow et Koc, d'une liste de 338 paramètres d'intérêt pour la surveillance ont été collectées. En 2019, le travail s'est focalisé sur la recherche d'information sur les Koc. ⁴ Ce facteur est particulièrement critique pour expliquer la répartition d'une substance entre la fraction dissoute et la fraction MES.

Sur les 338 paramètres, les informations n'ont pas pu être collectées pour 14 paramètres qui correspondent à des métabolites de substances émergentes et des paramètres de type mélange technique.

- Sur les 324 données de Koc collectées (d'après <https://comptox.epa.gov/dashboard>) : 131 sont des données expérimentales et 193 sont des données prédites.

Les figures ci-dessous présentent graphiquement la distribution des valeurs de propriétés physicochimiques pour les substances d'intérêt.

³ Sophie Lardy-Fontan et al. – Matrice/ fraction pertinente pour la surveillance des eaux de surface Etape 1 : Etat des connaissances, élaboration d'une méthodologie d'étude et première mise en œuvre – Rapport AQUAREF 2018 – 32p.

⁴ Ces éléments pourront être disponibles sur demande aux auteurs du document

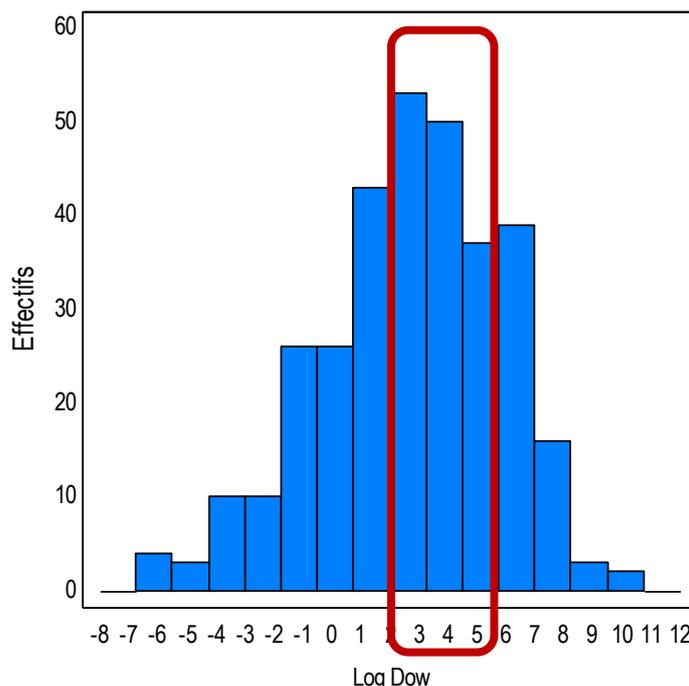


Figure 2 : Histogramme de distribution des log Dow (pH=7) pour une liste de 334 substances d'intérêt pour la surveillance

Il est notable que plus de 50 % des substances d'intérêt présentent des log Dow compris entre 3 et 5, ce qui confirme le besoin d'engager des réflexions sur l'enjeu de la fraction analysée, ces substances étant jugées comme les plus critiques pour cette question. En effet, il est admis dans la communauté scientifique que pour des substances non ionisables, les comportements des substances sont assez bien marqués lorsque le log Dow est inférieur à 3 (caractère hydrophile) ou supérieur à 5 (caractère hydrophobe).

Il est à noter également le nombre significatif de substances présentant des log Dow négatifs pour lesquelles de très fortes questions demeurent sur leur partition dans les différentes phases aqueuse et particulière des milieux aquatiques.

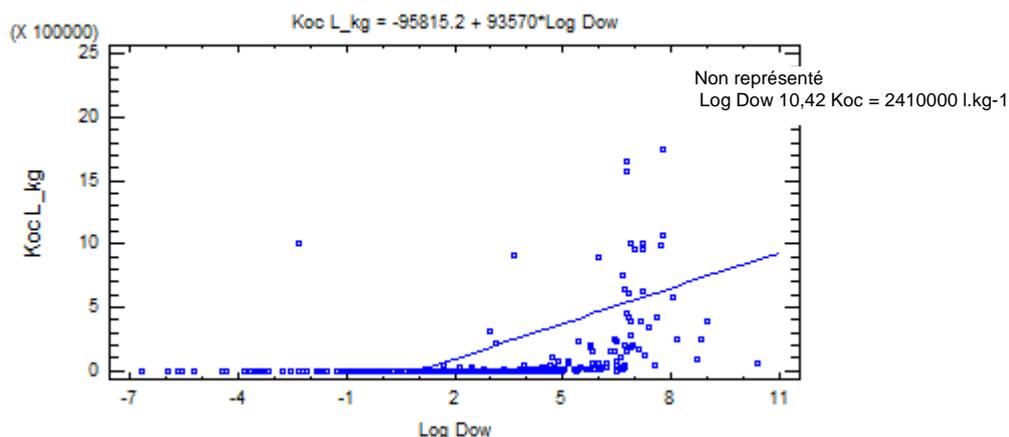


Figure 3 : Nuage de points des log Dow en fonction des Koc (L.kg⁻¹) pour une liste de 334 substances d'intérêt pour la surveillance

Bien qu'il y ait une relation statistiquement significative entre Koc et Log Dow au niveau de confiance de 95%, le coefficient de corrélation (égal à 0,212) indique une relation relativement faible entre les variables. Les modèles les plus simples basés uniquement sur le log Kow ne sont pas suffisants pour expliquer les valeurs de Koc comme le met en avant la figure 3.

De plus, le manque de robustesse des données prédites entraîne une plus grande imprécision lorsqu'on veut discuter de ce type de corrélation. Cela est une nouvelle illustration que la

considération seule du Koc (ou même du kow⁵) d'une substance n'est pas suffisante pour prédire ses interactions avec les MES présentes dans la phase aqueuse et de sa partition entre les différentes composantes des milieux aquatiques.

Ainsi, Il peut être conclu que la sélection de l'analyse de substances dans la phase aqueuse versus l'eau totale, a priori - c'est-à-dire basé sur la considération du log Kow, Dow ou Koc- conduirait à un risque de mésestimation de la concentration réelle de substances dans les milieux aquatiques à un degré qu'il n'est pas possible d'évaluer.

1.4.2 Faire un état de l'art bibliographique sur les études de l'impact des seuils de coupures sur les valeurs mesurées

Un travail bibliographique a été réalisé afin de référencer des travaux qui auraient étudié l'impact des processus de filtration, nature du filtre et taille des pores, sur les concentrations mesurées en micropolluants organiques dans l'environnement. En effet, dans l'éventualité d'une ouverture à l'analyse à la phase dissoute, ce point apparaît comme critique ; il permettra d'évaluer le besoin de formuler des recommandations permettant de garantir la comparabilité et l'exploitabilité des données bancarisées.

Sans prétendre à une quelconque exhaustivité, aucune étude portant sur cet aspect méthodologique n'a été retrouvée. Des éléments ont pu être identifiés dans certains documents mais l'absence de méthode harmonisée de mise en œuvre et d'informations nécessaires à la compréhension des résultats rend leur exploitabilité limitée.

1.4.3 Interagir avec les organisateurs de comparaisons interlaboratoires pour capitaliser sur les essais d'aptitude

Au travers des circuits d'aptitude qu'ils organisent, les organisateurs de comparaisons interlaboratoires, OCIL (AGLAE/BIPEA), peuvent recueillir des informations sur d'éventuels effets de méthodes d'analyse (si le nombre de données et l'exploitation statistique le permettent), ou recueillir des données (résultats de mesures de paramètres de la surveillance dans les matériaux d'essai dont la représentativité est connue) qui pourraient être exploitées pour permettre d'évaluer les biais de justesse entre méthodes selon la complexité des matériaux d'essais, notamment teneur en MES et matières organiques dissoutes. C'est pour cette raison qu'AQUAREF les a sollicités sur ce sujet. AGLAE a répondu « *la politique d'AGLAE est de ne pas fournir les données. En revanche, nous sommes tout à fait favorables à une collaboration autour d'un sujet identifié.* ». Cependant, ce travail n'a pas été engagé en 2019. En outre, considérant que les sollicitations des OCILs français par AQUAREF sont déjà importantes, cette sollicitation n'a pas été renouvelée. Une sollicitation à AQS (OCIL allemand) a reçu également une réponse positive mais les données fournies étaient trop parcellaires pour permettre leur exploitation.

1.4.4 Capitaliser sur les actions de normalisation en cours

A la suite de la réunion du CEN/TC 230 « *How to address the requirement to report whole water concentrations properly by standardized analytical methods used by member states for monitoring organic compounds in the aquatic environment* », qui s'est déroulée les 14-15 mars 2019 et dont le pilotage a été confié à AQUAREF pour la France, la demande de rédaction d'un document guide a été formulée et confiée à un représentant AQUAREF. Ce document a été transmis au CEN TC/230 en septembre 2019⁶ ; il vise à répondre au besoin d'améliorer et d'harmoniser :

- les domaines d'application des normes CEN / TC230 pour clarifier leur applicabilité, notamment à fournir une mesure fiable sur eau totale, en lien avec les exigences réglementaires ;
- les exigences pour le développement et la validation des normes futures ou en cours de développement par rapport à leur portée revendiquée ;
- la validation intra-laboratoire des méthodes par rapport à la matrice eau de surface et la reconnaissance de l'aptitude pour fournir une mesure fiable sur eau totale.

⁵ Sophie Lardy-Fontan et al. – Matrice/ fraction pertinente pour la surveillance des eaux de surface Etape 1 : Etat des connaissances, élaboration d'une méthodologie d'étude et première mise en oeuvre – Rapport AQUAREF 2018 – 32p.

⁶ Guidance for analytical method validation — Organic micropollutants analysis in whole water

Cependant en raison de difficultés internes au DIN qui assure le secrétariat du CEN/TC 230, aucune suite n'a été donnée à ce jour et les échanges entre experts internationaux n'ont pas pu se poursuivre.

1.4.5 Poursuite de l'exploitation des données bancarisées sur Naiades

Le partitionnement des contaminants organiques entre la fraction dissoute et la fraction sorbée sur les MES représente un système ternaire impliquant : i) la présence des contaminants organiques dans les eaux de surface (ESU) et les propriétés physico-chimiques de ces substances, ii) l'abondance des MES dans les ESU et les propriétés physico-chimiques de cette fraction et iii) les propriétés physico-chimiques des ESU qui régulent les interactions entre MES et substances organiques. Ce système ternaire est complexe, ce qui implique que de nombreux mécanismes physiques et chimiques régulent les interactions entre MES et substances organiques. Il est ainsi probable que les interactions entre MES et substances organiques soient favorisées dans certains types d'ESU et plus négligeables dans certains milieux.

Cette étude a eu ainsi pour but de mener une analyse exploratoire visant à caractériser les conditions de pression et de milieux dans lesquelles la fraction en substances organiques sorbées sur les MES est non négligeable. Cette étude a été divisée en 4 étapes successives.

La première étape menée a été d'identifier dans quelles stations de mesure la fraction en substances organiques sorbées est la plus élevée et quelles sont les familles de substances organiques les plus couramment quantifiées sur cette fraction. Les données bancarisées dans NAIADES ont été utilisées.

La seconde étape a été d'établir quelles étaient les relations entre l'abondance des substances organiques dans la fraction dissoute et celle de ces substances dans les MES. Pour chacune des stations de suivi, les données mesurées dans la fraction dissoute, correspondant à la fraction eau filtrée, ont été utilisées. L'hypothèse principale testée dans le cadre de cette étape est que les stations de mesure pour lesquelles la concentration en substances organiques est la plus élevée sont celles qui sont soumis à des sources de pression plus importantes, impliquant que l'abondance des MES dans les eaux soit plus élevée.

Dans une troisième étape, les relations identifiées lors de l'étape 2 sur la répartition des substances organiques entre fraction dissoute et fraction sorbée ont été analysées au regard des propriétés physico-chimiques des eaux. Sur la base des connaissances présentes dans la littérature sur les mécanismes contrôlant le partitionnement des substances organiques, 5 paramètres physico-chimiques ont été étudiés : i) le pH, ii) la concentration en O₂ dissous, iii) la concentration en MES dans les eaux, iv) la conductivité et v) la concentration en carbone organique dissous.

La dernière étape a consisté à identifier quelles étaient les propriétés physico-chimiques des MES susceptibles d'expliquer la distribution des substances entre la fraction dissoute et la fraction particulaire.

1.4.5.1 La méthode

Les stations de suivi

La première étape de cette action a été d'identifier les stations de suivi. Cette étape de pré-sélection des stations de suivi a été réalisée en 2 phases. La première a consisté en une pré-consultation de NAIADES (<http://www.naiades.eaufrance.fr/>) en réalisant une extraction des mesures disponibles dans le code fraction 42, intitulé « Particule < 2 mm de MES) à partir de l'année 2008.

Cette première extraction a permis d'identifier 14 stations de suivi. Des mesures de contaminants organiques étaient disponibles pour seulement 7 stations de suivi parmi les 14 : la Loire à Montjean-sur-Loire (4134700), la Sèvre Nantaise à Vertou (4146000), la Lay à La Clay (4155500), la Sèvre Niortaise à Marans (4160400), le Couesnon à Sougeal (4163000), le Trieux à Plouex-du-Trieux (4172060) et la Vilaine à Rieux (4216000). Ces stations correspondent au premier jeu de données.

Suite aux travaux préliminaires réalisés en 2018 sur ces 7 stations, et à la présentation des premiers résultats à l'occasion de la réunion annuelle AQUAREF-Agences de l'eau 2018, l'agence de l'eau Rhin Meuse a fait part de son étonnement de la non intégration des données du bassin dans ce

travail, alors qu'elle dispose de nombreuses données relatives aux matières en suspension, et a exprimé sa volonté qu'elles le soient. Un travail spécifique a donc été entrepris. Ces données supplémentaires de AERM rassemblent en fait les données mesurées sur la fraction matière en suspension (code fraction 41) sur 86 stations de suivi. Parmi ces 86 stations de suivi, une pré-analyse des données a montré que les résultats obtenus pour 53 stations de suivi pouvaient être analysés. Les choix de ces stations reposant sur plusieurs critères dont i) un nombre suffisant de mesures au-dessus de la limite de quantification pour plusieurs substances organiques sur la fraction solide, ii) la disponibilité d'un nombre de mesures suffisantes au-dessus de la limite de quantification dans la fraction dissoute pour les substances organiques identifiées sur la fraction solide et iii) la disponibilité de mesures de pH, de la concentration en O₂ dissous, de la concentration en MES, teneur en carbone organique dissous et de la conductivité. La liste des stations est en annexe 1.

Fraction MES

Pour chacune de ces stations, des chroniques de mesures de concentrations en substances organiques sorbées (et en métaux traces sorbés qui n'ont pas été exploités) sur la fraction MES sont disponibles. Le nombre de substances suivies varie suivant les stations de suivis.

Sur l'ensemble des stations de suivi, plus de 580 substances différentes ont été analysées sur la fraction MES. Pour chacune des chroniques de mesures réalisées pour chaque substance, une analyse a été conduite pour calculer les statistiques descriptives suivantes : le nombre de mesures réalisées, la valeur moyenne, la valeur médiane, la valeur du 1^{er} quantile, la valeur du 3^{ème} quantile, la valeur minimum, la valeur maximum, le nombre de mesures au-dessus de la limite de quantification, la date de la première mesure et la date de la dernière mesure. Ces premiers résultats montrent une grande variabilité dans le suivi effectué pour chaque station de suivi. Plus précisément, le nombre de substances suivies et la fréquence de surveillance varient fortement. Il est ainsi difficile d'établir une comparaison directe entre les stations de suivi pour chaque contaminant organique. En outre, pour de nombreuses substances organiques, le nombre de mesure au-dessus de la limite de quantification est faible comparativement au nombre total de mesures, ce qui rend impossible l'application des traitements statistiques fréquentiels classiquement utilisés pour le traitement des variables continues.

Afin de pallier à cette limite, une étape d'agrégation des données a été réalisée en rattachant chaque substance organique à sa famille telle que définie dans la nomenclature de classification retenue par le Service d'Administration Nationale des Données et Référentiels sur l'Eau (SANDRE). Ce traitement a abouti au regroupement des données obtenues pour chaque substance organique au sein d'une des 20 familles suivantes : « Acétamides et dérivés », « Aldéhydes et cétones », « Alkylphénols, nonylphénols et bisphénols A », « Amides (hors acétamides) », « Anilines et dérivés », « Autres phénols », « Benzène et dérivés », « Carbamates », « Chlorobenzènes et mono-aromatiques halogénés », « COHV, solvants chlorés, fréons », « Divers (autres organiques) », « HAP (hydrocarbures, aromatiques, polycycliques, pyrolytiques) », « Organochlorés », « Organométalliques », « Organophosphorés », « PBDE et PBB », « PCB (arochlors), PCT, Dioxines, Furanes (PCDD, PCDF) », « Phtalates », « Triazines et métabolites » et « Urées et métabolites ».

Pour chacune de ces familles, une analyse intégrative a été réalisée pour déterminer la fréquence de quantification. Ce calcul se base sur les résultats disponibles pour chaque substance au sein d'une famille. Pour chaque famille, il a ainsi ensuite été possible de classer les stations de suivi selon la fréquence de quantification calculée. Les stations de suivi ont été regroupées en 5 classes : absence de quantification (« Abs »), fréquence de quantification faible (« Low »), fréquence de quantification faible à modérée (« Md-Low »), fréquence de quantification modérée à élevée (« Md-High »), fréquence de quantification élevée (« High »). Le choix des seuils de sélection retenus pour la classification repose sur l'analyse de la distribution des fréquences de quantification mesurées pour l'ensemble des stations.

Fraction dissoute

Pour chacune de ces 60 stations de suivi, les données contenues dans NAIADES sur les mesures réalisées dans la fraction dissoute ont été extraites. Seules les mesures sur les eaux filtrées ou centrifugées ont été prises en compte. Une démarche de traitements des données similaires à celles présentées pour la fraction MES a été mise en place.

Ainsi, le nombre total de substances chimiques et de paramètres physico-chimiques mesurés au niveau d'une station de suivi a été défini. Le nombre de substances chimiques, notamment de substances organiques, varie fortement suivant la station de suivi. Le nombre maximum de substances suivies est de 763, le nombre minimum de 120.

Au sein de chaque station de suivi, chaque chronique de mesures a été traitée pour définir : le nombre de mesures réalisées, la valeur moyenne, la valeur médiane, la valeur du 1^{er} quantile, la valeur du 3^{ème} quantile, la valeur minimum, la valeur maximum, le nombre de mesures au-dessus de la limite de quantification, la date de la première mesure et la date de la dernière mesure.

Ces résultats montrent une grande variabilité de la fréquence de quantification suivant la substance considérée. Les résultats obtenus pour chaque substance organique ont été rassemblés en 20 groupes correspondant aux familles de substances définies par la nomenclature de classification SANDRE (voir ci-dessus). Cela a été effectué en rattachant chaque substance organique à sa famille chimique. A partir de ce traitement, il a été possible de calculer une fréquence de quantification pour chaque famille chimique. Ces résultats ont ensuite été utilisés pour classer les stations de suivi. Les 5 classes retenues pour le classement correspondent à celles définies pour la fraction MES (« Abs », « Low », « Md-Low », « Md-High » et « High »).

Paramètres physico-chimiques des eaux brutes

Pour chacune des stations de suivi, il a été réalisé une analyse des chroniques de mesures du pH, de la concentration en O₂ dissous, de la concentration en MES, de la conductivité et de la concentration en COD dans les eaux brutes. Cette analyse a permis de définir des paramètres statistiques descriptifs (nombre de mesures, valeur moyenne, valeur médiane, valeur du 1^{er} quartile, valeur du 3^{ème} quartile, valeur minimum, valeur maximum, date de début de la chronique, date de fin de la chronique et nombre de mesure quantifiée) pour chacune de ces chroniques de mesures.

Paramètres physico-chimiques des MES

Des mesures de plusieurs paramètres physico-chimiques des MES ont été réalisées dans plusieurs stations de suivi et sont disponibles dans la BDD. Les paramètres physiques mesurés sur les MES sont les cinq classes granulométriques classiquement définies (sable grossier, sable fin, limon grossier, limon fin et argile), la matière sèche à 105°C et la concentration des MES piégée lors d'un échantillonnage. Les paramètres chimiques mesurés sur les MES retenus dans le cadre de cette étude sont la concentration en phosphore total et la concentration en carbone organique. Toutefois, ces paramètres physico-chimiques n'ont été mesurés que sur un nombre limité de stations de suivi et n'ont donc pas été utilisés dans le cadre de cette étude.

1.4.5.2 Résultats

Fraction MES

La Figure 4 présente la distribution des stations de suivi calculée en fonction de la fréquence de quantification des quatre familles suivantes de substances organiques : chlorobenzènes et mono-aromatiques halogénés (Chlorobenzènes); hydrocarbures, aromatiques, polycycliques, pyrolytiques (HAP), organochlorés et arochlors, PCT, Dioxines, Furanes, PCDD et PCDF (PCB). Les traitements statistiques qui soutiennent ce travail sont présentés en Annexe 2.

Les deux axes de projection utilisés pour représenter la distribution des stations de suivi montrent que plus de 38% de l'inertie du jeu de données est représenté. La contribution de l'axe 1 à la représentation de l'inertie est majoritaire, plus de 22%. La contribution de l'axe 2 est moindre (plus de 15%).

Ce traitement statistique factoriel a permis une ordination significative des stations de suivi, indiquant que les fréquences de quantification des chlorobenzènes, HAP, organochlorés et PCB sont similaires entre certaines stations de suivi. Ces résultats montrant une structuration des données ont permis de démontrer que les stations de suivi pouvaient être rassemblées en 6 groupes, détaillés ci-dessous.

- Le premier groupe rassemble les stations de suivi suivantes : 2 stations sur la Meurthe (Thiaville et Damelevieres), 2 stations sur la Moselle (Blettange et Chatel-Nomexy), 2 stations sur la Meuse (Bras-sur-Meuse et Nouzonville) et l'III à la Wantzenau. Ce groupe correspond à des stations pour lesquelles la fréquence de quantification sur les MES est élevée pour les quatre familles de substances organiques étudiées.
- Le second groupe rassemble les stations de suivi suivantes : Le grand Canal d'Alsace, la Thur, la Fecht, la Blind, l'III à Huttenheim et à Illhaeusern, la Moder à Drusenheim, le Rhin à

Lauterbourg-Karlsruhe, la Moselle à Merville, la Rosselle à Petite-Rosselle, la Meuse à Ham-sur-Meuse et la Meurthe à Bouxières. Pour ces stations, la fréquence de quantification sur les MES est soit élevée soit modérément élevée pour au moins 3 de ces familles de substances organiques : HAP, chlorobenzènes, organochlorés et PCB.

- Les stations de suivi de la Lauch, l'Andlau, l'Eberbach, de la Zorn à Saverne et Bietlenheim, la Liepvrette, la Lauter, la Moder à Schweighouse-sur-Moder, la Rosselle à Morsbach constituent le 3ème groupe. Au sein de ce groupe, au moins 2 familles de substances organiques sont mesurées avec une fréquence de détection modérément élevée ou élevée.
- Le quatrième groupe est constitué par les stations de suivi pour lesquelles une fréquence de quantification modérément élevée des HAP a été calculée sur la fraction MES. Ces stations sont la Doller, la Bruche, la Moselle à Sierck, la Bisten, la Sauer, la Moder à Auenheim, l'Alzette et la Fensch.
- Les stations de suivi de la Chiers, la Sarre, du Rhin à Gambshheim, le Seltzbach, l'Orne à Richemont, la Semois, la Meuse à Inor et à Givet et le Madon constituent le cinquième groupe. Pour chacune de ces stations, la fréquence de quantification pour au moins 2 des 4 familles de substances organiques est modérément faible.
- Le dernier groupe est formé par les stations de suivi de la Nied, la Nied Allemande, la Meuse à Donchery et à Goncourt, la Seille, le Rhin à Rhinau, l'Orne à Hatriz et la Moselle à Liverdun dans le bassin hydrographique Rhin-Meuse et des stations de suivi de la Loire, du Couesnon, de la Sèvre Nantaise, de la Sèvre Niortaise, de la Lay et de la Vilaine dans le bassin hydrographique Loire-Bretagne. La fréquence de quantification pour la majorité des 4 familles de substances organiques est faible ou absente dans le cas de ces stations de suivi.

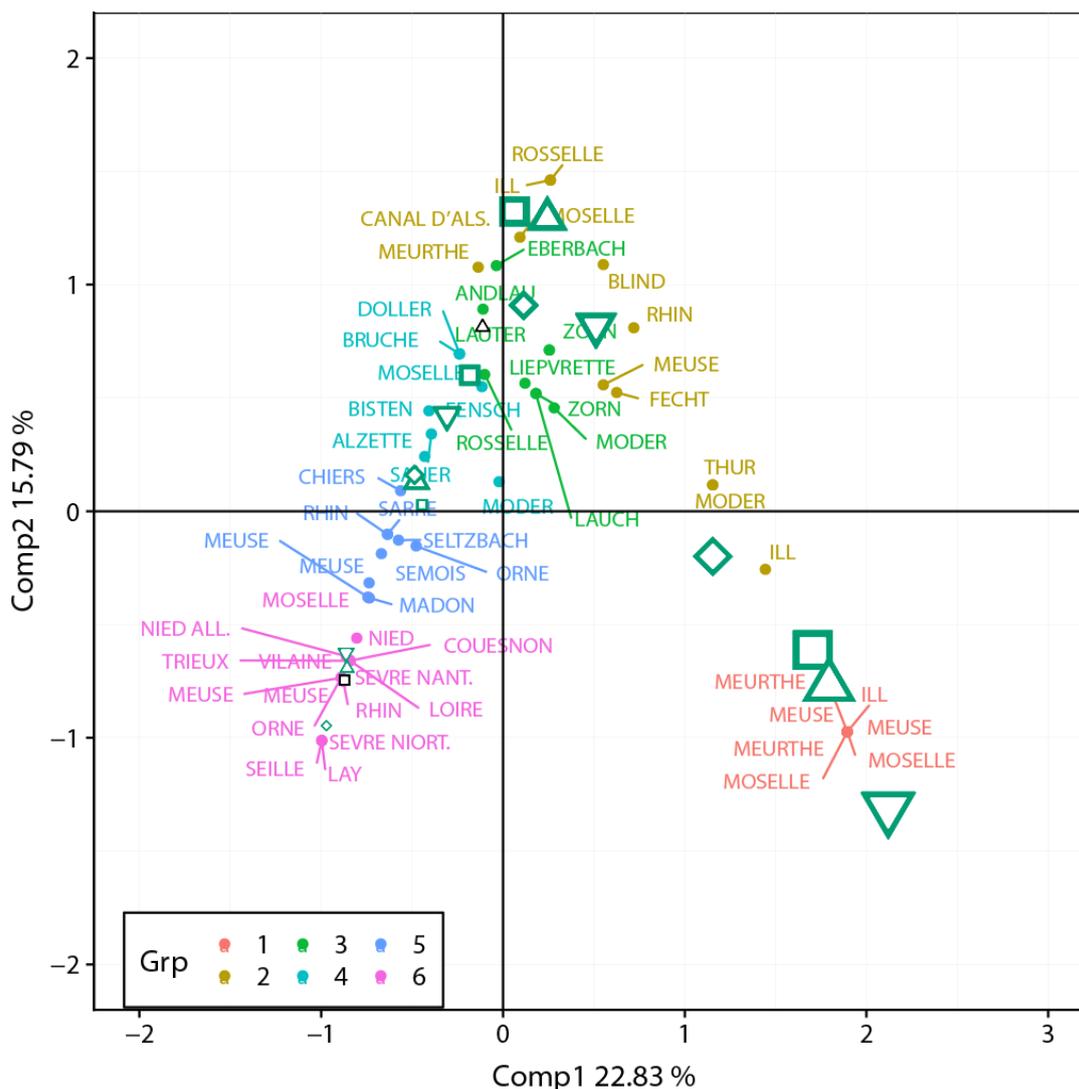


Figure 4 : Diagramme à double projection de la distribution de 60 stations de suivi (ronds) selon les 2 premiers axes de projection.

Les axes de projection ont été calculés à partir de 4 variables catégorielles décrivant la fréquence de quantification des chlorobenzènes, des HAP, des organochlorés et des PCB sur la fraction MES. Pour chacune de ces variables, 5 classes ont été prises en compte : « Absence », « Fréquence de quantification faible », « Fréquence de quantification modérément faible », « Fréquence de quantification modérément élevée », « Fréquence de quantification élevée ». Chacune des 4 variables est représentée par un symbole spécifique : chlorobenzènes (carrés à bordure vertes), HAP (losanges à bordure vertes), organochlorés (triangles à bordure vertes) et PCB (triangles inversés à bordure vertes). Pour chacune des 4 variables, les classes sont représentées par des symboles de taille croissante. La classe « Fréquence de quantification élevée » est ainsi représentée par le symbole le plus grand, la classe « Fréquence de quantification faible » est représentée par le symbole le plus petite. La classe « Absence » est représenté par le symbole de taille la plus petite et est la bordure est colorée en noir. Les stations de suivi sont rassemblées en 6 groupes.

Fraction MES vs. fraction dissoute

Les résultats obtenus en croisant les informations sur les fréquences de quantification des chlorobenzènes, HAP, organochlorés et PCB sur les MES et celles obtenues pour la fraction dissoute sont présentés dans la Figure 5.

Il apparait que la fréquence de détection des 4 familles de substances organiques étudiées puisse être expliquée en partie par la présence des substances organiques appartenant à ces familles dans la fraction dissoute. Ainsi, l'ensemble des stations de suivi appartenant aux groupes 1 et 2 présentent des fréquences de quantification des chlorobenzènes, HAP, organochlorés et PCB élevées à modérément élevées, à l'exception de la station de suivi de la Blind. Dans la majorité des stations de suivi appartenant aux groupes 3, 4, 5 et 6, les fréquences de détection de ces substances organiques sont soit faibles à modérément faibles, soit nulles.

Toutefois, les stations de suivi du Madon, de l'Orne à Hatrize et de la Chiers représentent des exceptions. En effet, les fréquences de quantification de ces 4 familles sur la fraction MES sont faibles alors que celles-ci sont significatives (classe « Md-High ») dans la fraction dissoute. Ce résultat peut suggérer que les conditions environnementales rencontrées par exemple le carbone organique particulaire dans les eaux de ces stations de suivi ne favorisent pas la sorption de ces familles de substances organiques sur les MES.

Les résultats obtenus en croisant les informations disponibles sur les fréquences de quantification des chlorobenzènes, HAP, organochlorés et PCB sur la fraction MES et celles de ces mêmes familles de substances dans la fraction dissoute semble suggérer que plus la concentration en substances organiques dans la fraction dissoute est élevée plus celle-ci sera élevée dans la fraction matière en suspension. Ainsi, plus la pression issue des activités anthropiques s'exerçant sur les milieux est forte plus la probabilité de retrouver des contaminants organiques sur la fraction MES est élevée. Les résultats obtenus pour certaines stations de suivi semblent indiquer que le partitionnement de ces 4 familles entre fraction dissoute et fraction MES est également régulé par d'autres facteurs environnementaux tels que les propriétés physico-chimiques des eaux, les propriétés physico-chimiques des MES, la température, etc.

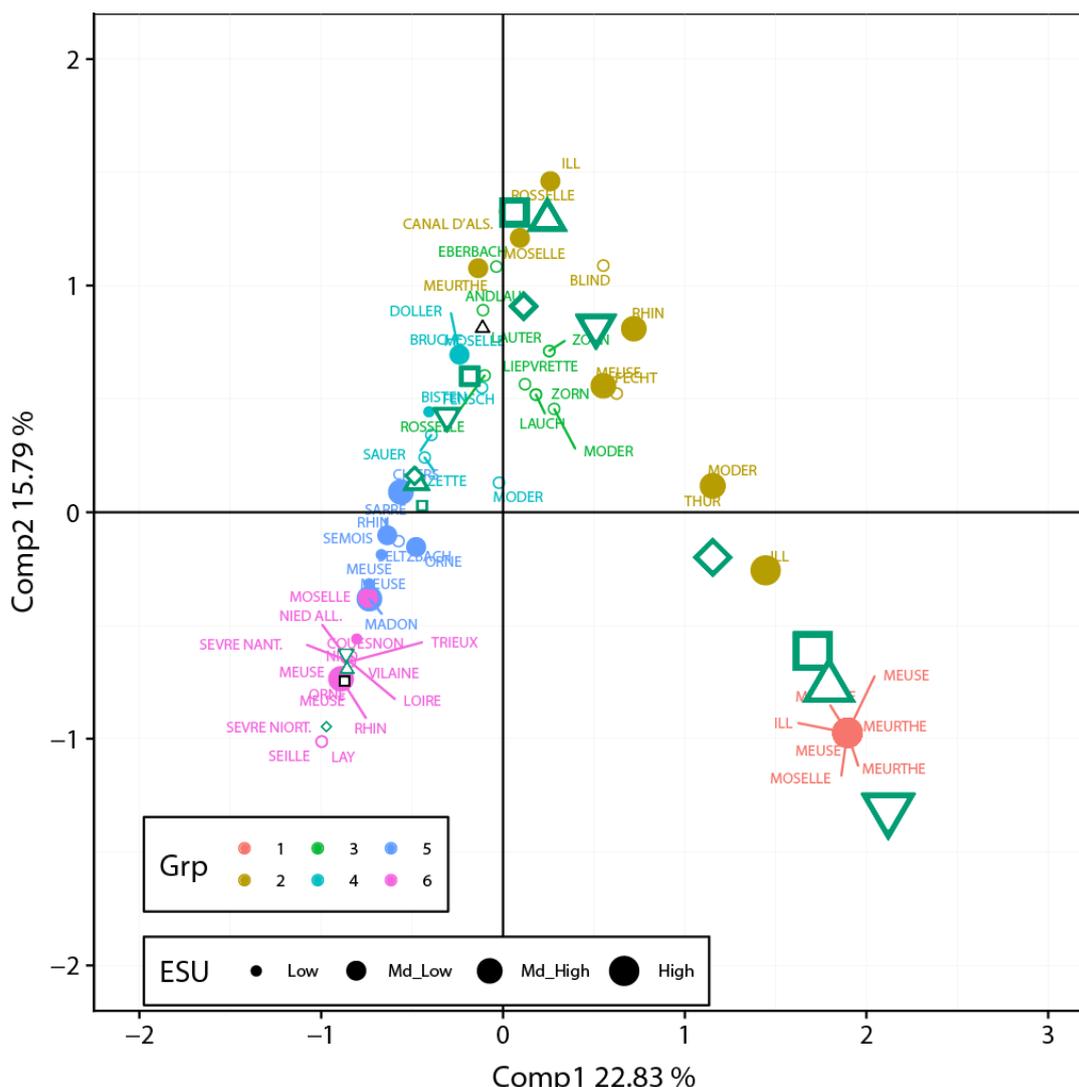


Figure 5 : Diagramme à double projection de la distribution de 60 stations de suivi (ronds) selon les 2 premiers axes de projection.

Les axes de projection ont été calculés à partir de 4 variables catégorielles décrivant la fréquence de quantification des chlorobenzènes, des HAP, des organochlorés et des PCB sur la fraction MES. Pour chacune de ces variables, 5 classes ont été prises en compte : « Absence », « Fréquence de quantification faible », « Fréquence de quantification modérément faible », « Fréquence de quantification modérément élevée », « Fréquence de quantification élevée ». Chacune des 4 variables est représentée par un symbole spécifique : chlorobenzènes (carrés à bordure verte), HAP (losanges à bordure verte), organochlorés (triangles à bordure verte) et PCB (triangles inversés à bordure verte). Pour chacune des 4 variables, les classes sont représentées par des symboles de taille croissante. La classe « Fréquence de quantification élevée » est ainsi représentée par le symbole le plus grand, la classe « Fréquence de quantification faible » est représentée par le symbole le plus petit. La classe « Absence » est représentée par le symbole de taille la plus petite et est la bordure est colorée en noir. La fréquence de quantification dans la fraction dissoute des chlorobenzènes, des HAP, des organochlorés et des PCB est également indiquée pour chaque station de suivi. Cette information est représentée sous la forme d'une variable catégorielle dénommée ESU et possédant 4 classes (Fréquence de quantification faible - « Low » ; Fréquence de quantification modérément faible - « Md_Low », Fréquence de quantification modérément élevée - « Md_High », Fréquence de quantification élevée - « High »). Lorsque la fréquence de quantification est égale à 0, la station de suivi est représentée sous la forme d'un rond ouvert. Les stations de suivi sont rassemblées en 6 groupes.

Rôle des paramètres physico-chimiques des eaux dans le partitionnement entre fraction dissoute et MES

Les résultats obtenus pour chacun des cinq paramètres physico-chimiques considérés dans le cadre de l'étude sont présentés selon le même formalisme. Ainsi pour chaque paramètre, les valeurs calculées pour chacune des stations de suivi sont surimposées au sein de l'espace bidimensionnel créé pour représenter la distribution des stations de suivi en fonction de la fréquence de quantification

des chlorobenzènes, HAP, organochlorés et PCB sur la fraction MES. La fréquence de quantification des 4 familles de substances organiques mentionnées ci-dessus dans la fraction dissoute est également indiquée.

a) Concentration en MES

La Figure 6 représente les résultats obtenus pour la concentration en MES. Sur l'ensemble des stations de suivi, la concentration médiane en MES dans les eaux varie de moins de 10 mg/L à 40 mg/L. Toutefois, la variabilité de la concentration en MES est plus restreinte pour la majorité des stations de suivi (de 10 à 25 mg/L). Les valeurs maximales de concentration médiane en MES (i.e. supérieures à 25 mg/L) sont mesurées sur les 9 stations suivantes : la Zorn à Bietlenheim, la Moder à Drusenheim, le Setzbach, la Lauter, la Meurthe à Bouxières, la Seille, la Fensch, la Rosselle à Petite-Rosselle et le Couesnon. Les concentrations médianes en MES les plus faibles, i.e. inférieures à 10 mg/L, ont été mesurées sur les 7 stations suivantes : la Doller, la Thur, la Liepvrette, la Moselle à Chatel-Nomexy et à Mereville, l'Orne et la Semois.

Les concentrations en MES ne semblent pas varier significativement suivant les groupes de stations de suivi. Ainsi les concentrations moyennes pour les 6 groupes (tels que définis en 1.4.5.2) sont comprises entre 14,7 mg/l et 20,6 mg/L. La concentration moyenne la plus faible est mesurées pour les stations de suivi du groupe 1, i.e. celles pour lesquelles la fréquence de quantification des substances organiques sur la fraction MES est la plus élevée. La concentration moyenne en MES la plus élevée a été mesurée pour les stations de suivi appartenant au groupe 3, i.e. celles présentant des fréquences de quantification modérément élevées sur la fraction MES pour au moins 1 des familles de substances organiques parmi les 4 étudiées. Ce résultat semble donc indiquer qu'il n'existe pas de relation claire entre fréquence de quantification des substances organiques sur les MES est teneur en MES dans les eaux de surface.

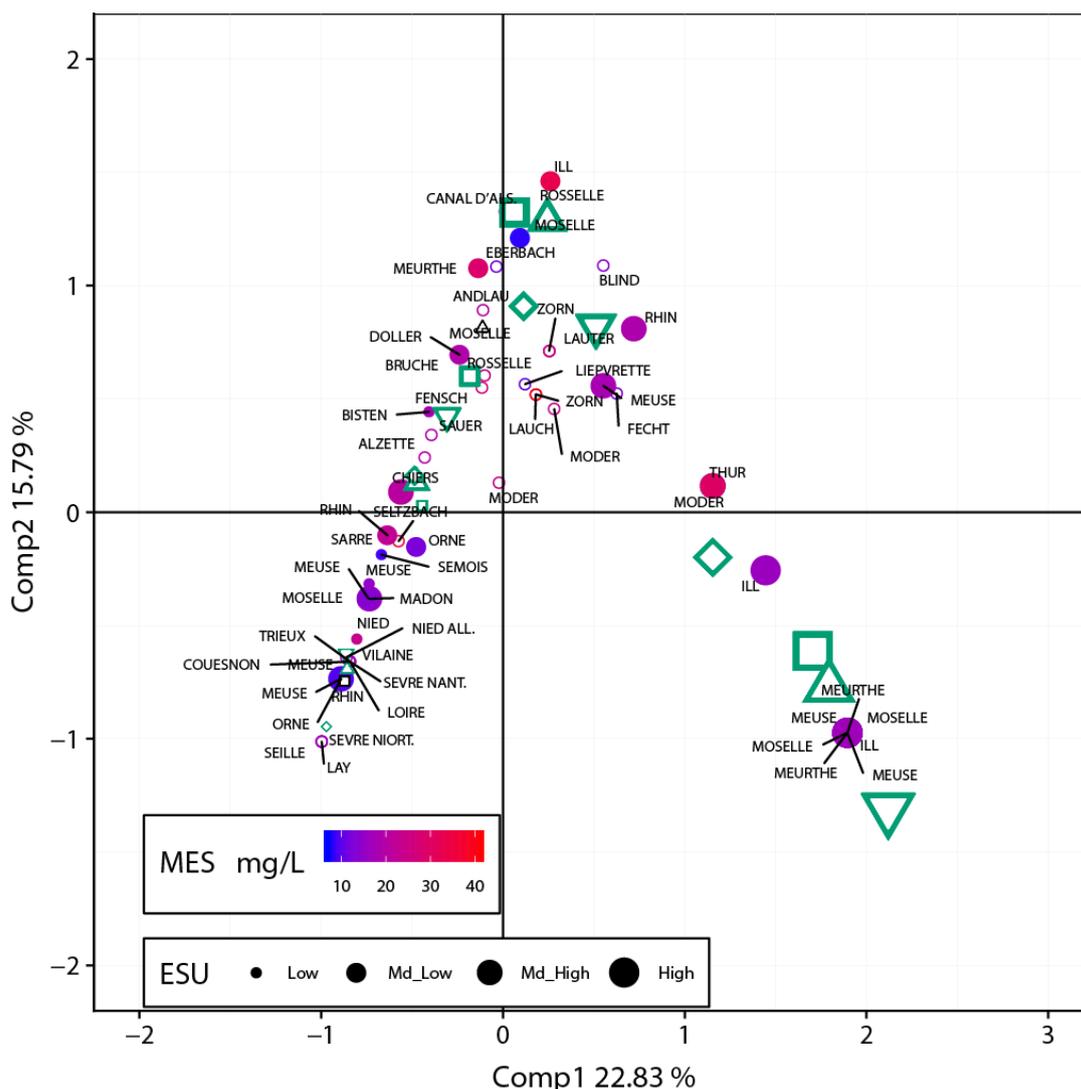


Figure 6 : Diagramme à double projection de la distribution de 60 stations de suivi (ronds) selon les 2 premiers axes de projection.

Les axes de projection ont été calculés à partir de 4 variables catégorielles décrivant la fréquence de quantification des chlorobenzènes, des HAP, des organochlorés et des PCB sur la fraction MES. Pour chacune de ces variables, 5 classes ont été prises en compte : « Absence », « Fréquence de quantification faible », « Fréquence de quantification modérément faible », « Fréquence de quantification modérément élevée », « Fréquence de quantification élevée ». Chacune des 4 variables est représentés par un symbole spécifique : chlorobenzènes (carrés à bordure vertes), HAP (losanges à bordure vertes), organochlorés (triangles à bordure vertes) et PCB (triangles inversés à bordure vertes). Pour chacune des 4 variables, les classes sont représentées par des symboles de taille croissante. La classe « Fréquence de quantification élevée » est ainsi représentée par le symbole le plus grand, la classe « Fréquence de quantification faible » est représentée par le symbole le plus petite. La classe « Absence » est représentée par le symbole de taille la plus petite et est la bordure est colorée en noir. La fréquence de quantification dans la fraction dissoute des chlorobenzènes, des HAP, des organochlorés et des PCB est également indiquée pour chaque station de suivi. Cette information est représentée sous la forme d'une variable catégorielle dénommée ESU et possédant 4 classes (Fréquence de quantification faible - « Low » ; Fréquence de quantification modérément faible - « 'Md_Low », Fréquence de quantification modérément élevée - « 'Md_High », Fréquence de quantification élevée – « High »). Lorsque la fréquence de quantification est égale à 0, la station de suivi est représentée sous la forme d'un rond ouvert. La concentration moyenne en MES mesurée dans chacune des stations de suivi est également symbolisée sous la forme d'un gradient de couleur.

b) Conductivité

Les résultats obtenus pour la conductivité sont présentés dans la Figure 7. L'analyse des résultats montre une grande variabilité associée à ce paramètre (de 126,1 $\mu\text{S}/\text{m}^2$ à 3146,8 $\mu\text{S}/\text{m}^2$). La conductivité moyenne est ainsi inférieure à 500 $\mu\text{S}/\text{m}^2$ dans plus de la moitié des stations de suivi, ce résultat indiquant la présence d'eau peu minéralisée.

Les eaux ont une conductivité comprise entre 500 et 1000 $\mu\text{S}/\text{m}^2$ dans les stations de suivi de la Blind, de la Seltzbach, de l'Orne à Hatrize, de l'Alzette, de la Sarre à Sarreinsming, de la Nied Allemande, de la Meuse à Goncourt, à Bras-sur-Meuse, à Inor et à Donchery, de la Chiers et de la Sièvre Niortaise. Ces eaux sont plus minéralisées. Cette minéralisation peut provenir des processus d'interaction eaux-roches aussi bien que d'activités anthropiques.

Sept stations de suivi (le Madon, la Moselle à Blettange et à Sierck, l'Orne à Richemont, la Fensch, la Bisten et la Nied) ont des eaux comprises entre 1000 $\mu\text{S}/\text{m}^2$ et 2000 $\mu\text{S}/\text{m}^2$, suggérant un degré de minéralisation élevée. Ce degré de minéralisation peut également résulter de processus naturels (interaction eau-roche) ou anthropiques.

Des valeurs moyennes de conductivité très élevées, proches ou supérieures à 3000 $\mu\text{S}/\text{m}^2$, ont été calculées pour les eaux de la Seille, la Meurthe à Bouxières, la Rosselle à Morsbach et à Petite-Rosselle. Ces résultats indiquent un environnement géologique très particulier et/ou une pression intense liée à des activités anthropiques.

La distribution des valeurs de conductivité au regard des groupes de stations de suivi définis par l'analyse factorielle tend à montrer que les stations de suivi des groupes 1, 2 et 3 présentent des valeurs de conductivité moyenne plus faible que les stations de suivi des groupes 4, 5 et 6. Ainsi, la conductivité moyenne est de 509,9 $\mu\text{S}/\text{m}^2$ et 600,9 $\mu\text{S}/\text{m}^2$ dans le cas des groupes 2 et 3, respectivement. Une valeur plus faible, 400,0 $\mu\text{S}/\text{m}^2$, est obtenue pour le groupe 2 si les mesures réalisées sur la station de suivi de la Meurthe à Bouxieres et la Rosselle à Petite-Rosselle ne sont pas prises en compte. Des valeurs de conductivité moyenne sont plus élevées pour les stations de suivi appartenant aux groupes 4, 5 et 6 (831,6 $\mu\text{S}/\text{m}^2$, 650,6 $\mu\text{S}/\text{m}^2$ et 702,7 $\mu\text{S}/\text{m}^2$, respectivement). Ce résultat suggérerait que les eaux pour lesquelles la fréquence de quantification des chlorobenzènes, HAP, organochlorés et PCB sur la fraction MES est plus élevée ont des valeurs moyennes de conductivité plus faibles. Cette influence de la conductivité sur le partitionnement de certaines substances organiques pourrait être expliquée par le fait que les forces électrostatiques favorisant la répulsion entre les MES dans les eaux soient plus fortes lorsque les eaux sont peu minéralisées, en déplaçant l'équilibre de sorption. Ces conditions limiteraient de fait l'agrégation des matières en suspension entre elles, ce qui favoriserait le maintien d'un ratio surface/volume des matières en suspension élevée. Ce ratio volume surface/volume élevée accroîtrait l'interaction entre les matières en suspension et les contaminants organiques, au moins ceux étudiés dans le présent travail (chlorobenzènes, HAP, organochlorés et PCB).

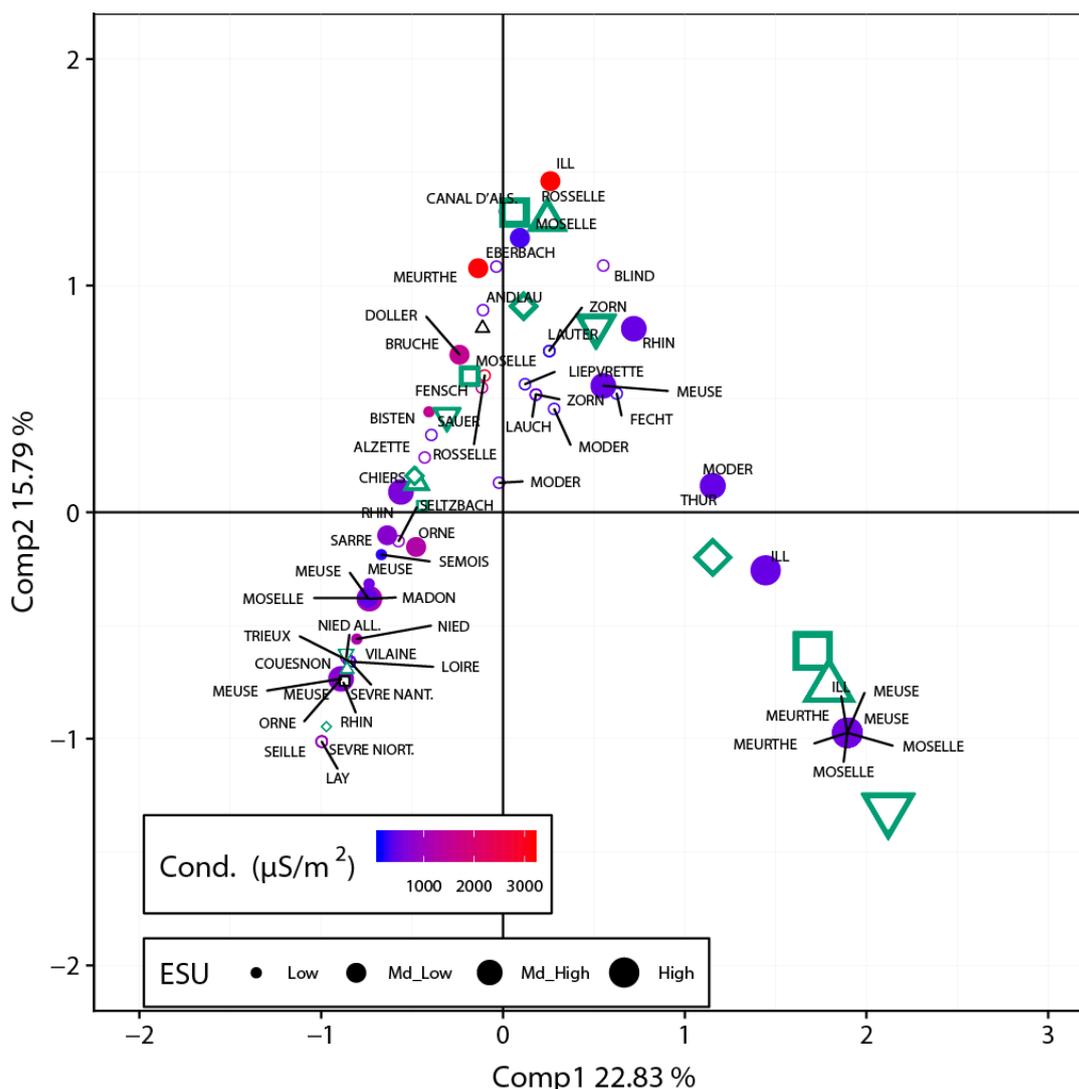


Figure 7 : Diagramme à double projection de la distribution de 60 stations de suivi (ronds) selon les 2 premiers axes de projection.

Les axes de projection ont été calculés à partir de 4 variables catégorielles décrivant la fréquence de quantification des chlorobenzènes, des HAP, des organochlorés et des PCB sur la fraction MES. Pour chacune de ces variables, 5 classes ont été prises en compte : « Absence », « Fréquence de quantification faible », « Fréquence de quantification modérément faible », « Fréquence de quantification modérément élevée », « Fréquence de quantification élevée ». Chacune des 4 variables est représentée par un symbole spécifique : chlorobenzènes (carrés à bordure vertes), HAP (losanges à bordure vertes), organochlorés (triangles à bordure vertes) et PCB (triangles inversés à bordure vertes). Pour chacune des 4 variables, les classes sont représentées par des symboles de taille croissante. La classe « Fréquence de quantification élevée » est ainsi représentée par le symbole le plus grand, la classe « Fréquence de quantification faible » est représentée par le symbole le plus petite. La classe « Absence » est représenté par le symbole de taille la plus petite et est la bordure est colorée en noir. La fréquence de quantification dans la fraction dissoute des chlorobenzènes, des HAP, des organochlorés et des PCB est également indiquée pour chaque station de suivi. Cette information est représentée sous la forme d'une variable catégorielle dénommée ESU et possédant 4 classes (Fréquence de quantification faible - « Low » ; Fréquence de quantification modérément faible - « 'Md_Low », Fréquence de quantification modérément élevée - « 'Md_High », Fréquence de quantification élevée – « High »). Lorsque la fréquence de quantification est égale à 0, la station de suivi est représentée sous la forme d'un rond ouvert. La conductivité moyenne mesurée dans chacune des stations de suivi est également symbolisée sous la forme d'un gradient de couleur.

c) pH

Les valeurs de pH dans les stations de suivi sont comprises entre 7,3 et 8,2 (Figure 8). La majorité des stations de suivi ont des valeurs de pH comprises entre 7,5 et 8,0. Seulement 5 stations de suivi ont des valeurs de pH inférieures à 7,5 (La Doller, La Moselle à Chatel Nomexy, la Meurthe à

Thiaville, la Sèvre Nantaise et le Couesnon). Les autres stations de suivi ont des valeurs de pH supérieures à 8,0.

Les valeurs de pH ne semblent pas varier significativement entre les groupes de station de suivi. Elles sont égales à 7,7, 7,8, 7,7, 7,7, 8,0 et 7,8 dans les groupes 1, 2, 3, 4, 5 et 6 respectivement. La faible variabilité de ce paramètre dans les stations suivies dans cette étude ne permet pas de conclure quant à son influence sur le partitionnement des chlorobenzènes, HAP, organochlorés et PCB entre la fraction MES et la fraction dissoute, mais il est à noter que ces substances sont non ionisables. Dans le cas de substances organiques possédant une charge ionique, l'influence du pH sur le partitionnement entre fraction MES et fraction dissoute pourrait être plus importante. En effet, ce paramètre influence fortement l'état de charge des substances organiques ionisables ainsi que celui des MES.

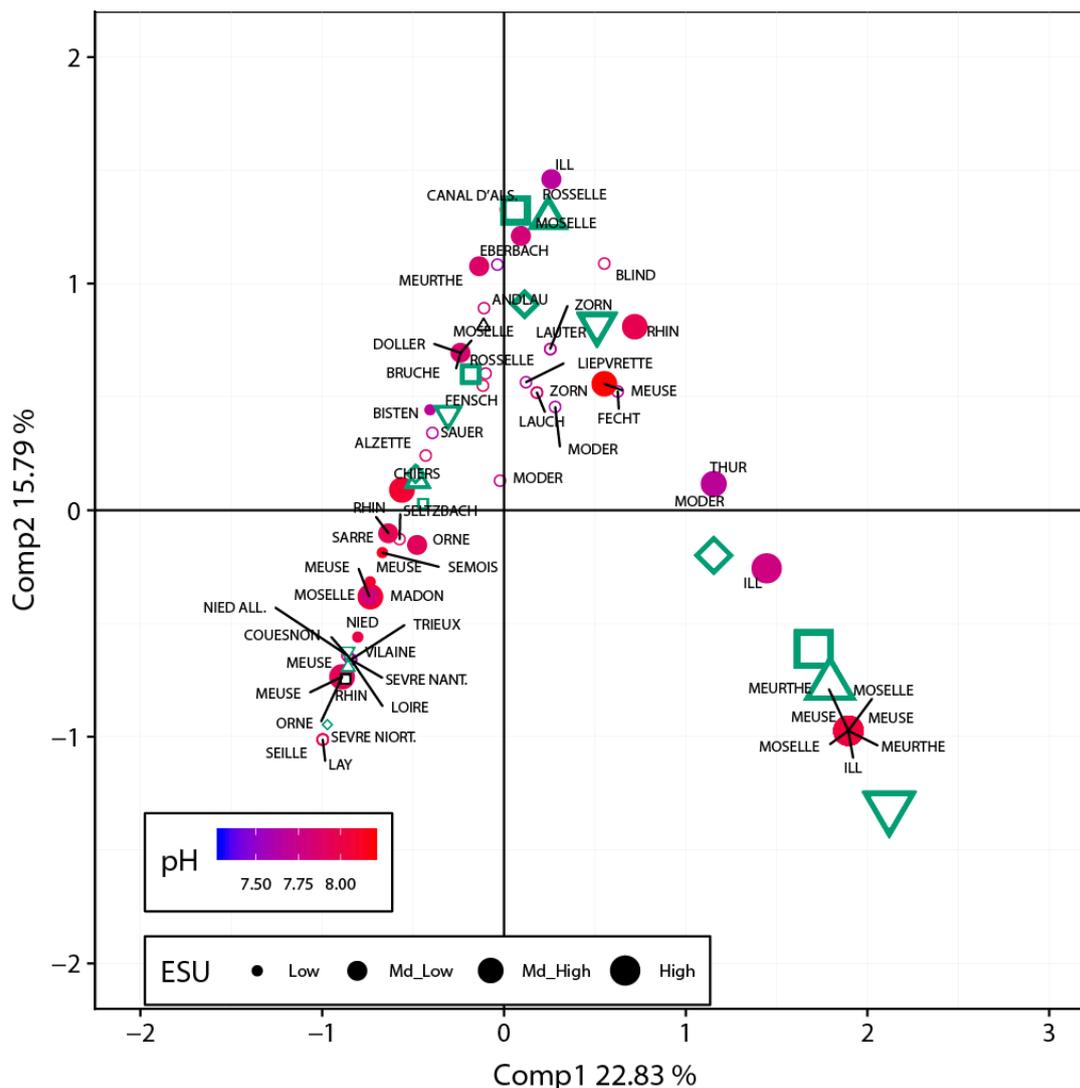


Figure 8 : Diagramme à double projection de la distribution de 60 stations de suivi (ronds) selon les 2 premiers axes de projection.

Les axes de projection ont été calculés à partir de 4 variables catégorielles décrivant la fréquence de quantification des chlorobenzènes, des HAP, des organochlorés et des PCB sur la fraction MES. Pour chacune de ces variables, 5 classes ont été prises en compte : « Absence », « Fréquence de quantification faible », « Fréquence de quantification modérément faible », « Fréquence de quantification modérément élevée », « Fréquence de quantification élevée ». Chacune des 4 variables est représentée par un symbole spécifique : chlorobenzènes (carrés à bordure vertes), HAP (losanges à bordure vertes), organochlorés (triangles à bordure vertes) et PCB (triangles inversés à bordure vertes). Pour chacune des 4 variables, les classes sont représentées par des symboles de taille croissante. La classe « Fréquence de quantification élevée » est ainsi représentée par le symbole le plus grand, la classe « Fréquence de quantification faible » est représentée par le symbole le plus petite. La classe « Absence » est représenté par le symbole de taille la plus petite et est la bordure est colorée en noir. La fréquence de quantification dans la fraction dissoute des chlorobenzènes, des HAP, des organochlorés et des PCB est également indiquée pour

chaque station de suivi. Cette information est représentée sous la forme d'une variable catégorielle dénommée ESU et possédant 4 classes (Fréquence de quantification faible - « Low » ; Fréquence de quantification modérément faible - « Md_Low », Fréquence de quantification modérément élevée - « Md_High », Fréquence de quantification élevée - « High »). Lorsque la fréquence de quantification est égale à 0, la station de suivi est représentée sous la forme d'un rond ouvert. La valeur moyenne de pH mesurée dans chacune des stations de suivi est également symbolisée sous la forme d'un gradient de couleur.

d) O₂ dissous

Les résultats obtenus pour la concentration en O₂ dissous sont présentés dans la Figure 9. Seules 4 stations de suivi ont des valeurs de concentration moyenne en O₂ dissous inférieures à 7,0 mg/L (la Fensch, l'Alzette, la Rosselle à Morsbach et à Petite-Rosselle). Les valeurs les plus faibles ont été mesurées dans la Rosselle à Petite-Rosselle et l'Alzette (environ 6 mg/L). Ces résultats indiquent que les eaux de ces stations de suivi sont peu oxygénées. Il est possible que les processus géochimiques contrôlant la réactivité des substances organiques, y compris leur partitionnement entre fraction MES et fraction dissoute, au sein de ces stations soient différents et/ou que leur intensité varie par rapport à ceux rencontrés dans des eaux plus oxygénées. Les valeurs de la concentration en oxygène dissous dans les 6 groupes rassemblant les stations de suivi sont similaires. Celles-ci oscillent entre 8,8 et 10,0 mg/L.

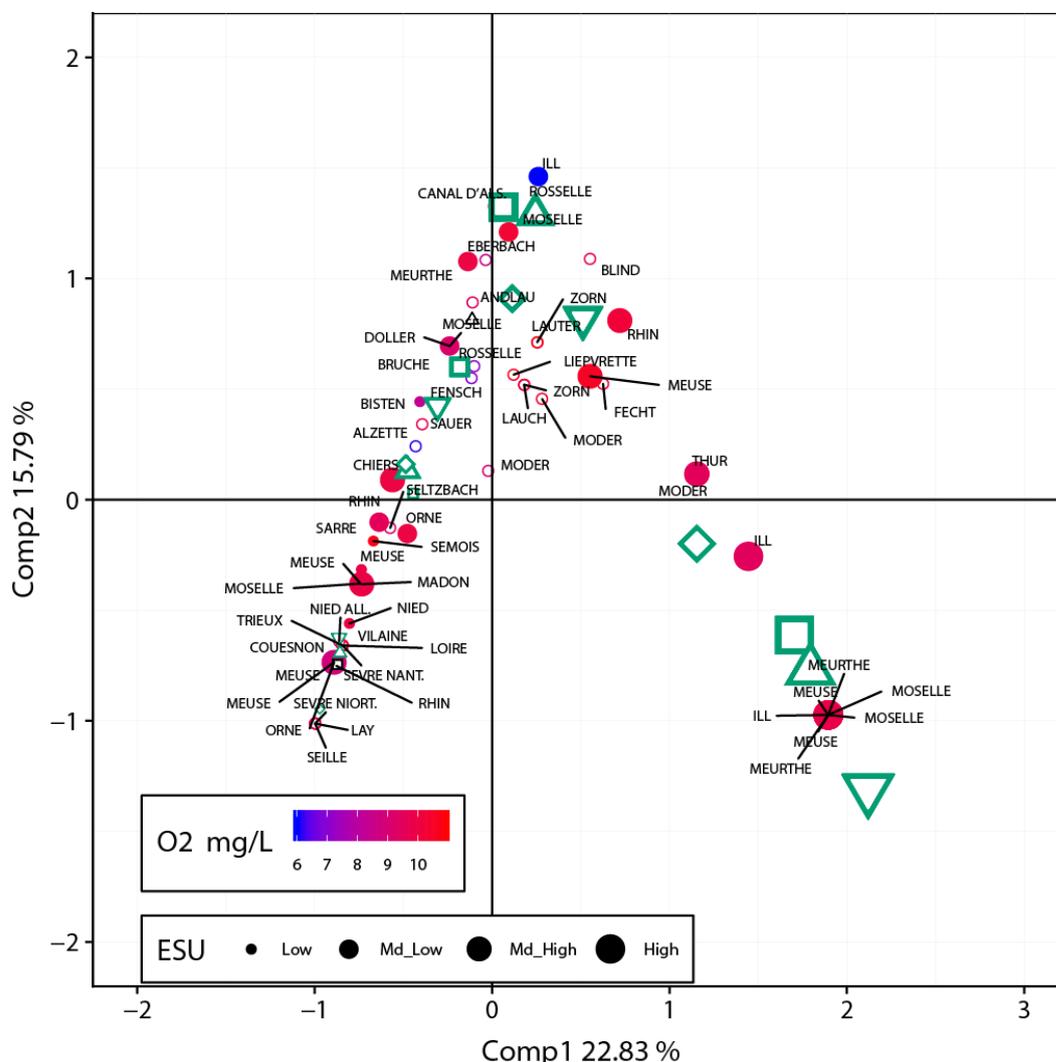


Figure 9 : Diagramme à double projection de la distribution de 60 stations de suivi (ronds) selon les 2 premiers axes de projection.

Les axes de projection ont été calculés à partir de 4 variables catégorielles décrivant la fréquence de quantification des chlorobenzènes, des HAP, des organochlorés et des PCB sur la fraction MES. Pour chacune de ces variables, 5 classes ont été prises en compte : « Absence », « Fréquence de quantification faible », « Fréquence de quantification modérément faible », « Fréquence de quantification modérément élevée », « Fréquence de quantification élevée ».

« Fréquence de quantification élevée ». Chacune des 4 variables est représentée par un symbole spécifique : chlorobenzènes (carrés à bordure vertes), HAP (losanges à bordure vertes), organochlorés (triangles à bordure vertes) et PCB (triangles inversés à bordure vertes). Pour chacune des 4 variables, les classes sont représentées par des symboles de taille croissante. La classe « Fréquence de quantification élevée » est ainsi représentée par le symbole le plus grand, la classe « Fréquence de quantification faible » est représentée par le symbole le plus petite. La classe « Absence » est représentée par le symbole de taille la plus petite et est la bordure est colorée en noir. La fréquence de quantification dans la fraction dissoute des chlorobenzènes, des HAP, des organochlorés et des PCB est également indiquée pour chaque station de suivi. Cette information est représentée sous la forme d'une variable catégorielle dénommée ESU et possédant 4 classes (Fréquence de quantification faible - « Low » ; Fréquence de quantification modérément faible - « Md_Low », Fréquence de quantification modérément élevée - « Md_High », Fréquence de quantification élevée – « High »). Lorsque la fréquence de quantification est égale à 0, la station de suivi est représentée sous la forme d'un rond ouvert. La concentration moyenne en O2 dissous mesurée dans chacune des stations de suivi est également symbolisée sous la forme d'un gradient de couleur.

e) Carbone organique dissous

La Figure 10 illustre les résultats obtenus pour le COD. La concentration moyenne en COD varie de 1,7 mg/L à 8,67 mg/L. La moitié des stations de suivi ont des concentrations moyennes comprise entre 3,0 et 5,0 mg/L. Seize stations de suivi ont des concentrations moyennes comprises entre 1,0 et 3,0 mg/L. Des concentrations moyennes en COD comprises entre 5,0 et 7,0 mg/L sont mesurées dans 10 stations de suivi. Les concentrations moyennes en COD sont supérieures à 7,0 mg/L dans seulement trois stations de suivi : la Rosselle à Morsbach et à Petite-Rosselle ainsi que la Sèvre Nantaise.

Les concentrations moyennes en COD semblent légèrement plus faibles dans les groupes 1 et 2 (3,1 mg/L et 2,7 mg/L, respectivement). Ces groupes rassemblent les stations de suivi pour lesquelles la fréquence de quantification des chlorobenzènes, les HAP, les organochlorés et les PCB sur la fraction MES est modérément élevée à élevée.

Des concentrations en COD plus élevées ont été mesurées dans les autres groupes. Les concentrations moyennes sont égales à 4,2, 3,9, 3,6 et 5,0 mg/L dans les groupes 3, 4, 5 et 6, respectivement.

Ces résultats sembleraient indiquer que la présence de COD dans les eaux diminue la sorption de ces 4 familles de substances organiques sur la fraction MES. L'influence du COD sur le partitionnement de ces substances organiques entre la fraction dissoute et la fraction MES pourrait résulter de mécanismes de compétition pour l'accès à la surface des matières en suspension. Plus précisément, le COD en se sorbant à la surface des MES limiterait l'accès au site de surface pour les chlorobenzènes, les HAP, les organochlorés et les PCB, inhibant la sorption de ces substances organiques.

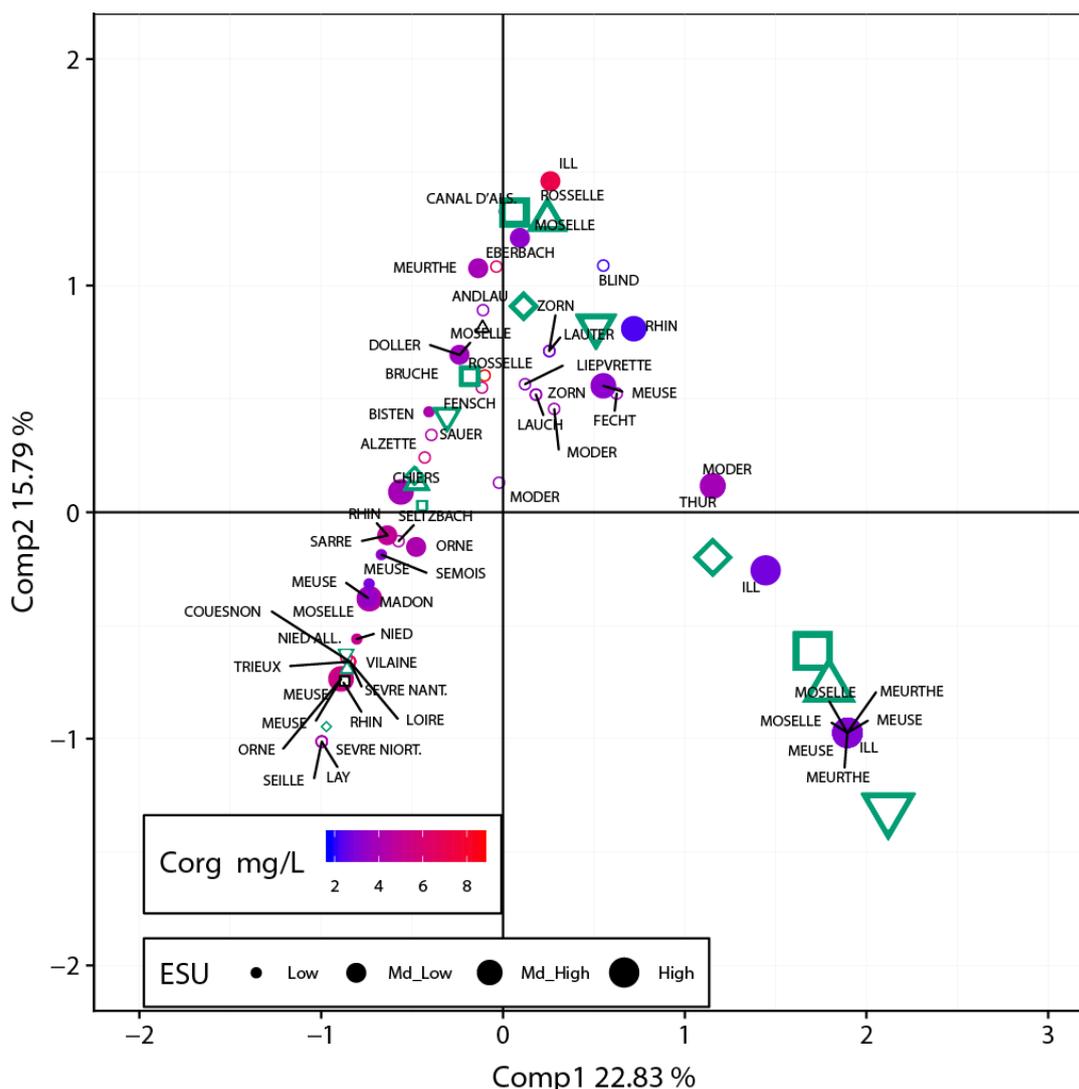


Figure 10 : Diagramme à double projection de la distribution de 60 stations de suivi (ronds) selon les 2 premiers axes de projection.

Les axes de projection ont été calculés à partir de 4 variables catégorielles décrivant la fréquence de quantification des chlorobenzènes, des HAP, des organochlorés et des PCB sur la fraction MES. Pour chacune de ces variables, 5 classes ont été prises en compte : « Absence », « Fréquence de quantification faible », « Fréquence de quantification modérément faible », « Fréquence de quantification modérément élevée », « Fréquence de quantification élevée ». Chacune des 4 variables est représentée par un symbole spécifique : chlorobenzènes (carrés à bordure vertes), HAP (losanges à bordure vertes), organochlorés (triangles à bordure vertes) et PCB (triangles inversés à bordure vertes). Pour chacune des 4 variables, les classes sont représentées par des symboles de taille croissante. La classe « Fréquence de quantification élevée » est ainsi représentée par le symbole le plus grand, la classe « Fréquence de quantification faible » est représentée par le symbole le plus petite. La classe « Absence » est représenté par le symbole de taille la plus petite et est la bordure est colorée en noir. La fréquence de quantification dans la fraction dissoute des chlorobenzènes, des HAP, des organochlorés et des PCB est également indiquée pour chaque station de suivi. Cette information est représentée sous la forme d'une variable catégorielle dénommée ESU et possédant 4 classes (Fréquence de quantification faible - « Low » ; Fréquence de quantification modérément faible - « 'Md_Low », Fréquence de quantification modérément élevée - « 'Md_High », Fréquence de quantification élevée – « High »). Lorsque la fréquence de quantification est égale à 0, la station de suivi est représentée sous la forme d'un rond ouvert. La concentration moyenne en carbone organique dissous mesurée dans chacune des stations de suivi est également symbolisée sous la forme d'un gradient de couleur.

1.4.5.3 Conclusions

Cette étude a permis de présenter le développement d'une méthodologie de traitements statistiques des mesures de substances organiques dans la fraction dissoute et la fraction MES dans les eaux de surface. Seules les données en nombre suffisant ont pu être utilisées, avec pour les eaux le pH,

la concentration en O₂ dissous, la concentration en matière en suspension, la conductivité et la concentration en carbone organique dissous et pour les MES les cinq classes granulométriques et la matière sèche à 105°C. Il est regrettable de ne pas avoir pu utiliser notamment les paramètres physico-chimiques des MES tels que la concentration en carbone organique, en phosphore total, et en azote organique. Cette méthodologie a été appliquée sur des données de surveillance recueillies dans 60 stations de suivi présentes sur le bassin hydrographique Rhin-Meuse et le bassin hydrographique Loire-Bretagne.

Il a ainsi été possible de rassembler les stations de suivi selon les fréquences de quantification des chlorobenzènes, HAP, organochlorés et PCB sur la fraction MES. Cette action de classement a permis d'identifier les stations de suivi présentant les fréquences de quantification les plus élevées. Ces stations de suivi sont 3 stations sur la Meurthe (Thierville, Damelevières et Bouxières), 3 stations sur la Moselle (Blettange, Chatel-Nomexy et Mereville), 3 stations sur la Meuse (Bras-sur-Meuse, Nouzonville et Ham-sur-Meuse), 3 stations sur l'Ill (Wantzenau, Huttenheim et Illhaeusern), Le grand Canal d'Alsace, la Thur, la Fecht, la Blind, le Rhin à Lauterbourg-Karlsruhe et la Rosselle à Petite-Rosselle.

L'analyse croisée des données disponibles sur la fraction MES et la fraction dissoute indique que plus les fréquences de quantification des chlorobenzènes, HAP, organochlorés et PCB sont élevées dans la fraction dissoute plus celles-ci le sont également dans la fraction MES. Ces résultats suggèrent que plus les pressions issues d'activités anthropiques sur les eaux de surfaces sont fortes plus la probabilité de retrouver des substances organiques sur la fraction MES est élevée. Toutefois, cette relation n'est pas retrouvée au niveau de certaines stations de suivi, indiquant que le partitionnement des substances organiques entre fraction dissoute et fraction MES est régulé par d'autres facteurs tels que les propriétés physico-chimiques des eaux (conductivité), les propriétés physico-chimiques des MES, la température, etc

Le rôle de 5 propriétés physico-chimiques de la fraction dissoute sur le partitionnement des chlorobenzènes, HAP, organochlorés et PCB entre fraction dissoute et fraction MES a pu être caractérisé. Les résultats obtenus montrent que la conductivité et la concentration en carbone organique dissous sont significativement plus faibles dans les stations de suivi pour lesquelles les fréquences de quantification des 4 familles de substances organiques dans la fraction dissoute sont élevées et/ou modérément élevées. Les autres paramètres ne semblent pas influencer le partitionnement des substances organiques entre fraction dissoute et fraction MES, même s'il est important de contextualiser cela aux caractéristiques des substances étudiées pour la plupart non ioniques.

Les résultats obtenus pour la conductivité pourraient être expliqués par le fait que les forces électrostatiques favorisant la répulsion entre les MES dans les eaux soient plus fortes lorsque les eaux sont peu minéralisées, ce qui limiterait l'agrégation des MES. Dans ces conditions, le ratio surface/volume des matières en suspension serait élevé, ce qui faciliterait la sorption des contaminants organiques, au moins pour les 4 familles étudiées.

L'influence de la concentration en carbone organique dissous sur le partitionnement des 4 familles de contaminants organiques entre la fraction dissoute et la fraction MES, pourrait être expliquée par des mécanismes de compétition pour l'accès à la surface des matières en suspension. Le carbone organique dissous présent dans la fraction dissoute viendrait se sorber à la surface des MES limitant l'accès au site de surface pour les 4 familles de substances étudiées

En capitalisant sur les différents travaux techniques et échanges conduits depuis 2018, le constat est le suivant :

- La question de l'analyse eau brute imbrique différents concepts et notions :
 - Quelle est l'affinité des substances avec les composantes organiques (MES et/ou COD) au sein de la phase aqueuse ?
 - Quelle est la partition des substances entre fraction aqueuse et MES ?
 - Comment démontrer les performances d'une méthode et la valider ?
- Il manque des méthodes harmonisées pour évaluer ces différents concepts.

Ainsi, il est apparu important de préciser ces concepts, proposer des plans d'expériences et formuler des recommandations pour déterminer/estimer chacun : caractéristiques physicochimiques d'une substance, partition fraction dissoute/MES, performances d'une méthode d'analyse dans le programme de 2019.

2. PROPOSITIONS DE PLANS D'EXPERIENCES ET RECOMMANDATIONS

Ce paragraphe i) résume les concepts retenus régissant la répartition d'une substance au sein de la phase aqueuse, ii) propose des plans d'expérience pour les estimer et iii) formule des recommandations pour la préparation d'échantillons pour la validation des méthodes d'analyses.

2.1 DETERMINATION DU K_d SELON LES LIGNES DIRECTRICES DE L'OCDE POUR LES ESSAIS DE PRODUITS CHIMIQUES - ADSORPTION/DESORPTION SELON UNE METHODE D'EQUILIBRES SUCCESSIFS

Le K_d est le rapport entre la concentration en élément adsorbé sur la phase solide et la concentration à l'état dissous à l'équilibre. Ce coefficient est utilisé pour quantifier la sorption de molécules sur toute matrice solide (les sols, les sédiments, les particules en suspension,...). L'intensité de cette sorption dépend des propriétés de l'élément étudié et de celles de la phase solide. La présente ligne directrice (OCDE 106) a trait à l'estimation des processus d'adsorption et de désorption des substances dans les sols. Elle vise à livrer une valeur de sorption permettant de prévoir la répartition dans diverses conditions d'environnement. Bien que se référant aux sols, ses principes peuvent être extrapolés au domaine de la surveillance des milieux aquatiques : sédiments et matières en suspension. À cette fin, on détermine les coefficients d'adsorption à l'équilibre d'une substance chimique dans divers sols en fonction des caractéristiques de ces derniers (par exemple, la teneur en carbone organique, la teneur en argile, la texture et le pH). Il convient d'utiliser différents types de sols en vue de couvrir de façon aussi complète que possible les interactions d'une substance donnée avec les sols naturels. Dans la présente ligne directrice, l'adsorption se réfère à la liaison d'une substance chimique avec la surface des sols ; elle ne fait pas la distinction entre différents processus d'adsorption (adsorption physique et chimique) et des processus tels que l'adsorption en masse ou la dégradation chimique. L'adsorption sur les particules colloïdales (diamètre < 0,2 μm) générées par les sols n'est pas non plus pleinement prise en compte.

Les principes de ces lignes directrices OCDE doivent servir de référence à la détermination de K_d pertinent pour les milieux aquatiques, au besoin en adaptant la sélection des matériaux d'essai à des échantillons plus représentatifs des milieux aquatiques : sédiments notamment.

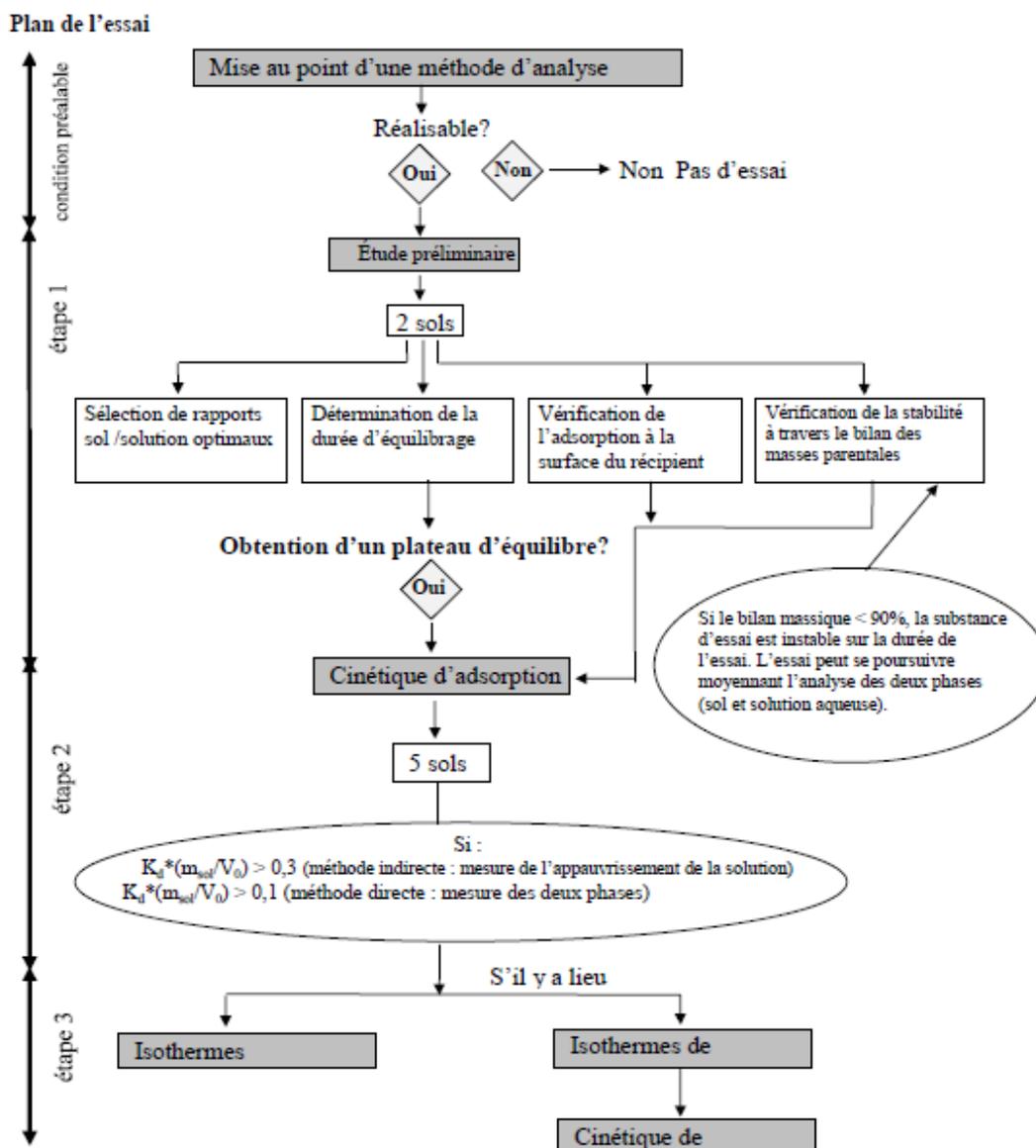


Figure 4 : Schéma des étapes de détermination du Kd selon les lignes directrices OCDE106

2.2 DETERMINATION DU KOC SELON LES LIGNES DIRECTRICES DE L'OCDE POUR LES ESSAIS DE PRODUITS CHIMIQUES

Le Koc est le rapport entre la quantité d'un élément adsorbée par unité de masse de carbone organique du sol, de matières en suspension ou de sédiment, et sa concentration en solution aqueuse à l'équilibre. Cela correspond ainsi au coefficient de partage entre la fraction de carbone organique et l'eau dans le sol ou le sédiment. Il est par conséquent fonction de la teneur en carbone organique (foc) du milieu.

Puisqu'il se dérive du Kd, les plans d'essais proposés dans la ligne directrice OCDE 106 sont donc également les références à suivre pour déterminer le Koc.

Une seconde ligne directrice - essai n°121⁷: Estimation du coefficient d'adsorption (Koc) sur le sol et les boues d'épuration par chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP)-spécifique au Koc existe. Cette approche alternative amène une meilleure fiabilité des estimations

⁷ Essai n° 121: Estimation du coefficient d'adsorption (Koc) sur le sol et les boues d'épuration par chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) <https://doi.org/10.1787/20745818>

basées sur les calculs de la relation quantitative structure-activité (QSAR) sans pouvoir se substituer aux essais par équilibres successifs décrits dans la Ligne directrice 106 de l'OCDE. Le principe de la méthode d'essai est analogue à celui de la Ligne directrice 117⁸. Comme l'évaluation repose exclusivement sur la relation entre la rétention sur la colonne HPLC (imposée par la méthode) et le coefficient d'adsorption, seule la détermination du temps de rétention est nécessaire. La méthode permet est une approche pragmatique pour estimer les coefficients d'adsorption Koc dans un cadre harmonisé. Elle pourrait être plus facilement transposable dans des laboratoires notamment membres d'AQUAREF pour acquérir des premières données de Koc pour des substances à enjeux dans les listes de surveillance réglementaire ou pour lesquelles des données peu robustes sont disponibles.

2.3 DETERMINATION DU KDOC

. le K_{DOC} est le coefficient de partition eau – carbone organique dissous, donc dans la phase aqueuse.. Il est par conséquent fonction de la teneur en carbone organique (foc) du milieu. La compréhension de ces phénomènes a fait l'objet de nombreuses études dont des équipes universitaires françaises à la pointe sur le sujet.^{9,10,11}

Cependant, il n'existe à l'heure actuelle :

- Aucune approche normalisée ou étant communément utilisée par la communauté scientifique
- Aucun modèle suffisamment robuste pour pouvoir déterminer facilement cette constante

Les principales techniques permettant de quantifier les interactions micropolluant-macromolécule comprennent l'extinction de la fluorescence, la dialyse à l'équilibre, l'amélioration de la solubilité, le partitionnement en phase inverse et également la SPME (objectif principal de ce protocole). L'ultrafiltration en flux tangentielle (CFUF) ou la Field Flow Fractionation (A4F) sont également très utilisées mais leur disponibilité dans des laboratoires non experts est plus limitée.

Ce paragraphe se propose de présenter les bases théoriques de ces approches et proposer quelques recommandations pour accompagner leur mise en œuvre.

L'extinction de la fluorescence

Le principe de la technique est basé sur l'équation de Stern-Volmer.

Le coefficient Koc (mL / g de C), entre des substances humiques et une molécule organique (possédant un fluorophore) en solution aqueuse peut être définie selon l'équation suivante :

$$K_{oc} = \frac{C_{oc}}{C_w}$$

Avec C_{oc} : concentration en substance organique liée aux matières humiques (mg / g de C) et C_w : concentration en substance organique liée en solution (mg / mL).

La concentration d'une substance organique fluorescente est directement proportionnelle à son intensité de fluorescence. La liaison avec les substances humiques va engendrer l'extinction de fluorescence de la substance. Le Koc peut être ainsi déterminé en mesurant la diminution de l'intensité de fluorescence causée par l'ajout de substances humiques.

L'amélioration de la solubilité

L'amélioration de la solubilité repose sur l'observation que la présence d'une macromolécule en solution augmente la solubilité des micropolluants. L'inconvénient majeur de cette technique est qu'il implique d'utiliser des concentrations relativement élevées de macromolécules pour pouvoir observer ces interactions, ce qui n'est pas nécessairement représentatif de la concentration en matière organique dans les eaux de surface. De plus, la solubilité des micropolluants n'augmente

⁸ Coefficient de partage (n-octanol/eau): méthode par agitation en flacon. <https://doi.org/10.1787/20745818>

⁹ Boithias, Laurie and Sauvage, Sabine and Merlina, Georges and Jean, Séverine and Probst, Jean-Luc and Sanchez-Pérez, José-Miguel New insight into pesticide partition coefficient Kd for modelling pesticide fluvial transport: Application to an agricultural catchment in south-western France. (2014) Chemosphere, vol. 99. pp. 134-142. ISSN 0045-6535

¹⁰ Chloé De Perre (2009) Étude des interactions matières organique dissoute-contaminants dans l'environnement aquatique. Mémoire de thèse 3933.

¹¹ Bridle, H.L. ; Heringa, M. ; Schäfer, A.I. (2016) Solid phase microextraction to determine micropollutant- macromolecule partition coefficients, Nature Protocols, 11, 8, 1328-1344. doi.org/10.1038/nprot.2016.068

pas de manière significative avec les macromolécules polaires de faible poids moléculaire, ce qui en fait une technique inappropriée pour certains types de macromolécules.

Séparation en phase inverse

La séparation en phase inverse fonctionne en extrayant la substance liée aux macromolécules par une cartouche hydrophobe et en comparant la concentration de cette substance à sa concentration initiale. Cependant, la rétention de la cartouche peut être problématique, en raison d'un manque de rétention pour les substances les plus polaires, en plus de la rétention indésirable de certaines macromolécules. Cette approche est donc limitée donc l'applicabilité aux substances apolaires à semi-polaires. De plus, il existe d'autres problèmes dus à la désorption des substances de la macromolécule, entraînant une sous-estimation potentielle de l'interaction.

SPME et nd-SPME

La méthode implique l'utilisation de fibres pour la microextraction en phase solide (SPME) dans des conditions dites de déplétion négligeable (nd-SPME), c'est-à-dire des conditions dans lesquelles moins de 5% du micropolluant librement dissous est extrait par la fibre et donc l'équilibre entre micropolluant et le soluté reste intact. Un avantage particulier de cette méthode réside dans le fait que la concentration totale dans l'eau et la concentration équivalente mesurée sur les composés extraits sur la fibre sont mesurées, ce qui permet d'appliquer un bilan de masse complet. Couplée avec l'utilisation de micropolluants radiomarqués (avec des isotopes tels que 3H ou 14C) et détection à l'aide d'un compteur à scintillation liquide (LSC), l'approche permet de lever les verrous analytiques notamment le manque de sensibilité des techniques basées sur la spectrométrie de masse.

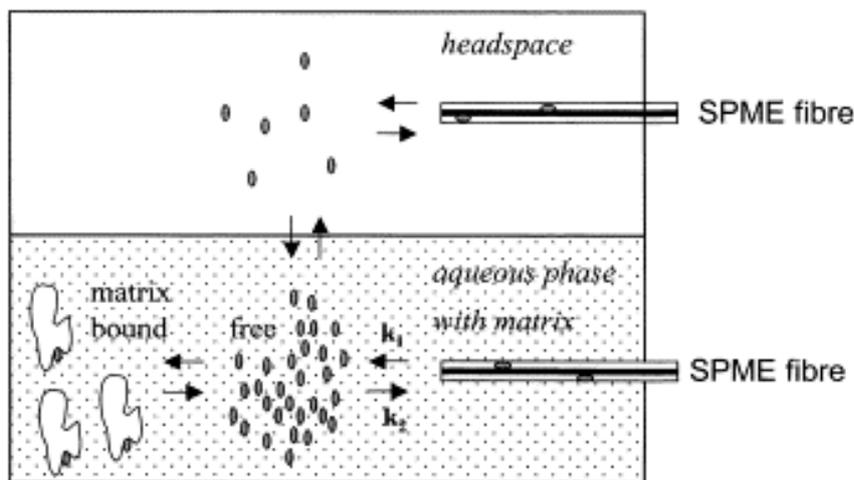


Figure 5 : Principe de la nd-SPME

A l'équilibre d'extraction, la partition fibre-eau est régit par l'équation suivante :

$$K_{fW} = \frac{n_f \cdot V_M}{n_w \cdot V_f} = \frac{C_f}{C_w}$$

Où

f est la concentration de substances extraites dans le revêtement de fibres à l'équilibre

W est la concentration libre de substances dans une solution à l'équilibre, c'est-à-dire la concentration de substances dans une solution qui n'est pas liée aux macromolécules.

n_f est la quantité de substances extraites dans le revêtement de fibres,

n_w est la quantité de substances librement dissoutes dans la solution (en masse ou en nombre de molécules),

V_f est le volume du revêtement de fibres et

V_m est le volume de la solution.

Les paragraphes 2.1, 2.2 et 2.3 ont permis de présenter des méthodes reconnues pour déterminer ou estimer les caractéristiques physicochimiques critiques à la compréhension de la partition des substances dans les milieux aquatiques et dont la robustesse /existence font souvent défauts : Kd, Koc et Kdoc. Bien qu'ils soient pour beaucoup difficilement applicables dans un cadre large, leur mise en œuvre par des laboratoires experts notamment membres d'AQUAREF pourrait permettre

de consolider les connaissances manquantes sur ces propriétés et ainsi affiner les recommandations sur une liste nationale des substances pour lesquelles une analyse sur la fraction liquide de l'eau pourrait être reconnue comme fournissant une mesure équivalente à celle de l'eau brute.

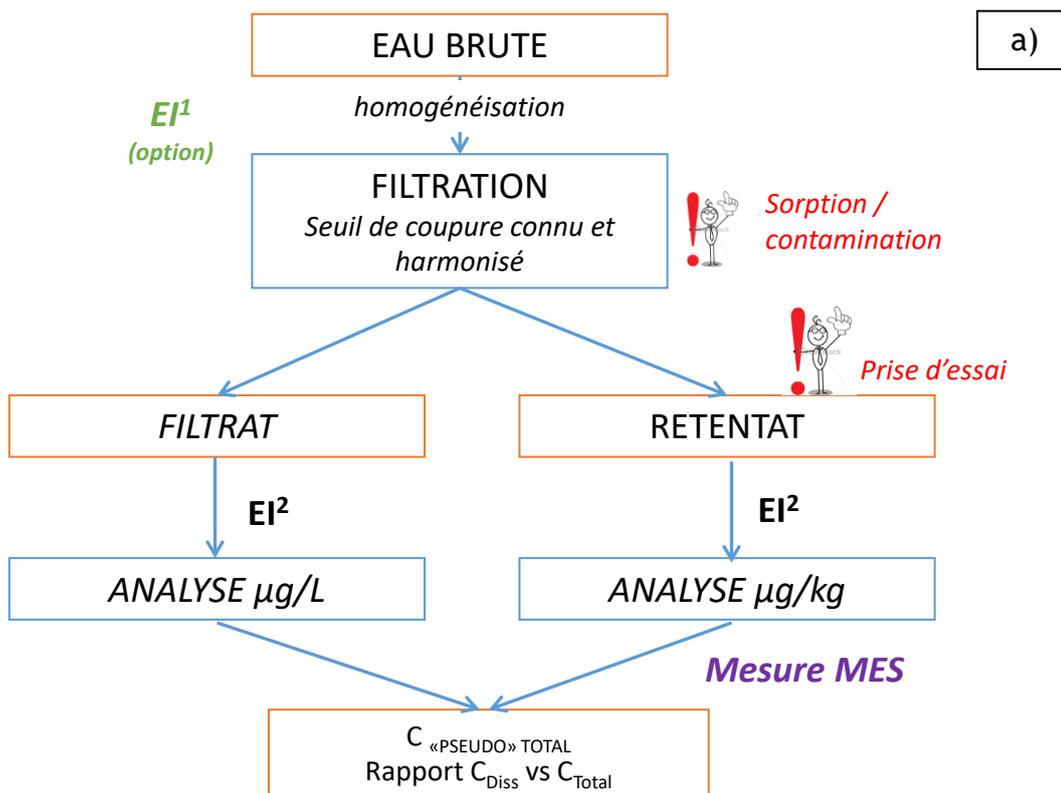
2.4 DETERMINATION DE LA PARTITION ENTRE LA FRACTION DISSOUE, LES MATIERES EN SUSPENSION ET EAU TOTALE

La question de la partition entre la fraction dissoute et les MES a fait l'objet de plusieurs études bibliographiques AQUAREF au cours des précédents programmes d'actions^{12,13}. Le manque d'harmonisation des méthodes auquel s'ajoute le manque de certains éléments de validation méthodologiques et contrôles qualité rendent difficiles la capitalisation et comparaison des études sur ce sujet.

La figure ci-après propose deux approches pour déterminer la partition de substances entre la fraction dissoute et les MES ainsi que les points critiques et éléments de vigilance qui se doivent d'être pris en compte :

- La première repose sur l'analyse séparée des rétentats et filtrats et la reconstitution par calcul de la concentration totale autorisant dans un second temps le calcul du rapport [Concentration dans une des phases sur la concentration eau totale] (Fig 6a)
- La seconde repose sur l'analyse en parallèle de l'échantillon d'eau brute et d'un filtrat. (Fig 6b)

Les points méthodologiques critiques : recours aux étalons internes, maîtrise de la sorption, mise en œuvre de méthode ad'hoc seront repris dans le paragraphe (2.5)



¹² Sophie Lardy-Fontan et al. – Matrice/ fraction pertinente pour la surveillance des eaux de surface Etape 1 : Etat des connaissances, élaboration d'une méthodologie d'étude et première mise en œuvre – Rapport AQUAREF 2018 – 32p.

¹³ Amalric L., Cabillic J., Lardy-Fontan S., Strub M.-P. (2011) - Compatibilité des méthodes d'analyse des substances organiques avec les exigences des programmes de surveillance de la DCE. Rapport final. BRGM/RP-59499-FR, 94 p., 18 ill., 4 ann.

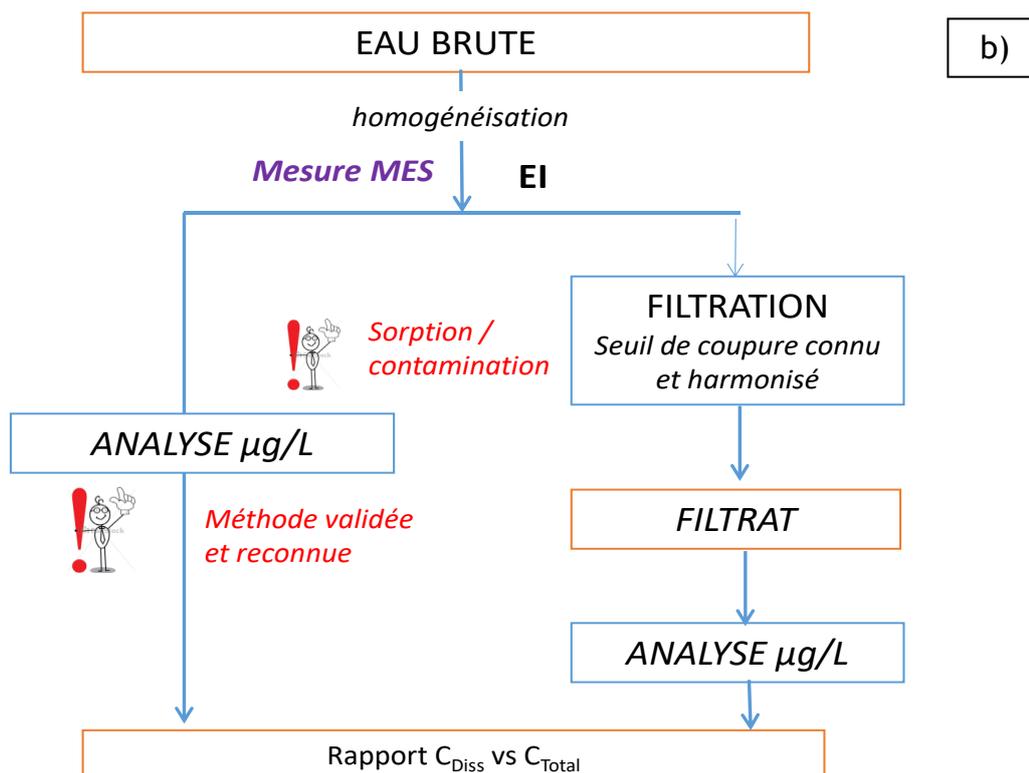


Figure 6 : Propositions méthodologiques pour déterminer la partition d'une substance organique dans les différentes fractions de l'eau : phase dissoute, MES, eau brute

Bien que ces études soient complexes à mettre en œuvre car elles impliquent des plans d'essais importants, elles offrent une alternative intéressante aux méthodes présentées en 2.1-2.3. Leur mise en œuvre par des laboratoires experts notamment membres d'AQUAREF pourrait permettre de consolider les connaissances manquantes sur ces propriétés et ainsi affiner les recommandations sur une liste nationale des substances pour lesquelles une analyse sur la fraction liquide de l'eau pourrait être reconnue comme fournissant une mesure équivalente à celle de l'eau brute. La pertinence des résultats obtenus par ces études reposent sur la mise en œuvre de méthodes de mesures validées.

2.5 ÉVALUER LA PERFORMANCE D'UNE METHODE A RESTITUER UNE MESURE SUR EAU BRUTE

La validation en laboratoire des caractéristiques de performances des méthodes, et de fait la démonstration de leur applicabilité à la surveillance de l'état chimique des milieux aquatiques, est encadrée par la NF T90:210. La norme exige notamment de mettre en œuvre des échantillons représentatifs du domaine d'application revendiqué et s'appuie pour cela sur la FD T90:230. Cette norme propose des lignes directrices pour aider les laboratoires à choisir des échantillons représentatifs et le cas échéant des protocoles pour préparer des matériaux d'essais représentatifs.¹⁴ et ne traite cependant pas du point particulier des eaux de surface.

Dans le cadre d'un programme européen de recherche en métrologie, le projet EMRP-ENV08 comprenait une étude de faisabilité pour préparer des matériaux de référence en matrice pour plusieurs classes de substances prioritaires dans les eaux naturelles et des concepts pour la

¹⁴ Elordui-Zapatarietxe, Saioa, Fettig, Ina, Philipp Rosemarie, Gantois Fanny, Lalere Béatrice, Swart Claudia, Petrov Panayot, Goenaga Infante Heidi, Vanermen, Guido, Boom Gerard, Emteborg, Håkan. (2014). Novel concepts for preparation of reference materials as whole water samples for priority substances at nanogram-per-liter level using model suspended particulate matter and humic acids. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 407. 10.1007/s00216-014-8349-8.

préparation de «Matériaux d'essai» prêts à l'emploi. Le graphique ci-dessous présente le principe de l'approche dont la pertinence a pu être évaluée et validée dans le cadre du mandat M424. Ce mandat a abouti à la mise à disposition de 4 normes d'analyses pour eau brute (HAP, PBDE, OCP et TBT) répondant aux exigences de la DCE. Pour accompagner la mise en œuvre du protocole décrit dans le graphique, des recommandations sont formulées dans le paragraphe (2.5)

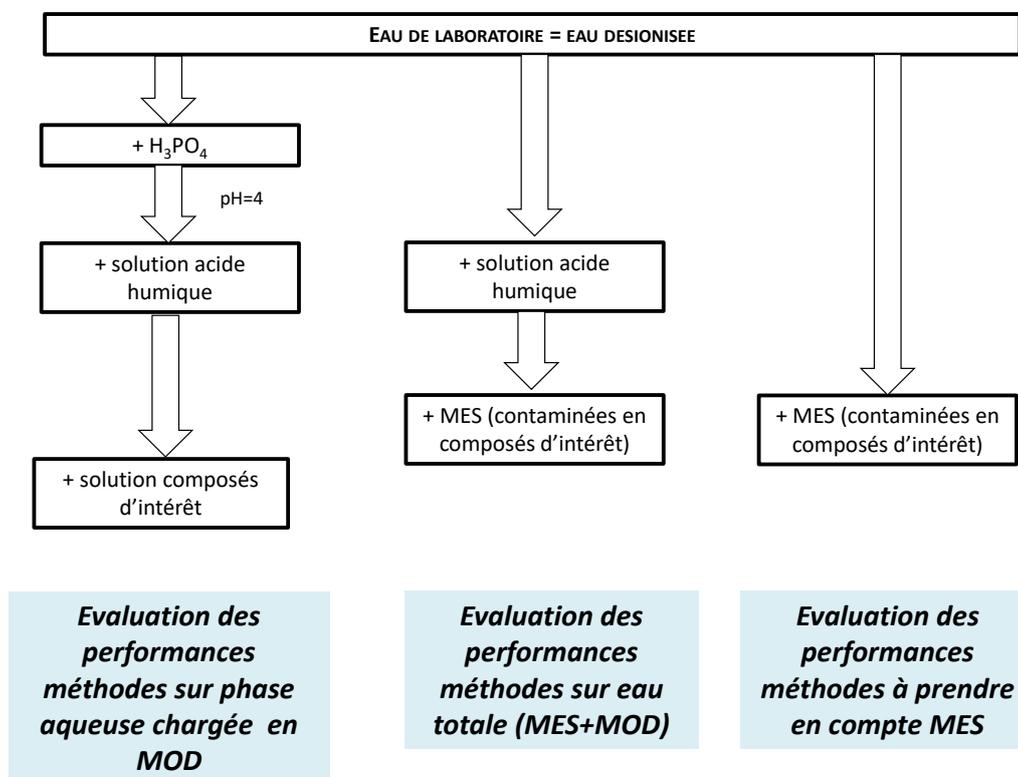


Figure 7 : Proposition de schéma de mise en œuvre pour la validation de méthodes d'analyse sur eau brute totale

2.6 RECOMMANDATIONS

Le fil conducteur de l'ensemble des études, protocoles et méthodes présentés dans les paragraphes amont est la représentativité/qualité des matrices/échantillons mis en œuvre. Ce paragraphe propose des recommandations sur la sélection et la préparation d'échantillons par les laboratoires.

2.6.1 Recommandations pour la sélection de sites d'étude

Les traitements statistiques appliqués aux données extraites de NAIADES relatives à la présence des substances organiques dans l'eau et dans les matières en suspension ont fourni une cartographie de la présence de substances organiques en lien avec les paramètres physico-chimiques des eaux ou des MES. Cela a permis de déterminer les conditions environnementales favorisant la présence des substances organiques sur la fraction MES [cf paragraphe 1]. Ces travaux pourraient être utilisés afin d'identifier des stations pertinentes qu'il faudrait prélever d'une part pour disposer de matrices représentatives, et d'autre part pour disposer de différents types d'eau et de différents types de MES en vue des études de partition dissout/totale.

2.6.2 Recommandations pour la préparation de matériaux d'essais représentatifs pour la validation des méthodes d'analyse

Recommandations générales :

Le dopage de la matrice aqueuse en substances d'intérêt n'est pas recommandé car elle ne permet pas de mimer les interactions entre ces substances et les fractions colloïdales/MES de l'échantillon. La préparation de matériaux d'essais aqueux basée sur l'ajout de fractions solides (MES) contaminées en substances d'intérêt est à privilégier.

Dans l'hypothèse où le dopage de la matrice aqueuse soit l'unique alternative, il est impératif de respecter un temps d'équilibrage avant d'engager la mise en œuvre de la méthode.

Quelles que soient les stratégies de mises en œuvre :

- un temps minimal d'équilibrage entre les substances ajoutées et la matrice compris entre 16¹⁵ et 24¹⁶ heures est recommandé. Il suppose que la stabilité des substances dans ces conditions spécifiées soit connue.
- le dopage des matériaux d'essai en composés d'intérêt doit être réalisé à l'aide de solvants adaptés tout en respectant un rapport maximal solvant/échantillon le plus faible possible. Il est recommandé de ne pas excéder une valeur max de solvants organiques de 0,1% (d'après ligne OCDE 106)
- Les analyses/études doivent être réalisées avec des méthodes dont le niveau de validation est suffisant pour pouvoir répondre à l'objectif de l'étude. Les étapes critiques de la méthode y compris les étapes amont de préparation de l'échantillon (filtration, lyophilisation etc..) doivent avoir fait l'objet de caractérisation spécifique (évaluation de rendements) pour éventuellement mettre en avant des pertes par sorption/volatilisation ou des contaminations
- L'utilisation d'étalons internes est recommandée pour fiabiliser et rendre plus robuste les résultats. L'ajout d'EI en amont à toutes les étapes de préparation pourrait permettre de compenser certains biais identifiés. Il est impératif que l'ajout d'EI dans les échantillons soit suivi d'un temps d'équilibrage suffisant (un temps de 16 à 24 heures est recommandé avant d'engager la mise en analyse.

Recommandations pour la sélection de matériaux MOD/COD représentatifs et mise en œuvre pour la validation des méthodes

Le tableau ci-dessous présente des éléments pour aider à la sélection de matériaux.

Tableau 1 : Eléments guides pour la sélection de matériaux MOD/COD représentatifs

	Avantages	Inconvénients/limites
Matériaux de référence (certifiés) IHSS	Homogénéité, stabilité connues Concentrations certifiées Caractérisation connue Meilleure comparabilité des études entre elles	Coût élevé Disponibilité limitée Manque de représentativité vis-à-vis des systèmes aquatiques nationaux
Substances humiques Aldrich	Coût Disponibilité Caractérisation connue Meilleure comparabilité des études entre elles	Manque de représentativité vis-à-vis des systèmes aquatiques nationaux
Matrices naturelles	Meilleure représentativité vis-à-vis des systèmes aquatiques nationaux	Coût Disponibilité limitée Caractérisation inconnue ou impliquant des coûts très importants Manque de comparabilité des études entre elles

Sur la base de l'analyse avantages/inconvénients, la recommandation de privilégier les substances humiques (Aldrich) est formulée car elle a démontré sa pertinence¹⁷. Les protocoles développés dans l'étude de Elordui et al. ont démontré leur robustesse et doivent être suivis.

¹⁵ Pr X31-131 « Qualité des sols – Caractérisation des méthodes d'analyses – Guide pour la détermination de la limite de quantification »

¹⁶ Lignes directrices OCDE 106

¹⁷ Elordui-Zapatarietxe, Saioa, Fettig, Ina, Philipp Rosemarie, Gantois Fanny, Lalere Béatrice, Swart Claudia, Petrov Panayot, Goenaga Infante Heidi, Vanermen, Guido, Boom Gerard, Emteborg, Håkan. (2014). Novel

Les points suivants sont particulièrement à considérer :

- Les niveaux cibles de concentrations en COD doivent être représentatifs des concentrations rencontrées dans les échantillons des programmes de surveillance
- Il est impératif de garantir l'homogénéité et la stabilité de la solution de substances humiques
- La concentration de la solution mère et des matériaux d'essais doit être vérifiée pour garantir la qualité des préparations.

Recommandations pour la sélection de matériaux MES représentatifs et mise en œuvre pour la validation des méthodes

Le tableau ci-dessous présente des éléments pour aider à la sélection de matériaux.

Tableau 2 : Éléments guides pour la sélection de matériaux MES représentatifs

	Avantages	Inconvénients/limites
Matériaux de référence (certifiés) solides	Homogénéité, stabilité connues Concentrations certifiées Caractérisation connue Meilleure comparabilité des études entre elles	Coût élevé Disponibilité limitée Manque de représentativité vis-à-vis des systèmes aquatiques nationaux Mise en œuvre nécessite des préparations spécifiques
Matrices naturelles sédiments	Meilleure représentativité vis-à-vis des systèmes aquatiques nationaux Disponibilité facile	Coût potentiel lié à l'échantillonnage Caractérisation inconnue ou impliquant des coûts très importants Mise en œuvre nécessite des préparations spécifiques Manque de comparabilité des études entre elles
Matrices naturelles MES	Meilleure représentativité vis-à-vis des systèmes aquatiques nationaux	Coût potentiel lié à l'échantillonnage Disponibilité limitée ou impliquant des processus de collecte lourde (centrifugation, pièges à MES) Caractérisation inconnue ou impliquant des coûts très importants Manque de comparabilité des études entre elles

Sur la base de l'analyse des avantages/inconvénients, la recommandation de privilégier des MRC ou des sédiments naturels est formulée d'autant plus qu'elle a démontré sa pertinence¹⁸. Les protocoles développés dans cette étude¹⁹ ont prouvé leur robustesse et doivent être suivis.

concepts for preparation of reference materials as whole water samples for priority substances at nanogram-per-liter level using model suspended particulate matter and humic acids. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 407. 10.1007/s00216-014-8349-8.

¹⁸ Elordui-Zapatarietxe, Saioa, Fettig, Ina, Philipp Rosemarie, Gantois Fanny, Lalere Béatrice, Swart Claudia, Petrov Panayot, Goenaga Infante Heidi, Vanermen, Guido, Boom Gerard, Emteborg, Håkan. (2014). Novel concepts for preparation of reference materials as whole water samples for priority substances at nanogram-per-liter level using model suspended particulate matter and humic acids. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 407. 10.1007/s00216-014-8349-8.

¹⁹ Elordui-Zapatarietxe, Saioa, Fettig, Ina, Philipp Rosemarie, Gantois Fanny, Lalere Béatrice, Swart Claudia, Petrov Panayot, Goenaga Infante Heidi, Vanermen, Guido, Boom Gerard, Emteborg, Håkan. (2014). Novel concepts for

Les points suivants sont particulièrement à considérer :

- Les niveaux cibles de concentrations en MES doivent être représentatifs des concentrations rencontrées dans les échantillons des programmes de surveillance tout en respectant une concentration de substances d'intérêt dans l'échantillon représentative pour la DCE. Il peut être proposé de cibler en première approche $10 \cdot \text{NQE}$ ou NQE si les performances de la méthode sont suffisantes (Incertitudes).
- Il est impératif de garantir l'homogénéité et la stabilité des matériaux solides préparés
- La caractérisation de la granulométrie des matériaux solides préparés doit être réalisée
- La concentration des substances d'intérêt dans les matériaux, la solution mère et les matériaux d'essais doit être vérifiée.

3. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le travail de 2018, qui a consisté à recueillir les connaissances disponibles et à réaliser une première mise en œuvre de la méthodologie d'étude élaborée, a permis d'identifier les verrous et les manques et de préciser les objectifs de travail pour 2019. Bien que les travaux n'aient pas pu être menés à leurs termes, principalement en conséquence du manque de données exploitables, les premiers traitements préliminaires de 2018 n'ont fait que renforcer le besoin de poursuivre les travaux sur le sujet. Il apparaît ainsi indispensable d'acquérir de nouvelles données expérimentales harmonisées et consolidées. Le travail réalisé en 2019 a permis de compléter les premiers éléments de conclusions du travail 2018 et également de repréciser certains concepts, proposer des plans d'expériences et formuler des recommandations pour déterminer/estimer les caractéristiques physicochimiques d'une substance, la partition fraction dissoute/MES, les performances d'une méthode d'analyse. Les éléments les plus importants sont repris ci-dessous :

- L'utilisation des données des BDD de surveillance, bien que source d'amélioration des connaissances pour établir ou supporter des recommandations, ne permet pas de s'affranchir de travaux spécifiques. Cependant, l'amélioration de la qualité des données bancarisées (fraction analysée compatible avec les techniques d'analyse mises en œuvre notamment) et la complétude des métadonnées nécessaires (champ méthode notamment) permettraient une exploitation future optimisée.
- Il ne paraît pas possible de s'affranchir à ce stade et sur la base des connaissances disponibles, de travaux méthodologiques de laboratoires pour acquérir des informations sur les propriétés physicochimiques manquantes ou plus robustes et également sur le comportement des substances (capacités de sorption). Considérant la complexité de ces derniers, il est évident qu'ils ne peuvent être menés par un laboratoire seul et qu'ils doivent avant tout être confiés à des laboratoires experts ou réseau de laboratoires et conduits selon des études spécifiques encadrées méthodologiquement et sur la base de méthodes de mesure validées.
- Il est critique que les laboratoires mettent en œuvre des méthodes validées et le démontrent sur une base d'éléments objectifs et selon des méthodologies éprouvées telles que recommandées dans ce document. Ceci doit s'appliquer aussi bien au niveau des méthodes internes que des normes.
- Sur le sujet de la normalisation, bien que cette problématique de validation des méthodes soit partagée par plusieurs experts, son portage au sein des normatifs est à ce jour complexe.
- A la suite des échanges avec les deux laboratoires de référence ISSeP et Rijkswaterstaat (action D3 du programme 2019), AQUAREF sort conforté dans l'intérêt de poursuivre cette réflexion au niveau européen, car s'est aussi une préoccupation forte exprimée par ces deux laboratoires. Le manque de lisibilité sur les données actuellement restituées au sein des programmes de surveillance est susceptible de présenter un biais non quantifiable et

d'engendrer des manques de comparabilité. La révision de la Directive qui devrait s'engager à court terme devra clarifier les exigences sur la question des fractions de surveillance des substances organiques.

Annexe 1 Liste des stations du bassin de l'agence de l'eau Rhin-Meuse retenues pour l'étude

Le grand canal d'Alsace à Rosenau (2000010), le Rhin à Rhinau (2001050), Le Rhin à Gamsheim (2001700), la Doller à Reiningue (2005700), la Thur à Staffelfelden (2010000), la Lauch à Herrlisheim-près-Colmar (2018000), La Fecht à Guemar (2021000), l'Ill à Illhaeusern (2022000), la Blind à Baldenheim (2022800), La Liepvrette à Hurst (2024000), l'Ill à Huttenheim (2025500), l'Andlau à Fegersheim (2029000), la Bruche à Holtzheim (2036000), l'Ill à la Wantzenau (2038000), la Moder à Schweighouse-sur-Moder (2042000), la Zorn à Bietlenheim (2044000), la Zorn à Drusenheim (2045000), la Moder à Auenhein (2045050), l'Eberbach à Leutenheim (2045500), la Sauer à Beinheim (2046000), La Seltzbach à Niederroedern (2047000), Le Rhin a Lauteboyurg-Karlsruhe (2047300), la Lauter à Lauterbourg (2047750), la Moselle à Chatel-Nomexy (2054500), la Moselle à Mereville (2057000), le Madon à Xeulley (2058000), la Moselle à Liverdun (2060750), la Meurthe à Thiaville (2066000), la Meurthe à Damelevieres (2070250), la Meurthe à Bouxieres (2074000), la Sielle à Chambrey (2081500), la Moselle à Blettange (2085000), l'Orne à Hatrize (2086200), l'Orne à Richemont (2089900), la Fench à Florange (2092000), la Moselle à Sierck (2094900), l'Alzette à Audun-le-Tiche (2094950), la Sarre à Sarreinsming (2099500), la Roselle à Morsbach (2103500), la Roselle à Petite-Roselle (2103800), la Bisten à Creutzwald (2103850), la Nied allemande à Guiglange (2104000), la Nied à Heckling (2106400), la Meuse à Goncourt (2106600), la Meuse à Bras-sur-Meuse (2112000), la Meuse à Inor (2114000), la Chiers à Carignan (21116000), la Meuse à Donchery (2117000), la Meuse à Nouzonville (2119000), la Semois à Haulme (2120000), la Meuse à Ham-sur-Meuse (2123000) et la Meuse à Givet (2124000).

Annexe 2 : Traitements statistiques multivariés

Il a été constitué un jeu de données au sein duquel est définie la fréquence de quantification pour 20 familles de substances pour chacune des 60 stations de suivi. Pour chaque famille, la fréquence de quantification n'est pas exprimée sous la forme d'une variable continue et monotone mais sous la forme d'une variable discrète possédant 5 classes : Absence de quantification (« Abs »), fréquence de quantification faible (« Low »), fréquence de quantification faible à modérée (« Md-Low »), fréquence de quantification modérée à élevée (« Md-High ») et fréquence de quantification élevée (« High »). Cette représentation des données implique l'utilisation de traitements statistiques factoriels spécialement développés pour analyser les variables discrètes catégorielles.

Avant l'application des traitements statistiques factoriels, une étape de sélection des variables à traiter a été réalisée. En effet, l'analyse de ce jeu de données montre que la majorité des stations de suivi présente une classe « Abs », indiquant qu'aucun composé organique n'a pu être quantifié pour cette famille. L'utilisation de ces données étant peu pertinente, le choix a ainsi été fait de ne considérer les familles pour lesquels le nombre de stations de suivi présentant une classe « Abs » est faible. Ce critère a conduit à ce que seules les 4 familles suivantes soient considérées dans les traitements statistiques : « Chlorobenzènes et mono-aromatiques halogénés », « HAP (Hydrocarbures, aromatiques, polycycliques, pyrolytiques) », « Organochlorés » et « PCB (arochlors, PCT, Dioxines, Furanes (PCDD, PCDF) ».

Les informations catégorielles fournies par ces 4 variables ont été transformées en un tableau disjonctif complet dans lequel chacune des 4 familles de contaminants organiques a été transformée en K variables binaires. Cette transformation permet d'obtenir un espace multidimensionnel permettant de caractériser chacune des 60 stations de suivi. Ce nuage a ensuite été projeté sur les deux axes orthogonaux maximisant le plus l'inertie de l'espace multidimensionnel. Les axes orthogonaux résultent de la combinaison à différents degrés des 4 variables catégorielles basées sur la fréquence de détection de 4 familles de substances organiques. La contribution de chacun des 4 variables catégorielles aux axes orthogonaux permet de déterminer quels sont les critères permettant de décrire les stations de suivi.

La projection de l'espace multidimensionnel sur les deux axes orthogonaux permet également de visualiser plus facilement le positionnement des stations de suivi les unes par rapport aux autres. Les stations de suivi qui partagent la même classe au sein d'une variable catégorielle sont aussi proches que possible. A l'inverse, les stations de suivi pour lesquelles, la catégorie est différente au sein d'une variable catégorielle sont aussi séparées que possibles. Ce traitement permet ainsi de regrouper les stations de suivi présentant majoritairement les mêmes classes pour chacune des 4 variables catégorielles. La lecture de ces résultats est facilitée par la projection des données sous forme de diagramme à double projection permettant de visualiser simultanément la position des stations de suivi les unes par rapport aux autres et leurs positionnements vis-à-vis des classes de chacune des variables catégorielles.

Dans un deuxième temps, les résultats issus du traitement statistique factoriel ont été croisés avec les résultats disponibles sur la fréquence de quantification des substances organiques dans la fraction dissoute. Pour assurer la cohérence avec les données utilisées pour caractériser la fraction MES, les mêmes familles de substances organiques (« Chlorobenzènes et mono-aromatiques halogénés », « HAP (Hydrocarbures, aromatiques, polycycliques, pyrolytiques) », « Organochlorés » et « PCB (arochlors, PCT, Dioxines, Furanes (PCDD, PCDF) ») ont été retenues pour la fraction dissoute. Ces données ont été agrégées pour calculer une fréquence de quantification globale dans la fraction dissoute. Celle-ci est exprimé sous la forme d'une variable catégorielle discrète possédant les 5 classes suivantes : Absence de quantification (« Abs »), fréquence de quantification faible (« Low »), fréquence de quantification faible à modérée (« Md-Low »), fréquence de quantification modérée à élevée (« Md-High ») et fréquence de quantification élevée (« High »).

Dans une dernière étape, un troisième type d'informations a été inclus dans les traitements statistiques. Celles-ci correspondent aux 5 paramètres physico-chimiques des eaux calculés pour chaque station de suivi. Ces paramètres ont été inclus sous la forme de variable continue.