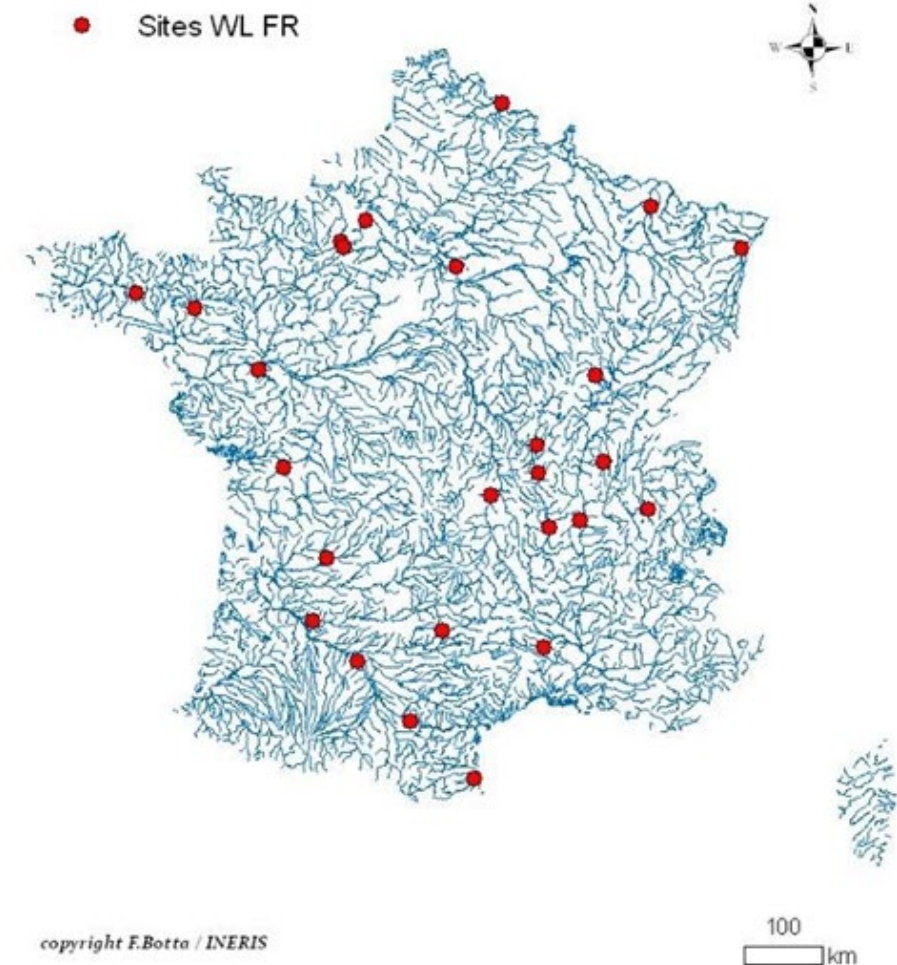


Surveillance DCE et prospection chimique : liste de vigilance



- La directive européenne 2013/39CE prévoit le principe, d'une surveillance, dans chaque état membre, des substances d'une liste dite « de vigilance » afin d'acquérir des données permettant la révision par la commission européenne de la liste des substances prioritaires.
- **Le principe :**
 - | Une liste de substances pour 2 ans = 1 cycle
 - | Les substances peuvent être maintenues au maximum sur 2 cycles
- **Choix des stations pour la liste de vigilance**

Choix français « pire cas » : Identification de 26 stations pérennes, réparties en métropole, ayant une pression anthropique avérée par les données antérieures



Substance (Acronyme)	MDL (µg/L)
17-alpha-Ethinylestradiol (EE2)	0.000035
17-beta-Estradiol (E2)	0.0004
Estrone (E1)	0.0004
Diclofenac (DICLO)	0.01
Erythromycin (ERY)	0.09
Clarithromycin (CLA)	0.09
Azithromycin (AZI)	0.09
Methiocarb (METH)	0.01
Oxadiazon (OXA)	0.088
Triallate (TRI)	0.067
Imidacloprid (IMID)	0.009
Thiacloprid (THIAC)	0.009
Thiamethoxam (THIAM)	0.009
Clothianidin (CLO)	0.009
Acetamiprid (ACE)	0.009
2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT)	3.16
2-Ethylhexyl 4-methoxycinnamate (EHMC)	6

Développements analytiques AQUAREF

Fiches méthodes sur le site AQUAREF

enjeu hormones relevé!

Lardy-Fontan, S., Le Diuron, V., Fallot, C. *et al.* *Accred Qual Assur* **23**, 285–295 (2018).
<https://doi.org/10.1007/s00769-018-1346-4>

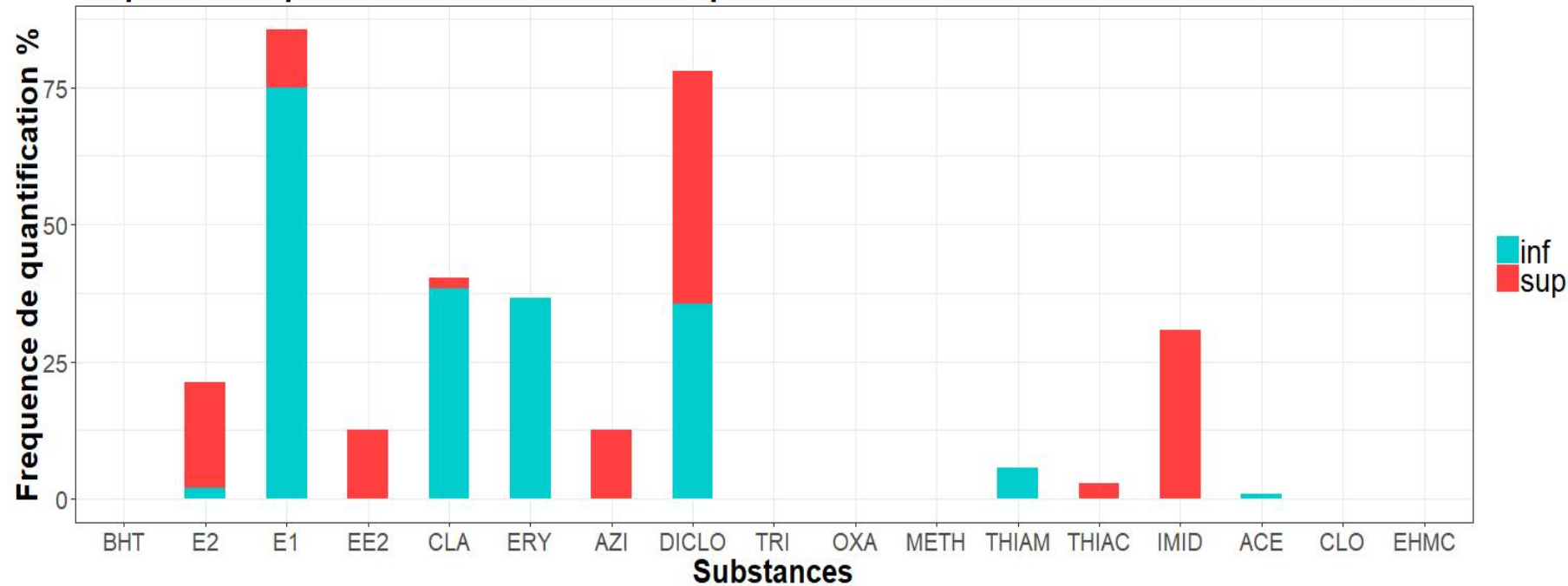
Campagnes en 2016 et 2017

Mars/avril et septembre /octobre

Soit 104 échantillons

Objectif de la liste de vigilance : évaluation du risque
concentrations à mettre en perspective des PNEC

frequence de quantification avec et sans dépassement de la PNEC

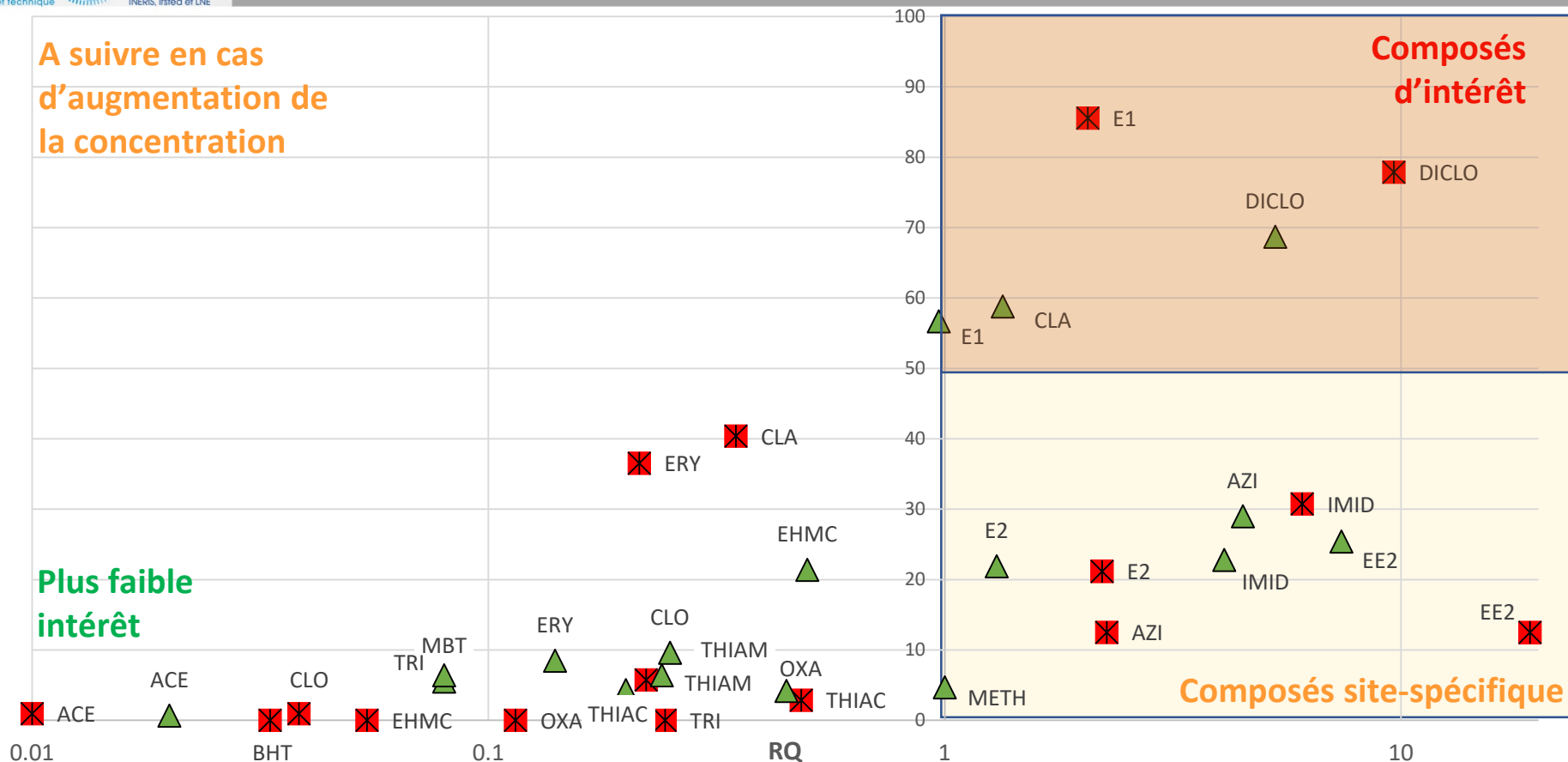


IMID, EE2 , E2, AZI : quand mesuré, dépassement de la PNEC quasi systématique
Diclofénac environ 50% des valeurs quantifiées > PNEC

Quantification frequency (%)

A suivre en cas d'augmentation de la concentration

Plus faible intérêt



RQ = taux de dépassement de la PNEC

Approche globale et par composé:

- Au niveau FR : Diclofénac /Estrone
- Au niveau EU Clarithromycine en plus
attention données européennes très hétérogènes

- Le principe de la liste de vigilance repose sur un renouvellement des molécules de la liste (présence sur 2 listes consécutives au maximum) en fonction de la qualité des données déjà acquises

Substance (Acronyme)	MDL (µg/L)	
17-alpha-Ethinylestradiol (EE2)	0.000035	Maintenance EU : données EU non suffisantes
17-beta-Estradiol (E2)	0.0004	
Estrone (E1)	0.0004	
Diclofenac (DICLO)	0.01	
Erythromycin (ERY)	0.09	
Clarithromycin (CLA)	0.09	
Azithromycin (AZI)	0.09	
Methiocarb (METH)	0.01	
Oxadiazon (OXA)	0.088	
Triallate (TRI)	0.067	
Imidacloprid (IMID)	0.009	Maintenance : changement d'usage (interdiction à sept 2019)
Thiacloprid (THIAC)	0.009	
Thiamethoxam (THIAM)	0.009	
Clothianidin (CLO)	0.009	
Acetamiprid (ACE)	0.009	
2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT)	3.16	
2-Ethylhexyl 4-methoxycinnamate (EHMC)	6	

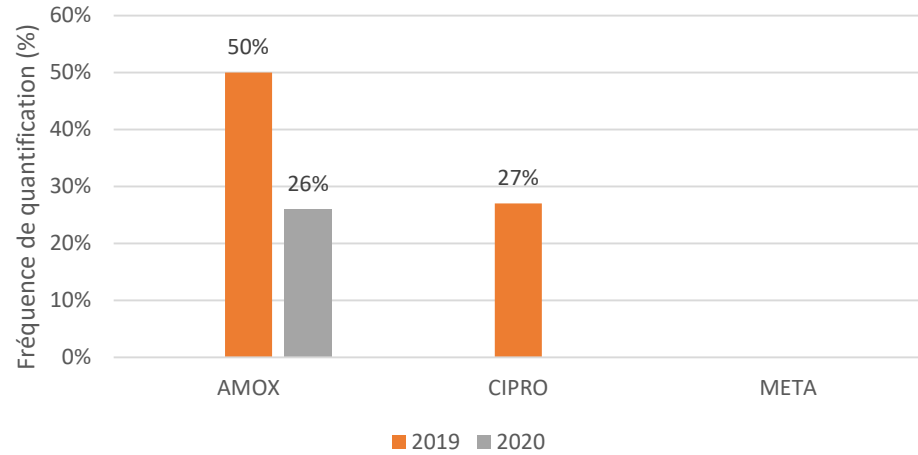
Les résultats FR répondent aux exigences
= pas de nouvelle campagne FR

Néonicotinoïdes ⁶			SPE - LC-MS-MS	8,3
Métaflumizone	139968-49-3	604-167-6	LLE - LC-MS-MS ou SPE - LC-MS-MS	65
Amoxicilline	26787-78-0	248-003-8	SPE - LC-MS-MS	78
Ciprofloxacine	85721-33-1	617-751-0	SPE - LC-MS-MS	89

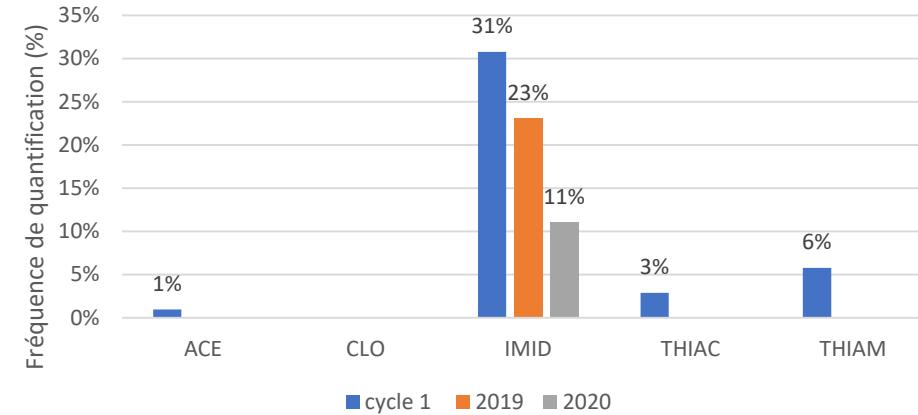
Les résultats 2016-2017 répondent aux exigences
Mais changement de pratique (interdiction)
= inclus dans les campagnes 2019-2020

Nouvelles substances
= inclus dans les campagnes 2019-2020

Nouvelles substances

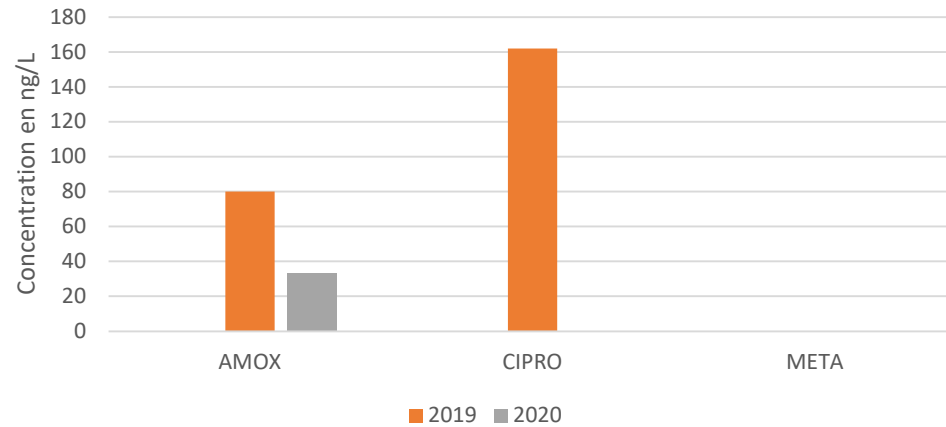


Néonicotinoïdes

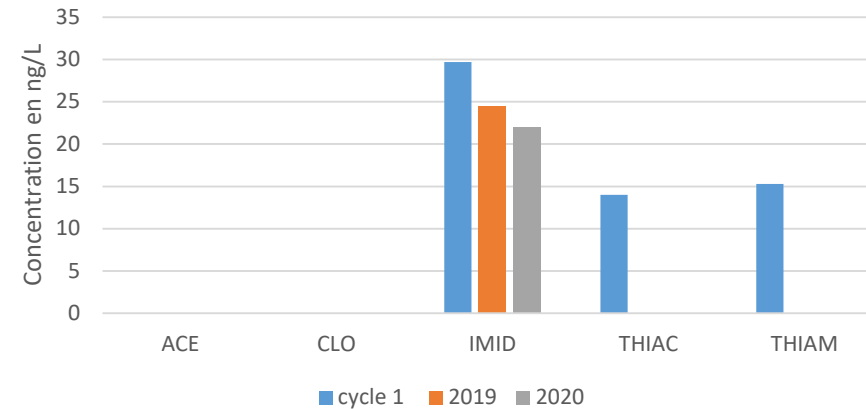


⇒ Effet de l'interdiction des néonicotinoïdes ?

Nouvelles substances



Néonicotinoïdes



3^{ème} cycle de la liste de vigilance

Nom de la substance/du groupe de substances	Numéro CAS ⁽¹⁾	Numéro UE ⁽²⁾	Méthode d'analyse indicative ⁽³⁾ ⁽⁴⁾	Limite maximale acceptable de détection de la méthode (en ng/l)
Métaflumizone	139968-49-3	604-167-6	LLE-LC-MS-MS ou SPE-LC-MS-MS	65
Amoxicilline	26787-78-0	248-003-8	SPE-LC-MS-MS	78
Ciprofloxacine	85721-33-1	617-751-0	SPE-LC-MS-MS	89
Sulfaméthoxazole ⁽⁵⁾	723-46-6	211-963-3	SPE - LC-MS-MS	100
Triméthoprim ⁽⁵⁾	738-70-5	212-006-2	SPE - LC-MS-MS	100
Venlafaxine et O-desméthylvenlafaxine ⁽⁶⁾	93413-69-5 93413-62-8	618-944-2 700-516-2	SPE - LC-MS-MS	6
Composés azolés ⁽⁷⁾			SPE - LC-MS-MS	
Clotrimazole	23593-75-1	245-764-8		20
Fluconazole	86386-73-4	627-806-0		250
Imazalil	35554-44-0	252-615-0		800
Ipconazole	125225-28-7	603-038-1		44
Metconazole	125116-23-6	603-031-3		29
Miconazole	22916-47-8	245-324-5		200
Penconazole	66246-88-6	266-275-6		1 700
Prochloraze	67747-09-5	266-994-5		161
Tébuconazole	107534-96-3	403-640-2		240
Tétraconazole	112281-77-3	407-760-6		1 900
Dimoxystrobine	149961-52-4	604-712-8	SPE - LC-MS-MS	32
Famoxadone	131807-57-3	603-520-1	SPE - LC-MS-MS	8,5

Substances déjà présentes dans la liste précédente

Nouvelles substances

Les résultats de la liste de vigilance permettent de mettre en lumière de nouvelles substances aux niveau EU / au niveau national avec des méthodes spécifiquement adaptées aux exigences

Quel devenir pour ces substances ?

Objectif initial EU : « révision par la commission européenne de la liste des substances prioritaires »

Apports du screening non ciblé à la surveillance prospective

Différentes actions autour du screening non ciblé:

- Réflexions sur la gestion de ce nouveau type de données (modalités de bancarisation, formats SANDRE ...)
- DEMO : Acquisitions d'informations par le NTS sur 20 stations: comparaisons entre laboratoires apports des différentes approches (échantillons, analyses, traitements ...)
Eléments pour mieux encadrer /décrire les résultats obtenus par ces approches
- EMNAT- NTS : Acquisitions d'empreintes sur les stations EMNAT : constitution d'une spectrothèque sur les 85 stations ESU (dont 15 sur les 3 campagnes) + 6 STEU

Moyens :

Appui sur l'action RSP-EIP pour les actions échantillonnage (20 stations, metro/dom)

Extraction centralisée des EAUX /SPE et POCIS

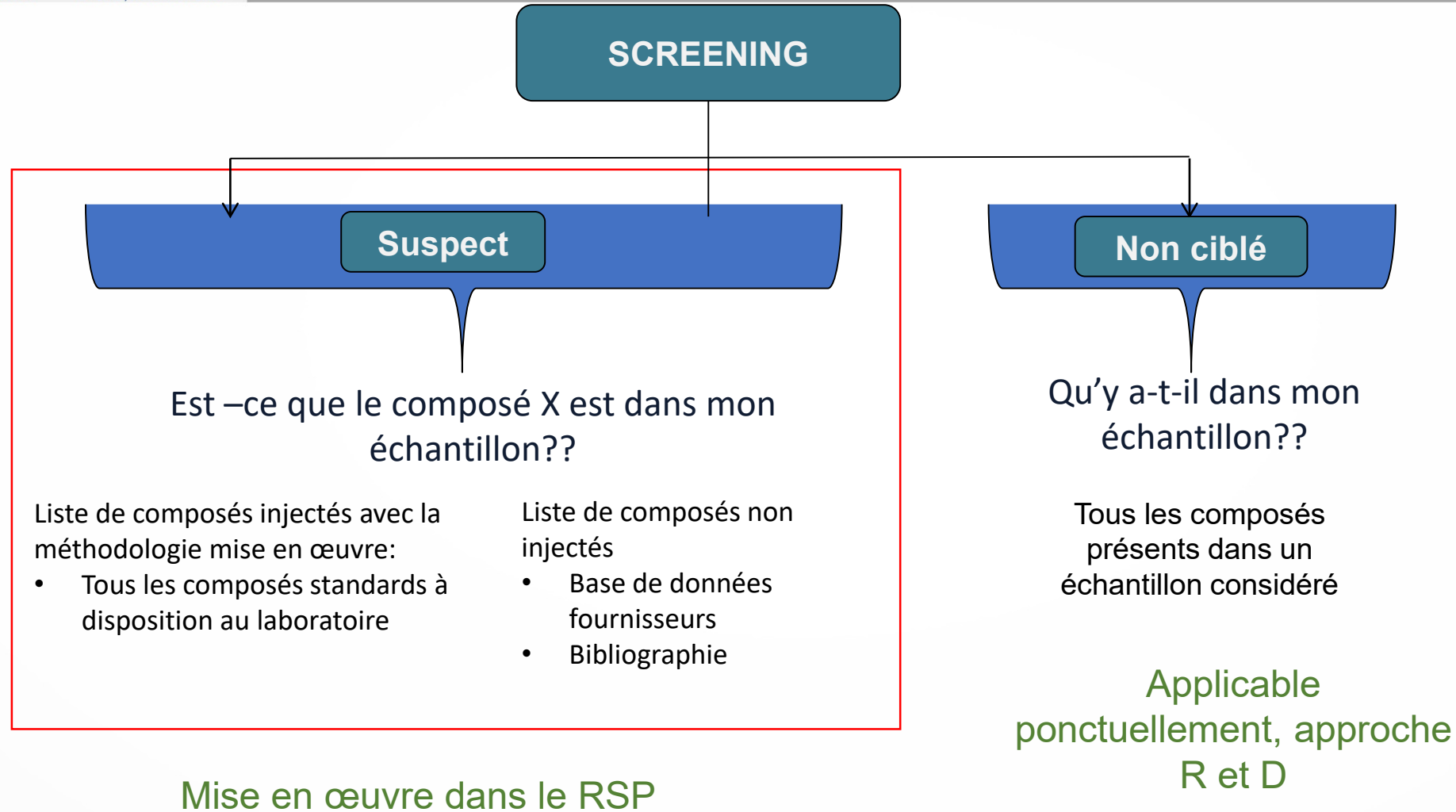
- Analyses dans 3 laboratoires en parallèle en LC/HRMS (ESI + et ESI -) et uniquement un en GC/HRMS
- Comparaison des approches d'analyse et de traitements (identiques / complémentaires) dans les 3 laboratoires pour la LC/HRMS
- Objectif traitements suspects des données

Questions :

Apports du screening environnemental à la surveillance?

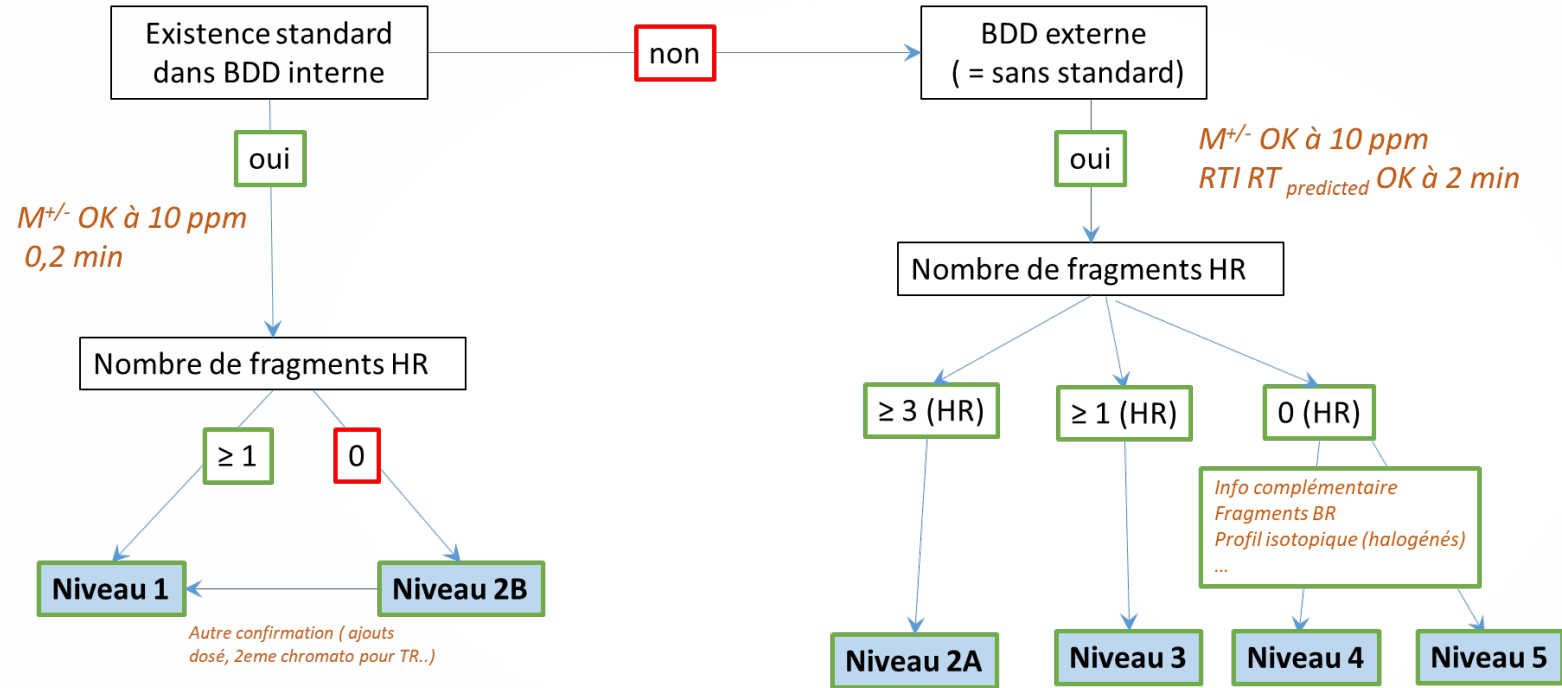
Comparaison des pratiques de traitements des données NTS ?

Aide à la définition des bonnes pratiques (analyses, QA/QC, traitements des données..) dans le cadre du RSP



Hiérarchisation des niveaux de confiance selon les critères d'identification

Basée sur Schymanski et al.



HR Haute réso ///BR basse Réso

Confiance dans l'identification

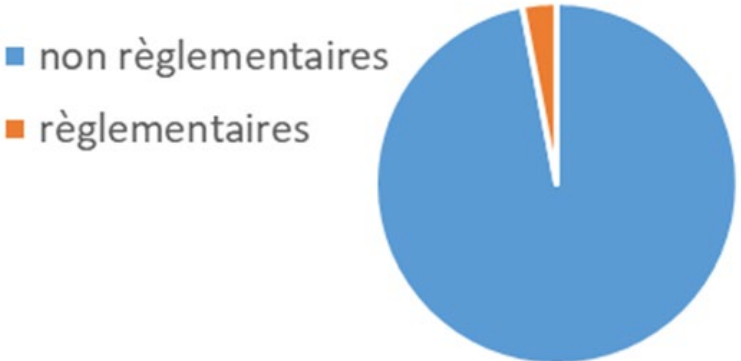
Niveau 1
Niveau 2 A/B

Niveau 3
Niveau 4
Niveau 5

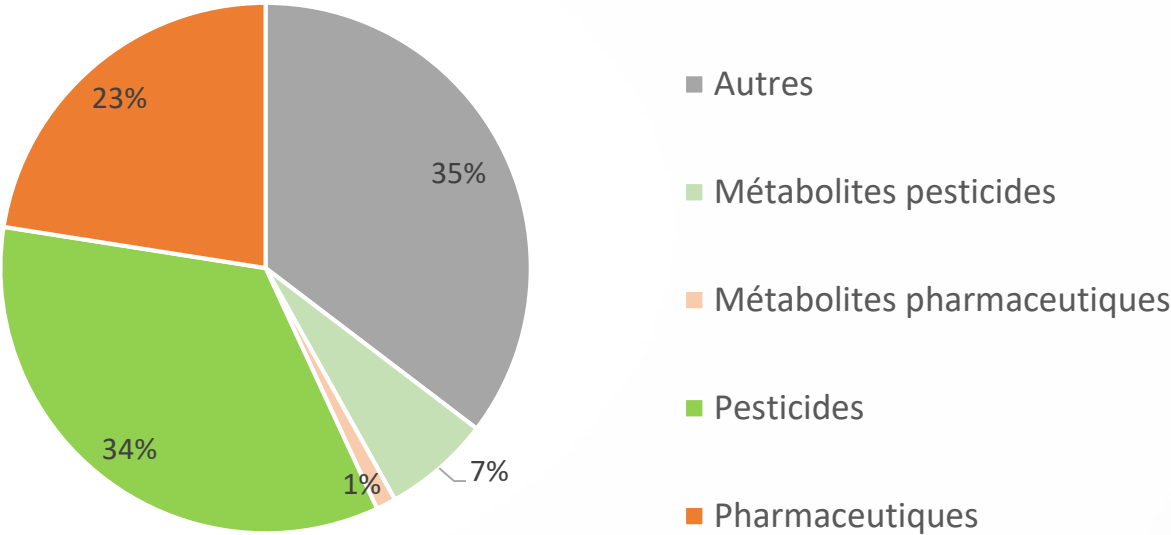
Restitution dans le rapport

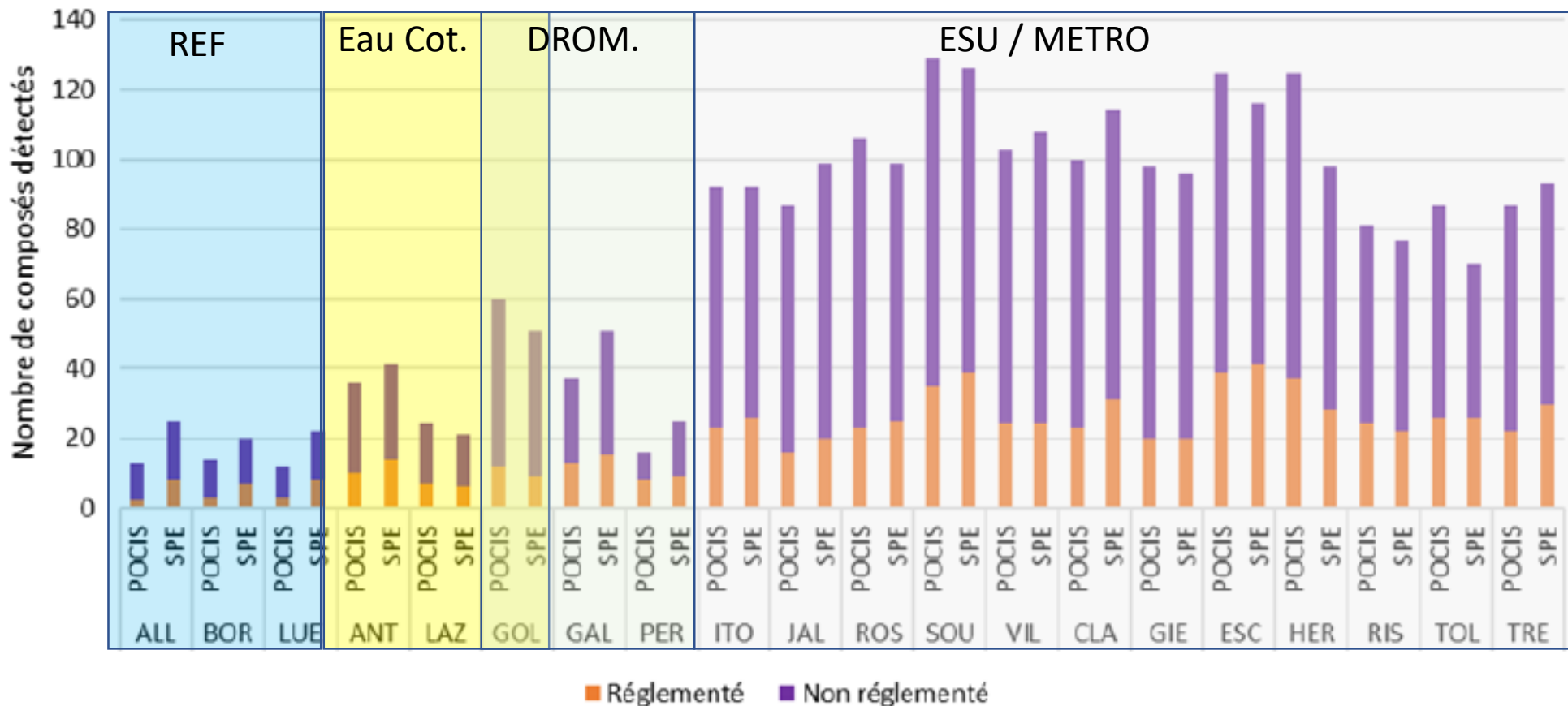
Informatif... mais très incertain.. comment communiquer ?

molécules recherchées
total 3945

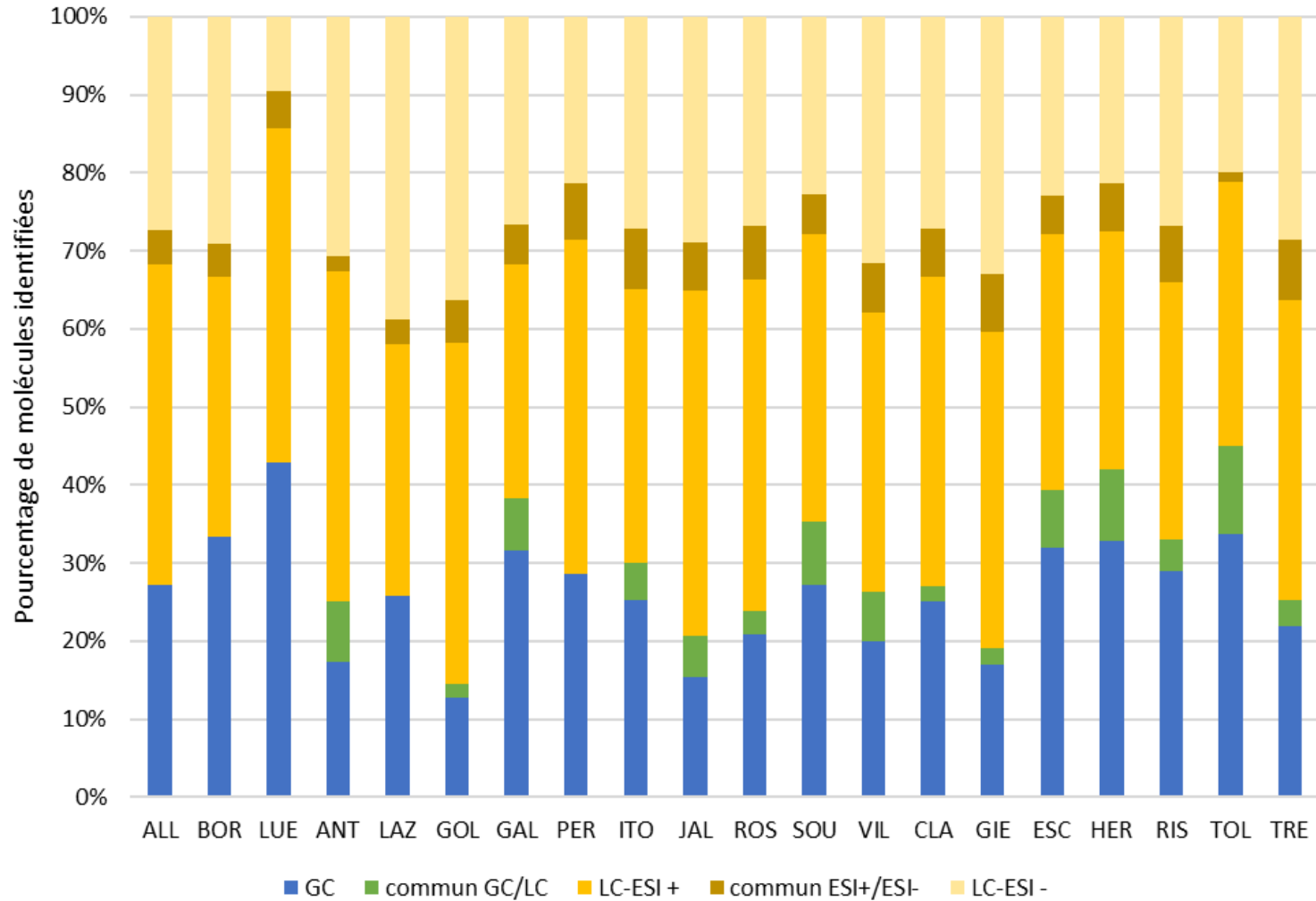


413 substances identifiées





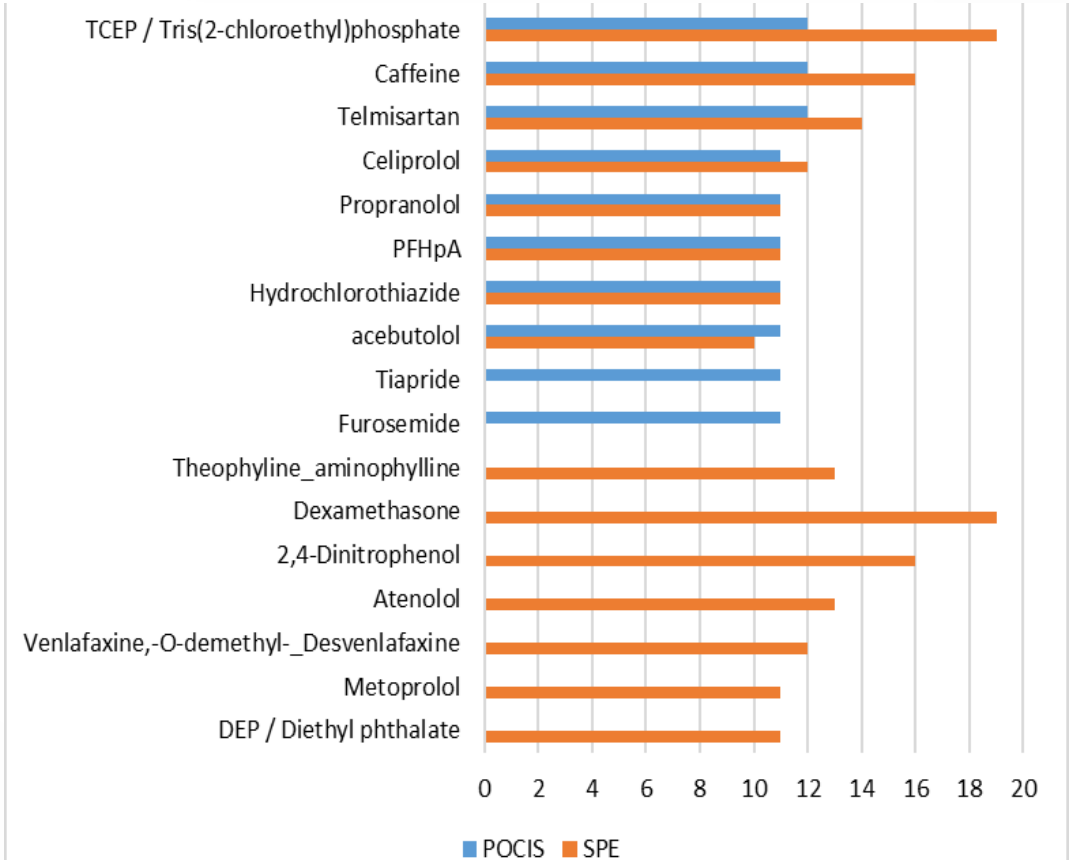
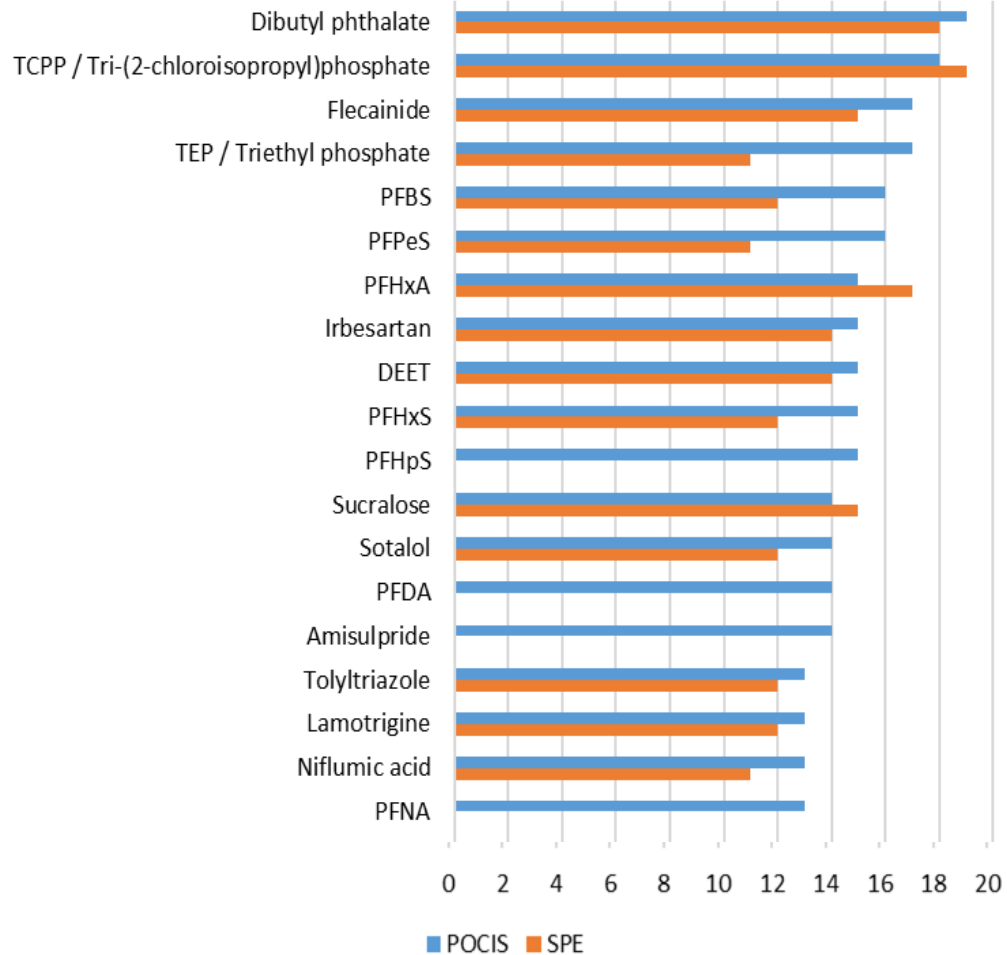
Un réel gain d'informations en termes de « prospective chimique » par les substances « non réglementées »
Nombre de substances augmente entre stations de référence/ stations anthropisées



Complémentarité des techniques analytiques

LC et GC permettent d'avoir une vision plus large
... mais toujours pas exhaustive !

Substances nouvelles les plus fréquemment détectées



Complémentarité entre POCIS/SPE

Des substances mises en évidence, parmi des pharmaceutiques, perfluorés, plastifiants ...

Action DEMO a permis une réelle prise en compte des besoins métrologiques pour du suivi « large échelle », des critères clefs (QA/QC) à prendre en compte, des données/métadonnées à renseigner, échanger ..
Action en cours en 2021 dans AQUAREF pour valoriser.

D 'un point de vue environnemental

Identification de molécules nouvelles sur les 20 stations = plus value du screening dans la démarche prospective.

Objectifs :

Anticiper les applications du screening environnemental en constituant une spectrothèque s'appuyant sur l'action lot A EMNAT

Moyens :

Bénéfice de l'infrastructure de prélèvement du lot A EMNAT

Résultats :

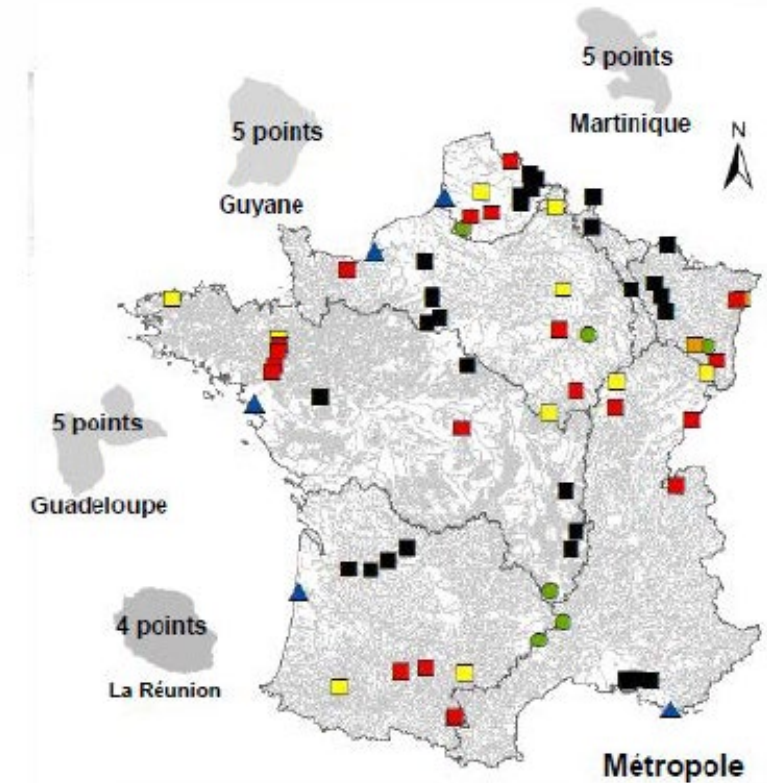
Empreintes NTS acquises en LL GC/HRMS et SPE UPLC/HRMS

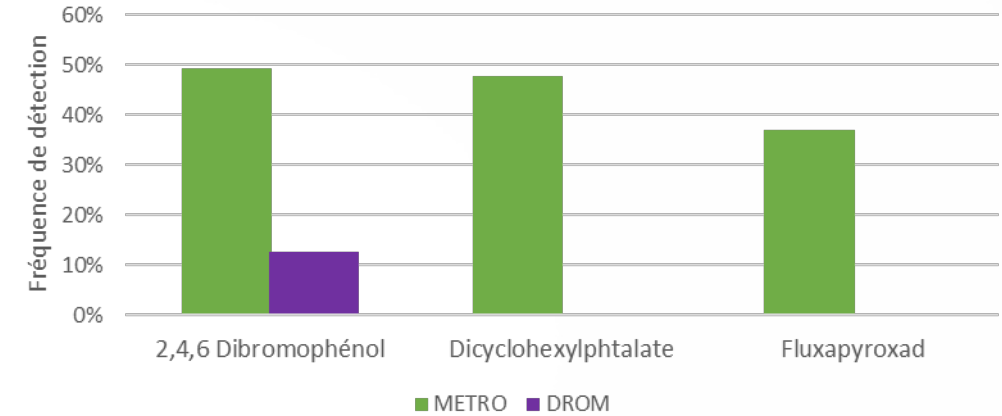
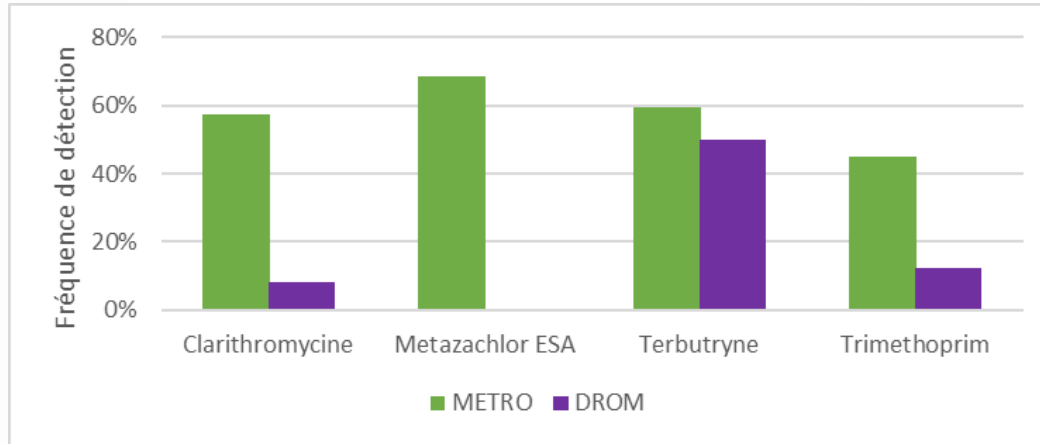
Sur 85 stations ESU ET Sur 6 STEU + ESU connexes

1 campagne toutes stations + 2 campagnes (15 stations, uniquement SPE LC/HRMS)

Traitement des données « démonstratif » pour quelques substances :

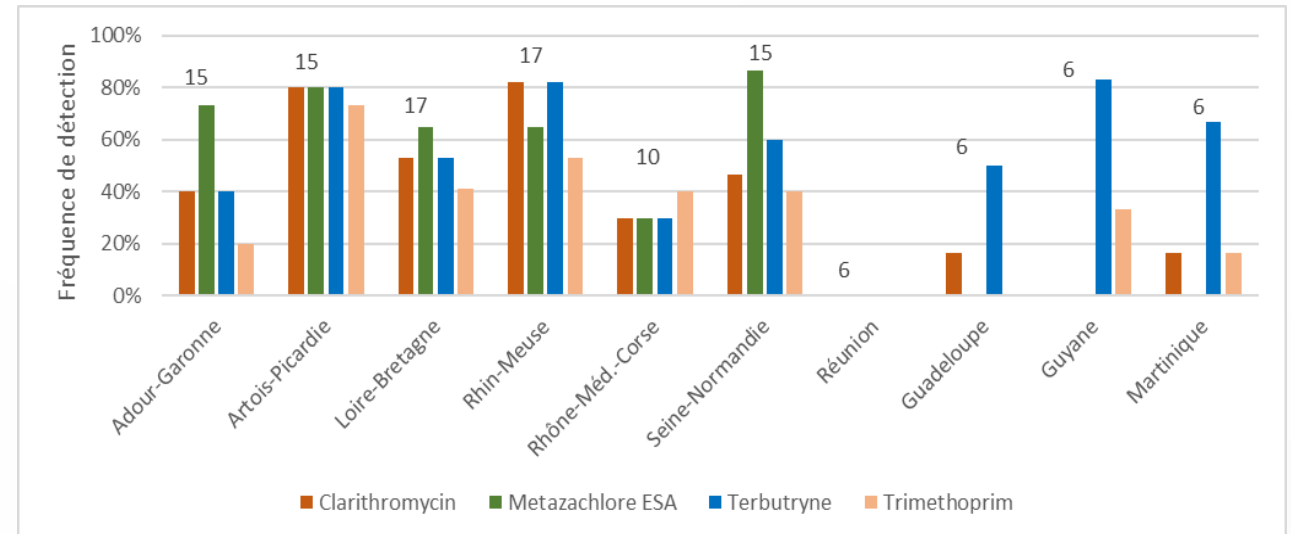
Focus sur 7 substances





D'un point de vue variabilité spatiale ..

Soutien pour établir des listes dédiées par agence ?
« Coup de sonde » pour 1ères investigations ?



Mise en évidence de saisonnalité?

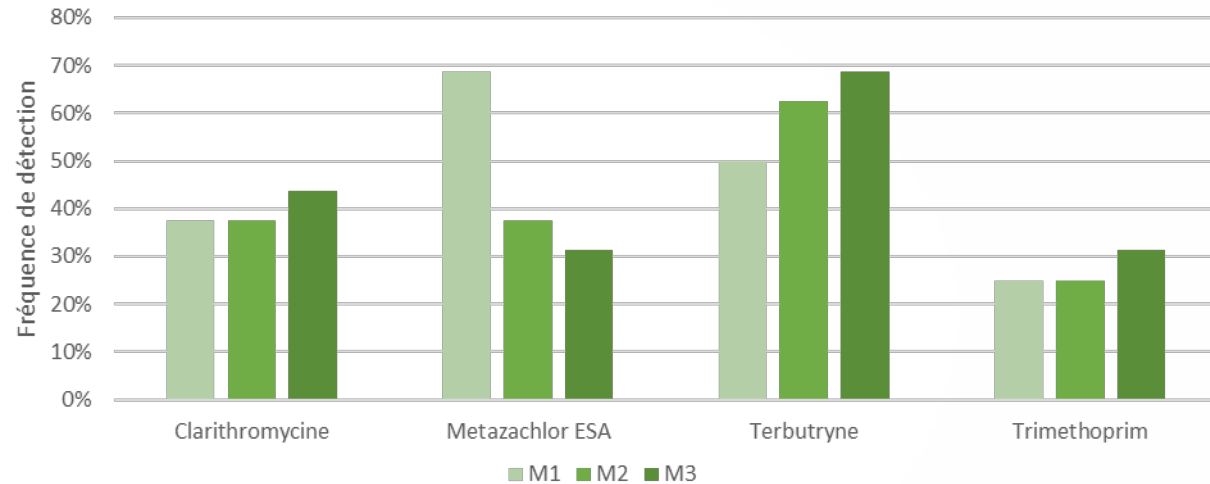
M1 mars-mai

M2 septembre

M3 novembre

Visible pour métazachlor ESA ?

A explorer pour d'autres substances ...



Conclusion :

Un jeu de données large

Essais : par Bassin, saisonnalité .. autres critères à prendre en compte : typologie des pressions

Permettant une recherche « rapide », pour 1ere approche ... qui trouve toute sa place dans l'approche nationale « prospection chimique »

Mise en œuvre en cours sur les STEU

Travail de traitement des données acquises sur les STEU pour l'identification de nouvelles substances d'intérêt
Action concomitante avec la révision de l'arrêté RSDE : quelle plus-value du screening non ciblé ?

Mise en œuvre à planifier sur les ESU ..

CONCLUSIONS GENERALES

Merci de votre attention ...