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

NOTE COMPLEMENTAIRE AU RAPPORT 2014
VOLETS EAUX LITTORALES ET CONTINENTALES

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

Décembre 2015

Programme scientifique et technique
Année 2015

Note de synthèse

Avec la participation de Pierre-François Staub, ONEMA

Avec le soutien de ONEMA et de

## Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2015, Action G « Méthodes et technologies innovantes », dans le cadre du partenariat ONEMA – Irstea 2013-2015. Il fait suite au rapport AQUAREF suivant : C Miège, N Mazzella, M Coquery, C Tixier, J-L Gonzalez, J-P Ghestem, A Togola, S Lardy-Fontan - Position du groupe AQUAREF sur la question de l'utilisation des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour le prochain cycle de surveillance (2016-2021) – Volet Eaux littorales– Rapport AQUAREF 2014 – 21 p.
Ces travaux sont dans la continuité des travaux de l'action II-B01 (Développement et optimisation des technologies innovantes de prélèvement et d'analyse) du programme Aquaref 2012.

Auteur (s) :

Cécile Miège, Irstea Lyon, Ingénieur de Recherche, cecile.miege@irstea.fr
Nicolas Mazzella, Irstea Bordeaux, Ingénieur de Recherche, nicolas.mazzella@irstea.fr
Anice Yari, Irstea Lyon, Ingénieur d'Etudes, anice.yari@irstea.fr
Marina Coquery, Irstea Lyon, Directrice de recherche, marina.coquery@irstea.fr
Céline Tixier, IFREMER Nantes, Cadre de Recherche, Celine.Tixier@ifremer.fr
Jean-Louis Gonzalez, IFREMER Toulon, Cadre de Recherche, Jean.Louis.Gonzalez@ifremer.fr
Jean-Philippe Ghestem, BRGM Orléans, Cadre de Recherche, jp.ghestem@brgm.fr
Anne Togola, BRGM Orléans, Cadre de Recherche, a.togola@brgm.fr
Sophie Lardy-Fontan, LNE, Cadre de Recherche, sophie.lardy-fontan@lne.fr

Avec la participation de :

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

## Les correspondants

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

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

Référence du document : Cécile Miège, Nicolas Mazzella, Anice Yari, Marina Coquery, Céline Tixier, Jean-Louis Gonzalez, Jean-Philippe Ghestem, Anne Togola, Sophie Lardy-Fontan – Position du groupe AQUAREF sur la question de l'utilisation des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour le prochain cycle de surveillance (2015-2021) – NOTE COMPLEMENTAIRE AU RAPPORT 2014 – VOLETS EAUX LITTORALES ET CONTINENTALES - Rapport AQUAREF-Irstea, 2015 – 21 p.

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

# Sommaire

**RESUME** ..... **5**

**ABSTRACT** ..... **6**

**1. CONTEXTE** ..... **7**

1.1 Le groupe d'experts AQUAREF doit statuer sur l'usage des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance ..... 7

1.2 Qu'est-ce qu'un échantillonneur intégratif passif (EIP) ? ..... 7

**2. LES ENJEUX DE L'ECHANTILLONNAGE POUR LA SURVEILLANCE DCE – LES OBJECTIFS A ATTEINDRE** ..... **8**

**3. DEMARCHE ADOPTEE PAR LE GROUPE AQUAREF POUR STATUER SUR L'INTERET DES EIP POUR LE PROCHAIN CYCLE DE SURVEILLANCE** ..... **10**

**4. POSITIONNEMENT DU GROUPE AQUAREF SUR LA QUESTION DE L'UTILISATION DES EIP POUR LE PROCHAIN CYCLE DE SURVEILLANCE - ENJEU DE RAPPORTAGE** ..... **12**

**5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES** ..... **19**

**6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES** ..... **20**

*Position du groupe AQUAREF sur la question de l'utilisation des échantillonneurs intégratifs passifs pour le prochain cycle de surveillance (2015-2021)*
*Note complémentaire au rapport 2014 – Volets Eaux littorales et continentales*

*C Miège, N Mazzella, M Coquery, C Tixier, J-L Gonzalez, J-P Ghestem, A Togola, S Lardy-Fontan*

## RESUME

Le groupe d'experts AQUAREF a été mobilisé pour statuer sur l'usage des échantillonneurs intégratifs passifs **(**EIP) dans le cadre de l'application de la Directive cadre sur l'eau (DCE). L'objectif de cette note 2015 est de compléter le rapport 2014 sur la possibilité du recours aux EIP par rapport à la surveillance réglementaire actuelle, pour ce qui concerne l'enjeu du rapportage DCE dans les Eaux littorales et continentales. Nous avons aussi considéré l'extraction des substances organiques hydrophobes par SBSE dans les échantillons ponctuels d'eau, qui permet de limiter les inconvénients du transport d'échantillons d'eau (dégradation des substances dans les échantillons d'eau, volume et poids des échantillons d'eau induisant un surcoût) pour les sites éloignés comme les Départements d'Outre-Mer.

Dans ce travail, ont été prises en compte d'une part les substances prioritaires de la Directive fille NQE (directive 2013/39/CE) pour lesquelles une NQE MA (norme de qualité environnementale en moyenne annuelle) existe; d'autre part les polluants spécifiques de l'Etat Ecologique (arrêtés français du 25/01/2010 et du 07/08/2015) et celles de la Directive Cadre Stratégie pour le Milieu Marin (directive DCSMM 2008/56/CE). La méthode de travail consiste à vérifier, pour chaque substance, si les méthodes conventionnelles d'échantillonnage et d'analyse (pratiquées au sein des laboratoires agréés pour la matrice eau) et les méthodes nouvelles (pratiquées par des laboratoires experts pour les technique SBSE et les EIP) permettent de répondre aux exigences réglementaires DCE (Limite de Quantification ≤ NQE/3). Le présent rapport fait la synthèse des connaissances actuelles sur le sujet. Au final, pour ce qui concerne les substances pertinentes de l'Etat Ecologique ces connaissances sont aujourd'hui encore très parcellaires pour comparer les performances in-situ des EIP avec la surveillance classique par prélèvements ponctuels. Le projet d'un exercice *in situ* de démonstration de la pertinence des EIP pour la surveillance (2016-2019) se fixera notamment pour objectif de combler ce manque de connaissance.

**Mots clés** : surveillance DCE, échantillonneurs intégratifs passifs (EIP), Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS), Semi Permeable Membrane Device (SPMD), Diffusive gradient in thin film (DGT), Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), Low Density PolyEthylene (LDPE), eaux littorales et continentales

*Position of the AQUAREF group of experts on the use of integrative passive samplers for the next water monitoring period (2015-2021)*
*Note, complementary to report 2014 – Coastal and continental waters*

*C Miège, N Mazzella, M Coquery, C Tixier, J-L Gonzalez, J-P Ghestem, A Togola, S Lardy-Fontan*

## ABSTRACT

The AQUAREF group of experts has been asked to take position on the use of passive integrative samplers (PIS) in a Water Framework Directive (WFD) context. The main objective of this 2015 present note is to complete (as much as possible) the 2014 report concerning the possibility of using PIS in comparison with current regulatory surveillance, for the WFD reporting in coastal and continental waters. The SBSE extraction technique was also taken into account for hydrophobic organic substances, as this technique limits the drawbacks of water samples transport (substance degradation in water samples, extra-cost induced by sample volume and weight) for remote sites like French overseas territories.

The AQUAREF group took in consideration: on the one hand the priority substances from the EQS directive (2013/39/CE directive) for which an EQS (environmental quality standard) defined as an annual average concentration is mentioned for water samples; on the other hand the specific pollutants for the determination of ecological state (25/01/2010 and 07/08/2015 French decrees) and the substances of the Marine Strategy Framework Directive (2008/56/EC directive). The methodology consists in checking, for each substances, if the sampling and analysis techniques, both conventional (used in laboratories which fulfill official criteria for water samples) and possible (for laboratories with SBSE and PIS expertise) can meet with the regulatory WFD requirements (Limit of Quantification ≤ EQS/3). This report summarizes the available knowledge regarding this question. As a conclusion, regarding the relevant substances for the determination of the ecological state, this knowledge is still very fragmentary, limiting the relevance of a comparison between PIS and classical sampling performances. The project of an *in situ* demonstration exercise concerning EIP relevance for water monitoring (2016-2019) shall aim at gathering useful information to progress on this question.

**Key-words** : WFD surveillance, passive integrative samplers (PIS), Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS), Semi Permeable Membrane Device (SPMD), Diffusive gradient in thin film (DGT), Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), Low Density PolyEthylene (LDPE), coastal and continental waters

# 1. CONTEXTE

## 1.1 LE GROUPE D'EXPERTS AQUAREF DOIT STATUER SUR L'USAGE DES ECHANTILLONNEURS INTEGRATIFS PASSIFS (EIP) POUR LA SURVEILLANCE

Suite à la réunion du 22 octobre 2013, rassemblant des représentants de l'ONEMA, d'AQUAREF et de la DEB, il a été décidé de mobiliser AQUAREF sur le sujet de l'applicabilité des échantillonneurs intégratifs passifs EIP dans les programmes de surveillance de la Directive cadre sur l'eau (DCE).

Lors de cette réunion, la démarche globale suivante, en trois étapes, a été proposée :
1- Démontrer la possibilité et l'intérêt du recours aux EIP par rapport à la surveillance réglementaire actuelle ;
2- Définir les conditions de mise en œuvre d'une surveillance par les EIP ;
3- Evaluer la faisabilité de cette mise en œuvre.

L'objectif de cette note 2015, qui complète la note 2014 (restreint au volet Eaux littorales), est de faire le point sur l'intérêt du recours aux EIP par rapport à la surveillance réglementaire actuelle (étape 1 ci-dessus), pour les eaux littorales et continentales.

## 1.2 QU'EST-CE QU'UN ECHANTILLONNEUR INTEGRATIF PASSIF (EIP) ?

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

Différents échantillonneurs intégratifs, à un stade plus ou moins avancé de recherche et développement, sont disponibles aujourd'hui pour l'échantillonnage de substances

organiques et métalliques. Ceux sur lesquels un plus grand nombre de données sont disponibles sont (Mazzella et al., 2011) :

- Pour les substances organiques hydrophobes (logKow > 3) : les SPMD (Semi Permeable Membrane Device), les membranes LDPE (Low Density PolyEthylene), les membranes en silicone (polydiméthylsiloxane) ;

- Pour les substances organiques hydrophiles (logKow < 3) : le POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) ;

- Pour les éléments traces métalliques : la DGT (Diffusive Gradient in Thin film).

A noter que les échantillonneurs intégratifs sont aussi communément appelés échantillonneurs « passifs ». Le terme « passif » signifie que l'échantillonnage se fait par diffusion chimique passive (i.e. sans apport d'énergie). Cependant, l'aspect de diffusion chimique passive est aussi le fait de plusieurs autres techniques d'extraction de laboratoire comme la SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction), qui ne permettent pas un échantillonnage intégratif dans le temps.

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

## 2. LES ENJEUX DE L'ECHANTILLONNAGE POUR LA SURVEILLANCE DCE – LES OBJECTIFS A ATTEINDRE

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

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

2009/90/CE, dite « QAQC ». C'est l'approche principale utilisée jusqu'à présent dans la mise en place de programmes de surveillance liés à la DCE notamment à travers la mise en place d'un arrêté agrément des laboratoires. Dans ce texte, l'exigence minimale est que la LQ soit inférieure ou égale à NQE/3. Ce texte impose aussi des contraintes sur l'incertitude de mesure (50% à k=2) à une teneur dans le milieu égale à la NQE.

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

AQUAREF s'est placé principalement dans le cadre de l'enjeu de rapportage DCE qui est le principal enjeu qui lui est fixé pour le moment pour l'appui à la préparation des avis concernant l'agrément des laboratoires : dans ce cadre, il s'agit de statuer sur les performances des méthodes actuelles, la pertinence et l'applicabilité des EIP pour le prochain cycle de surveillance. Par ailleurs, seules les considérations liées aux performances d'échantillonnage et d'analyse ont été prises en compte dans ce rapport (i.e. limites de quantification acceptables ou non). Les considérations de coût, de temps de transport n'ont ainsi pas été prises en compte.

## 3. DEMARCHE ADOPTEE PAR LE GROUPE AQUAREF POUR STATUER SUR L'INTERET DES EIP POUR LE PROCHAIN CYCLE DE SURVEILLANCE

Dans ce travail, le groupe AQUAREF a pris en compte d'une part les substances prioritaires de la Directive 2013/39/CE ; d'autre part les substances de l'Etat Chimique et Ecologique (arrêtés français du 25/01/2010 et du 07/08/2015) et celles de la Directive Cadre Stratégie pour le Milieu Marin (Directive DCSMM 2008/56/CE). Par ailleurs, ne sont considérées que les substances à surveiller dans les eaux. Ainsi, le mercure ne fait pas partie des substances considérées dans ce rapport, étant donné que la NQE en moyenne annuelle (MA) a été supprimée dans la Directive 2013/39/CE. La NQE en concentration maximale admissible (CMA) est maintenue et la surveillance est prévue dans la matrice biote. Il est rappelé qu'il est possible de mesurer le mercure dans l'eau avec un EIP spécifique (cf. Fiche méthode AQUAREF). Au total, 96 substances ont été considérées.

Pour chacune de ces substances, les informations listées ci-dessous ont été répertoriées :

- Le nom de la substance ;
- La NQE en moyenne annuelle dans l'eau (MA : Moyenne Annuelle) ;

Pour information, nous avons également reporté la valeur des NQE dans le biote si la substance à surveiller dans l'eau est aussi destinée à être surveillée dans le biote.

- Les données du site Labeau (http://www.labeau.ecologie.gouv.fr/index.php) concernant les laboratoires agréés sur la matrice eau et les performances annoncées (LQ). Dans la mesure du possible, les données utilisées sont issues d'une extraction de données pour l'année 2016 ; si aucune donnée n'est disponible en 2016, nous avons utilisé les données extraites pour l'année 2013. Une distinction est faite entre eaux littorales et eaux continentales.
- Si disponibles, les données de performances obtenues par la technique SBSE lors des dernières campagnes en eaux littorales organisées par l'IFREMER dans les DOM (i.e. données de LQ obtenues par un laboratoire expert et suivant une méthode non précisée et potentiellement différente de la méthode exigée des

laboratoires prestataires dans l'agrément). Les LQ fournies par ce laboratoire expert sont probablement inférieures (i.e. offrent de meilleures performances) aux LQ qui pourraient être validées en appliquant les référentiels de validation NF T90 210 et NF EN ISO 11352, référentiels qui sont imposés aux laboratoires agréés et accrédités.

- Si disponibles, les données de performances relatives aux échantillonneurs intégratifs utilisés dans les conditions des campagnes récentes. Ces données de LQ sont potentiellement inférieures (i.e. offrent de meilleures performances) à celles qui pourraient être validées dans des laboratoires de routine.
- Si disponibles, les données issues de la base de données QUADRIGE de l'Ifremer (http://envlit.ifremer.fr/infos/glossaire/q/quadrige_base_quadrige_de_l_ifremer) pour les années 2008-2009. Il s'agit de données issues de laboratoires prestataires. Les limites de quantification sont potentiellement légèrement surestimées, compte tenu de l'évolution des instruments de mesures depuis cette période. En effet, les capacités des laboratoires ayant progressé depuis cette période, il est probable que ces mêmes laboratoires puissent actuellement atteindre des LQ plus basses.

Le **Tableau 1**, en fin de partie IV, récapitule l'ensemble de ces données pour chacune des 96 substances. Les substances auxquelles il est attribué un numéro dans la première colonne de gauche correspondent aux substances de l'Etat Chimique telles que listées dans l'arrêté du 7 août 2015. Viennent ensuite 30 substances (sans numéro) correspondant à des polluants spécifiques de l'état écologique.

La méthode de travail consiste à vérifier, pour chaque substance, si les méthodes conventionnelles d'échantillonnage et d'analyse actuelles (laboratoires agréés pour matrice eau) et pressenties (laboratoires experts pour technique SBSE et EIP) permettent de répondre aux exigences réglementaires DCE (LQ ≤ NQE/3). Le groupe de travail a finalement accepté le critère LQ < NQE/2 en misant sur une prochaine amélioration des techniques analytiques. Dans le **Tableau 1**, les 6 colonnes de droite renseignent par un code couleur sur la pertinence ou non de la stratégie d'échantillonnage (en colonne) pour chaque substance (en ligne) : le code est vert si la

surveillance est possible, rouge si elle n'est pas possible, et orange s'il y a trop peu de données disponibles pour statuer.

## 4. POSITIONNEMENT DU GROUPE AQUAREF SUR LA QUESTION DE L'UTILISATION DES EIP POUR LE PROCHAIN CYCLE DE SURVEILLANCE - ENJEU DE RAPPORTAGE

Plusieurs substances de la directive disposent d'une NQE exprimée en concentration maximale admissible (CMA). Pour répondre à cette exigence de surveillance de concentration à ne pas dépasser, le groupe AQUAREF rappelle que les données issues des échantillonneurs intégratifs ne sont pas pertinentes. En effet, ces outils, conçus pour intégrer une concentration sur une durée d'exposition (de quelques jours à quelques mois), ne permettent pas de renseigner sur d'éventuels pics de pollution et autres phénomènes de fluctuation des concentrations dans les milieux. Toutefois, même pour la NQE CMA, il n'est pas établi que les caractérisations attendues par EIP soient plus mauvaises que celles obtenues aujourd'hui avec un échantillonnage ponctuel classique opéré à une fréquence mensuelle. En effet, l'échantillonnage ponctuel conduit bien souvent à ne pas échantillonner lors de l'occurrence de pics polluants.

Par ailleurs, la directive impose aujourd'hui de travailler sur la fraction brute (totale) pour les micropolluants organiques, et sur la fraction dissoute pour les métaux. Pour échantillonner ces fractions, le groupe AQUAREF rappelle que les EIP ne sont pas adaptés. En effet, ces outils sont conçus pour échantillonner une fraction équivalente à une fraction proche de la fraction dissoute pour les micropolluants organiques et une fraction labile potentiellement différente de la fraction dissoute pour les métaux. L'utilisation des EIP pour la surveillance DCE implique donc que les fractions d'étude soient remises en question. A court terme, une réflexion reste à mener pour définir les zones applicables de ces outils dans les eaux littorales et continentales, en fonction des données existantes sur les teneurs en matière en suspension des eaux. A noter que des discussions sont actuellement en cours dans le cadre des travaux AQUAREF sur l'appui aux textes règlementaires et aux politiques publiques concernant une possible

redéfinition des fractions à analyser pour certaines substances. Ces discussions pourraient ainsi ouvrir la voie à une remise en question des fractions d'études dans le cadre de la problématique EIP.

Pour compléter le rapport 2014, nous présentons ici une synthèse des conclusions, remises à jour avec les données disponibles, pour les eaux littorales et continentales (cf. **Tableau 1**). A noter que dans les eaux littorales, les polluants spécifiques de l'état écologique (i.e. les 30 substances en bas du **Tableau 1**) ne sont actuellement pas soumis à surveillance, sauf cas de la chlordécone aux Antilles (MEEDDM, 2010). Dans le Tableau 1, les cases correspondant à ces substances sont identifiées en jaune.

Les grandes conclusions sont les suivantes :

- Au regard de la colonne désignant l'EIP le plus adapté pour la substance considérée (5ème colonne du **Tableau 1**) : toutes les substances étudiées peuvent être associées à un EIP (i.e. qui les accumule) sauf **l'AMPA et le glyphosate qui ne sont accumulés dans aucun des EIP classiques actuels** (code couleur rouge). Pour certaines substances, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de confirmation que l'EIP les accumulait efficacement (et pas de donnée de calibration publiée), mais nous donnons néanmoins le nom de l'EIP qui semble adapté *a priori* (signalé par un point d'interrogation et le code couleur orange).

- Pour ce qui concerne la surveillance par EIP et par rapport aux NQE à atteindre :
    - Elle est adaptée (vert) pour 19 substances dans les eaux littorales et 24 substances dans les eaux continentales.
    - Elle est inadaptée (rouge) pour 8 substances dans les eaux littorales et 11 substances dans les eaux continentales :
        - l'AMPA et le glyphosate car aucun EIP actuel ne les accumule ;
        - le dichlorvos car la NQE n'est pas atteinte[1] ;

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

- et les 7 substances volatiles (indiquées par la mention « aucun (volatile) » dans la colonne indiquant l'EIP correspondant). A noter que ces substances volatiles ne sont pas pertinentes à mesurer dans les eaux marines (Claisse, 2009 ; Bocquené et al., 2011).

  - Nous ne pouvons pas statuer (orange) pour 40 substances dans les eaux littorales et 61 substances dans les eaux continentales ; soit par manque d'information sur les LQ atteintes avec les EIP désignés, soit par le fait que ces substances n'ont pas encore de NQE évaluée.

- Pour ce qui concerne la surveillance par échantillonnage ponctuel d'eau et par rapport aux NQE à atteindre :
  - Elle est adaptée (vert) pour 30 substances dans les eaux littorales et 42 substances dans les eaux continentales.
  - Elle est inadaptée (rouge) pour 14 substances dans les eaux littorales et 27 substances dans les eaux continentales.
  - Nous ne pouvons pas statuer (orange) pour 23 substances dans les eaux littorales et 27 substances dans les eaux continentales, soit par manque d'information sur les LQ atteintes dans l'eau par les laboratoires agréés, soit par le fait que ces substances n'ont pas encore de NQE évaluée.

- Pour ce qui concerne la surveillance par échantillonnage ponctuel puis extraction par la technique SBSE et par rapport aux NQE à atteindre :
  - Elle est adaptée (vert) pour 14 substances dans les eaux littorales et 17 substances dans les eaux continentales.
  - Elle est inadaptée (rouge) pour 12 substances dans les eaux littorales et 10 substances dans les eaux continentales.
  - Nous ne pouvons pas statuer (orange) pour 41 substances dans les eaux littorales et 69 substances dans les eaux continentales, soit par manque d'information sur les LQ atteintes par SBSE (avec un laboratoire expert), soit par le fait que ces substances n'ont pas encore de NQE évaluée.

---

actuellement par les échantillonneurs intégratifs POCIS (par des laboratoires de recherche) est de 1 ng/L et ne permet pas non plus de répondre à la valeur réglementaire pour le dichlorvos.

Récapitulatif du nombre de substances pour lesquelles la surveillance est adaptée, non adaptée, ou pour lesquelles il manque des connaissances pour statuer :

| | Surveillance eaux littorales | | | Surveillance eaux continentales | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | EIP | Ponctuel eau | Ponctuel SBSE | EIP | Ponctuel eau | Ponctuel SBSE |
| Adaptée | 19 | 30 | 14 | 24 | 42 | 17 |
| Inadaptée | 8 | 14 | 12 | 11 | 27 | 10 |
| Manque de connaissance | 40 | 23 | 41 | 61 | 27 | 69 |
| Surveillance non requise | 29 | 29 | 29 | 0 | 0 | 0 |

**Tableau** 1 : Etat des connaissances sur la surveillance des substances par échantillonnage intégratif passif, échantillonnage ponctuel d'eau ou échantillonnage ponctuel SBSE.

| | | | | | | | LQ en µg/L | | | | | Surveillance adaptée dans eaux littorales | | | Surveillance adaptée dans eaux continentales | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | NQE | | | Echantillonnage ponctuel | | | | Echantillonnage intégratif | Echantillonnage ponctuel | | Echantillonnage intégratif | Echantillonnage ponctuel | | Echantillonnage intégratif |
| N° arrêté surveillance | CODE SANDRE | PARAMÈTRE | EIP correspondant | NQE MA eaux littorales 2013 (µg/L) | NQE MA eaux continentales 2013 (µg/L) | NQE biote 2013 (µg/kg) | Labeau2013 Médiane | Labeau2016 Médiane (Continental) | Labeau2016 Médiane (Littoral) | LQ SBSE labo expert | LQ EIP /labo expert / exposition 20j (hydrophobes) ou 15j (hydrophiles) ou 7 j (métaux) | Eau | SBSE | EIP correspondant | Eau | SBSE | EIP correspondant |
| 1 | 1101 | Alachlore | POCIS | 0,3 | 0,3 | | 0,015 | 0,02 | 0,015 | 0,0045 | 0,0002 | | | | | | |
| 2 | 1458 | Anthracène | SPMD et membrane silicone | 0,1 | 0,1 | | 0,01 | 0,005 | 0,005 | 0,0005 | 0,00003 | | | | | | |
| 3 | 1107 | Atrazine | POCIS | 0,6 | 0,6 | | 0,02 | 0,02 | 0,02 | | 0,0003 | | | | | | |
| 4 | 1114 | Benzène | Aucun (volatile) | 8 | 10 | | 0,5 | 0,5 | 1 | | | | | | | | |
| 6 | 1388 | Cadmium et ses composés | DGT | 0,2 | 0,08 | | 0,1 | 0,025 | 0,06 | | 0,05 | | | | | | |
| 6 bis | 1276 | Tétrachlorure de carbone | Aucun (volatile) | 12 | 0,46 | | 0,225 | 0,225 | 0,3 | | | | | | | | |
| 7 | 1955 | Chloroalcanes C10-C13 | SPMD et membrane silicone | 0,4 | 0,4 | | 0,3 | 0,125 | 0,4 | | | | | | | | |
| 8 | 1464 | Chlorfenvinphos | SPMD et membrane silicone | 0,1 | 0,1 | | 0,02 | 0,015 | 0,02 | 0,004 | 0,0003 | | | | | | |
| 9 | 1083 | Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos) | SPMD et membrane silicone | 0,03 | 0,03 | | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,0005 | 0,0016 | | | | | | |
| 9 bis | | Pesticides cyclodiènes | | | | | | | | | | | | | | | |
| 9 bis | 1103 | Aldrine | SPMD et membrane silicone | 0,00125 | 0,0025 | | 0,01 | 0,002 | 0,0004 | 0,0005 | 0,00002 | | | | | | |
| 9 bis | 1173 | Dieldrine | SPMD et membrane silicone | 0,00125 | 0,0025 | | 0,0027 | 0,002 | 0,0004 | 0,0005 | | | | | | | |
| 9 bis | 1181 | Endrine | SPMD et membrane silicone | 0,00125 | 0,0025 | | 0,0027 | 0,002 | 0,0004 | 0,0005 | | | | | | | |
| 9 bis | 1207 | Isodrine | SPMD et membrane silicone | 0,00125 | 0,0025 | | 0,0004 | 0,002 | 0,0004 | 0,0005 | | | | | | | |
| 9 ter | | DDT total et para-para-DDT | | | | | | | | | | | | | | | |
| 9 ter | 1144 | DDD 44' | SPMD et membrane silicone | 0,00625 | 0,00625 | | 0,003 | 0,002 | 0,002 | 0,0005 | | | | | | | |
| 9 ter | 1146 | DDE 44' | SPMD et membrane silicone | 0,00625 | 0,00625 | | 0,005 | 0,002 | 0,002 | | | | | | | | |
| 9 ter | 1147 | DDT 24' | SPMD et membrane silicone | 0,00625 | 0,00625 | | 0,001 | 0,002 | 0,001 | 0,0005 | | | | | | | |
| 9 ter | 1148 | DDT 44' | SPMD et membrane silicone | 0,01 | 0,01 | | 0,003 | 0,002 | 0,001 | 0,0008 | | | | | | | |
| 10 | 1161 | 1,2-dichloroéthane | Aucun (volatile) | 10 | 10 | | 1 | 1 | 1 | | | | | | | | |
| 11 | 1168 | Dichlorométhane | Aucun (volatile) | 20 | 20 | | 2 | 2 | 2 | | | | | | | | |
| 12 | 6616 | Di (2-ethylhexyle)-phthalate (DEHP) | SPMD et membrane silicone | 1,3 | 1,3 | | 0,225 | 0,25 | | | | | | | | | |
| 13 | 1177 | Diuron | POCIS | 0,2 | 0,2 | | 0,02 | 0,02 | 0,015 | | 0,0003 | | | | | | |
| 14 | 1178 | Endosulfan alpha | SPMD et membrane silicone | 0,00025 | 0,0025 | | 0,01 | 0,01 | | | | | | | | | |
| 14 | 1179 | Endosulfan bêta | SPMD et membrane silicone | 0,00025 | 0,0025 | | 0,01 | 0,01 | | | | | | | | | |
| 15 | 1191 | Fluoranthène | SPMD et membrane silicone | 0,0063 | 0,0063 | 30 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,0005 | 0,00002 | | | | | | |
| 18 | | Hexachlorocyclohexane | | | | | | | | | | | | | | | |
| 18 | 1200 | Hexachlorocyclohexane alpha | SPMD et membrane silicone | 0,0004 | 0,004 | | | 0,005 | | | | | | | | | |
| 18 | 1201 | Hexachlorocyclohexane bêta | SPMD et membrane silicone | 0,0004 | 0,004 | | | 0,005 | | | | | | | | | |
| 18 | 1202 | Hexachlorocyclohexane delta | SPMD et membrane silicone | 0,0004 | 0,004 | | | 0,005 | | | | | | | | | |
| 18 | 1203 | Hexachlorocyclohexane gamma | SPMD et membrane silicone | 0,0004 | 0,004 | | 0,01 | 0,01 | | | | | | | | | |
| 19 | 1208 | Isoproturon | POCIS | 0,3 | 0,3 | | 0,02 | 0,02 | 0,015 | | 0,0003 | | | | | | |
| 20 | 1382 | Plomb et ses composés | DGT | 1,3 | 1,2 | | 0,7 | 1 | 0,5 | | 0,1 | | | | | | |
| 22 | 1517 | Naphtalène | SPMD et membrane silicone | 2 | 2 | | 0,005 | 0,01 | 0,0125 | 0,0024 | 0,0017 | | | | | | |
| 23 | 1386 | Nickel et ses composés | DGT | 8,6 | 4 | | 1 | 1 | 1 | | 0,1 | | | | | | |
| 24 | 1958 | Nonylphénols (4-nonylphénol) | SPMD et membrane silicone | 0,3 | 0,3 | | | | | | 0,005 | | | | | | |
| 25 | 1959 | Octylphénols (4-1,1', 3,3'-tétraméthylbutylphénol) | SPMD et membrane silicone | 0,01 | 0,1 | | 0,03 | | | 0,0009 | 0,001 | | | | | | |
| 26 | 1888 | Pentachlorobenzène | SPMD et membrane silicone | 0,0007 | 0,007 | | 0,01 | 0,005 | | | | | | | | | |

| | | | | | | | LQ en µg/L | | | | | Surveillance adaptée dans eaux littorales | | | Surveillance adaptée dans eaux continentales | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | NQE | | | Echantillonnage ponctuel | | | | Echantillonnage intégratif | Echantillonnage ponctuel | | Echantillonnage intégratif | Echantillonnage ponctuel | | Echantillonnage intégratif |
| N° arrêté surveillance | CODE SANDRE | PARAMÈTRE | EIP correspondant | NQE MA eaux littorales 2013 (µg/L) | NQE MA eaux continentales 2013 (µg/L) | NQE biote 2013 (µg/kg) | Labeau2013 Médiane | Labeau2016 Médiane (Continental) | Labeau2016 Médiane (Littoral) | LQ SBSE labo expert | LQ EIP /labo expert / exposition 20j (hydrophobes) ou 15j (hydrophiles) ou 7 j (métaux) | Eau | SBSE | EIP correspondant | Eau | SBSE | EIP correspondant |
| 27 | 1235 | Pentachlorophénol | SPMD et membrane silicone | 0,4 | 0,4 | | 0,05 | 0,05 | | | | | | | | | |
| 28 | | HAP | | | | | | | | | | | | | | | |
| 28 | 1115 | Benzo (a) pyrène | SPMD et membrane silicone | 0,00017 | 0,00017 | 5 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,0005 | 0,00002 | | | | | | |
| 28 | 1116 | Benzo(b)fluoranthène | SPMD et membrane silicone | | | | | 0,005 | 0,005 | | | | | | | | |
| 28 | 1118 | Benzo(g,h,i)pérylène | SPMD et membrane silicone | | | | | 0,001 | 0,001 | | | | | | | | |
| 28 | 1117 | Benzo(k)fluoranthène | SPMD et membrane silicone | | | | | 0,005 | 0,005 | | | | | | | | |
| | 1204 | Indéno(1,2,3-cd)pyrène | SPMD et membrane silicone | | | | | 0,001 | | | | | | | | | |
| 29 | 1263 | Simazine | POCIS | 1 | 1 | | 0,02 | 0,02 | 0,02 | | 0,0004 | | | | | | |
| 29 bis | 1272 | Tétrachloroéthylène | Aucun (volatile) | 10 | 10 | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | | | | | | |
| 29 ter | 1286 | Trichloroéthylène | Aucun (volatile) | 10 | 10 | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | | | | | | |
| 30 | 2879 | Composés du tributylétain (Tributylétain cation) | SPMD et membrane silicone | 0,0002 | 0,0002 | | 0,002 | 0,0002 | | | | | | | | | |
| 31 | | Trichlorobenzène | | | | | | | | | | | | | | | |
| 31 | 1630 | Trichlorobenzène-1,2,3 | SPMD et membrane silicone | 0,1 | 0,1 | 0,0065µg/kg TEQ | | | | | | | | | | | |
| 31 | 1283 | Trichlorobenzène-1,2,4 | SPMD et membrane silicone | 0,1 | 0,1 | 0,0065µg/kg TEQ | | | | | | | | | | | |
| 31 | 1629 | Trichlorobenzène-1,3,5 | SPMD et membrane silicone | 0,1 | 0,1 | 0,0065µg/kg TEQ | | | | | | | | | | | |
| 32 | 1135 | Trichlorométhane (chloroforme) | Aucun (volatile) | 2,5 | 2,5 | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | | | | | | |
| 33 | 1289 | Trifluraline | SPMD et membrane silicone | 0,03 | 0,03 | | 0,01 | 0,01 | 0,01 | | | | | | | | |
| 34 | 1172 | Dicofol | SPMD et membrane silicone | 0,000032 | 0,0013 | 33 | | | | 0,0005 | | | | | | | |
| 35 | 6561 | Acide perfluorooctanesulfonique et ses dérivés (perfluorooctanesulfonate PFOS) | POCIS ? | 0,00013 | 0,00065 | 9,1 | | | | | | | | | | | |
| 36 | 2028 | Quinoxyfène | SPMD et membrane silicone | 0,015 | 0,15 | | 0,02 | 0,02 | | | | | | | | | |
| 38 | 1688 | Aclonifène | SPMD et membrane silicone | 0,012 | 0,12 | | 0,02 | 0,02 | | | | | | | | | |
| 39 | 1119 | Bifénox | SPMD et membrane silicone | 0,0012 | 0,012 | | | | | | | | | | | | |
| 40 | 1935 | Cybutryne | SPMD et membrane silicone | 0,0025 | 0,0025 | | | | | | 0,0002 | | | | | | |
| 41 | 1140 | Cyperméthrine | SPMD et membrane silicone | 0,000008 | 0,00008 | | | | | | | | | | | | |
| 42 | 1170 | Dichlorvos | POCIS | 0,00006 | 0,0006 | | 0,025 | 0,02 | | | 0,0005 | | | | | | |
| 43 | 7128 | HBCDD | SPMD et membrane silicone ? | 0,0008 | 0,0016 | 167 | | | | | | | | | | | |
| 43 | 6651 | Alpha 1,2,5,6,9,10-HBCDD | SPMD et membrane silicone ? | 0,000266667 | 0,000533333 | 55,66666667 | | | | | | | | | | | |
| 43 | 6652 | Beta 1,2,5,6,9,10-HBCDD | SPMD et membrane silicone ? | 0,000266667 | 0,000533333 | 55,66666667 | | | | | | | | | | | |
| 43 | 6653 | delta 1,2,5,6,9,10-HBCDD | SPMD et membrane silicone ? | 0,000266667 | 0,000533333 | 55,66666667 | | | | | | | | | | | |
| 44 | 1197 | Heptachlore | SPMD et membrane silicone | 0,000000005 | 0,0000001 | 0,00335 | 0,01 | 0,01 | | | | | | | | | |
| 44 | 1749 | Heptachlore époxyde endo trans | SPMD et membrane silicone | 2,5E-09 | 0,00000005 | 0,001675 | | | | | | | | | | | |
| 44 | 1748 | Heptachlore époxyde exo cis | SPMD et membrane silicone | 2,5E-09 | 0,00000005 | 0,001675 | | | | | | | | | | | |
| 45 | 1269 | Terbutryne | POCIS | 0,0065 | 0,065 | | | | | 0,004 | 0,0002 | | | | | | |
| | 1141 | 2, 4D | POCIS | 1,5 | 1,5 | | 0,02 | 0,02 | | | | | | | | | |
| | 1212 | 2,4 MCPA | POCIS | 0,1 | 0,1 | | 0,02 | 0,02 | | | | | | | | | |
| | 1105 | Aminotriazole | POCIS ? | | 0,08 | | | | | | | | | | | | |
| | 1907 | AMPA | Aucun : Orphelin | | 452 | | 0,05 | 0,03 | | | | | | | | | |
| | 1369 | Arsenic | DGT spécifique | | 0,83 | | 1 | 1 | | | 0,05 | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1951 | Azoxystrobine | POCIS | | 0,95 | | 0,02 | 0,02 | | | | | | | | | |
| | 1113 | Bentazone | POCIS | | 70 | | 0,02 | 0,02 | | | | | | | | | |
| | 1584 | Biphényle | SPMD et membrane silicone | | 3,3 | | 0,025 | 0,01 | | | | | | | | | |
| | 5526 | Boscalid | POCIS | | 11,6 | | | | | | | | | | | | |
| | 1866 | Chlordécone | POCIS | 0,0000005 | 0,000005 | 3 | 0,01 | 0,02 | | 0,0415 | | | | | | | |
| | 1474 | Chlorprophame | POCIS ? | | 4 | | 0,02 | 0,02 | | | | | | | | | |
| | 1136 | Chlortoluron | POCIS | 5 | 0,1 | | 0,02 | 0,02 | | | 0,0003 | | | | | | |
| | 1389 | Chrome | DGT | | 3,4 | | 0,5 | 1 | | | 0,07 | | | | | | |
| | 1392 | Cuivre | DGT | | 1 | | 1 | 1 | | | 0,07 | | | | | | |
| | 1359 | Cyprodinil | POCIS ? | | 0,026 | | 0,02 | 0,02 | | | | | | | | | |
| | 1814 | Diflufenicanil | SPMD et membrane silicone | | 0,01 | | 0,02 | 0,02 | | | | | | | | | |
| | 1743 | Endosulfan | SPMD et membrane silicone | 0,0005 | 0,005 | | 0,015 | | | 0,0004 | | | | | | | |
| | 1506 | Glyphosate | Aucun : Orphelin | | 28 | | 0,05 | 0,03 | | | | | | | | | |
| | 1877 | Imidaclopride | POCIS | | 0,2 | | | | | | | | | | | | |
| | 1206 | Iprodione | POCIS | | 0,35 | | | | | | | | | | | | |
| | 1209 | Linuron | POCIS | 1 | 1 | | 0,02 | 0,02 | | | 0,0005 | | | | | | |
| | 1796 | Métaldéhyde | POCIS? | | 60,6 | | | | | | | | | | | | |
| | 1670 | Métazachlore | POCIS | | 0,019 | | 0,02 | 0,02 | | | | | | | | | |
| | 1882 | Nicosulfuron | POCIS ? | | 0,035 | | 0,02 | 0,02 | | | | | | | | | |
| | 1667 | Oxadiazon | POCIS | 0,75 | 0,09 | | 0,01 | 0,02 | | | | | | | | | |
| | 1234 | Pendiméthaline | SPMD et membrane silicone | | 0,02 | | 0,02 | 0,02 | | | | | | | | | |
| | 1847 | Phosphate de tributyle | SPMD et membrane silicone | | 82 | | | | | | | | | | | | |
| | 1694 | Tebuconazole | POCIS | | 1 | | 0,02 | 0,02 | | | | | | | | | |
| | 1713 | Thiabendazole | POCIS | | 1,2 | | | | | | | | | | | | |
| | 1383 | Zinc | DGT | | 7,8 | | 1 | 5 | | | 0,5 | | | | | | |

**Les LQ issues du Labeau 2013 sont utilisées si absence de LQ issue de Labeau 2016**

**TEQ: Toxic equivalent quantity**

**? : pas ou trop peu de donnée(s) dans la littérature**

**Surveillance non adaptée**

**Manque d'information pour statuer**

**Surveillance adaptée**

**Non soumis à surveillance**

# 5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'état des connaissances recensées dans le Tableau 1 est encore trop parcellaire pour établir une comparaison exhaustive entre EIP et prélèvements ponctuels, au regard du seul enjeu de rapportage (i.e. LQ à atteindre inférieure ou égale à NQE/3). Les principales lacunes (code couleur orange) du **Tableau 1** concernent :

- Le manque d'information (sur le site Labeau) au sujet des limites de quantification atteintes par échantillonnage ponctuel d'eau pour un certain nombre de substances.

- Le manque d'information sur les limites de quantification atteintes par échantillonnage intégratif passif pour un certain nombre de substances, notamment celles de l'état écologique. Bien qu'il soit possible de trouver dans la littérature des informations sur leur échantillonnage par EIP et donc de leur associer un EIP approprié ; aujourd'hui, très peu d'information est disponible sur leur application à large échelle, et encore moins sur les limites de quantification atteintes.

Le projet d'un exercice *in situ* de démonstration de la pertinence des EIP pour la surveillance (2016-2019) devrait donner l'opportunité de renseigner, entre autre, les limites de quantification atteintes par EIP, et ceci pour une grande partie des substances couvertes par la réglementation. Par ailleurs, cette démonstration *in situ* nous permettra de mettre en évidence l'intérêt des EIP pour évaluer « au plus vrai » la qualité des masses d'eaux (enjeu de connaissance), avec plus d'informations sur les niveaux de concentration des substances dans les milieux (y compris au niveau traces) ainsi que des concentrations plus représentatives dans le temps (échantillonnage intégré sur plusieurs semaines).

## 6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES


- Bocquene G., Gonzalez J-L, Claisse D. (2011). Recommandations pour l'adaptation de la surveillance chimique de la DCE au contexte des DOM - Rapport final - Convention 2010 - Action 19. Onema, Ref. Convention Onema-Ifremer 2010, 161 p.

- Claisse Didier (2009). Adaptation de la surveillance chimique pour la DCE conformément à la directive fille 2008/105/CE. Propositions pour l'élaboration de stratégies (2009) - Convention 2009 - Action 13. Onema, Ref. R.INT.DCN-BE/2009.05 Convention Onema / Ifremer 2009 (Action n° 13), 32 p.

- Directive 2008/56/CE (Directive Cadre Stratégie pour le Milieu Marin, DCSMM) du Parlement européen et du Conseil du 17 juin 2008 établissant un cadre d'action communautaire dans le domaine de la politique pour le milieu marin (directive-cadre « stratégie pour le milieu marin »).

- Directive 2009/90/CE dite « QAQC » : directive établissant, suivant la Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des masses d'eau

- Directive 2013/39/CE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau. Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE.

- Arrêté français du 25/01/2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement. Journal officiel du 24 février 2010, 47 p.

- Arrêté du 07/08/2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement. Journal officiel du 28 août 2015, 103 p.

- Loos et al., 2012, JRC technical report, Analytical Methods for the new proposed Priority Substances of the European Water Framework Directive (WFD)- Revision of the Priority Substance List (2012), 71 p.

- Mazzella N., M. Coquery, C. Miège, C. Berho, J.-P. Ghestem, A. Togola, J.-L. Gonzalez, C. Tixier, S. Lardy-Fontan (2011). Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. Irstea, 80 p.