

# PROPOSITIONS ET MISE EN ŒUVRE DE TRAITEMENTS DES DONNEES DE SCREENING ENVIRONNEMENTAL : ACTION EMNAT-NTS

Anne Togola, François Lestremau,  
Charlotte Coureau, Coralie Soulier

Juillet 2020

Document final

## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du projet RDI-réseau de surveillance prospective de l'année 2020, au titre de l'action du lot C « EMNAT -NTS »

Auteurs :

Anne Togola

BRGM

[a.togola@brgm.fr](mailto:a.togola@brgm.fr)

François Lestremau

INERIS

[Francois.lestremau@ineris.fr](mailto:Francois.lestremau@ineris.fr)

Charlotte Coureau

BRGM

[c.coureau@brgm.fr](mailto:c.coureau@brgm.fr)

Coralie Soulier

BRGM

[c.soulier@brgm.fr](mailto:c.soulier@brgm.fr)

---

Vérification du document :

Laurence Amalric

BRGM

[l.amalric@brgm.fr](mailto:l.amalric@brgm.fr)

## Les correspondants

---

AFB : Pierre-François STAUB, [pierre-francois.staub@ofbiodiversite.fr](mailto:pierre-francois.staub@ofbiodiversite.fr)

Référence du document : Togola A., Lestremau F., Coureau C. et Soulier C. ; PROPOSITIONS ET MISE EN ŒUVRE DE TRAITEMENT DES DONNEES DE SCREENING ENVIRONNEMENTAL : ACTION EMNAT-NTS. Réseau de Surveillance prospective-AQUAREF; Rapport **BRGM/RP-69968-FR**.

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>

*PROPOSITIONS ET MISE EN ŒUVRE DE TRAITEMENTS DES DONNEES DE SCREENING ENVIRONNEMENTAL : ACTION EMNAT-NTS*

Togola A., Lestremau F., Coureau C. et Soulier C.

RESUME

Dans le cadre du réseau de surveillance prospective, suite à l'acquisition des données en 2019 sur 82 stations d'eau de surface, des propositions de traitements des échantillons ont été faites en fonction de différents objectifs. Une exploration de ces approches a été mise en œuvre afin de démontrer la plus-value de ces actions dans le cadre de l'identification de nouveaux composés d'intérêt pour la surveillance.

**Mots clés (thématique et géographique) :**

Screening non ciblé, eau de surface, FRANCE

PROPOSITIONS AND IMPLEMENTATION OF NON TARGET SCREENING DATA PROCESSING: EMNAT-NTS ACTION  
Togola A., Lestremau F., Coureau C. and Soulier C.

**ABSTRACT**

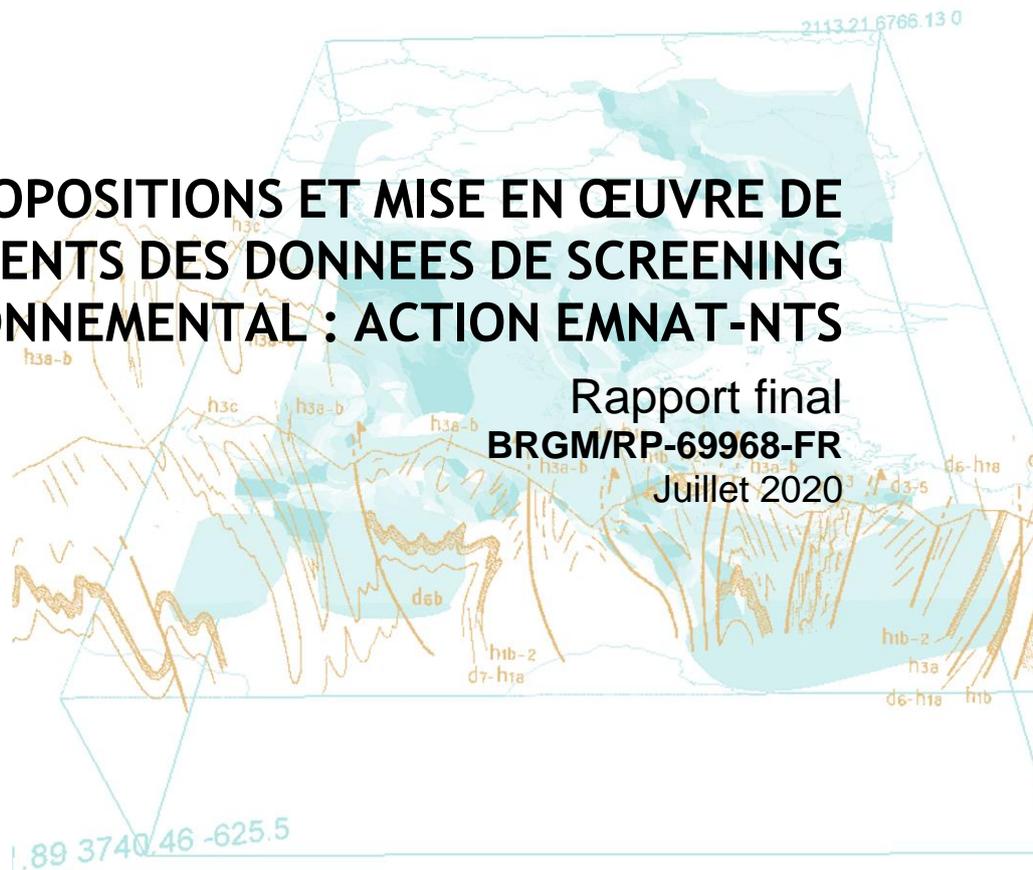
In the frame of the French prospective monitoring network, after a national campaign on 82 surface water sampling sites, and non target screening (LC and GC) data acquisitions, several proposal of data processing are proposed and applied on a reduced set of compounds. The main aim is to demonstrate the potency of the approach for identifying new compounds of interest for the water quality assesment.

**Key words :**

Non target screening, surface water; prospective network, FRANCE

**PROPOSITIONS ET MISE EN ŒUVRE DE  
TRAITEMENTS DES DONNEES DE SCREENING  
ENVIRONNEMENTAL : ACTION EMNAT-NTS**

Rapport final  
**BRGM/RP-69968-FR**  
Juillet 2020





# PROPOSITIONS ET MISE EN ŒUVRE DE TRAITEMENTS DES DONNEES DE SCREENING ENVIRONNEMENTAL : ACTION EMNAT-NTS

Rapport final  
**BRGM/RP-69968-FR**

Juillet 2020

Étude réalisée dans le cadre des opérations  
de Service public du BRGM

**Togola A., Lestremau F., Coureau C. et Soulier C.**

**Vérificateur :**

Nom : Amalric Laurence  
Fonction : responsable unité  
Date :  
Signature :

**Approbateur :**

Nom :  
Fonction :  
Date :  
Signature :

**Le système de management de la qualité et de l'environnement  
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.**

## Sommaire

---

	<b>Sommaire</b> .....	10
	<b>Liste des annexes :</b> .....	11
	<b>Liste des figures :</b> .....	11
<b>1</b>	<b>INTRODUCTION / CONTEXTE</b> .....	<b>12</b>
<b>1</b>	<b>DONNEES ACQUISES LORS DE LA CAMPAGNE EMNAT-NTS</b> .....	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>PROPOSITIONS ET RECOMMANDATIONS POUR LES TRAITEMENTS DES DONNEES</b> .....	<b>13</b>
2.1	IDENTIFICATION DE MOLECULES A PARTIR DES BASES DE DONNEES <b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>	
2.1.1	Traitements des empreintes nts .....	13
2.1.2	Classification des données.....	14
2.1.3	Gestion des contrôles-qualité .....	15
2.1.4	Format de restitution .....	16
2.1.5	Evaluation du temps de travail nécessaire .....	16
2.2	INTERPRETATION DES RESULTATS.....	17
2.2.1	Exploitation à l'échelle du jeu intégral de données. ....	17
2.2.2	Exploitation à l'échelle de sets partiels de données.....	17
2.3	APPLICATIONS.....	17
2.4	DETECTION D'ENTITES D'INTERETS– SUBSTANCES INCONNUES A IDENTIFIER.....	17
<b>3</b>	<b>DEMONSTRATION DE MISE EN ŒUVRE</b> .....	<b>19</b>
3.1	CHOIX DES CRITERES DE DEMONSTRATION .....	19
3.2	RESULTATS.....	20
3.2.1	Résultats GC-HRMS .....	20
3.2.2	Résultats LC-HRMS.....	21
<b>4</b>	<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</b> .....	<b>22</b>

## Liste des annexes :

---

Annexe 1 :RESULTATS DETAILLES .....	24
-------------------------------------	----

## Liste des figures :

---

Figure 1. Implémentation du schéma de priorisation par intégration des données NTS, de V Dulio et al., NORMAN Framework for prioritisation of emerging contaminants .	12
Figure 2 : exemple de typologie de bases interne et externe, nombre/répartition par famille. ....	14
Figure 3: logigramme proposé pour la restitution des résultats par LC/HRMS. M <sup>+/-</sup> : Masse exacte de l'ion moléculaire expérimentale ; RT : Temps de rétention chromatographique ; RTI : Retention Time Index .....	14
<i>Figure 4: logigramme proposé pour la restitution des résultats par GC/HRMS. Le score correspond au score fourni par le logiciel « unknowns » (Agilent) lors du traitement de données .....</i>	15
Figure 5: Comparaison des fréquences de détection entre les campagnes DEMO et EMNAT-NTS, résultats GC-HRMS.....	20
Figure 6: Comparaison des fréquences de détection entre les stations METRO et DROM, résultats GC-HRMS .....	20
Figure 7: Comparaison des fréquences de détection entre les campagnes DEMO et EMNAT-NTS, résultats LC-HRMS.....	21
Figure 8: Comparaison des fréquences de détection entre les stations METRO et DROM, résultats LC-HRMS .....	21
Figure 9: Comparaison des fréquences de détection ( associée au nombre d'échantillon) par bassin, résultats LC-HRMS. ....	22
Figure 10: Evolution des fréquences de détection entre les 3 campagnes de mesure, 16 stations.....	22

# 1 INTRODUCTION / CONTEXTE

Dans le cadre du Réseau de Surveillance Prospective (RSP), une action d'acquisition d'empreintes NTS (Non-Target Screening), permettant de se doter d'une banque virtuelle d'échantillons d'eaux de surface (ESU) a été mise en œuvre entre 2018 et 2019. Cette action s'est adossée à la campagne nationale prospective de recherche de nouveaux polluants (EMNAT) ce qui a permis de bénéficier d'une part de la procédure de sélection des stations, permettant d'assurer une bonne représentativité des stations retenues et d'autre part de la logistique très importante de l'exercice, tant sur le nombre d'échantillons prélevés, que sur la prise en considération des problématiques d'assurance qualité (blanc terrains). Ces données sont à présents bancarisées dans deux laboratoires, BRGM et INERIS (BRGM/RP-69967-FR<sup>1</sup>).

En parallèle un exercice plus méthodologique ( RSP action DEMO-NTS<sup>2</sup>) visant à éprouver les différentes approches en termes de traitements de données issues des analyses de screening non ciblés a permis d'élaborer un cadrage méthodologique . Mises en œuvre sur un nombre limité de stations, ces méthodologies peuvent à présent être déployées sur un jeu de données de plus grande ampleur.

Dans l'objectif de prioriser les travaux de traitements des données à venir sur ces données bancarisées, différentes propositions ont été présentées au comité de pilotage (COFIL) du RSP en juin 2020. En complément de ces suggestions, des essais de mises en œuvre ont été réalisés sur l'intégralité du jeu de données, afin de montrer les types d'informations acquises par ces nouvelles approches, et leurs voies d'introduction dans les schémas de priorisation tel que proposé par le consortium NORMAN<sup>3</sup>, et présenté dans la Figure 1.

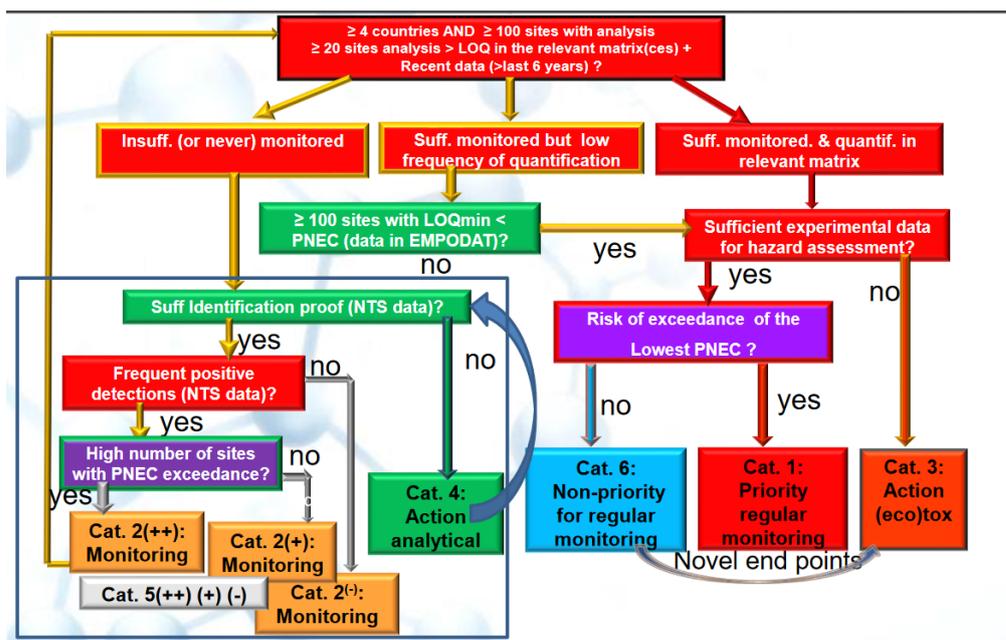


Figure 1. Implémentation du schéma de priorisation par intégration des données NTS, de V Dulio et al., NORMAN Framework for prioritisation of emerging contaminants

## 1 DONNEES ACQUISES LORS DE LA CAMPAGNE EMNAT-NTS

Les empreintes NTS sont stockées dans les deux laboratoires ayant effectué l'acquisition des données, BRGM et INERIS. Le descriptif du travail mis en œuvre est réalisé dans le rapport BRGM/RP-69967-FR.

<sup>1</sup> Togola A., Lestremau F., Soulier C. et Coureau C.; Acquisition des données de screening environnemental dans le cadre du réseau de surveillance prospective. Réseau de Surveillance prospective-AQUAREF; Rapport BRGM/RP-69967-FR

<sup>2</sup> A. Togola, C. Guillemain, F. Lestremau, C. Coureau, C. Margoum, C. Soulier ; Applicabilité du screening non ciblé pour la surveillance : ACTION DEMO-NTS. Réseau de Surveillance prospective-AQUAREF ; Rapport BRGM/RP-70108-FR.

<sup>3</sup> J. Hollender, B. van Bavel, V. Dulio, E. Farmen, K. Furtmann, J. Koschorreck, U. Kunkel, M. Krauss, J. Munthe, M. Schlabach, J. Slobodnik, G. Stroomberg, T. Ternes, N. S. Thomaidis, A. Togola and V. Tornero, *Environmental Sciences Europe* **2019**, 31, 11.

Pour chaque échantillon d'eau, 3 empreintes sont associées, comme défini dans des travaux précédents<sup>4,5</sup> :

- Extrait SPE (Extraction en phase solide)/ analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (LC/HRMS) en mode d'ionisation ESI+ (paramètre : empreinte A)
- Extrait SPE / analyse LC/HRMS en mode d'ionisation ESI – (paramètre : empreinte B)
- Extrait LLE (Extraction Liquide-Liquide)/ analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (GC/HRMS) (paramètre : empreinte C)

Les analyses ont été réalisées sur 82 stations d'eau de surface, (dont 16 lors de 3 campagnes réparties sur 2018 pour les analyses LC/HRMS) et 7 eaux de rejets de station d'épuration (STEU). Il s'agit d'un set d'environ 120 échantillons et donc de quasiment 320 analyses, hors blancs (terrain et de contrôle laboratoire).

## 2 METHODE POUR L' IDENTIFICATION DE MOLECULES A PARTIR DES BASES DE DONNEES

### 2.1 TRAITEMENTS DES EMPREINTES NTS

#### 2.1.1 Comparaisons aux bases de données (BDD)

Une entité est un couple temps de rétention / masse (m/z), détectée par chromatographie couplée à la HRMS. Les empreintes NTS de chaque échantillon sont composées de dizaines de milliers d'entités, qu'il faut comparer aux informations présentes dans les bases de données, pour tenter d'identifier des molécules.

Une base de données (BDD) en NTS contient une liste de molécules associées à des paramètres d'identification (masse exacte, mode d'ionisation, temps de rétention chromatographique, données de fragmentations, etc.) acquis lors de l'injection d'un étalon analytique ; ces BDD sont plus ou moins complètes en fonction de leur provenance (interne ou externe au laboratoire). Une base de données interne est acquise en injectant les étalons analytiques et les échantillons selon la même méthode d'analyse, de ce fait les temps de rétention et la fragmentation seront comparables.

Le travail de traitement selon différentes BDD a été développé dans le cadre de l'exercice de démonstration DEMO<sup>2</sup> sur un panel restreint de 20 stations. La complémentarité des approches a ainsi été mise en évidence : le fait de s'appuyer sur des BDD externes (Agilent, Waters, NIST) permet d'élargir les recherches en augmentant le nombre de substances recherchées, mais alourdit le travail de traitement des échantillons. L'incertitude sur les identifications est plus grande, comme décrit dans les Figure 3 et Figure 4 mais le gain d'information est conséquent. Il s'agit d'une première étape, exploratoire, dont les résultats demandent à être confirmés par l'injection des étalons analytiques, mais qui permet de prioriser les composés les plus intéressants à confirmer.

Le traitement de données sera effectué en utilisant des BDD internes générées par les laboratoires et des BDD « externes » provenant principalement des constructeurs des instruments utilisés. Les bases de données internes sont en évolution continue, mais des exemples de typologie de bases sont présentés dans la Figure 2.

---

<sup>4</sup> SANDRE ; Note méthodologique : Collecte et échange des données relatives à la surveillance de milieux aquatiques au travers de la réalisation d'analyses non ciblées (non-target screening ou NTS). 09/12/2019

<sup>5</sup> Sophie Lardy et al. Propositions et éléments de réflexion pour la création d'une banque d'échantillons et d'empreintes d'analyse chimique non ciblée (NTS) 54 pages

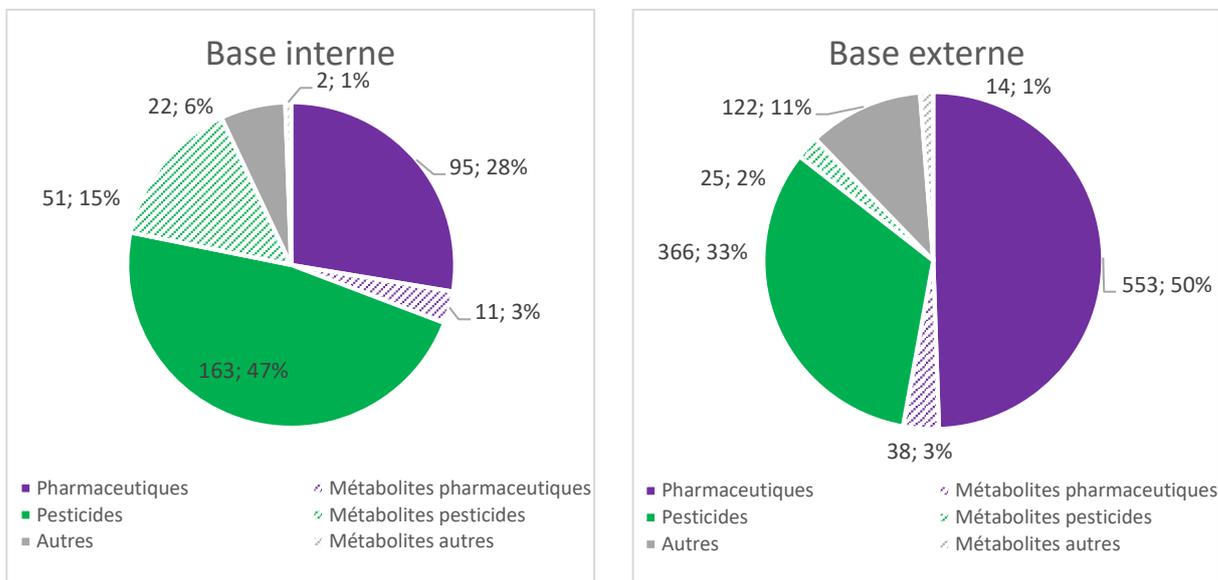


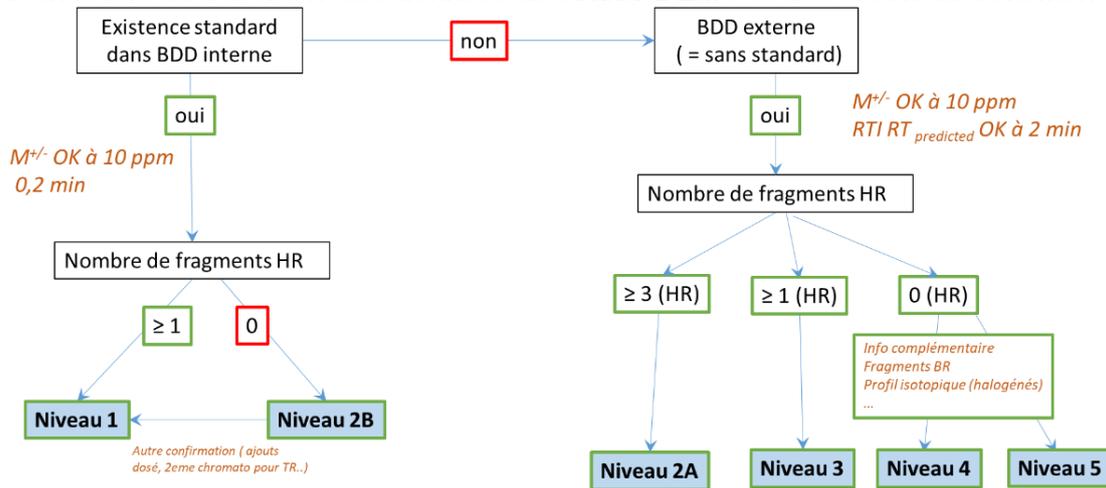
Figure 2 : exemple de typologie de bases interne et externe, nombre/répartition par famille.

Des bases de données spécifiques peuvent être constituées, orientées sur une typologie de substances ou sur un objectif particulier. Par exemple dans le cadre du projet DEMO, une base spécifique a été créée, intégrant des produits de transformation de composés d'intérêt (phytopharmaceutiques et pharmaceutiques) ainsi que des substances potentiellement perturbatrices endocriniennes.

### 2.1.2 Classification des données

Les identifications de substances seront associées à un niveau de confiance inspiré de la classification Schymanski avec le niveau 1 le plus élevé (identification de la substance) au niveau 3 (identification possible de la substance) que nous considérons comme le plus faible avec une certitude suffisante pour donner une dénomination de substance.

Cette classification sera effectuée selon les logigrammes proposés ci-après. Ils sont fournis par technique analytique car chacune produit un signal spécifique, ce qui implique un schéma de classification adapté. Le schéma pour la LC est celui adopté dans l'étude de démonstration. Celui pour la GC a été légèrement adapté suite aux enseignements obtenus lors du traitement des données de l'étude DEMO et des essais de traitement sur les données EMNAT.



M<sup>±</sup> : Masse exacte de l'ion moléculaire expérimentale ; RT : Temps de rétention chromatographique ; RTI : Retention Time Index

HR Haute réso ///BR basse Réso

Figure 3: logigramme proposé pour la restitution des résultats par LC/HRMS

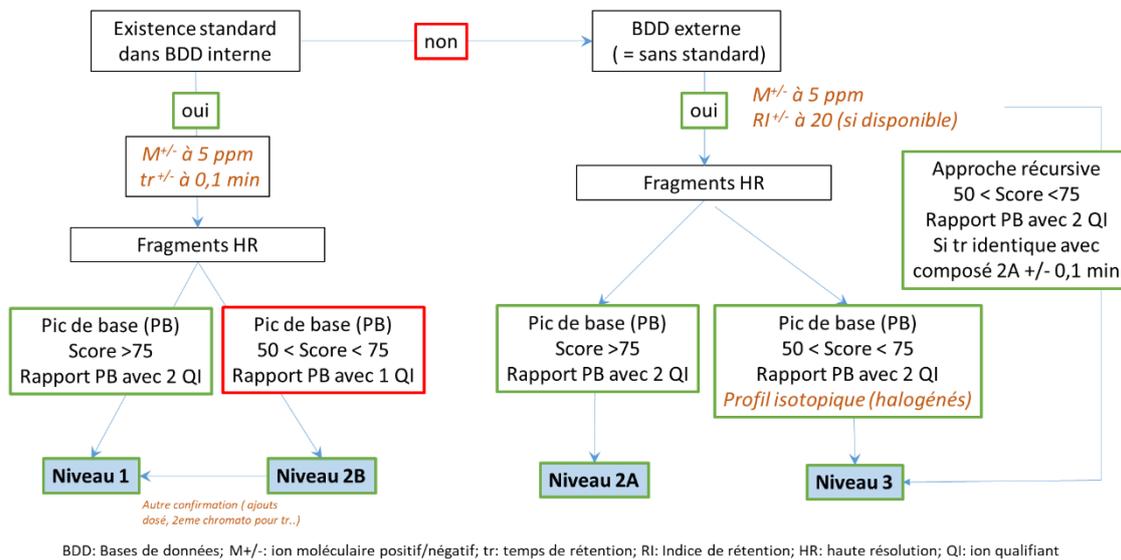


Figure 4: logigramme proposé pour la restitution des résultats par GC/HRMS. Le score correspond au score fourni par le logiciel « unknowns » (Agilent) lors du traitement de données

## 2.1.3 Gestion des contrôles-qualité

### 2.1.3.1 Gestion des blancs

Les blancs peuvent être divisés en 2 catégories :

#### Blanc laboratoire

- Blancs d'injection qui consistent à vérifier une contamination potentielle de la méthodologie analytique : solvants, colonnes, tuyaux, pompes, sources d'ionisation, etc.)
- Blancs méthodes qui consistent à vérifier la contamination potentielle lors de la préparation d'échantillon (provenant des solvants d'extractions, matériaux analytiques de préparation d'échantillon, etc.). Les blancs méthodes incluent également la contamination provenant de la méthodologie analytique.

Les composés identifiés dans les blancs méthodes selon les logigrammes présentés précédemment (tous niveaux confondus) seront comparés par rapport aux composés identifiés dans les échantillons. Seuls les composés par échantillons présentant un rapport d'aire supérieur à 10 entre les échantillons et les blancs (moyenne des aires des différents blancs méthodes) seront reportés.

#### Blanc terrain

- Blanc effectués lors du prélèvement de 24 échantillons de la campagne Em Nat d'eau de surface (pas de blanc terrain pour les échantillons des eaux de rejets)

Les résultats des blancs terrains seront rapportés comme ceux des échantillons et permettront de mettre en évidence des potentielles contaminations directement attribuables au prélèvement (notamment en comparant avec les blancs méthodes).

### 2.1.3.2 Suivi des étalons internes

Les échantillons ont été dopés avant extraction (traceurs d'extraction) et analyse (traceurs d'injection par des étalons internes). Ces étalons, choisis pour être représentatifs de certaines classes de polluants, ont pour objectif de vérifier le bon déroulement de ces étapes notamment les pertes éventuelles.

Les résultats obtenus sur les étalons internes seront traités et concerneront le suivi pour chaque étalon interne :

- des aires obtenues
- des temps de rétention
- des masses mesurées/masses théoriques

Le traitement de ces informations permettra de s'assurer de la qualité des données traitées. Ces contrôles qualité permettront potentiellement d'envisager une quantification *a posteriori* pour des molécules d'intérêt (après complément analytique).

#### 2.1.4 Format de restitution

Pour la totalité des échantillons traités, les données obtenues seront, par échantillon, la liste des substances identifiées (nom, CAS, SANDRE le cas échéant), le niveau de confiance associé. En parallèle, la liste des substances recherchées et leur base de données d'origine seront fournis.

En complément, le travail sera implémenté par les connaissances sur les échantillons (dates de campagnes, typologie de stations, pressions anthropiques associées, ordre de Strahler pour les continuums, distance à la principale STEU, etc.) selon les données disponibles.

#### 2.1.5 Evaluation du temps de travail nécessaire

Le traitement des échantillons doit être réalisé sur les 155 échantillons et les 3 types d'analyses associées (2 analyses LC-HRMS et 1 analyse GC/HRMS), et avec chacune des bases de données d'intérêt.

La constitution d'une BDD spécifique « suspects » demande des recherches complémentaires (bibliographiques) afin d'agrèger les informations les plus pertinentes pour sécuriser l'identification. Elle peut ensuite être intégrée et traitée simultanément aux BDD externes. Le temps présenté ici est une évaluation par extrapolation du temps nécessaire pour l'étude DEMO, et doit pouvoir être un peu optimisé par l'effet de masse du nombre d'échantillons.

	BDD int LC	BDD ext LC Waters /spécifique	BDD int GC	BDD ext GC Agilent / spécifique
Retraitement analyses LC ESI neg HRMS	15j	30 j		
Retraitement analyses LC ESI pos-HRMS	15j	30 j		
Retraitement analyses GC HRMS			20 j	30 j
Création BDD suspects ( env 200 composés)	10 j			
Agrégation des résultats, contrôle cohérence, contrôle qualité et formalisation du fichier	10 j			

## 2.2 EXPLOITATIONS DES RESULTATS

Suite au traitement des données, la réelle exploitation des résultats peut débuter. Elle peut être menée à différentes échelles selon le type d'information requises. Sont présentées ici différentes propositions, qui peuvent être revues et élargies en fonction des besoins.

### 2.2.1 Exploitation à l'échelle du jeu intégral de données.

Le jeu de données à disposition est très large, en termes de nombres de stations et représentatif du territoire national, ultra-marin compris (en termes de pression anthropiques, couverture nationale, de typologie des stations). Il permet donc d'imaginer un large champ d'investigation.

L'exploitation peut permettre d'identifier les molécules les plus fréquemment détectées, selon différents critères géographiques, de typologie des sites, par familles de substances (phytopharmaceutiques, pharmaceutiques, etc.), usages (agricole, vétérinaire, urbain, etc.), forme (produits parent/produits de dégradation), par classification (réglementaire ou non). Ces résultats peuvent ainsi préfigurer des campagnes de mesures globales (type campagne exceptionnelle nationale) ou plus ciblées sur un objectif (type de pression, spécificité bassins ...).

### 2.2.2 Exploitation à l'échelle de sets partiels de données

Pour des questions plus précises, et des recherches plus exhaustives il est possible de se concentrer sur des sous-ensembles du jeu de données, pour répondre à des questions d'enjeux plus locaux (à l'échelle de bassins, en considérant indépendamment chaque continuum fluvial, etc.).

Il est notamment possible de se focaliser sur les 6 continuums fluviaux, chacun constitué de 5 stations de mesure (ESU) et d'un rejet de STEU associé. Une étude plus poussée des molécules présentes, permettra de répondre à certaines questions, comme :

- L'évolution des substances identifiées le long des continuums, type de composés, composés parents/ produits de dégradation.
- La corrélation avec les résultats obtenus sur les STEU, comme potentielle source de certains contaminants.

## 2.3 APPLICATIONS

Les données d'occurrence ainsi acquises peuvent être exploitées dans toutes les démarches de priorisation, locale, nationale ou européenne, permettant ainsi de mieux cibler les molécules d'intérêts.

Ce travail sera effectué en 2021 sur les données des STEU, en vue de la révision prochaine de l'arrêté RSDE.

Une approche par semi-quantification (en intégrant des analyses complémentaires au laboratoire pour une calibration analytique pour les substances d'intérêt) peut être envisagée si l'on souhaite dépasser l'identification des composés et disposer d'un ordre de grandeur de concentration à confronter à des valeurs seuils écotoxicologiques par exemple.

La comparaison des nombres/ types de molécules par station, le suivi des continuums, même à travers les quelques stations échantillonnées peut permettre d'identifier des stations à enjeux, sur des molécules qui n'auront jamais été recherchées.

Dans le cadre de programmes visant des familles de composé spécifiques, de par leurs usages (ex phytopharmaceutiques agricoles) ou leurs effets (perturbateurs endocriniens), ces résultats permettraient de précibler, soit des stations sur lesquelles ces substances ont été retrouvées, soit quels composés sont les plus fréquemment détectés (potentiellement représentatifs) par famille et sur lesquels une attention particulière peut être portée. Cela peut permettre de pré-dimensionner une étude et de fait d'en réduire les coûts de mise en œuvre des analyses quantitatives.

## 3 METHODE POUR LA DETECTION D'ENTITES D'INTERETS – SUBSTANCES INCONNUES A IDENTIFIER

### 3.1 TRAITEMENTS DES EMPREINTES-NTS

Comme déjà défini, une entité est un couple temps de rétention / masse ( $m/z$ ), détectée par chromatographie couplée à la HRMS. Sur les dizaines de milliers d'entités présentes dans chaque échantillon, seules quelques dizaines sont

identifiées avec succès comme des substances, tel que décrit précédemment. Néanmoins, l'ensemble du signal, l'empreinte chimique de l'échantillon, peut être directement exploitée, par des outils statistiques, afin d'identifier les entités d'intérêt. Cette approche est indépendante de la procédure présentée précédemment pour l'identification de molécules.

Néanmoins, les contrôles qualité restent importants, même s'ils peuvent être plus difficiles à appréhender. Le suivi des étalons internes (présenté en 2.1.3.2) reste similaire, puisqu'il garantit le bon déroulement de toutes les étapes analytiques préalables. Les blancs sont traités au même titre que les échantillons, et peuvent permettre de discriminer des entités spécifiques des échantillons, de celles présentes aussi dans les blancs (donc potentiellement liée à des contaminations) et ainsi de considérer les résultats avec un regard critique.

### **3.2 APPLICATIONS**

Cette approche pourrait être explorée en utilisant des sets de données partiels (continuums, associés au STEU) afin de déterminer des entités d'intérêt. Ces informations sont ensuite compilées, et évaluées, afin de juger de leur pertinence (traceurs de sources, discrimination de typologie de stations, évolution globale temporelle des empreintes, etc.).

Il est de plus possible d'identifier des entités (en tant que molécules non identifiées), présents sur un nombre significatif de stations. Cette liste d'entités peut être transmise au niveau du réseau NORMAN (NORMANEWS) pour être recherchées dans d'autres pays européens afin de juger de leur pertinence. Dans certains cas, des efforts d'identification peuvent être menés, pour remonter à un nom de substance.

## 4 DEMONSTRATION DE MISE EN ŒUVRE

Afin de montrer le champ des possibles à partir de la banque d'empreintes NTS disponibles, des essais ont été menés sur le set d'analyses. Les éléments rapportés ci-dessous illustrent les résultats d'un de ces essais portant sur l'occurrence d'un jeu limité de molécules à partir de l'intégralité du jeu de données EMNAT-NTS.

### 4.1 CHOIX DES CRITERES DE DEMONSTRATION

(approche présentée en 3.1).

Ces substances ont été choisies selon différents critères :

- Ne pas être une substance suivie régulièrement
- Appartenir à différentes classes de familles chimiques
- Avoir été retrouvées lors de l'exercice de démonstration sur au moins 20% des sites, l'objectif étant de voir si on obtient un niveau d'information différent entre le jeu réduit (20 stations) et le set de données de l'exercice EMNAT (les stations DEMO ne sont pas toutes incluses dans le set EMNAT, mais ont été choisies sur les mêmes critères à moindre échelle)

En fonction de ces critères, 7 composés ont été retenus pour cet essai :

- Pour la LC/HRMS, la clarithromycine (antibiotique), le métazachlor ESA (métabolite pesticides), la terbutryne (pesticides) et le triméthoprim (antibiotique). La clarithromycine a de plus été recherchée dans le cadre du suivi européen de la liste de vigilance, sur 26 stations de mesures lors de 4 campagnes réparties sur 2 ans<sup>6</sup>
- Pour la GC/HRMS : le fluxapyroxad (pesticides), le 2,4,6-tribromophenol (phénols) et le dicyclohexyl phthalate (phtalates).

---

<sup>6</sup> Togola A., Lardy-Fontan S. et Lestremau F. ; 2019. SYNTHÈSE DES RESULTATS DES CAMPAGNES NATIONALES « LISTE DE VIGILANCE » : Réseau de Surveillance prospective-AQUAREF; Rapport BRGM/RP-69183-FR .39p

## 4.2 RESULTATS

Aucune des 7 substances suivies n'a été retrouvée dans les blancs laboratoires, ni dans les blancs terrain, aussi bien en LC-HRMS qu'en GC-HRMS.

### 4.2.1 Résultats GC-HRMS

81 échantillons ont été analysés pour la recherche de ces composés. Les fréquences de quantification obtenues pour les 3 substances suivies en GCMS sont présentées dans la figure ci-dessous. Elles sont comparées avec celles obtenues pour les 20 échantillons d'eaux de l'étude de démonstration (les résultats complets sont présentés en annexe 1).

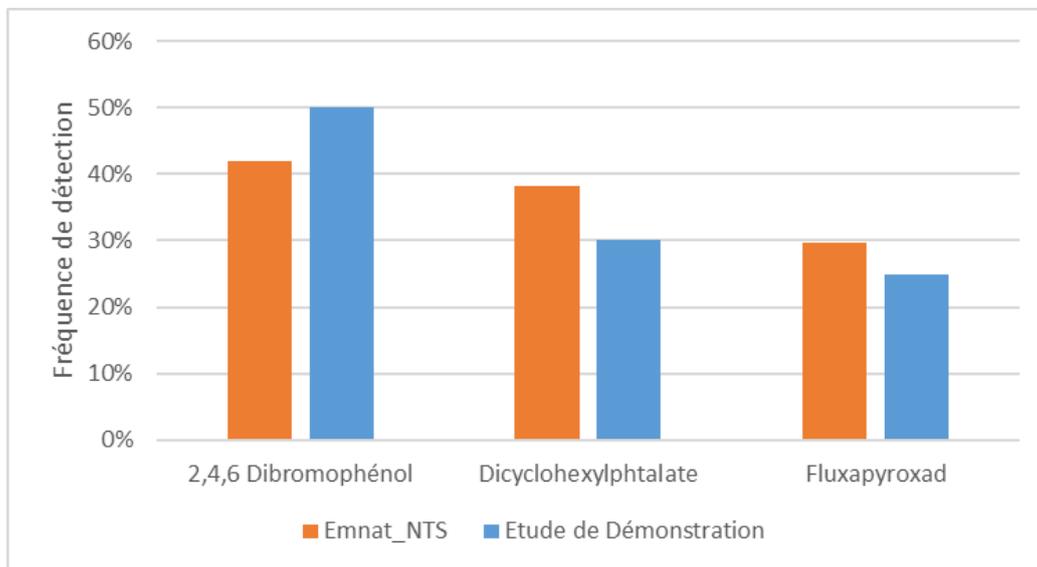


Figure 5: Comparaison des fréquences de détection entre les campagnes DEMO et EMNAT-NTS, résultats GC-HRMS

Les fréquences de détection pour les 3 composés sont comprises entre 30% et 42% dans les sites suivis dans l'étude EMNAT-NTS. Comparativement aux résultats observés dans l'étude DEMO, ces taux sont très comparables, avec des amplitudes de variations de moins de 8%.

La comparaison entre les stations de métropole et celles des DROM montre que les fréquences de détection sont plus sensiblement différentes, allant jusqu'à des écarts de 50% (Dicyclohexylphthalate), à corrélérer potentiellement à des différences d'usages.

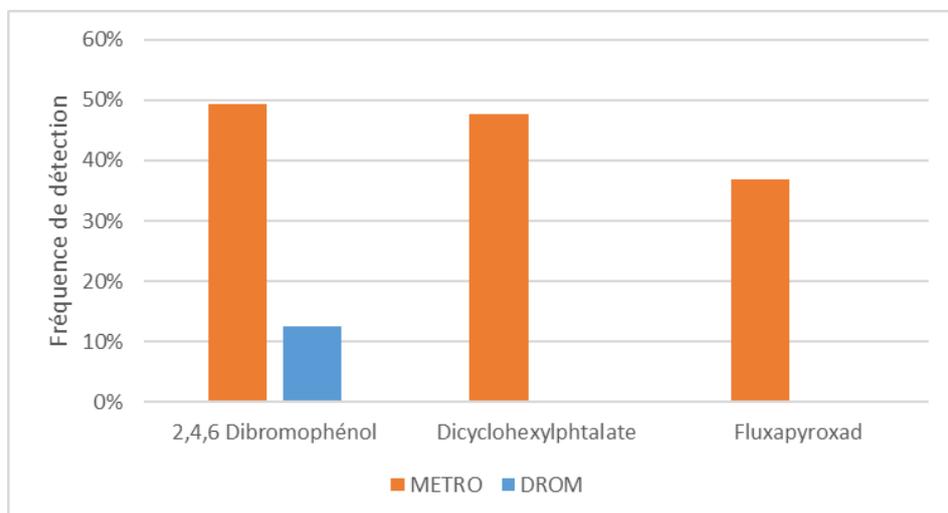


Figure 6: Comparaison des fréquences de détection entre les stations METRO et DROM, résultats GC-HRMS

## 4.2.2 Résultats LC-HRMS

La comparaison des jeux de données EMNAT-NTS et DEMO montre le même type de résultats pour les analyses en LC-HRMS, avec de très fortes similitudes en termes de fréquences de détection pour 3 substances (moins de 10% de variation) sauf concernant le triméthoprim, pour lequel la fréquence de détection dans le jeu EMNAT est beaucoup plus élevée (38% contre 20%).

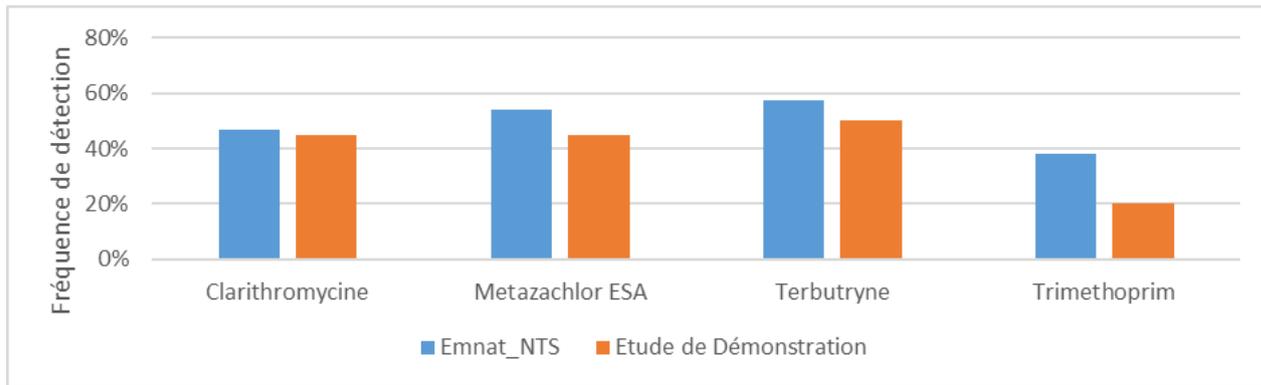


Figure 7: Comparaison des fréquences de détection entre les campagnes DEMO et EMNAT-NTS, résultats LC-HRMS

La comparaison entre les stations de métropole et celles des DROM met aussi en évidence des taux de détection très largement différents, de 30% à 70%, sauf pour la terbutryne (moins de 10%).

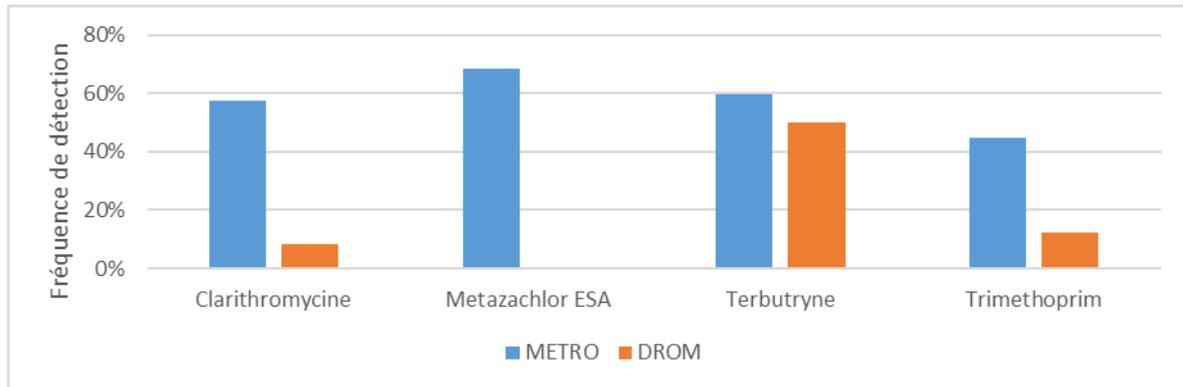


Figure 8: Comparaison des fréquences de détection entre les stations METRO et DROM, résultats LC-HRMS

Concernant la clarithromycine, cette molécule fait partie de la première liste de vigilance, suivie en 2016 et 2017. La fréquence de détection obtenue lors de cet exercice (de 47 % sur un set de 26 stations métropolitaine) est tout à fait comparable à celle présentées ici (57% sur les stations métropolitaines).

La même approche peut être explorée à l'échelle de chaque bassin, ce qui pourrait aider dans la discrimination des substances à surveiller, à l'échelle nationale ou à l'échelle des bassins, comme présenté dans la Figure 9. Ce traitement met en évidence, particulièrement au niveau des DROM, d'importantes différences d'usages des substances.

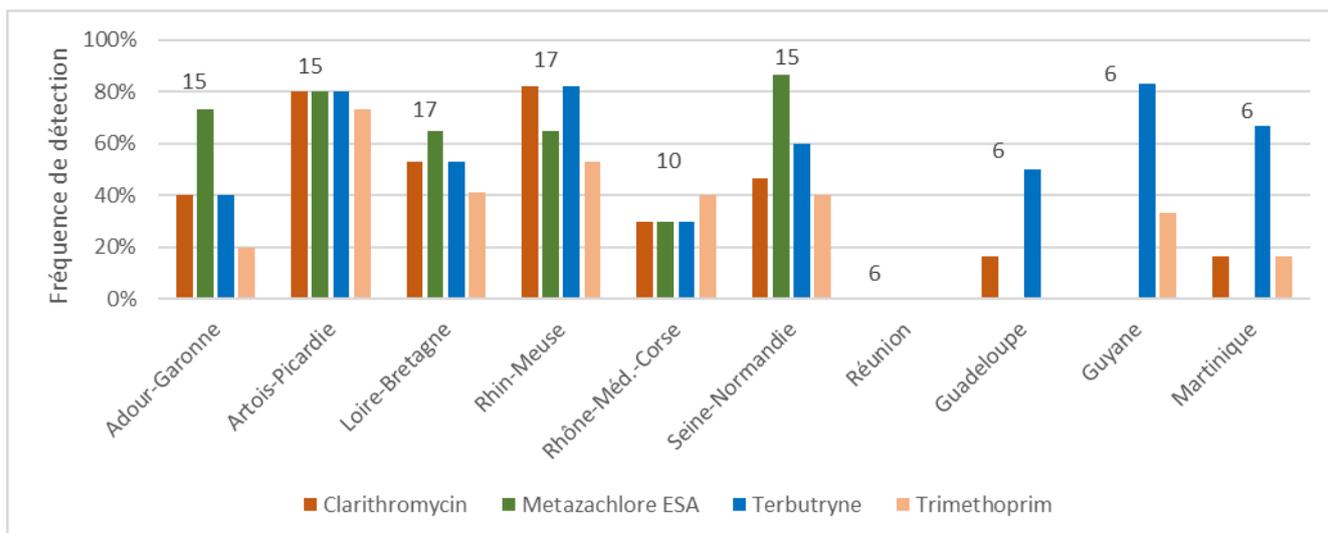


Figure 9: Comparaison des fréquences de détection ( associée au nombre d'échantillon) par bassin, résultats LC-HRMS.

Il est aussi possible sur les stations échantillonnées lors de 3 campagnes, d'observer le faible impact saisonnier sur 3 substances, à l'exclusion du métazachlor ESA, produit de dégradation d'une substance phytosanitaire appliquée saisonnièrement.

Les échantillons de la campagne 1 ont été prélevés entre mars et mai 2018, ceux de la campagne 2 en septembre ( 1 en novembre) et en novembre ( 1 en décembre) pour la campagne 3.

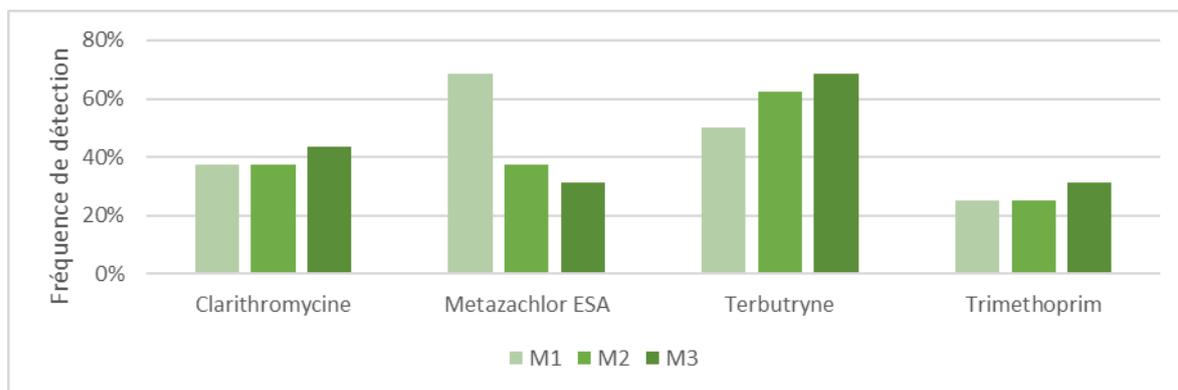


Figure 10: Evolution des fréquences de détection entre les 3 campagnes de mesure, 16 stations.

## 5 CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce cahier des charges a pour objectif de mettre en évidence comment les données acquises lors de l'exercice EMNAT-NTS pourrait être exploitées *a posteriori* de l'analyse. La démonstration présentée ici, sur un jeu de molécules très réduit, permet d'ores et déjà de montrer de premières pistes applicatives.

Les traitements des données pour l'identification de substances demandent un investissement financier conséquent pour assurer la mise à disposition d'un fichier de résultats, par la suite exploitable très facilement et rapidement, et pouvant répondre à de très nombreux enjeux, tant à l'échelle nationale que beaucoup plus locale.

L'intérêt des 3 campagnes de mesures pour discriminer les substances à usage saisonnier a été mis en évidence, ce qui peut permettre de mieux dimensionner des campagnes de surveillance.

Les premiers résultats de l'exploitation des données STEU pour la révision du prochain arrêté RSDE permettront de mettre encore plus évidence cet intérêt, en préfigurant potentiellement l'utilisation du jeu de données complet dans les prochains exercices concernant les eaux superficielles.

# ANNEXES

## Résultats détaillés pour le suivi de 3 substances par GC/HRMS

		NB de sites				Fréquence de détection		
		nb	2,4,6 Dibromo phénol	Dicyclohexyl phtalate	Fluxapyroxad	2,4,6 Dibromo phénol	Dicyclohexyl phtalate	Fluxapyroxad
	blancs terrain métropole	23	0	0	0	0%	0%	0%
Emnat_NTS	blancs terrain DROM	4	0	0	0			
	Echantillons métropole (M1)	65	32	31	24	49%	48%	37%
	Echantillons DROM (M1)	16	2	0	0	13%	0%	0%
	Total échantillons	81	34	31	24	42%	38%	30%
Etude de Démonstration	Echantillons	20	10	6	5	50%	30%	25%

## Résultats détaillés pour le suivi de 4 substances par LC/HRMS

		Nb de sites					Fréquence de détection			
		nb	Clarithro.	Metazachlor ESA	Terbutryne	Trimetho prim	Clarithro.	Metazachlor ESA	Terbutryne	Trimetho prim
	blancs terrain	21	0	0	0	0	0%	0%	0%	0%
Emnat_NTS	Echantillons métropole (M1)	66	38	50	38	31	58%	76%	58%	47%
	Echantillons métropole (M1/M2/M3)	89	51	61	53	40	57%	69%	60%	45%
	Echantillons DROM (M1)	16	2	0	6	3	13%	0%	38%	19%
	Echantillons DROM (M1/M2/M3)	24	2	0	12	3	8%	0%	50%	13%
	Total échantillons	113	53	61	65	43	47%	54%	58%	38%
DEMO	Echantillons	20	9	9	10	4	45%	45%	50%	20%





**Centre scientifique et technique**  
**Direction Eau, Environnement, Procédés et Analyses (DEPA)**  
3, avenue Claude-Guillemin  
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34  
[www.brgm.fr](http://www.brgm.fr)