

EXERCICES D'INTERCOMPARAISON *IN SITU* DES ECHANTILLONNEURS INTEGRATIFS

**APPLICATION POUR L'ECHANTILLONNAGE DE METAUX, D'HYDROCARBURES
AROMATIQUES POLYCYCLIQUES ET DE PESTICIDES**

**Action II-B-01 : Développement et optimisation des
technologies innovantes de prélèvement et d'analyse**

Cécile Miège, Nicolas Mazzella, Séverine Schiavone,
Marina Coquery (Cemagref, coordination)
Mars 2012

Programme scientifique et technique
Année 2011

Rapport final

En partenariat avec :
C. Berho , J-P Ghestem, A Togola (BRGM),
C. Gonzalez (Ecole des Mines d'Alès),
J-L Gonzalez, D Munaron, C. Tixier (IFREMER),
B. Lepot (INERIS),
B. Lalere, S. Lardy-Fontan (LNE)

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF, Action II-B-01 pour l'année 2011 (« Développement et optimisation des technologies innovantes de prélèvement et d'analyse »), dans le cadre du partenariat ONEMA - Cemagref 2011, au titre de l'action 17 « AQUAREF Chimie DAST », domaine Qualité des masses d'eau (cours d'eau, plans d'eau, masses d'eau de transition).

Les difficultés analytiques liées à la mesure de micropolluants dans les eaux naturelles ou urbaines ont conduit au développement de divers systèmes d'échantillonnage *in situ* dans le but de faciliter la représentativité de l'échantillonnage et la détection des micropolluants dans les eaux. Le développement et la maîtrise de nouveaux outils d'échantillonnage intégratif permettent, par exemple, d'intégrer dans le temps les éventuelles variations des concentrations en micropolluants dans les milieux aquatiques récepteurs et ainsi de mieux caractériser la contamination chimique d'un écosystème aquatique. Il s'agit ici de présenter l'organisation d'un essai d'intercomparaison visant à évaluer ces nouveaux outils pour l'échantillonnage de substances prioritaires de la DCE dans les eaux douces et marines.

Les auteurs :

Cécile Miège, Cemagref Lyon, Ingénieur de Recherche, cecile.miege@cemagref.fr
Nicolas Mazzella, Cemagref Bordeaux, Ingénieur de Recherche, nicolas.mazzella@cemagref.fr
Séverine Schiavone, Cemagref Lyon, Ingénieur d'Etudes, severine.schiavone@cemagref.fr
Marina Coquery, Cemagref Lyon, Directrice de recherche, marina.coquery@cemagref.fr
(Coordination)

Avec la participation de :

Catherine Berho, BRGM Orléans, Cadre de Recherche, c.berho@brgm.fr,
Jean-Philippe Ghestem, BRGM Orléans, Cadre de Recherche, jp.ghestem@brgm.fr
Anne Togola, BRGM Orléans, Cadre de Recherche, a.togola@brgm.fr,
Catherine. Gonzalez, Ecole des Mines d'Alès, Professeur, Catherine.Gonzalez@mines-ales.fr
Jean-Louis Gonzalez, IFREMER Toulon, Cadre de Recherche, Jean.Louis.Gonzalez@ifremer.fr
Dominique Munaron, IFREMER Sète, Cadre de Recherche, Dominique.Munaron@ifremer.fr
Céline Tixier, IFREMER Nantes, Cadre de Recherche, Celine.Tixier@ifremer.fr
Bénédicte Lepot, INERIS, Cadre, Benedicte.Lepot@ineris.fr
Béatrice Lalere, LNE, Cadre, Beatrice.Lalere@lne.fr
Sophie Lardy-Fontan, LNE, Cadre, sophie.lardy-fontan@lne.fr

Les correspondants

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

Etablissement : Marina Coquery, Cemagref Lyon, marina.coquery@cemagref.fr.

Référence du document : C. Miège, N. Mazzella, S. Schiavone, M. Coquery, C. Berho, J-P. Ghestem, A. Togola, C. Gonzalez, J-L. Gonzalez, D. Munaron, C. Tixier, B. Lepot, B. Lalere, S. Lardy-Fontan (2012). Exercices d'intercomparaison *in situ* des échantillonneurs intégratifs - Application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides. Cemagref, 35 p. (+ 1 Annexe séparée)

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

SOMMAIRE

Résumé	5
Abstract	6
I. Enjeux et problématique	7
II. Cahier des charges pour l'organisation d'essais d'intercomparaison sur les échantillonneurs intégratifs	8
II.1. Objectifs	8
II.2. Sites d'exposition et laboratoires responsables des sites.....	8
II.3. Période de déploiement pour les 3 campagnes d'échantillonnage	8
II.4. Echantillonneurs intégratifs étudiés	8
II.5. Molécules ciblées	9
II.6. Laboratoires référents en charge des analyses des eaux.....	9
II.7. Comité d'organisation.....	9
II.8. Durées d'exposition et réplicats pour les échantillonneurs	9
II.9. Système de pose des échantillonneurs	9
II.10. Suivi des milieux d'exposition (eaux)	10
II.11. Contrôles qualité (CQ)	12
II.12. Participation des personnes du Comité d'organisation lors des campagnes sur site	12
II.13. Rendu des résultats.....	13
III. Déroulement des campagnes	13
IV. Résultats	14
IV.1. Organisation et déroulement du traitement des résultats	14
IV.2. Synthèse des résultats	15
IV.3. Valorisation et diffusion des résultats	18
V. Conclusions	19
ANNEXE 1 : Présentation de l'essai d'intercomparaison au séminaire ONEMA du 12 mars 2010 - Journée Micropolluants Aquatiques, Session Développement d'outils innovants de prélèvement et d'analyse	20
ANNEXE 2 : Liste des participants inscrits et des outils testés lors des exercices d'intercomparaison sur les échantillonneurs passifs	26
ANNEXE 3 : Document descriptif des contrôles qualité et des protocoles à suivre pour leur mise en place (en anglais).....	26
ANNEXE 4 : Codes d'accès et Instructions en vue de la saisie en ligne des résultats par les participants (en anglais).....	29
ANNEXE 5 : Programme du colloque final de restitution des résultats, organisé à Nantes le 23 novembre 2011	31
ANNEXE 6 : Liste des participants au colloque final de restitution des résultats, organisé à Nantes le 23 novembre 2011	34
ANNEXE 7 : Conférences présentées au colloque final de restitution des résultats, à Nantes le 23 novembre 2011	36

Exercices d'intercomparaison *in situ* des échantillonneurs intégratifs - application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides.

Rapport final

C. Miège, N. Mazzella, S. Schiavone, M. Coquery, C Berho, J-P. Ghestem, A. Togola, C. Gonzalez, J-L. Gonzalez, D. Munaron, C. Tixier, B. Lepot, B. Lalere, S. Lardy-Fontan

Résumé

Ce rapport final présente le cahier des charges et l'organisation pour la réalisation d'exercices d'intercomparaison d'échantillonneurs intégratifs *in situ*, ainsi qu'une synthèse sur les résultats obtenus et les produits de valorisation et de diffusion de ces résultats. Il s'agit d'exercices collaboratifs entre laboratoires experts pour évaluer l'applicabilité des échantillonneurs intégratifs dans le cadre des programmes de surveillance de la Directive cadre sur l'eau (DCE).

Les campagnes d'échantillonnage se sont déroulées entre avril et juillet 2010 pour la mesure de plusieurs familles de substances prioritaires dans des eaux de surface : hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), pesticides et métaux. Les outils testés incluent des POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler), SPMD (Semi-Permeable membrane Device), membranes (LDPE, silicone), Chemcatcher, MESCO (Membrane-Enclosed Sorptive Coating) pour les contaminants organiques et la DGT (Diffusive Gradient in Thin Film) pour les métaux. Deux sites d'eaux douces (Beillant, Charente maritime et Ternay, Rhône) et un site d'eaux marines (Thau, Hérault) ont été échantillonnés. Au total, 24 laboratoires ont participé à l'exercice, dont 13 laboratoires étrangers.

Les durées d'exposition ont été fixées à 7 jours pour les métaux, 14 jours pour les pesticides et 21 jours pour les HAP. Les échantillonneurs ont été exposés en triplicats afin d'estimer la répétabilité de l'échantillonnage. Pour évaluer la pertinence de ces échantillonneurs intégratifs, des laboratoires référents étaient responsables de l'analyse des molécules dans les échantillons d'eaux collectés pendant les campagnes de terrain. Par ailleurs, pour avoir des éléments d'interprétation des résultats, nous avons mesuré régulièrement la vitesse du courant, la température et les paramètres physico-chimiques du milieu. Enfin, nous avons mis en place des contrôles qualité, notamment pour contrôler l'étape finale d'analyse des laboratoires participants.

Les résultats obtenus apportent des éléments sur l'évaluation des concentrations dans l'eau moyennée sur la durée d'exposition et leurs variabilités, la comparaison entre différents outils d'échantillonnage intégratifs et avec un échantillonnage classique ponctuel en terme d'empreinte de contamination, de limite de quantification et de fraction échantillonnée. Afin de promouvoir ces outils d'échantillonnage, nous pensons qu'il est nécessaire de statuer plus clairement sur ce qu'ils permettent de faire et aussi sur ce qu'ils ne permettent pas de faire ; de mieux définir quel(s) échantillonneur(s) intégratif(s) pour quel(s) objectif(s). Pour étendre leur utilisation en routine, nous estimons qu'il manque encore de protocoles détaillés sur leur utilisation avec description des contrôles qualité ou de la démarche qualité à suivre ; et, si l'objectif est d'évaluer une concentration dans l'eau moyennée sur la durée d'exposition, sur les PRC à utiliser et les modèles/équations à appliquer.

Ces exercices d'intercomparaison donnent des éléments de réponse et des pistes à suivre pour favoriser l'utilisation plus large de ces outils dans le cadre de programme de surveillance des eaux. Ces exercices d'intercomparaison permettent également de donner des éléments complémentaires au livrable AQUAREF 2011 sur "l'applicabilité des échantillonneurs intégratifs dans le cadre de la surveillance DCE".

Mots clés :

Echantillonneurs intégratifs, hydrocarbures aromatiques polycycliques, pesticides, métaux, exercice d'intercomparaison, eaux de surface, eaux douces, eaux marines.

An *in situ* intercomparison exercise on passive samplers for the monitoring of metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface water

Final report

C. Miège, N. Mazzella, S. Schiavone, M. Coquery, C Berho, J-P. Ghestem, A. Togola, C. Gonzalez, J-L. Gonzalez, D. Munaron, C. Tixier, B. Lepot, B. Lalere, S. Lardy-Fontan

Abstract

This final report presents the program and the organization to achieve *in situ* intercomparison exercises on passive samplers, and a synthesis on the results and the main outputs to communicate on these results. These exercises were organised through a scientific collaboration between expert laboratories, to assess the applicability of passive samplers in the context of monitoring programs of the water framework directive (WFD).

Sampling campaigns were organized from April to July 2010 for the measurement of various priority substances in surface waters : PAHs, pesticides and metals. The tested passive samplers were the following: POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler), SPMD (semi permeable membrane device), membranes (LDPE, SR), Chemcatcher, MESCO (Membrane-Enclosed Sorptive Coating) for organic contaminants; and DGT (Diffusive Gradient in Thin Film) for metals. Trials were conducted on 2 rivers (the Charente River, Beillant, France and the Rhône River, Ternay, France) and at one marine site (the Thau Lagoon, Hérault, France). A total of 24 laboratories participated, including 13 foreign laboratories.

Exposure durations were set at 7 days for metals, 14 days for pesticides and 21 days for PAHs. Passive samplers were exposed in triplicates to evaluate sampling repeatability. In order to enable a thorough interpretation of passive sampling results, central laboratories were in charge of the analysis of target molecules in spot surface water samples. Moreover, we regularly measured water velocity, temperature, and physico-chemical parameters of exposure media. At last, we used quality controls to evaluate the performances of the analytical step for the laboratories.

We obtained results on the evaluation of time weighted average concentrations and their variability, on comparison between various passive samplers and also with grab sampling, with discussion on fingerprint, limit of quantification, and sampled fraction. To promote passive samplers on a long term basis and not to discredit them, we think it is necessary to clearly state what works and what still does not, and clarify which passive sampler to select regarding the objective. In order to extend their use to non expert laboratories, there is a strong need of detailed protocols containing information on the application of quality control or quality assurance procedures, and, if the objective is to evaluate a time weighted average concentration, on the use of PRCs and equations.

These *in situ* intercomparison exercises enable to progress on the knowledge and to extend the use of these tools, especially for regulatory programs in compliance with the WFD. These *in situ* intercomparison exercises also bring information complementary to the report AQUAREF 2011 on “the applicability of passive samplers in the context of the WFD”.

Key words: passive samplers, polycyclic aromatic hydrocarbons, pesticides, metals, intercomparison exercises, surface waters, continental waters, marine waters.

I. Enjeux et problématique

Cette action entre dans le contexte global de l'évaluation de futures applications pour la surveillance de la Directive cadre sur l'eau (DCE) et également de la Directive cadre stratégie pour le milieu marin (DCSMM). Cette action vise à développer et à améliorer des méthodologies innovantes d'évaluation de la qualité chimique des masses d'eau (cours d'eau, eaux marines...), notamment en ce qui concerne la contamination par les substances prioritaires. L'amélioration des techniques de prélèvement et d'analyse doit permettre de mieux décrire la qualité chimique des milieux aquatiques. Les difficultés analytiques liées à la mesure de micro-polluants traces dans les eaux naturelles ou urbaines ont conduit au développement de divers systèmes d'échantillonnage en continu et/ou *in situ* dans le but de faciliter l'échantillonnage, la détection et la quantification des micro-polluants dans les eaux.

Le développement et la maîtrise de nouveaux outils d'échantillonnage intégratif dans le temps devraient permettre, par exemple, d'intégrer le suivi des concentrations en micro-polluants dans les milieux aquatiques récepteurs et ainsi de mieux caractériser la contamination chimique d'un écosystème aquatique. Les techniques d'échantillonnage intégratifs (ou passifs) telles que les "Diffusive Gradient in Thin Film" (DGT) pour les métaux, les "Semi-Permeable Membrane Devices" (SPMD) et "Low-Density Polyethylene strips" (membrane LDPE) pour les contaminants organiques hydrophobes et, plus récemment, les "Polar Organic Chemical Integrative Sampler" (POCIS) pour les contaminants organiques plus hydrophiles ont été développées afin d'échantillonner directement *in situ* les contaminants. L'objectif est de mieux caractériser la contamination chimique d'un écosystème aquatique. Ces échantillonneurs intégratifs permettent de concentrer les contaminants et offrent de grands avantages par rapport aux prélèvements classiques d'échantillons d'eau (voir Mazzella et al. 2011¹ pour une revue détaillée). En effet, ces techniques permettent d'obtenir des mesures intégrées sur la durée d'exposition (*i.e.*, concentrations moyennées sur la durée d'exposition), ainsi qu'une diminution des limites de détection et de quantification. Ces deux propriétés permettent ainsi la détection dans les eaux de contaminants dissous à l'état de trace, autrement très difficiles à analyser par des méthodes classiques, et très utile pour la surveillance de la qualité des milieux aquatiques. Cependant, pour certains composés et/ou certains types d'échantillonneurs, l'exactitude des concentrations mesurées au moyen de ces dispositifs reste à déterminer, cela nécessite des mises au point en laboratoire et sur le terrain. C'est sur cet aspect que se concentrent actuellement les principaux développements méthodologiques menés dans différents pays, sur le sujet des échantillonneurs intégratifs.

Ce document présente une action du programme AQUAREF dont l'objet est d'organiser des essais d'intercomparaison pour évaluer la variabilité des mesures issues des échantillonneurs intégratifs et la validité de ces outils dans différents types de milieux (eaux douces et marines) pour échantillonner plusieurs familles de substances prioritaires de la DCE (hydrocarbures aromatiques polycycliques, pesticides, métaux). A terme, il s'agira aussi de faire des recommandations (guides techniques, recommandations d'utilisation notamment pour la partie terrain, données chiffrées d'évaluation des performances de ces outils) pour harmoniser les pratiques de leur utilisation vers des laboratoires prestataires et des donneurs d'ordres. Ces exercices d'intercomparaison permettent également de donner des éléments complémentaires au livrable AQUAREF 2011 sur "l'applicabilité des échantillonneurs intégratifs dans le cadre de la surveillance DCE" (Mazzella et al. 2011)¹.

Les principaux éléments d'organisation des ces essais ont été présentés lors du séminaire ONEMA du 12 mars 2010, Journée Micropolluants Aquatiques, Session Développement d'Outils Innovants de prélèvement et d'analyse (Cf. Annexe 1).

¹ Mazzella, N., Miège, C., Coquery, M., Berho, C., Togola, A., Ghestem, J.-P., Gonzalez, J.-L., Lardy-Fontan, S., 2011. Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. (Rapport Aquaref).

II. Cahier des charges pour l'organisation d'essais d'intercomparaison sur les échantillonneurs intégratifs

Cette partie, qui correspond au cahier des charges, présente de façon concise les principaux éléments décidés au sein du comité d'organisation (constitué dès le démarrage de l'étude), éléments qui ont permis l'organisation des essais d'intercomparaison.

II.1. Objectifs

- Exercice collaboratif pour évaluer l'applicabilité des échantillonneurs intégratifs dans le cadre des programmes de surveillance DCE.
- Essai d'évaluation des performances (limites de quantification, reproductibilité, comparabilité avec des techniques d'échantillonnage classiques, etc.) de ces outils entre laboratoires experts pour la mesure de plusieurs familles de substances prioritaires de la DCE (HAP, pesticides, métaux) dans les eaux de surface (douces et marines).
- Valorisation pour diffusion vers laboratoires prestataires et donneurs d'ordre : mises à jour des fiches méthodes AQUAREF², recommandations notamment pour la partie terrain, données chiffrées d'évaluation des outils.

II.2. Sites d'exposition et laboratoires responsables des sites

Trois sites ont été choisis en fonction de leur niveau de contamination, facilité d'accès, et proximité avec un laboratoire du comité d'organisation désigné comme responsable du site :

- Beillant (Charente maritime, France) pour les pesticides, sous la responsabilité du laboratoire du Cemagref de Bordeaux,
- Ternay sur le Rhône (sud de Lyon, Rhône, France) pour les HAP et métaux, sous la responsabilité du laboratoire du Cemagref de Lyon,
- Etang de Thau (Hérault, France) pour les pesticides, HAP et métaux, sous la responsabilité de l'IFREMER de Sète.

II.3. Période de déploiement pour les 3 campagnes d'échantillonnage

Thau : 27 avril au 18 mai 2010.
Beillant : 27 mai au 10 juin 2010.
Ternay : 17 juin au 8 juillet 2010.

II.4. Echantillonneurs intégratifs étudiés

Tous ceux proposés par les participants pour les contaminants ciblés : DGT, SPMD, POCIS, Chemcatcher, membranes LDPE et silicone, MESCO, SBSE, etc. (Cf. Annexe 2).

² www.aquaref.fr

II.5. Molécules ciblées

- Métaux: Cd, Ni, Pb, Zn, Cu, Mn, Co, Cr.
- HAP : les 16 prioritaires de l'EPA (Environmental Protection Agency).
- Pesticides : atrazine, simazine, désisopropylatrazine (DIA), déséthylatrazine (DEA), diuron, isoproturon, alachlore, acétochlore, métolachlore.

Les laboratoires participants n'ont pas obligation d'analyser tous les métaux, ni tous les HAP ni tous les pesticides listés ci-dessus. Mais, afin de permettre les traitements statistiques ultérieurs, il est recommandé d'analyser le plus possible de molécules pour chaque famille.

II.6. Laboratoires référents en charge des analyses des eaux

Des prélèvements ponctuels (bi-hebdomadaires) ont été réalisés sur chacun des sites afin d'avoir une mesure de référence des contaminants via une technique d'échantillonnage classique. Les paramètres généraux ont également été mesurés pour caractériser la qualité physico-chimique des milieux dans lesquels les échantillonneurs intégratifs ont été immergés, comme éléments potentiellement explicatifs de leurs capacités d'accumulation.

Les échantillons ponctuels ont été analysés par les laboratoires référents suivants : BRGM (HAP pour Ternay), Cemagref de Bordeaux (pesticides et paramètres généraux pour Beillant), Cemagref de Lyon (métaux et paramètres généraux pour Ternay), EPOC-LPTC de Bordeaux (pesticides et HAP pour Thau), IFREMER Nantes (métaux pour Thau), IFREMER Sète (paramètres généraux pour Thau).

II.7. Comité d'organisation

C Miège, N Mazzella, S Schiavone, M Coquery (Cemagref)
C Berho, J-P Ghestem, A Togola (BRGM),
C. Gonzalez (Ecole des Mines d'Alès),
J-L Gonzalez, D Munaron, C. Tixier (IFREMER),
B. Lepot (INERIS),
B. Lalere S. Lardy-Fontan (LNE)

II.8. Durées d'exposition et répliquats pour les échantillonneurs

- Métaux (DGT et Chemcatcher) : 7 jours
- HAP (SPMD, membranes, POCIS, Chemcatcher, ...) : 21 jours
- Pesticides (POCIS, Chemcatcher, ..) : 14 jours

Tripliquats d'exposition et un blanc terrain prévu pour chaque outil.

Remarque : Les laboratoires référents peuvent, s'ils le souhaitent, étudier les cinétiques d'accumulation (1 DGT/métaux, 1 POCIS/pesticides, 1 SPMD/HAP).

II.9. Système de pose des échantillonneurs

Pour chacun des sites, les échantillonneurs intégratifs sont exposés sous la surface (env. 50 cm de profondeur), à une distance équivalente les uns des autres et dans les dispositifs fournis par les participants (Figure 1).

- Etang de Thau : les dispositifs sont suspendus sous des tables situées à l'intérieur du bassin.
- Beillant (Charente) et Ternay (Rhône) : les dispositifs sont accrochés à des cordes tendues entre des bouées.



Figure 1. Tables (étang de Thau, à gauche) et bouées (Charente, à droite) utilisées pour le déploiement des dispositifs.

II.10. Suivi des milieux d'exposition (eaux)

- *Paramètres :*

Concentrations des contaminants étudiés, paramètres majeurs (chlorures, nitrates, sulfates, carbonates, potassium, sodium, calcium et magnésium pour les eaux douces ; nitrites, ammonium, phosphates, carbonates, calcium, magnésium, azote total, phosphore total pour le site marin), pH, MES, conductivité, salinité (pour les eaux marines), COD, COT, température en continu, vitesse du courant (par courantométrie 3D sur le site marin), pluviométrie, débit, oxygène dissous (pour les eaux marines).

- *Fréquence et répliqués :*

Prélèvements 2 fois par semaine (tous les lundi et jeudi pour les sites eaux douces). Pas de répliqués.

- *Volume à prélever :*

Métaux / eaux douces : 200 mL

Métaux / eaux marines : 1 L

Pesticides / eaux douces : 1 L (ponctuel) 3

Pesticides / eaux marines : 2L

HAP / eaux douces: 10 L (*i.e.* 2 fois 5L) pour atteindre les NQE, à J0 et J21 (car fractions totale + dissoute). Et 5 L pour les autres échantillons.

HAP / eaux marines : 2 L

Paramètres majeurs : 2 L

Volume total : une vingtaine de litres

Ces volumes et le nombre de flacons sont doublés pour prévenir la casse pendant le transport. Stocker les échantillons de secours dans le laboratoire responsable du site.

³ Des prélèvements intégrés au moyen d'un échantillonneur automatique sont également prévus pour le site de Beillant.

- *Agent de conservation avant envoi :*
 - Métaux : ajout d'acide nitrique concentré Suprapur 0,15% (v/v) (après filtration).
 - Organiques : aucun.
- *Précautions particulières avant envoi :*
Envoi réfrigéré à 4° C dans des flacons adéquats fournis par les laboratoires de référence.
- *Fractions analysées :*
 - Métaux : dissous.
 - Pesticides : dissous et également analyse de la fraction totale (échantillon non filtré) par extraction sur phase solide (SPE) pour tous les prélèvements.
 - HAP : dissous pour tous les échantillons ; et total (par extraction liquide/liquide) pour J0 et J21 (pour comparaison avec la DCE qui requiert une analyse sur eau brute).
- *Le seuil de coupure dissous/particulaire :*
 - Métaux : 0,45 µm
Filtration sur site pour les métaux à Ternay.
 - Organiques : 0,7 µm (GFF Whatman)
- *Type d'échantillonnage*
 - Ponctuel pour toutes les molécules.
 - Intégré via un préleveur asservi au temps (50 mL toutes les heures) pour les pesticides sur le site de Beillant. Nécessité d'avoir un préleveur compatible avec les molécules ciblées (verre pour les pesticides) et d'avoir démontré la stabilité des analytes durant la période d'échantillonnage.
- *Nombre total d'échantillons pour le suivi des milieux par les laboratoires référents :*

	BRGM	Cemagref Lyon	Cemagref Bordeaux	IFREMER SETE	IFREMER TOULON	EPOC- LPTC
HAP/Ternay	7 ^a					
HAP/Thau						7
Métaux/Ternay		3				
Métaux/Thau					3	
Pesticides/Beillant			5			
Pesticides/Thau						5
Paramètres généraux Beillant			5			
Paramètres généraux/Ternay		7				
Paramètres généraux/Thau				7		

a : 21 jours d'exposition, 2 échantillons par semaine, échantillons ponctuels

Les éventuels prélèvements moyens (asservis au temps), à Beillant, ne sont pas comptabilisés ici.

II.11. Contrôles qualité (CQ)

La fabrication des matériaux de contrôle explicités ci-dessous ainsi que l'envoi aux participants est assuré par le LNE. L'ensemble des actions réalisées pour attribuer les valeurs de référence et les incertitudes associées a fait l'objet d'un rapport indépendant⁴.

▪ *Les laboratoires référents ont à analyser :*

- 1 solution A de référence préparée par le LNE (1 niveau de concentration), solution d'étalonnage pour vérification de la justesse et de la fidélité de l'analyse chromatographique. Niveaux de concentration : 2 mg/L pour les organiques (à diluer 100 fois avant injection), 1 µg/L pour les métaux (à diluer 1 à 100 fois en fonction du métal). Solvant : acide nitrique 2% pour les métaux, acétone pour les organiques. Volume : 1 mL pour les organiques, 100 mL pour les métaux. Lors de chaque série d'analyse : à préparer/diluer en triplicat et analyser.

- Pour les HAP et les pesticides, en option (non obligatoire) : 1 solution B, de référence préparée par le LNE (1 niveau de concentration) pour doper les extraits d'échantillonneurs intégratifs juste après l'extraction et la purification (ou après toutes autres étapes de préparation des extraits), pour évaluation des effets matriciels, liés aux interférents échantillonnés en même temps que les analytes d'intérêt, sur la qualité des données de mesure.

Pour les échantillons ponctuels d'eaux, les laboratoires référents doivent donner leurs incertitudes analytiques chiffrées, leurs limites de quantification ainsi que les résultats sur les blancs et des résultats de dopage d'échantillons d'eau (avec niveaux de dopage). Les résultats de dopage et de blanc doivent être obtenus lors de séries d'analyse de cet essai.

▪ *Les laboratoires participants ont à analyser :*

- la solution A.
- la solution B, facultativement.
- leurs propres CQ pour le déploiement des échantillonneurs (dont les blancs terrain). A minimum : 1 blanc terrain (non exposé dans l'eau) par campagne.

Le document diffusé aux participants, descriptif des CQ et des protocoles à suivre pour leur mise en place est donné en Annexe 3.

II.12. Participation des personnes du Comité d'organisation lors des campagnes sur site

La présence sur site des membres du comité d'organisation (et leurs associés), à la pose et/ou au retrait des échantillonneurs, est récapitulée dans le tableau ci-dessous :

Site Jour	BRGM	Cemagref	EMA	IFREMER
Beillant J0	CB	NM, NMo, AA		
Beillant J14	AT	NM		
Ternay J0	JPG, AT	CM, MC, SS, JLR, LD	II	CT
Ternay J7		CM, SS	II	
Ternay J21	CB	CM, SS	II	
Thau J0		AD, JLR, NM, SS	CG, II	DM, JLG
Thau J7			II	DM, MH
Thau J14			II, SSp	DM, MH
Thau J21			MA, SSp	DM, MH

⁴ Lardy-Fontan S., Labarraque G. , Essai intercomparaison échantillonneurs intégratifs : Préparation et assignation des valeurs de référence aux matériaux de contrôle de l'exercice de comparaison. Rapport d'étape Aquaref-ONEMA, 2010, 15 pages.

AA : Aziz Assoumani, MA : M Avezac, AD : Aymeric Dabrin, CB : C Berho, MC : M Coquery, LD : L Dherret, JPG : JP Ghestem, CG : C Gonzalez, JLG : JL Gonzalez, MH : M Hubert, II : I Ibrahim, SL : S Lardy-Fontan, BL : B Lepot, NM : N Mazzella, NMo : N Morin, CM : C Miège, DM : D Munaron, JLR : JL Roulier, SS : S Schiavone, SSp : S Spinelli, CT : C Tixier, AT : A Togola,

Les prélèvements ponctuels pour le suivi du milieu ne sont pas pris en compte ici. Libre aux laboratoires référents de s'organiser avec leurs personnes ressources.

II.13. Rendu des résultats

Les laboratoires participants doivent fournir les informations suivantes :

- les résultats de concentration dans l'échantillonneur (ng/g d'échantillonneur et en ng/cm²)
- les résultats de concentration recalculés dans le milieu (ng/L ou µg/L)
- les résultats des blancs de terrain (dans l'échantillonneur : ng/échantillonneur et/ou ng/cm² et/ou dans l'eau : ng/L ou µg/L)
- les résultats des CQ (ng/L ou µg/L)
- la méthode d'évaluation des concentrations dans l'eau via les échantillonneurs (PRC, Rs, constantes de diffusion, techniques analytiques, ...)
- les données brutes ou corrigées et la méthode de correction (traceurs de méthode, rendements analytiques, soustraction ou non du blanc, ...)

L'INERIS est chargé de mettre en ligne et de gérer les formulaires (i) de résultats, (ii) de renseignements sur les méthodes analytiques, et (iii) de renseignement sur l'échantillonneur mis en œuvre par chaque laboratoire. Ces formulaires sont rédigés en anglais, et doivent être remplis par les participants pour chaque essai (*i.e.*, couple site/famille de substances, soit 1 formulaire pour Beillant, 2 pour Ternay et 3 pour Thau). Ces formulaires ont été mis en ligne dès juillet 2010 sur le site <http://www.ineris.fr/eil/eil.php?Contenu=accueil>. La date limite de saisie en ligne a été fixée au 15 septembre 2010.

Le document diffusé par l'INERIS aux participants, donnant les code d'accès et instructions en vue de la saisie en ligne des résultats sur le site web est joint en Annexe 4.

III. Déroulement des campagnes

Les campagnes se sont déroulées comme prévu entre fin avril et début juillet 2010, sur les deux sites d'eaux douces (Beillant, Charente maritime ; et Ternay, Rhône) et le site d'eaux marines (Thau, Hérault).

▪ Les laboratoires participants :

Au total, 24 laboratoires ont participé dont 13 étrangers (Cf. Annexe 2).

Par site et par groupe de substances cela représente :

6 laboratoires pour l'échantillonnage des métaux à Thau,
10 pour les métaux à Ternay,
18 pour les HAP à Ternay,
9 pour les HAP à Thau,
13 pour les pesticides à Beillant,
10 pour les pesticides à Thau.

▪ Les échantillonneurs intégratifs utilisés :

- Pour les métaux, les outils testés sont les DGT (le plus souvent) et les Chemcatcher "métaux".

- Pour les pesticides : le POCIS est l'outil le plus souvent mis en œuvre, puis le Chemcatcher "polaire" et dans une moindre mesure les SBSE et le MESCO.

- Pour les HAP : les SPMD, LDPE et membranes silicone sont les outils le plus souvent mis en œuvre ; puis le Chemcatcher "apolaire", le POCIS et le CFIS.

Un même outil a pu être testé avec des configurations différentes selon les laboratoires participants (ex. : Chemcatcher sous forme polaire ou apolaire, DGT sous forme "restricted pore" ou "open pore").

Compte tenu du calendrier très serré, la date de saisie en ligne des résultats par les participants a dû être repoussée du 15 septembre à fin octobre 2010.

IV. Résultats

IV.1. Organisation et déroulement du traitement des résultats

D'un point de vue organisationnel, pour traiter des résultats :

- Trois groupes de travail "substances" ont été mis en place pour traiter entre experts les résultats Métaux, Pesticides et HAP,
- Un quatrième groupe de travail constitué par le LNE et l'INERIS était en charge de traiter les résultats relatifs aux contrôles qualité (CQ),
- Plusieurs réunions faisant intervenir tout le comité d'organisation ont été organisées (les 12 octobre 2010, 14 décembre 2010, 30 mars 2011, 27 septembre 2011, 18 octobre 2011) pour faire le bilan sur les avancées des 4 groupes de travail.

Différents types de difficultés, imprévisibles à l'avance, ont induit un retard sur le traitement des données : retard des participants dans la saisie des données, présence de données aberrantes à étudier plus en détail, ou encore des informations connexes non saisies (CQ, description fine de l'outil d'échantillonnage testé, stratégie d'analyse, ...). Pour pallier certaines de ces difficultés, il a été nécessaire de vérifier une à une toutes les données pour identifier celles valides, puis de re-contacter les laboratoires participants pour corriger ou compléter la saisie des données suspectes et des informations connexes manquantes. Par ailleurs, nous disposons d'un très gros jeu de données mais, celles-ci sont disparates (3 sites, 3 groupes de substances, une dizaine d'outils d'échantillonnage différents testés,) et donc difficiles à traiter.

Concernant les CQ B (test des effets matrice, non obligatoire), très peu de participants ont rendu un résultat. Ces données n'ont pas été traitées d'un point de vue statistique. Concernant les CQ A (test de la justesse et de la fidélité de l'analyse chromatographique, obligatoire), les données ont été vérifiées et corrigées après avoir contacté les participants. Des tests statistiques (*i.e.*, Z-scores robustes ; test de Cochran et test de Grubbs pour l'élimination des valeurs aberrantes) ont été mis en œuvre pour identifier les participants ayant des CQ A déficients (*i.e.*, absence de CQ A ou CQ A < LQ, dispersions trop élevées ou encore erreurs de justesse). Finalement, la démarche consistant à exclure a priori ces laboratoires n'a pas été suivie car cela aurait conduit à l'exclusion d'un nombre trop important de laboratoires empêchant toute conduite d'analyse statistique ultérieure. Il a donc été convenu de garder l'ensemble des résultats et de prévoir une analyse à titre d'expert de tous ces résultats par les différents groupes "substances".

La réflexion en vue de l'exploitation des résultats s'est organisée autour des questions scientifiques suivantes :

- Comparer la capacité des différents échantillonneurs à concentrer les micropolluants,
- Comparer la capacité des différents échantillonneurs à évaluer une concentration ambiante dans l'eau moyennée sur la durée d'exposition,
- Visualiser les empreintes, *i.e.*, profils de concentrations, ou nature des molécules échantillonnées par les échantillonneurs les plus utilisés,

- Présenter la variabilité inter- et intra- outils d'échantillonnage intégratifs,
- Comparer l'échantillonnage intégratif et l'échantillonnage classique ponctuel.

Préalablement au traitement des données, nous avons à répondre aux questions suivantes :

- Quelles données prendre en compte ? Comment identifier les participants ayant fourni des résultats aberrants ?
- Quels descripteurs statistiques utiliser pour présenter ces données (moyenne, écart-type, répétabilité, reproductibilité, ...) ? Quelle méthode pour les calculer ? Quel format de présentation adopter (tableaux, graphiques, ...) ?
- Quels traitements statistiques appliquer (analyse factorielle discriminante, tests non-paramétriques de Kruskal-Wallis, Conover-Iman et Mann-Whitney ou paramétriques tels que student, ANOVA, ...) selon les conditions (hypothèse de normalité, nombre de données disponibles pour un outil et une substance donnée) et pour quels objectifs (sources d'incertitudes, classement des outils, comparabilité entre différentes techniques d'échantillonnage) ?
- Comment prendre en compte les échantillonnages ponctuels classiques et les mesures physico-chimiques des milieux échantillonnés ?
- Comment présenter les stratégies de travail des différents participants (correction des blancs ou non, dilution des extraits avant analyse ou non, mise en œuvre d'un étalon interne ou non, quelle configuration d'échantillonneur, ...) ?

IV.2. Synthèse des résultats

Nous présentons ici une synthèse concise des résultats. Pour plus de détails, se référer aux produits de valorisation et de diffusion des résultats, présentés dans la partie IV.3.

- **Les contrôles qualité et les procédures qualité pour les échantillonneurs intégratifs :**

Comme mentionné dans la partie IV.1., seuls les CQ A ont été exploités. Nous avons choisis de ne pas exclure les résultats issus des échantillonneurs intégratifs pour les laboratoires présentant des CQ A déficients (*i.e.*, absence de CQ A ou CQ A < LQ, dispersions trop élevées ou encore erreurs de justesse). Nous avons vérifié par la suite que cela ne changeait pas significativement la valeur des résultats obtenus sur les concentrations dans l'eau moyennée sur la durée d'exposition.

D'une façon générale, les précisions et incertitudes sur les CQ A sont meilleures pour les composés métalliques que pour les organiques. Aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre la qualité des mesures des CQ A et la stratégie analytique mise en œuvre (instrument d'analyse et protocole analytique).

Compte tenu de la configuration de l'exercice (nombreux types d'échantillonneurs, expérience diversifiée des laboratoires participants), nous n'avons pas pu mettre en œuvre de contrôle qualité basé sur un échantillonneur certifié commun. Nous voyons ici un premier point clé à mieux considérer pour permettre l'application des échantillonneurs intégratifs dans le cadre de programme de surveillance à large échelle. En effet, il devient nécessaire de développer de nouvelles approches qualité (dont la diffusion d'échantillonneurs certifiés par exemple) pour tracer les performances de l'échantillonnage intégratif depuis l'exposition sur le terrain et en prenant aussi en compte le traitement en laboratoire (rendements d'extraction, effets matrice, ...).

- **Les blancs terrain :**

Nous avons observé une contamination des blancs terrain (*i.e.*, des échantillonneurs amenés sur le terrain mais non exposés, puis traités en laboratoire en même temps que les échantillonneurs exposés) très variable selon les laboratoires, les molécules et aussi les sites.

Par exemple, plusieurs laboratoires ont eu des blancs terrain contaminés en Cd, Cr et Zn à Ternay, et en Cr, Pb et Ni à Thau. Pour autant, les laboratoires ne choisissent pas forcément de

soustraire les blancs terrain aux résultats rendus sur les concentrations dans l'eau moyennée sur la durée d'exposition. Un traitement statistique a permis de mettre en évidence que cette contamination expliquait en partie la variabilité des résultats pour le Cr et Zn à Ternay et Ni et Cr à Thau.

Pour les contaminants organiques, nous n'avons pas observé de contamination par les pesticides, au contraire de certains HAP comme le naphthalène, phénanthrène, pyrène et benzo(a)pyrène. Pour les HAP, nous n'avons pas pu mettre en évidence de relation entre cette contamination et un type d'échantillonneur ou un site, un laboratoire, une stratégie analytique, ou encore les résultats sur les CQ A. Comme nous n'avons pas d'information sur les éventuels blancs laboratoires (*i.e.*, des échantillonneurs non amenés sur le terrain, et traités en laboratoire en même temps que les échantillonneurs exposés), nous n'avons pas pu identifier si ces contaminations provenaient du laboratoire ou du terrain.

Pour la mise en place des échantillonneurs intégratifs dans le cadre de programme de surveillance, il convient donc de veiller à l'utilisation de blancs terrain et de blancs laboratoire, ainsi qu'au traitement et à l'archivage des informations sur ces contrôles qualité. Par ailleurs, il faut être très vigilants vis à vis de certains métaux (Cd, Cr, Pb et Zn) et HAP (phénanthrène, naphthalène, pyrène et benzo(a)pyrène) pour ne pas compromettre les résultats de mesures suite à un échantillonnage intégratif.

- ***L'évaluation des concentrations dans l'eau moyennée sur la durée d'exposition (C eau moy) :***

Des statistiques robustes ont été mises en œuvre pour traiter ces résultats (pas d'exclusion de laboratoires, tous les résultats ont été pris en compte). La variabilité sur les $C_{\text{eau moy}}$ obtenue par molécule est tout à fait satisfaisante (coefficient de variation maximum de 112 % pour le Pb et 130 % pour l'acénaphthylène), si l'on considère la diversité des types d'échantillonneurs et des stratégies de mesure mis en œuvre, ainsi que les faibles niveaux de contamination mesurés (domaine des ultra-traces). Nous prévoyons d'étudier statistiquement les origines de cette variabilité courant 2012. Une étude fine des $C_{\text{eau moy}}$ en fonction des types d'échantillonneurs est prévue également courant 2012, notamment pour ce qui concerne l'échantillonnage des HAP par SPMD, LDPE et SR sur le site de Ternay, outils pour lesquels nous avons le plus de données. Néanmoins, nous pouvons déjà affirmer que la bonne correspondance observée entre les $C_{\text{eau moy}}$ et les concentrations obtenues par échantillonnage ponctuel confirme l'intérêt des échantillonneurs intégratifs pour la surveillance des molécules considérées ici dans les eaux de surface.

- ***Comparaison des variabilités (ou incertitudes) sur les résultats obtenues par échantillonnage intégratif et par échantillonnage ponctuels - exemple des pesticides :***

Si l'on compare les incertitudes (évaluées par les coefficients de variation robustes sur les valeurs moyennes de $C_{\text{eau moy}}$) obtenues dans cet exercice après échantillonnage intégratif pour 5 pesticides (*i.e.*, alachlore, atrazine, diuron, isoproturon et simazine) avec celles obtenues dans un autre exercice d'intercomparaison interlaboratoires focalisé seulement sur l'analyse de ces pesticides dans des eaux de surface⁵, on observe que dans le pire des cas (*i.e.*, l'atrazine), l'incertitude liée à l'échantillonnage intégratif combiné à l'analyse des échantillonneurs est 4,5 fois supérieure à celle liée à l'analyse des eaux (111% vs. 24%). Pour le diuron et l'isoproturon ces incertitudes sont équivalentes (de l'ordre de 30 à 40%), et pour l'alachlore et la simazine, elles ne diffèrent que d'un facteur 2 à 3. Compte tenu que les étapes de terrain sont prises en compte dans notre exercice, ces résultats permettent de confirmer que les incertitudes obtenues après échantillonnage intégratif sont tout à fait satisfaisantes. Les conclusions sont équivalentes avec les HAP et les métaux. Ces résultats seront détaillés dans des articles scientifiques spécifiques en préparation (à soumettre en 2012).

- ***La fraction échantillonnée par échantillonnage intégratif - exemple des DGT :***

Sur le site de Ternay, la fraction échantillonnée par DGT est systématiquement inférieure à celle par échantillonnage ponctuel. Cela peut s'expliquer par le fait que la DGT n'échantillonne

⁵ Deliverable 19 Part 2. Evaluation Report, 3rd SWIFT-WFD Proficiency Testing Schemes (2006), 260 pages

qu'une partie de la fraction dissoute des métaux, *i.e.* la forme dite labile (c'est à dire des métaux sous forme de petits complexes organiques ou inorganiques). A Ternay, le Mn est principalement sous forme labile (qui représente 96 % de la fraction dissoute totale), au contraire du Pb qui est essentiellement sous forme non labile (fraction labile pour 17 % seulement).

Sur le site de Thau, la fraction labile mesurée par DGT est dans certains cas supérieure à la fraction dissoute totale, mesurée sur les échantillons ponctuels d'eau (par exemple, elle représente 470 % de la fraction dissoute pour le Zn). Ceci s'explique par le fait que, contrairement à l'échantillonnage ponctuel, la DGT a permis d'intégrer la contamination en métaux induite par un événement court, une tempête, qui a occasionné une remobilisation des sédiments et un pic de pollution pendant la période d'échantillonnage.

Pour la mise en place des échantillonneurs intégratifs dans le cadre de programme de surveillance à large échelle, il convient donc de clarifier et de spécifier le type de fraction mesurée par échantillonnage ponctuel vs. par échantillonnage intégratif (brute vs. dissoute pour les organiques, dissoute totale vs. dissoute labile pour les métaux, ponctuel vs. intégratif dans le temps).

- ***Est-ce que l'échantillonnage intégratif permet d'abaisser les limites de quantification comparé à l'échantillonnage ponctuel ?***

Même si l'on sait que les résultats obtenus par échantillonnage intégratif et ponctuel ne représentent pas la même chose (avec des fractions échantillonnées différentes dans la colonne d'eau et dans le temps), nous avons comparé les limites de quantification obtenus. Nous avons observé, par exemple que les limites de quantification pouvaient être abaissées dans certains cas : par exemple, les benzo(a)pyrène, benzo(k)fluoranthène, benzo(g,h,i)pérylène indéno(1,2,3-cd)pyrène, acénaphthylène et dibenz(a,h)anthracène avaient des limites de quantification abaissées d'un facteur 2, 2, 2, 7, 16 et 24 % respectivement avec la SPMD ; les POCIS permettaient de quantifier les 9 pesticides étudiés alors que seulement 3 (DEA, DIA et métolachlore) étaient quantifiés dans les échantillons ponctuels d'eau. Ce phénomène d'abaissement de limites de quantification n'a pas été observé pour les métaux. En conclusion, l'échantillonnage peut permettre d'abaisser les limites de quantification, cela dépend essentiellement des outils, des molécules et des conditions d'exposition.

- ***Quid des empreintes de contaminants ? Exemple des HAP :***

Nous avons comparé les empreintes de contaminants (*i.e.*, profil de concentration) obtenues pour les 16 HAP à Ternay avec les SPMD, les membranes LDPE et silicone, Chemcatcher apolaire, CFIS et échantillons ponctuels d'eau (brute et dissoute). Ces profils sont très similaires pour les LDPE et silicone. Ceux-ci ont tendance à accumuler préférentiellement les HAP les plus hydrophobes, en comparaison aux Chemcatcher, aux CFIS et, dans une moindre mesure, aux SPMD. De plus, 5 HAP des plus apolaires (du benzo(b)fluoranthène au dibenz(a,h)anthracène) n'ont pas du tout été accumulés dans les Chemcatcher, contrairement aux 4 autres échantillonneurs intégratifs ; ces HAP n'ont pas pu être quantifiés non plus dans les échantillons d'eau (phase dissoute). Pour conclure, il convient de prendre en compte ces différences d'empreinte en fonction des outils lors la mise en place de programmes de surveillance utilisant des échantillonneurs intégratifs.

- ***Quid de l'approche avec traceurs internes ou PRC (Performance Reference Compounds) ?***

Pour l'échantillonnage des pesticides par POCIS, 2 laboratoires ont utilisé un PRC (la DIA-d5). Pour ces 2 laboratoires, la correction des résultats grâce à l'utilisation de ce traceur interne a permis d'améliorer la valeur de $C_{\text{eau moy}}$ obtenue, c'est à dire de la rendre plus proche de la valeur moyenne robuste de $C_{\text{eau moy}}$ obtenue par tous les participants. Compte tenu du faible nombre de laboratoires mettant en œuvre les PRC avec les POCIS, nous ne pouvons pas pousser plus loin cette étude. Par contre, courant 2012, nous prévoyons d'étudier plus finement l'apport des PRC dans l'évaluation des $C_{\text{eau moy}}$ pour ce qui concerne les HAP avec les SPMD, notamment. Par ailleurs, l'exercice d'intercomparaison organisé en 2011 dans le cadre du réseau NORMAN (et auquel Aquaref participe) devrait permettre d'apporter de nouveaux éléments sur ce sujet.

Pour la mise en place des échantillonneurs intégratifs dans le cadre de programme de surveillance à large échelle, il convient de généraliser l'utilisation de traceurs internes à tous les

échantillonneurs intégratifs. Des développements et recherches sont encore nécessaires pour aboutir à cet objectif, en particulier pour les POCIS et Chemcatcher, avec notamment la mise en évidence de nouvelles molécules candidates et la diffusion de protocoles standards (pour le dopage de ces traceurs internes et les méthodes de corrections des résultats).

IV.3. Valorisation et diffusion des résultats

La stratégie de valorisation et de diffusion des résultats issus de cet exercice d'intercomparaison sur les échantillonneurs intégratif est la suivante :

- Présentation d'une conférence au "4ème International Passive Sampling Workshop and Symposium (IPSW 2011)", du 11 au 14 mai 2011 à Cracovie, Pologne⁶.
- Présentation d'une partie des résultats concernant les CQ au congrès "IMEKO TC-8, TC-23, TC-24 Metrological traceability in the globalisation age" 6-8 April 2011 à Paris, France⁷.
- Rédaction d'un premier article présentant l'ensemble de l'exercice (les 3 sites, les 3 groupes de substances, tous les outils et quelques résultats significatifs) à un numéro spécial de Trends in Analytical Chemistry (TrAC) sur "Chemical Monitoring Activity", article accepté, à paraître au premier semestre 2012⁸.
- Organisation d'un colloque de restitution des résultats "EIL AQUAREF Echantillonneurs", organisé par l'IFREMER de Nantes (C Tixier), le 23 novembre 2011. Le programme de ce colloque est donné en Annexe 5, la liste des participants est donnée en Annexe 6, et les diapositives des conférences données par le comité d'organisation sont données en Annexe 7.
- Mise en ligne des conférences du colloque de restitution sur le site AQUAREF (www.aquaref.fr), pour les participants et au public en général (en anglais). Les diapositives des conférences données par le comité d'organisation sont également présentées en Annexe 7.
- Préparation et soumission de 3 articles scientifiques plus spécifiques, par groupe de substances, courant 2012, avec proposition aux participants de co-rédiger.
- Pour une diffusion plus large, ce présent rapport final AQUAREF ONEMA pourra être traduit en anglais dans un second temps et mis en ligne sur le site AQUAREF.

⁶ Miège, C., Mazzella, N., Schiavone, S., Dabrin, A., Berho, C., Ghestem, J.P., Gonzalez, C., Gonzalez, J.L., Lalere, B., Lardy Fontan, S., Lepot, B., Munaron, D., Tixier, C., Coquery, M. - 2011. An in situ intercomparison exercise on passive samplers for the monitoring of metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface water. 4th International Passive Sampling Workshop and Symposium (IPSW) 11/05/2011-14/05/2011, Krakow, POL. 26 p.

⁷ S. Lardy-Fontan, J. Cabillic, M. Peignaux, C. Stumpf, B. Lepot, E. Leoz, C. Miegge, B. Lalere. "The usefulness of assignation of reference values in inter laboratories comparisons French demonstrations in the field of environmental survey". IMEKO TC-8, TC-23, TC-24 "Metrological traceability in the globalisation age". 6-8 April 2011 à Paris, France.

⁸ C. Miège, N. Mazzella, S. Schiavone, A. Dabrin, C. Berho, J-P. Ghestem, C. Gonzalez, J-L. Gonzalez, B. Lalere, S. Lardy-Fontan, B. Lepot, D. Munaron, C. Tixier, A. Togola, M. Coquery, An *in situ* intercomparison exercise on passive samplers for the monitoring of metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface water, accepté dans Trends in Analytical Chemistry

V. Conclusions

Aujourd'hui, dans certains pays et notamment en France, les échantillonneurs ne sont pas encore mis en œuvre pour la surveillance des eaux continentales. Les opérationnels ne sont pas encore convaincus par leurs potentialités, ou du moins ne maîtrisent pas encore leurs domaines d'application et leurs limites. Afin de promouvoir ces outils d'échantillonnage, nous pensons qu'il est nécessaire de statuer plus clairement sur ce qu'ils permettent de faire et aussi sur ce qu'ils ne permettent pas de faire ; de mieux définir quel(s) échantillonneur(s) intégratif(s) pour quel(s) objectif(s). Pour étendre leur utilisation en routine, nous estimons qu'il manque encore de protocoles détaillés sur leur utilisation avec description des contrôles qualité ou de la démarche qualité à suivre ; et, si l'objectif est d'évaluer une concentration dans l'eau moyennée sur la durée d'exposition, sur les PRC à utiliser et les modèles/équations à appliquer. Cet exercice d'intercomparaison donne des éléments de réponse et des pistes à suivre pour favoriser l'utilisation plus large de ces outils d'échantillonnage intégratif dans des programmes de surveillance des eaux dans le cadre de la DCE.

ANNEXE 1 : Présentation de l'essai d'intercomparaison au séminaire ONEMA du 12 mars 2010 - Journée Micropolluants Aquatiques, Session Développement d'outils innovants de prélèvement et d'analyse



Premier essai d'intercomparaison sur les échantillonneurs passifs pour des substances prioritaires (pesticides, métaux et HAP) et pistes pour le futur

SESSION B : Développement d'outils innovants de prélèvement et d'analyse

N. Mazzella (Cemagref), C. Miège (Cemagref), M. Coquery (Cemagref), J-P Ghestem (BRGM), C. Gonzalez (Ecole des Mines d'Alès), J-L Gonzalez (IFREMER), B. Lalère (LNE), S. Lardy-Fontan (LNE), B. Lepot (INERIS), D. Munaron (IFREMER), C. Tixier (IFREMER), A. Togola (BRGM)

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Types d'échantillonneurs passifs



INORGANIQUES

ORGANIQUES

Echantillonneurs passifs

DGT (métaux labiles)



SLMD (métaux labiles)

SPMD, LDPE ($\log K_{ow} \geq 3$)



MESCO, SBSE ($\log K_{ow} \geq 3$)

POCIS ($\log K_{ow} = 1-4$)



Chemcatchers ($\log K_{ow} = 1-4$ et ≥ 3)



Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

INORGANIQUES

1^{ère} loi de Fick



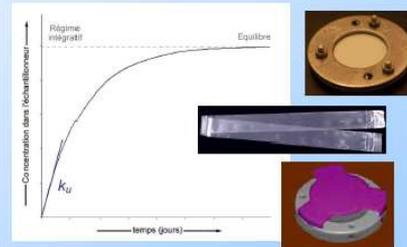
$$C = \frac{M \times (\Delta g + \Delta x)}{D \times t \times A}$$

Fraction labile < fraction dissoute

Nombreuses données
(constantes de diffusion D, etc.)

ORGANIQUES

Cinétique du 1^{er} ordre



Fraction outil-disponible ≤ fraction dissoute

Nombreuses données pour les SPMD (taux d'échantillonnage R_s , approche PRC)

Moins avancé pour l'échantillonnage des composés polaires (POCIS & Chemcatchers)

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Intérêt et limites des échantillonneurs passifs

Sans étalonnage

- Information qualitative (screening, limites de détection très basses)
- Différences relatives entre sites et/ou au cours du temps
- Accès à la fraction dissoute/labile (biodisponibilité ?)
- Couplages avec les bioessais

Avec étalonnage

- Échantillonnage intégré assez long (jusqu'à 30 jours)
- Estimation des concentrations moyennes dans l'air, sédiments et **eaux**

Limites connues

- Échantillonnage + ou – partiel de la fraction dissoute
- Influence des conditions environnementales (vitesse du courant, T° et biofouling)

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Objectifs de l'essai interlaboratoire



- Evaluation de différents outils d'échantillonnage intégratifs pour la mesure des contaminants dans les eaux de surface (douces et marines)
- Exercice collaboratif pour évaluer l'applicabilité des échantillonneurs intégratifs dans le cadre des programmes de surveillance DCE (HAP, pesticides, métaux)
- Essai de validation entre laboratoires experts (étude de la dispersion)
- Valorisation et diffusion ultérieure vers laboratoires prestataires et donneurs d'ordre

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Sites retenus et planning



Eaux marines	Thau (Hérault)	
Eaux douces	Beillant (Charente maritime)	
	Ternay (Rhône)	

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Sites retenus et planning



Eaux marines	Thau (Hérault)	26 avril-10 mai HAP, métaux et pesticides		
Eaux douces	Beillant (Charente maritime)		27 mai-10 juin Pesticides	
	Ternay (Rhône)			10 juin-1 ^{er} juillet HAP et métaux

Mesures de référence : échantillonnage ponctuel (bihebdomadaire), brut et dissous

Acquisition de métadonnées : physico-chimie, vitesse du courant, T°, etc.

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Molécules et durées d'exposition

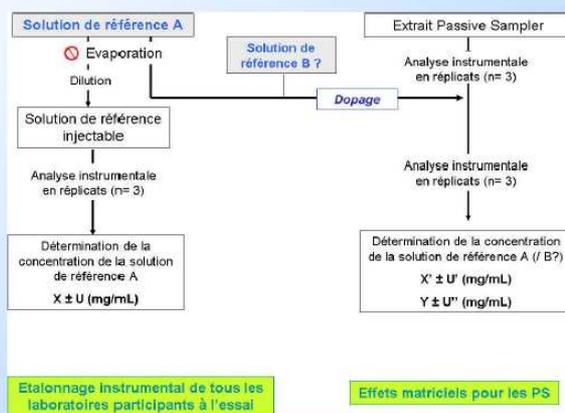


- Métaux (8) : Cd, Ni, Pb, Zn, Cu, Mn, Co, Cr
- HAP (16) : les 16 prioritaires EPA
- Pesticides (16) : atrazine, simazine, terbutylazine, DEA/DET/DIA, diuron, isoproturon, linuron, DCPU/DCPMU, IPPU/IPPMU, alachlor, acetochlor, metolachlor



Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

- Echantillonneurs passifs exposés in situ en triplicats
- Blancs analytiques et terrain
- Solutions de référence pour l'étalonnage et les effets matriciels (LNE)



Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Participants

	Pesticides	HAP	Métaux
Thau	7	10	6
Beillant	10		
Ternay		15	9

Participants : différents laboratoires français (BRGM, EDF, LPTC,...) et étrangers (Norwegian Institute for Water Research, T.G. Masaryk Water Research Institute, Université de Cagliari ,...)

☞ Au total : 20 laboratoires participants

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

- Gestion des données et traitement statistique des résultats (*INERIS*)
- Rapport ONEMA et diffusé via Aquaref
- Séminaire de restitution de l'essai (début 2011)
- Article dans un journal de rang A
- *Poursuite intercomparaison avec substances émergentes en 2011 (NORMAN)*
- *Prénormalisation par outil/famille de substances (≠ ISO/DIS 5667-23), intercomparaison des méthodes d'étalonnage et transfert à terme vers les laboratoires prestataires...*

ANNEXE 2 : Liste des participants inscrits et des outils testés lors des exercices d'intercomparaison sur les échantillonneurs passifs

Laboratoire	Scientifique	Echantillonneur	Micropolluants analysés	Métaux Thau	Métaux Ternay	HAP Thau	HAP Ternay	Pesticides Thau	Pesticides Beillant
ALS Scandinavia AB (SW)	Elsa Peinerud	DGT POCIS SPMD	Métaux Pesticides HAP	1	1	1	1	1	1
AZTI-Foundation (ES)	Maria Jesus Belzunce-Segarra	DGT	Métaux	1	1				
BRGM	Catherine BERHO	DGT et Chemcatcher POCIS et Chemcatcher SPMD et Chemcatcher	Métaux Pesticides HAP		1		1		1
Cefas (UK)	Jan Balaam	DGT SPMD	Métaux HAP	1	1	1	1		
Cemagref Antony	Uher Emmanuelle	DGT SPMD	Métaux HAP		1		1		
Cemagref Bordeaux	Nicolas Mazzella	POCIS	Pesticides					1	1
Cemagref Lyon	Jean-Louis Roulier + Aymeric Dabrin	DGT	Métaux	1	1				
Cemagref Lyon	Christelle Margoum	SBSE	Pesticides						1
Deltares/TNO (NL)	Foppe Smedes	SR et SDB (sauf pour Ternay : SR seul)	Pesticides et HAP			1	1	1	
Ecole des Mines d'Alès	Catherine Gonzalez		Pesticides et HAP				1	1	1
EDF R&D/ LNHE	Norinda CHHIM	DGT SPMD	Métaux HAP		1		1		
Environment Agency, National Laboratory Service (UK)	Anthony Gravell	POCIS SPMD et LDPE	Pesticides HAP			1	1	1	1
IFREMER Nantes	Céline TIXIER	LDPE	HAP			1	1		
IFREMER Sète	Dominique MUNARON	POCIS	Pesticides					1	1
IFREMER La Seyne sur Mer	Jean-Louis GONZALEZ	DGT SBSE SBSE	Métaux Pesticides HAP	1	1	1	1	1	1
Labagua (ES)	Ignacio Valor Herencia	CFIS	HAP				1		
LEESU	Lorgeoux Catherine	SPMD, LDPE et PDMS	HAP				1		
LPTC Bordeaux	Helene BUDZINSKI	POCIS	Pesticides					1	1
Marine Scotland - Science (UK)	Craig D. Robinson	DGT Silicone rubber	Métaux HAP		1	1	1		
NIVA (Norwegian Institute for Water Research) (NO)	Ian J. Allan	DGT SPMD et LDPE	Métaux HAP	1	1	1	1		
T. G. Masaryk Water Research Institute, Public Research Institution (CZ)	Michal Pavonic	SPMD	HAP				1		
UFZ - Department of Ecological Chemistry, Helmholtz Centre for Environmental Research (DE)	Albrecht Paschke	Chemcatchers (polar & non-polar version), MESCO, and Silicone Rod samplers (mais n'a pas précisé quel échantillonneurs pour quelles familles)	Pesticides HAP			1	1	1	1
Univerité de Cagliari (IT)	Marco Schintu	DGT SPMD	Métaux HAP		1		1		
University of Rhode Island	Rainer Lohmann	SR	PAHs				1		
Water Research Institute (SK)	Branislav Vrana	Polar Chemcatcher et POCIS SPMD et LDPE	Pesticides HAP			1	1		1

ANNEXE 3 : Document descriptif des contrôles qualité et des protocoles à suivre pour leur mise en place (en anglais)

Instructions for Quality Control PASSIVE SAMPLERS INTERLABORATORIES COMPARISON - Quality assurance and Quality control

Each participant will implement its own laboratory quality control during field deployment and retrieval and during the laboratory analytical procedure. In addition, the organization committee will send two QC solutions : one “instrumental control” solution and one “matrix effects” solution. Participants are asked to return a form acknowledging receipt of the samples and to advise the coordinator if any obvious damage had occurred to the vial during shipping.

The QC solutions will be provided in amber glass vials for organic compounds and in HDPE vials for inorganic compounds. As soon as possible after receipt and subsequently after opening, they should be stored, out of direct sunlight, at -18°C for organic compounds and at 4°C for inorganic compounds. The vials should be equilibrated to ambient temperature prior to opening and use.

Participants are asked to apply the methods and procedures they would normally use in their laboratory to determine concentration of analytes in the “instrumental” and “matrix effect” solutions.

1. Instrumental Control (IC) solution

1.1 Description of the IC solution

Each participant will receive an IC solution. There is one IC solution per class of pollutants - pesticides, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons PAHs and metals. Generic informations are given in the following table (Table 1).

Table 1 : Sum-up on the IC solutions

	SOLUTION “PESTICIDES ≈ 2 µg/mL”	SOLUTION “PAHs ≈ 2 µg/mL”	SOLUTION “ METALS “INSTRUMENT CALIBRATION”≈ 1µg/L in Nitric acid 2%
List of compounds	Atrazine, Simazine, DEA, DIA, Diuron, Isoproturon, Alachlor Metolachlor Acetochlor	Fluorene, Acenaphthene, Benzo (a) Pyrene, Benzo (b) Fluoranthene, Benzo (g, h, i) Perylene, Benzo (k) Fluoranthene, Indeno (1,2,3-cd) Pyrene, Naphthalene, Fluoranthene, Anthracene	Cadmium, Nickel, Lead, Zinc, Copper, Manganese, Cobalt, Chromium
Solvent	Acetone	Acetone	Nitric acid (2 %)
Range of concentrations	2 µg / mL individual	2 µg / mL individual	1 µg / L individual
Typical volume	1 mL	1 mL	100 mL

1.2 Instructions for use

For pesticides and PAHs: participants are asked to realize a 1/100 dilution with the appropriate solvents of injection. Participants are asked not to evaporate the IC solutions. A recommended minimum sample size of IC solution of 50 µL must be used for each analysis sample. Implementation

of gravimetric controls is encouraged. If volumetry is the selected approach, materials should be verified and calibrated. Injection in the instrumental system has to be done in 4 replicates. For metals : participants are not asked to dilute the IC solution. It is directly injected in the instrumental system in 4 replicates

2. Matrix Effects (ME) solution - (only for pesticides and PAHs)

2.1 Description of the ME solution

Each participant will receive 1 mL of a ME solution. There is 1 ME solution per class of pollutant - pesticides, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Generic information are given in the following table (Table 2).

Table 2 : Sum-up on the ME solutions

	SOLUTION « PESTICIDES 5 µg/mL »	SOLUTION «PAH 5 µg/mL »
List of compounds	Atrazine, Simazine, DEA, DIA, Diuron, Isoproturon, Alachlor Metolachlor Acetochlor	Fluorene, Acenaphthene, Benzo (a) Pyrene, Benzo (b) Fluoranthene, Benzo (g, h, i) Perylene, Benzo (k) Fluoranthene, Indeno (1,2,3-cd) Pyrene, Naphthalene, Fluoranthene, Anthracene
Solvent	Acetone	Acetone
Range of concentrations	5 µg/mL individual	5 µg/mL individual
Typical volume	1 mL	1 mL

2.2 Instructions for Use

This quality control is optional but nevertheless encouraged. It consists in a standard addition for only 1 on the 3 exposed passive samplers.

Participants are asked to spike a part of the extracts of this passive sampler that was exposed, with the “ME” solution. Spiking is done just after extraction and purification. Participants are encouraged to attempt a concentration highest by a factor of 2 by comparison to the initial concentrations of analytes in the extract. Implementation of gravimetric controls is encouraged. If volumetry is the selected approach, materials should be verified and calibrated.

Injection in the instrumental system has to be done in 4 replicates.

ANNEXE 4 : Codes d'accès et Instructions en vue de la saisie en ligne des résultats par les participants (en anglais)

LABORATORY NAME

Laboratory: «Nom_du_laboratoire»
 «adresse_1»
 «Adresse_2» «BP»
 «CP» «ville»
 «Pays»

Contact name: «Nom_Prénom_du_correspondant_1»

You participate to the following interlaboratory trial :

10_PS_Questionnaire : «PS_QUESTIONNAIRE»
 10_Pesticides_Beillant : «Participe_à_EIL_Beillant_Pesticides»
 10_Metals_Ternay : «Participe_à_EIL_Ternay_Métaux»
 10_PAH_Ternay : «Participe_à_EIL_Ternay_HAP»
 10_Pesticides_Etang_Thau : «Participe_à_EIL_étang_de_Thau_Pesticides»
 10_Metals_Etang_Thau : «Participe_à_EIL_étang_de_Thau_Métaux»
 10_PAH_Etang_Thau : «Participe_à_EIL_étang_de_Thau_HAP»

If you test more passive samplers per parameter, you will receive multiple login.

REPORTING OF THE RESULTS

A website dedicated to the interlaboratory trial has been established by INERIS : www.ineris.fr/eil/passivesamplers.php.

In order to report the results of the trial, you will need to log on the website with your personal login and password. Please respect the words you have been given.

All the information you need is given in the following table:

Your laboratory Identification number	«N_didentification_du_laboratoire»
Your login	«Identifiant_Max_30_car»
Your password	«Mot_de_passe»
<p>Caution : In order to ensure the confidentiality of the results of each participant to the trial, the "laboratory identification number" is personal and confidential. Would you please be not to take on for the other. It should be reminded in any exchange with the coordinator of the trial and will be used in the final report.</p>	

If you lose your password, you will receive a new one sending an e-mail by the link "Forgot your password?". Please complete all of the information.

Once connected, the results of each different trial must be reported in the appropriate "results form" selecting the appropriate trial in the following menu:

- 10_PS_Questionnaire
- 10_Pesticides_Beillant
- 10_Metals_Ternay
- 10_PAH_Ternay
- 10_Pesticides_Etang Thau
- 10_Metals_Etang Thau
- 10_PAH_Etang Thau

DEADLINE FOR SUBMITTING RESULTS

The deadline for the transmission and validation of your results is : 15/09/2010

This date will be reminded on the website when you are connected.

EXPRESSION OF THE RESULTS

Any result reported as a LOQ ($< X$ unit) will not be considered in the statistical treatment. The organiser will discard these data when establishing the references values.

The results shall be expressed in ng/L with 2 digits, e.g (for example: 31.24 ng/L or 127.42 ng/L).

The decimal separator is the point.

Units are :

	Matrix	Quality Assurance
organic compounds	<ul style="list-style-type: none">• ng/sampler• ng/cm²• ng/L	<ul style="list-style-type: none">• ng/L
inorganic compounds	<ul style="list-style-type: none">• ng/sampler• µg/L	<ul style="list-style-type: none">• µg/L

All the complementary information related to the analytical procedure should be given in the "comments" section, for example, the date of the extraction of field blank and real samplers, difficulties during the analysis...)

It is allowed for the laboratory not to provide a result for a given parameter or the solution B (Quality Assurance). In this case, please do not complete the section.

TRANSMISSION OF THE RESULTS

The results shall be reported electronically on this website with respect to the requested units and the number of digits.

A FAQ is available on the website to help you for the reporting of the results.

Once the reported results are validated, you will receive a receipt by e-mail, confirming that the validation of your results to the interlaboratory trial has been registered.

Once the results are registered in the database, they are not directly amendable on the website. All modifications shall be requested by mail.

**ANNEXE 5 : Programme du colloque final de restitution des résultats,
organisé à Nantes le 23 novembre 2011**

Final Workshop

Passive Sampler Intercomparison Exercise

PROGRAMME

23 November 2011
Ifremer - Nantes, France

- 9:30 - Welcome of participants**
- 10:00 - Introduction to AQUAREF**
M. Coquery (Cemagref – Lyon)
- 10:15 - General aspects of the exercise**
Objectives, Design, Field characteristics
C. Miège (Cemagref – Lyon)
- 11:00 - QA/QC in the exercise**
Database, statistical treatment, results
S. Lardy-Fontan (LNE-Paris), B. Lepot (INERIS – Paris)
- 12:30 - Lunch break**
- 14:00 - Results for metals, PAHs and pesticides**
*A. Dabrin (Cemagref – Lyon), C. Tixier (Ifremer – Nantes),
N. Mazzella (Cemagref – Bordeaux)*
- 16:00 - Coffee break**
- 16:30 - Norman Passive Sampling Interlaboratory Study**
Objectives, Design
F. Smedes – Deltares, NL
- 17:00 - Open discussion**
- 18:00 - Closure of the workshop**

> Organizing Committee of the exercise

- C. Berho, BRGM - Orléans
 - M. Coquery, Cemagref - Lyon *
 - J-P Ghestem, BRGM - Orléans
 - C. Gonzalez, Ecole des Mines d'Alès - Alès
 - J-L Gonzalez, Ifremer - Toulon
 - B. Laère, LNE - Paris
 - S. Lardy-Fontan, LNE - Paris
 - B. Lepot, INERIS - Paris
 - N. Mazzella, Cemagref - Bordeaux *
 - C. Miège, Cemagref - Lyon *
 - D. Munaron, Ifremer - Sète
 - C. Tixier, Ifremer - Nantes
 - A. Togola, BRGM - Orléans
- * *Coordination*

> Central laboratories for water analyses

- BRGM (Ternay site: PAHs)
- Cemagref - Bordeaux (Beillant site : physico-chemical parameters and pesticides)
- Cemagref - Lyon (Ternay site: physico-chemical parameters and metals)
- ISM-LPTC of Bordeaux (Thau site: pesticides and PAHs)
- Ifremer of Nantes (Thau site: metals)
- Ifremer of Sète (Thau site: physico-chemical parameters)
- Ineris for data treatment

> Participant laboratories

- ALS Scandinavia AB (SW)
- AZTI-Foundation (S)
- BRGM (FR)
- Cefas (UK)
- Cemagref (FR)
- Deltares/TNO (NL)
- Ecole des Mines d'Alès (FR)
- EDF R&D/LNHE (FR)
- Environment Agency, National Laboratory Service (UK)
- Ifremer (FR)
- Labaqua (S)
- LEESU (FR)
- LPTC Bordeaux (FR)
- Marine Scotland - Science (UK)
- NIVA (NO)
- T. G. Masaryk Water Research Institute, Public Research Institution (CZ)
- UFZ - Department of Ecological Chemistry, Helmholtz Centre for Environmental Research (D)
- Universita di Cagliari (IT)
- University of Rhode Island (USA)
- Water Research Institute (SK)

ANNEXE 6 : Liste des participants au colloque final de restitution des résultats, organisé à Nantes le 23 novembre 2011

Nom	Organisme
BALAAM Jan	CEFAS, Centre for Environment, Fisheries & Aquaculture Science, Pakefield Road, Lowestoft, Suffolk NR33 0HT, United Kingdom
BELY Nadège	IFREMER RBE/BE/CO, Rue de l'Île d'Yeu, BP 21105, 44311 Nantes cedex 3
BELZUNCE SEGARRA Maria Jesus	AZTI-TECNALIA, Marine Research Division, Herrera kaia portualdea z/g, 20110 Pasaia, Spain
BERHO Catherine	BRGM, 3 Avenue Claude-Guillement, 45100 Orléans
BOLAM Thi	CEFAS, Centre for Environment, Fisheries & Aquaculture Science, Pakefield Road, Lowestoft, Suffolk NR33 0HT, United Kingdom
BRESSY Adèle	LEESU – Université Paris-Est, 6,8 avenue Blaise Pascal, 77455 Marne-la-Vallée Cedex
CHHIM Norinda	EDF R&D, 6 quai Watier, 78401 Chatou Cedex
CHIFFOLEAU Jean-François	IFREMER RBE/BE/CM, Rue de l'Île d'Yeu, BP 21105, 44311 Nantes cedex 3
COQUERY Marina	Cemagref, 3 bis quai Chauveau, 69336 Lyon cedex 09
DABRIN Aymeric	Cemagref, 3 bis quai Chauveau, 69336 Lyon cedex 09
GHESTEM Jean-Philippe	BRGM, 3 Avenue Claude-Guillement, 45100 Orléans
GREENWOOD Richard	University of Portsmouth, School of Biological Sciences, King Henry Building, King Henry I Street, Portsmouth PO1 2DY, United Kingdom
IBRAHIM Imtiaz	BRGM, 3 Avenue Claude-Guillement, 45100 Orléans
JACQUET Romain	Cemagref, 3 bis quai Chauveau, 69336 Lyon cedex 09
KNOERY Joël	IFREMER RBE/BE, Rue de l'Île d'Yeu, BP 21105, 44311 Nantes cedex 3
LALERE Béatrice	LNE, 1 rue Gaston Boissier, 75724 PARIS Cedex 15
LANDRAULT Véronique	EDF R&D, 6 quai Watier, 78401 Chatou Cedex
LARDY-FONTAN Sophie	LNE, 1 rue Gaston Boissier, 75724 PARIS Cedex 15
LEPOT Bénédicte	INERIS, Parc Technologique ALATA, BP 2, 60550 Verneuil en Halatte
LLORCA-PORCEL Julio	LABAQUA, C/Dracma 16-18, 03114 Alicante, Spain
MARRAS Barbara	Università di Cagliari, Dipartimento di Sanità Pubblica, Via Porcell 4, 09124 Cagliari, Italy
MARRUCCI Alessandro	Università di Cagliari, Dipartimento di Sanità Pubblica, Via Porcell 4, 09124 Cagliari, Italy
MAZZELLA Nicolas	Cemagref, 50 avenue de verdun, 33612 Cestas Cedex
MIEGE Cécile	Cemagref, 3 bis quai Chauveau, 69336 Lyon cedex 09
MONTERO Natalia	AZTI-TECNALIA, Marine Research Division, Herrera kaia portualdea z/g, 20110 Pasaia, Spain
MORIN Anne	INERIS, Parc Technologique ALATA, BP 2, 60550 Verneuil en Halatte

Nom	Organisme
MUNARON Dominique	IFREMER ODE/LER, Avenue Jean Monnet, BP 171, 34203 Sète cedex
SCHIAVONE Séverine	Cemagref, 3 bis quai Chauveau, 69336 Lyon cedex 09
SCHINTU Marco	Università di Cagliari, Dipartimento di Sanità Pubblica, Via Porcell 4, 09124 Cagliari, Italy
SMEDES Foppe	Masaryk University, Recetox Inst. Brno, Kamenice 126/3, 635 00 Brno, Czech Republic
	Deltares, PO box 85467, 3508 AL Utrecht, The Netherlands
STAUB Pierre-François	ONEMA, square Nadar, 94300 Vincennes
TIXIER Céline	IFREMER RBE/BE/CO, Rue de l'Île d'Yeu, BP 21105, 44311 Nantes cedex 3
TRONCZYNSKI Jacek	IFREMER RBE/BE/CO, Rue de l'Île d'Yeu, BP 21105, 44311 Nantes cedex 3
UHER Emmanuelle	Cemagref, 1 rue Pierre Gilles de Gennes, CS 10030, 92761 Antony Cedex

ANNEXE 7 : Conférences présentées au colloque final de restitution des résultats, à Nantes le 23 novembre 2011

(annexe 7 dans un document à part)