

Surveillance prospective – évaluation de la pertinence des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance réglementaire des milieux aquatiques

**INRAE : B. Mathon, A. Dabrin, N. Mazzella, M. Ferreol, L. Dherret, A.
Yari, L. Richard, A. Moreira, M. Eon, B. Delest, C. Miège
IFREMER : I. Allan, J-L. Gonzalez, C. Tixier, E. Noel-Chery
BRGM : A. Togola, J-P. Ghestem, M. El Mossaoui
LNE : S. Lardy-Fontan, E. Alasonati
OFB : P-F Staub**

Juin 2020 – rapport final

Avec la participation F. Botta, INERIS et les agences de l'eau (pour la
sélection des sites)

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du Contrat de recherche et développement relatif au programme de travail 2018-2020 du Réseau national de Surveillance Prospective de la qualité chimique des milieux aquatiques entre l'OFB / Ifremer / BRGM / Ineris / INRAE / LNE / CNRS / ISA / Université de Bordeaux.

Il s'inscrit également dans le contexte du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2019, au titre de l'action « Nouveaux outils et connaissances pour optimiser les stratégies de surveillance.

Il fait suite au rapport AQUAREF suivant : Cecile Miege, Nicolas Mazzella, Marina Coquery, Celine Tixier, Jean-Louis Gonzalez, Jean-Philippe Ghestem, Anne Togola, Sophie Lardy-Fontan, Valeria Dulio, Fabrizio Botta – Synthèse et perspectives du groupe d'expert Aquaref sur les échantillonneurs passifs – Rapport final AQUAREF-Irstea, 2015 – 64 p.

Auteur (s) :

Cécile Miège, Irstea Lyon, Directeur de Recherche, cecile.miege@inrae.fr
Nicolas Mazzella, INRAE Bordeaux, Ingénieur de Recherche, nicolas.mazzella@INRAE.fr
Aymeric Dabrin, INRAE Lyon, Chargé de Recherche, aymeric.dabrin@INRAE.fr
Baptiste Mathon, INRAE Lyon, Chargé de recherche, baptiste.mathon@INRAE.fr
Martial Ferreol, INRAE Lyon, martial.ferreol@INRAE.fr
Lysiane Dherret, INRAE Lyon, Assistante Ingénieur, Lysiane.dherret@INRAE.fr
Anice Yari, INRAE Lyon, Ingénieur d'Etude, anice.yari@INRAE.fr
Loïc Richard, INRAE Lyon, Technicien, loic.richard@INRAE.fr
Aurélien Moreira, INRAE Bordeaux, Assistante Ingénieur, aurelie.moreira@INRAE.fr
Mélissa Eon, INRAE Bordeaux, Assistante Ingénieur, melissa.eon@INRAE.fr
Brigitte Delest, INRAE Bordeaux, Technicienne, brigitte.delest@INRAE.fr
Céline Tixier, IFREMER Nantes, Cadre de Recherche, Celine.Tixier@ifremer.fr
Jean-Louis Gonzalez, IFREMER Toulon, Cadre de Recherche, Jean.Louis.Gonzalez@ifremer.fr
Emilie Noel-Chery, IFREMER Nantes, Technicienne, Emilie.Noel.Chery@ifremer.fr
Ian Allan, IFREMER Nantes, Cadre de Recherche, Ian.Allan@niva.no
Jean-Philippe Ghestem, BRGM Orléans, Cadre de Recherche, jp.ghestem@brgm.fr
Anne Togola, BRGM Orléans, Cadre de Recherche, a.togola@brgm.fr
Majid El Mossaoui, BRGM Orléans, Cadre de Recherche, m.elmossaoui@brgm.fr
Sophie Lardy-Fontan, LNE, Cadre de Recherche, sophie.lardy-fontan@lne.fr
Enrica Alasonati, LNE, Cadre de recherche, enrica.alasonati@lne.fr
Pierre-François Staub, OFB, pierre-francois.staub@ofb.gouv.fr

Avec la participation de :

Fabrizio Botta, INERIS, Cadre de Recherche, Fabrizio.BOTTA@anses.fr

Vérification du document : les auteurs, issus des différents instituts d'Aquaref et de l'OFB

Les correspondants

OFB : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@aofb.gouv.fr

INRAE : Cécile Miège, cecile.miege@inrae.fr

Référence du document : B. Mathon, A. Dabrin, I. Allan, S. Lardy-Fontan, A. Togola, J-P. Ghestem, C. Tixier, J-L. Gonzalez, M. Ferreol, L. Dherret, A. Yari, L. Richard, A. Moreira, M. Eon, B. Delest, E. Noel-Chery, M. El Mossaoui, E. Alasonati, P-F. Staub, N. Mazzella, C. Miège, Surveillance prospective – évaluation de la pertinence des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance réglementaire des milieux aquatiques - Rapport AQUAREF 2020 – 172 p + 20 annexes (149 p).

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

Sommaire

SYNTHESE OPERATIONNELLE

CHAPITRE 1 : CONTEXTE, OBJECTIFS ET DEMARCHE OPERATIONNELLE

1. Contexte et objectifs	27
2. Etude de démonstration mises en œuvre.....	28
2.1 Etude « temporelle »	28
2.2 Etude « multi-sites »	28
2.3 Etude « chlordécone-Martinique » - continuum terre mer	29
3. Sites d'exposition et critères de choix.....	29
4. Substances étudiées.....	31
5. Echantillonneurs intégratifs passifs mis en œuvre.....	36
6. Stratégies d'échantillonnage	38
6.1 Fréquences d'échantillonnage et types d'échantillons	38
6.1.1 Etude temporelle	38
6.1.2 Etude multi-sites.....	39
6.1.3 Etude chlordécone-Martinique.....	39
6.2 Contrôles qualité sur le terrain.....	40
7. Bilan des campagnes d'échantillonnage des études temporelles et multi-sites.....	41
7.1 Etude temporelle	41
7.2 Etude multi-sites.....	42
8. Méthodes analytiques et bilan des analyses	44

CHAPITRE 2 : METHODOLOGIES POUR L'OBTENTION DE CONCENTRATIONS DANS L'EAU A PARTIR DES MESURES SUR EIP

1. Pour les DGT – contaminants inorganiques.....	45
2. Pour les POCIS – contaminants organiques hydrophiles	46
2.1 Conversion des concentrations mesurées dans le POCIS en ng/L à partir des taux d'échantillonnage (Rs) de la littérature.....	46
2.1.1 Recensement des Rs de la littérature.....	46
2.1.2 Sélection des Rs pertinents pour notre étude	47
2.2 Est-il possible d'utiliser le ratio des concentrations mesurées après échantillonnage Ponctuel / POCIS (noté $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$) ?.....	51

2.2.1	Détermination des ratios $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$	51
2.2.2	Conversion des concentration POCIS à l'aide des ratio $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$	51
3.	Pour les membranes silicone – contaminants organiques hydrophobes	54
3.1	Coefficients de partage polymère-eau (K_{pw})	54
3.2	Taux d'échantillonnage déterminés in situ	54
3.3	Incertitude liée à la détermination de la concentration en contaminant dissous	57

CHAPITRE 3 : RESULTATS DES CAMPAGNES ET INTERPRETATIONS

1.	Echantillonnage intégratif passif versus ponctuel : quels sont les apports sur les LQ et les conséquences observées en termes de fréquence de quantification ?	61
1.1	DGT	61
1.1.1	Limite de quantification	61
1.1.2	Fréquence de quantification	62
1.2	POCIS	64
1.2.1	LQ et seuils des NQE à atteindre	64
1.2.2	Fréquences de quantification	66
1.3	SR	73
1.3.1	LQ et seuils des NQE à atteindre	73
1.3.2	Fréquences de quantification	75
2.	Comparaison des niveaux de concentration en contaminants dans l'eau obtenus après échantillonnage EIP versus ponctuels	79
2.1	DGT	79
2.2	POCIS	82
2.2.1	Comparaison entre concentrations ponctuelles et concentration POCIS converties avec les R_s	82
2.2.2	Comparaison entre concentrations ponctuelles et concentration POCIS converties avec les $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$	85
2.3	SR	87
2.3.1	Quantités accumulées lors des campagnes multi-sites	87
2.3.2	Concentrations en contaminant dissous déterminées à partir de l'échantillonnage avec SR 93	
3.	Apport des EIP pour une optimisation de suivi temporel	107
3.1	Comment évolue la contamination chimique en fonction des saisons ?	107

3.1.1	Variabilité annuelle de la pression chimique sur le site du Clain.....	107
3.1.2	Pression chimique de la Jalle au cours d'une année	112
3.1.3	Pression chimique du Gier au cours d'une année	116
4.	Classification des sites en fonction de leur contamination (gradient spatial).....	120
4.1	Comparaison DGT versus échantillons ponctuels	121
4.2	Comparaison POCIS versus échantillons ponctuels.....	122
4.2.1	Classification des sites avec échantillonnage ponctuel.....	122
4.2.2	Classification des sites avec échantillonnage POCIS	123
4.2.3	Classification des sites selon la contamination en pesticides	125
4.2.4	Classification des sites selon la contamination en pharmaceutiques	128
4.2.5	Conclusions.....	131
5.	Apport des EIP à l'estimation des concentrations moyennes annuelles en substances chimiques dans les milieux aquatiques	131
5.1	Approches de traitements des données	132
5.2	Choix du mode de calcul des estimateurs MA et U.....	132
5.3	Les incertitudes relatives liées à l'évaluation d'une MA	133
5.4	Cas des paramètres présentant des fréquences de quantification élevées et une faible variabilité d'occurrence.....	137
5.5	Cas des paramètres présentant des fréquences de quantification faibles et une faible variabilité d'occurrence.....	138
5.6	Cas des paramètres présentant une grande variabilité de concentrations.....	139
5.7	Eléments de conclusions sur l'apport des EIP pour l'estimation des Moyennes Annuelles	141
6.	Comparaison des concentrations en contaminants avec des valeurs seuils.....	141
6.1	Description de la méthode de comparaison des concentrations mesurées par échantillonnage POCIS ou ponctuel avec les NQE-MA	142
6.2	Comparaison des concentrations POCIS converties à l'aide des Rs avec les NQE-MA	143
6.3	Comparaison avec les concentrations POCIS converties à partir des $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$ avec les NQE-MA	146

CHAPITRE 4 : PERFORMANCES METROLOGIQUES DES EIP MIS EN ŒUVRE

1.	Faut-il prévoir des répliqués d'EIP lors des expositions afin de fiabiliser la détermination de la MA ?	150
----	---	-----

1.1	Réplicats DGT	151
1.2	Réplicats POCIS	152
1.3	Réplicats SR	156
2.	Etude de la contamination des EIP pendant l'exposition : faut-il prévoir des blancs terrain ? Et des blancs labo ?.....	159
2.1	DGT	159
2.2	POCIS.....	162
2.2.1	Méthodologie d'évaluation de la contamination avec des blancs terrain et des blancs laboratoire :.....	162
2.2.2	Traitement des résultats:.....	162
2.3	SR.....	165
2.3.1	Méthodologie d'évaluation de la contamination des blancs terrain et blancs laboratoire:.....	165
	Références:	170

Liste des figures

Figure 1 Carte représentant la localisation de l'ensemble des sites d'études. Les sites entourés en rouge sont les sites de l'étude temporelle. Dans les DROM seulement, la chlordécone est mesuré ; pour les sites en vert, c'est la seule substance mesurée.....	31
Figure 2: Photo du système d'exposition des DGT d'INRAE.....	37
Figure 3: Photos du système d'exposition des POCIS du BRGM, un canister inox Exposmeter.....	37
Figure 4: Photos du système d'exposition des membranes silicones de l'IFREMER, un canister inox Exposmeter.....	38
Figure 5: Supports DGT après exposition, avec perte d'1 DGT sur les 2.....	41
Figure 6: Cages d'exposition des EIP retrouvées hors de l'eau.....	41
Figure 7: Exemple de représentation par boîtes à moustache des $R_{\text{Ponctuel/POCIS}}$ pour 3 exemples : glyphosate, imidaclopride et Linuron.....	52
Figure 8: Distribution des R_s ($L j^{-1}$) des membranes silicone de $10 g/700 cm^2$ sur l'étude spatiale ($n=33$)	57
Figure 9 : Arbre à décision pour l'estimation de concentrations dissoutes pour des scenarios de Kpw connus ou non, et/ou estimés à partir du Kpw pour la silicone si AlteSil connu ou en utilisant le Kow comme proxy pour le Kpw.....	59
Figure 10 : Gains et pertes de quantification des contaminants inorganiques par utilisation de la DGT (pour 14 jours d'exposition) sur les trois sites de l'étude temporelle et des sites spatiaux.....	63
Figure 11: Bilan des fréquences de quantification des 51 contaminants dans les échantillons ponctuels et les POCIS des campagnes temporelles et spatiales du RSP ainsi que dans les échantillons ponctuels du suivi RCS. N = nombre de mesures.....	67
Figure 12: Proportion de pesticides quantifiés par POCIS et/ou ponctuel au cours des études temporelles sur les sites du Clain, du Gier et de la Jalle.....	68
Figure 13: Fréquence de quantification (%) des contaminants dans les POCIS (barre pleine) vs Ponctuel (barre hachurée). La P-Value affichée indique si les fréquences de quantification sont significativement différentes ($P\text{-value} < 0.05$) entre POCIS et Ponctuel ou non (valeur en gras).....	69
Figure 14: Fréquence de quantification (%) des contaminants dans les membranes silicones mesurées par IFREMER (barre pleine bleu clair) et BRGM (barre pleine bleu foncé) vs Ponctuel (barre hachurée).....	76
Figure 15 : Ratios entre les concentrations DGT (en ng/L) et les moyennes des concentrations ponctuelles dissoutes (en ng/L) correspondantes pour le nickel (Ni), le plomb (Pb), le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et l'arsenic (As). Les données sont issues de 85 ratios issus des campagnes temporelles et multi-sites. La distribution des données représente 50% des données (entre le premier et le troisième quartile) ainsi que la médiane.....	79
Figure 16 : Ratios entre les concentrations DGT (en ng/L) et les moyennes des concentrations ponctuelles dissoutes (en ng/L) correspondantes pour le cuivre (Cu) sur les trois sites de l'étude temporelle et les sites de l'approche spatiale multi-sites.....	80
Figure 17 : Concentrations en cuivre mesurées après prélèvement ponctuel, échantillonnage passif (DGT) et après modélisation au moyen du Biotic Ligand Model (BLM) sur les sites du Clain et du Gier.....	81
Figure 18: Illustration des concentrations de kétoprofène et de linuron mesurées avec les POCIS (converties avec R_s , en ng/L, axe y) et les échantillons ponctuels (en ng/L, axe x) pour les campagnes temporelles et multi-sites (points bleus) ; la ligne bleue pleine correspond à la régression 1 :1 ; la zone verte correspond à Concentrations POCIS = Concentration ponctuel ; la zone orange à Concentration POCIS < Concentration	

<i>ponctuel ; la zone bleue à Concentration POCIS > Concentration ponctuel. Les pourcentages sur les axes X et Y correspondent au nombre de données uniquement quantifiées avec le POCIS ou le ponctuel pour une même campagne (triangles oranges).....</i>	<i>84</i>
<i>Figure 19: Illustration des concentrations de linuron mesurées avec les POCIS (converties avec $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$, en ng/L, axe y) et les échantillons ponctuels (en ng/L, axe x) pour les campagnes temporelles (points bleus) ; la ligne bleue pleine correspond à la régression 1 :1 ; la zone verte correspond à Concentrations POCIS = Concentration ponctuel ; la zone orange à Concentration POCIS < Concentration ponctuel ; la zone bleue à Concentration POCIS > Concentration ponctuel. Les pourcentages sur les axes X et Y correspondent au nombre de données uniquement quantifiées avec le POCIS ou le ponctuel pour une même campagne (triangles oranges).</i>	<i>86</i>
<i>Figure 20 : Masses d'oxadiazon accumulées dans les membranes silicone et POCIS. Sur le graphe de droite, les masses accumulées sont normalisées à une aire d'échantillonnage de 100 cm² pour faciliter la comparaison des données silicone et POCIS.</i>	<i>88</i>
<i>Figure 21 : Masses d'endosulfan α et β et d'endosulfan sulfate accumulées dans les membranes silicone.</i>	<i>89</i>
<i>Figure 22 : Masses d'Aclonifène, biphényle, pendiméthaline et diflufenicanil accumulées dans les membranes silicone (moyenne et écart entre duplicats). LQ de 10 ng membrane⁻¹ pour ces quatre composés.</i>	<i>92</i>
<i>Figure 23: Concentrations dissoutes d'hexachlorobenzène estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » et rangées dans l'ordre décroissant des concentrations.....</i>	<i>93</i>
<i>Figure 24 : Concentrations dissoutes d'endosulfans (somme de α et β) estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » et rangées dans l'ordre décroissant des concentrations. Les concentrations sous les LQ sont en gris.....</i>	<i>94</i>
<i>Figure 25 : Concentrations dissoutes de dieldrine estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » et rangées dans l'ordre décroissant des concentrations. Les concentrations sous les LQ sont en gris.</i>	<i>95</i>
<i>Figure 26 : Concentrations dissoutes de 3 isomères de l'hexachlorocyclohexane estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » et rangées dans l'ordre décroissant des concentrations.....</i>	<i>96</i>
<i>Figure 27 : Concentrations dissoutes pour la somme de concentration des DDTs (p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT et p,p'-DDT) estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » et rangées dans l'ordre décroissant des concentrations.....</i>	<i>97</i>
<i>Figure 28 : Concentrations dissoutes de TBT estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » et rangées dans l'ordre décroissant des concentrations et les sites marins en premier.</i>	<i>99</i>
<i>Figure 29 : Concentrations dissoutes de diflufenicanil estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » et rangées dans l'ordre décroissant des concentrations. Les symboles grisés représentent les LQ eau.</i>	<i>102</i>
<i>Figure 30 : Concentrations dissoutes de diflufenicanil estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » et rangées dans l'ordre décroissant des concentrations. Les simulations de concentrations conduites en utilisant des logK_{pw} de 2.9, 3.2, 3.5 et 4.0. La ligne de référence représente la NQE-MA de 10 ng L⁻¹.....</i>	<i>103</i>
<i>Figure 31 : Concentrations dissoutes de pendiméthaline estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » et rangées dans l'ordre décroissant des concentrations. La ligne de référence représente la NQE-MA de 20 ng L⁻¹. Les symboles grisés représentent les LQ eau.....</i>	<i>104</i>
<i>Figure 32 : Concentrations dissoutes d'acilonifène estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » et rangées dans l'ordre décroissant des concentrations. Les lignes de référence représentent les NQE-MA</i>	

de 120 et 12 ng L⁻¹ pour les eaux de surface intérieures et autres eaux de surface, respectivement. Les symboles grisés représentent les LQ eau. 105

Figure 33 : Concentrations dissoutes d'oxadiazon estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » et rangées dans l'ordre décroissant des concentrations. La ligne de référence représente la NQE-MA de 90 ng L⁻¹ pour les eaux de surface intérieures. Les symboles grisés représentent les LQ eau. 106

Figure 34: Représentations par heatmap de l'évolution des concentrations de 11 contaminants avec l'outil POCIS sur le site du Clain au cours des 26 campagnes de juin 2017 (CLA_T01) à juin 2018 (CLA_T26)... 109

Figure 35: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en atrazine mesurées sur le site du Clain avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS..... 110

Figure 36: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en propyzamide mesurées sur le site du Clain avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS 110

Figure 37: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en chlortoluron mesurées sur le site du Clain avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS 111

Figure 38: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en métolachlore mesurées sur le site du Clain avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS 111

Figure 39: Représentation par heatmaps de l'évolution des concentrations de 12 contaminants avec l'outil POCIS sur le site de la Jalle au cours des 26 campagnes d'avril 2017 (JAL_T01) à mai 2018 (JAL_T26)... 113

Figure 40: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en métolachlore mesurées sur le site de la Jalle avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS..... 114

Figure 41: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en Linuron mesurées sur le site de la Jalle avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS 114

Figure 42: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en tébuconazole mesurées sur le site de la Jalle avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS..... 115

Figure 43: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en métazachlore mesurées sur le site de la Jalle avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS..... 115

Figure 44: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en chlortoluron mesurées sur le site de la Jalle avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS..... 116

Figure 45: Représentation par heatmaps de l'évolution des concentrations de 12 contaminants avec l'outil POCIS sur le site du Gier au cours des 26 campagnes de mai 2017 (Gier_T01) à mai 2018 (Gier_T26)... 117

Figure 46: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en Linuron mesurées sur le site du Gier avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS..... 118

<i>Figure 47: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en atrazine mesurées sur le site du Gier avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS.....</i>	<i>118</i>
<i>Figure 48: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en métolachlore mesurées sur le site du Gier avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS</i>	<i>119</i>
<i>Figure 49: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en métazachlore mesurées sur le site du Gier avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS</i>	<i>119</i>
<i>Figure 50: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en chlortoluron mesurées sur le site du Gier avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS</i>	<i>120</i>
<i>Figure 51 : Heatmaps des sites de l'approche multi-sites élaborée à partir des concentrations mesurées par DGT et par prélèvement ponctuel pour Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb et As.....</i>	<i>121</i>
<i>Figure 52: Représentation par heatmaps des niveaux de concentrations de 20 contaminants dans les échantillons ponctuels sur 17 sites des campagnes multi-sites</i>	<i>123</i>
<i>Figure 53: Représentation par heatmaps des niveaux de concentrations de 20 contaminants dans les POCIS sur 17 sites des campagnes multi-sites</i>	<i>124</i>
<i>Figure 54: Somme des concentrations POCIS en pesticides (en ng/L et > LQ) mesurées sur les 20 sites lors des campagnes multi-sites.....</i>	<i>126</i>
<i>Figure 55: Somme des concentrations Ponctuels (en ng/L, >LQ) en pesticides mesurées sur les 20 sites lors des campagnes multi-sites.....</i>	<i>127</i>
<i>Figure 56: Somme des concentrations POCIS en pharmaceutiques (en ng/L et > LQ) mesurées sur les 20 sites lors des campagnes multi-sites</i>	<i>129</i>
<i>Figure 57: Somme des concentrations Ponctuels (en ng/L, >LQ) en pharmaceutiques mesurées sur les 17 sites lors des campagnes multi-sites</i>	<i>130</i>
<i>Figure 58: Projection graphique des MA POCIS en fonction des MA Ponctuels (points) et leurs incertitudes U associées (barres) pour les pesticides étudiés sur les sites de l'étude temporelle ; MA avec fréquence de prélèvement de 14 jours et données <LQ =0.....</i>	<i>134</i>
<i>Figure 59: Influence de la fréquence de quantification des contaminants sur les valeurs des incertitudes relatives associées aux MA (pesticides, fréquence de prélèvement tous les 14 jours).....</i>	<i>135</i>
<i>Figure 60: Projection graphique des incertitudes relatives POCIS et ponctuel pour l'ensemble des pesticides étudiés au cours des campagnes temporelles avec une fréquence de prélèvement de 14 jours.....</i>	<i>136</i>
<i>Figure 61: Projection graphique des incertitudes relatives POCIS et ponctuel pour l'ensemble des pesticides étudiés au cours des campagnes temporelles avec une fréquence de prélèvement de 3 mois pour le POCIS et de 1 mois pour le ponctuel.....</i>	<i>137</i>
<i>Figure 62 : Comparaison des MA et U obtenues par approche EIP ou ponctuelle selon la fréquence d'échantillonnage.....</i>	<i>138</i>
<i>Figure 63 : Comparaison des MA et U obtenues par approche EIP ou ponctuelle selon la fréquence d'échantillonnage et le mode de substitution des valeurs < LQ.....</i>	<i>139</i>
<i>Figure 64 : Comparaison des MA et U obtenues par approche EIP ou ponctuelle selon la fréquence d'échantillonnage.....</i>	<i>140</i>

Figure 65: Comparaison des concentrations mesurées par POCIS avec les moyennes annuelles de normes de qualité environnementale (NQE-MA) dans le cadre de la surveillance chimique, méthode proposée par Poulier et al., 2014.....	143
Figure 66 : Reproductibilité des duplicats/triplicats de DGT exposés sur l'ensemble des périodes et sites des approches temporelle et multi-sites. Cette représentation correspond à un jeu de données compris entre 32 et 88 duplicats/triplicats selon le taux de récupération et les contaminants. Les données de répétabilité sur les échantillons ponctuels sont issues des travaux de Ghestem et al. 2009.....	151
Figure 67: Système de déploiement de type « pieu » (petit cours d'eau) privilégié lorsque la berge est difficilement accessible ou lorsque le courant n'est pas assez important	153
Figure 68: Système de déploiement de type « bouée » privilégié pour les grands cours d'eau.....	153
Figure 69: Bilan des ratio de répliqués de POCIS pour les 46 contaminants et pour l'ensemble des campagnes temporelles et spatiales.....	155
Figure 70: Répétabilité (écart entre duplicats) des masses accumulées dans les membranes silicone (gauche) et concentrations dissoutes (droite) de pesticides hydrophobes accumulés dans les membranes silicone (n= 9 à 16). Boîtes à moustaches représentant la médiane, min, max, Q1 et Q3.....	158
Figure 71 : Répétabilité (écart entre duplicats) des masses accumulées dans les membranes silicone pour l'acétonifène (n=5), biphényle (n=5), chlordécone (n=2), chlorpyrifos (n=3), cyperméthrine (n=2), diflufenicanil (n=14), heptachlore époxyde endo trans (n=2), oxadiazon (n=10), pendiméthaline (n=11), tributylétain (n=12). Boîtes à moustaches représentant la médiane, min, max, Q1 et Q3.	159
Figure 72 : Masses (ng) de zinc dans l'ensemble des blancs DGT testés lors de l'exercice.....	160
Figure 73 : Masses de zinc dans les DGT exposés sur les sites des études temporelle et multi-sites. La limite de quantification reportée de 195 ng est égale à la moyenne des blancs \pm trois fois l'écart-types des blancs.	161
Figure 74: Masses de lindane, dieldrine et hexachlorobenzène dans les blancs de laboratoire (solvant, n = 5), les blancs de préparation (n=15) et blancs terrain (n=12) des membranes silicone.	167
Tableau 1: Liste des sites d'étude sélectionnés pour l'étude temporelle (gras surligné en bleu), l'étude multi-site (normal surligné en blanc) et l'étude chlordécone-Martinique (italique surligné en vert).....	30
Tableau 2 : Liste des substances sélectionnées pour l'étude temporelle et l'étude multi-sites.	32
Tableau 3 : Bilan de l'échantillonnage par EIP et des échantillonnages ponctuels pour l'ensemble des sites lors des campagnes des études temporelle et multi-sites.	43
Tableau 4: Coefficients de diffusion disponibles auprès de DGT Research pour les deux types de DGT	46
Tableau 5 : bilan des R_s médians ($MedR_s$), le coefficient de variation associé et la linéarité en 14 jours d'exposition pour les 51 contaminants étudiés.....	49
Tableau 6 : Bilan des $R_{Ponctuel/POCIS}$, avec le nombre de données et le coefficient de variation associé pour les 51 contaminants étudiés	53
Tableau 7 : Bilan des résultats PRCs dont les valeurs de β_{sil} , du R_s (pour un $\log K_{pw} = 5$) et les valeurs limites de K_{pw} calculées pour des degrés d'équilibre atteint de 0.5 et 0.9. Les résultats sont donnés pour chaque membrane.....	56
Tableau 8 : caractéristiques de l'échantillonnage des substances d'intérêt et capacité de rendre une concentration dissoute selon la disponibilité de valeurs de K_{pw} pour la membrane silicone SSP et l'hydrophobie (K_{ow}) de la substance en question	60

<i>Tableau 9 : Limite de quantification analytique et déclinée pour la DGT de type Chelex (DGT_{CHX}) et de type Ferrihydrite (DGT_{FH}) pour une exposition de 14 jours et une température de 25°C. Les gains de LQ ne tiennent pas compte d'éventuels problèmes de blancs outils.....</i>	<i>62</i>
<i>Tableau 10: Tableau récapitulatif des LQ-POCIS (ng/L et ng/outil), LQ-Ponctuel (ng/L) et NQE-MA (ng/L) pour les 51 contaminants étudiés.</i>	<i>65</i>
<i>Tableau 11: Bilan des limites de quantification des membranes silicones et des ponctuels et les NQE-MA associées.....</i>	<i>74</i>
<i>Tableau 12: Synthèse du jeu de données utilisées pour les traitements statistiques.....</i>	<i>132</i>
<i>Tableau 13: Bilan des NQE-MA, des concentrations POCIS converties à l'aide des Rs et des concentrations ponctuelles mesurées lors de l'étude temporelle dans le Clain.....</i>	<i>144</i>
<i>Tableau 14: Bilan des NQE-MA, des concentrations POCIS converties à l'aide des Rs et des concentrations ponctuelles mesurées lors de l'étude temporelle dans le Gier.....</i>	<i>145</i>
<i>Tableau 15: Bilan des NQE-MA, des concentrations POCIS converties à l'aide des Rs et des concentrations ponctuelles mesurées lors de l'étude temporelle dans la Jalle.....</i>	<i>146</i>
<i>Tableau 16 : Bilan des NQE-MA, des concentrations POCIS converties à l'aide des $R_{ponctuel/POCIS}$ et des concentrations ponctuelles mesurées lors de l'étude temporelle dans le Clain.....</i>	<i>147</i>
<i>Tableau 17: Bilan des NQE-MA, des concentrations POCIS converties à l'aide des $R_{ponctuel/POCIS}$ et des concentrations ponctuelles mesurées lors de l'étude temporelle dans le Gier.....</i>	<i>148</i>
<i>Tableau 18 : Bilan des NQE-MA, des concentrations POCIS converties à l'aide des $R_{ponctuel/POCIS}$ et des concentrations ponctuelles mesurées lors de l'étude temporelle dans la Jalle.....</i>	<i>149</i>
<i>Tableau 19 : Limite quantification analytique, sans et avec prise en compte des blancs DGT et facteurs de dégradation des LQ DGT et des LQ dans les échantillons ponctuels.</i>	<i>161</i>
<i>Tableau 20: Bilan de la contamination des blanc terrain de POCIS utilisés au cours des campagnes temporelles et multi-sites.....</i>	<i>164</i>
<i>Tableau 21: Bilan de la contamination des membranes silicone blanc terrain utilisées au cours des campagnes multi-sites.....</i>	<i>166</i>

Liste des annexes :

Annexe 1 : Fiches descriptives pour les 23 sites : coordonnées géographiques, cartes, dates des campagnes, photographies et informations sur l'occupation des sols et les états chimique et écologique.

Annexe 2 : Descriptif des méthodes d'extraction et des méthodes analytiques

Annexe 3: La codification des échantillons

Annexe 4: Tableau récapitulatif des données statistiques des ratio_réplicat (sans unités) de 46 contaminants organiques. Les données statistiques présentent le 1^{er} quartile (Q1), la valeur minimale (Min), la médiane (Médiane), la valeur maximale (Max), le 3^{ème} quartile (Q3), le nombre total de données (Nb), la moyenne (Moy), l'écart type (Ecart type) et le coefficient de variation (CV en %).

Annexe 5 : Traitements statistiques complémentaires sur les estimateurs supportant l'évaluation de la qualité chimique des milieux

Annexe 6 : Chroniques temporelles observées par approche ponctuelle pour les paramètres illustratifs du travail sur les estimateurs supportant l'évaluation de la qualité chimique des milieux

Annexe 7: Tableau récapitulatif des données statistiques des Rs (L/j) de 38 contaminants organiques après application des filtres. Les données statistiques présentent le 1^{er} quartile (Q1), la valeur minimale (Min), la médiane (Médiane), la valeur maximale (Max), le 3^{ème} quartile (Q3), le nombre total de données (Nb), la moyenne (Moy), l'écart type (Ecart type) et le coefficient de variation (CV en %).

Annexe 8 : Aspect théorique du calcul des concentrations d'EIP en concentrations dans le dissous

Annexe 9 : Intérêt du déploiement des POCIS PRC / influence des conditions d'exposition.....

Annexe 10: Liste des 29 publications utilisées pour la construction de la base de données compilant les valeurs de Rs des POCIS

Annexe 11: Bilan des valeurs de Rs (POCIS) compilés dans la base de données pour 49 contaminants

Annexe 12 : Bilan des Ratio_{Ponctuel-POCIS} pour l'ensemble des 30 contaminants

Annexe 13 : Illustration des concentrations mesurées avec les POCIS (converties avec Rs, en ng/L, axe y) et les échantillons ponctuels (en ng/L, axe x) pour les campagnes temporelles et multi-sites (points bleus) ; la ligne bleue pleine correspond à la régression 1 :1 ; la zone verte correspond à Concentrations POCIS = Concentration ponctuel ; la zone orange à Concentration POCIS < Concentration ponctuel ; la zone bleue à Concentration POCIS > Concentration ponctuel. Les pourcentages sur les axes X et Y correspondent au nombre de données uniquement quantifiées avec le POCIS ou le ponctuel pour une même campagne (triangles oranges).

Annexe 14 : Illustration des concentrations mesurées avec les POCIS (converties avec R_{ponctuel/POCIS}, en ng/L, axe y) et les échantillons ponctuels (en ng/L, axe x) pour les campagnes temporelles (points bleus) ; la ligne bleue pleine correspond à la régression 1 :1 ; la zone verte correspond à Concentrations POCIS = Concentration ponctuel ; la zone orange à Concentration POCIS < Concentration ponctuel ; la zone bleue à Concentration POCIS > Concentration ponctuel. Les pourcentages sur les axes X et Y correspondent au nombre de données uniquement quantifiées avec le POCIS ou le ponctuel pour une même campagne (triangles oranges).

Annexe 15 : Représentation graphique des concentrations (en ng/L) de l'ensemble des contaminants mesurées sur le site du Gier avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS

Annexe 16 : Représentation graphique des concentrations (en ng/L) de l'ensemble des contaminants mesurées sur le site de la Jalle avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS

Annexe 17 : Représentation graphique des concentrations (en ng/L) de l'ensemble des contaminants mesurées sur le site du Clain avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS

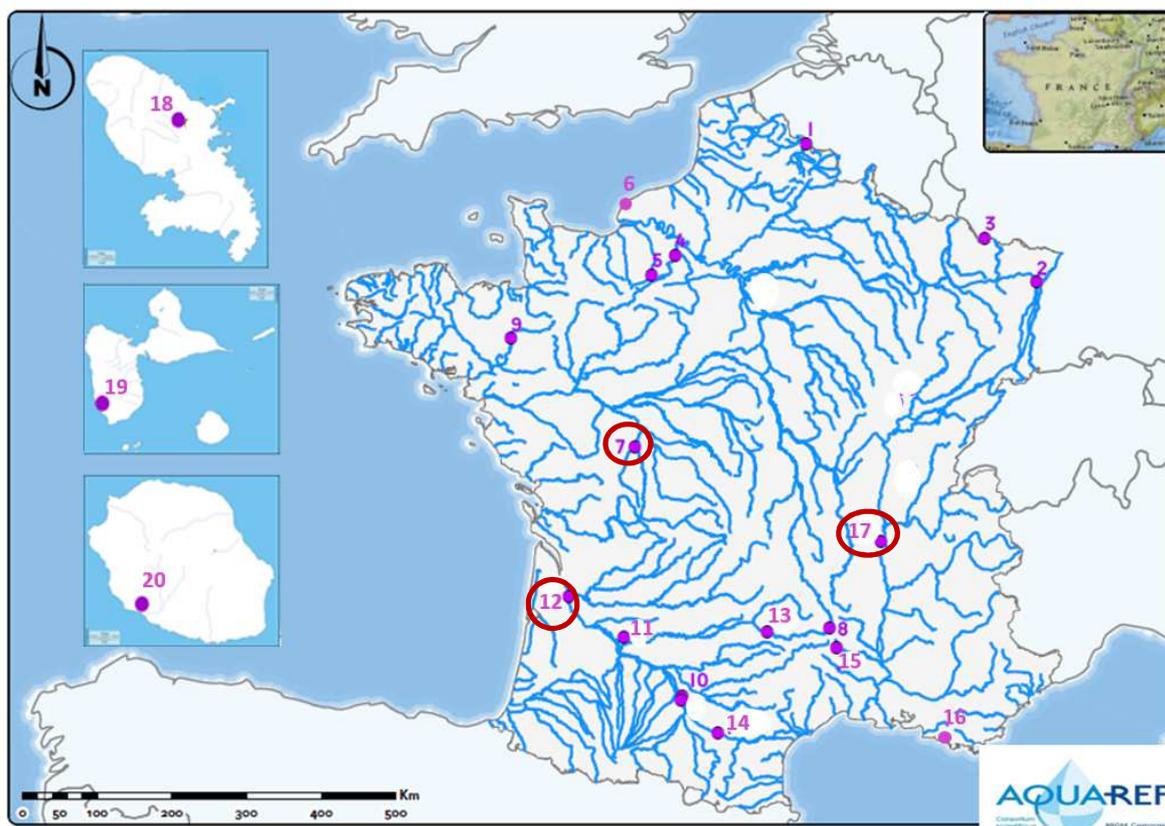
Annexe 18 : Quelles informations apportent le suivi des paramètres physico-chimiques?

Annexe 19 : Comparaisons des mesures Ifremer et BRGM

Annexe 20 : Bilan des Fréquence de quantification (%) des contaminants dans les POCIS vs Ponctuel

Synthèse opérationnelle

Cette étude à large échelle conduite dans le cadre du Réseau de Surveillance Prospective (RSP) de la qualité chimique des milieux aquatiques comprend un volet spatial « multi-sites » sur 20 stations du RSP (cf. Figure S1), et un volet « temporel » sur 3 sites dédiés (sites détournés sur la Figure S1). L'objectif est d'évaluer la pertinence de trois types d'échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) dans le cadre de la surveillance chimique de nombreuses substances règlementées dans les milieux aquatiques. Les EIP étudiés sont la DGT (Diffusive Gradients in Thin films) pour les métaux, le POCIS (polar organic chemical integrative sampler) pour les contaminants organiques semi-polaires et les membranes silicone ou SR (silicone rubber) pour les contaminants organiques apolaires. Le volet temporel concerne les pesticides semi-polaires et les métaux, le volet spatial concerne les pesticides polaires, apolaires, les métaux et les médicaments. Simultanément aux déploiements EIP, des prélèvements ponctuels classiques ont été réalisés systématiquement, à titre de comparaison.



S1 : Carte représentant la localisation de l'ensemble des sites d'études. Les sites entourés en rouge sont les sites de l'étude temporelle. La chlordécone n'est mesurée que dans les DROM.

1. Retours d'expérience terrain :

D'un point de vue pratique et logistique, l'étude a confirmé que l'utilisation des EIP permet une simplification des opérations de conditionnement, transports et de stockage, comparé à la surveillance chimique actuelle par prélèvements ponctuels d'échantillons d'eau (diminution des volumes/poids à transporter par exemple). Ceci est d'autant plus vrai pour les départements et régions éloignés d'Outre-mer (DROM). Néanmoins, au contraire des prélèvements ponctuels, il est nécessaire d'aller 2 fois sur le site pour la pose et le retrait des EIP.

Les campagnes réalisées pour l'étude temporelle sur 3 sites bien maîtrisés, ont permis d'obtenir d'excellents taux de récupération des EIP (près de 95 %). Mais le risque de perte des EIP par vandalisme ou cause naturelle (crue) doit être réfléchi et sous-entend une bonne connaissance du site ou une étude préalable pour évaluer au mieux la zone où exposer les EIP. Ainsi, il est parfois nécessaire de définir une zone d'échantillonnage différente de celle définie par le réseau de surveillance (zone de déploiement des EIP décalée de quelques centaines de mètres en amont, pour le site du Gier dans notre étude).

Le déploiement de plusieurs répliquas sur l'ensemble des campagnes nous conforte sur la fiabilité des EIP pour obtenir une concentration dans l'eau robuste. De ce fait et pour la suite, les répliquas ne sont pas nécessaires et l'analyse d'un seul EIP est suffisante. Néanmoins, sur des sites considérés comme à risque (ex. forts courants) et pour compenser d'éventuelles pertes ou détériorations, le déploiement de duplicat d'EIP est envisageable. Au contraire des DGT, le déploiement des blancs terrain est parfois nécessaire pour les membranes silicones et les POCIS.

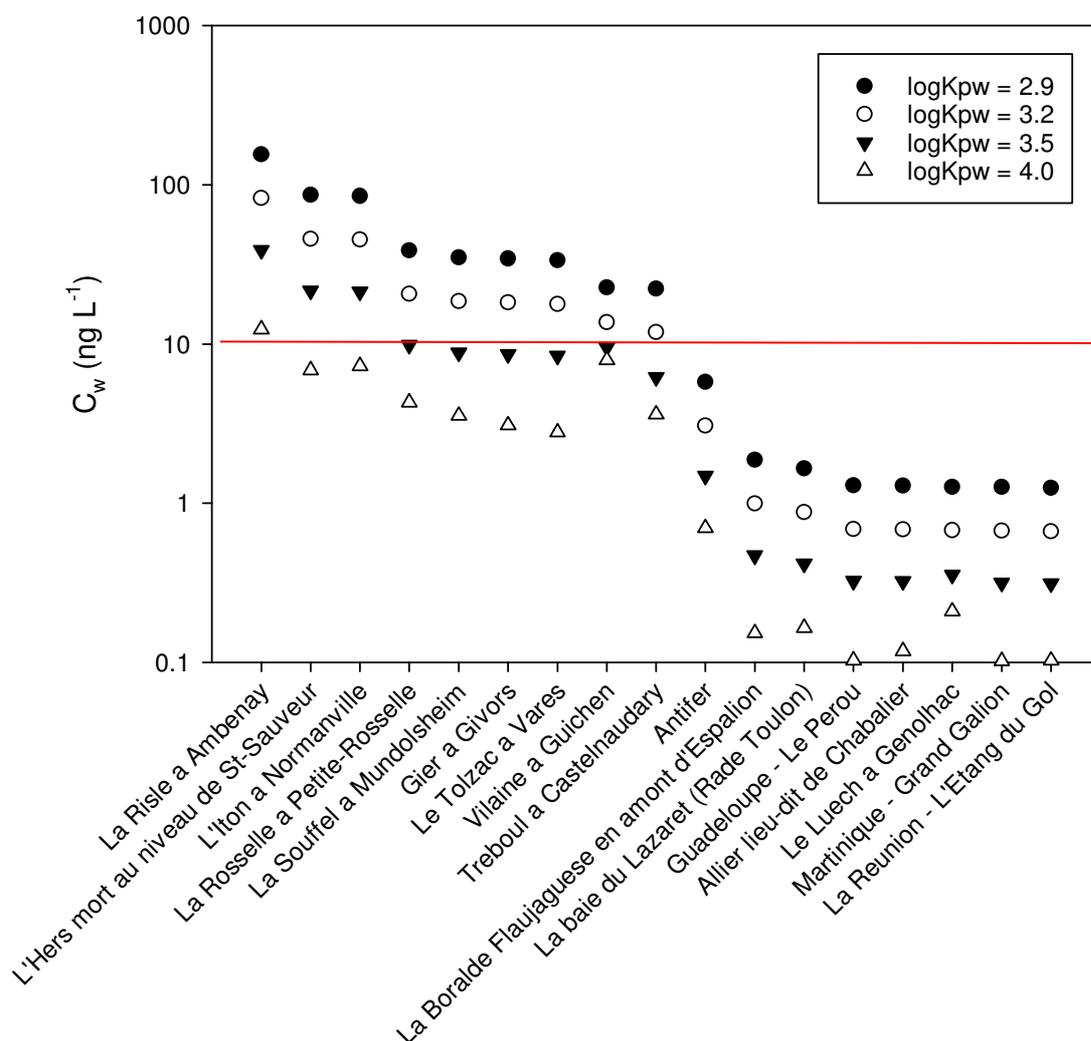
2. Estimation de la concentration dans l'eau intégrée sur la durée d'exposition :

L'étude a permis de s'assurer de la fiabilité des méthodes de calcul permettant la conversion d'une masse dans l'EIP en une concentration dans l'eau pour une grande partie des contaminants, avec néanmoins quelques développements encore nécessaires selon les EIP et les substances.

Pour les DGT, l'obtention d'une concentration à partir de la masse de contaminant piégée dans l'outil est fiabilisée pour 14 contaminants, sur la base des coefficients de diffusion renseignés par le fournisseur. Il reste cependant à consolider les rendements d'extraction et/ou les coefficients de diffusion pour les éléments suivants : baryum, béryllium, étain, molybdène, thallium et titane. Pour certains éléments (comme l'étain) des DGT plus adaptés devront cependant être envisagés.

Pour les POCIS, la conversion en concentration dans le dissous est consolidée pour 25 contaminants avec la mise en place d'une base de taux d'échantillonnage, R_s , issus de la littérature. La conversion en concentration dans le dissous doit être encore consolidée pour 24 contaminants (nombre insuffisant de données R_s et/ou coefficients de variation trop importants et/ou domaines de linéarité à confirmer). La gamme de valeurs des R_s compilées dans la littérature variant faiblement, il est envisageable, en première approximation, d'utiliser une valeur de référence ($0,21 \pm 0,08$ L/j) pour des contaminants ne présentant aucune valeur dans la littérature mais susceptibles de s'accumuler dans le POCIS (aucun cas dans notre étude). Deux contaminants (metformine et paracétamol) présentent une faible accumulation dans le POCIS. Un autre EIP doit être envisagé pour la surveillance de ces deux substances, si elles restent prioritaires.

Pour les membranes silicones (SR), testées seulement dans le volet spatial multi-sites, le calcul des concentrations dissoutes est basé sur des constantes R_s corrigées pour chaque échantillon par des traceurs internes (PRC) et dépend de la disponibilité des coefficients de partage polymère-eau (K_{pw}). Dans cette étude, les concentrations dans le dissous de 10 contaminants ont été converties de manière fiable (K_{pw} disponible). Pour le reste des contaminants, l'incertitude sur les concentrations dans le dissous peut être plus importante (pas de K_{pw} disponible, accumulation non linéaire ou à l'équilibre, etc.). La Figure S2 illustre une de ces situations pour le cas du pesticide diflufénicanil : selon la valeur de K_{pw} choisie dans la littérature, la moitié des sites de l'étude multi-sites se retrouvent dans un état incertain (la norme de qualité environnementale en moyenne annuelle -NQE MA- est à 10 ng/L pour cette molécule, représentée par la ligne rouge). Le bon état est par contre obtenu avec certitude pour l'autre moitié des sites.



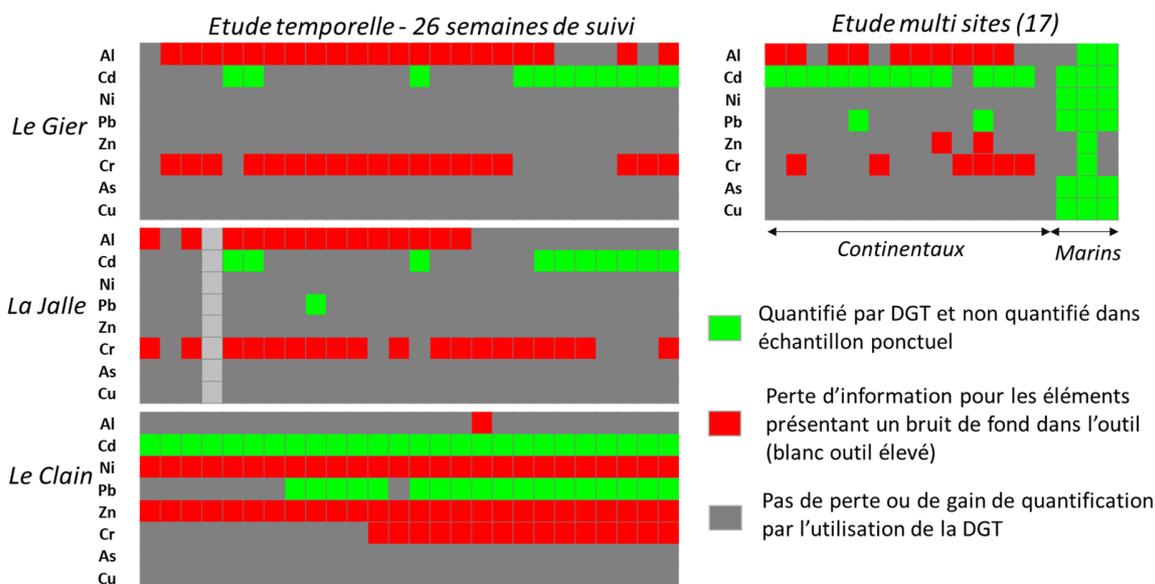
S2 : Concentrations dissoutes de diflufénicanil estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » (volet spatial) et rangées dans l'ordre décroissant des concentrations. Les simulations de concentrations conduites en utilisant des $\log K_{pw}$ de 2,9 ; 3,2 ; 3,5 et 4,0. La ligne de référence représente la NQE-MA de 10 ng/L.

3. Evaluation des gains de sensibilités par rapport au prélèvement ponctuel :

Avec les EIP, le gain sur les limites de quantification (LQ) est généralement élevé (jusqu'à un facteur 29 pour les métaux, 84 pour les contaminants organiques). Ce gain sur les LQ entraîne une augmentation des fréquences de quantification. Ceci est plus marqué dans le cas des eaux marines (avec des niveaux de contamination plus bas que dans les eaux continentales), et pour les substances organiques (présentes à des niveaux de concentrations beaucoup plus faible que les métaux).

Pour les contaminants métalliques dans les échantillons ponctuels, les limites de quantification sont satisfaisantes par rapport aux NQE.

Avec les DGT, l'amélioration des fréquences de quantification est limitée en milieu continental au contraire du milieu marin (cf. Figure S3, volet spatial multi-sites). Pour les 3 sites de l'étude temporelle, le bilan est mitigé du fait de contaminations métalliques parasites des outils lors de leur conception ou de leur manipulation. Le bilan est toutefois positif pour le plomb, et surtout pour le cadmium (cf. figure S3, étude temporelle).



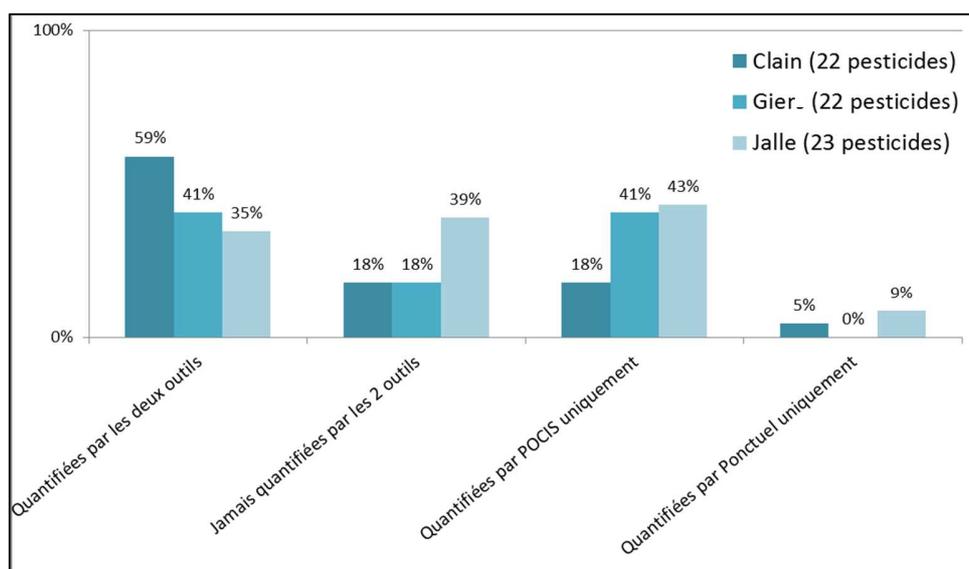
S3 : Gains et pertes de quantification des contaminants inorganiques par utilisation de la DGT (pour 14 jours d'exposition) pour les études temporelle (à gauche) et spatiales (à droite).

Pour les contaminants organiques apolaires, les LQ obtenues avec les SR se sont révélées adéquates ($< NQE/3$) pour 23 contaminants sur les 25 avec NQEs disponibles dans les eaux continentales (et 21 contaminants sur 25 dans les eaux marines). Pour des composés tels que le chlorfenvinphos, les LQ atteintes avec les SR sont au minimum de l'ordre d'un facteur de 100 fois inférieures aux NQE-MA. Il a même pu être observé jusqu'à trois ordres de grandeur entre les LQ et les NQE-MA pour les sommes de cyclodiènes et des DDTs. Avec les SR, les LQ obtenues pour le TBT permettent la comparaison aux NQE-MA de 0,2 ng/L. Pour la cyperméthrine, le dichlorvos, la chlordécone et l'heptachlore, la NQE-MA n'est jamais atteinte avec l'échantillonnage ponctuel et parfois atteinte avec les SR (cyperméthrine et dichlorvos : atteinte dans les eaux continentales mais pas dans les eaux marines, heptachlore et

chlordécone : jamais atteinte dans les eaux continentales et marines). Au final, sur les 33 composés mesurés, 19 sont quantifiés avec les SR avec une fréquence comprise entre 50 et 100%, alors que le ponctuel ne permet de quantifier que 8 d'entre eux, avec des fréquences inférieures à 10%.

Pour les 21 contaminants organiques semi-polaires avec une NQE-MA dans les eaux continentales, 19 LQ-POCIS et 18 LQ-Ponctuel répondent aux exigences de la surveillance chimique. Pour les 19 contaminants organiques semi-polaires avec une NQE-MA dans les eaux marines, 16 LQ-POCIS et 12 LQ-Ponctuel répondent aux exigences de la surveillance chimique. Les fréquences de quantification de ces contaminants sont en moyenne de 49%, contre 17% avec les ponctuels. La Figure S4 illustre ce gain en nombre de contaminants quantifiés avec les POCIS. Pour chacun des 3 sites de l'étude temporelle, entre 4 et 10 contaminants sont quantifiés par le POCIS sans être repérés par le ponctuel (résultat présenté en pourcentage dans la Figure S4). *A contrario*, 1 à 2 contaminants seulement ne sont vus qu'en ponctuel.

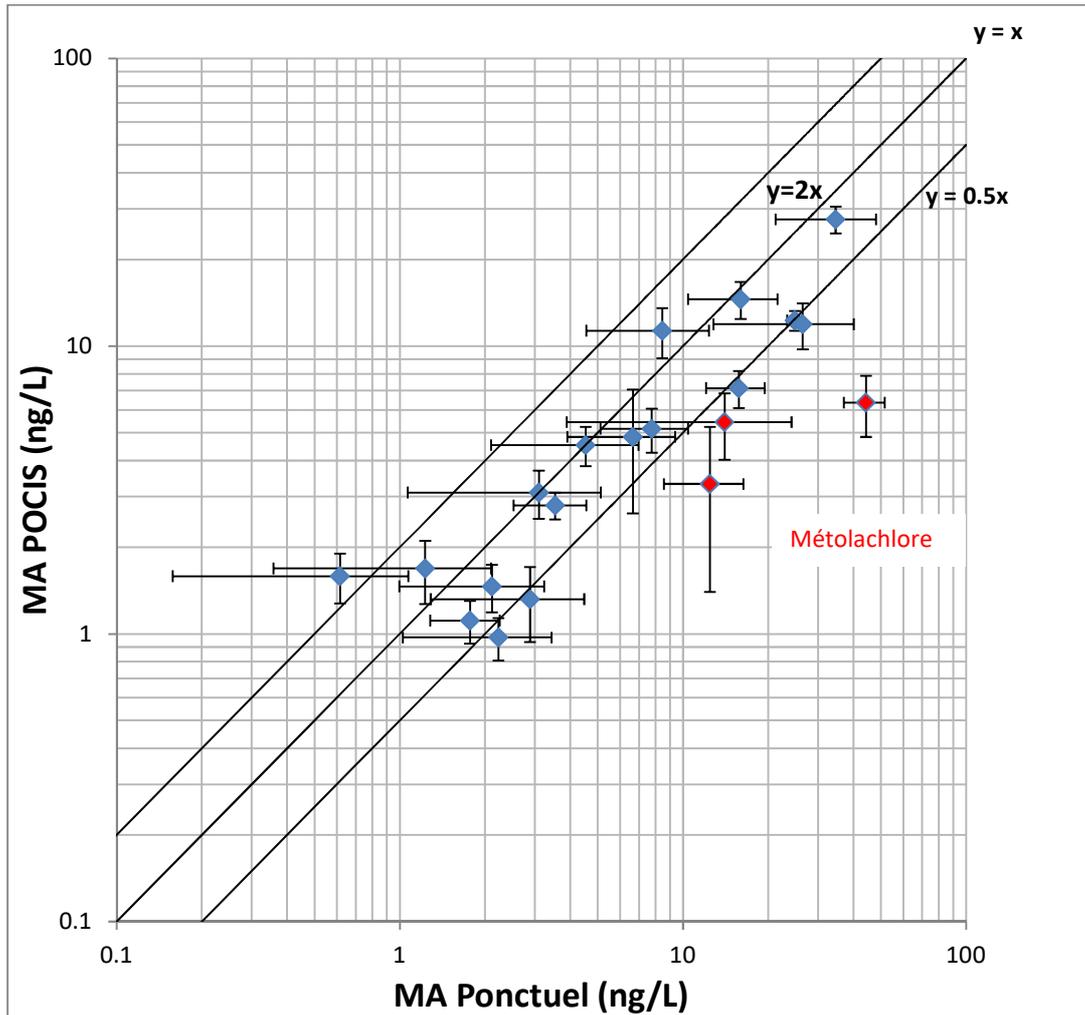
Avec les EIP, l'augmentation des fréquences de quantification permet donc de révéler la présence d'un plus grand nombre de contaminants qui passent habituellement sous les radars en ponctuel. Le diagnostic territorial avec les EIP est donc significativement plus efficace.



S4: Proportion de pesticides quantifiés par POCIS et/ou ponctuel au cours des études temporelles sur les sites du Clain, du Gier et de la Jalle.

4. Concentrations moyennes annuelles (MA) et incertitudes associées :

Pour les pesticides mesurés sur les 3 sites de l'étude temporelle, la Figure S5 illustre la correspondance entre les valeurs des concentrations moyennes annuelles (MA) obtenues d'une part par prélèvements ponctuels, et d'autre part par POCIS.

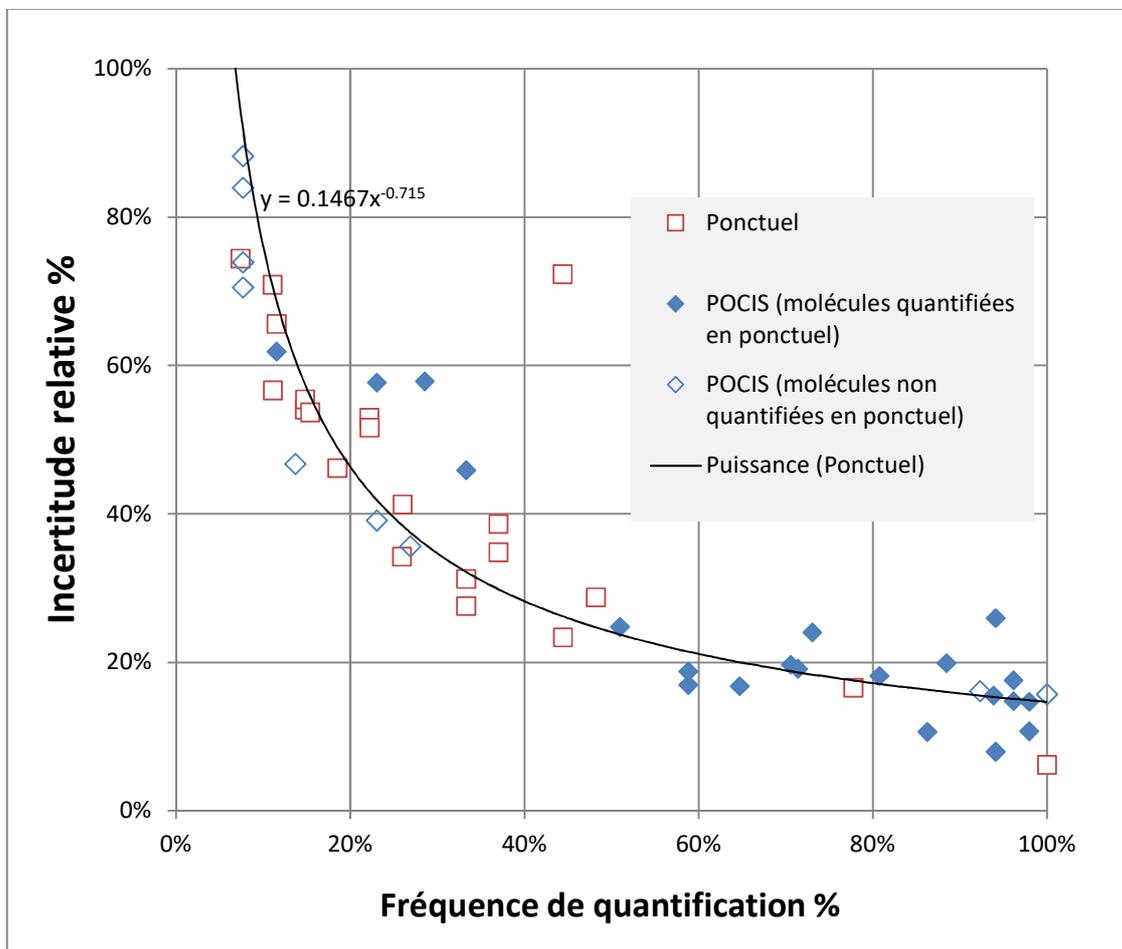


S5 : Projection graphique des MA POCIS en fonction des MA Ponctuels (points) et leurs incertitudes U associées (barres) pour les pesticides étudiés sur les sites de l'étude temporelle ; MA avec fréquence de prélèvement de 14 jours et données $<LQ = 0$

Une corrélation positive entre POCIS et Ponctuel a bien été enregistrée sur une gamme allant du ng/L jusqu'à plusieurs dizaines de ng/L, avec plus de 80% des MA POCIS situées entre 0,5 et 1 fois la valeur des MA ponctuel. Le métolachlore est légèrement en dehors des limites prédéfinies, vraisemblablement en raison de plusieurs pics de contamination captés par les échantillons ponctuels et non par le POCIS.

Les incertitudes relatives sur la MA ont été estimées par l'écart type sur la moyenne des valeurs des chroniques temporelles. Comme attendu, ces incertitudes augmentent lorsque la fréquence de quantification diminue, et sont donc généralement nettement moins bonnes (supérieures) avec les approches ponctuelles au regard de celles obtenues avec les EIP. La Figure S6 illustre cela pour les POCIS, dans le cas de prélèvements effectués tous les 14 jours. Pour les contaminants ayant été quantifiés en ponctuel, l'incertitude relative se situe alors typiquement dans une gamme allant de 20 à 70% en ponctuel, alors qu'elle est limitée à l'intervalle 10-25% en POCIS. Ce gain tient à ce que la MA obtenue à

partir du POCIS est déterminée sur la base d'un plus grand nombre de valeurs individuelles significatives, la variabilité de chacune ayant moins d'impact sur la valeur moyenne.



S6: Influence de la fréquence de quantification (%) des pesticides sur les valeurs des incertitudes relatives associées aux MA (fréquence de prélèvement tous les 14 jours).

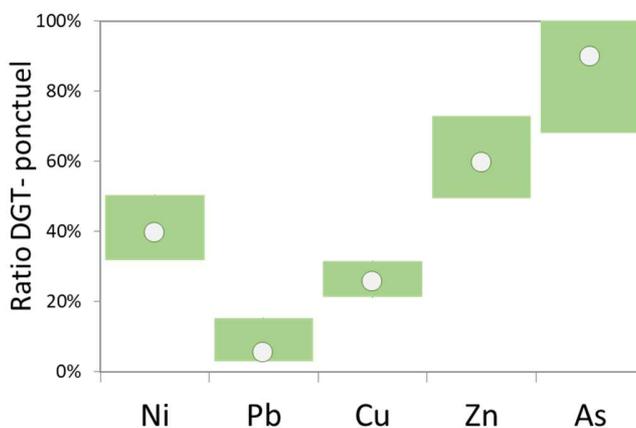
5. Comparaison des MA avec les NQE-MA :

Cette MA revêt une importance majeure puisque c'est elle qui est confrontée aux normes de qualités environnementales (NQE-MA) pour l'évaluation du risque chimique chronique dans la DCE.

La comparaison des normes de qualité environnementale moyennes annuelles (NQE-MA) avec les concentrations de contaminants organiques mesurées par POCIS et échantillonnages ponctuels a été testée sur les sites du Clain, de la Jalle et du Gier. Les résultats sont cohérents car permettent généralement de classer ces sites comme présentant le même état chimique, aussi bien avec les échantillons POCIS qu'avec les ponctuels. Il est difficile de conclure sur l'état chimique après l'échantillonnage ponctuel pour le metazachlore (NQE-MA : 19 ng/L) et le cyprodinil (NQE-MA : 26 ng/L), alors qu'avec le POCIS, le diagnostic conclut à bon état chimique. A noter que pour les contaminants

organiques, la fraction EIP (POCIS ou SR) correspond à une fraction dissoute, cohérente avec les méthodes d'évaluation des NQE ; alors que la fraction considérée dans la DCE pour les contaminants organiques est la fraction totale.

La comparaison des résultats DGT avec les NQE-MA est plus complexe à interpréter. En effet les concentrations DGT reflètent seulement une fraction de la phase dissoute (i.e. fraction labile : métaux libres, faiblement complexés) et sont systématiquement inférieures aux concentrations dans les échantillons ponctuels (i.e. fraction dissoute totale : tous les métaux dans la fraction $< 0.45\mu\text{m}$:). Ainsi, les fractions considérées ne sont pas les mêmes. La Figure S7 illustre les gammes de variation de cette labilité (égale au ratio des concentrations DGT / Ponctuel) pour l'ensemble des campagnes spatiales et temporelles et pour différents métaux de la DCE. A noter une très forte labilité de l'arsenic (75 à 100% de la fraction dissoute totale), alors qu'un élément comme le plomb apparaît comme très peu labile ($< 20\%$ de la fraction dissoute totale).



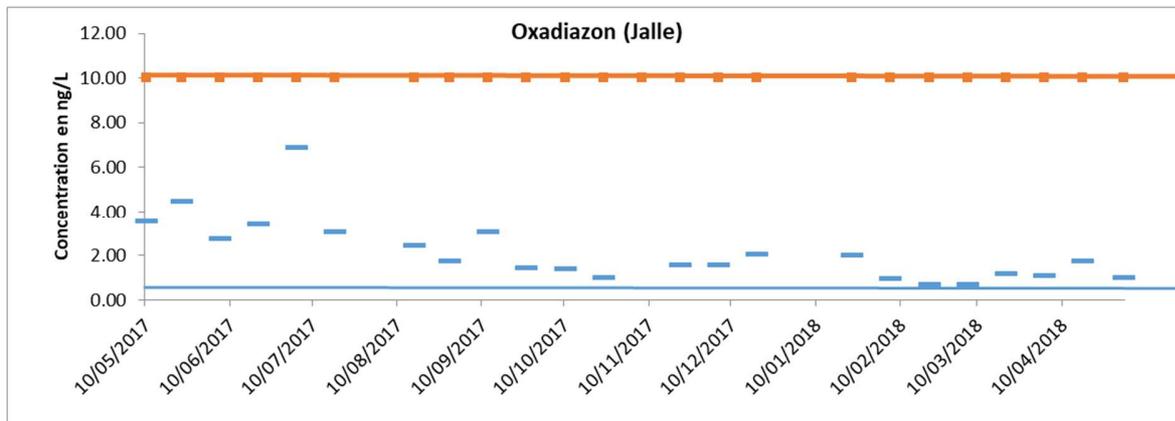
S7 : Ratios entre les concentrations DGT (en ng/L) et les moyennes des concentrations ponctuelles dissoutes (en ng/L) correspondantes pour le nickel (Ni), le plomb (Pb), le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et l'arsenic (As). Les données sont issues de 85 ratios issus des campagnes temporelles et spatiales multi-sites. La distribution des données représente 50% des données (entre le premier et le troisième quartile) ainsi que la médiane.

L'intérêt de la fraction labile versus fraction dissoute pour un diagnostic environnemental en milieu continental reste donc encore à établir.

6. Dynamique temporelle des sites :

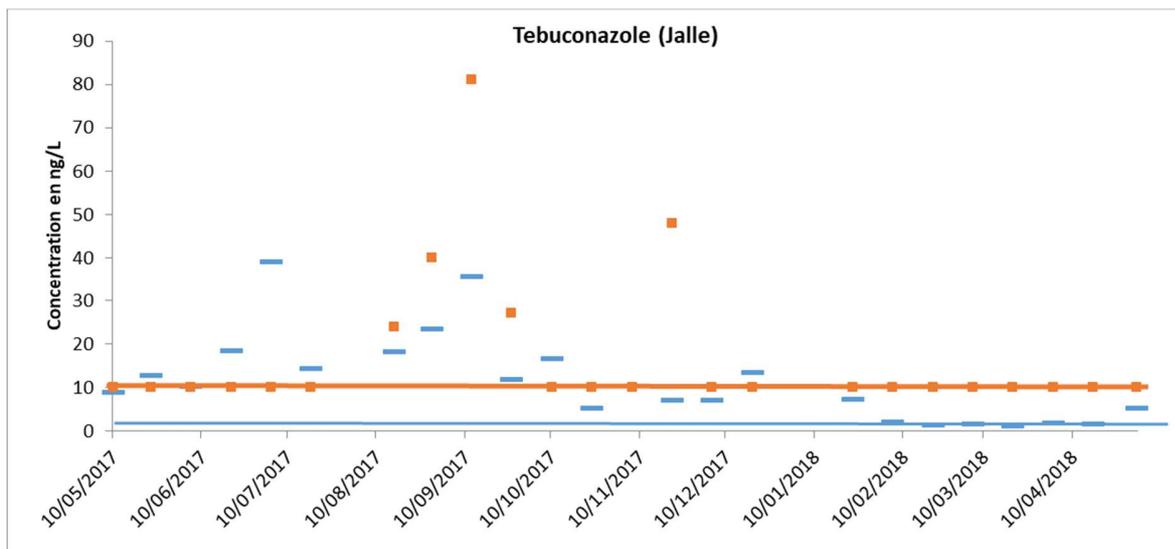
Le suivi réalisé à l'aide des EIP a enfin permis d'étudier la variabilité temporelle annuelle de la contamination chimique, en mettant en évidence des périodes distinctes de contaminations selon les familles de contaminants.

La Figure S8 illustre l'intérêt de disposer d'outils sensibles comme les EIP pour appréhender la dynamique d'utilisation des substances, comme les pesticides, sur un bassin versant. Ici, la chronique des mesures ponctuelles (carrés oranges, le trait continu indiquant la LQ) n'informe que sur le fait que les teneurs ne dépassent jamais la LQ de 10 ng/L. A contrario, le POCIS (traits bleu) renseigne sur une probable période d'utilisation de la molécule en début d'été, avec de potentiels impacts pendant cette période.



S8 : Représentation graphique des concentrations (en ng/L) de l'ensemble des contaminants, mesurées sur le site de la Jalle avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles. Le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS.

Dans l'exemple suivant (Figure S9), le pic de fin d'été 2017 est repéré par les deux outils, mais celui du début d'été n'est vu que par le POCIS, peut-être en raison de pics de contamination qui n'ont pas coïncidé avec les dates de prélèvements ponctuels. En hiver et au début de printemps 2018, seul le POCIS permet d'objectiver l'absence totale de pollution pour cette molécule.



S9 : Représentation graphique des concentrations (en ng/L) de l'ensemble des contaminants, mesurées sur le site de la Jalle avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles. Le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS.

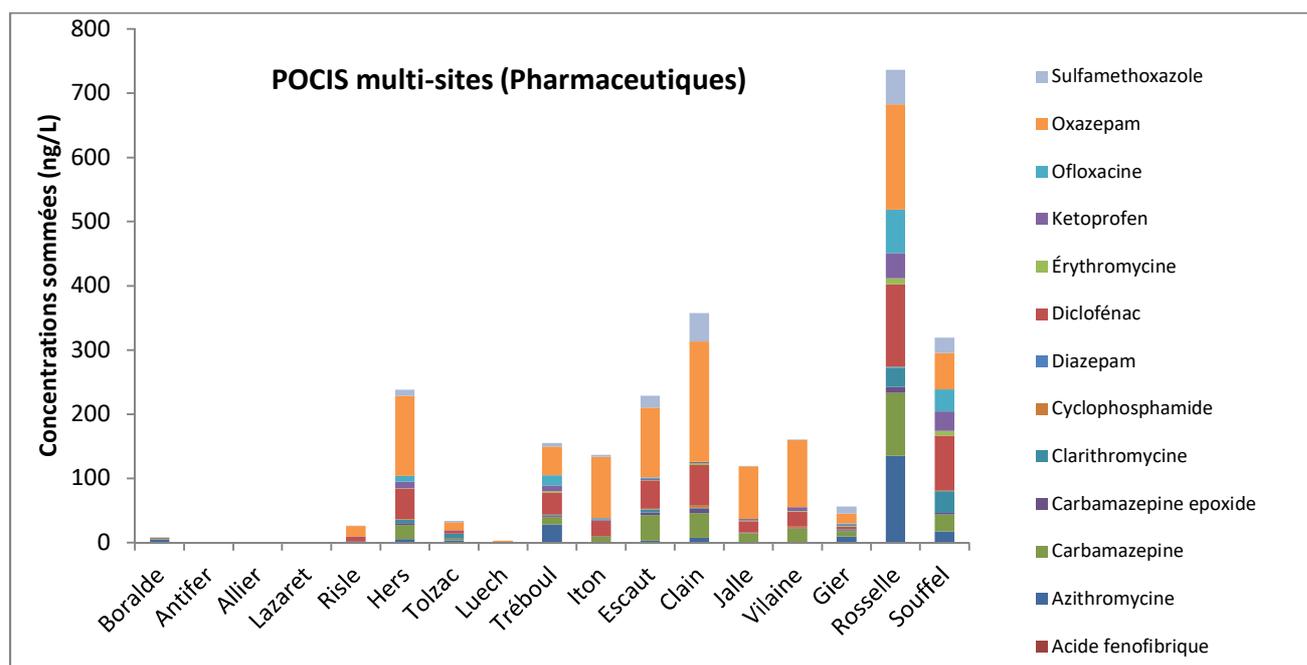
D'une façon générale, les valeurs obtenues avec les POCIS pour les pesticides montrent que l'utilisation de la valeur par défaut LQ/2 en cas de non quantification dans les échantillons ponctuels amène à surestimer fortement la véritable valeur de MA. Le caractère intégratif des EIP et le gain associé sur les limites et les fréquences de quantification induisent mécaniquement une forte diminution de l'impact sur

la MA de la substitution des valeurs <LQ par la valeur arbitraire LQ/2. Ceci est encore plus prononcé pour les contaminants organiques.

La variabilité temporelle s'explique en partie par des périodes d'usage différentes des contaminants et par l'hydrologie des sites. Ainsi, outre l'utilisation d'EIP pour une meilleure intégration temporelle de la contamination, la surveillance chimique gagnerait en pertinence si les périodes des campagnes d'échantillonnage étaient planifiées en fonction de ces périodes d'usage des contaminants et aussi de l'hydrologie des cours d'eau (haute eaux qui peuvent favoriser la détection des pollutions diffuses, versus basses eaux qui peuvent favoriser la détection des pollutions canalisées de types rejets de station d'épuration).

7. Campagne multi-sites :

La campagne multi-sites a permis d'explorer avec les EIP un gradient de pressions chimiques dans différents contextes d'occupation des sols. La Figure S10 permet de se représenter ce gradient pour les médicaments, avec de fortes différences intersites, notamment entre des sites marins ou forestiers à une extrémité, et à l'opposé des sites fortement anthropisés. Certains médicaments comme l'oxazepam, la carbamazépine, le diclofénac et le sulfaméthoxazole sont quantifiés sur une majorité des sites et à fortes concentrations (jusqu'à 187 ng/L pour l'oxazepam et 127 ng/L pour le diclofénac).



S10 : Somme des concentrations POCIS en pharmaceutiques (en ng/L et > LQ) mesurées sur les 20 sites lors des campagnes multi-sites.

Les pesticides interdits d'utilisation en France depuis longtemps mais persistants dans l'environnement, tels que le HCB, les DDTs, les HCHs, les endosulfans et certains cyclodiènes (dieldrine) sont presque constamment quantifiés. Les membranes silicone ont aussi permis la détection de certains pesticides tels que l'acronifène, le biphényle, le chlorpyrifos, la cyperméthrine, ainsi que le diflufenicanil, la

pendiméthaline et l'oxadiazon qui sont retrouvés sur plus d'un site sur deux. Pour ces trois derniers, aucune quantification n'a été faite dans les ponctuels. Les membranes silicone mettent aussi en évidence la présence de TBT sur d'autres sites continentaux en plus des sites marins. Le TBT est retrouvé dans les ponctuels principalement sur les sites marins.

La chlordécone mesurée seulement sur les 3 sites des DROM est quantifiée dans tous les échantillons ponctuels et EIP.

Enfin, le classement des sites selon leurs niveaux et types de contamination, réalisé avec les données EIP, montre que la surveillance pourrait aussi être améliorée si une partie des contaminants à suivre était modulée en fonction de l'occupation des sols (pression agricole ou urbaine) dans les bassins versants.

8. Conclusions et perspectives

Au terme de cette étude nationale de démonstration in situ, la pertinence des EIP pour faire notablement progresser la surveillance chimique DCE est confirmée, en milieu continental et littoral pour les contaminants organiques, et en milieu littoral pour les métaux.

L'étude aura notamment permis de préciser les conditions d'obtention de données EIP quantifiées, en démontrant que la mise en œuvre terrain se traduisait par des concentrations cohérentes avec celles retrouvées par les approches de prélèvements ponctuels, avec par surcroît des gains importants mis en évidence en termes de sensibilité, de révélation de contaminants, et de précision sur les concentrations moyennes annuelles.

La suite de ces travaux envisagée en 2020-2021 sera d'assurer la valorisation des résultats et leur diffusion au niveau européen (via le réseau Norman notamment, dans le cadre du groupe piloté par le NIVA/Norvège et INRAE sur les échantillonneurs passifs). Elle pourra aussi être réalisée par des communications orales dans des colloques internationaux.

Il s'agira en parallèle de mettre à jour le rapport de synthèse et de le compléter avec notamment une synthèse des conclusions issues de discussions menées au niveau européen.

En complément, il est prévu une mise à jour des constantes permettant de calculer les concentrations moyennées dans l'eau à utiliser pour la mise en œuvre des DGT (métaux labiles).

Chapitre 1 : Contexte, objectifs et démarche opérationnelle

1. Contexte et objectifs

Les échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) ont fait l'objet de nombreux travaux de développement et de mises en œuvre locales ces dernières années et sont identifiés dans la Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau comme des outils prometteurs pour la surveillance future des milieux aquatiques.

Au niveau national, les besoins **1/** de capitaliser sur l'expertise AQUAREF accumulée sur l'applicabilité et l'évaluation des dispositifs EIP existants et **2/** de réaliser une étude pilote de démonstration nationale pour apprécier les performances effectives des EIP au regard de la surveillance de l'état chimique des masses d'eau, ont été identifiés dans le « Recueil des besoins en termes d'appui, de méthodes et d'outils pour la surveillance » établi par l'ONEMA en 2015.

De façon concomitante, la mise en place du dispositif national de surveillance prospective des contaminants chimiques des milieux aquatiques prévoit un volet "outils innovants" visant à améliorer les stratégies de surveillance (note DEB de mai 2016).

Dans ce contexte, la construction d'un programme d'actions AQUAREF pour l'évaluation de la pertinence des EIP pour la surveillance des milieux aquatiques a été engagée depuis fin 2013. En effet, suite à une réunion du 22 octobre 2013, rassemblant des représentants de l'ONEMA, d'AQUAREF et de la DEB, il a été décidé de mobiliser AQUAREF pour évaluer l'intérêt des échantillonneurs intégratifs passifs EIP dans le cadre de l'application de la Directive cadre sur l'eau (DCE) pour la surveillance des eaux. Plusieurs objectifs ont été mis en avant pour répondre à cette problématique et s'articulent autour de trois actions :

- Statuer sur l'intérêt de déployer des EIP pour la surveillance dans les milieux aquatiques de substances réglementées (parmi les substances de l'état chimique, de l'état écologique et les SPAS [Substances Pertinentes A Surveiller] dont certaines sont incluses dans la Watch List) en évaluant les performances de ces outils par des exercices de démonstration ;
- Mettre en œuvre des EIP pour révéler la présence dans les milieux aquatiques de substances émergentes (parmi les substances proposées par le Comité d'Experts Priorisation) ;
- Initier le transfert de ces outils vers les acteurs de la surveillance, notamment en mettant en place des modules de formations.

Les 2 premiers points, concernant les démonstrations in situ, font l'objet d'une description précise dans ce rapport. Le troisième point sur le transfert vers les acteurs de la surveillance sera détaillé dans d'autres documents issus de ce programme.

A noter que l'évaluation de l'intérêt des EIP pour accompagner la surveillance chimique dans le biote est traitée dans une action connexe intitulée « Approche graduée pour la surveillance dans le biote : Campagnes in situ pour démontrer l'applicabilité des supports gammames, poissons et échantillonneurs passifs dans la surveillance des contaminants avec une NQE_{biote} » (pilotage INRAE, participation INERIS). Cette action concerne les substances bioaccumulables et disposant d'une norme de qualité environnementale (NQE) dans le biote.

2. Etude de démonstration mises en œuvre

Les campagnes de démonstration ont pour objectif de permettre, à terme, de valider la possibilité de substituer (au cas par cas en premier lieu, ou plus systématiquement dans l'avenir) la surveillance chimique avec échantillonnage ponctuel par une surveillance avec EIP « classiques » (révision DCE), pour les substances avec une NQE_{eau}. Ces campagnes sont mises en place afin d'évaluer la qualité de l'information obtenue avec EIP, en comparaison de celle obtenue par un échantillonnage ponctuel, notamment en termes d'amélioration de la connaissance de la contamination des masses d'eau (aide à la décision et à la révision possible des listes des substances de l'état chimique et/ou écologique). Pour cela 23 sites d'études ont été présélectionnés sur lesquels différents types d'études ont été menées (Tableau 1).

La démonstration in situ consiste ainsi en 3 types d'études de la contamination des masses d'eau : un suivi temporel intensif (étude dite temporelle), un suivi sur un large panel de sites présentant des pressions contrastées (étude dite multi-sites), incluant la chlordécone pour 3 sites dans les DROM (Martinique, Guadeloupe et Réunion). Une 3^{ème} étude consiste en un suivi plus poussé de la contamination par la chlordécone en Martinique, sur un continuum terre-mer et pour 4 saisons. Les résultats et conclusions issus de cette 3^{ème} étude, font l'objet d'un autre rapport (Gonzalez et al., 2019).

2.1 Etude « temporelle »

Dans l'étude avec un suivi temporel intensif (étude dite temporelle), il s'agit de comparer les concentrations moyennes et les incertitudes sur la concentration moyenne annuelle obtenues à partir de données d'échantillonnages ponctuels d'eaux ou de données d'échantillonnage par EIP. L'étude est réalisée sur trois sites (cf. Tableau 1), pendant une année complète. Des sites anthropisés sont privilégiés, afin de favoriser des résultats d'analyse dans les eaux supérieures aux limites de quantification ; les sites marins ne sont pas considérés pour cette raison.

2.2 Etude « multi-sites »

Dans l'étude sur un large panel de sites et de substances (étude dite « multi-sites »), il s'agit de réaliser une campagne sur 20 situations contrastées de pression de contamination, pour l'étude de la distribution spatiale des contaminations, soit par EIP, soit par échantillonnage ponctuel d'eau. L'objectif est de comparer les informations obtenues sur les aspects gradient de concentration, classement de sites et

identification des sites contaminés. L'étude consiste en une seule campagne pour chacun des 20 sites. Ces campagnes sont planifiées entre l'automne 2017 et le printemps 2018, selon les sites. Parmi ces sites, il y a 3 sites de référence (peu contaminés), 3 sites marins et 3 sites dans les DROM (Martinique, Guadeloupe et Réunion). L'analyse de la chlordécone est restreinte aux DROM.

2.3 Etude « chlordécone-Martinique » - continuum terre mer

La chlordécone (substance suivie en tant que polluant spécifique de l'état écologique (PSEE) dans les Antilles) a été étudiée de façon plus poussée en Martinique. Il s'agissait ici de doser la chlordécone sur 4 sites dans la baie du Galion (1 site d'eau douce et 3 sites d'eaux marines). Pour 1 campagne, commune avec celle de l'étude multi-site, nous avons testé 2 EIP en comparaison, les POCIS et les membranes silicones. Pour 4 autres campagnes couvrant plusieurs saisons, nous avons déployé les POCIS seuls. Les performances de la méthode d'analyse appliquée actuellement par le consortium Aquaref pour les eaux de surface continentales et les eaux souterraines n'étant pas compatibles avec la NQE pour eaux littorales (0.0000005 µg/L), l'analyse de la chlordécone dans les échantillons ponctuels d'eau marine a été réalisée dans le cadre d'une action complémentaire pilotée par l'IFREMER (action Aquaref G2b7) destinée à évaluer l'amélioration des performances analytiques apportée par la technique SBSE par rapport à l'extraction liquide-liquide. Les résultats et conclusions issus de cette 3^{ème} étude, font l'objet d'un autre rapport (Gonzalez et al., 2019). Pour ce qui concerne l'usage des EIP silicone versus POCIS vis à vis de la chlordécone, un résumé des conclusions est donné en annexe 16.

3. Sites d'exposition et critères de choix

Une attention particulière a été portée sur les critères suivants lors du choix de ces sites :

- L'ensemble des sites doit être représentatif de différents types de pression (urbaine, agricole, ...), niveaux de contamination (continental, marin, sites de référence) et couvrir au mieux les différents bassins
- Le site doit être un minium sécurisé afin d'éviter au maximum le risque de vandalisme.
- L'accès au site doit être facile et possible tout au long de l'année.
- Une hauteur d'eau et un débit minimum sont nécessaires tout au long de l'année, afin de pouvoir exposer les systèmes au-dessus du sédiment en étant continuellement immergés.
- Les systèmes de déploiement doivent pouvoir être déployés depuis les berges en cas de navigation sur le site.
- Aucun dragage ne doit être envisagé au cours de la période des campagnes.
- Enfin le site doit avoir la capacité d'accueillir l'ensemble des systèmes de déploiement.

Au final, l'ensemble des sites sélectionnés est décrit dans le Tableau 1 et reportés sur la carte de la Figure 1. Des fiches descriptives pour chacun des 23 sites sont données en Annexe 1, avec les coordonnées géographiques, cartes, photographies et informations sur l'occupation des sols et les états chimique et écologique.

Tableau 1: Liste des sites d'étude sélectionnés pour l'étude temporelle (gras surligné en bleu), l'étude multi-site (non surligné) et l'étude chlordécone-Martinique (italique surligné en vert).

Site RSP 4	Nom du bassin	Code national	Information ou référence complémentaires	Nom de la station	Type d'occupation des sols
RSP_4_Site1	Artois-Picardie	1016000	CE_WL2016_M1_St0104	L'Escaut canalisé Fresnes sur Escaut	Agricole
RSP_4_Site2	Rhin-Meuse	2037500	CE_WL2016_M1_St0203	La Souffel à Mundolsheim	Urbaine
RSP_4_Site3	Rhin-Meuse	2103800	CE_WL2016_M1_St0207	La Rosselle à Petite-Rosselle	Urbaine
RSP_4_Site4	Seine-Normandie	3199200	CE_WL2016_M1_St0304	L'Iton à Normanville	Agricole
RSP_4_Site5	Seine-Normandie	3219780	CE_WL2016_M1_St0305	La Risle à Ambenay	Agricole
RSP_4_Site6	Seine-Normandie	5010108	/	Antifer	Marin
RSP_4_Site7	Loire-Bretagne	4085500	/	Le Clain en aval de Poitiers	Agricole
RSP_4_Site8	Loire-Bretagne	4026500	Site référence	L'Allier lieu-dit de Chabaliar	Forêt
RSP_4_Site9	Loire-Bretagne	4209990	CE_WL2016_M1_St0428	La Vilaine à Guichen	Urbaine
RSP_4_Site10	Adour-Garonne	5156950	/	L'Hers mort au niveau de St-Sauveur	Agricole
RSP_4_Site11	Adour-Garonne	5083585	CE_WL2016_M1_St0520	Le Tolzac à Varès	Agricole
RSP_4_Site12	Adour-Garonne	5073800	/	La Jalle de Blanquefort	Agricole
RSP_4_Site13	Adour-Garonne	5099170	Site référence	La Boralde Flaujaguèse en amont d'Espalion	Forêt
RSP_4_Site14	Rhône-Méditerranée	6177910	CE_WL2016_M1_St0628	La Tréboul à Castelnaudary	Agricole
RSP_4_Site15	Rhône-Méditerranée	6118550	Site référence	Le Luech à Génolhac	Forêt
RSP_4_Site16	Rhône-Méditerranée	/	/	La baie du Lazaret (Rade Toulon)	Marin
RSP_4_Site17	Rhône-Méditerranée	6097000	CE_WL2016_M1_St0618	Le Gier à Givors	Urbaine
<i>RSP_4_Site18</i>	<i>Martinique</i>	<i>8225101</i>	site RCS	Grand Galion	Agricole
RSP_4_Site19	Guadeloupe	/	/	Le Pérou	Agricole
RSP_4_Site20	La Réunion	10520050	/	L'étang du Gol	Agricole
<i>RSP_4_Site21</i>	<i>Martinique</i>	<i>6000530</i>	<i>/</i>	<i>Galmang</i>	<i>Marin</i>
<i>RSP_4_Site22</i>	<i>Martinique</i>	<i>6000530</i>	<i>/</i>	<i>Galherb</i>	<i>Marin</i>
<i>RSP_4_Site23</i>	<i>Martinique</i>	<i>6000530</i>	<i>/</i>	<i>Galcora</i>	<i>Marin</i>

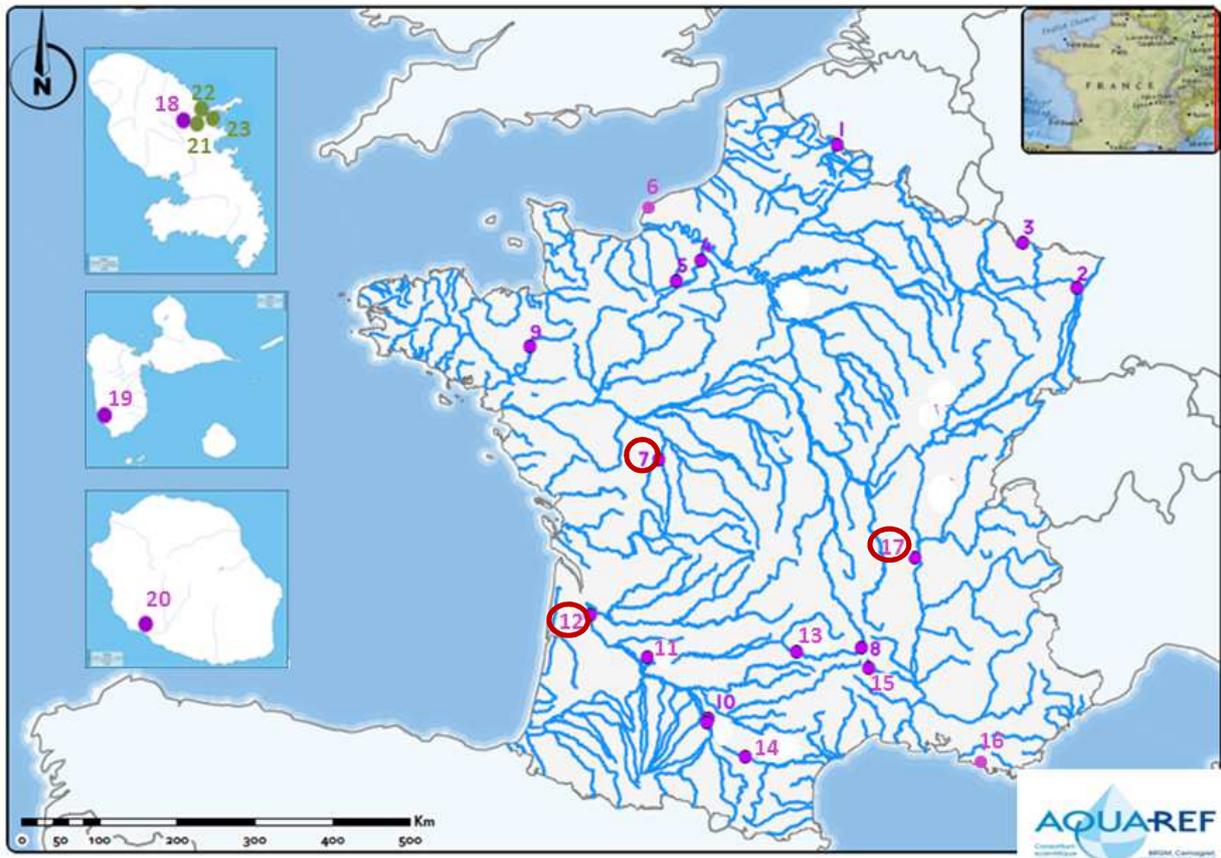


Figure 1 Carte représentant la localisation de l'ensemble des sites d'études. Les sites entourés en rouge sont les sites de l'étude temporelle. La chlordécone n'est mesuré que dans les DROM ; pour les sites en vert, c'est la seule substance mesurée.

4. Substances étudiées

Les substances suivies dans le cadre de ces campagnes sont des métaux, substances organométalliques et substances organiques. Elles sont utilisées comme pesticides, biocides, composés pharmaceutiques, et hormones. Les analyses ont été réparties au sein du consortium expert AQUAREF, à l'exception des POCIS et échantillons d'eau des campagnes de l'étude chlordécone-Martinique qui ont été analysés par le LPTC (EPOC) (cf rapport dédié à cette étude Gonzalez et al., 2019).

Pour l'étude temporelle : Les substances suivies sont sélectionnées parmi celles de l'état chimique (Substances prioritaires (SP), substances dangereuses prioritaires (SDP), de l'état écologique (PSEE), de l'état écologique et les Substances Pertinentes A Surveiller (SPAS), dont certaines sont incluses dans la Watch List ont été privilégiées ici les substances pour lesquelles les résultats d'analyse dans les eaux pouvaient être attendus comme significativement supérieurs aux limites de quantification ; les substances hydrophobes ne sont donc pas considérées. La liste des substances étudiées est donnée dans le *Tableau 2*.

Pour l'étude multi-site : Les substances suivies sont sélectionnées parmi les substances de l'état chimique (Substances prioritaires (SP), substances dangereuses prioritaires (SDP), de l'état écologique (PSSE), de l'état écologique et les SPAS, dont certaines sont incluses dans la Watch List. Les substances hydrophobes sont recherchées dans les membranes silicone sous réserve de la compatibilité des méthodes (extraction et purification) et sous réserve de la disponibilité des constantes de calibration (en cours d'évaluation pour certaines). La liste des substances étudiées est donnée dans le *Tableau 2*.

L'étude de la chlordécone est limitée aux DROM. Elle est incluse en partie dans l'étude multi-site et en partie dans l'étude chlordécone-Martinique (non traitée ici, cf rapport complémentaire Gonzalez et al., 2019) :

- En Martinique, elle est mise en œuvre
 - avec 2 EIP à titre de comparaison (les membranes silicone et les POCIS) dans le cadre des études multi-sites et Chlordécone-Martinique (1 campagne commune) ;
 - et avec 1 seul EIP (POCIS) dans la cadre de l'étude Chlordécone-Martinique (4 campagnes supplémentaires).
- Pour la Guadeloupe et la Réunion, elle est mise en œuvre avec 2 EIP (membrane silicone et POCIS) dans le cadre de l'étude multi-sites (1 seule campagne).

Tableau 2 : Liste des substances sélectionnées pour l'étude temporelle et l'étude multi-sites.

Arrêté surveillance DCE 7 aout 2015 _ annexe II					
Substances de l'état chimique des eaux de surface					
Substances	Code sandre	Famille sandre	EIP	Temporelle	Multi-site
Alachlore	1101	Acétamides et métabolites	POCIS	x	x
Atrazine	1107	Triazines et métabolites	POCIS	x	x
Cadmium et ses composés	1388	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Chlorfenvinphos	1464	Organophosphorés	Membrane silicone et POCIS		x
Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos)	1083	Organophosphorés	Membrane silicone et POCIS		x
Aldrine*	1103	Organochlorés	Membrane silicone		x
Dieldrine*	1173	Organochlorés	Membrane silicone		x
Endrine*	1181	Organochlorés	Membrane silicone		x
Isodrine*	1207	Organochlorés	Membrane silicone		x
DDD 44'	1144	Organochlorés	Membrane silicone		x
DDE 44'	1146	Organochlorés	Membrane silicone		x
DDT 24'	1147	Organochlorés	Membrane silicone		x
DDT 44'	1148	Organochlorés	Membrane silicone		x
Diuron	1177	Urées, Sulfonilurées et métabolites	POCIS	x	x
Endosulfan	1742	Organochlorés	Membrane silicone		x
Endosulfan alpha*	1178	Organochlorés	Membrane silicone		x
Endosulfan bêta*	1179	Organochlorés	Membrane silicone		x

Hexachlorocyclohexane alpha	1200	Organochlorés	Membrane silicone		x
Hexachlorocyclohexane bêta	1201	Organochlorés	Membrane silicone		x
Hexachlorocyclohexane delta	1202	Organochlorés	Membrane silicone		x
Hexachlorocyclohexane gamma	1203	Organochlorés	Membrane silicone		x
Isoproturon	1208	Urées, Sulfonylurées et métabolites	POCIS	x	x
Plomb et ses composés	1382	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Nickel et ses composés	1386	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Simazine	1263	Triazines et métabolites	POCIS	x	x
Composés du tributylétain (Tributylétain cation)	2879	Organométalliques	Membrane silicone		x
Aclonifène	1688	Divers (autres organiques)	Membrane silicone		x
Bifénox	1119	Divers (autres organiques)	Membrane silicone		x
Cyperméthrine	1140	Pyréthrinoïdes	Membrane silicone		x
Dichlorvos	1170	Organophosphorés	POCIS	x	x
Heptachlore	1197	Organochlorés	Membrane silicone		x
Heptachlore époxyde endo trans	1749	Organochlorés	Membrane silicone		x
Heptachlore époxyde exo cis	1748	Organochlorés	Membrane silicone		x
Terbutryne	1269	Triazines et métabolites	POCIS	x	x

Arrêté surveillance DCE 7 aout 2015 _ annexe II					
Polluants spécifiques de l'état écologique des eaux de surface					
Substances	Code Sandre	Famille Sandre	EIP	Temporelle	Multi-site
Chlortoluron	1136	Urées, Sulfonylurées et métabolites	POCIS	x	x
Linuron	1209	Urées, Sulfonylurées et métabolites	POCIS	x	x
Pendiméthaline	1234	Anilines et dérivés	membrane silicone		x
Cyprodinil	1359	Divers (autres organiques)	POCIS	x	x
Arsenic	1369	Métaux et métalloïdes	DGT spécifique	x	x
Zinc	1383	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Chrome	1389	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Cuivre	1392	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Glyphosate	1506	Divers (autres organiques)	POCIS modifié		x
Biphényle	1584	Benzène et dérivés	membrane silicone		x
Oxadiazon	1667	Organochlorés	POCIS	x	x

Métazachlore	1670	Organochlorés	POCIS	x	x
Tebuconazole	1694	Triazoles et imidazoles	POCIS	x	x
Diflufenicanil	1814	Amides (hors acétamides)	membrane silicone		x
Chlordécone	1866	Organochlorés	membrane silicone /POCIS		x (DROM)
Imidaclopride	1877	Divers (autres organiques)	POCIS	x	x
AMPA	1907	Divers (autres organiques)	POCIS modifié		x
Azoxystrobine	1951	Divers (autres organiques)	POCIS	x	x
Boscalid	5526	Amides (hors acétamides)	POCIS	x	x

Les Substances Pertinentes A Surveiller (SPAS) 7 août 2015					
Substances	Code Sandre	Famille Sandre	EIP	Temporelle	Multi-site
17-alpha-Ethinylestradiol	2629	Stéroles et stéroïdes (oestrogènes, progestogènes)	POCIS		x
17-bêta-Estradiol	5397	Stéroles et stéroïdes (oestrogènes, progestogènes)	POCIS		x
Acétochlore	1903	Acétamides et métabolites	POCIS	x	x
Aluminium	1370	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Acide fénofibrique	5369	Acides carboxyliques	POCIS		x
AMPA	1907	Divers (autres organiques)	POCIS		x
Antimoine	1376	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Arsenic	1369	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Atrazine deisopropyl	1109	Triazines et métabolites	POCIS	x	x
Atrazine desethyl	1108	Triazines et métabolites	POCIS	x	x
Azithromycine	7817	Divers (autres organiques)	POCIS		x
Baryum*	1396	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Beryllium*	1377	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Carbamazepine	5296	Divers (autres organiques)	POCIS		x
Carbamazepine epoxide	6725	Divers (autres organiques)	POCIS		x
Carbendazime	1129	Carbamates et thiocarbamates	POCIS	x	x

Chrome	1389	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Clarithromycine	6537	Divers (autres organiques)	POCIS		x
Cobalt	1379	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Cuivre	1392	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Cyclophosphamide	6733	Divers (autres organiques)	POCIS		x
Cyprodinil	1359	Divers (autres organiques)	POCIS	x	x
Diazepam	5372	Divers (autres organiques)	POCIS		x
Diclofenac	5349	Divers (autres organiques)	POCIS		x
Dimethenamide	1678	Organochlorés	POCIS	x	x
Dimethoate	1175	Organophosphorés	POCIS	x	x
Epoxiconazole	1744	Triazines et métabolites	POCIS	x	x
Erythromycine	6522	Divers (autres organiques)	POCIS		x
Estrone	5396	Stéroïdes et stéroïdes (oestrogènes, progestogènes)	POCIS		x
Etain*	1380	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Fer	1393	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Glyphosate	1506	Divers (autres organiques)	POCIS modifié		x
Kétoprofène	5353	Divers (autres organiques)	POCIS		x
Linuron	1209	Urées, Sulfonylurées et métabolites	POCIS	x	x
Manganèse	1394	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Metazachlore	1670	Organochlorés	POCIS	x	x
Metformine	6755	Divers (autres organiques)	POCIS	x	x
Métolachlore	1221	Acétamides et métabolites	POCIS	x	x
Molybdène*	1395	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Ofloxacin	6533	Divers (autres organiques)	POCIS		x
Oxazepam	5375	Divers (autres organiques)	POCIS		x
Pirimicarbe	1528	Carbamates et thiocarbamates	POCIS	x	x
Prochloraz	1253	Divers (autres organiques)	POCIS	x	x

Propyzamide	1414	Amides (hors acétamides)	POCIS	x	x
Sélénium	1385	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Sulfamethoxazole	5356	Divers (autres organiques)	POCIS		x
Terbuthylazine	1268	Triazines et métabolites	POCIS	x	x
Thallium*	2555	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Titane*	1373	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Uranium	1361	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Vanadium	1384	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x
Zinc	1383	Métaux et métalloïdes	DGT	x	x

**les données bibliographiques concernant les capacités des EIP en termes de performance et de surveillance sont très rares. L'exercice servira de test sur ce point pour ces éléments.*

5. Echantillonneurs intégratifs passifs mis en œuvre

Les campagnes, menées à l'échelle nationale, nécessitent de travailler avec des EIP et des systèmes ou supports pour les exposer, qui soient homogènes et disponibles commercialement. Chaque EIP a été acheté chez un unique fournisseur avec un même lot, ce qui permet de ne pas introduire de biais et d'obtenir des résultats comparables entre tous les sites.

Les EIP mis en œuvre dans cette étude sont :

- La DGT (Diffusive gradients in thin films) pour les métaux. Le fournisseur de ces échantillonneurs est DGT® Research (Angleterre, <http://www.dgtresearch.com/>). Ce sont des DGT « open pore » constitués d'un gel diffusif d'une épaisseur de 0,78 mm et associés à une résine de type Chelex® pour le piégeage des métaux cationique (Ni, Pb, Cd, Cu...) ou d'une phase réceptrice à base d'oxyde de fer (ferrihydrite) pour le piégeage de l'arsenic (As) et des métaux chargés négativement comme le vanadium ou le molybdène. Un exemple de possibilité de système d'exposition des DGT est présenté dans la Figure 2.



Figure 2: Photo du système d'exposition des DGT d'INRAE.

- Les POCIS (Polar Organic Compound Integrative Sampler) pour les pesticides polaires, résidus pharmaceutiques, hormones. Le fournisseur de ces échantillonneurs est Exposmeter (Suède, <http://www.exposmeter.com/products/passive-samplers-for-water>). Les POCIS utilisés pour cette étude sont des POCIS avec une phase Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB), de format rond avec 45 cm² de surface. Pour les substances AMPA et glyphosate, des POCIS MIP sont mis en œuvre : il s'agit de POCIS avec une nouvelle phase absorbante basée sur des empreintes moléculaires en polymère, de format rond avec 45 cm² de surface. Le système d'exposition POCIS utilisé se compose d'un support inox Exposmeter pouvant contenir 3 POCIS et placé dans un panier inox (canister) Exposmeter pouvant contenir 3 support, il est présenté dans la *Figure 3*.



Figure 3: Photos du système d'exposition des POCIS du BRGM, un canister inox Exposmeter.

- Les membranes silicone pour les pesticides hydrophobes et composés du tributylétain (TBT). Le fournisseur du polymère pour la préparation de ces échantillonneurs est Shielding-solutions (Angleterre, <http://rfi-shielding.com/>). Ces échantillonneurs sont constitués de membranes en polydiméthylsiloxane (PDMS) de dimension égale à 3,3 cm x 108 cm x 250 µm. Ces membranes sont tout d'abord nettoyées pour enlever les résidus d'oligomères présents dans le polymère et pour supprimer toute éventuelle contamination chimique résiduelle. Une partie des membranes est ensuite dopée aux PRC, composés aux propriétés très proches de nos molécules d'intérêt, et non présents dans l'environnement. Leur dissipation pendant l'exposition nous permet d'estimer les taux

d'accumulation de nos composés *in situ*. Le système d'exposition utilisé pour les membranes silicones se compose d'un support inox Exposmeter, il est présenté dans la *Figure 4*. Ce support est ensuite placé dans un panier inox (canister) Exposmeter qui peut contenir 5 supports.

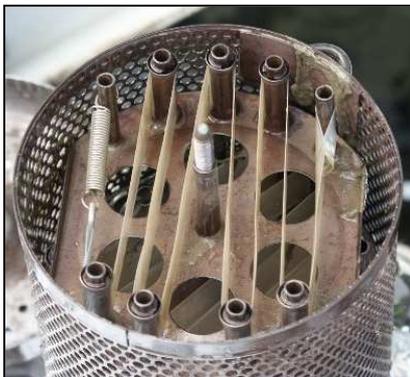


Figure 4: Photos du système d'exposition des membranes silicones de l'IFREMER, un canister inox Exposmeter.

Les canisters utilisés sont identiques pour les POCIS et membranes silicones. Au cours des campagnes multi-sites, afin d'optimiser le déploiement, certains canisters étaient composés d'un support POCIS et de 3 supports membranes. Il est important de disposer les EIP dopés en PRC dans un canister spécifique et les exposer toujours en aval du courant par rapport aux autres EIP non dopés.

6. Stratégies d'échantillonnage

6.1 Fréquences d'échantillonnage et types d'échantillons

6.1.1 Etude temporelle

L'étude est menée en continu, au cours d'une année complète sur 3 sites (cf. *Tableau 1*). Chaque mois, deux séries successives de campagnes sont menées, au cours desquelles des duplicats de POCIS (HLB) et de DGT (Chelex et ferrihydrite) sont exposés pendant 14 jours.

En parallèle de l'exposition des EIP, des prélèvements ponctuels d'eau sont effectués tous les 14 jours, au moment de la pose et/ou de la collecte des EIP. Ces prélèvements permettent d'évaluer la contamination du milieu pour les mêmes 56 substances que celles analysées dans les EIP. Ils permettront de comparer les échantillonnages par EIP avec les échantillonnages ponctuels d'eau.

De plus, des mesures *in situ* sont réalisées (le pH, la température, la conductivité, la concentration en oxygène dissous), le débit lorsqu'il existe une station de jaugeage à proximité. Des prélèvements ponctuels d'eau sont réalisés pour mesurer les paramètres physico-chimiques suivants : concentrations en matières en suspension (MES), carbone organique total (COT), les ions majeurs (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , HCO_3^-) et N_{tot} .

6.1.2 Etude multi-sites

L'étude multi-sites consiste en une seule campagne avec déploiement puis récupération sur les sites présentés dans le Tableau 1. Des duplicats de POCIS et de DGT sont exposés pendant 14 jours. Et, pour échantillonner les substances plus hydrophobes du Tableau 2, nous exposons des duplicats de membranes silicones. Le nombre de duplicats d'EIP Est ajusté en fonction du nombre de familles analytiques étudiées et donc du nombre d'échantillons nécessaires pour l'analyse de ces différentes familles.

Des prélèvements ponctuels d'eau sont effectués en début et fin des 14 jours d'exposition. Ces prélèvements permettent d'évaluer la contamination du milieu pour les mêmes 108 substances que celles analysées dans les EIP. Ils permettront de comparer les résultats des échantillonnages par EIP avec les échantillonnages ponctuels d'eau. La fraction analysée correspond à la fraction totale pour les substances apolaires, et à la fraction dissoute (filtration à 0,45 µm) pour les substances polaires (log Kow < 3) et les métaux.

De plus, des mesures in situ sont réalisées (le pH, la température, la conductivité, la concentration en oxygène dissous), le débit lorsqu'il existe une station de jaugeage à proximité. Des prélèvements ponctuels d'eau sont réalisés pour mesurer les paramètres physico-chimiques suivants : concentrations en matières en suspension (MES), carbone organique total (COT), les ions majeurs (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , HCO_3^-) et N_{tot} .

6.1.3 Etude chlordécone-Martinique

L'étude consiste en 5 campagnes sur les sites présentés dans le Tableau 1. Pour 1 campagne, des duplicats de POCIS et de membrane silicone sont exposés pendant 14 jours pour échantillonner la chlordécone et ses principaux métabolites (5b hydroxychlordécone et chlordécol). Pour les 4 autres campagnes, seuls les POCIS sont exposés (duplicat). Ces campagnes se sont déroulées dans la baie du Galion sur 4 sites : rivière Galion et 3 stations dans la baie sur une radiale embouchure rivière-large. Les campagnes se sont déroulées entre le 7 mars et le 14 juin 2018.

Des prélèvements ponctuels d'eau sont effectués en début et fin des 14 jours d'exposition. Ces prélèvements permettent d'évaluer la contamination du milieu par la chlordécone. Ils permettront de comparer les échantillonnages par EIP avec les échantillonnages ponctuels d'eau. L'analyse de la chlordécone dans les échantillons ponctuels d'eau marine (non filtrée) a été réalisée dans le cadre d'une action complémentaire pilotée par l'IFREMER (action Aquaref G2b7), avec comparaison de 2 techniques d'extraction : la SBSE et l'extraction liquide-liquide.

De plus, des mesures in situ sont réalisées (le pH, la température, la conductivité, la concentration en oxygène dissous), le débit lorsqu'il existe une station de jaugeage à proximité. Des prélèvements ponctuels d'eau sont réalisés pour mesurer les paramètres physico-chimiques suivants : concentrations

en matières en suspension (MES), carbone organique total (COT), les ions majeurs (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , HCO_3^-) et N_{tot} .

Les principales conclusions et perspectives de cette étude sont disponibles dans le rapport AQUAREF Gonzalez et al., 2019.

6.2 Contrôles qualité sur le terrain

Afin de caractériser au mieux les conditions dans lesquelles les prélèvements ont été effectués, nous avons mis en place des fiches terrain. Ces fiches permettent de renseigner les conditions climatiques lors de l'échantillonnage, l'aspect des abords et du cours d'eau mais également des mesures de pH, température, conductivité et concentration en oxygène dissous. Enfin, il est possible de noter tout type d'observation permettant d'identifier les difficultés rencontrées lors de l'échantillonnage.

Pour une partie des campagnes de l'étude temporelle, un POCIS dopé en laboratoire avec des traceurs internes (dits PRC, performance reference compounds), est exposé dans l'eau pour évaluer l'influence des conditions d'exposition sur le terrain (température, agitation, ...); ces conditions impactent l'accumulation des substances dans les EIP. Les concentrations dans l'eau, moyennées sur la durée d'exposition, ne sont pas corrigées avec ces POCIS dopés en PRC. L'exploitation des données obtenues avec ces PRC sont disponibles en annexe 9. Nous déployons aussi des « blancs terrain », une fois par trimestre pour les DGT et une fois par semestre pour les POCIS. Ces « blancs terrain » subissent le même traitement que les autres EIP sauf qu'ils ne sont pas exposés dans le milieu aquatique, uniquement à l'air libre. Ils permettent d'identifier une possible contamination pendant le transport et la mise en place des EIP sur site, avant leur immersion dans l'eau (contamination atmosphérique).

Pour l'étude multi-sites, seuls les PRC des membranes silicones sont utilisés pour corriger les taux d'échantillonnage in situ (modèles mathématiques d'accumulation calés pour cela). Des « blancs terrain » sont également déployés pour les DGT, les membranes silicones et les POCIS sur 5 sites choisis au hasard parmi l'ensemble des sites du Tableau 1.

Pour l'étude chlordécone-Martinique, les PRC des membranes silicones sont utilisés pour corriger les taux d'échantillonnage in situ dans ces membranes, et pour le contrôle des conditions d'exposition. Des « blancs terrain » sont également déployés pour les POCIS et les membranes silicone.

7. Bilan des campagnes d'échantillonnage des études temporelles et multi-sites

7.1 Etude temporelle

Au cours de cette étude, 27 campagnes ont été réalisées sur les sites du Clain (86), du Gier (69) et de la Jalle (33). Les 27 campagnes se sont étalées du 27/04/2017 au 12/06/2018.

Un total de 270 prélèvements ponctuels a été collecté sur l'ensemble des 3 sites. Aucune perte n'est à déplorer lors du transport et du stockage de ces échantillons.

Un total de 703 EIP a été exposé sur l'ensemble des 3 sites. Parmi ces EIP, 276 DGT ont été exposés avec un taux de récupération de 95 % (15 pertes). 427 POCIS ont été exposés avec un taux de récupération de 98 % (7 pertes). Le taux de récupération élevé des EIP est dû à la connaissance du site qui a été suivi pendant une année complète et a permis d'optimiser au maximum la méthode d'exposition des EIP. Les quelques pertes à déplorer sont dues à des épisodes pluvieux intenses qui ont impacté en particulier les DGT pour lesquels des supports ont été retrouvés vides (*Figure 5*). D'autres pertes sont dues à des actes de « vandalisme », certaines cages d'exposition ont été retrouvées hors de l'eau lors du début de l'étude sur le site de la Jalle (*Figure 6*). Le lieu d'exposition a été modifié pour être moins à la vue des passants.

Il y a eu également des problèmes de délais de livraison avec les transporteurs qui n'ont pas toujours livré le lendemain de la récupération. Certains échantillons sont restés stockés dans leurs entrepôts jusqu'à deux jours, cette information a été renseignée lors de l'archivage des données.

Le résumé de l'ensemble de ces informations est disponible dans le Tableau 3.



Figure 5: Supports DGT après exposition, avec perte d'1 DGT sur les 2.



Figure 6: Cages d'exposition des EIP retrouvées hors de l'eau.

7.2 Etude multi-sites

Au cours de cette étude, 1 campagne a été réalisée pour chacun des 20 sites présentés dans le Tableau 1. Les campagnes se sont déroulées du 21/11/2017 au 20/06/2018.

Un total de 314 prélèvements ponctuels a été prévu au cours des 40 campagnes. Une seule perte est à déplorer lors du transport et du stockage de ces échantillons. En revanche, 97 % des échantillons ont été collectés et 8 prélèvements n'ont pu être réalisés sur les sites de la Martinique et de la Guadeloupe. Le flaconnage envoyé par INRAE Lyon prévu à cet effet est resté bloqué à la douane et n'a pu être disponible lors du démarrage de la campagne.

Un total de 697 EIP a été exposé sur l'ensemble des 20 sites. Parmi ces EIP, 106 DGT ont été exposés avec un taux de récupération de 94 % (6 pertes) et 12 DGT n'ont pu être exposés à cause des problèmes rencontrés à la douane et décrits précédemment ; 342 POCIS ont été exposés avec un taux de récupération de 96 % (5 pertes) et 8 POCIS n'ont pu être exposés à cause des problèmes rencontrés à la douane et décrits précédemment ; 229 SR ont été exposées avec un taux de récupération de 96 % (10 pertes).

Les pertes observées sont dues à la disparition d'une cage d'exposition sur le site de l'Escaut, de deux cages et des supports DGT sur le site de la Risle et d'un support DGT sur le site de la Souffel.

Le résumé de l'ensemble de ces informations est disponible dans le *Tableau 3*.

Tableau 3 : Bilan de l'échantillonnage par EIP et des échantillonnages ponctuels pour l'ensemble des sites lors des campagnes des études temporelle et multi-sites.

	Prélèvements ponctuels (récupérés / prévus) :	SR (récupérés / prévus) :	BT* SR (récupérés / prévus) :	POCIS (récupérés / prévus) :	BT POCIS (récupérés / prévus) :	DGT (récupérés / prévus) :	BT DGT (récupérés / prévus) :	Commentaires
Site 1: Escaut canalisé Fresnes sur Escaut	16 / 16	4 / 8	-	15 / 15	5 (-mip) / 6	4 / 4	2 / 2	Perte d'une cage
Site 2: La Souffel à Mundolsheim	16 / 16	8 / 8	5 / 5	16 / 16	3 / 3	4 / 6	-	Perte d'un support DGT
Site 3: La Rosselle à Petite-Rosselle	16 / 16	8 / 8	5 / 5	16 / 16	3 / 3	6 / 6	-	-
Site 4: Iton a Normanville	17 / 17	8 / 8	-	15 / 15	-	4 / 4	-	
Site 5: La Risle a Ambenay 2	17 / 17	2 / 8	-	12 / 15	-	0 / 4	-	Perte de 2 cages et des supports DGT
Site 6: Antifer	16 / 16	8 / 8	4 / 4	13 / 15	1 / 1	6 / 6	-	2 POCIS n'ont pas pu être exposés
Site 7: Le Clain en aval de Poitiers	16 / 16	8 / 8	4 / 4	15 / 15	6 / 6	4 / 4	2 / 2	Echantillons SR perdus pendant l'extraction
Site 8: L'allier lieu-dit de Chaballier	16 / 16	8 / 8	5 / 5	16 / 16	3 / 3	6 / 6	-	-
Site 9: Vilaine à Guichen	16 / 16	8 / 8	4 / 4	15 / 15	6 / 6	4 / 4	2 / 2	-
Site 10: L'hers mort au niveau de St-Sauveur	13 / 13	8 / 8	4 / 4	15 / 15	3 / 3	6 / 6	-	-
Site 11: Le Tolzac à Varès	13 / 13	8 / 8	1 / 1	15 / 15	3 / 3	6 / 6	-	-
Site 12: La Jalle à Blanquefort	14 / 14	8 / 8	4 / 4	15 / 15	3 / 3	6 / 6	-	Echantillons SR perdus pendant l'extraction
Site 13: La Boralde Flaujaguèse en amont d'Espalion	14 / 14	8 / 8	4 / 4	15 / 15	3 / 3	6 / 6	-	-
Site 14: La tréboul à Castelnaudary	14 / 14	8 / 8	1 / 1	15 / 15	3 / 3	6 / 6	-	-
Site 15: Le Luech à Génolhac	15 / 16	8 / 8	1 / 1	16 / 16	4 / 4	6 / 6	-	Echantillons d'eau pour analyse pesticides cassé durant le transport
Site 16: La baie du Lazaret	16 / 16	8 / 8	4 / 4	15 / 15	1 / 1	6 / 6	-	-
Site 17: Le Gier à Givors	16 / 16	8 / 8	4 / 4	16 / 16	-	6 / 6	-	-
Site 18: Martinique, Grand Gallion	14 / 18	10 / 10	5 / 5	13 / 15	5 / 7	0 / 4	0 / 2	Echantillons INRAE Lyon bloqués à la Douane
Site 19: PÉROU-PÈRES (Guadeloupe)	14 / 18	10 / 10	5 / 5	13 / 15	5 / 7	0 / 4	0 / 2	Echantillons INRAE Lyon bloqués à la Douane
Site 20: L'étang du Gol à la Réunion	16 / 16	8 / 8	4 / 4	11 / 15	1 / 1	6 / 6	-	4 POCIS n'ont pas pu être exposés

*BT : Blanc terrain

8. Méthodes analytiques et bilan des analyses

L'analyse des contaminants inorganiques dans les eaux et les échantillonneurs passifs (DGT) a été réalisé par deux laboratoires : le laboratoire de chimie des milieux aquatiques (LAMA) d'Irstea Lyon-Villeurbanne et le laboratoire du BRGM à Orléans. Le laboratoire d'Irstea a en charge l'analyse des échantillons et des DGT de deux des trois sites de l'étude temporelle (le Gier et la Jalle), ainsi que de l'ensemble des échantillons de l'étude multi-sites. Le laboratoire du BRGM a en charge l'analyse du troisième site de l'étude temporelle (Le Clain).

L'analyse de l'ensemble des contaminants organiques a été répartie entre les différents laboratoires. Ainsi, INRAE Bordeaux était en charge de l'analyse de pesticides polaires dans les POCIS et les échantillons d'eau pour l'étude multi-sites et deux sites de l'étude temporelle (le Gier et la Jalle). INRAE Lyon était en charge de l'analyse des composés pharmaceutiques et des hormones dans les POCIS et les échantillons d'eau. A noter que les concentrations en hormones ont été analysées en deux temps suite à un problème instrumental. Les extraits ont donc subi une étape de recongélation ce qui entraîne des doutes sur la fiabilité des résultats rendus sur les hormones. L'IFREMER était en charge des extractions de toutes les membranes silicone ainsi que des analyses des pesticides apolaires et PRC. Le LNE était en charge de l'analyse du TBT dans les membranes silicone et les eaux. Des analyses complémentaires de la contamination dans les échantillons d'eau pour l'estrone, 17-bêta estradiol et 17-alpha-ethynilestradiol sur 10 sites de l'étude multi-sites ont été réalisées par le LNE. Enfin le BRGM était en charge de l'analyse de pesticides polaires dans les POCIS et les échantillons d'eau pour un site de l'étude temporelle (le Clain). Le BRGM était également en charge de l'analyse des pesticides apolaires dans les échantillons d'eau et de l'AMPA et du glyphosate dans les échantillons d'eau et es POCIS MIP de l'étude multi-sites.

La fraction analysée des échantillons ponctuels d'eau correspond à la fraction totale pour les contaminants organiques apolaires et certains contaminants organiques polaires (ceux analysés par le BRGM). Elle correspond à la fraction dissoute pour les contaminants organiques polaires (ceux analysés par INRAE, avec $\log Kow < 3$, filtration à $0,7 \mu m$) et les métaux (filtration à $0,45 \mu m$).

A noter, certains contaminants ont été analysés par plusieurs laboratoires, seuls les résultats avec les LQ les plus basses sont présentés dans ce rapport.

Le détail des méthodes d'extraction et d'analyses est disponibles en annexe 2.

Chapitre 2 : Méthodologies pour l'obtention de concentrations dans l'eau à partir des mesures sur EIP

1. Pour les DGT – contaminants inorganiques

Dans le cadre de cet exercice, le choix a été d'utiliser deux types de DGT proposés par DGT Research. Ce fournisseur met à disposition les valeurs de deux constantes conditionnant l'obtention d'une concentration à partir de la masse de contaminant piégée dans l'outil :

- le facteur d'élution (lié à la correction du rendement d'extraction des résines),
- le coefficient de diffusion de chaque contaminant dans le gel du DGT.

DGT Research préconise d'utiliser un facteur d'élution de 0,8 pour tous les contaminants et pour les deux DGT testés. Nous avons appliqué cette valeur dans cet exercice ; sauf pour l'arsenic et le sélénium pour lesquels, les facteurs d'élution de 0,4 et 0,2 ont été utilisés respectivement.

DGT Research met à disposition sur son site web les valeurs des coefficients de diffusion à utiliser pour chaque contaminant (*Tableau 4*).

Les généralités présentant le fonctionnement des DGT, ainsi que les équations permettant les calculs des concentrations sont disponibles dans l'annexe 8.

Tableau 4: Coefficients de diffusion disponibles auprès de DGT Research pour les deux types de DGT

Contaminant	Coefficient diffusion fourni par DGT Research Lancaster (DGT CHELEX à 25 °C)	Coefficient diffusion fourni par DGT Research Lancaster (DGT FERRIHYDRITE à 25 °C)
Al	4.75E-06	non dispo
Ti	non dispo	non dispo
V	non dispo	6.26E-06
Cr	5.05E-06	non dispo
Mn	5.85E-06	non dispo
Fe	6.11E-06	non dispo
Co	5.94E-06	non dispo
Ni	5.77E-06	non dispo
Cu	6.23E-06	non dispo
Zn	6.08E-06	non dispo
As	non dispo	5.25E-06
Se	non dispo	5.83E-06
Mo	non dispo	non dispo
Cd	6.09E-06	non dispo
Sn	non dispo	non dispo
Sb	non dispo	5.46E-06
Ba	non dispo	non dispo
Tl	non dispo	non dispo
Pb	8.03E-06	non dispo
U	non dispo	non dispo

2. Pour les POCIS – contaminants organiques hydrophiles

Les généralités présentant les régimes d'accumulation des contaminants dans le POCIS, ainsi que les équations permettant les calculs des concentrations dans l'eau sont disponibles dans l'annexe 8.

2.1 Conversion des concentrations mesurées dans le POCIS en ng/L à partir des taux d'échantillonnage (Rs) de la littérature

2.1.1 Recensement des Rs de la littérature

Les informations présentées ont été recueillies grâce à l'analyse approfondie de 29 publications ou manuscrit de thèse scientifiques parues entre 1999 et 2017 (liste présentée en annexe 10). Nous avons utilisé les bases documentaires internationales Scopus et Web of Science. Les requêtes entrées étaient : « sampling rate » ou « Rs », associé à « POCIS » et au nom de chaque contaminant.

Nous avons ainsi construit une base de données sur les taux d'échantillonnage (Rs) des 51 contaminants analysés. En complément, nous avons compilé les informations disponibles dans les publications sur les conditions expérimentales d'obtention de ces Rs : température, agitation, type d'eau, système de calibration, durée d'étalonnage, $t_{1/2}$ (temps nécessaire en jour pour atteindre dans le POCIS la moitié de la concentration à l'équilibre, cf. Annexe 8), linéarité. Au total, 382 Rs, avec leurs conditions expérimentales associées, ont été compilés.

L'ensemble des 382 Rs compilés sont majoritairement obtenus pour des températures comprises entre 15°C et 25°C (230/382 Rs). Un total de 43 Rs a été obtenu à des températures < 15°C, contre 30 Rs à des températures > 25°C. L'information sur la température n'est pas disponible pour 79 Rs.

L'ensemble des Rs a été obtenu en utilisant 3 types d'eau : 163 Rs obtenus avec de l'eau potable, 99 Rs obtenus avec de l'eau pure, 91 Rs obtenus avec de l'eau du milieu (eau de surface, eau usée, etc.) et 29 Rs obtenus ne possèdent aucune information sur le type d'eau utilisé.

24 Rs ont été obtenus dans des conditions non agitées. 317 Rs ont été obtenus dans des conditions agitées. 41 Rs obtenus ne possèdent aucune information sur l'agitation du milieu étudié.

Le système de calibration utilisé pour la détermination des Rs ne possède pas de renouvellement d'eau pour 53 Rs obtenus. En revanche, 253 Rs ont été obtenus au moyen d'un système de calibration avec un renouvellement d'eau. 21 Rs ont été mesurés directement dans le milieu étudié (rivière, lac, eau usée). Enfin 55 Rs ne présentent aucune information sur le renouvellement de l'eau du système de calibration.

2.1.2 Sélection des Rs pertinents pour notre étude

Nous avons déterminé des Rs pertinents qui serviront à convertir les concentrations mesurées in situ et passer du ng/EIP au ng/L. L'ensemble des variations des données Rs est représenté par des boîtes à moustache. A partir de ces représentations, les données Rs inférieures au 1^{er} quartile ou supérieures au 3^{ème} quartile ont été écartées (cf. annexe 11). Les conditions expérimentales d'obtention de ces Rs ont aussi été considérées. Elles doivent être représentatives des conditions d'exposition au cours des campagnes « temporelles » et « multi-sites ».

Les valeurs de Rs écartées statistiquement correspondent aux 5 cas suivants :

- Des valeurs faibles de Rs ont été observées pour des POCIS avec une surface d'exposition de 11,5 cm² et 18 cm² (surface inférieure à celle des POCIS l'étude, à savoir 45,8 cm²).
- Des valeurs faibles de Rs ont été observées avec un système de calibration non agité.
- Des valeurs hautes de Rs ont été observées avec un système de calibration ne présentant pas de renouvellement d'eau.
- Les déterminations de Rs in situ avec des eaux atypiques (eau usées, etc.) entraînent des valeurs très hétérogènes (dont des valeurs extrêmes).
- Le domaine de linéarité n'est pas maintenu sur une durée de 14 jours d'exposition.

Pour finir, nous avons éliminé tout autre Rs obtenu dans des conditions similaires à l'un ou plusieurs de ces 5 cas ci-dessus. Sur les 382 Rs de départ, nous en avons conservé 274.

Nous avons ensuite considéré un indice de fiabilité de la valeur de Rs, indice représenté par un code couleurs (cf. *Tableau 5*). Cet indice de fiabilité intègre 3 critères :

- un coefficient de variation (CV) sur les valeurs de Rs < 100 % ;
- un nombre de données > 4.

- un domaine de linéarité > 14 jours.

Dans le *Tableau 5*, une donnée en :

- vert indique une valeur fiable de Rs, les 3 critères de fiabilité sont respectés.
- orange indique une valeur de Rs approximative, l'un des 3 critères de fiabilité n'est pas respecté.
- gris indique qu'aucune valeur de Rs n'est disponible dans la base de données.
- rouge indique une valeur de Rs non exploitable du fait que l'accumulation dans le POCIS est connue comme étant limitée et/ou aucun Rs ne respectent les 3 critères de sélection.

Les 264 données de Rs varient de 0,01 L/J pour le dichlorvos à 0,44 L/J pour le diméthénamide. La moyenne de l'ensemble des contaminants est égale à $\overline{Rs} = 0,24 \pm 0,08$ L/j avec une médiane de l'ensemble des Rs collectés $Med_{\overline{Rs}}(total) = 0,21 \pm 0,08$ L/j. Les coefficients de variation (CV) varient de 0 % pour le carbendazime et la chlordécone (n=1) à 170 % pour l'érythromycine avec une moyenne de $\overline{CV} = 29,6 \pm 16$ %. Sur les 51 contaminants, 25 disposent d'une valeur médiane de Rs fiable, 24 d'une valeur médiane de Rs approximative et 2 ont une valeur de Rs non exploitable.

Ces informations montrent que la gamme de valeurs des Rs compilées à partir de la littérature varie faiblement. Il est donc envisageable d'utiliser une valeur médiane de l'ensemble des $Med_{\overline{Rs}}(total)$ comme valeur de référence ($0,21 \pm 0,08$ L/j) pour des contaminants ne présentant aucune valeur de Rs dans la littérature. Pour cela, il convient de s'assurer dans un premier temps que le contaminant peut s'accumuler sur le POCIS (log Kow compris entre 0 et 3).

Préconisation :

- Lorsque des Rs fiables sont disponibles dans la littérature, la conversion des concentrations mesurées dans le POCIS en ng/L est possible en utilisant les valeurs de $Med_{\overline{Rs}}$.
- Lorsque le CV des Rs bancarisés dépasse 100 % et/ou le nombre de données est inférieur à 4 et/ou le domaine de linéarité est incertain pour une période de 14 jours, la conversion des concentrations mesurées dans le POCIS en ng/L est approximative en utilisant les valeurs de $Med_{\overline{Rs}}$.
- Pour des contaminants sans valeur de Rs dans la littérature, l'utilisation d'une valeur médiane de l'ensemble des $Med_{\overline{Rs}}$ comme valeur de référence $Med_{\overline{Rs}}(total)$ ($0,21 \pm 0,08$ L/j) est recommandée si log Kow compris entre 0 et 3.
- Lorsque qu'aucun Rs ne respectent nos critères de sélection et/ou l'accumulation sur le POCIS est difficile, ou la linéarité est inférieure à 14 jours aucun Rs n'a été sélectionné, la conversion des concentrations mesurées dans le POCIS en ng/L est impossible.

Tableau 5 : bilan des Rs medians (Med_{RS}), le coefficient de variation associé et la linéarité en 14 jours d'exposition pour les 51 contaminants étudiés

Les contaminants marqués en rouge présentent une accumulation difficile dans les POCIS. Les contaminants en gris ne présentent aucune valeur de Rs dans la base de données. Les contaminants marqués en orange ont des comportements d'accumulation sur la phase HLB POCIS non linéaire et/ou des CV > 100 % et/ou ont un nombre de données < 4. Les contaminants marqués en vert possèdent un domaine de linéarité supérieur à 14 jours, un CV < 100% et un nombre de données > 4.

Contaminants	Med_{RS} (L/j)	Ecart type médian (L/j)	CV (%)	Nombre données	log Kow (source chemspider)	Linéarité	Commentaire
17-alpha-Ethinylestradiol	0.24	0.05	21	4	3.67	OK	-
17-bêta-Estradiol	0.22	0.20	91	5	4.01	OK	-
Acétochlore	0.24	0.06	26	6	4.14	OK	-
Acide fenofibrique	0.17	S.O.	S.O.	1	1.84	OK	-
Alachlore	0.23	0.20	87	8	2.97	OK	-
AMPA	0.12	S.O.	S.O.	1	-1.42	OK	Accumulation sur POCIS MIP
Atrazine	0.24	0.05	23	13	2.7	OK	-
Atrazine deisopropyl	0.18	0.09	53	9	1.15	OK	-
Atrazine desethyl	0.21	0.07	34	11	1.51	OK	-
Azithromycine	0.20	S.O.	S.O.	1	0.65	OK	-
Azoxystrobine	0.15	0.10	66	5	2.5	OK	-
Boscalid	0.18	S.O.	S.O.	1	2.96	OK	-
Carbamazepine	0.29	0.21	73	18	2.45	OK	-
Carbamazepine epoxide	0.23	S.O.	S.O.	1	0.94	OK	-
Carbendazim	0.30	0.12	0	3	1.48	OK	-
Chlordécone	0.20	S.O.	S.O.	2	6	OK	-
Chlorfenvinphos	0.24	S.O.	S.O.	2	3.85	OK	-
Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos)	0.03	S.O.	S.O.	1	4.7	OK	-
Chlortoluron	0.22	0.09	41	7	2.5	OK	-
Clarithromycine	0.42	S.O.	S.O.	2	1.64	OK	-
Cyclophosphamide	0.10	S.O.	S.O.	1	0.63	OK	-
Cyprodinil	0.15	S.O.	S.O.	1	4	OK	-
Diazepam	0.25	0.23	94	20	2.82	OK	-
Dichlorvos	0.01	0.07	22	4	1.9	Pas confirmé	Rs median fiable mais pas de mesure de Rs avec une durée d'étalonnage > 7j
Diclofénac	0.17	0.07	39	13	4.51	OK	-
Dimethenamide	0.44	0.10	22	3	2.2	OK	-
Dimethoate	0.20	0.02	11	4	0.7	OK	-
Diuron	0.20	0.06	30	10	2.87	OK	-
Epoxiconazole	0.28	0.09	31	4	3.33	OK	-
Érythromycine	0.21	0.35	170	4	2.6	OK	-
Estrone	0.23	0.27	119	5	3.13	OK	-

Contaminants	Med_{RS} (L/j)	Ecart type médian (L/j)	CV (%)	Nombre données	log Kow (source chemspider)	Linéarité	Commentaire
Glyphosate	0.12	S.O.	S.O.	1	-2.36	OK	Accumulation sur POCIS MIP
Imidaclopride	0.23	0.11	48	3	0.57	OK	-
Isoproturon	0.22	0.07	30	5	2.5	OK	-
Ketoprofen	0.23	0.17	75	15	3.12	OK	-
Linuron	0.19	0.07	36	6	3	OK	-
Métazachlore	0.27	0.03	12	6	2.13	OK	-
Metformine	N.C.	N.C.	-	0	-2.64	NON	S'accumule difficilement sur phase HLB (Carpinteiro et al., 2016), non exploitable à ce stade
Métolachlore	0.27	0.10	37	7	2.9	OK	-
Ofloxacine	0.17	0.05	27	5	-0.39	Pas confirmé	Thèse de Bailly vs Thèse capdeville : contradiction sur la durée de linéarité qui n'atteint pas toujours 15 jours.
Oxadiazon	0.04	S.O.	S.O.	1	4.91	Pas confirmé	Régression non linéaire durant 21 jours
Oxazepam	0.21	0.05	23	8	2.24	OK	-
Paracetamol	N.C.	N.C.	-	-	-2.64	NON	S'accumule difficilement sur phase HLB (Morin et al., 2013), non exploitable à ce stade
Pirimicarbe	0.26	0.05	18	4	1.7	OK	-
Prochloraz	0.11	0.04	31	4	3.8	OK	-
Propyzamide	0.24	0.03	14	4	3.64	OK	-
Simazine	0.22	0.22	101	11	2.18	OK	-
Sulfamethoxazole	0.11	0.12	105	8	0.89	Pas confirmé	Contradiction sur la durée de linéarité qui n'atteint pas toujours 15 jours.
Tebuconazole	0.11	0.12	105	8	3.49	OK	-
Terbutylazine	0.30	0.11	37	8	3.21	OK	-
Terbutryne	0.25	S.O.	S.O.	2	1.28	OK	-

NC : non calculable ; SO : sans objet

2.2 Est-il possible d'utiliser le ratio des concentrations mesurées après échantillonnage Ponctuel / POCIS (noté $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$) ?

Dans cette partie, l'important jeu de données issu des campagnes multi-sites est utilisé pour calculer les ratios pour chaque contaminant des concentrations mesurées dans l'eau après échantillonnage ponctuel (en ng/L) sur les concentrations non converties mesurées dans le POCIS (en ng/outil) après 14 jours d'exposition ($R_{\text{ponctuel/POCIS}}$) ; et ceci dans le but de les utiliser éventuellement pour convertir les futures données POCIS en ng/L.

2.2.1 Détermination des ratios $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$

Nous avons choisi d'utiliser le jeu de données issu des campagnes multi-sites afin de calculer ces ratios ; et ceci car ces campagnes couvrent un large panel de types de pressions et de conditions d'exposition. Cette hétérogénéité des pressions et des conditions d'exposition permet de tester la variabilité du ratio calculé pour chaque contaminant.

La première étape a consisté à trier le jeu de données pour ne conserver que les couples de concentrations Ponctuel/POCIS avec des valeurs supérieures à la LQ. Au final, le calcul du ratio est impossible pour 21 contaminants qui ne possèdent aucun couple de concentrations Ponctuel/POCIS exploitable : 17-alpha-Ethinylestradiol, Acide fénofibrique, Acétochlore, Alachlore, Atrazine deisopropyl, Boscalid, Carbendazime, Chlorfenvinphos, Chlorpyriphos, Chlortoluron, Cyprodinil, Dichlorvos, Diméthoate, Métazachlore, Ofloxacine, Oxadiazon, Pirimicarbe, Prochloraz, Propyzamide, Simazine, Terbutryne.

La deuxième étape a consisté à calculer l'ensemble des ratios de concentrations des couples Ponctuel (exprimées en ng/L) / POCIS (en ng/outil) exposé 14 jours selon l'équation :

$$R_{\text{Ponctuel/POCIS}} = [\text{Concentration Ponctuel}] / [\text{Concentration POCIS}]$$

Afin de limiter l'impact des valeurs extrêmes, la médiane des $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$ pour chacun des 30 contaminants a été sélectionnée.

2.2.2 Conversion des concentration POCIS à l'aide des ratio $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$

Les $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$ ont été compilés pour chacun des 30 contaminants et le traitement statistique de ces ratios est représenté par des boîtes à moustaches Figure 7, l'ensemble des représentations graphiques est disponible en annexe 12.

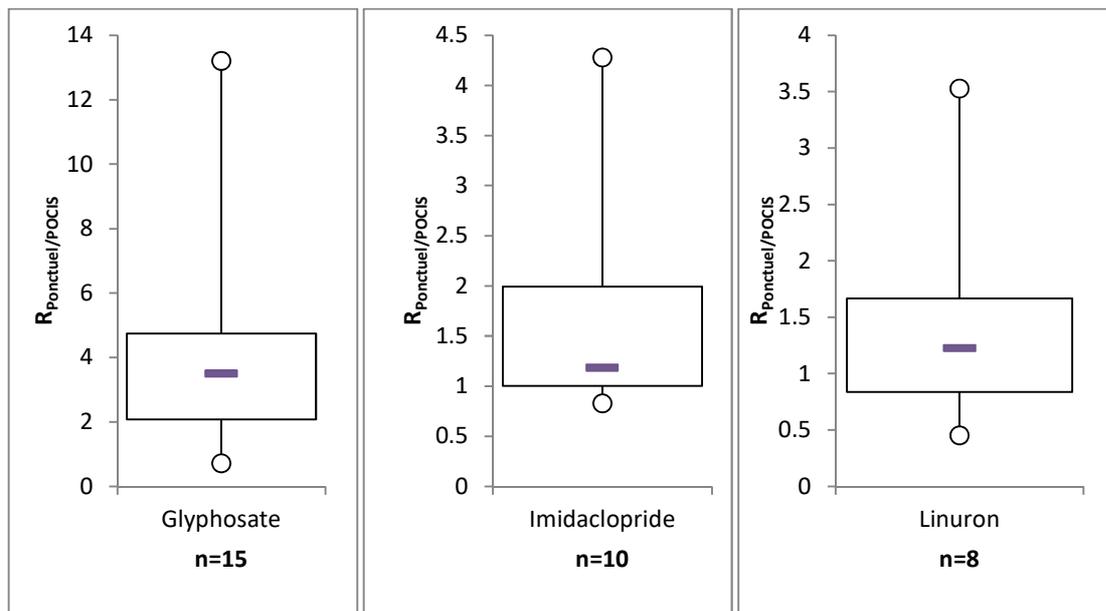


Figure 7: Exemple de représentation par boîtes à moustache des $R_{\text{Ponctuel/POCIS}}$ pour 3 exemples : glyphosate, imidaclopride et Linuron

Un total de 374 $R_{\text{Ponctuel/POCIS}}$ a été calculé pour l'ensemble des 30 contaminants. Ils varient de 0,01 pour l'azithromycine à 5,8 pour l'atrazine desethyl. La moyenne des $R_{\text{Ponctuel/POCIS}}$ pour l'ensemble des contaminants est égale à $\overline{R_{\text{Ponctuel/POCIS}}} = 2,09 \pm 1,5 L/j$. Les coefficients de variation (CV) varient de 0 % pour l'azithromycine et le terbuthylazine (car uniquement 1 donnée) à 168 % pour la metformine. L'ensemble des $R_{\text{Ponctuel/POCIS}}$ sont représentés dans le Tableau 6.

De façon similaire à ce qui a été fait pour les taux d'échantillonnage R_s (partie 2.1), des critères de fiabilité sur cette valeur des $R_{\text{Ponctuel/POCIS}}$ sont utilisés, avec un code couleur. Les résultats sont disponibles dans le Tableau 6.

- Une donnée en vert indique une valeur considérée comme acceptable, i.e. $CV < 100\%$ et le nombre de données $n > 4$.
- Une donnée en orange indique une valeur approximative, i.e. $CV > 100\%$ et/ou $n < 4$.
- Une donnée en gris indique qu'aucune valeur n'a pu être calculée (concentration dans le POCIS et/ou dans l'eau $< LQ$).

Au total, 14 contaminants présentent une valeur de $R_{\text{Ponctuel/POCIS}}$ acceptable, 16 contaminants ont une valeur approximative, 21 contaminants n'ont aucune donnée de $R_{\text{Ponctuel/POCIS}}$ calculable.

Tableau 6 : Bilan des $R_{\text{Ponctuel/POCIS}}$, avec le nombre de données et le coefficient de variation associé pour les 51 contaminants étudiés

Les contaminants marqués 1) en gris : n'ont pas de valeurs $R_{\text{Ponctuel/POCIS}}$, 2) en orange : ont des valeurs approximatives, avec $n < 4$ et/ou $CV > 100\%$, 3) en vert : ont des valeurs acceptables, avec $n > 4$ et $CV < 100\%$.

	Médiane $\text{Ratio}_{\text{Ponctuel/POCIS}}$	Nombre de données	CV (%)
17-alpha-Ethinylestradiol	N.C.	0	S.O.
17-bêta-Estradiol	0.4	9	85.2
Acétochlore	N.C.	0	S.O.
Acide fenofibrique	N.C.	0	S.O.
Alachlore	N.C.	0	S.O.
AMPA	3.3	16	66.5
Atrazine	1.4	2	S.O.
Atrazine deisopropyl	N.C.	0	S.O.
Atrazine desethyl	5.8	17	106.3
Azithromycine	0.01	1	S.O.
Azoxystrobine	0.6	4	96.4
Boscalid	N.C.	0	S.O.
Carbamazepine	2.1	30	155.4
Carbamazepine epoxide	4.1	27	129.0
Carbendazime	N.C.	0	S.O.
Chlordécone	0.3	4	8.6
Chlorfenvinphos	N.C.	0	S.O.
Chlorpyriphos	N.C.	0	S.O.
Chlortoluron	0.3	4	8.6
Clarithromycine	0.5	6	108.7
Cyclophosphamide	1.7	14	72.3
Cyprodinil	N.C.	0	S.O.
Diazepam	0.7	18	99.0
Dichlorvos	N.C.	0	S.O.
Diclofénac	4.7	29	138.1
Dimethenamide	2.644	3	59.1
Dimethoate	N.C.	0	S.O.
Diuron	3.3	2	S.O.
Epoxiconazole	0.8	2	S.O.
Érythromycine	4.8	2	S.O.
Estrone	N.C.	0	S.O.
Glyphosate	3.5	15	53.1
Imidaclopride	1.2	10	47.2
Isoproturon	1.2	2	S.O.
Ketoprofen	2.1	30	146.9
Linuron	1.2	8	51.8
Métazachlore	N.C.	0	S.O.
Metformine	1.0	18	168.1
Métolachlore	1.3	9	75.0
Ofloxacin	N.C.	0	S.O.
Oxadiazon	N.C.	0	S.O.
Oxazepam	2.0	31	167.4
Paracetamol	5.3	32	131.5
Pirimicarbe	N.C.	0	S.O.
Prochloraz	N.C.	0	S.O.
Propyzamide	N.C.	0	S.O.
Simazine	N.C.	0	S.O.
Sulfamethoxazole	0.7	24	130.4
Tebuconazole	0.9	4	32.3
Terbutylazine	5.2	1	S.O.
Terbutryne	N.C.	0	S.O.

NC : non calculable ; SO : sans objet

3. Pour les membranes silicone – contaminants organiques hydrophobes

Pour les membranes silicone, l'estimation des concentrations dissoutes est basée sur l'utilisation des PRC ou « performance reference compounds », technique qui s'appuie sur la dissipation des PRCs dopés dans les membranes pendant le déploiement. La technique proposée pour la première fois en 1998 a été largement développée au cours des 20 dernières années que ce soit au niveau des PRC utilisés, de la modélisation ou encore des coefficients de partage polymère-eau, K_{pw} (cf. Annexe 8).

3.1 Coefficients de partage polymère-eau (K_{pw})

Comme mentionné en Annexe 8, dans la plupart des cas, une connaissance des coefficients de partage polymère-eau (K_{pw}) est cruciale pour obtenir des données quantitatives à partir des EIP. Tout d'abord, une connaissance des K_{pw} pour les PRC est une nécessité dans le calcul de R_s et β_{sil} (paramètre propre à chaque déploiement est obtenu grâce à la dissipation de PRC, cf. Annexe 8). Ensuite nous avons besoin de connaître les K_{pw} des substances d'intérêt pour le calcul de R_s et pour le calcul de concentrations aqueuses dissoutes. Les mesures de ces K_{pw} sont généralement effectuées au laboratoire dans des conditions contrôlées. Les substances dopées dans un système fermé polymère-eau sont ensuite dosées dans ces deux matrices après atteinte d'un équilibre entre les concentrations dans les polymères et l'eau. Un guide détaillé à ce sujet a été publié en 2017 (Booij et al 2017). Il apparaît également important de considérer la source exacte du polymère puisque des spécificités des K_{pw} pour des membranes silicones de différentes sources ont été identifiées. La membrane silicone AlteSil™, indisponible commercialement ces dernières années, recense le plus grand nombre de molécules pour lesquelles des K_{pw} ont été mesurés. Dans certains cas, les mesures de K_{pw} ont été répétées plusieurs fois (Smedes et al., 2009, Smedes, 2018) pour des substances comme les PCBs ou les pesticides hydrophobes comme le DDT ou le HCB. Des K_{pw} sont recensés pour jusqu'à 70 composés. Des K_{pw} ont été mesurés pour des pesticides (Ahrens et al., 2015) et pour des substances émergentes (Pintado Herrera et al., 2016 ; Verhagen et al., 2019). Moins de valeurs de K_{pw} (Smedes, 2019) sont disponibles pour la membrane SSP-M823, utilisée lors de ces campagnes RSP et certains K_{pw} n'ont pas encore été mesurés et ne sont donc pas disponibles dans la littérature pour des molécules prioritaires considérées dans cette actio RSP. Il s'agira donc d'estimer un K_{pw} à partir de la corrélation entre $\log K_{pw-SSP}$ et $\log K_{pw-AlteSil}$ ou le cas échéant $\log K_{ow}$ (cf **Tableau 8**).

3.2 Taux d'échantillonnage déterminés in situ

La médiane des R_s pour toutes les membranes est de 13,6 L.j⁻¹ (n = 33) avec une valeur minimum de 1,5 L.j⁻¹ pour une exposition sur la Vilaine et un maximum de 104 L.j⁻¹ pour une exposition sur l'Hers mort. Le R_s obtenu sur la Vilaine est surprenant puisqu'il est relativement bas. En revanche, la médiane des R_s de l'ordre d'une dizaine de litres échantillonnés par jour est en accord avec les valeurs de R_s que l'on trouve dans la littérature pour des membranes silicone de cette taille déployées dans des « canisters » qui ont tendance à réduire les turbulences et la vitesse de l'eau à l'intérieur de la cage où sont placées les membranes. Le $\log K_{pw}$ pour un DEQ = 0,5 se situe généralement entre 3,9 et 5,3. Pour rappel, un DEQ

(Degree of equilibrium) de 100 % indique qu'un équilibre est atteint entre la concentration dans le polymère et celle dans l'eau ; un DEQ inférieur à 50 % signifie que l'accumulation est considérée comme linéaire. Dans la plupart des cas de figure rencontrés lors de cette étude, les molécules avec un $\log K_{pw}$ supérieur à 4,5-5,0 (cas des isomères de l'hexachlorocyclohexane par exemple) sont échantillonnées de manière intégrative. Les molécules avec un $\log K_{pw}$ inférieur à 4.0-4.5 sont le plus souvent échantillonnées à l'équilibre.

Tableau 7 : Bilan des analyses des données PRCs pour chaque site d'exposition : détermination des valeurs de β_{sil} , du R_s (pour un $\log K_{pw} = 5$) et des valeurs limites de K_{pw} calculées pour des degrés d'équilibre atteint de 0.5 et 0.9. Les résultats sont donnés pour chaque membrane.

Site	$\log \beta_{sil}$ ($L^{1.08} \cdot kg^{0.08} \cdot j^{-1}$)		R_s a $\log K_{pw}=5$ ($L \cdot j^{-1}$)	Valeurs limites K_{pw} ($L \cdot kg^{-1}$)	
	Est	SE		DEQ = 0.5	DEQ = 0.9
Vilaine à Guichen	0.59	0.19	1.5	3.6	3.1
Gier à Givors	1.46	0.09	12	4.4	4.0
	1.53	0.09	14	4.5	4.0
La Rosselle à Petite-Rosselle	1.36	0.08	9.0	4.3	3.8
	1.18	0.17	6.1	4.2	3.7
La Souffel à Mundolsheim	1.27	0.06	7.4	4.3	3.8
	1.42	0.04	11	4.4	3.9
Allier lieu-dit de Chaballier	1.50	0.14	13	4.5	4.0
	1.44	0.14	11	4.4	3.9
Le Luech à Génolhac	1.01	0.16	4.1	4.0	3.5
	0.97	0.20	3.7	4.0	3.5
Martinique - Grand Galion	1.72	0.05	21	4.7	4.2
	1.75	0.04	22	4.7	4.2
Tréboul à Castelnaudary	0.93	0.18	3.4	3.9	3.5
	1.02	0.20	4.2	4.0	3.5
Guadeloupe - Le Pérou	1.78	0.07	24	4.8	4.4
	2.13	0.11	54	5.2	4.7
La Boralde Flaujaguèse en amont d'Espalion	1.69	0.05	20	4.6	4.1
	1.94	0.04	35	4.9	4.4
Le Tolzac à Varès	1.63	0.05	17	4.6	4.1
	1.68	0.03	19	4.6	4.1
L'Hers mort au niveau de St-Sauveur	2.42	0.08	104	5.3	4.8
	2.20	0.08	64	5.1	4.6
La baie du Lazaret (Rade Toulon)	1.14	0.04	5.6	4.3	3.8
	1.18	0.05	6.0	4.3	3.9
Antifer	1.21	0.07	6.4	4.2	3.7
	1.21	0.05	6.4	4.2	3.7
L'Iton a Normanville	1.58	0.03	15	4.5	4.0
	1.61	0.04	16	4.6	4.1
La Risle a Ambenay	1.92	0.04	33	4.8	4.4
	1.92	0.04	33	4.8	4.4
La Reunion - L'Etang du Gol	1.68	0.03	19	4.6	4.1
	1.74	0.03	22	4.7	4.2

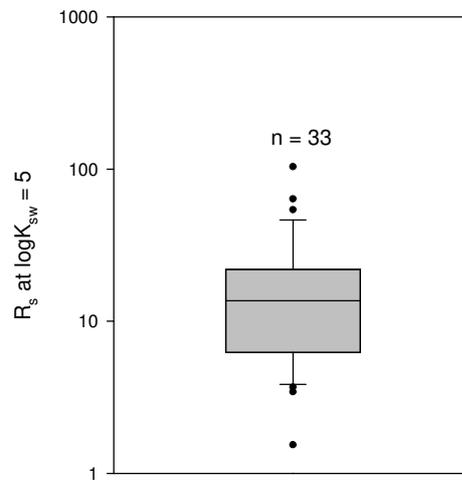


Figure 8: Distribution des R_s ($L.j^{-1}$) des membranes silicone de 10 g/700 cm^2 sur l'étude spatiale (n=33)

3.3 Incertitude liée à la détermination de la concentration en contaminant dissous

La possibilité de calculer une concentration dissoute dépend de la disponibilité de coefficients de partage polymère-eau (K_{pw}) pour nos molécules d'intérêt et de leurs propriétés physico-chimiques. Ces facteurs impacteront aussi les incertitudes associées à la détermination de ces concentrations dissoutes. Pour les composés pour lesquels les K_{pw} sont disponibles, ces incertitudes sont liées principalement à :

- L'analyse ;
- La précision et justesse des coefficients de partage silicone-eau (K_{sw}) des PRC et de nos molécules d'intérêt ;
- La sélection d'une suite de PRCs qui permet de couvrir une large gamme de K_{ow}/K_{psw} avec une bonne répartition des PRC sur cette gamme ;
- La méthode utilisée pour estimer les R_s à partir des PRC ;
- La modélisation des R_s pour toutes les substances et en particulier celles pour lesquelles des analogues PRC n'étaient pas utilisés ou pour lesquelles aucune dissipation n'était observée (molécules avec des K_{sw} élevés) ;
- aux effets de température et salinité sur les coefficients de partage silicone-eau.

Les incertitudes liées à l'analyse sont semblables à celles des analyses de ces composés dans d'autres matrices (e.g. biote). En général, la contamination potentielle et les rendements d'extractions ne posent pas de problèmes pour les molécules prioritaires de cet exercice. L'exactitude des coefficients de partage silicone-eau pour les PRCs a un impact important sur les résultats puisque (cf. Annexe 8, équation 1) le K_{pw} a un rôle prépondérant dans l'estimation des taux d'échantillonnage. La publication de Booij et

Smedes (2010) évalue d'une manière très détaillée l'influence de la méthode pour estimer les R_s ainsi que celle de la sélection d'une suite de PRC pour minimiser l'incertitude liée aux estimations de R_s dans la plupart des cas de figures (R_s hauts ou bas / déploiements de longue ou courte durée). Les feuilles de calculs disponibles et développées par ces chercheurs incluent un calcul d'incertitude sur le R_s obtenu. Puisque les mêmes K_{pw} sont utilisés et appliqués pour tous les sites, la sélection de K_{pw} sera liée à une erreur systématique qui sera la même pour tous les sites d'exposition. De même pour les molécules prioritaires, l'influence d'une erreur de K_{pw} pour un composé accumulé d'une manière intégrative ou échantillonné à l'équilibre sera d'une nature systématique puisqu'appliqué à toutes les membranes exposées. Par exemple, une erreur de justesse de $\log K_{pw}$ de l'ordre d'une unité induira une erreur systématique de l'ordre de 20 % sur la concentration dissoute calculée. Pour un composé constamment échantillonné à l'équilibre, ce niveau d'incertitude se traduira par une erreur systématique de l'ordre d'un facteur de 10 pour la concentration dissoute, montrant bien l'importance de connaître les K_{pw} d'une manière exacte. Favorablement, les K_{pw} sont généralement plus aisément mesurés pour les composés relativement peu hydrophobes, donc ceux qui peuvent atteindre un équilibre silicone-eau plus rapidement. La sélection et l'utilisation d'un modèle (e.g. Rusina et al., 2010 ; Booij et al. 2002 ; Huckins et al., 2006) pour extrapoler les R_s pour les molécules les plus hydrophobes à partir de PRC moins hydrophobes aura aussi un effet systématique sur la justesse des concentrations dissoute calculées pour les composés accumulés.

Pour les molécules sans K_{pw} connus, différents cas se présentent à nous. Si il est possible d'estimer un K_{pw} à partir de la corrélation entre $\log K_{pw-SSP}$ et $\log K_{pw-AlteSil}$ ou le cas échéant $\log K_{ow}$, il s'agit alors de calculer pour chaque déploiement les valeurs seuils de K_{pw} déterminées pour un degré d'équilibre (DEQ) atteint durant l'échantillonnage, de 50 % (limite de l'accumulation linéaire) et de 90 % (atteinte d'un équilibre). Une fois le K_{pw-SSP} estimé, 3 cas se présentent :

- Si le K_{pw-SSP} est $>$ ou $\gg K_{pw-DEQ=0.5}$, il y a alors une forte probabilité que l'échantillonnage était intégratif nous permettant ainsi de calculer un R_s et C_w . Une erreur de K_{pw} d'un ordre de grandeur induirait seulement un biais de l'ordre de 20 % de R_s ou de C_w .
- Si K_{pw} est $< K_{pw-DEQ=0.9}$, l'échantillonnage s'est fait à l'équilibre et les incertitudes de concentrations dissoutes estimées seront proportionnelles aux incertitudes de K_{pw} . Si pour une étude, une molécule prioritaire est échantillonnée à l'équilibre sur tous les sites, l'erreur sur le K_{pw} peut être considérée comme un biais qui sera constant pour tous les déploiements et permettra tout de même une comparaison des niveaux de contaminations aux différents sites.
- Enfin, si le K_{pw-SSP} se situe entre le $K_{pw-DEQ=0.5}$ et le $K_{pw-DEQ=0.9}$, nous pouvons nous attendre à une erreur d'un facteur de 2-10 sur la concentration aqueuse dissoute calculée.

Pour conclure, dans certains cas de figure, il sera possible d'obtenir des informations utiles avec l'échantillonnage passif par membranes silicones même sans une connaissance précise de K_{pw} .

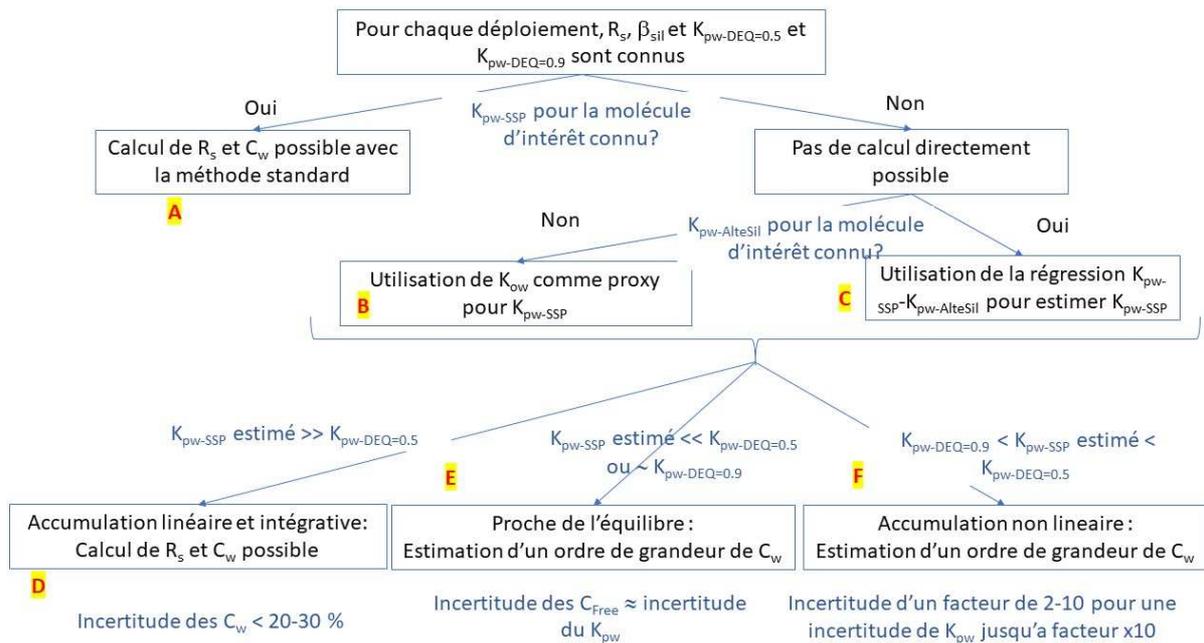


Figure 9 : Arbre à décision pour l'estimation de concentrations dissoutes pour des scenarios de K_{pw} connus ou non, et/ou estimés à partir du K_{pw} pour la silicone si K_{ow} est connu ou en utilisant le K_{ow} comme proxy pour le K_{pw} .

Dans le **Tableau 8** ci-dessous, nous avons tenté de présenter l'état des lieux du calcul de concentrations dissoutes pour les molécules prioritaires du projet RSP basé sur les connaissances et disponibilités actuelles de K_{pw} . Nous identifions plusieurs cas de figure : (i) le K_{pw} est disponible et un calcul de concentration dissoute est possible (noté « A » dans la *Figure 9*) ; (ii) le K_{pw} n'est pas disponible (cas de figure « B » ou « C » dans la *Figure 9*) mais étant donné que $K_{ow} > K_{pw-DEQ=0.5}$, une accumulation linéaire est prédite et $K_{ow} = K_{pw}$ est utilisé pour calculer un R_s et une concentration dissoute (noté « D » dans la *Figure 10*) ; (iii) le K_{pw} n'est pas disponible, et le K_{ow} ou $K_{pw-AlteSil}$ nous indique que l'échantillonnage est probablement non linéaire ou même qu'un équilibre est atteint (cas de figure « E » et « F » dans la *Figure 10*) auquel cas un calcul de concentration sera approximatif et nous donnera un ordre de grandeur. Il faut noter que ce système suppose que le K_{ow} est un bon proxy pour le K_{pw} , ce qui n'est pas forcément le cas pour toutes les (classes de) molécules pour lesquelles le K_{pw} n'est pas disponible. Idéalement, pour les cas de figure « E » et « F », la détermination du K_{pw} est impérative pour réduire l'incertitude sur la concentration dissoute estimée.

Tableau 8 : caractéristiques de l'échantillonnage des substances d'intérêt et capacité de déterminer une concentration dissoute selon la disponibilité de valeurs de Kpw pour la membrane silicone SSP et le caractère hydrophobe (Kow) de la substance en question

Molécule	logK _{ow}	logK _{pw-ssp}	logK _{pw-ssp} depuis la relation logK _{pw-sssp} AlteSil [™] -logK _{pw-ssp}	Calcul de concentration dissoute
<i>p,p'</i> -DDE	6.96	6.04		A
<i>o,p'</i> -DDD	5.97	5.16		A
<i>p,p'</i> -DDD	6.22	4.98		A
<i>o,p'</i> -DDT	6.76	6.00		A
<i>p,p'</i> -DDT	6.91	5.79		A
α-HCH	3.79	3.04		A
β-HCH	3.88	1.94		A
δ-HCH	3.72	2.99		A
γ-HCH	4.18	2.37		A
Aldrine	6.50			B, D
Isodrine	6.50			B, D
Dieldrine	5.40			B, D
Endrine	5.20			B, D
α-Endosulfan	3.83		4.58	C, E, F
β-Endosulfan	3.62		3.76	C, E, F
Endosulfan sulfate	3.66		3.81	C, E, F
Hexachlorobenzène	5.73	4.92		A
Aclonifène	3.70			B, E, F
Bifénox	4.50			B, E, F
Biphényle	4.00			B, E, F
Chlordécone	4.50			B, E, F
Chlorfenvinphos cis	3.71		4.31	C, E, F
Chlorfenvinphos trans	3.71		4.60	C, E, F
Chlorpyriphos	4.70		4.65	C, E, F
Cyperméthrine	6.60			B, D
Dichlorvos	1.90			C, E
Diflufénicanil	4.90		3.17	C, E, F
Heptachlore	6.10			B, D
Heptachlore époxyde endo trans	5.40			B, D
Heptachlore époxyde exo cis	4.40			B, E, F
Oxadiazon	4.80			B, D, F
Pendiméthaline	5.40			B, D
Tributylétain	4.70			B, D
Les lettres A-F font référence à la <i>Figure 9</i>				

Chapitre 3 : Résultats des campagnes et interprétations

1. Echantillonnage intégratif passif versus ponctuel : quels sont les apports sur les LQ et les conséquences observées en termes de fréquence de quantification ?

1.1 DGT

1.1.1 Limite de quantification

Bien que le gain en termes de fréquence de quantification soit surtout notable en milieu marin ou en milieu continental peu contaminé, les valeurs des limites de quantification sont nettement améliorées (dès lors que les contaminants d'intérêts sont peu ou pas présents dans les blancs outils). Cet abaissement de la limite de quantification est directement déclinée de la limite de quantification analytique, de l'épaisseur du gel de la DGT, de la surface d'exposition de la DGT, de la durée d'exposition et de la température d'exposition (qui module la valeur du coefficient de diffusion du contaminant). Ainsi, en déclinant la limite de quantification analytique par les paramètres de l'outil et de l'exposition, nous notons un gain moyen d'un facteur égale à 18 (*Tableau 9*) par rapport à un dosage d'un échantillon ponctuel.

Tableau 9 : Limite de quantification analytique et déclinée pour la DGT de type Chelex (DGT_{CHX}) et de type Ferrihydrite (DGT_{FH}) pour une exposition de 14 jours et une température de 25°C. Les gains de LQ ne tiennent pas compte d'éventuels problèmes de blancs outils.

	LQ analytique (ICP-MS)	LQ DGT (déclinée de la LQ analytique) (25°C, 14 jours)		Facteur de gain sur les LQ en utilisant DGT vs. ponctuel	
		DGT_{CHX}	DGT_{FH}	DGT_{CHX}	DGT_{FH}
	µg/L	µg/L	µg/L		
Al	2	0,116		17	
Ti	0,2	0,042		5	
V	0,05		0,002		23
Cr	0,1	0,005		18	
Mn	0,1	0,005		21	
Fe	1	0,051		19	
Co	0,01	0,000		22	
Ni	0,1	0,005		21	
Cu	0,1	0,004		23	
Zn	1	0,045		22	
As	0,05		0,005		9
Se	0,1		0,021		5
Mo	0,05	0,003		20	
Cd	0,01	0,0004		28	
Sn	0,2				
Sb	0,5		0,027		19
Ba	0,2	0,012		17	
Tl	0,01		0,007		1
Pb	0,05	0,002		29	
U	0,01	0,001		16	

1.1.2 Fréquence de quantification

L'un des intérêts des échantillonneurs passifs réside dans leur capacité à pré-concentrer les contaminants sur la période d'exposition de l'outil, permettant ainsi d'abaisser les limites de quantification et donc de quantifier un plus grand nombre de contaminants. Pour les contaminants inorganiques, la généralisation de l'utilisation des ICP-MS dans les laboratoires d'analyses permet d'atteindre des limites de quantification très satisfaisantes (10 à 2000 ng/L selon les éléments, *Tableau 9*). Ces limites de quantification permettent de quantifier presque systématiquement tous les contaminants inorganiques dans les eaux de surface continentales. Pour les eaux de transitions (estuariers et deltas) ou les eaux marines, le dosage des contaminants inorganiques par ICP-MS est très fortement altéré par la présence de sels dans ces eaux. Ces sels sont notamment responsables d'un encrassement rapide du système d'introduction, de nébulisation et de focalisation avant séparation par le quadripôle. Ces sels sont également responsables d'interférences poly-atomiques (exemple : interférence de l'argon/chlore à la masse 75 de l'arsenic). De nouvelles génération d'ICP-MS (de type triple quadripôle) ou la réalisation de

lourdes étapes d'extraction sur résines échangeuses d'ions par exemple permettent de réaliser le dosage des contaminants inorganiques dans ces eaux, mais sont peu ou pas transposables dans des laboratoires d'analyse de routine à ce jour. Ainsi, la fréquence de quantification des contaminants inorganiques par dosage conventionnel (dosage direct par ICP-MS) permet de les quantifier quasi systématiquement dans les eaux de surfaces continentales alors qu'il est difficile de les quantifier dans les eaux de transition ou marines en raison de dilutions appliquées en amont.

Ainsi, le déploiement des DGT n'a pas permis de quantifier beaucoup plus de contaminants que ceux quantifiés par un dosage direct par ICP-MS des échantillons ponctuels, pour nos sites situés principalement en milieu continental (*Figure 10*). Dans cette figure, apparaissent en vert les échantillons pour lesquels les contaminants ont été quantifiés par DGT alors qu'ils ne l'ont pas été par un dosage dans les échantillons ponctuels. En gris, apparaissent les échantillons pour lesquels les contaminants ont été quantifiés par DGT et dans les échantillons ponctuels. En rouge, apparaissent les contaminants pour lesquels les niveaux dans les blancs des DGT étaient élevés, dégradant les limites de quantification par rapport à un dosage dans les échantillons ponctuels.

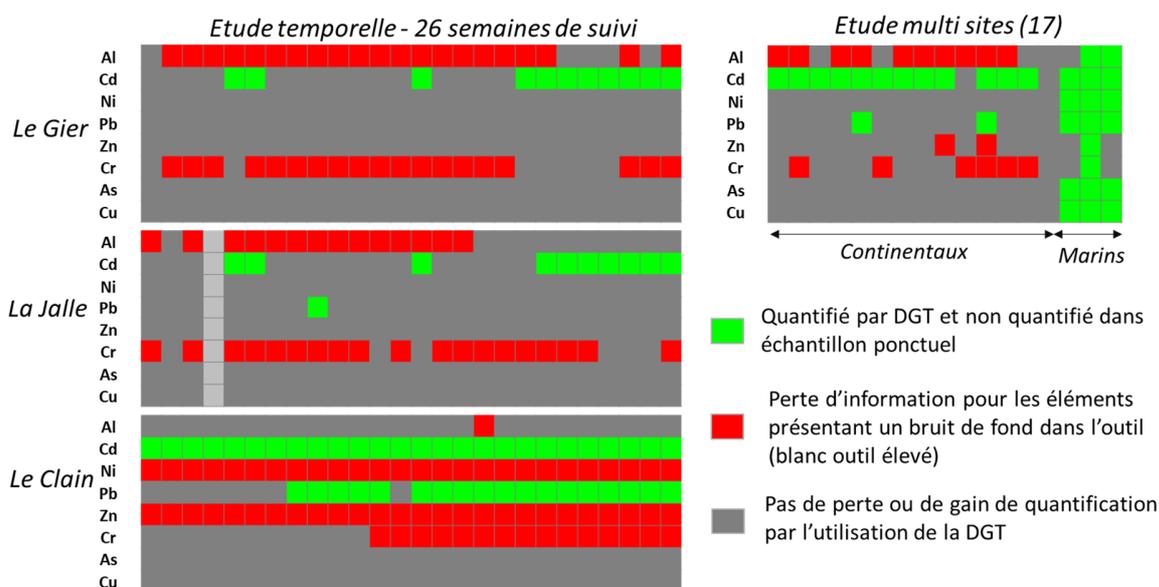


Figure 10 : Gains et pertes de quantification des contaminants inorganiques par utilisation de la DGT (pour 14 jours d'exposition) sur les trois sites de l'étude temporelle et des sites spatiaux.

Ainsi, nous constatons que les DGT permettent de quantifier des éléments présents à de faibles concentrations (<10 ng/L), comme le cadmium (Cd) et le plomb (Pb), et qui n'ont pas pu être (ou pas systématiquement) quantifiés sur les sites temporels du Gier (Cd), de la Jalle et du Clain (Cd et Pb). Les DGT représentent donc un intérêt en domaine continental pour quantifier des éléments dont les concentrations sont faibles (~10 ng/L), comme cela peut être le cas pour Cd et Pb. Cette constatation est également valable pour les échantillons de l'étude multi-sites, pour lesquels nous notons une quantification systématique du Cd, alors que ce n'est pas le cas pour les échantillons ponctuels.

Le gain le plus notable correspond aux échantillons des sites marins puisque pour les éléments sélectionnés (Al, Cd, Ni, Pb, Zn, Cr, As et Cu) et ces trois sites marins, le gain en terme de fréquence de quantification est de 79%. Ce gain est lié au fait que nous comparons ces résultats à ce que peuvent proposer les laboratoires prestataires pour analyser les métaux dans les eaux de mer. Pour faire cette comparaison, nous avons donc dégradé par 10 (dilution d'un facteur 10 des échantillons avant analyse par ICP-MS) la limite de quantification dans les échantillons ponctuels.

1.2 POCIS

1.2.1 LQ et seuils des NQE à atteindre

Pour l'échantillonnage par POCIS, l'ensemble des concentrations supérieur à la LQ, obtenu en ng/outil, a été converti en ng/L. Pour cela l'équation (5) de l'annexe 8 a été utilisée avec les Rs déterminés dans le Tableau 5.

Les LQ des 51 contaminants étudiés après échantillonnage POCIS (LQ-POCIS) et ponctuel (LQ-Ponctuel) sont présentées dans le Tableau 10. Comme déjà mentionné dans la partie 2.1.2 du chapitre 2 (*Tableau 5*), deux contaminants ne présentent pas de LQ-POCIS en ng/L (noté N.D. dans le *Tableau 10*) ; la conversion n'a pas été possible car aucun Rs n'était disponible (accumulation dans le POCIS très faible). Un total de 21 contaminants sur 51 dispose d'une norme de qualité environnementale moyenne annuelle, notée NQE-MA pour les eaux de surface intérieurs et un total de 19 contaminants sur 51 dispose d'une NQE-MA pour les eaux continentales. Le Tableau 10 met en avant une diminution de la LQ avec l'utilisation du POCIS par rapport à l'échantillonnage ponctuel pour tous les contaminants, excepté pour l'azoxystorbine et l'atrazine desethyl. Cet abaissement de la LQ, ou gain, varie d'un facteur 1,9 pour l'acide fénofibrique à 84 pour le chlorfenvinphos avec une valeur médiane de 8.9. Ces LQ ont ensuite été comparées avec les NQE fixées par la DCE afin d'évaluer si nos méthodes pouvaient répondre aux exigences de la surveillance chimique ($LQ < NQE/3$). Au final pour les 21 contaminants avec une NQE-MA eaux de surface intérieurs, 19 LQ-POCIS et 18 LQ-Ponctuel répondent aux exigences de la surveillance chimique. Pour les 19 contaminants avec une NQE-MA eaux marines, 16 LQ-POCIS et 12 LQ-Ponctuel répondent aux exigences de la surveillance chimique. Les performances des méthodes analytiques employées dans le cadre de cet exercice de démonstration sont satisfaisantes, à quelques exceptions près, à savoir la chlordécone et le dichlorvos avec échantillonnages par POCIS et ponctuel (eaux de surface et eaux marines); le cyprodinil avec POCIS et ponctuel (uniquement eaux marines); le métazachlore avec échantillonnage ponctuel (eaux de surface et eaux marines) et le chlortoluron, l'oxadiazon et le terbutryne avec échantillonnage ponctuel (uniquement eaux marines). Ces observations mettent en avant le gain non négligeable sur l'abaissement des LQ de l'utilisation des POCIS dans le cadre de la surveillance chimique en particulier pour le milieu marin.

Tableau 10: Tableau récapitulatif des LQ-POCIS (ng/L et ng/outil), LQ-Ponctuel (ng/L) et NQE-MA (ng/L) pour les 51 contaminants étudiés.

Contaminants	LQ POCIS ng/L	LQ POCIS ng/outil	LQ Ponctuel ng/L	NQE-MA Eaux de surface intérieurs (ng/L)	NQE-MA Eaux marines (ng/L)
17-alpha-Ethinylestradiol	0.01	0.03	0.03	N.D.	N.D.
17-bêta-Estradiol	0.01	0.03	0.04	N.D.	N.D.
Acétochlore	0.4	1.5	20	N.D.	N.D.
Acide fénofibrique	0.0	0.1	0.04	N.D.	N.D.
Alachlore	0.5	1.5	10	300	300
AMPA	3.6	6.0	30	45200	4520
Atrazine	5.0	1.5	10	600	600
Atrazine deisopropyl	0.4	1.3	10	N.D.	N.D.
Atrazine desethyl	0.52	1.3	0.10	N.D.	N.D.
Azoxystrobine	8.9	18.6	1	950	950
Azithromycine	0.9	2.4	2.82	N.D.	N.D.
Boscalid	0.2	0.4	10	11600	1160
Carbamazépine	0.01	0.01	0.06	N.D.	N.D.
Carbamazépine epoxide	0.01	0.01	0.03	N.D.	N.D.
Carbendazime	0.3	1.2	20	N.D.	N.D.
Chlordécone	10.7	30.0	30	0.01	0.001
Chlorfenvinphos	0.1	0.4	10	100	100
Chlorpyriphos (éthylchlorpyriphos)	1.0	0.4	10	30	30
Chlortoluron	1.3	4.1	20	100	10
Clarithromycine	0.3	1.6	3	N.D.	N.D.
Cyclophosphamide	0.01	0.01	0.20	N.D.	N.D.
Cyprodinil	1.1	2.3	5.80	26	3
Diazépam	0.01	0.01	0.03	N.D.	N.D.
Dichlorvos	2.9	0.4	10	1	0,1
Diclofénac	0.01	0.01	0.15	N.D.	N.D.
Diméthenamide	0.3	2.0	5.80	N.D.	N.D.
Diméthoate	0.7	2.0	5.80	N.D.	N.D.
Diuron	0.8	2.2	20	200	200
Epoxiconazole	0.6	2.2	5	N.D.	N.D.
Érythromycine	0.4	1.2	2	N.D.	N.D.
Estrone	0.03	0.10	0.60	N.D.	N.D.
Glyphosate	3.6	6.0	30	28000	5600
Imidaclopride	1.0	3.2	20	200	N.D.
Isoproturon	1.1	3.3	20	300	300
Kétoprofène	0.01	0.01	0.04	N.D.	N.D.
Linuron	3.4	9.1	40	1000	N.D.
Métazachlore	0.3	1.2	10	19	1,9
Metformine	N.D.	0.01	0.03	N.D.	N.D.
Métolachlore	0.3	1.3	10	N.D.	N.D.
Ofloxacine	0.8	2.0	10	N.D.	N.D.
Oxadiazon	0.7	0.4	10	90	9
Oxazepam	0.01	0.01	0.05	N.D.	N.D.
Paracétamol	N.D.	0.02	0.03	N.D.	N.D.
Pirimicarbe	0.4	1.5	2	N.D.	N.D.
Prochloraz	0.7	2.0	5	N.D.	N.D.
Propyzamide	0.7	2.0	5	N.D.	N.D.
Simazine	0.4	1.3	20	1000	1000
Sulfaméthoxazole	0.01	0.01	0.11	N.D.	N.D.
Tebuconazole	1.3	2.0	10	1000	1000
Terbuthylazine	0.5	2.2	5	N.D.	N.D.
Terbutryne	0.7	2.0	5	65	6,5

N.D. donnée non disponible.

1.2.2 Fréquences de quantification

Les fréquences de quantification (FQ) calculées pour les campagnes temporelles et spatiales avec l'outil POCIS (FQ-POCIS) ont été comparées à celles obtenues avec les prélèvements ponctuels (FQ-Ponctuel), les résultats sont disponibles en annexe 20. La Figure 11 présente la distribution des 6706 FQ-POCIS et des 4402 FQ-Ponctuel, sous forme de boîtes à moustache. Pour les POCIS, les FQ-POCIS s'étendent de 0% (17-alpha-éthinyloestradiol, acide fénofibrique, estrone et prochloraz) à 100% (chlordécone avec uniquement 4 mesures, car seulement suivi sur les dites des DROM) avec une médiane de 49 ± 30 %. Pour les ponctuels, les FQ-Ponctuel s'étendent de 0% (chlorpyriphos, dichlorvos et prochloraz) à 97% (paracétamol) avec une médiane de 18 ± 26 %. L'outil POCIS permet donc une augmentation d'un facteur 3 de la médiane des fréquences de quantification. Ces résultats mettent en avant l'un des avantages des EIP de type POCIS, à savoir la préconcentration des contaminants et donc l'accès à des concentrations très faibles non quantifiables dans les échantillons ponctuels.

Les concentrations mesurées au cours de l'exercice ont été comparées avec les concentrations mesurées dans le cadre du Réseau de Contrôle de Surveillance (RCS), avec échantillonnage ponctuel d'eau. Ces concentrations sont issues de la base de données « Naïades » des agences de l'eau, sur la même période d'exposition que celle des campagnes temporelles et spatiales et pour chaque site étudié. L'ensemble des fréquences de quantification du RCS (FQ-RCS) est représenté Figure 11. Pour les données RCS, les FQ-RCS s'étendent de 0% (e.g. acétochlore, alachlore, carbendazime) à 100% (e.g. carbamazépine, diclofénac, AMPA) avec une médiane de $6,7 \pm 27$ %. Le POCIS permet une augmentation d'un facteur 7,4 de la médiane des fréquences de quantification des contaminants par rapport au suivi RCS.

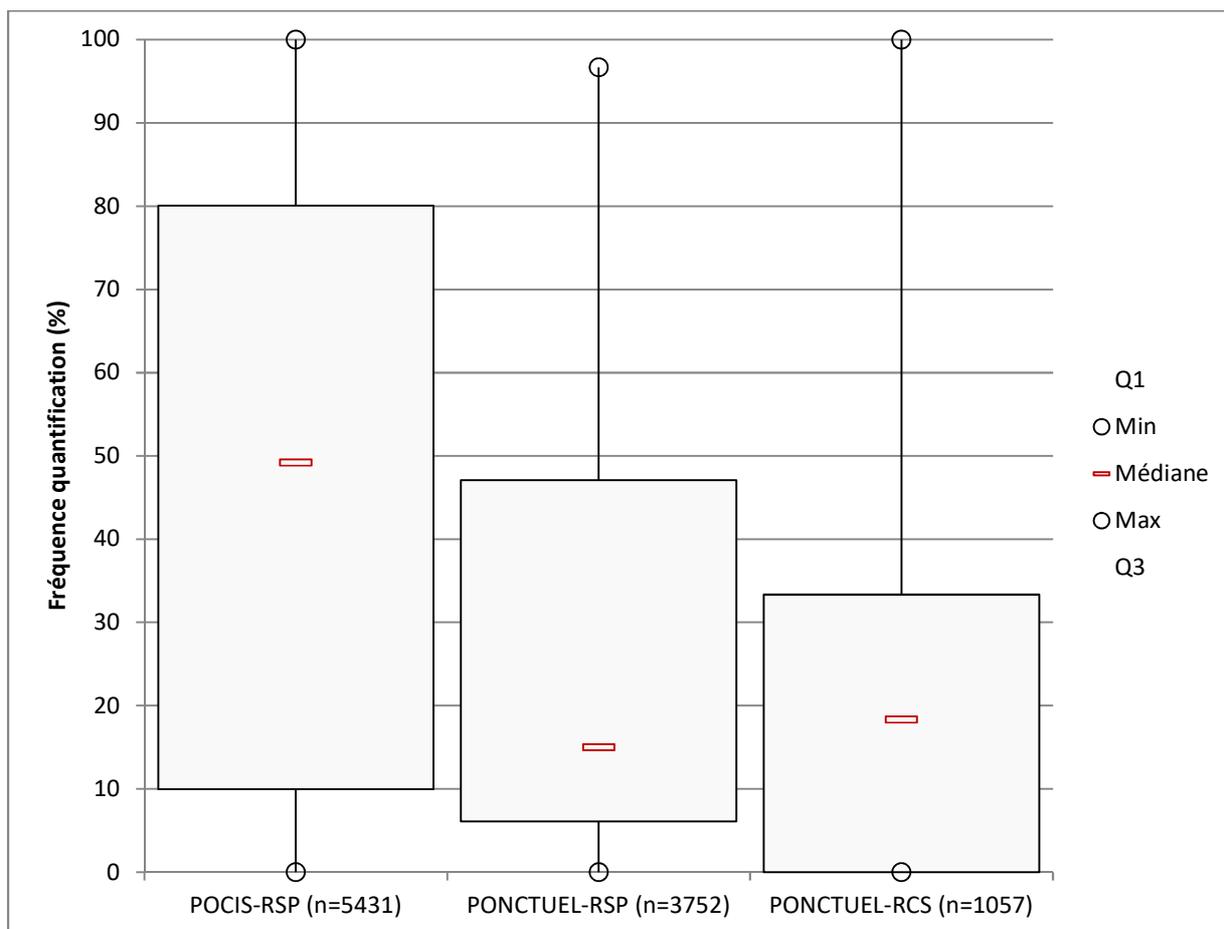


Figure 11: Bilan des fréquences de quantification des 51 contaminants dans les échantillons ponctuels et les POCIS des campagnes temporelles et spatiales du RSP ainsi que dans les échantillons ponctuels du suivi RCS. N = nombre de mesures.

Afin de comparer les proportions respectives des concentrations mesurées en dessous de la LQ, on utilise le test de McNemar, équivalent non paramétrique du test de student pour données appariées. Ceci permet de conclure si les FQ des deux outils sont significativement différentes ($P\text{-value} > 0.05$). Le détail des fréquences de quantification obtenues, contaminant par contaminant est disponible Figure 13.

La fréquence de quantification avec le POCIS est plus élevée pour 39 contaminants sur 51. Il y a donc 12 contaminants avec des $FQ\text{-Ponctuel} > FQ\text{-POCIS}$ Figure 13. Parmi ces 12 contaminants, la différence est statistiquement significative pour 4 contaminants : 17 alpha-éthynylestradiol, 17-bêta-estradiol, estrone et acide fénofibrique ($P\text{-value} > 0.05$). L'accumulation efficace de ces 4 contaminants dans le POCIS a déjà été démontrée dans la littérature (Cf. partie 2.1.2 chapitre 2). Le Tableau 10 met en avant un gain de LQ dans les POCIS par rapport au ponctuel, d'un facteur entre 1.9 pour l'acide fénofibrique à 20 fois pour l'estrone. L'explication des FQ-POCIS plus basses pour ces 4 contaminants peut s'expliquer soit par la présence d'un pic de pollution pendant la période d'échantillonnage ponctuel (induisant une quantité

dans l'échantillon d'eau ponctuel maximisée par rapport à celle dans le POCIS), soit par une incertitude analytique plus élevée pour ces 4 contaminants (niveau de contamination très bas et problème analytique mentionné partie 8 du chapitre 1).

Le graphe ci-dessous (*Figure 12*) illustre ce gain en nombre de contaminants quantifiés avec les POCIS. Pour chacun des 3 sites d'études temporelles, entre 4 et 10 contaminants sont quantifiés par le POCIS sans être repérés par le ponctuel (résultat présenté en pourcentage dans la Figure S4). *A contrario*, 1 à 2 contaminants seulement ne sont vus qu'en ponctuel.

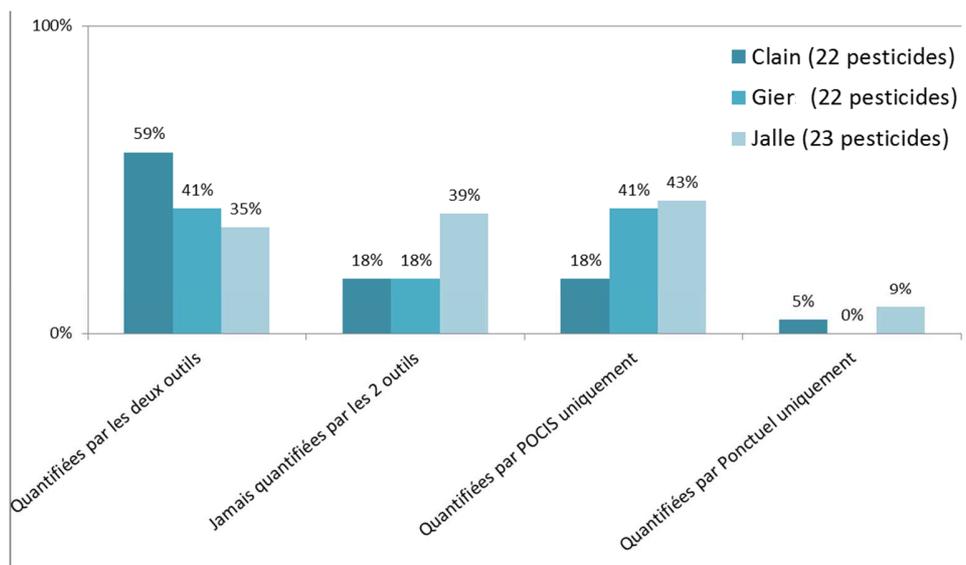
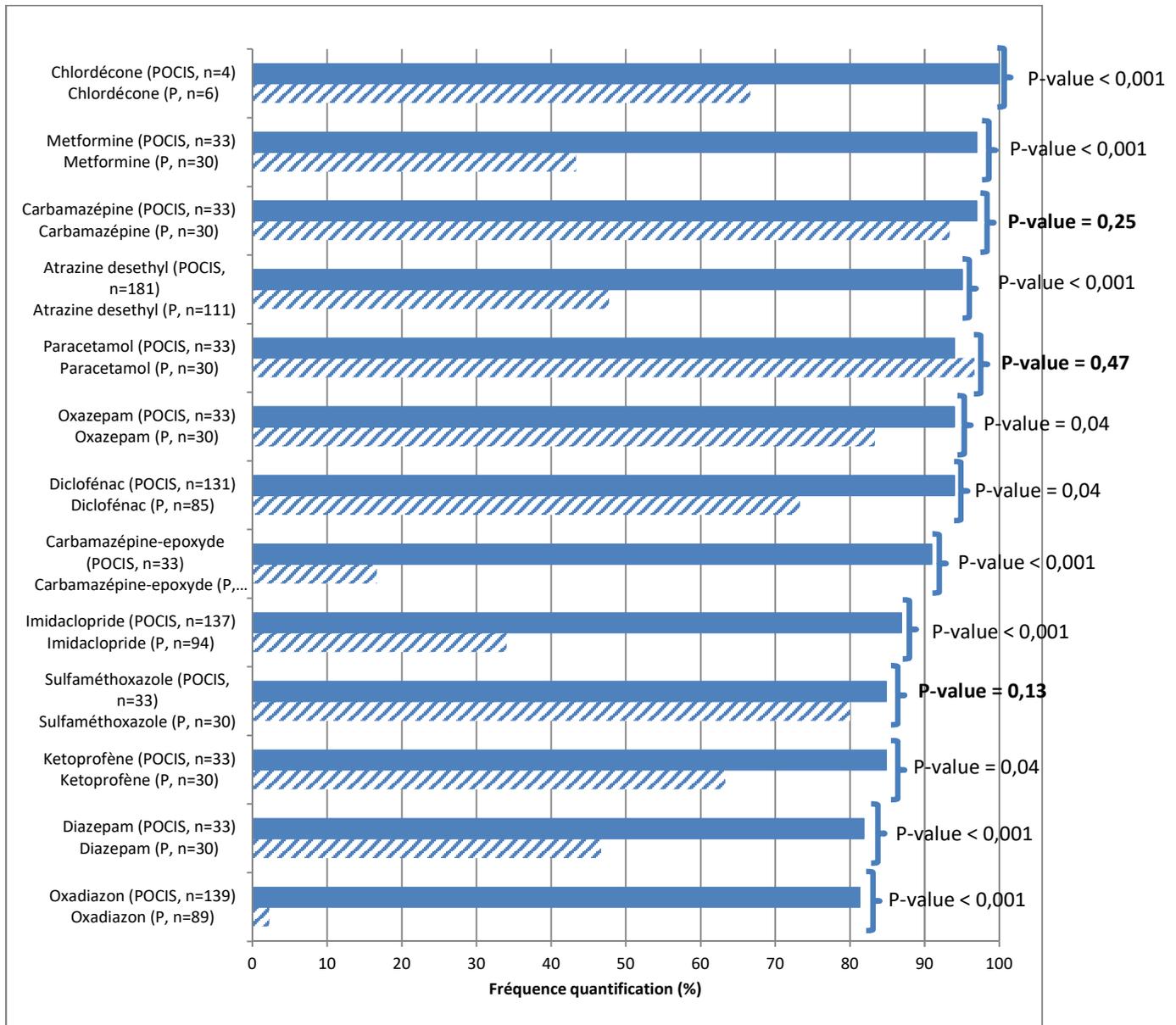
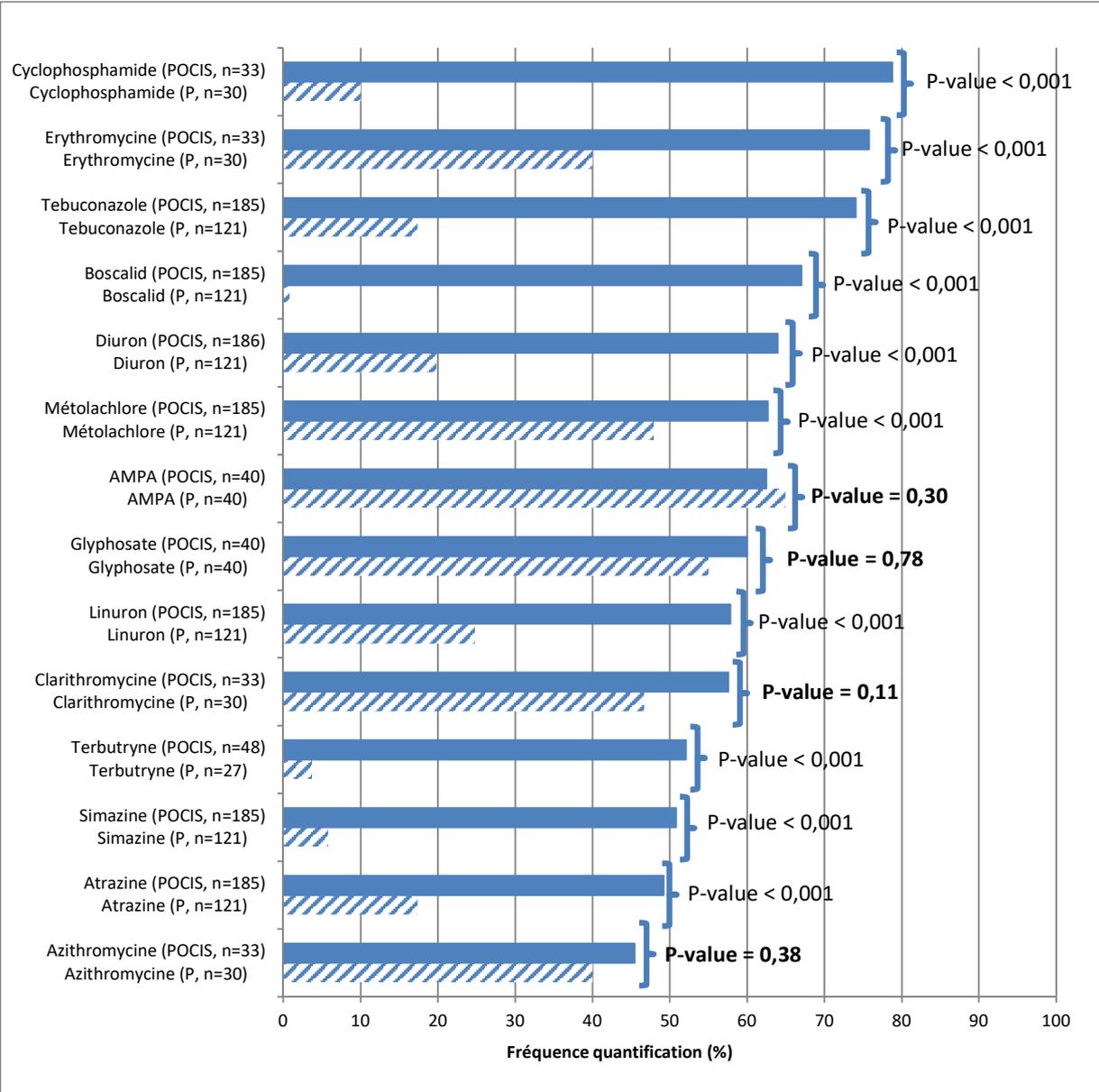
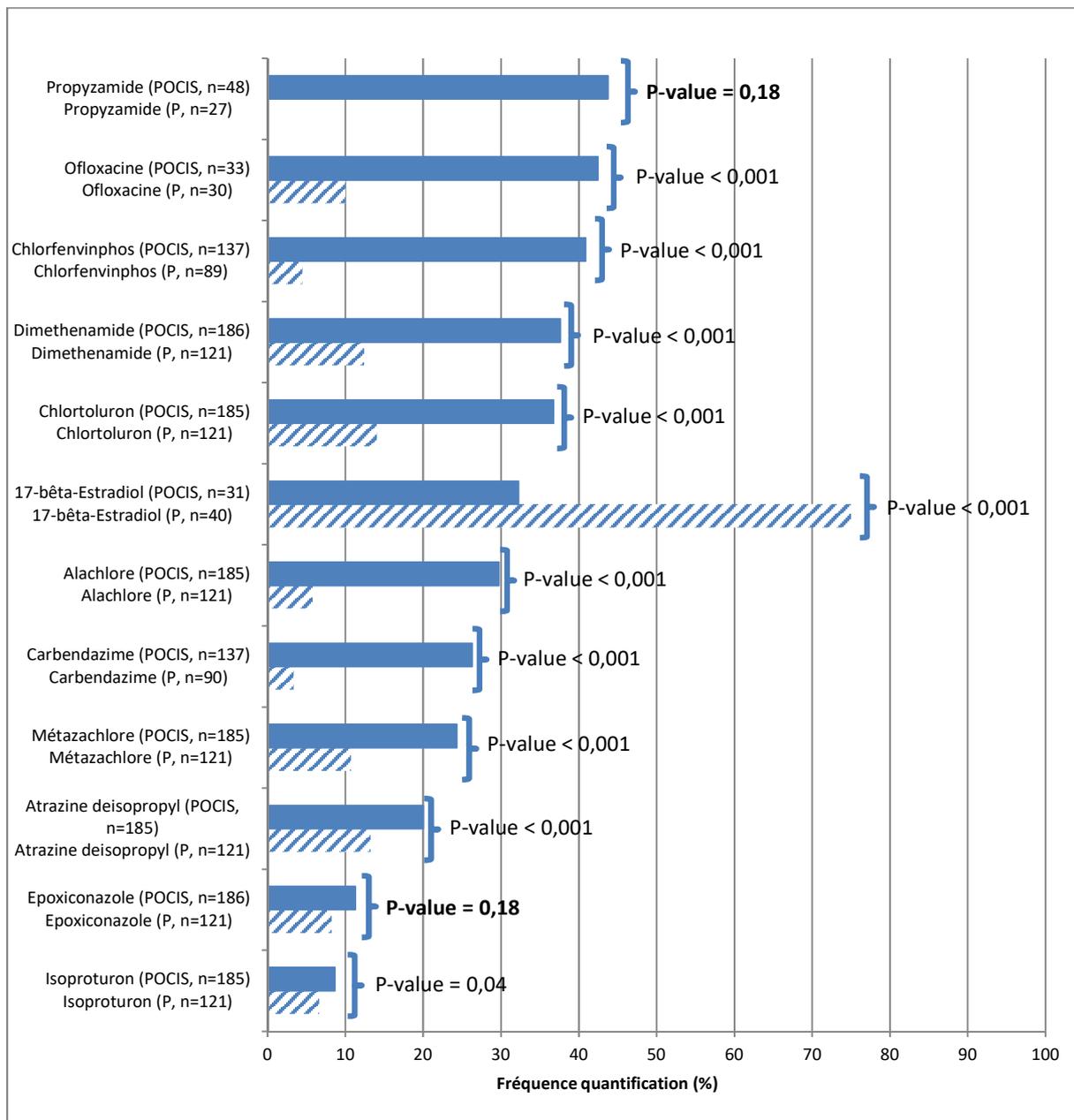


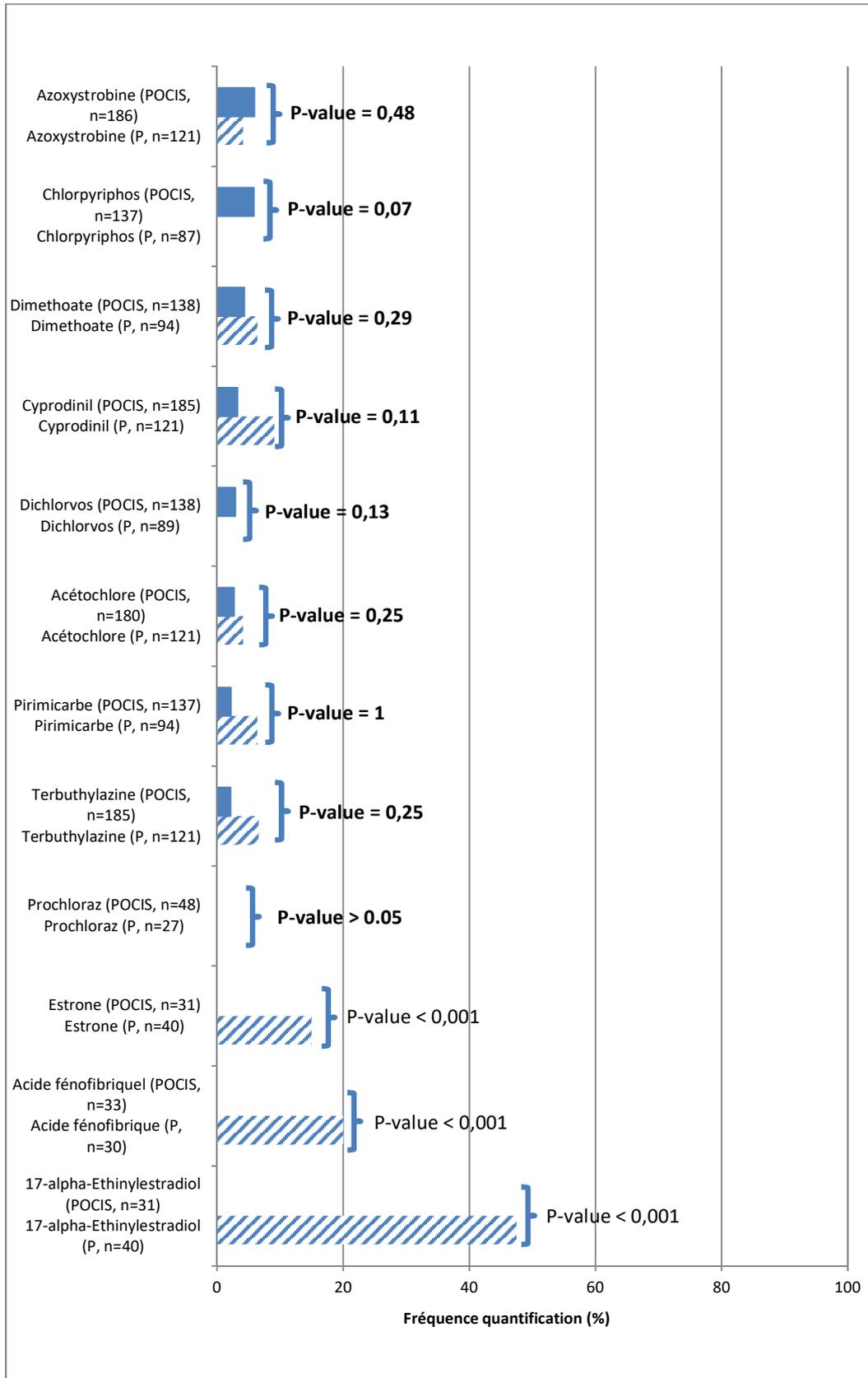
Figure 12: Proportion de pesticides quantifiés par POCIS et/ou ponctuel au cours des études temporelles sur les sites du Clain, du Gier et de la Jalle

Figure 13: Fréquence de quantification (%) des contaminants dans les POCIS (barre pleine) vs Ponctuel (barre hachurée). La P-Value affichée indique si les fréquences de quantification sont significativement différentes (P -value < 0.05) entre POCIS et Ponctuel ou non (valeur en gras).









1.3 SR

1.3.1 LQ et seuils des NQE à atteindre

A noter : comme indiqué plus haut, la plupart des concentrations obtenues en ng/outil a pu être convertie en ng/L (annexe 8).

Les LQ en ng ou pg.L^{-1} présentées dans le *Tableau 11* ci-dessous sont compatibles pour la plupart des composés avec les NQEs disponibles. Pour des composés tels que le chlorfenvinphos, les LQ atteintes sont au minimum de l'ordre d'un facteur de 100 en dessous des NQE-MA. Nous observons jusqu'à trois ordres de grandeur entre les LQ déterminées pour les analyses réalisées à Ifremer et les NQ-MA pour les sommes de cyclodiène (aldrine, dieldrine, endrine, isodrine) et des DDTs (*p,p'*-DDD, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDT, et *p,p'*-DDT). Les LQ obtenues pour le TBT permettent aussi une comparaison aux NQE-MA contraignantes de $0,2 \text{ ng L}^{-1}$. Les molécules présentant les NQE-MA les plus difficiles à atteindre sont sans aucun doute la cyperméthrine, le dichlorvos et l'heptachlore avec des NQE-MA allant de $0,6 \text{ ng L}^{-1}$ à $0,01 \text{ ng.L}^{-1}$ pour l'heptachlore. En l'absence de valeur pour le K_{pw} pour l'heptachlore, il est difficile de déterminer une LQ_{eau} ; cependant en supposant un $\log K_{pw}$ correspondant au $\log K_{ow}$ de 6,1, nous pouvons nous attendre à des LQ similaires à celles observées pour la cyperméthrine, elles-mêmes dans la gamme des NQE-MA de l'heptachlore. La taille des membranes (surface exposée) et le temps d'exposition des membranes silicone pourraient être optimisés relativement facilement pour obtenir des LQ permettant des comparaisons à ces NQE-MA.

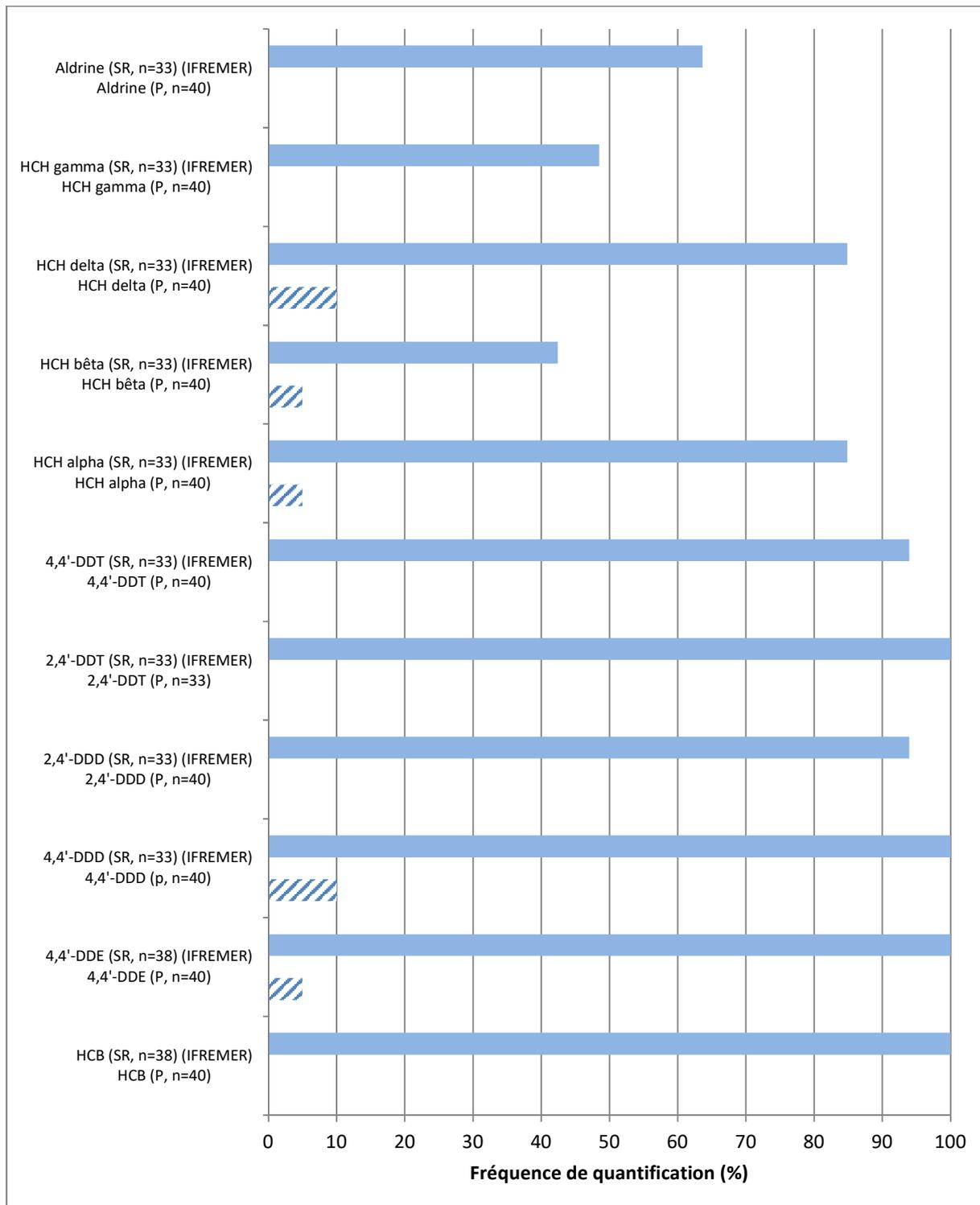
Tableau 11: Bilan des limites de quantification des membranes silicones et des ponctuels et les NQE-MA associées

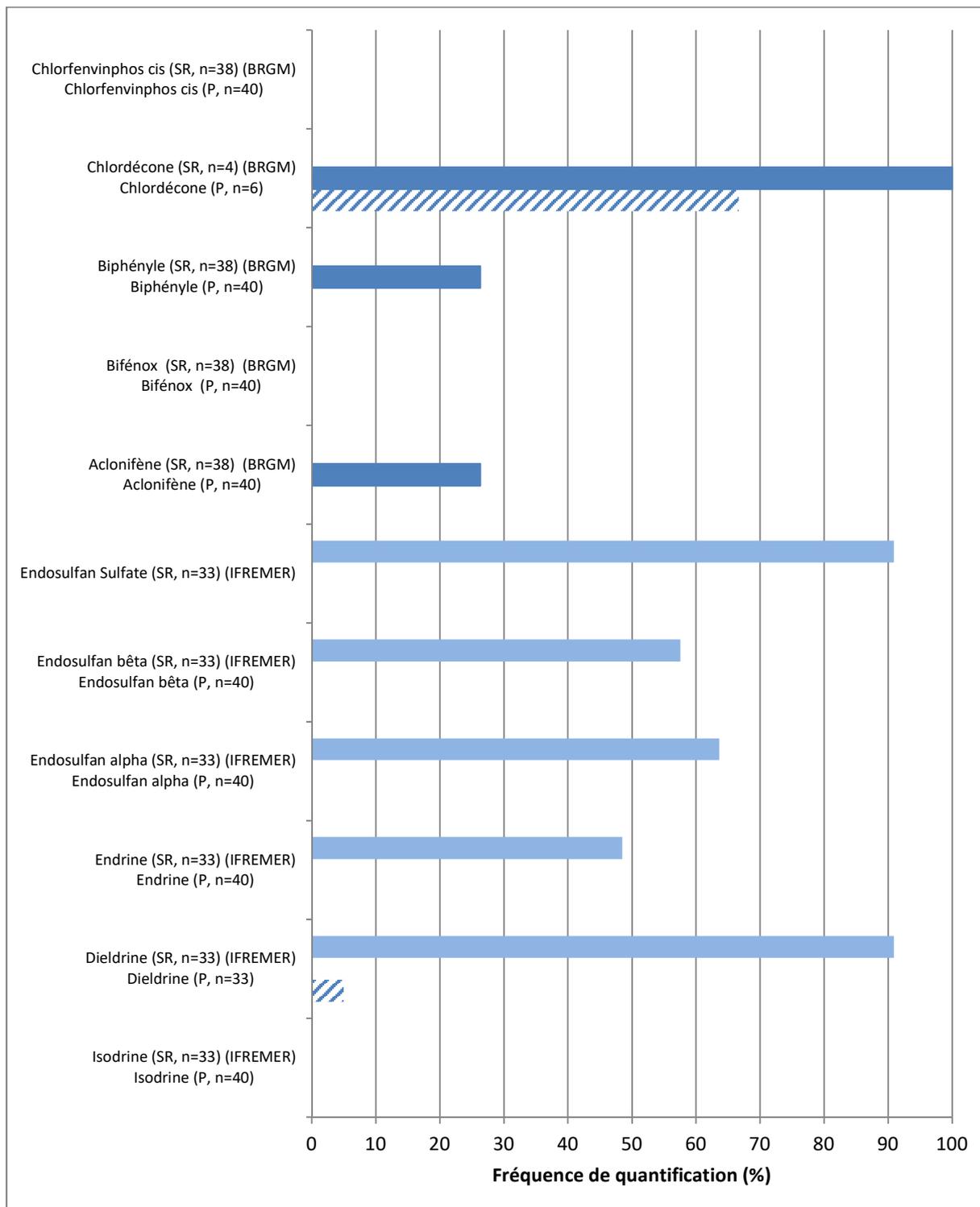
Contaminants	Limite de quantification dans l'outil (ng outil ⁻¹)	Limite de quantification dans l'outil (ng L ⁻¹)	Limite de quantification ponctuel (ng L ⁻¹)	NQE-MA Eaux de surface intérieures (ng/L)	NQE-MA Eaux marines (ng/L)
p,p'-DDE	0,003-0,013	0,0001-0,006	2	Σ= 25	Σ= 25
o,p'-DDD	0,010-0,020	0,00005-0,002	N.D.		
p,p'-DDD	0,004-0,026	0,00005-0,002	2		
o,p'-DDT	0,004-0,026	0,00005-0,002	2		
p,p'-DDT	0,008-0,056	0,00005-0,004	2		
α-HCH	0,004-0,010	0,0001-0,006	2	N.D.	N.D.
β-HCH	0,005-0,031	0,005	2	N.D.	N.D.
δ-HCH	0,009-0,016	0,037	2	N.D.	N.D.
γ-HCH	0,004-0,015	0,018	2	N.D.	N.D.
Aldrine*	0,002-0,056	0,00001-0,0008	2	Σ= 10	Σ= 5
Isodrine*	0,002-0,026	0,00001-0,0008	2		
Dieldrine*	0,004-0,017	0,0007-0,014	2		
Endrine*	0,004-0,053	0,001-0,0015	2		
α-Endosulfan*	0,003-0,055	0,035-0,040	2	Σ= 5	Σ= 5
β-Endosulfan*	0,002-0,034	0,018-0,021	2		
Endosulfan sulfate*	0,001-0,026	0,005	N.D.	N.D.	N.D.
Hexachlorobenzene	N.D.	0,0006-0,020	N.D.	N.D.	N.D.
Aclonifène	10	0,0068-0,37	50	120	12
Bifénox	10	0,0078-0,42	50	12	1,2
Biphényle	10	0,0072-0,39	50	900	340
Chlordécone	15	0,019-0,042	30	0,01	0,001
Chlorfenvinphos cis	10	0,007,5-0,41	50	100	100
Chlorfenvinphos trans	10	0,0079-0,43	50	100	100
Chlorpyriphos	10	0,008-0,44	10	30	30
Cyperméthrine	10	0,014-0,62	50	0,08	0,008
Dichlorvos	10	0,014-0,62	50	0,6	0,06
Diflufenicanil	10	0,0064-0,33	50	10	
Heptachlore	20	N.D.	10	0,0002	0,00001
Heptachlore époxyde endo trans	20	N.D.	10	N.D.	N.D.
Heptachlore époxyde exo cis	20	N.D.	10	N.D.	N.D.
Oxadiazon	10	N.D.	50	90	9
Pendiméthaline	10	N.D.	50	20	2
Tributylétain (Tributylétain cation)	0,1	0,00009-0,0049	0,24	0,2	0,2

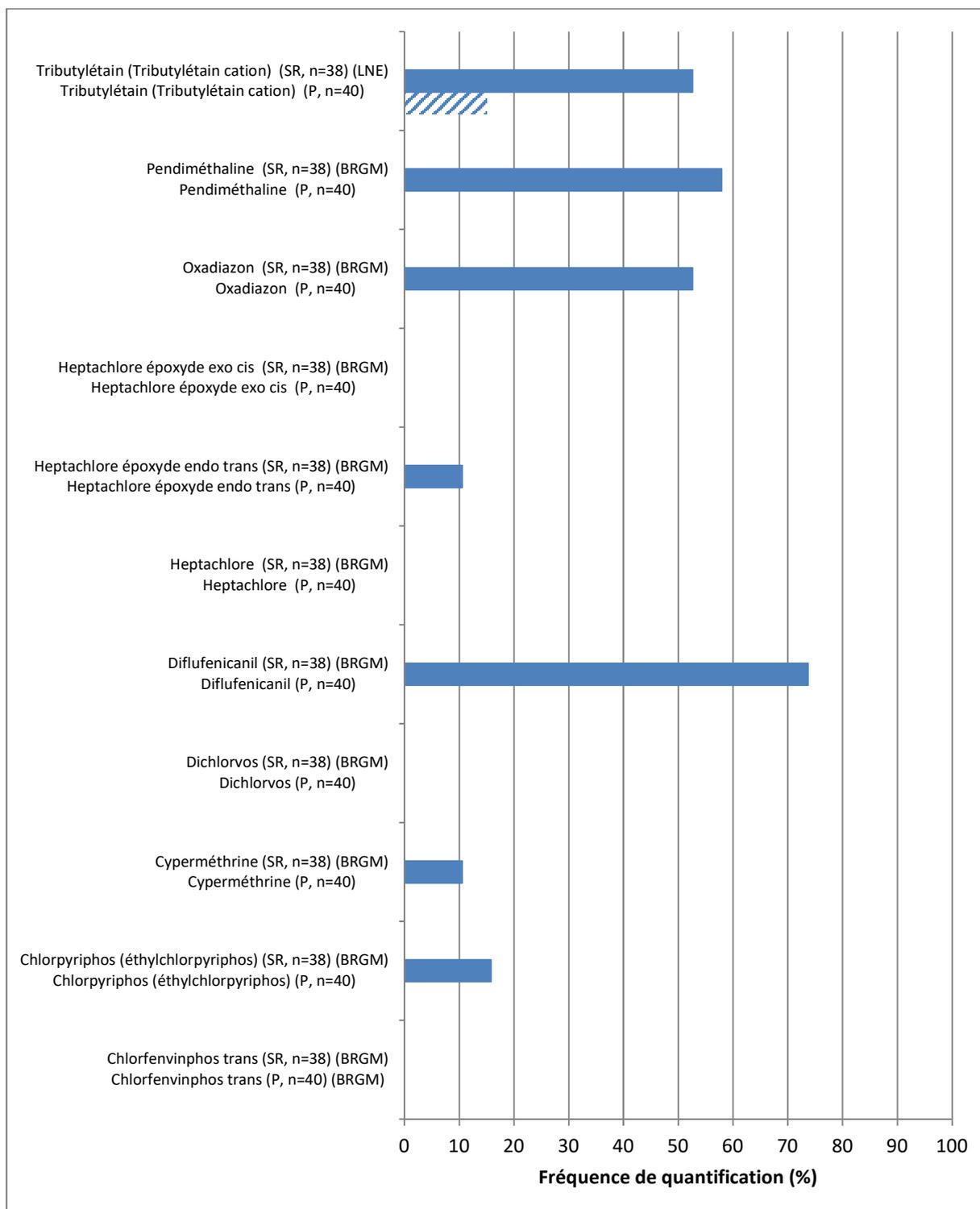
1.3.2 Fréquences de quantification

En général et sans surprises, les membranes silicone permettent de quantifier un plus grand nombre de pesticides hydrophobes que l'échantillonnage ponctuel. Les pesticides interdits d'utilisation en France depuis longtemps mais persistants dans l'environnement et globalement distribués, tels que le HCB, les DDTs, les HCHs, les endosulfans et certains cyclodiènes (le dieldrine) sont presque constamment quantifiés. L'utilisation des membranes silicone nous permet aussi de détecter la présence de certains pesticides tels que l'aclonifene, le biphényle (aussi un HAP), le chlorpyrifos, la cyperméthrine, ainsi que le diflufénicanil, la pendiméthaline et l'oxadiazon qui sont retrouvés sur plus d'un site sur deux. Ces trois derniers composés n'ont pas pu être détectés lors des quantifications sur les prélèvements ponctuels d'eau. A la différence de l'échantillonnage ponctuel, l'échantillonnage avec les membranes silicone met également en évidence la présence de TBT sur d'autres sites que les sites marins.

Figure 14: Fréquence de quantification (%) des contaminants dans les membranes silicones mesurées par IFREMER (barre pleine bleu clair) et BRGM (barre pleine bleu foncé) vs Ponctuel (barre hachurée).







2. Comparaison des niveaux de concentration en contaminants dans l'eau obtenus après échantillonnage EIP versus ponctuels

2.1 DGT

L'outil DGT présente la particularité de ne laisser diffuser et de ne piéger que les formes les plus « labile » des contaminants dissous. Cette particularité, conférée par la présence du gel diffusif d'une porosité d'environ 5 nm et d'une épaisseur proche de 1 mm, ne laisse diffuser que les espèces sous formes d'ions libres, de petits complexes inorganique et organiques capables de diffuser ou de se dissocier à travers le gel diffusif. C'est pour cela que l'outil DGT est connu pour n'effectuer qu'une mesure moyennée dans le temps d'une fraction des contaminants inorganiques dissous, qui est considérée comme la fraction potentiellement biodisponible, car elle représente les formes les plus à même d'interagir avec les barrières biologiques. Cela explique pourquoi, la mesure obtenue par DGT est en théorie toujours une concentration inférieure ou égale à la fraction dissoute totale mesurée dans les échantillons ponctuels après une filtration à 0,45 µm.

L'ensemble des données acquises avec les campagnes multi-sites et temporelles a permis de calculer des ratios de la concentration en ng/L dans l'eau après DGT / la moyenne des 2 concentrations dans l'eau après échantillonnage ponctuel (au début et à la fin des expositions des DGT correspondantes). Ce rapport entre les concentrations DGT et les moyennes des concentrations ponctuelles permet d'établir une idée générale sur le degré de labilité des contaminants inorganiques vis-à-vis de la mesure par l'outil DGT (Figure 15). Sur cette figure, sont représentées les médianes de ces rapports, ainsi que la distribution de 50% des 85 couples de ratios calculés.

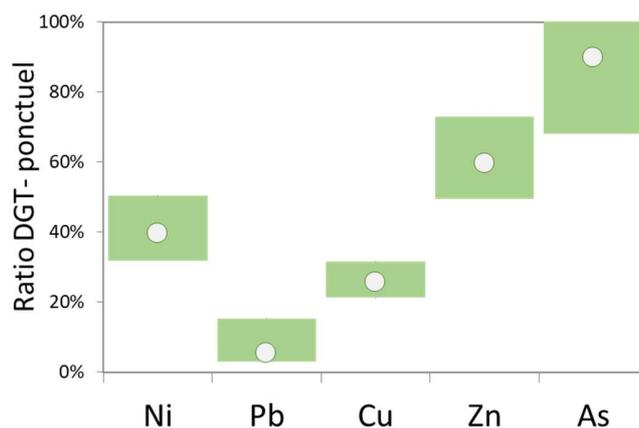


Figure 15 : Ratios entre les concentrations DGT (en ng/L) et les moyennes des concentrations ponctuelles dissoutes (en ng/L) correspondantes pour le nickel (Ni), le plomb (Pb), le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et l'arsenic (As). Les données sont issues de 85 ratios issus des campagnes temporelles et multi-sites. La distribution des données représente 50% des données (entre le premier et le troisième quartile) ainsi que la médiane.

Nous notons que pour les contaminants présentés (Ni, Pb, Cu, Zn et As), les degrés de labilité sont très différents et donc que la fraction échantillonnée par l’outil DGT, par rapport au dissous total, est très différente d’un contaminant à un autre. Vis-à-vis de l’ensemble des données acquises lors de cet exercice, nous notons que l’outil DGT n’échantillonne qu’une faible fraction du plomb dissous (médiane : 5%) alors que la majorité de l’arsenic est piégé par l’outil (médiane : 90%). Nous notons des degrés de labilité intermédiaires à ces deux éléments avec des ratios de 26% pour le cuivre, de 39% pour le nickel et de 60% pour le Zn. Au-delà de ces disparités de labilité entre les éléments, nous notons une très faible dispersion de ces résultats avec plus de la moitié des données qui sont relativement centrées sur les médianes obtenues. Ceci est d’autant plus remarquable que nous comparons des données « peu comparable », puisque les concentrations obtenues par DGT ont intégré 14 jours de contamination alors que les concentrations ponctuelles considérées résultant de la moyenne de deux prélèvements ponctuels avec 14 jours d’intervalle. Ces résultats mettent clairement en évidence que selon les contaminants inorganiques étudiés, les concentrations obtenues par l’outil DGT peuvent être soit similaires aux concentrations ponctuelles dissoutes (exemple de l’arsenic), soit très inférieures (exemples du plomb et du cuivre). A travers les trois sites de l’étude temporelle et les différents sites de l’approche spatiale multi-sites, ces ratios semblent relativement constants sur l’année et entre les différents sites testés (Illustration pour le cuivre, *Figure 16*).

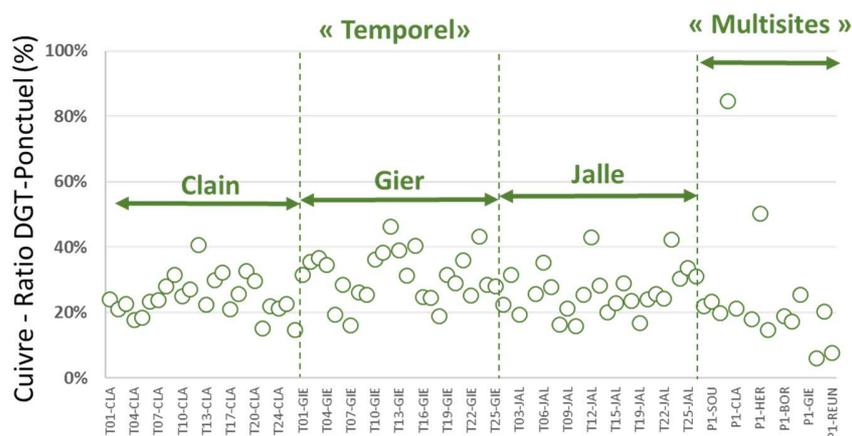


Figure 16 : Ratios entre les concentrations DGT (en ng/L) et les moyennes des concentrations ponctuelles dissoutes (en ng/L) correspondantes pour le cuivre (Cu) sur les trois sites de l’étude temporelle et les sites de l’approche spatiale multi-sites.

Au travers l’exemple du cuivre (Cu) sur la *Figure 16*, nous notons que les ratios entre les concentrations DGT et les moyennes ponctuelles dissoutes correspondantes sont relativement similaires au cours du temps sur les trois sites de l’étude temporelle, mais également sur les sites de l’approche multi-sites. Dans la grande majorité des cas, ces ratios sont compris entre 20% et 40%. Certains ratios présentent des valeurs qui sont en dehors de cette gamme, comme le site Iton (ratio Cu : 85%) ou les sites de Antifer (ratio Cu : 6%) ou la Réunion (ratio Cu : 8%). Ces différences pour ces trois sites suggèrent soit l’intégration de pics de contamination par l’outil DGT non décelables par la réalisation de deux prélèvements ponctuels (site Iton) soit des conditions physicochimiques diminuant la labilité du cuivre (sites de Antifer et la Réunion). A ce stade du traitement des données, il n’est pas possible déterminer quelle serait la cause de

ces ratios atypiques pour ces trois sites par rapport à l'ensemble des ratios obtenus pour les autres sites spatiaux et temporels.

Ces résultats montrent combien les concentrations obtenues par l'outil DGT représentent des concentrations différentes des concentrations obtenues par une approche classique (analyse des contaminants dans la fraction dissoute <0,45 µm). La fraction ciblée n'est pas la même, puisque l'utilisation de l'outil DGT peut être comparée à l'application d'une « filtration » de la fraction dissoute, mais visant les contaminants sous formes d'ions libres et les complexes diffusant au travers du gel diffusif de 5nm de porosité. Au-delà de sa capacité à intégrer les fluctuations de contaminations au cours du temps, la spécificité des DGT est de donner une concentration dissoute, restreinte aux formes les plus « labiles » du contaminant. Dans de nombreuses études, il est mentionné que les mesures DGT sont beaucoup plus pertinentes que la mesure des métaux dissous après une filtration 0,45 µm, dès lors que nous souhaitons déterminer des concentrations en contaminants qui induiraient un effet écotoxicologique et/ou qui pourraient se bioaccumuler préférentiellement par les organismes aquatiques. Des modèles comme le Biotic Ligand Model (BLM) ont été développés pour estimer la fraction de la concentration des contaminants dissous susceptibles d'interagir avec les barrières biologiques. Pour estimer ces concentrations « environnementalement disponibles », ces modèles utilisent les concentrations du contaminant d'intérêt dans la fraction dissoute (<0,45 µm) et les paramètres physicochimiques du milieu (concentrations en ions majeurs, concentrations en carbone organique dissous, pH).

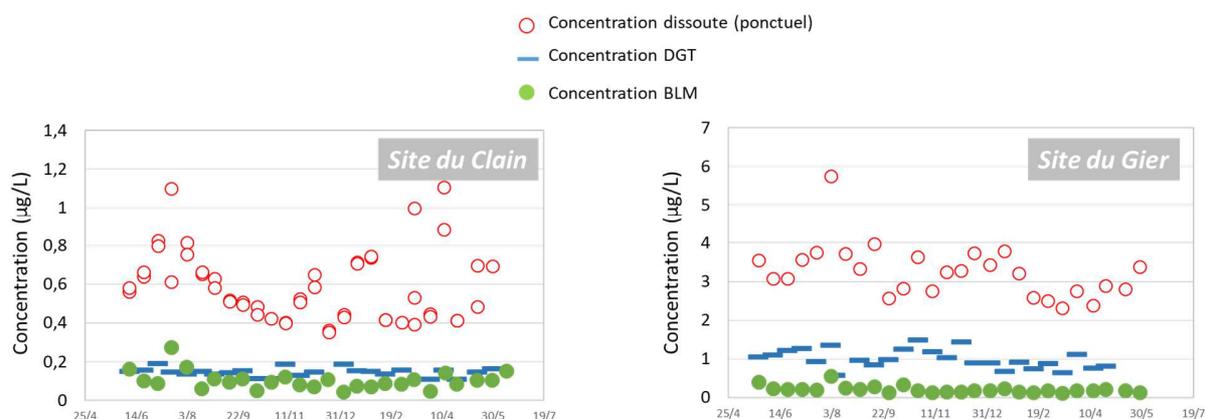


Figure 17 : Concentrations en cuivre mesurées après prélèvement ponctuel, échantillonnage passif (DGT) et après modélisation au moyen du Biotic Ligand Model (BLM) sur les sites du Clain et du Gier.

Cette modélisation des concentrations potentiellement disponibles pour les organismes aquatiques a notamment été testée pour le cuivre sur les sites temporels du Clain et du Gier, pour lesquels l'ensemble des données physicochimiques est disponible et validé (Figure 17). Ces résultats reflètent d'une part que la concentration du cuivre mesurée par DGT ne représente que ~30% des concentrations ponctuelles, et d'autre part que les concentrations labiles du cuivre estimées par le Biotic Ligand Model sont plus en adéquation avec les concentrations en cuivre mesurées par DGT que les concentrations ponctuelles. Cette première approche avec l'exemple du cuivre, montre tout l'intérêt de l'approche DGT dès lors que la

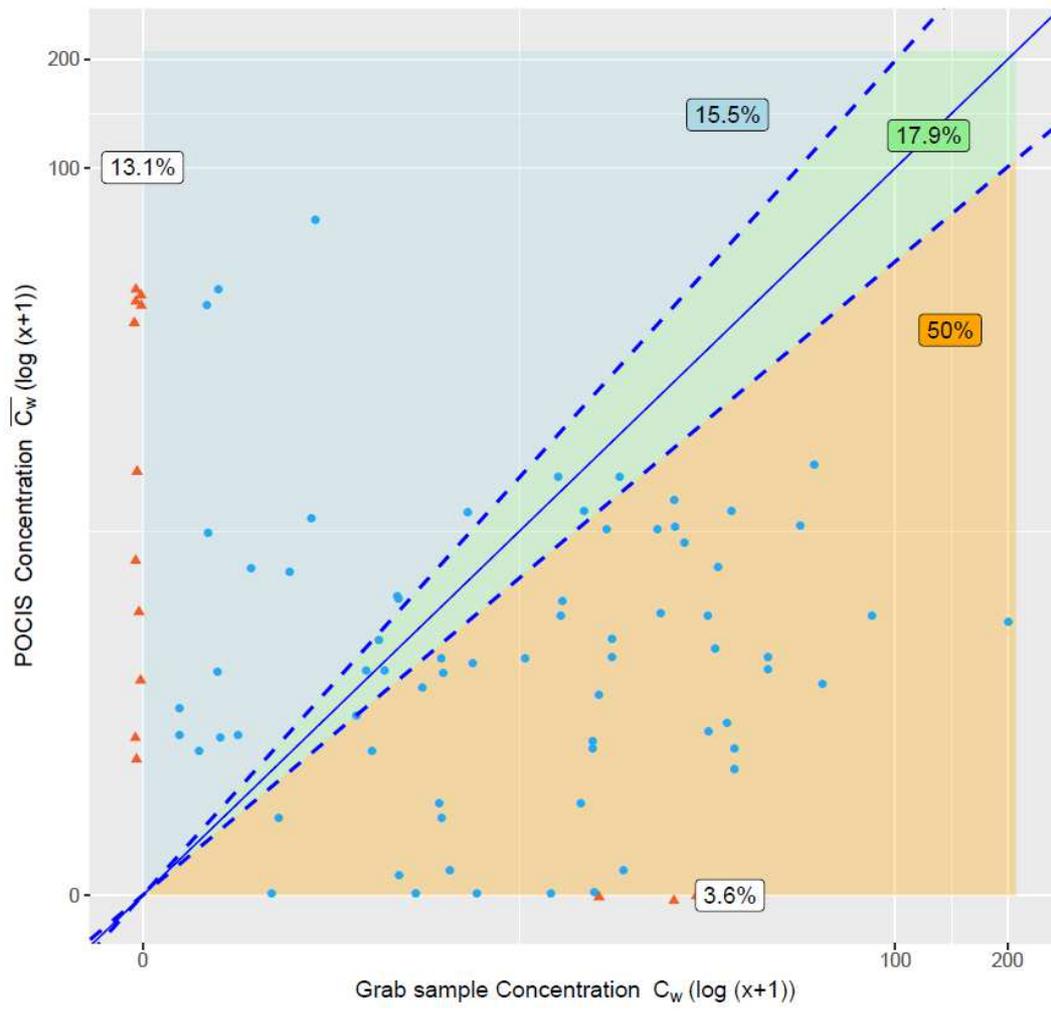
surveillance des contaminants a pour objectif d'obtenir une concentration qui soit plus pertinente vis-à-vis des éventuels effets écotoxicologiques sur les organismes aquatiques.

2.2 POCIS

2.2.1 Comparaison entre concentrations ponctuelles et concentration POCIS converties avec les Rs

Dans cette partie, les concentrations des contaminants estimées avec les POCIS (en ng/L) sont comparées avec les concentrations mesurées dans les échantillons ponctuels (en ng/L) pour l'ensemble des campagnes temporelles et multi-sites. La méthodologie employée a été décrite dans Dalton et al. (2014) et consiste à représenter les concentrations estimées avec les POCIS et les concentrations mesurées dans les échantillons ponctuels (*Figure 18*) sur 2 axes x et y (une coordonnée x/y pour 2 concentrations Ponctuel/POCIS associées). Deux régressions ($y=2x$ et $y=0.5x$) définissent l'intervalle de confiance correspondant à la variabilité généralement observée liée à la conversion des concentrations en POCIS ainsi que l'incertitude temporelle liée au prélèvement ponctuel (Bernard et al., 2019). L'ensemble des représentations graphiques est disponible en annexe 13.

Ketoprofen



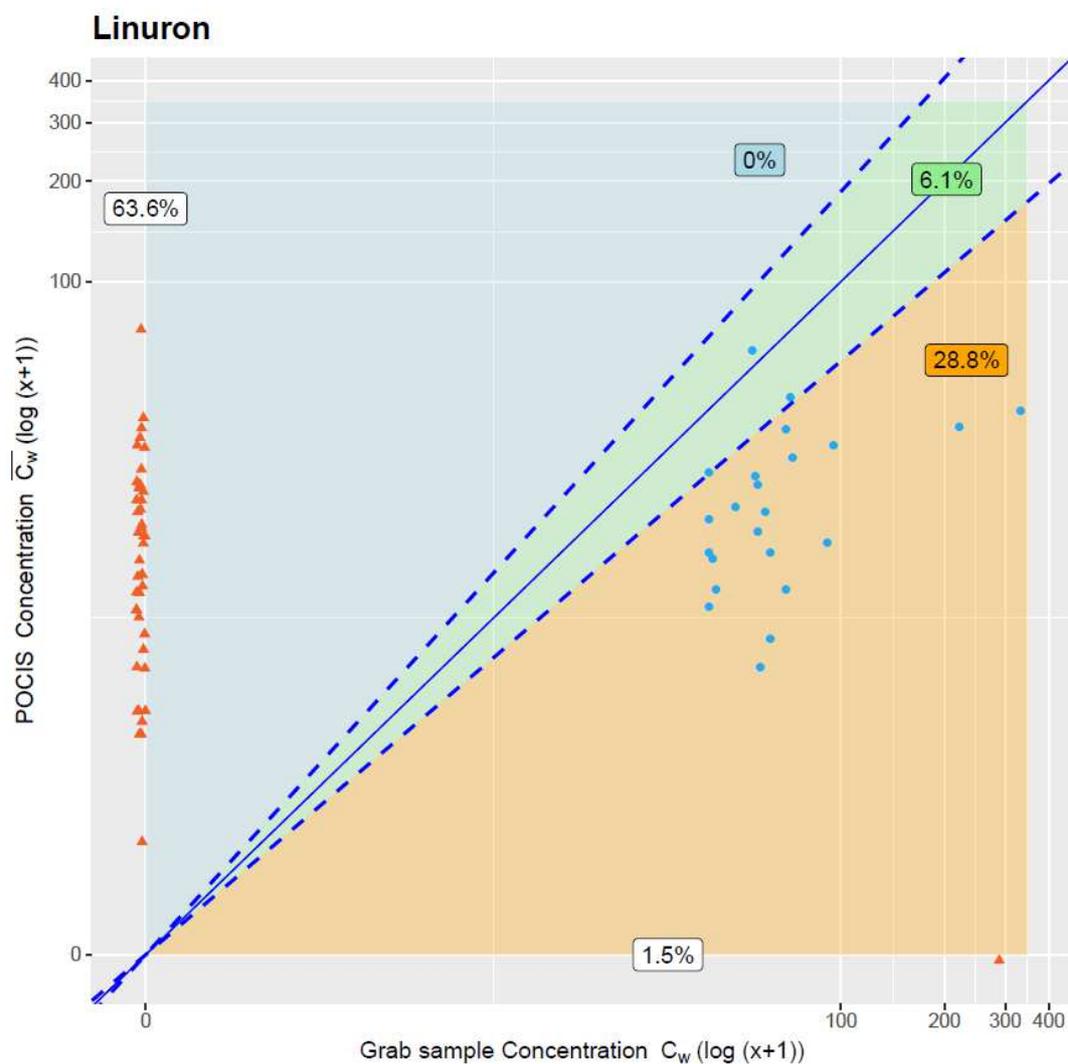


Figure 18: Illustration des concentrations de kétoprofène et de linuron mesurées avec les POCIS (moyennes des duplicats converties avec Rs, en ng/L, axe y) et les échantillons ponctuels (en ng/L, axe x) pour les campagnes temporelles et multi-sites (points bleus); la ligne bleue pleine correspond à la régression 1 :1 ; la zone verte correspond à Concentrations POCIS = Concentration ponctuel ; la zone orange à Concentration POCIS < Concentration ponctuel ; la zone bleue à Concentration POCIS > Concentration ponctuel. Les pourcentages sur les axes X et Y correspondent au nombre de données uniquement quantifiées avec le POCIS ou le ponctuel pour une même campagne (triangles oranges).

La Figure 18 présente les projections des concentrations estimées avec les POCIS et des concentrations mesurées avec les échantillons ponctuels pour le kétoprofène et le linuron. La plupart des concentrations POCIS sont inférieures aux concentrations mesurées avec les échantillons ponctuels, respectivement 50 et 28,8 % pour le kétoprofène et le linuron. Alors que seulement 17,9 % pour le kétoprofène et 6,1 % pour le linuron des concentrations sont similaires entre POCIS et ponctuels.

Pour le Ketoprofen, un composé pharmaceutique rejeté dans les milieux principalement via les effluents de stations d'épuration des eaux usées domestiques (STEU), l'horaire de prélèvement des échantillons ponctuels permet d'expliquer que 50 % des concentrations POCIS sont inférieures aux concentrations dans les ponctuels. En effet, il a été montré qu'il existait une variabilité horaire des concentrations en contaminants (notamment les composés pharmaceutiques) dans les rejets de STEU, avec un pic de contamination entre 5h et 8h du matin (Nelson et al., 2011). Et il se trouve que la plupart des sites sont situés à proximité d'une STEU ; et que l'horaire des prélèvements ponctuels correspond à peu près au pic probable de contamination dans le cours d'eau. Avec leur capacité à intégrer la contamination dans le temps, les POCIS ont tendance à lisser (moyenner) la contamination observée dans le milieu, et donc à être inférieure à celle dans les échantillons ponctuels.

Pour le Linuron, herbicide rejeté dans les milieux principalement de façon diffuse, via les eaux de ruissellement, la fréquence de quantification dans les échantillons ponctuels est très basse (63,6% des concentrations ne sont pas quantifiées dans les échantillons ponctuels alors qu'elles le sont dans le POCIS). Et, pour la grande majorité des concentrations quantifiées à la fois dans les Ponctuels et les POCIS, nous retrouvons des concentrations dans les POCIS majoritairement inférieures à celles dans les Ponctuels.

Ces observations peuvent être généralisées à l'ensemble des données. En moyenne, pour l'ensemble des autres contaminants, les concentrations POCIS sont égales aux concentrations Ponctuels dans 15 % des cas, elles sont inférieures dans 24 % des cas, elles sont supérieures dans 7 % des cas. En revanche, les concentrations ne peuvent être comparées dans 54 % des cas (<LQ dans les échantillons POCIS et ou ponctuels). Un unique cas de régression linéaire présente un $R^2 > 0.9$: cela concerne la chlordécone, avec un nombre de données relativement faible (n=6).

Ce traitement de données n'a pas pu être réalisé pour 17 contaminants (<LQ avec les deux 2 techniques ou conversion avec les Rs impossible) : 17-alpha Ethinylestradiol, Acétochlore, Atrazine deisopropyl, Boscalid, Carbendazim, Chlorfenvinphos, Chlorpyrifos, Dichlorvos, Diméthoate, Estrone, Oxadiazon, Pirimicarbe, Prochloraz, Simazine, Terbutryne, Metformine, Paracetamol.

2.2.2 Comparaison entre concentrations ponctuelles et concentration POCIS converties avec les $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$

La démarche suivie dans la partie précédente a été utilisée pour comparer les concentrations des contaminants estimées avec les POCIS à partir des $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$ (Chapitre 2 partie 2.2) et les concentrations mesurées dans les ponctuels pour l'ensemble des campagnes temporelles. Pour rappel, les constantes de calibration empiriques ont été déterminées à partir des concentrations des campagnes multi-sites et ont été utilisées pour convertir les données des campagnes temporelles. L'ensemble des représentations graphiques est disponible en annexe 14.

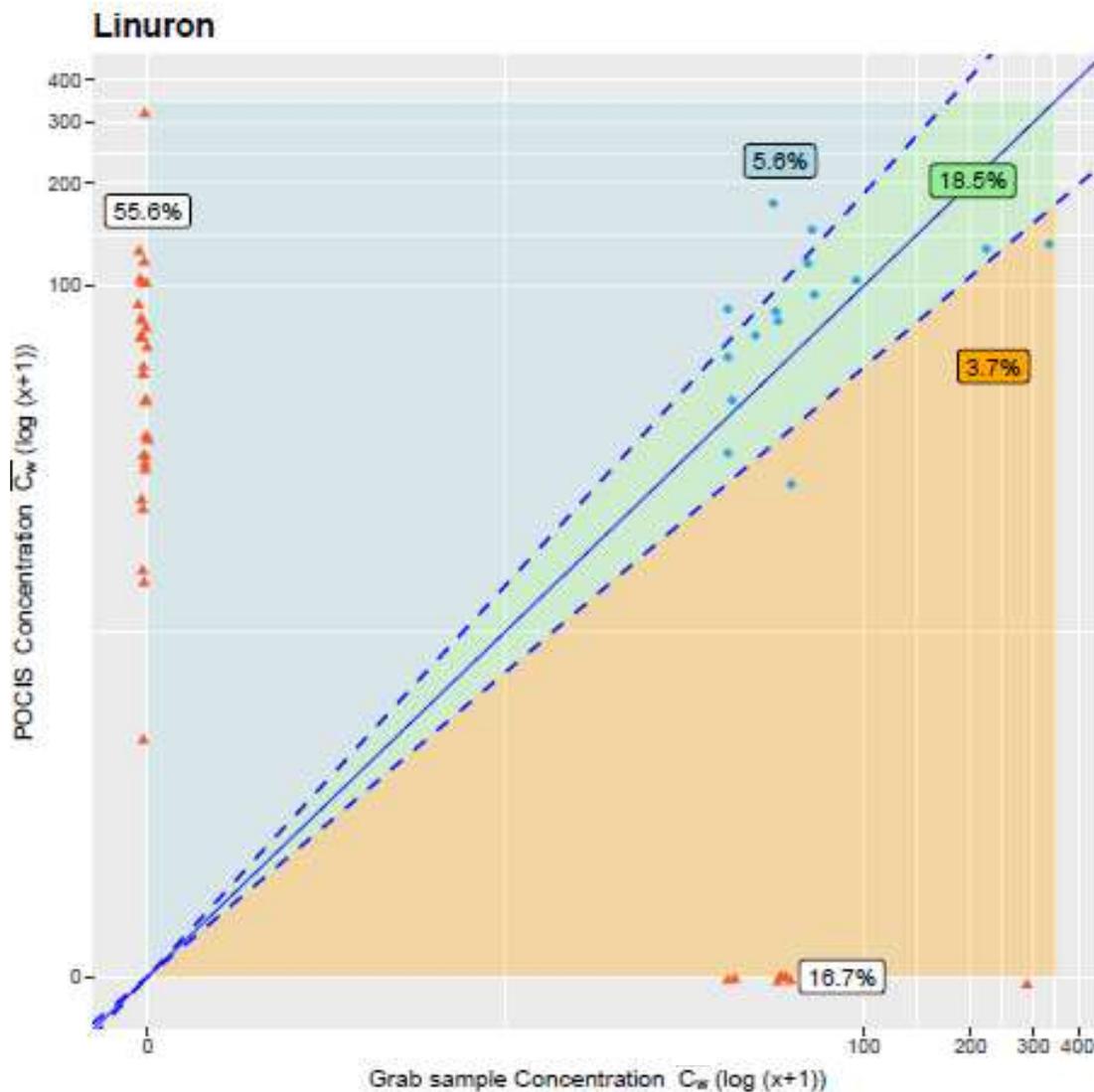


Figure 19: Illustration des concentrations de linuron mesurées avec les POCIS (converties avec $R_{\text{ponctuel}/\text{POCIS}}$, en ng/L, axe y) et les échantillons ponctuels (en ng/L, axe x) pour les campagnes temporelles (points bleus); la ligne bleue pleine correspond à la régression 1:1; la zone verte correspond à Concentrations POCIS = Concentration ponctuel; la zone orange à Concentration POCIS < Concentration ponctuel; la zone bleue à Concentration POCIS > Concentration ponctuel. Les pourcentages sur les axes X et Y correspondent au nombre de données uniquement quantifiées avec le POCIS ou le ponctuel pour une même campagne (triangles oranges).

La Figure 19 présente les projections des concentrations POCIS et des concentrations Ponctuels pour le linuron. 18,5 % des concentrations POCIS et ponctuels sont similaires. Malheureusement 55,6% des concentrations sont <LQ dans les échantillons ponctuels et 16,7% dans les POCIS, ce qui réduit d'autant le nombre de données exploitables ici.

Ces observations peuvent être généralisées à l'ensemble des données de la campagne temporelle (en utilisant les constantes $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$ issues des campagnes multi-sites, cf. *Tableau 6*). Ce traitement n'a pu être réalisé que pour un total de 9 contaminants (pour les autres, les concentrations mesurées étaient <LQ dans les POCIS et/ou les échantillons ponctuels ou pas de $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$ disponible): tébuconazole, atrazine, imidaclopride, métolachlore, linuron, diuron, chlortoluron, atrazine destehyl et diméthénamide.

En moyenne, les concentrations POCIS sont égales aux concentrations Ponctuels dans 11 % des cas, elles sont inférieures dans 8 % des cas et supérieures dans 20 % des cas. Dans les autres cas, la comparaison n'a pas été possible. A ce stade, et notamment à cause du peu de données disponibles (cf. *Tableau 6*), il est difficile de conclure sur la pertinence de l'usage de cette constante $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$ pour convertir des données POCIS en ng/L.

2.3 SR

2.3.1 Quantités accumulées lors des campagnes multi-sites

Pour les molécules sans K_{pw} disponibles, il paraît judicieux d'évaluer tout d'abord les quantités de contaminant accumulées dans les membranes silicone sur les différents sites. L'affinité pour la membrane silicone de l'oxadiazon avec un $\log K_{ow}$ de 4.80 mais sans K_{pw} , apparaît convenable. Approximativement 250 ng d'oxadiazon sont quantifiés dans les membranes exposées dans l'Hers mort et entre 10 et 100 ng sur neuf autres sites (*Figure 20*). Ces masses sont intrinsèquement plus importantes que celles accumulées dans les POCIS pour une période de déploiement. Cependant la surface de l'échantillonneur POCIS étant bien inférieure à celle des membranes silicone, il convient de comparer les masses corrigées pour les différences de surface. Pour une surface identique, les masses accumulées dans les deux types d'EIP sont beaucoup plus proches. En général, la présence d'oxadiazon dans l'eau est identifiée sur les mêmes sites par les deux types d'EIP, démontrant la cohérence des informations amenées par les deux types d'EIP, résultat particulièrement remarquable si l'on considère par ailleurs que la molécule n'a à aucun moment pu être détectée par l'échantillonnage ponctuel.

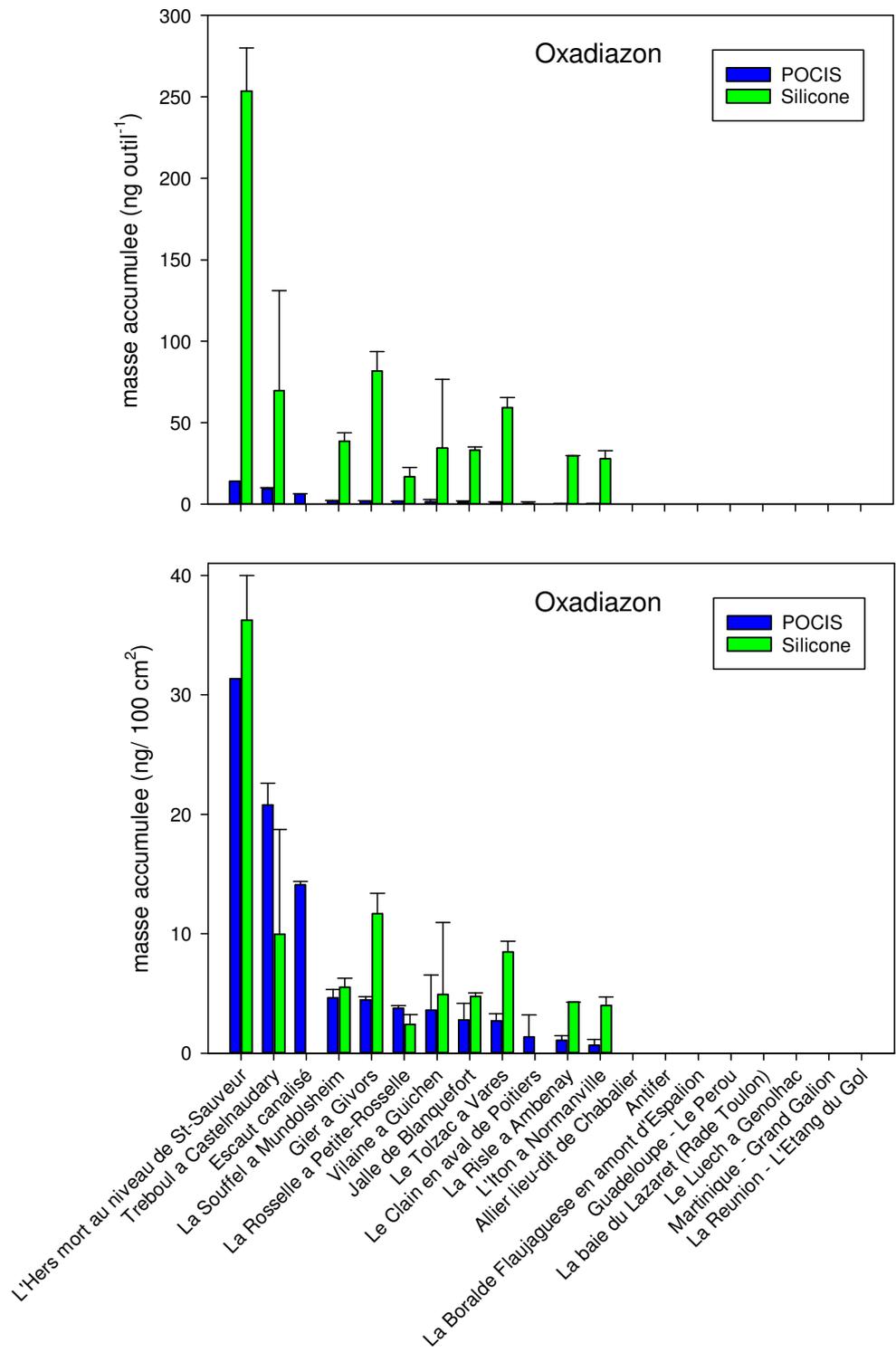


Figure 20 : Masses d'oxadiazon accumulées dans les membranes silicone et POCIS. Sur le graphe de droite, les masses accumulées sont normalisées à une aire d'échantillonnage de 100 cm² pour faciliter la comparaison des données silicone et POCIS.

Les endosulfans présentant des $\log K_{ow}$ inférieurs à celui de l'oxadiazon sont aussi détectés sur un large nombre de sites. Les masses accumulées les plus importantes sont pour les membranes exposées sur le site du Tolzac avec quelques dizaines de ng accumulés.

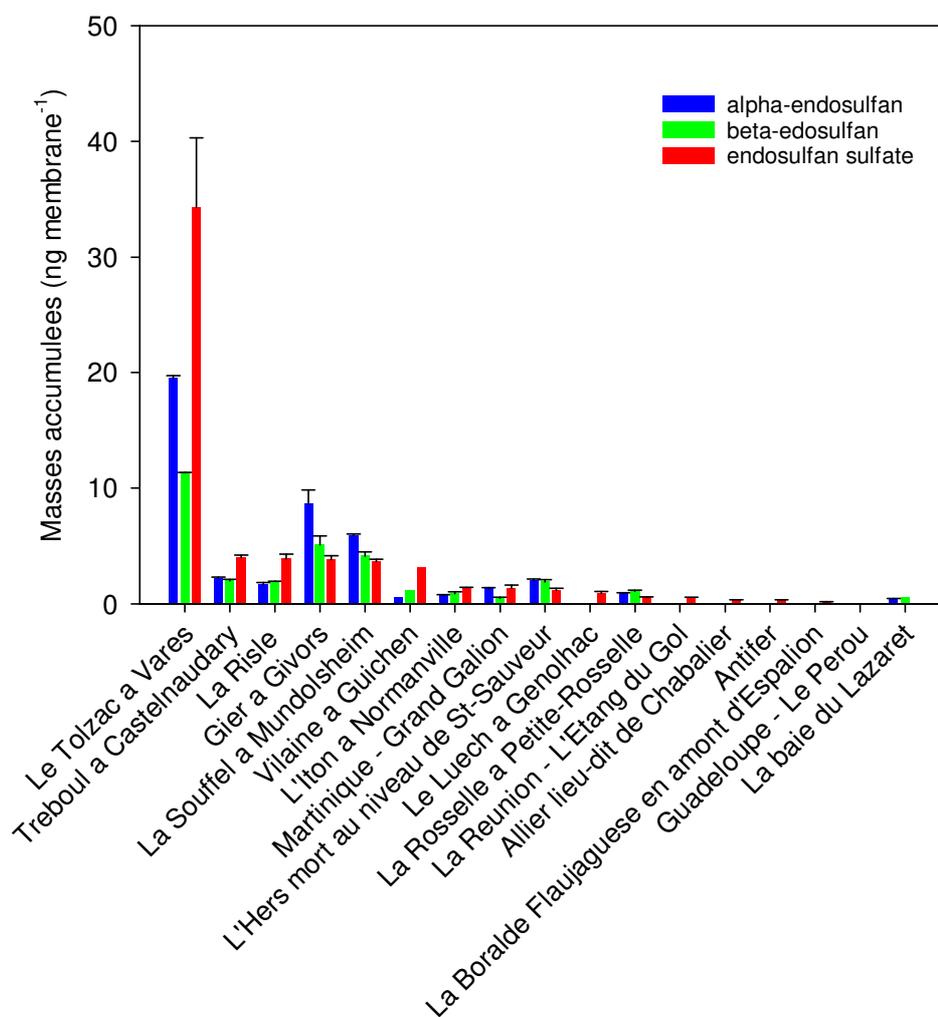
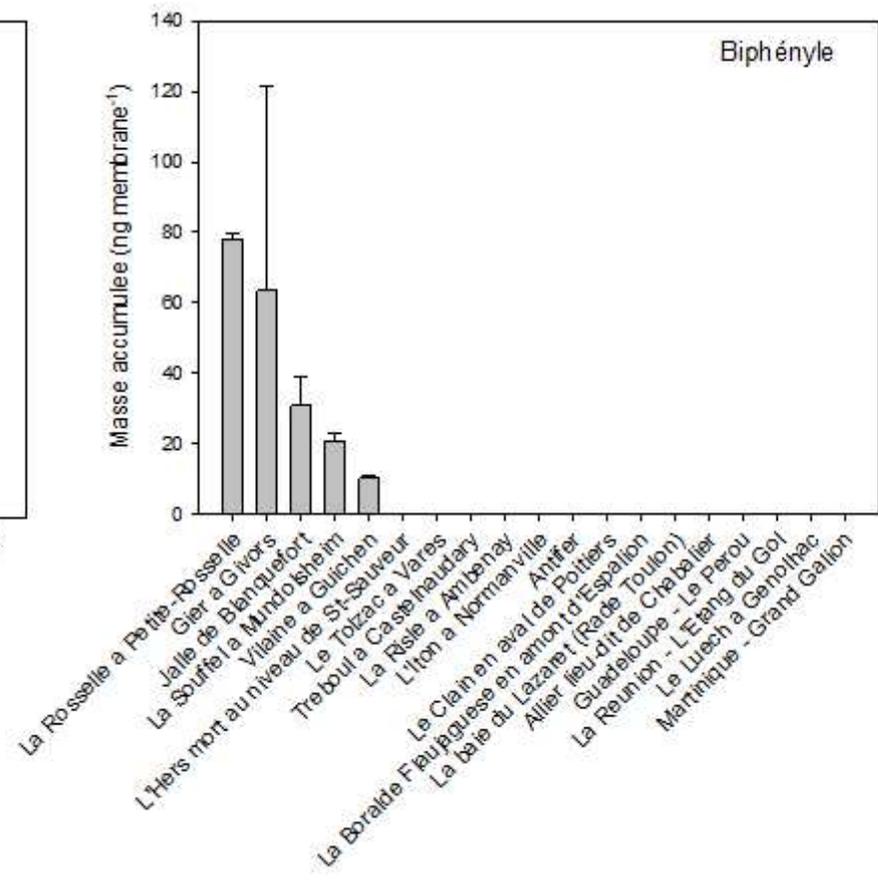
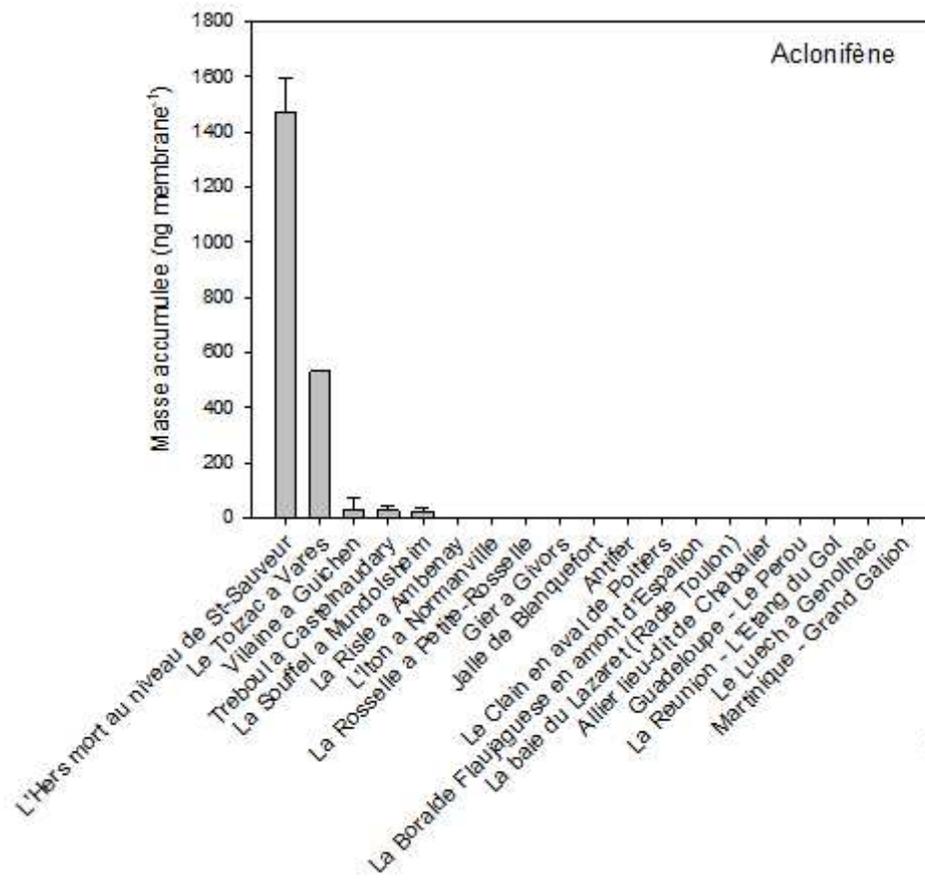


Figure 21 : Masses d'endosulfan α et β et d'endosulfan sulfate accumulées dans les membranes silicone.

Les masses accumulées de pesticides hydrophobes (tel que l'acronifène, le biphényle, le pendiméthaline ou le diflufénicanil) sont présentées sur la Figure 22 en fonction des sites dans l'ordre décroissant de leurs masses accumulées respectives. L'acronifène n'est retrouvé à une concentration supérieure à la LQ que sur 5 sites : l'Hers mort, le Tolzac, la Vilaine, le Tréboul et la Souffel. Les masses accumulées dans les membranes silicone exposées sur l'Hers mort atteignent 1500 ng en moyenne. Le biphényle est aussi détecté sur 5 sites avec des masses accumulées ne dépassant pas dans la plupart des cas la centaine de ng par membrane. La pendiméthaline est détectée sur la majeure partie des sites d'échantillonnage de la

campagne multi-sites avec des masses accumulées allant de quelques dizaines de ng pour des sites tels que la Vilaine ou le Gier, au µg pour les sites de l'Hers mort et le Tolzac. Le diflufénicanil présente lui aussi des concentrations supérieures à la LQ sur les ¾ des sites de la campagne spatiale. En général, le site de la Risle se démarque des autres avec une masse accumulée de près de 1200 ng. Bien que présent à des concentrations très faibles dans l'eau, le diflufénicanil a pu être quantifié par échantillonnage avec des membranes silicone sur les sites marins d'Antifer et de la baie du Lazaret. Les membranes silicone ont aussi permis la détection de la pendiméthaline sur le site marin d'Antifer.

Le bifenox, le dichlorvos, le chlorfenvinfos, ou l'heptachlore n'ont été détectés sur aucun des sites de la campagne multi-sites. En revanche, le chlorpyrifos a été quantifié à hauteur de 200 ng dans les membranes exposées dans l'Hers mort, de 70-250 ng dans les membranes exposées en Vilaine, et de 13 ng dans une des deux membranes de l'étang du Gol. La cyperméthrine a quant à elle été quantifiée dans les membranes exposées à la Souffel (65 ng par membrane) et dans une des deux membranes du Tolzac (13.6 ng par membrane). L'heptachlore époxyde endo trans est retrouvé dans les membranes déployées dans la Jalle de Blanquefort (28 ng.membrane⁻¹) et une des membranes de la Rosselle (23 ng.membrane⁻¹).



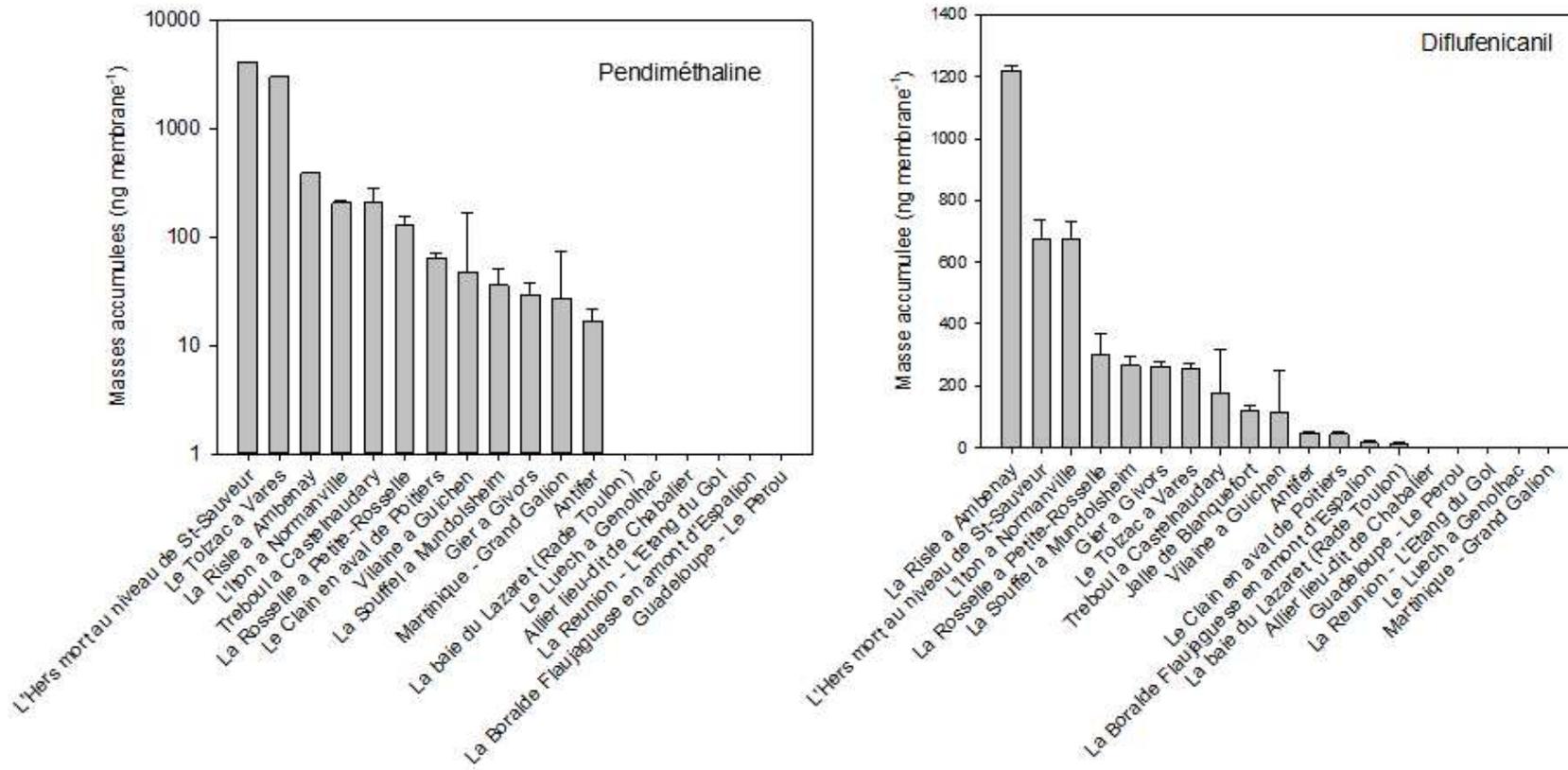


Figure 22 : Masses d'aclofène, biphenyle, pendiméthaline et diflufenicanil accumulées dans les membranes silicone (moyenne et écart entre duplicats). LQ de 10 ng membrane⁻¹ pour ces quatre composés.

2.3.2 Concentrations en contaminant dissous déterminées à partir de l'échantillonnage avec SR

Concentrations en hexachlorobenzène dissous

Les concentrations en hexachlorobenzène dissous sur les sites de France métropolitaine sont relativement uniformes. Les concentrations sur les sites en Martinique, Guadeloupe et à la Réunion sont un ordre de grandeur inférieures. Comme illustré *Figure 23*, les concentrations dissoutes sont très inférieures aux NQE de la DCE (facteur de 100-1000).

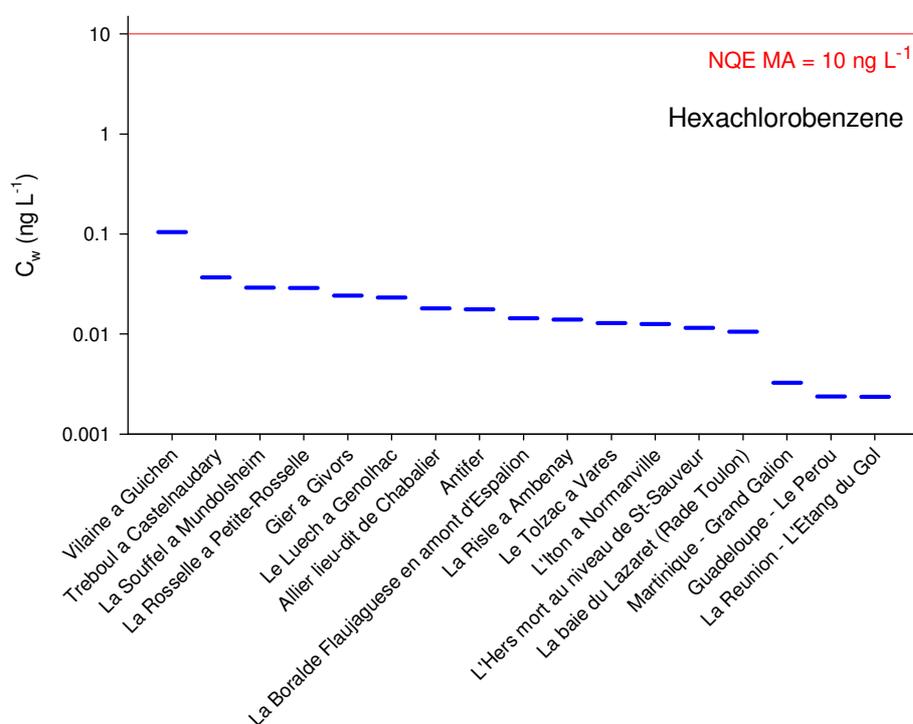


Figure 23: Concentrations (C_w en $ng.L^{-1}$) en hexachlorobenzène dissous estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » et présentées dans l'ordre décroissant des concentrations

Concentrations en endosulfans dissous

L'endosulfan α et β sont présent et détectable sur la plupart des sites d'échantillonnage. Les deux composés étaient présents à des valeurs inférieures aux LQ dans l'Allier, le Luech, le site de Pérou Père, la Boralde, Antifer et l'étang du Gol à la Réunion. Le produit de dégradation, l'endosulfan sulfate n'a pas été détecté sur le site du Pérou Père ni dans la Baie du Lazaret (Figure 24), alors qu'il est généralement détecté plus souvent que les composés parents. Les concentrations dissoutes observées sur les sites continentaux et marins pour l'endosulfan alpha sont toutes inférieures à la NQE de $0,005 \mu g.L^{-1}$. La somme des concentrations des deux isomères (α et β) est la plus haute pour le Tolzac avec $0,3 ng.L^{-1}$. Les

concentrations sur tous les autres sites se situent entre cette valeur de 0,3 ng.L⁻¹ et 0,014 ng.L⁻¹ pour la baie du Lazaret. Les LQ pour les sites où les deux isomères n'étaient pas détectés se situent entre 0,001 et 0,01 ng.L⁻¹. Il faut noter une incertitude non négligeable puisque les K_{pw} ne sont pas connus et se situent probablement près des K_{pw} pour le DEQ de 0.5 et 0.9.

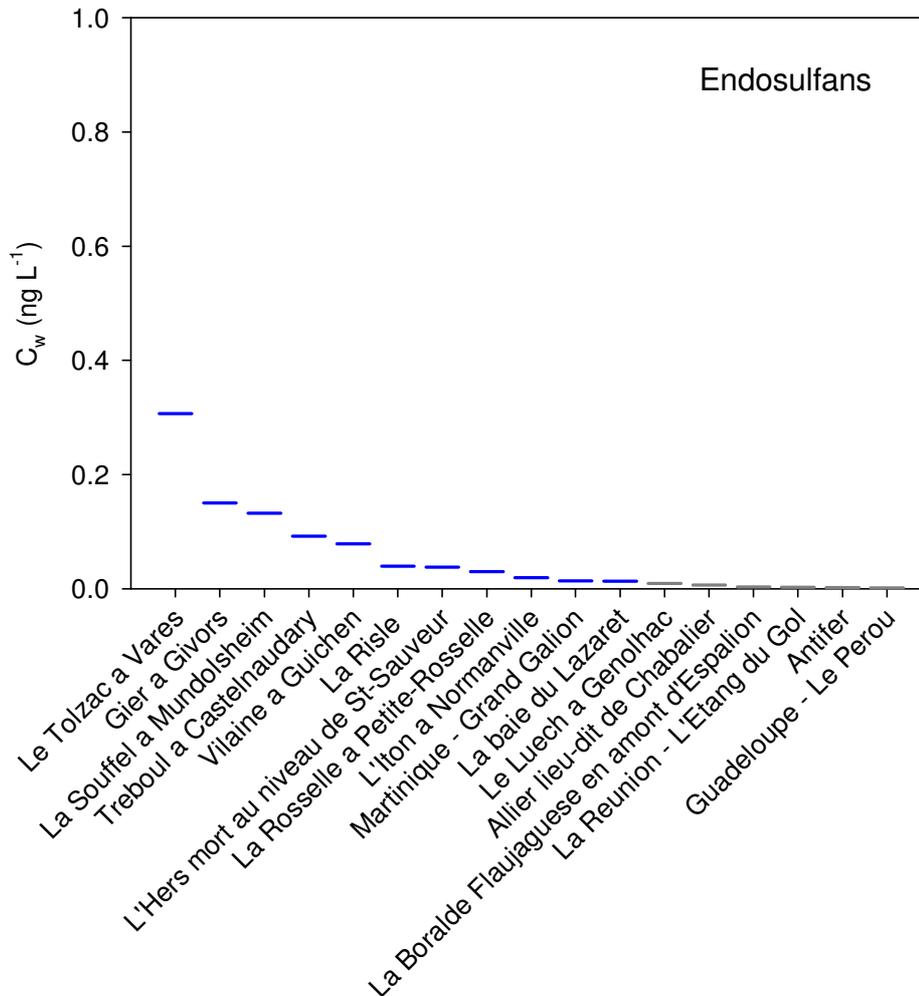


Figure 24 : Concentrations (C_w en $ng.L^{-1}$) dissoutes d'endosulfans (somme des isomères α et β) estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » et présentées dans l'ordre décroissant des concentrations. Les concentrations inférieures à la LQ sont en gris

Concentrations en cyclodiènes dissous

Le dieldrine est le cyclodiène le plus régulièrement détecté et présent à des concentrations dissoutes les plus élevées (Figure 25). L'isodrine n'est jamais détecté. L'aldrine et l'endrine le sont moins régulièrement que le dieldrine et en concentrations plus faibles. Dans tous les cas, même avec une concentrations dissoute d'approximativement 1 ng.L^{-1} pour le site du Perou en Guadeloupe, les cyclodiènes sont présents à des concentrations bien inférieures aux NQE-MA Eaux douces (10 ng.L^{-1}) et marines (5 ng.L^{-1}). Les NQE-MA sont, quant à elles, données pour la somme des concentrations des 4 cyclodiènes : l'aldrine, le dieldrine, l'endrine et l'isodrine. Il est intéressant de noter que les concentrations en dieldrine sur les sites de Guadeloupe et Martinique sont plutôt hautes par rapport aux résultats obtenus sur ces sites pour la plupart des autres contaminants. Il faut aussi noter que les concentrations dissoutes estimées sont plus incertaines pour ces composés que pour lesquels les K_{pw} sont connus.

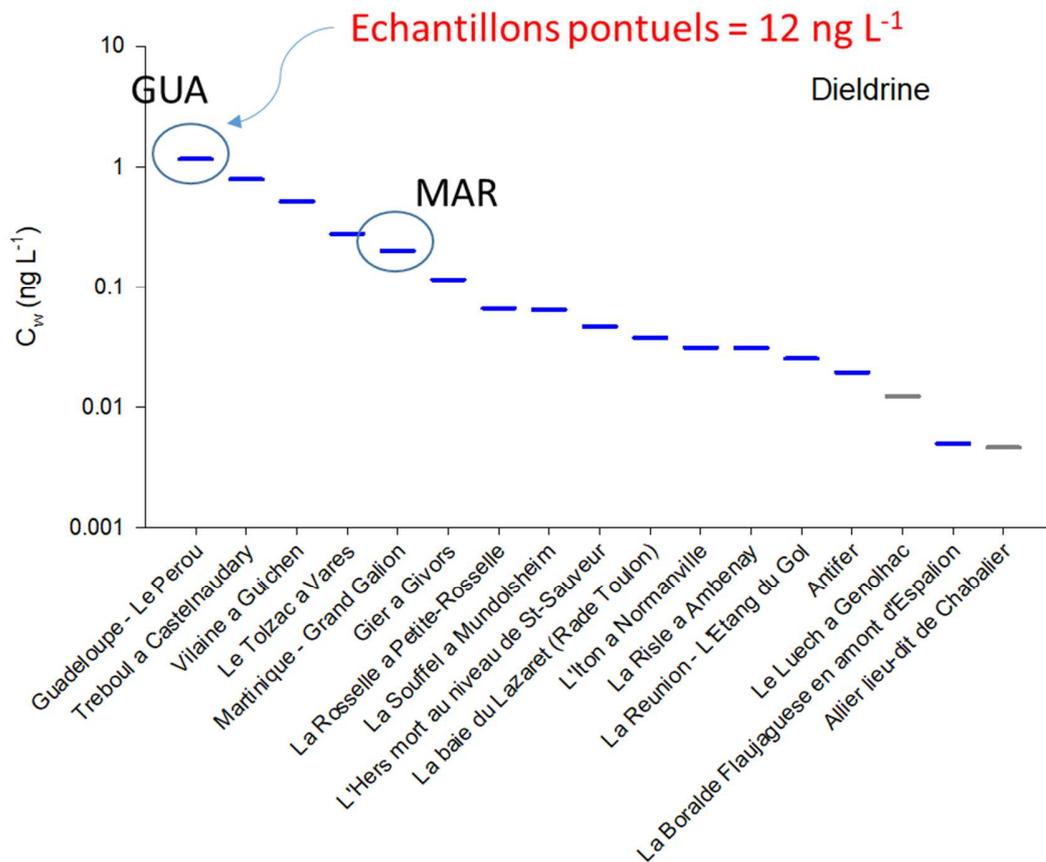


Figure 25 : Concentrations (C_w en ng.L^{-1}) dissoutes de dieldrine estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » et présentées dans l'ordre décroissant des concentrations. Les concentrations sous les LQ sont en gris

Concentrations en hexachlorocyclohexanes (HCH) dissous

L'isomère γ est l'isomère prépondérant des hexachlorocyclohexanes sur la plupart des sites et représente entre 60 et 90 % de la concentration total dissoute des 4 isomères du HCH quantifiés. La concentration en γ -HCH dissous varie de quelques ng.L^{-1} pour la Vilaine, la Rossel et la Souffel et des concentrations inférieures à $0,1 \text{ ng.L}^{-1}$ pour les sites de la baie du Lazaret, le Luech et l'étang du Gol à la Reunion (Figure 26). Deux sites, cependant, se distinguent des autres par une distribution différente des isomères. Il s'agit des sites de Martinique et Guadeloupe, où l'isomère β est dominant et avec une concentration élevée qui atteint la centaine de ng.L^{-1} sur le site du Perou Père. Il s'agit d'ailleurs du seul site qui dépasse, à la faveur du seul isomère β , la NQE-MA pour la somme des HCH de 20 ng.L^{-1} . Tous les autres sites sont un ordre de grandeur ou plus en dessous de la NQE-MA.

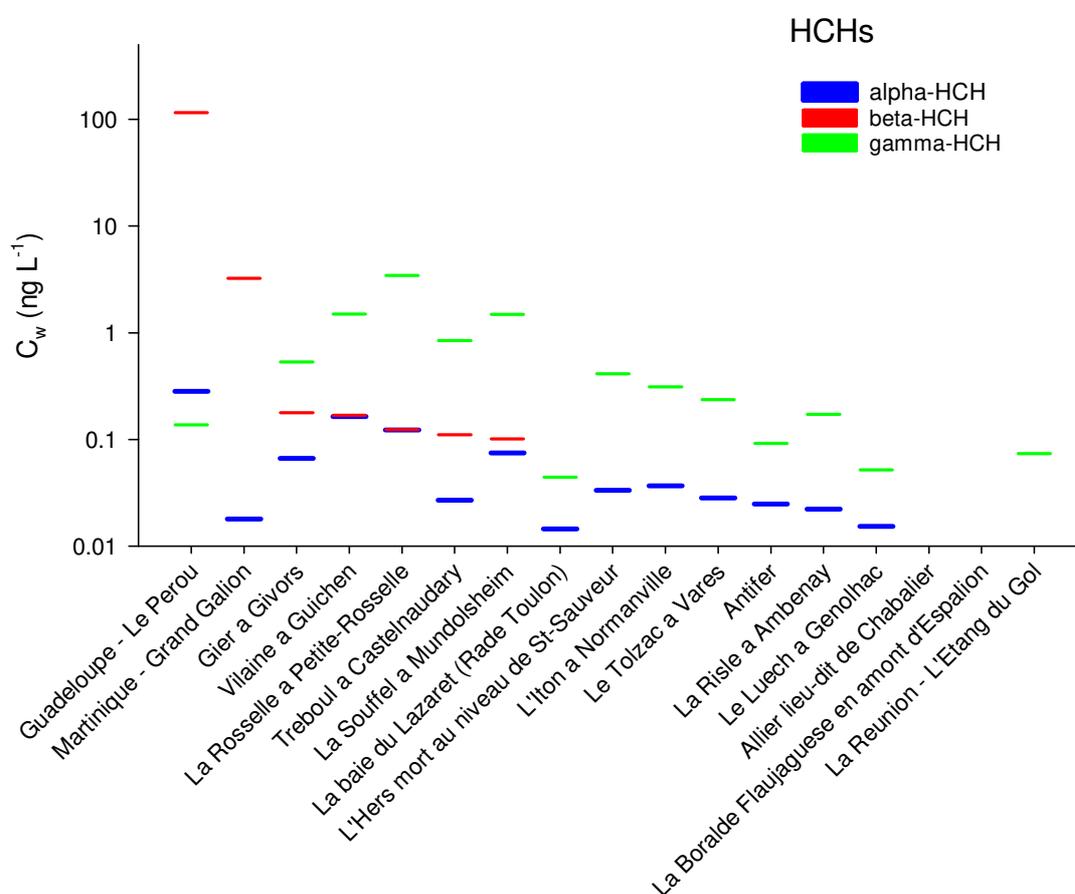


Figure 26 : Concentrations (C_w en ng.L^{-1}) dissoutes de 3 isomères de l'hexachlorocyclohexane estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » et présentées dans l'ordre décroissant des concentrations

Concentrations en DDTs dissous

La somme des DDTs pour chaque site correspond à une concentration inférieure à la NQE-MA (25 ng.L^{-1}) d'au moins un facteur de 100. La somme des concentrations en DDTs n'excède pas 0.2 ng.L^{-1} sur la Vilaine, Treboul, Gier ou Souffel (Figure 27) et quelques pg.L^{-1} sur les sites de L'Allier et du Pérou en Guadeloupe. Le p,p' -DDE, un des produits de dégradation du DDT présente dans presque tous les cas les concentrations les plus élevées. Dans le cas d'une contamination ancienne ou d'une contamination résultant du phénomène du « long-range transport », le composé parent, p,p' -DDT est toujours retrouvé à des concentrations plus faibles. Or, ce n'est pas le cas pour les sites de Martinique et Guadeloupe. Ainsi, le ratio p,p' -DDE/ p,p' -DDT est de 0,67 et 0,71, respectivement pour les sites du Pérou et Grand Galion alors que il varie entre 1,8 et 9,3 (médiane de 2,9) pour tous les autres sites

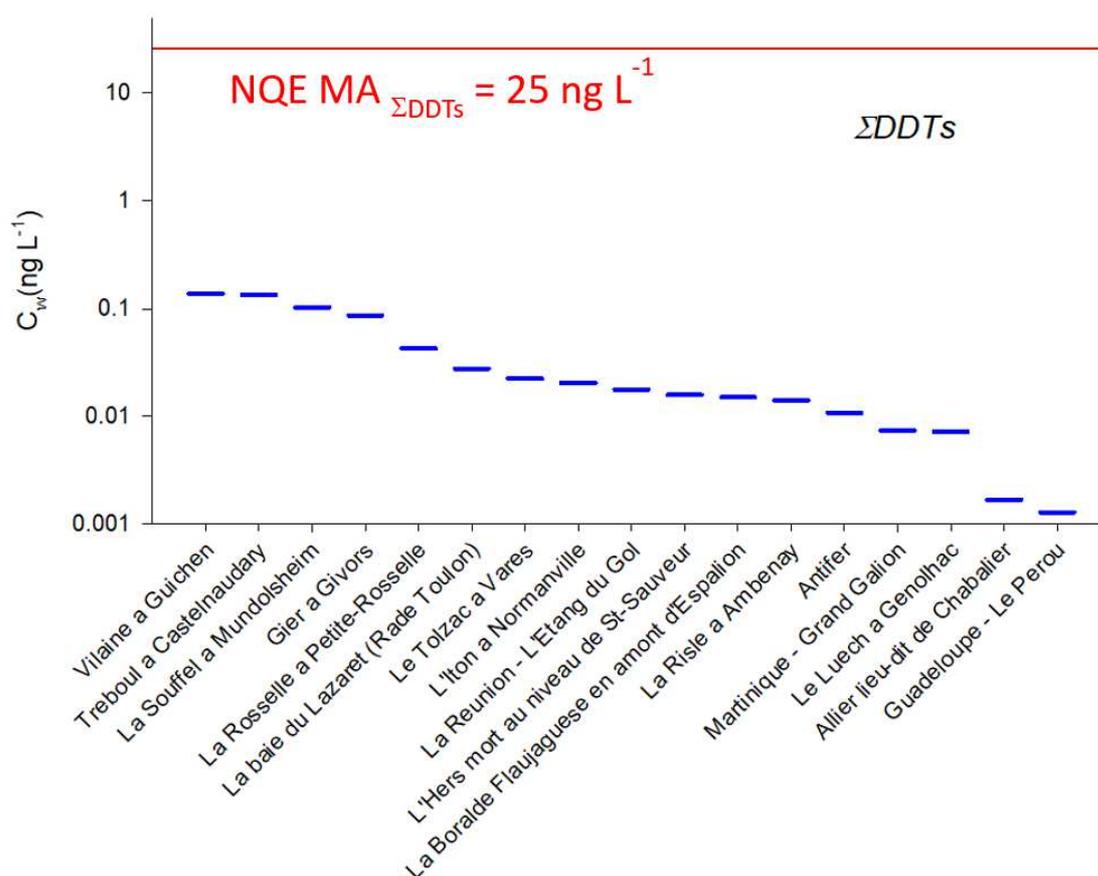


Figure 27 : Concentrations (C_w en ng.L^{-1}) dissoutes pour la somme de concentration des DDTs (p,p' -DDE, o,p' -DDD, p,p' -DDD, o,p' -DDT et p,p' -DDT) estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » et présentées dans l'ordre décroissant des concentrations

Concentrations en tributyl étain (TBT) dissous

Le suivi du TBT est une autre illustration de l'intérêt de l'utilisation d'EIP pour échantillonner le milieu aquatique. Les NQE-MA établies pour le TBT sont relativement basses et difficiles à atteindre par de l'échantillonnage ponctuel de routine. Dans les extraits de membranes silicone, les LQ estimées pour le DDT sont de l'ordre de quelques voire inférieures au pg.L^{-1} (Figure 28). L'échantillonnage avec les membranes silicone et par prélèvement ponctuel permettent de déterminer des concentrations de TBT proches de ou supérieures à la NQE-MA pour le milieu marin ($0,2 \text{ ng.L}^{-1}$) sur les sites de la Baie du Lazaret et d'Antifer. La concentration dissoute estimée pour le TBT pour la Baie du Lazaret est proche de 1 ng L^{-1} . La moyenne des échantillons ponctuels est un peu plus élevée mais dans le même ordre de grandeur. La différence entre les deux peut trouver plusieurs explications : changements temporels de concentration ; échantillonnage de la fraction dissoute par les membranes alors que les analyses des échantillons ponctuels portent sur la fraction totale, erreur/incertitude sur les K_{pw} . En considérant ces sources potentielles d'erreur, les résultats montrés sur la Figure 28 sont plutôt satisfaisants. Des différences plus conséquentes entre les concentrations déterminées à partir des membranes silicone et des échantillons ponctuels peuvent être cependant observées sur les sites de la Rosselle et de l'Hers mort : sur ces sites, les concentrations déterminées à partir des membranes sont clairement inférieures à celles déterminées par échantillonnage ponctuel avec le ponctuel. Pour tous ces sites eaux douces, les concentrations estimées à partir des membranes SR sont inférieures à la NQE-MA pour les eaux douces ($1,5 \text{ ng.L}^{-1}$). L'échantillonnage ponctuel sur le Rossel indique potentiellement des concentrations en TBT proche de cette NQE-MA.

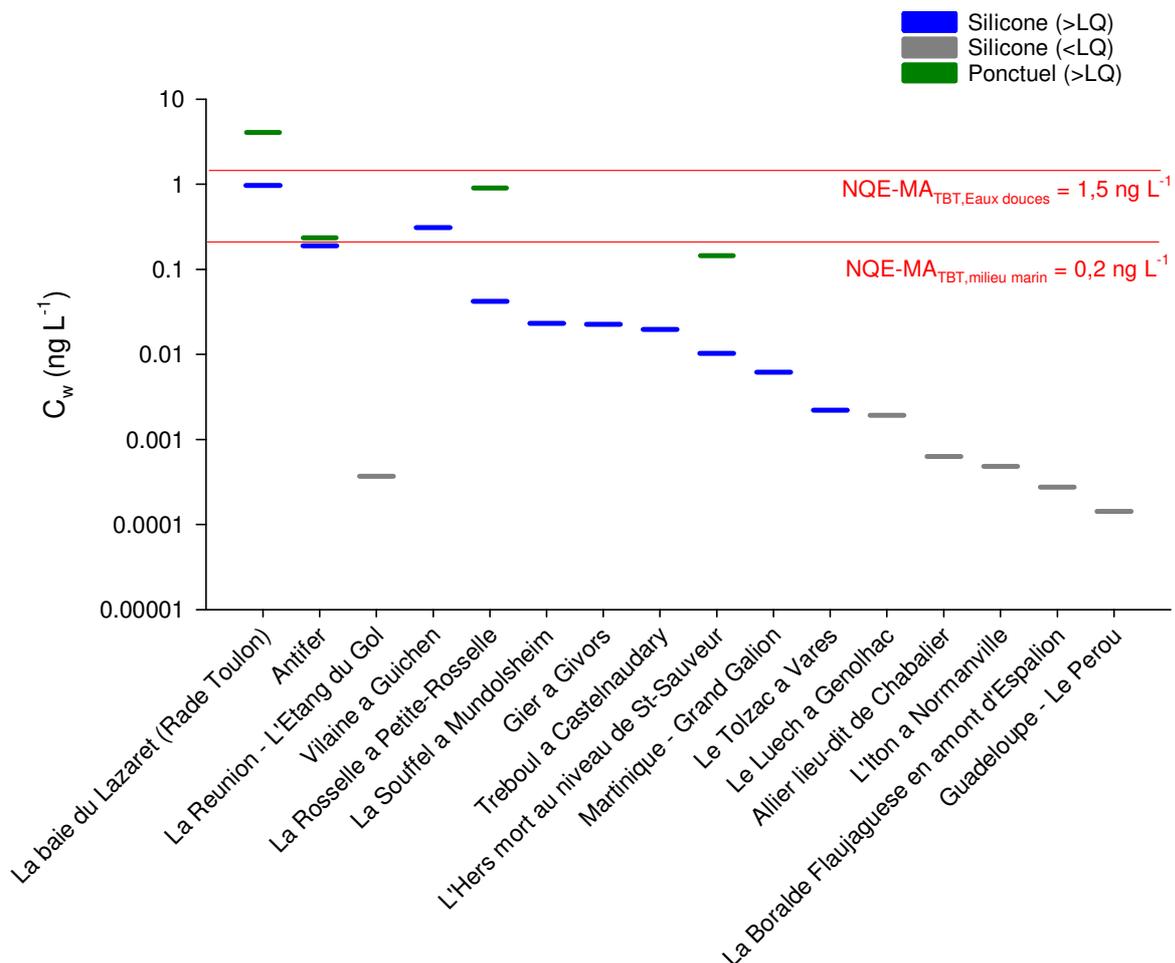


Figure 28 : Concentrations (C_w en $ng.L^{-1}$) en TBT dissous estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » et présentées dans l'ordre décroissant des concentrations et les sites marins en premier

Concentrations en bifénox dissous

Comme mentionné précédemment, le bifénox n'est détecté sur aucun site. Les LQ se situent dans une gamme allant de 0,032 à 0,44 $ng.L^{-1}$. Ces valeurs sont très inférieures aux NQE-MA de 12 et 1,2 $ng.L^{-1}$ pour les eaux de surfaces intérieures et les autres eaux de surface, respectivement.

Concentrations en dichlorvos dissous

Le dichlorvos a des NQE-MA de 0,6 et 0,06 $ng.L^{-1}$ pour les eaux de surface intérieures et les autres eaux de surface, respectivement. La LQ dans l'eau pour les membranes silicone se situe autour de 12 $ng.L^{-1}$ en raison du faible K_{pw} attendu pour ce composé. Le vrai K_{pw} n'a pas été mesuré et ces LQ sont donc basées sur le K_{ow} (79 $L.kg^{-1}$). Avec un faible K_{pw} , l'échantillonnage se fait à l'équilibre et la LQ dépend du K_{pw} , de la LQ de l'analyse et du volume de la membrane silicone. Pour atteindre l'objectif d'une LQ < 1/3 NQE-MA,

il faudrait donc soit abaisser la LQ analyse et/ou augmenter le volume de l'échantillonneur. Enfin il est probable que l'échantillonnage du dichlorvos par le POCIS soit plus judicieux.

Concentrations en chlorfenvinfos dissous

La LQ dans l'eau pour les isomères du chlorfenvinfos se situe entre 0,033 et 0,44 ng.L⁻¹ et est bien plus basse que la NQE-MA pour les eaux de surface établie à 100 ng.L⁻¹. Le chlorfenvinfos n'est détecté sur aucun site et les LQ sont plus d'un facteur de 100 en dessous des NQE-MA.

Concentrations en heptachlore dissous

Les NQE-MA pour l'heptachlore sont extrêmement basses avec des valeurs de 0,0002 et 0,00001 ng.L⁻¹ pour les eaux de surface intérieures et les autres eaux de surface, respectivement. Ces NQE ne sont pas atteignables par l'échantillonnage passif effectué ici puisque les LQ dans l'eau se situe entre 0,018 et 1,2 ng.L⁻¹. De gros efforts sont nécessaires en termes de LQ des analyses pour atteindre ces niveaux de NQE.

Même si le K_{pw} de l'heptachlore n'est pas disponible, c'est un composé très hydrophobe et très probablement échantillonné de manière linéaire. Dans ces conditions (R_s proportionnel à l'aire d'échantillonnage), une augmentation de la surface ou durée d'échantillonnage pourrait aussi permettre un abaissement des LQ.

Concentrations en chlorpyrifos dissous

Les LQ dans l'eau pour le chlorpyrifos se situe entre 0,025 et 0,20 ng.L⁻¹ pour les sites où le composé n'est pas détecté. Cela représente un facteur de 100 ou plus en dessous de la NQE-MA. Sur les sites où il est détecté, les concentrations dissoutes sont de l'ordre de 0,5 ng.L⁻¹ pour l'Hers mort, 0,6 ng.L⁻¹ pour la membrane en dessus des LQ de la Réunion et une concentration sensiblement plus élevée et proche des NQE (10 ng.L⁻¹) pour le site sur la Vilaine. Il faut cependant rester prudent puisque les R_s ne sont calculés que pour une membrane sur la Vilaine avec un R_s bas et surprenant.

Concentrations en cyperméthrine dissous

Les LQ dans l'eau pour la cyperméthrine sont de l'ordre de 0,01 à 0,6 ng.L⁻¹ sur les sites où la cyperméthrine n'est pas détectée. Les NQE-MA sont très basses et de 0,08 et 0,008 ng.L⁻¹ pour les eaux de surface intérieures et autres eaux de surfaces, respectivement. Les membranes silicone nous permettent donc d'atteindre les NQE que de façon partielle. Comme pour l'heptachlore, une augmentation de la surface de l'échantillonneur et de la durée d'échantillonnage permettrait d'abaisser les LQ. La cyperméthrine est détectée à des concentrations supérieures à la NQE sur le site de la Souffel avec une concentration dissoute de l'ordre de 0,7 ng.L⁻¹. La concentration dissoute au-dessus des LQ déterminée à partir des membranes (1 sur 2) sur le Tolzac est estimée à 0,08 ng.L⁻¹. Pour rappel, le K_{pw} n'est pas disponible pour la cyperméthrine ce qui conduit à une incertitude sur l'évaluation de la valeur de concentration dissoute estimée.

Concentrations en heptachlore epoxide dissous

L'isomère trans n'est retrouvé que dans une des deux membranes exposées sur les sites de la Rosselle et dans les deux membranes de la Jalle de Blanquefort. La concentration dissoute estimée pour le site de la Rosselle est de 0,3 ng.L⁻¹. Pour la Jalle, il n'est pas possible de calculer une concentration dissoute puisque les R_s ne sont pas disponibles.

Concentrations en diflufénicanil dissous

Comme mentionné précédemment, le diflufénicanil est retrouvé sur plusieurs sites avec des masses accumulées dans les membranes silicone assez importantes. Le K_{pw} n'ayant pas été mesuré pour la silicone SSP, le K_{pw} utilisé pour le calcul de concentration dissoute a été déduit de celui mesuré pour la membrane silicone AlteSil™. Le logK_{pw} estimé de 3.2 L.kg⁻¹ est relativement bas, ce qui implique un échantillonnage à l'équilibre ou proche de l'équilibre dans la plupart des cas. Il s'agit donc aussi de traiter les concentrations dissoutes calculées avec précautions. Il est possible de voir sur la Figure 29 que neuf sites présentent des concentrations proches ou supérieures à la NQE-MA de 10 ng.L⁻¹. Pour la Risle, la concentration dissoute calculée est 8 fois supérieure à la NQE-MA. Il est intéressant de noter que l'ordre des sites rangées par ordre décroissant de concentration dissoute est très similaire à l'ordre obtenu en utilisant les masses accumulées, en raison de l'échantillonnage à l'équilibre dans la plupart des cas.

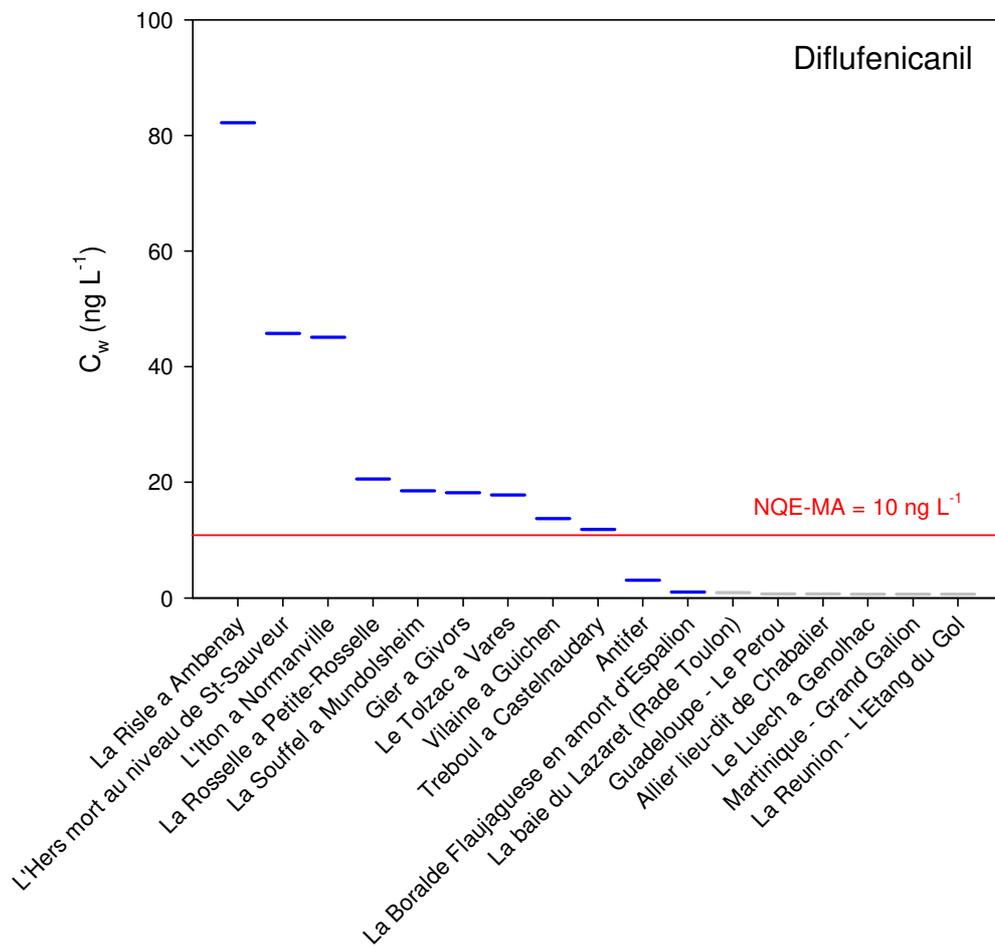


Figure 29 : Concentrations de diflufénicanil dissous estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » et rangées dans l'ordre décroissant des concentrations. Les symboles grisés représentent les LQ eau

Il reste cependant une incertitude non négligeable sur les niveaux de concentration estimés puisque le K_{pw} réel n'est pas connu. La figure ci-dessous présente des simulations d'estimation de concentrations dissoutes basées en faisant varier le K_{pw} entre 2,9 et 4,0, ce qui représente une fourchette relativement large de K_{pw} autour de notre valeur de départ de 3,2. Si la valeur sélectionnée de 3,2 est une surestimation, cela implique une sous-estimation des concentrations dissoutes. Si en revanche le vrai K_{pw} est plus haut, les concentrations calculées avec un $\log K_{pw}$ de 3,2 sont donc des surestimations. Même en utilisant un $\log K_{pw}$ de 4,0, les plus fortes concentrations estimées restent proches de la NQE-MA (moins d'un facteur de 10). Sans une connaissance précise du K_{pw} , les membranes silicone nous permettent donc (i) d'identifier les sites les plus contaminés, (ii) de différencier les sites qui méritent des investigations approfondies des sites qui ne présentent a priori pas de problèmes.

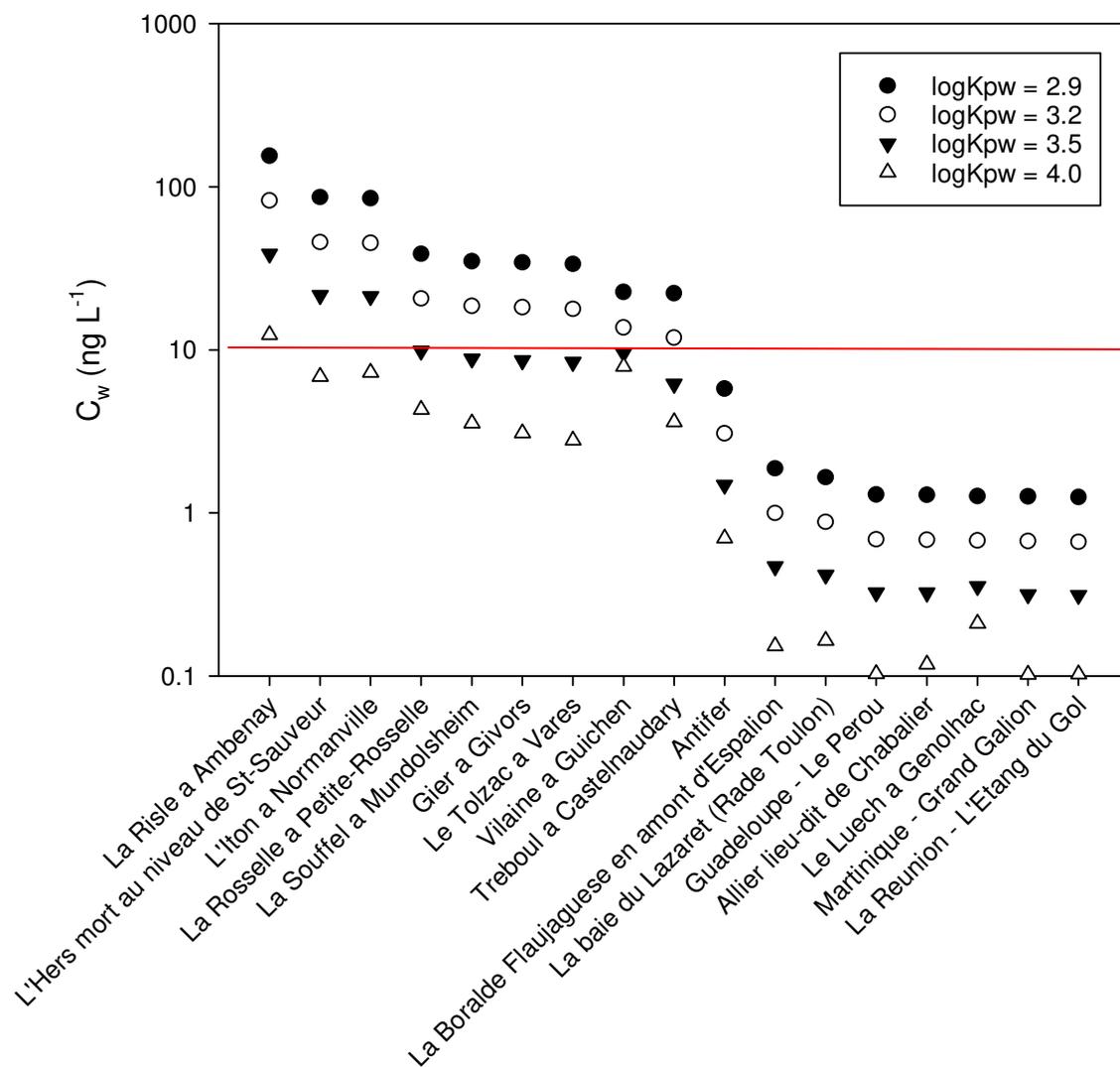


Figure 30 : Concentrations dissoutes de diflufenicanil estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » et rangées dans l'ordre décroissant des concentrations. Les simulations de concentrations conduites en utilisant des $\log K_{pw}$ de 2,9 ; 3,2 ; 3,5 et 4,0. La ligne de référence représente la NQE-MA de 10 ng.L^{-1} .

Concentrations en pendiméthaline dissous

Les concentrations dissoutes de pendiméthaline sur les sites du Tolzac, de l'Hers mort, du Treboul, et de la Vilaine sont inférieures à la NQE-MA de 20 ng.L^{-1} (avec une différence de moins d'un facteur de 10) (Figure 31). La concentration la plus forte est retrouvée pour le Tolzac. La molécule n'est pas retrouvée à une concentration supérieure à la LQ (LQ inférieures a 0,1 ng.L^{-1}) sur 5 sites dont la baie du Lazaret, l'Allier, l'étang du Gol, la Boralde et le site du Pérou Père. Le $\log K_{ow}$ de 5,4 a été considéré comme $\log K_{pw}$

puisque aucune valeur n'était disponible pour cette molécule dans la littérature. Comme sur la plupart des sites, l'échantillonnage est donc resté intégratif pour les molécules avec un $\log K_{pw}$ aussi élevé, les concentrations dissoutes sont relativement robustes. Il faudrait cependant confirmer que le K_{pw} est proche du K_{ow} .

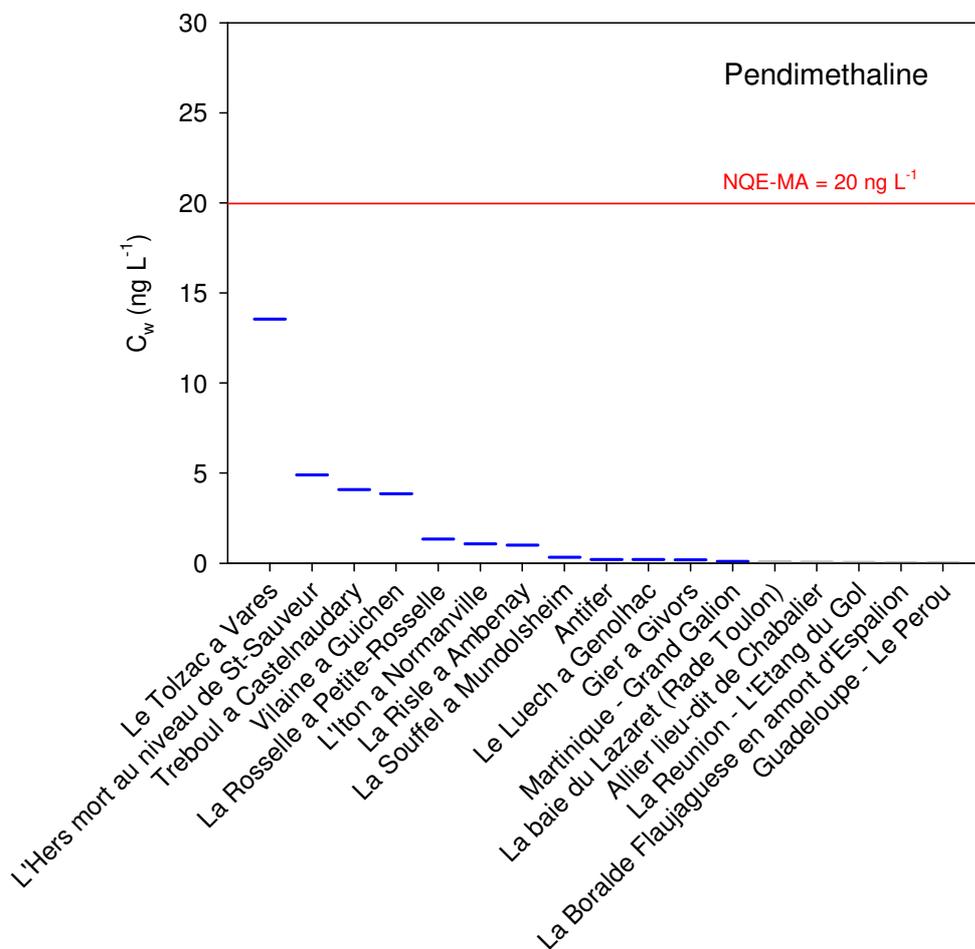


Figure 31 : Concentrations de pendiméthaline dissous estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » et présentées dans l'ordre décroissant des concentrations. La ligne de référence représente la NQE-MA de 20 ng.L⁻¹. Les symboles grisés représentent les LQ eau.

Concentrations en aclonifène dissous

L'utilisation des membranes silicone permettent de mettre en évidence la présence d'aclonifène sur certains sites, tels l'Hers mort, le Tolzac, la Vilaine, la Souffel et Pérou Père (Figure 32). Les concentrations estimées pour l'Hers mort et le Tolzac sont relativement proches de la NQE-MA (120 ng.L⁻¹) pour les eaux de surface intérieures. La plupart des autres sites présentent des concentrations inférieures aux LQ (avec des LQ de l'ordre de 0,2 ng.L⁻¹). Une valeur de $\log K_{pw}$ égale à celle du $\log K_{ow}$ de 3,7 a été utilisée pour les

calculs de concentrations dissoutes. Comme précédemment pour le diflufenicanil, l'incertitude sur le K_{pw} peut avoir un effet significatif sur les concentrations estimées. Il serait utile de connaître la valeur exacte du K_{pw} pour estimer de manière plus précise les concentrations dissoutes pour les sites relativement proches de la NQE-MA. Pour tous les sites où la concentration en aclonifène est inférieure à la LQ, ces dernières sont suffisamment basses pour que l'incertitude sur le K_{pw} n'influence pas la comparaison aux NQE-MA qui sont entre 2 et 3 ordres de grandeur supérieures aux LQ des membranes silicone.

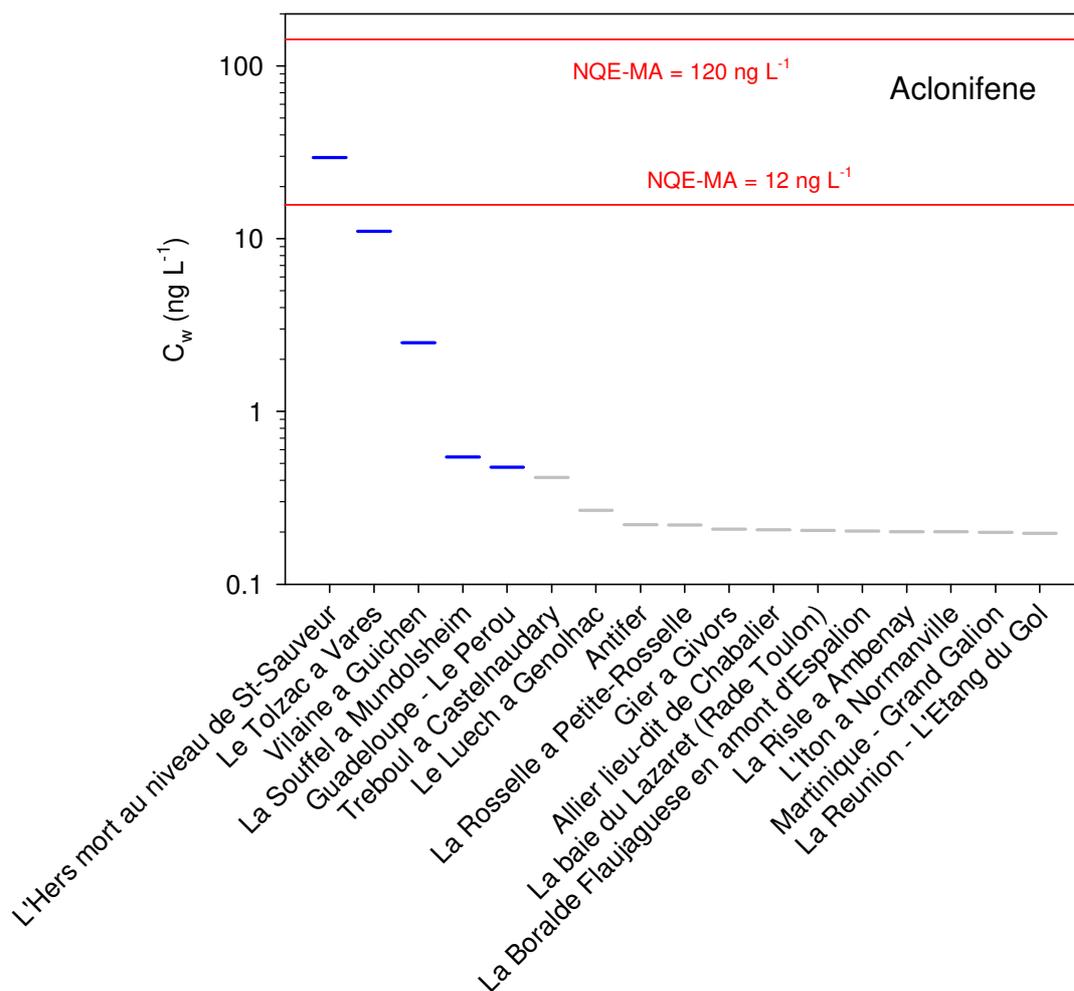


Figure 32 : Concentrations en aclonifène dissous estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » et présentées dans l'ordre décroissant des concentrations. Les lignes de référence représentent les NQE-MA de 120 et 12 ng.L⁻¹ pour les eaux de surface intérieures et autres eaux de surface, respectivement. Les symboles grisés représentent les LQ eau.

Concentrations en biphenyle dissous

La concentration en biphenyle dissous sur la Rosselle, le Gier, la Vilaine et la Souffel atteint des valeurs de l'ordre de 0,27-1,2 ng.L⁻¹. La concentration dissoute est inférieure aux LQ sur tous les autres sites avec une

LQ de 0,1 à 0,2 ng.L⁻¹. Bien qu'il y ait de l'incertitude sur la valeur de K_{pw} utilisée pour le calcul, ces niveaux de contamination sont bien inférieurs à la NQE-MA de 3,3 µg.L⁻¹.

Concentrations en oxadiazon dissous

Les concentrations estimées pour l'oxadiazon dissous à partir des membranes silicone sont dans la plupart des cas deux ordres de grandeur inférieures à la NQE-MA de 90 ng.L⁻¹ établie pour cette molécule (Figure 33).

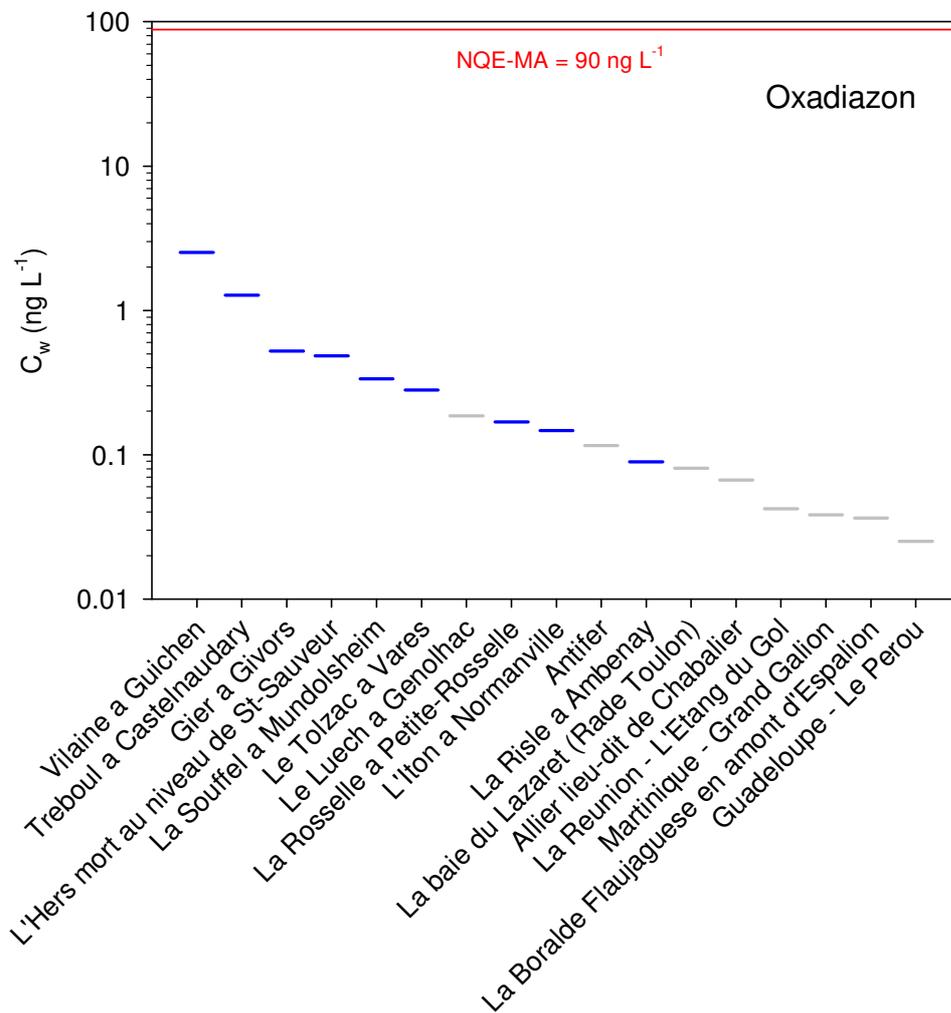


Figure 33 : Concentrations dissoutes d'oxadiazon estimées pour les sites de la campagne « multi-sites » et rangées dans l'ordre décroissant des concentrations. La ligne de référence représente la NQE-MA de 90 ng L⁻¹ pour les eaux de surface intérieures. Les symboles grisés représentent les LQ eau.

3. Apport des EIP pour une optimisation de suivi temporel

Dans cette partie nous présentons et discutons les résultats issus de l'étude temporelle réalisée sur les 3 stations du Gier, de la Jalle et du Clain pendant 1 an et pour les 2 EIP DGT et POCIS (représentations graphiques de l'ensemble en annexes 15, 16 et 17. L'objectif ici est d'étudier la variabilité annuelle de la contamination afin de cibler au mieux les périodes d'échantillonnage pour la surveillance chimique. Nous ne traitons ici que des résultats obtenus avec les POCIS car plus représentatifs de la contamination dans le temps (les résultats issus des échantillonnages ponctuels sont néanmoins laissés dans certaines figures à titre d'information). Pour permettre un traitement statistique robuste avec une matrice de données suffisamment renseignée, nous avons conservé les concentrations < LQ en les remplaçant par la valeur de la LQ ; et seuls les micropolluants avec une fréquence de quantification > 75% sur l'ensemble des campagnes ont été pris en compte.

3.1 Comment évolue la contamination chimique en fonction des saisons ?

Dans cette partie, nous utilisons, entre autres, des représentations graphiques sous forme de heatmaps (Figure 34, Figure 39 et Figure 45). Cette représentation permet d'identifier au travers d'un gradient de rouge les degrés de contamination : la couleur rouge représentant les périodes où les concentrations ont été les plus importantes. Ces traitements statistiques ont été effectués à partir de matrices de dissimilarité basées sur la distance Euclidienne puis selon une procédure de classification hiérarchique ascendante (CAH) selon le critère d'agrégation de Ward.

3.1.1 Variabilité annuelle de la pression chimique sur le site du Clain

Après le tri des données, 11 pesticides ont pu être étudiés durant la période de juin 2017 à juin 2018 sur le Clain. La Figure 34 illustre la variabilité annuelle des niveaux de contamination pour les 11 pesticides. Cette représentation permet de mettre en évidence les substances à cibler en fonction des saisons. Cette variabilité peut s'expliquer par les types de pression et les périodes d'usage des contaminants et aussi par l'hydrologie du site.

De fortes précipitations ont augmenté le débit moyen journalier du Clain de 5 m³/s jusqu'à 60 m³/s à partir de fin décembre 2017 (Annexe 18). Cet épisode de crue peut soit entraîner une dilution des contaminants dans le Clain, pour ceux introduits par des rejets bien localisés (e.g. rejets domestiques de station d'épuration), soit entraîner une concentration des contaminants dans le Clain, pour ceux apportés par lessivage des sols (e.g. rejets agricoles, de cultures ou d'élevage). Par exemple, après le début de cet épisode de crue, les concentrations en propyzamide (Figure 36) et chlortoluron (Figure 37), des herbicides utilisés dans des cultures d'hiver (type colza) ont significativement augmenté (en cohérence avec les fortes précipitations et le lessivage des sols). Nous observons que la terbutryne, simazine, atrazine, desethyl atrazine et deisopropyl atrazine ont des concentrations qui diminuent légèrement à partir de la campagne T14 (fin décembre). Par exemple, l'atrazine (Figure 35) passe de 4,7 ng/L à 0,6 ng/L entre décembre 2017 et fin janvier 2018. Un cas de contamination épisodique a été observé avec le métolachlore apparaissant en période d'étiage (Figure 38, allant jusqu'à 12 ng/L en avril 2017 et 18 ng/L en juin 2018). Cet herbicide est interdit depuis 2003 en France. Cependant son énantiomère S-

métolachlore est autorisé et la distinction des différentes formes d'énantiomères n'est pas possible avec nos méthodes analytiques. Une autre contamination épisodique a été observée avec le tébuconazole (allant jusqu'à 6,2 ng/L en avril 2018 et 6,8 ng/L en octobre). Aucune variation du régime hydrologique n'ayant été observée pendant cette période, ce pic de contamination est probablement lié à une utilisation de ce fongicide pour la culture de céréales.

Cette année de suivi a permis de mettre en avant que le site du Clain est soumis en particulier (mais pas exclusivement) à des pressions agricoles accentuées lors d'épisodes pluvieux intenses. Certaines des futures périodes d'échantillonnage gagneraient donc à être réalisées à la suite d'évènement pluvieux pour le suivi de ce type de pression. Bien sûr, la nature des substances à suivre gagnerait aussi à être optimisée en fonction du type de culture dans le bassin versant du Clain.

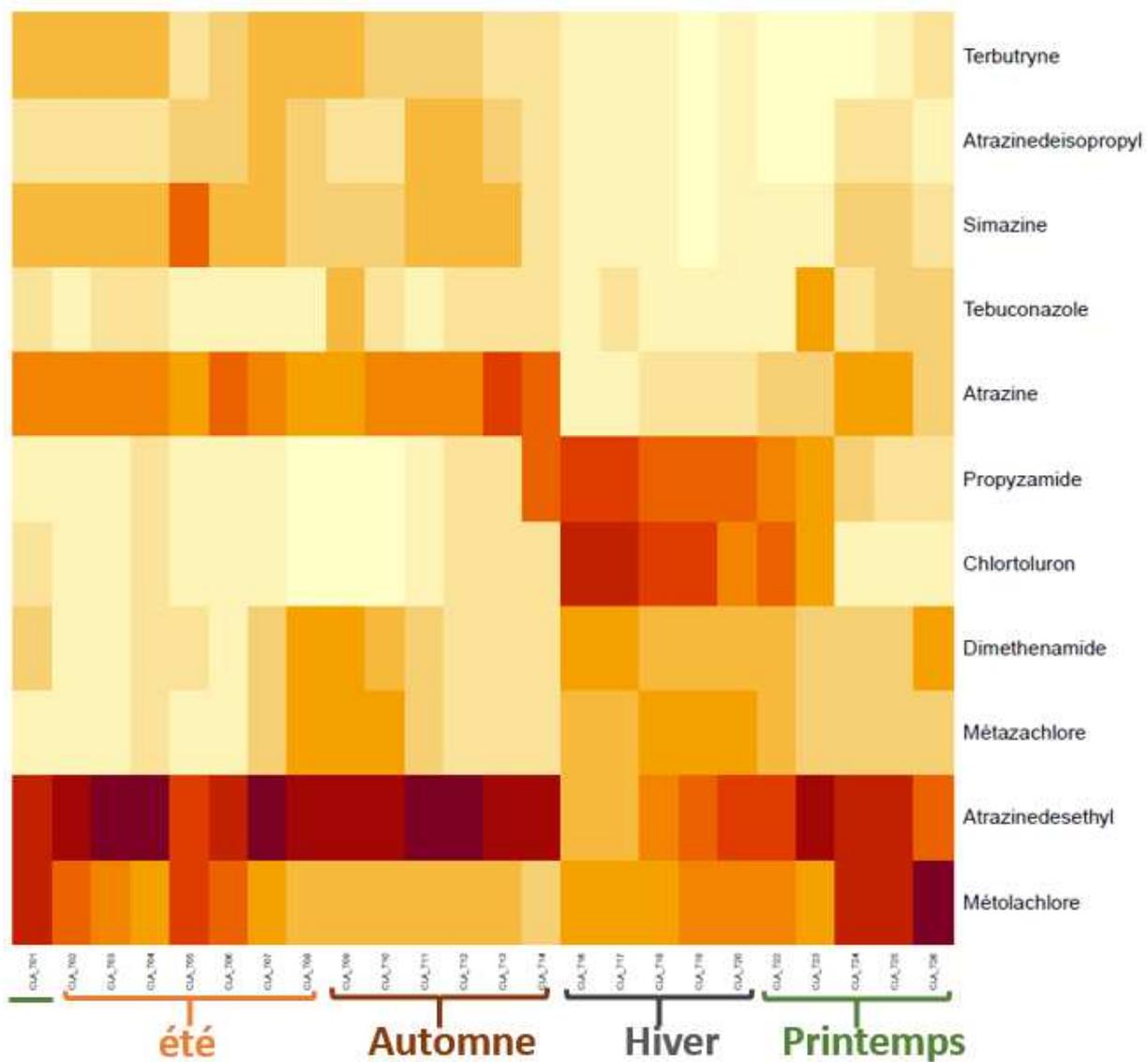


Figure 34: Représentations par heatmap de l'évolution des concentrations de 11 contaminants avec l'outil POCIS sur le site du Clain au cours des 26 campagnes de juin 2017 (CLA_T01) à juin 2018 (CLA_T26)

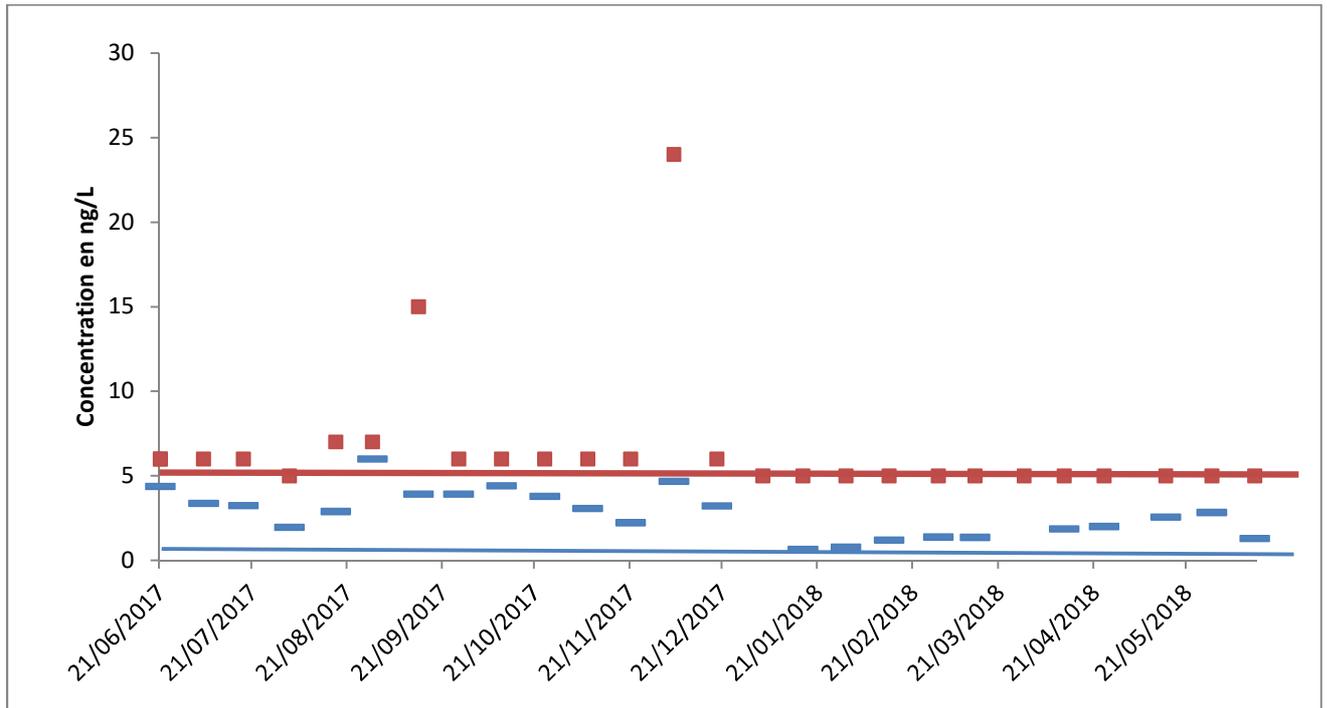


Figure 35: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en atrazine mesurées sur le site du Clain avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS

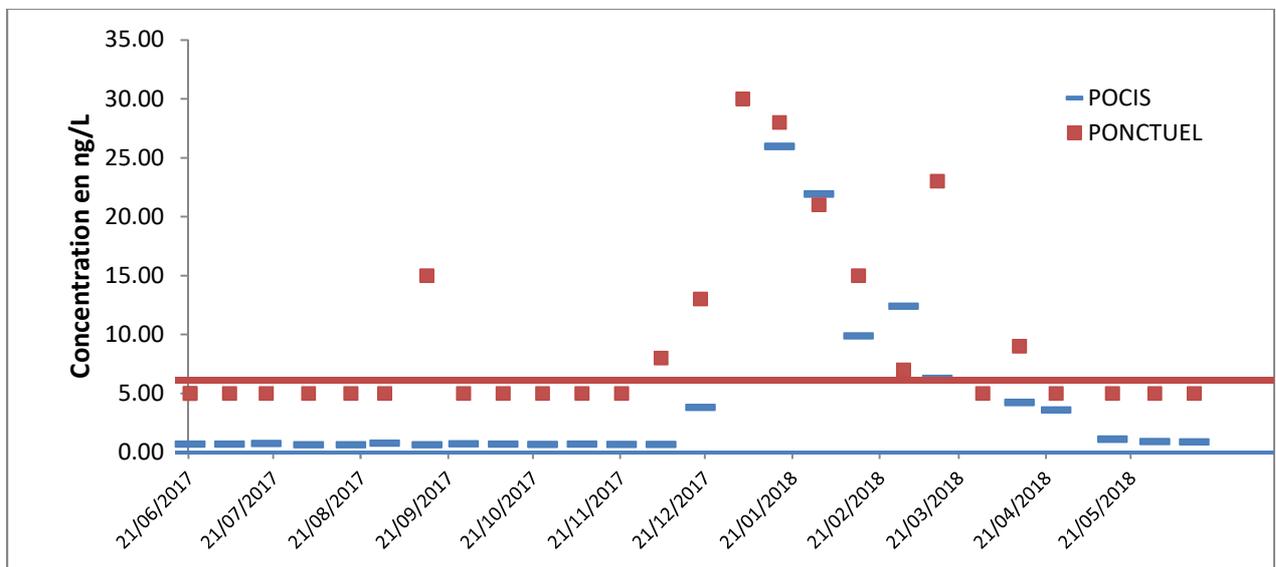


Figure 36: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en propyzamide mesurées sur le site du Clain avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS

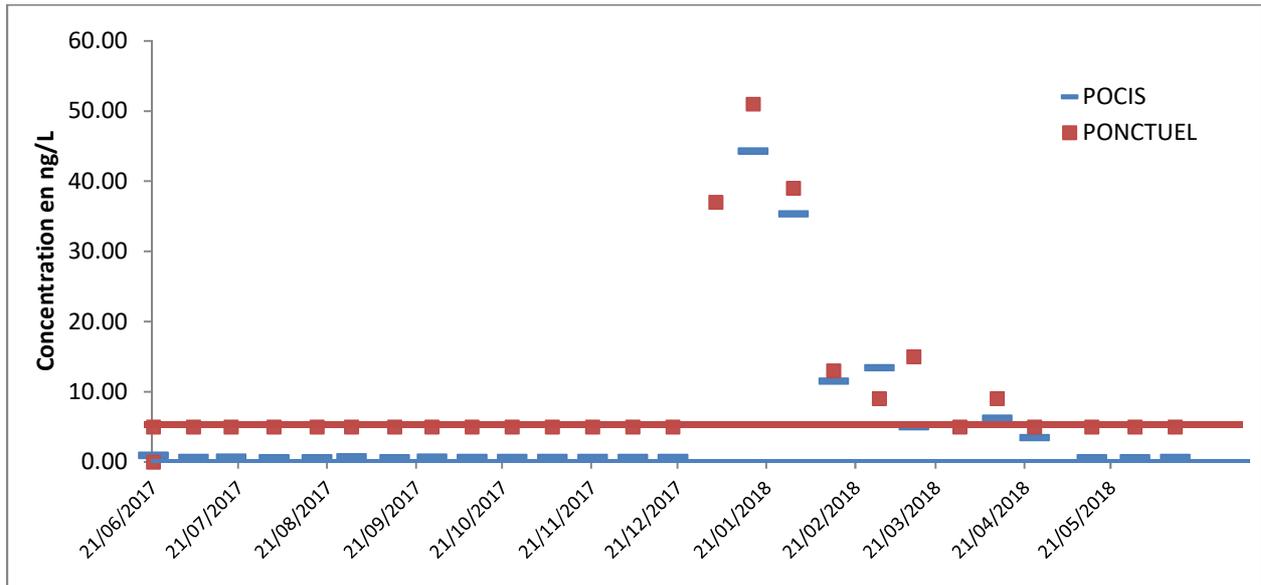


Figure 37: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en chlortoluron mesurées sur le site du Clain avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS

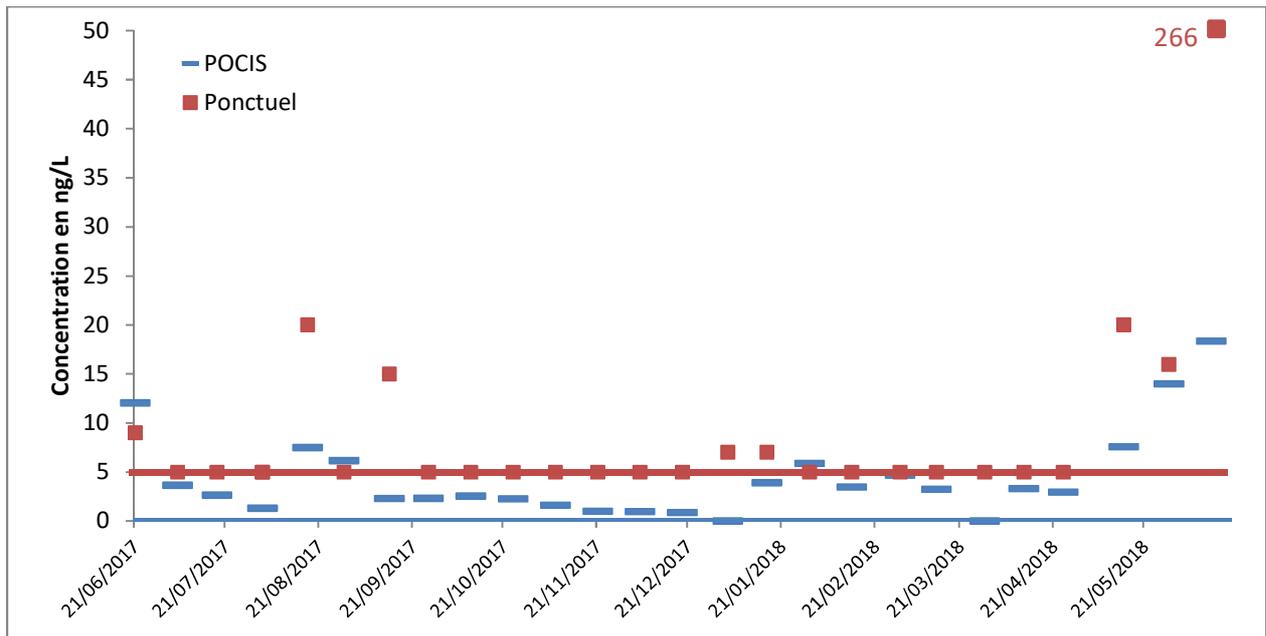


Figure 38: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en métolachlore mesurées sur le site du Clain avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS

3.1.2 Pression chimique de la Jalle au cours d'une année

Le deuxième site étudié est le site de la Jalle. Après le tri des données, 12 pesticides ont pu être étudiés durant la période d'avril 2017 à mai 2018 (Figure 39). Cette représentation permet de mettre en évidence les substances à cibler en fonction des saisons. Les conditions hydrologiques sur le site de la Jalle sont assez constantes avec quelques épisodes pluvieux de février (T20) jusqu'à fin avril 2018 (T24) avec un débit moyen journalier variant de 0,4 m³/s jusqu'à 3 m³/s (Annexe 18). Ces épisodes pluvieux entraînent l'augmentation de certaines concentrations en pesticide, notamment le métolachlore passe de 2,7 ng/L à 34,7 ng/L entre fin décembre 2017 et mai 2018. (Figure 38), probablement lié au lessivage des sols. Cependant ces épisodes pluvieux n'étant pas très forts, les concentrations en pesticides restent assez constante au cours du temps. Au contraire, cet épisode de crue a probablement entraîné un phénomène de dilution des contaminants Linuron avec des concentrations diminuant de 24 ng/L à 3,42 ng/L entre fin novembre 2017 et fin janvier 2018 (Figure 41) et Tébuconazole avec des concentrations diminuant de 13,4 ng/L à 1,3 ng/L entre fin décembre 2017 et mars 2018 (Figure 42) qui étaient probablement déjà présent dans le cours d'eau. A noter un pic de contamination du métazachlore (allant jusqu'à 16,9 ng/L en novembre 2017) (Figure 43) et du chlortoluron (allant jusqu'à 38,7 ng/L en juin 2018) (Figure 44) lié à une utilisation épisodique.

Cette année de suivi a permis de mettre en avant que le site de la Jalle semble avoir une contamination temporelle assez stable, très peu de pressions agricoles ont été observées sur ce site mais elles sont impactées par des épisodes pluvieux faibles. Tout comme le clain, certaines des futures périodes d'échantillonnage gagneraient donc à être réalisées à la suite d'évènement pluvieux pour le suivi de ce type de pression. Mais également la nature des substances à suivre gagnerait aussi à être optimisée en fonction du type de culture dans le bassin versant mais également en intégrant des contaminants liés à une activité urbaine.

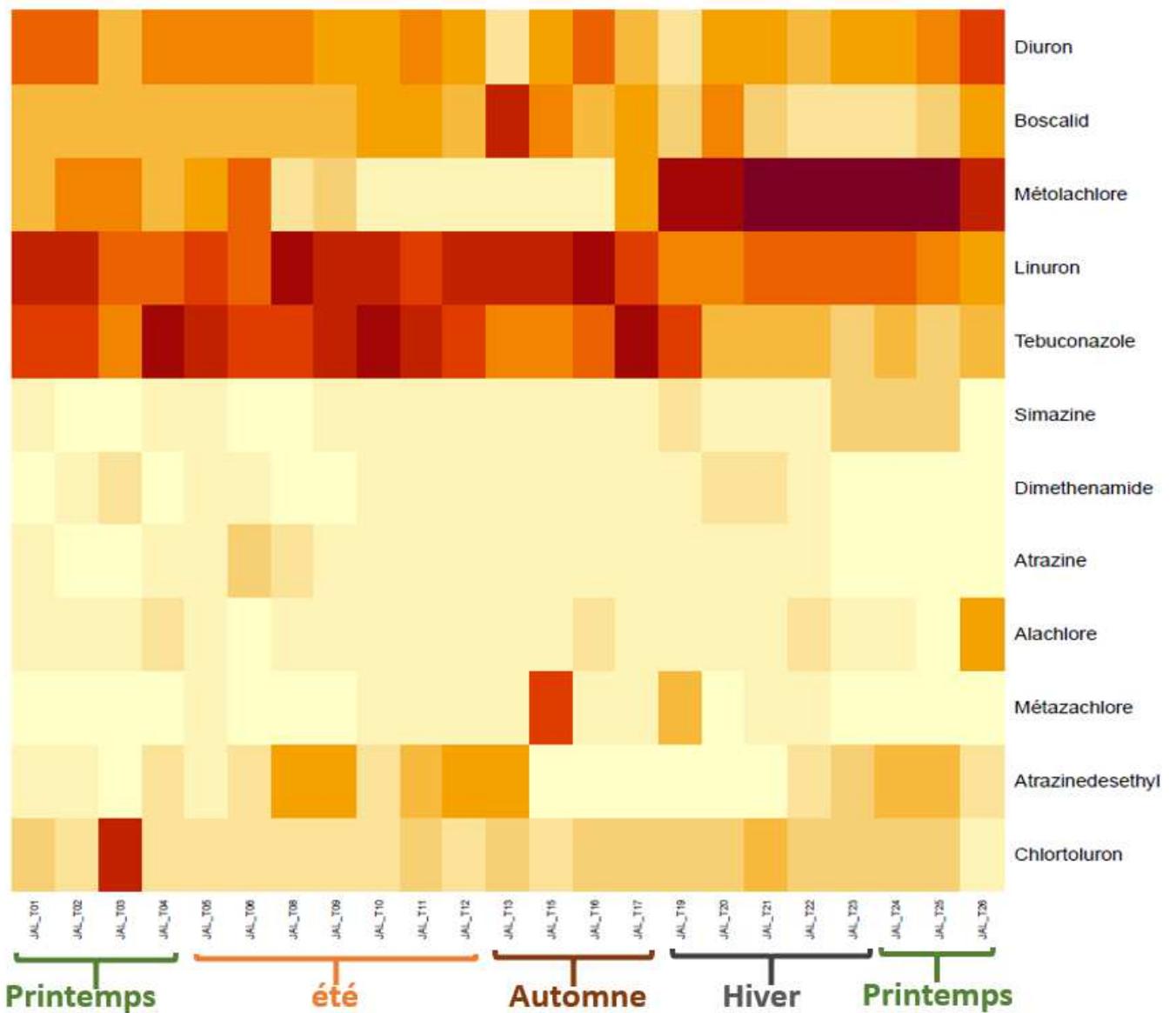


Figure 39: Représentation par heatmaps de l'évolution des concentrations de 12 contaminants avec l'outil POCIS sur le site de la Jalle au cours des 26 campagnes d'avril 2017 (JAL_T01) à mai 2018 (JAL_T26).

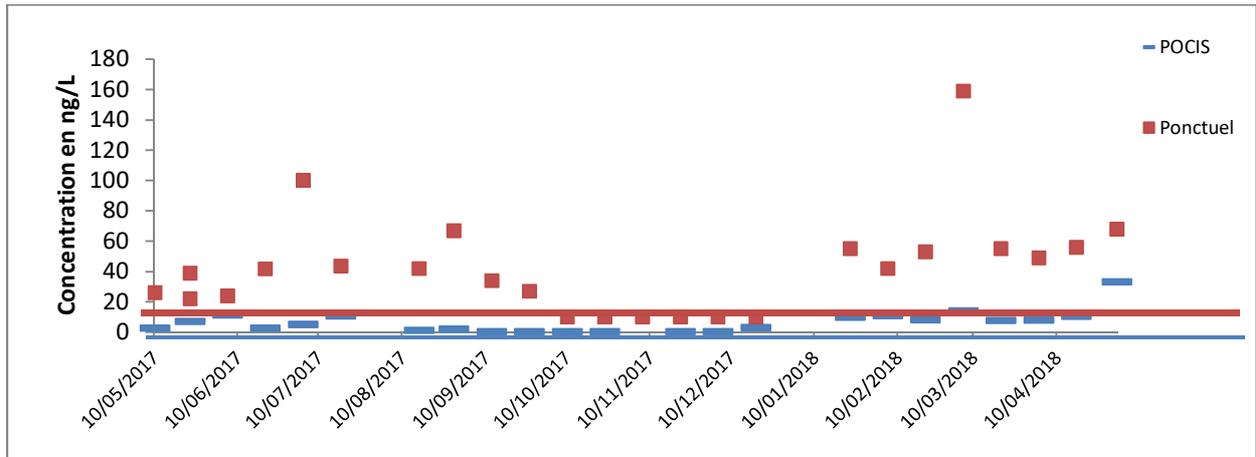


Figure 40: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en métolachlore mesurées sur le site de la Jalle avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS

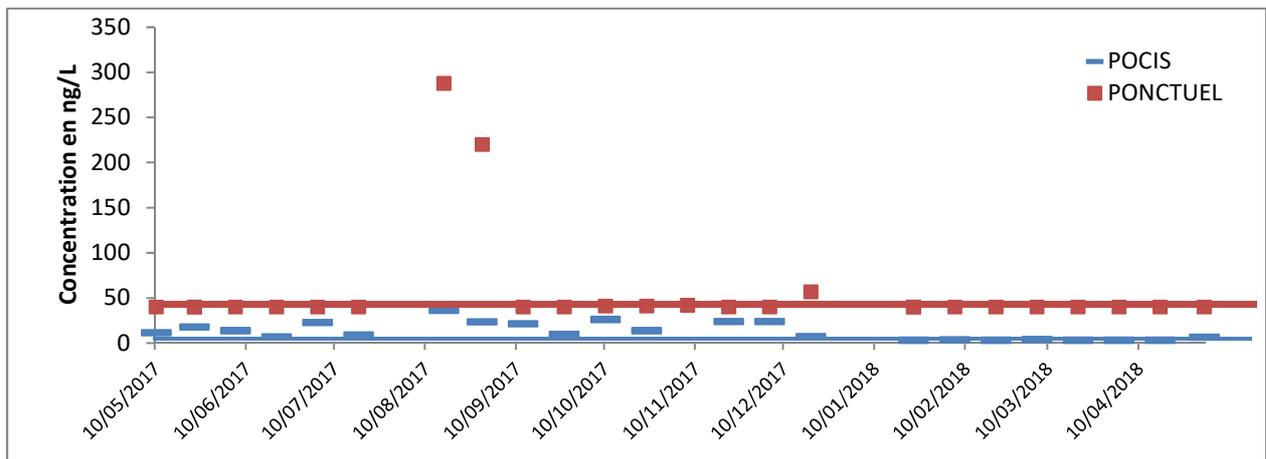


Figure 41: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en Linuron mesurées sur le site de la Jalle avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS

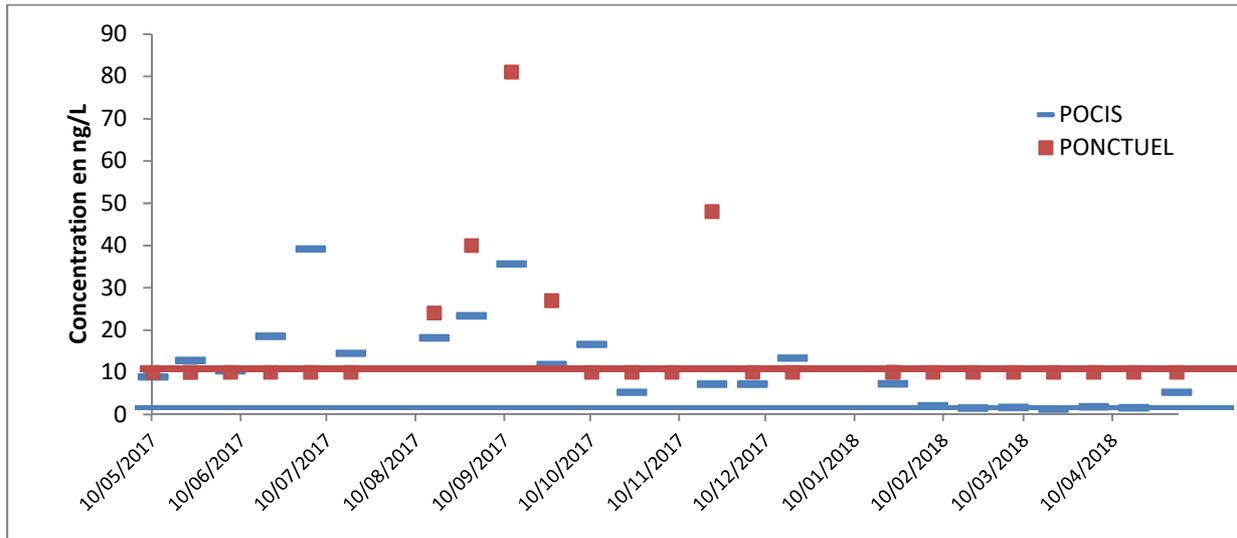


Figure 42: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en tébuconazole mesurées sur le site de la Jalle avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS

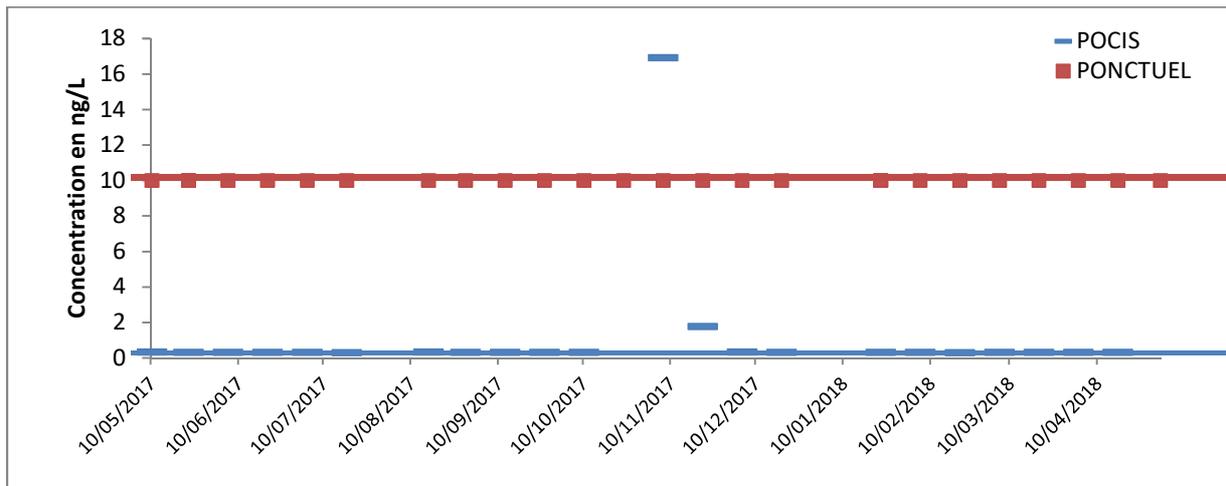


Figure 43: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en métazachlore mesurées sur le site de la Jalle avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS

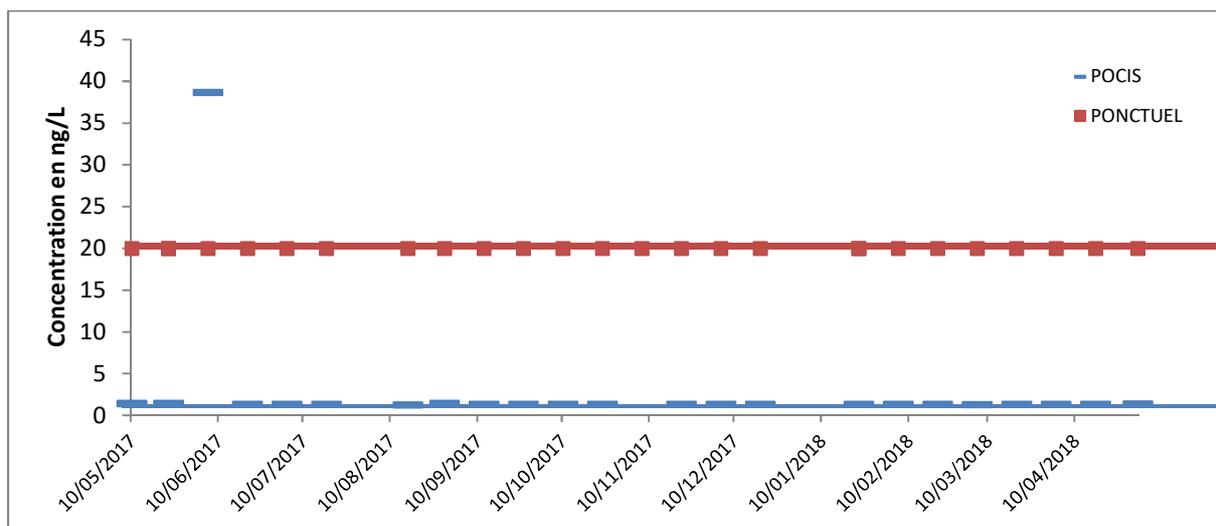


Figure 44: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en chlortoluron mesurées sur le site de la Jalle avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS

3.1.3 Pression chimique du Gier au cours d'une année

Le troisième site étudié est le site du Gier (Figure 45). Après le tri des données, 12 pesticides ont pu être étudiés durant la période de mai 2017 à mai 2018. Les conditions hydrologiques sur le site du Gier mettent en évidence 3 épisodes pluvieux importants : fin janvier (T17-18 avec un débit moyen journalier variant de 1 m³/s jusqu'à 9,5 m³/s) , mi-mars (T22-23 avec un débit moyen journalier variant de 2,5 m³/s jusqu'à 16 m³/s) et mi-mai (T25-26 avec un débit moyen journalier variant de 1 m³/s jusqu'à 8 m³/s) (Annexe 18). Une légère augmentation de la contamination en linuron est observée avec des concentrations augmentant de 20,1 ng/L à 44,6 ng/L entre septembre 2017 et décembre 2018 puis une diminution suite l'épisode pluvieux de fin janvier (concentrations diminuant jusqu'à 9,6 ng/L en février 2018) avant de ré-augmenter après l'épisode pluvieux de mi-mai (concentrations augmentant jusqu'à 71,8 ng/L ; Figure 46). Le deuxième épisode pluvieux de mi-mars entraîne une augmentation de la contamination en atrazine avec des concentrations augmentant de 0,4 ng/L à 6,3 ng/L entre mars 2018 et avril 2018 (Figure 47) et en diuron. Le dernier épisode pluvieux de mai augmente également la contamination de certains pesticides : tebuconazole, diméthanamide et l'exemple du métolachlore (concentrations passant de 0,3 ng/L à 49,4 ng/L entre août 2017 et septembre 2017 ; Figure 48). Ces augmentations de la contamination en pesticides peuvent s'expliquer par le lessivage des sols. Quelques cas de contamination épisodiques sont observés pour le métazachlore (concentrations passant de 0,3 ng/L à 4,5 ng/L entre septembre 2017 et fin octobre 2018) (Figure 49) et le chlortoluron (concentrations passant de 1,9 ng/L à 18,1 ng/L entre septembre 2017 et fin octobre 2018) (Figure 50).

Cette année de suivi a permis de mettre en avant que le site du Gier semble être soumis à une légère pression agricole accentuée lors d'épisodes pluvieux. Tout comme le Clain et la Jalle, certaines des futures périodes d'échantillonnage gagneraient donc à être réalisées à la suite d'évènement pluvieux pour le suivi de ce type de pression. Mais également la nature des substances à suivre gagnerait aussi à être optimisée

en fonction du type de culture dans le bassin versant mais également en intégrant des contaminants liés à une activité urbaine.

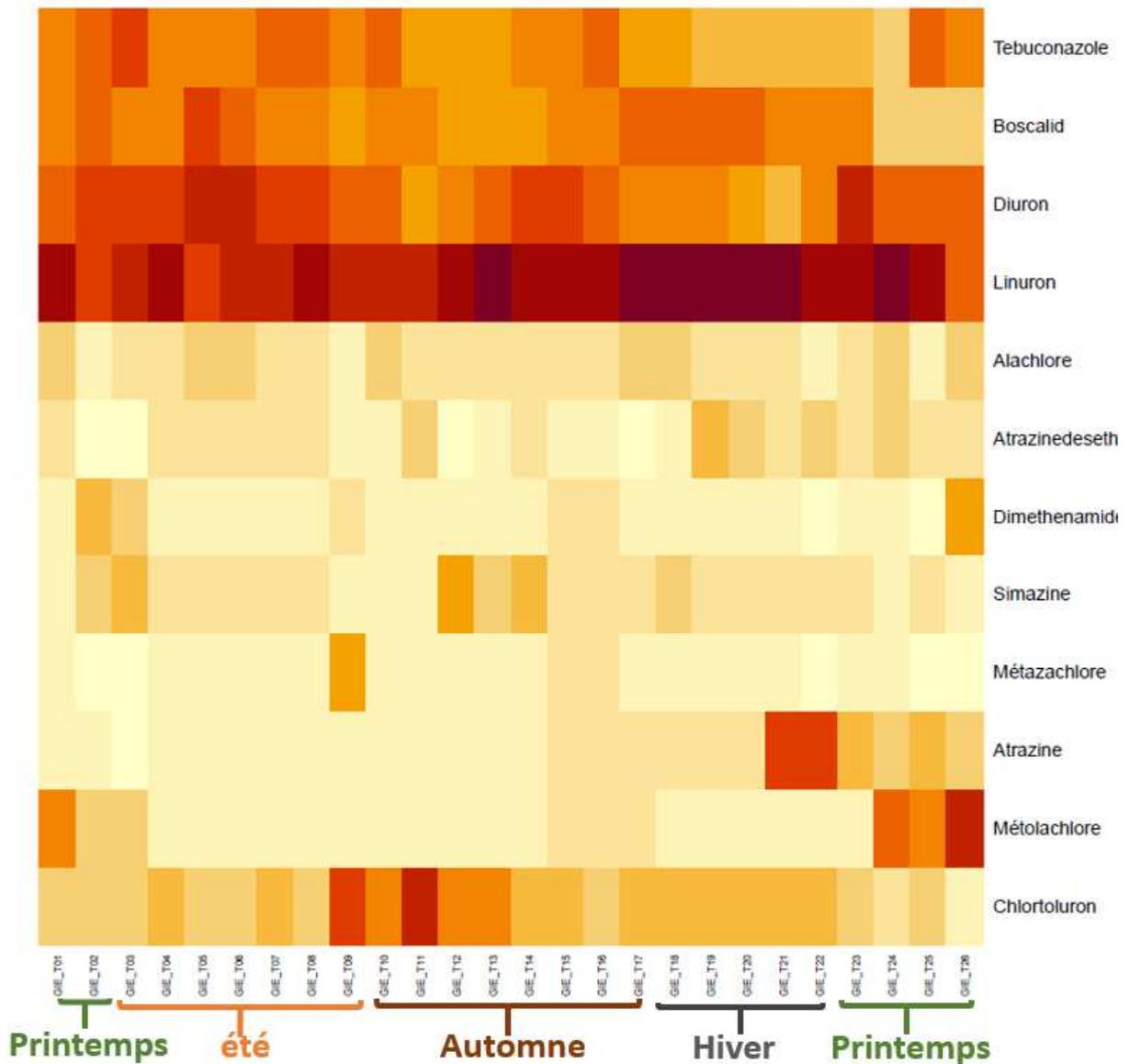


Figure 45: Représentation par heatmaps de l'évolution des concentrations de 12 contaminants avec l'outil POCIS sur le site du Gier au cours des 26 campagnes de mai 2017 (Gier_T01) à mai 2018 (Gier_T26).

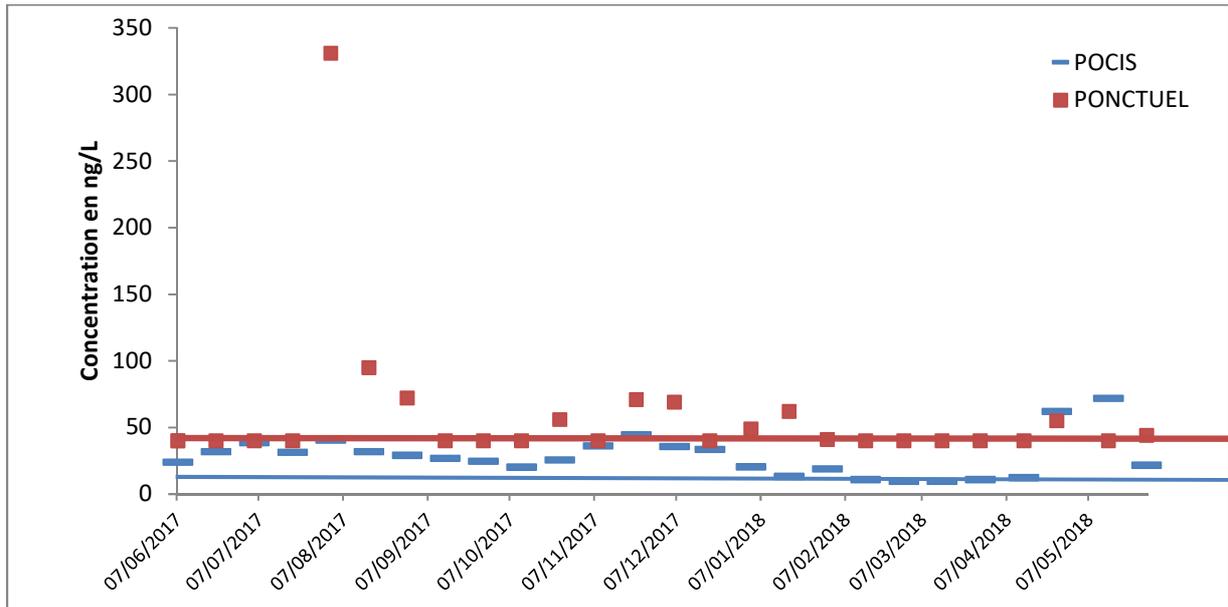


Figure 46: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en Linuron mesurées sur le site du Gier avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS

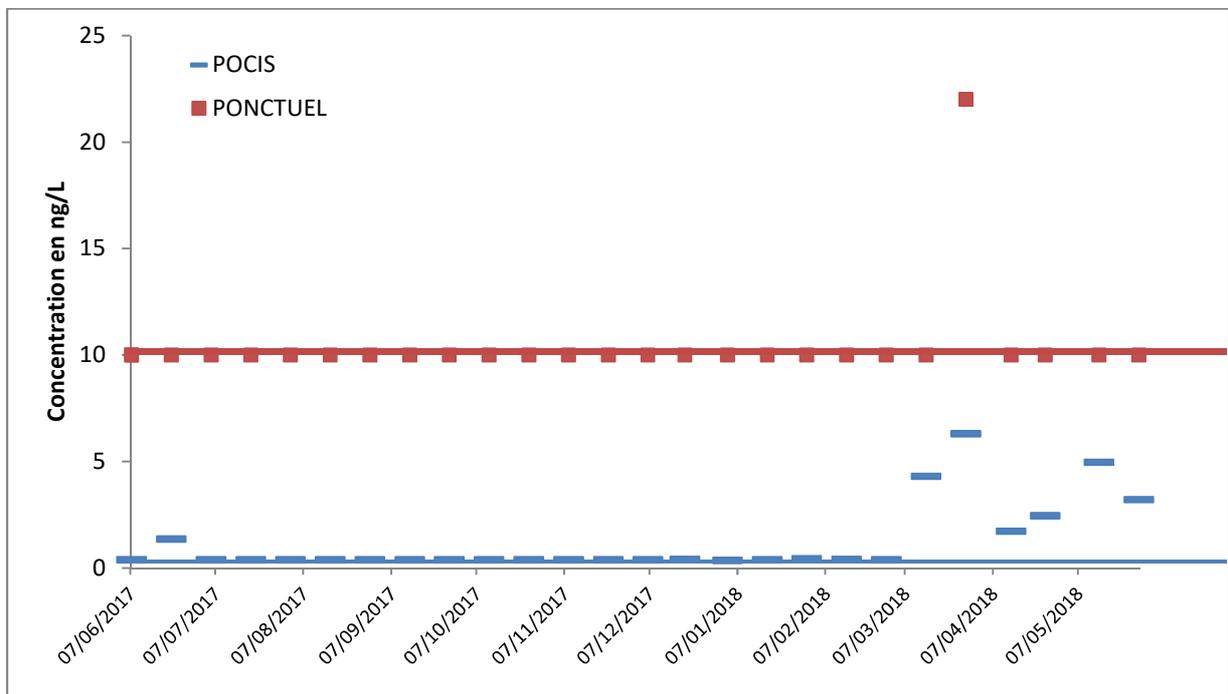


Figure 47: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en atrazine mesurées sur le site du Gier avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS

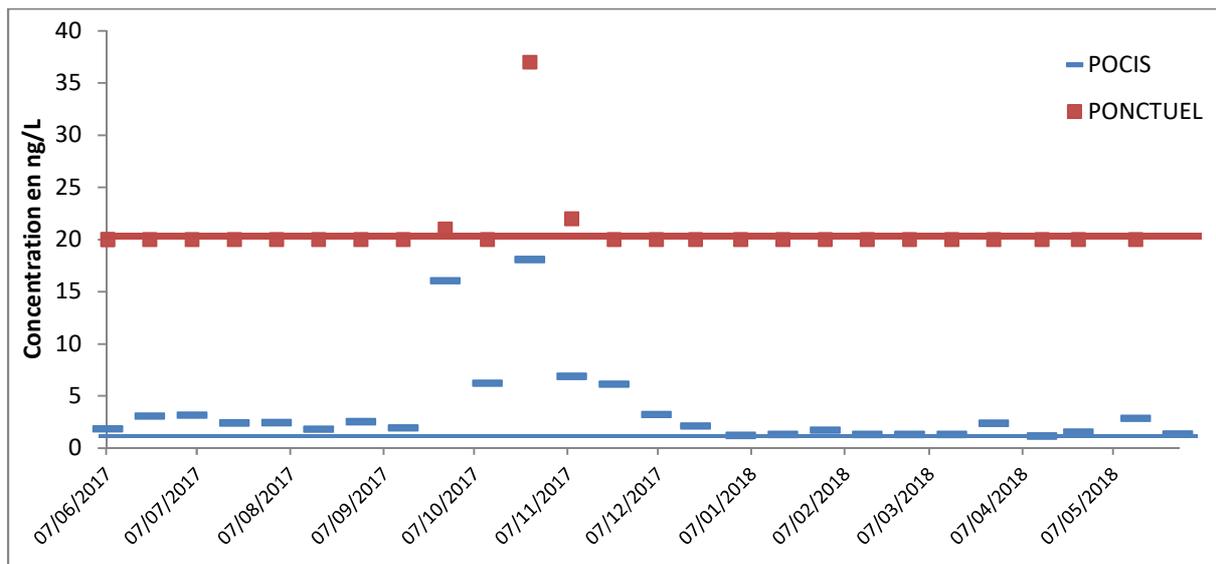


Figure 50: Représentation graphique des concentrations (en ng/L) en chlortoluron mesurées sur le site du Gier avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS

Pour conclure, les sites de la Jalle et du Gier étaient majoritairement soumis à des pressions urbaines. Celle-ci est plus importante en été en période d'étiage lorsque la part du débit du cours d'eau est majoritairement due au rejet de la STEU. Elle est également importante en hiver lorsque les performances des traitements biologiques conventionnels diminuent, de plus les conditions climatiques ne favorisent pas les dégradations dans le milieu (photodégradation, biodégradation, etc.). La surveillance de l'état chimique des cours d'eau se base sur le suivi de la contamination des pesticides. Quelques cas épisodiques de contamination ont été mis en avant (printemps et fin automne) mais c'est principalement l'hydrologie des cours d'eau qui va conditionner ce niveau de contamination avec le lessivage des sols lors d'épisode pluvieux. Ainsi une surveillance chimique optimale doit prendre en compte l'occupation des sols (pression agricole ou urbaine) mais également l'hydrologie du cours d'eau pour estimer les périodes les plus propices à recevoir les plus fortes contaminations.

4. Classification des sites en fonction de leur contamination (gradient spatial)

Dans cette partie nous traitons les résultats issus de l'étude multi-sites réalisée sur les 20 stations au cours d'une campagne de 14 jours, avec les 2 EIP (DGT, POCIS). Le traitement des résultats des contaminants suivis avec les silicones n'a pas été possible car trop de données étaient < LQ pour les ponctuels. L'objectif ici est d'étudier la classification des sites selon leur contamination et en comparant les informations obtenues par EIP versus échantillonnage ponctuel. Pour permettre un traitement statistique robuste avec une matrice de données suffisamment renseignée, nous avons conservé les concentrations < LQ en les remplaçant par la valeur de la LQ ; et seuls les micropolluants avec une fréquence de quantification > 75% (dans les EIP ou les échantillons ponctuels) sur l'ensemble des 20 sites ont été pris en compte.

4.1 Comparaison DGT versus échantillons ponctuels

Pour évaluer la capacité des DGT à classer les sites selon les concentrations en contaminants inorganiques, nous avons réalisé des heatmaps à partir des concentrations DGT et des concentrations ponctuelles. Les données ont été préalablement centrées réduites pour normaliser les niveaux de concentrations entre les contaminants inorganiques.

Cette représentation statistique, appliquée à une seule campagne sur chaque site (*Figure 51*) montre que pour le nickel, le zinc, le cadmium et le plomb, le classement des sites est identique entre DGT et ponctuel. Pour ces métaux, cela suggère également qu'il n'a pas eu de pics de contaminations qui auraient été susceptibles de modifier ces classements relatifs des sites. Aussi, pour ces métaux, bien que la fraction échantillonnée par la DGT soit différente de celle mesurée par un prélèvement ponctuel, cela ne modifie pas ce classement relatif des sites. En revanche, nous notons des classements qui diffèrent pour certains éléments (Cr, Cu et As) sur quelques sites. En effet, nous constatons que pour le chrome (Cr), le site de l'Escaut est considéré moins contaminé par rapport aux autres sites avec la DGT qu'avec l'échantillonnage ponctuel. Inversement, toujours pour le chrome sur le Clain mais également pour le cuivre sur l'Iton et l'arsenic sur la Rosselle, la DGT les classe comme relativement plus contaminés que les autres sites.



Figure 51 : Heatmaps des sites de l'approche multi-sites élaborée à partir des concentrations mesurées par DGT et par prélèvement ponctuel pour Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb et As.

Ces différences ponctuelles de classement relatif des sites pour ces éléments suggèrent l'intégration de pics de contaminations par les DGT et/ou une labilité contrastée de ces contaminants sur ces sites. Toutefois, la stratégie mise en œuvre sur l'approche multi-sites ne permet pas de préciser l'origine de ces différences.

4.2 Comparaison POCIS versus échantillons ponctuels

Comme pour les DGT, les résultats des ponctuels et des POCIS sont illustrés graphiquement avec des heatmaps, à la différence des DGT, nous avons appliqué une classification hiérarchique ascendante (CAH) des lignes selon le critère d'agrégation de Ward (Figure 52 et Figure 53). Suite au tri des données préalablement effectué, nous avons ainsi pu classer 16 sites sur la base de leur contamination par 20 micropolluants. Les 3 sites des DROM n'ont pas pu être pris en compte (EIP bloqués à la douane).

4.2.1 Classification des sites avec échantillonnage ponctuel

La figure heatmap issue des données des ponctuels (Figure 52) permet d'identifier 3 grands groupes de sites. Le premier groupe constitué des 5 sites les moins contaminés comprend le Luech, Allier, Boralde, Lazaret et Antifer. Ces sites ont été classés dans la catégorie Forêt et Marin. Ce traitement par heatmap permet également de regrouper les 5 sites les plus contaminés : Rosselle, Souffel, Jalle, Vilaine et Gier. Ces sites ont été classés dans la catégorie Urbain. Ceci se traduit par une contamination en composés pharmaceutiques plus importantes que sur les autres sites. Enfin, les 7 derniers sites présentent des contaminations plus spécifiques à certains micropolluants : Escaut, Tréboul, Iton, Risle, Clain, Hers et Tolzac. En effet, les exemples de la Tréboul, du Tolzac et de l'Hers mettent en avant une contamination importante en des micropolluants spécifiques : l'imidaclopride pour la Tréboul, le métolachlore et glyphosate pour l'Hers et le Tolzac. Ces sites ont été classés dans la catégorie Agricole et Mixte (entre urbain et agricole).

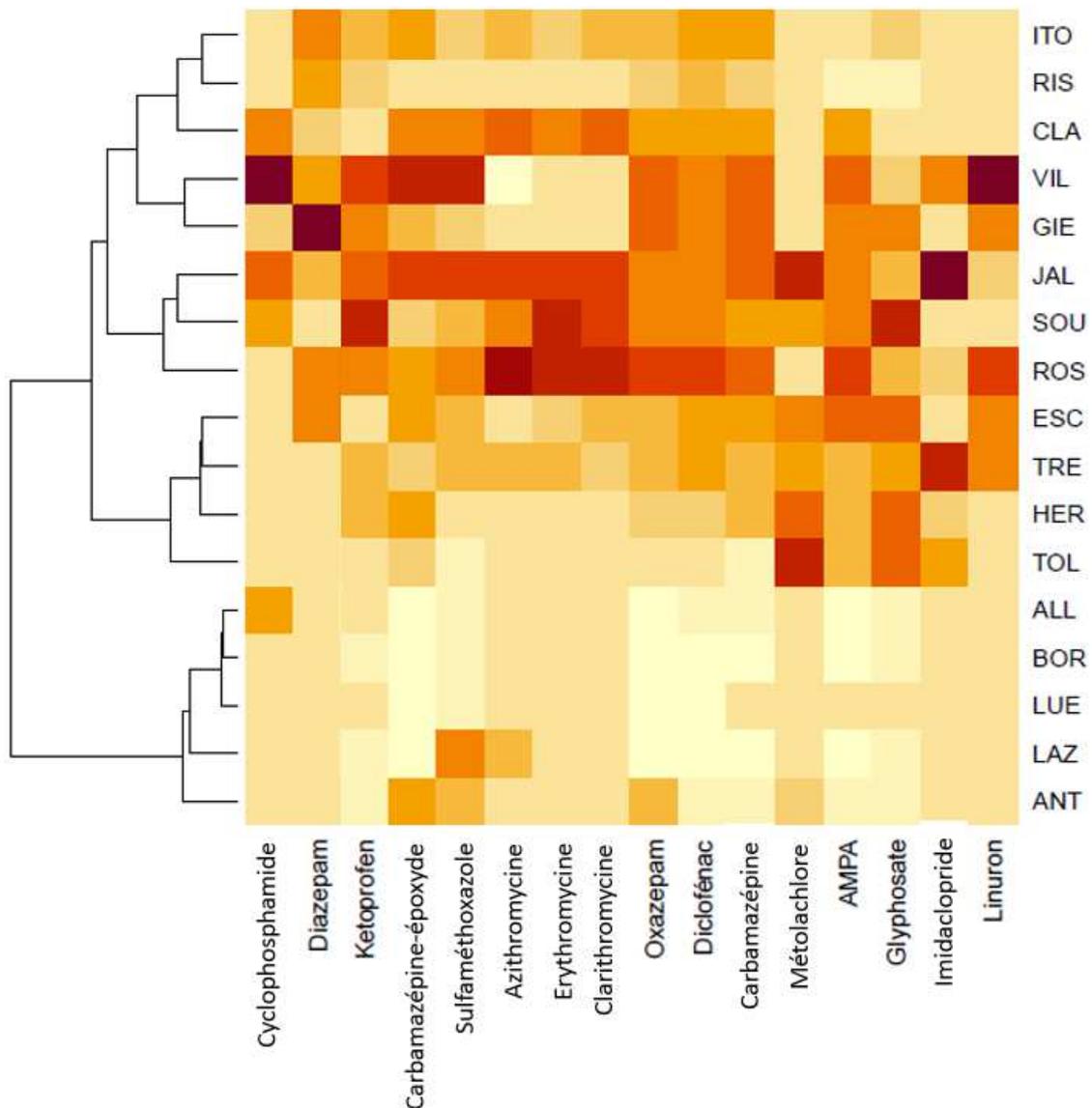


Figure 52: Représentation par heatmaps des niveaux de concentrations de 20 contaminants dans les échantillons ponctuels sur 17 sites des campagnes multi-sites

4.2.2 Classification des sites avec échantillonnage POCIS

La figure heatmap issue des données des POCIS (Figure 53) permet d’identifier également 3 grands groupes de contamination. Les 5 sites les moins contaminés sont identiques à ceux mis en avant avec les échantillons ponctuels : Luech, Allier, Boralde, Lazaret et Antifer. Ce traitement par heatmap permet également de mettre en évidence deux des sites les plus contaminés déjà identifiés avec les échantillons ponctuels : Rosselle et Souffel. En revanche la Vilaine, la Jalle et le Gier n’apparaissent plus dans le groupe des sites les plus contaminés. Une contamination ponctuelle à P0 en pharmaceutiques (diazépam, carbamazépine, oxazépam, diclofénac cyclophosphamide), est observée sur ces deux sites dans les

échantillons ponctuels ainsi qu'en linuron sur la Vilaine. Cette contamination, apparemment passagère, n'est pas retrouvée lors de l'échantillonnage ponctuel final (P1). L'aspect intégratif du POCIS a permis de moyennner et de lisser dans le temps cette contamination, qui fait que ces sites ne sont plus classés parmi les plus contaminés avec l'échantillonnage POCIS. Enfin, les 9 derniers sites mettent en avant des contaminations plus spécifiques à certains micropolluants : Vilaine, Gier, Escaut, Tréboul, Iton, Risle, Clain, Hers et Tolzac. En effet, les exemples de la Risle, de la Tréboul et du Gier mettent en avant une contamination élevée en un micropolluant : l'AMPA pour le Gier et le glyphosate pour la Risle et la Tréboul. L'Escaut, l'Hers et le Tolzac présentent des contaminations en pesticides spécifiques : métolachlore pour l'Hers et le Tolzac et linuron pour l'Escaut. Ces contaminations ont également été observées dans les échantillons ponctuels.

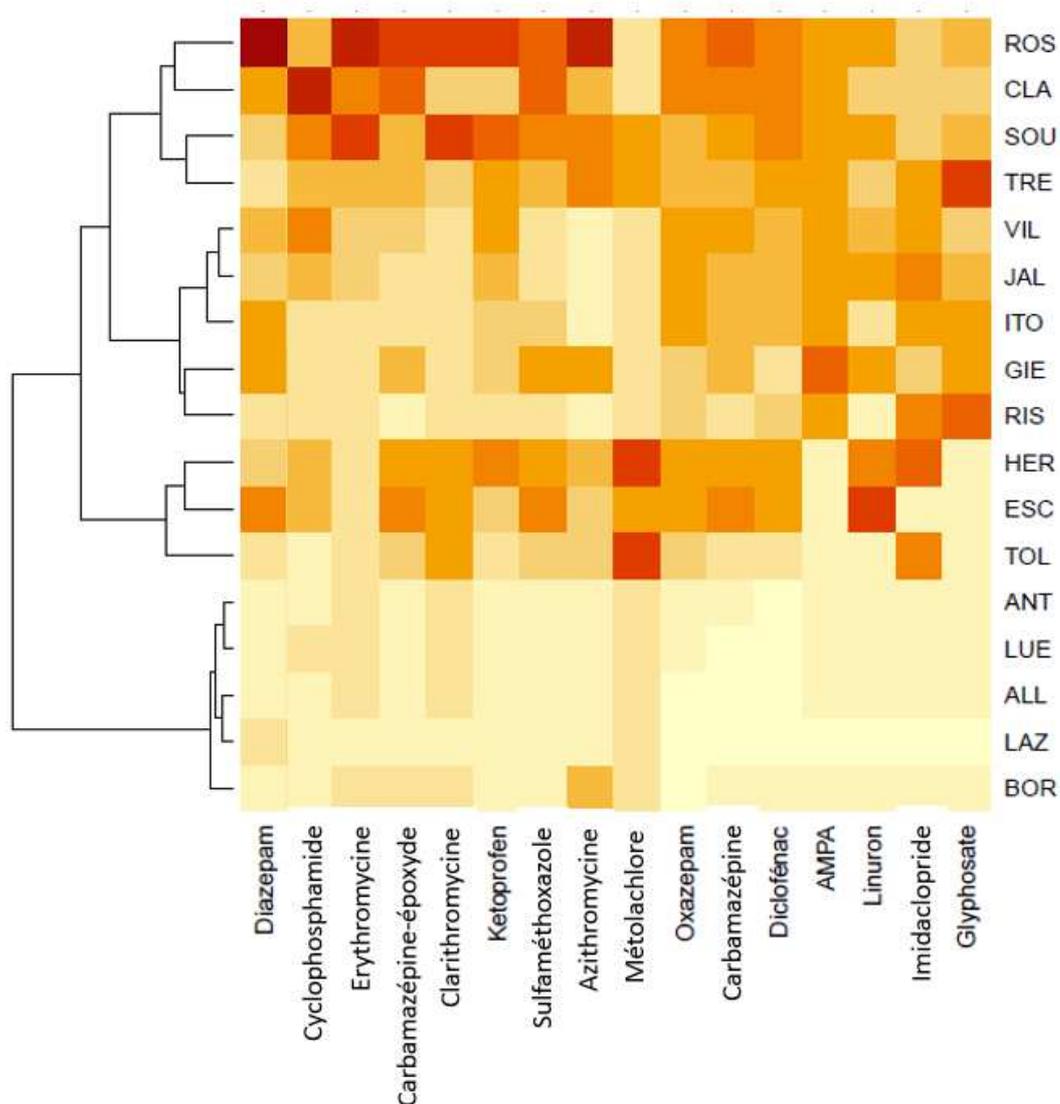


Figure 53: Représentation par heatmaps des niveaux de concentrations de 20 contaminants dans les POCIS sur 17 sites des campagnes multi-sites

Ces résultats mettent en avant la difficulté de comparer et de classer différents sites qui sont caractérisés par une occupation des sols dans le bassin versant très diverses et donc des contaminants de nature très différentes. Pour la suite, nous présentons et discutons les concentrations POCIS et Ponctuels de l'ensemble des pesticides et pharmaceutiques, considérés séparément (*Figure 54 à Figure 57*).

4.2.3 Classification des sites selon la contamination en pesticides

En se focalisant sur la famille des pesticides, deux sites se démarquent des autres avec une forte contamination observée avec le POCIS: l'Hers et le Tolzac (*Figure 54*). Ces résultats sont confortés par une occupation des sols majoritairement agricole pour ces deux sites. Au contraire, 5 sites ne présentent qu'une très faible contamination : Lazaret, Luech, Boralde, Allier, Antifer. Ces sites faiblement contaminés sont de type Forêt et Marin. Les 15 autres sites présentent une contamination modérée allant du moins contaminé, le Clain, jusqu'au plus contaminé, le Tolzac. La comparaison avec les données des ponctuels met en avant des concentrations totales (sommées pour tous les contaminants) plus élevées dans les ponctuels (*Figure 55*). La pertinence des prélèvements ponctuels, pouvant capter aussi bien que manquer une pollution épisodique courte, est discutable dans une démarche de classification de sites selon leur contamination. Sur certains sites comme l'Escaut par exemple, la contamination par les pesticides dans les échantillons ponctuels, notamment l'AMPA et le glyphosate, est plus élevée que celle observé dans les POCIS. C'est également le cas sur le site du Tolzac où la concentration en métolachlore dans les ponctuels est deux fois plus élevée que dans les POCIS. Pour d'autres cas en revanche, le suivi réalisé avec les échantillons ponctuels entraîne une minoration de la contamination sur le site. C'est le cas pour le site de l'Hers, avec le métolachlore et le tébuconazole qui ont des concentrations 2 à 4 fois inférieures dans les échantillons ponctuels que dans les POCIS.

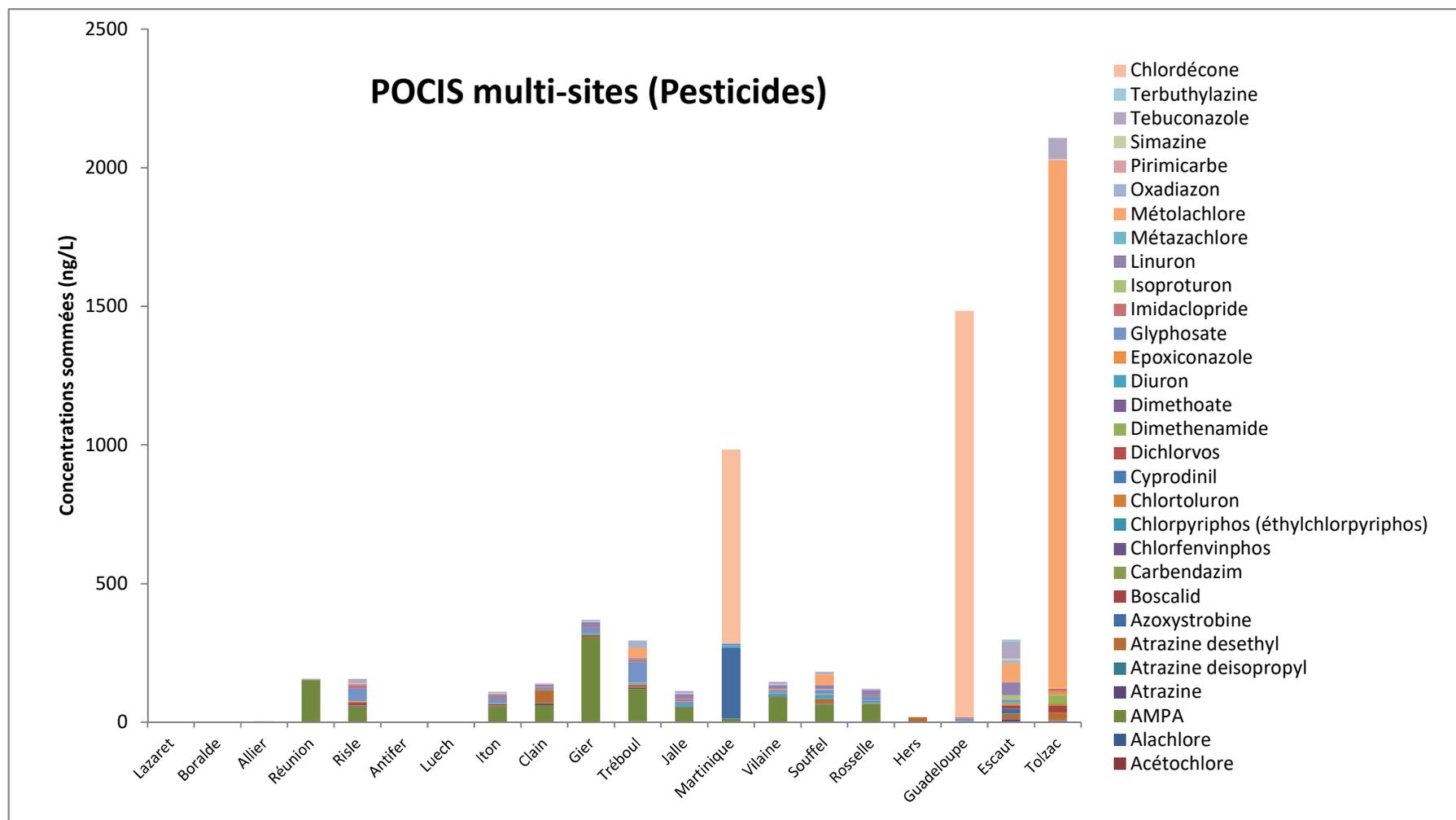


Figure 54: Somme des concentrations POCIS en pesticides (en ng/L et > LQ) mesurées sur les 20 sites lors des campagnes multi-sites

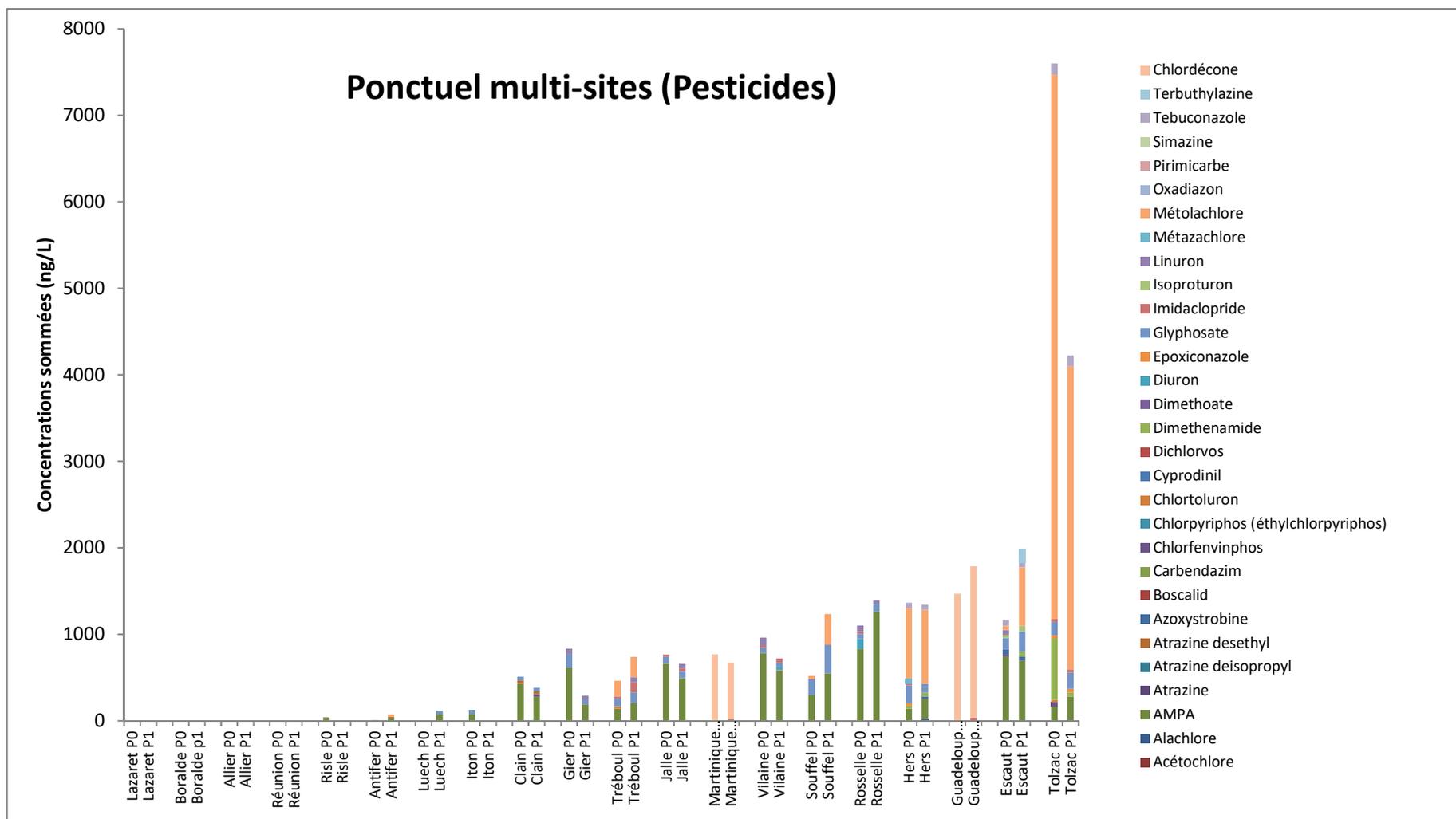


Figure 55: Somme des concentrations Ponctuels (en ng/L, >LQ) en pesticides mesurées sur les 20 sites lors des campagnes multi-sites

P0 : prélèvement ponctuel au déploiement et P1 : prélèvement ponctuel lors de la récupération des POCIS

4.2.4 Classification des sites selon la contamination en pharmaceutiques

Si l'on s'intéresse maintenant à la famille des pharmaceutiques, la classification des sites avec les données POCIS diffère de celle réalisée pour les pesticides (Figure 56). En effet, les sites les plus contaminés sont la Souffel et la Rosselle. L'Hers et le Tolzac qui étaient les sites les plus contaminés par les pesticides se retrouvent au milieu du classement. En revanche, les sites les moins contaminés sont les mêmes, à savoir l'Allier, l'Antifer, le Lazaret, la Luech et la Boralde. En comparant avec les données des échantillons ponctuels (Figure 57), la classification est assez similaire, à l'exception du Gier et de la Vilaine, ce qui était déjà observé avec les heatmaps (Figure 52 et Figure 53). Cette différence pourrait s'expliquer par une contamination épisodique en pharmaceutiques dans l'échantillon ponctuel prélevé à la pose des POCIS.

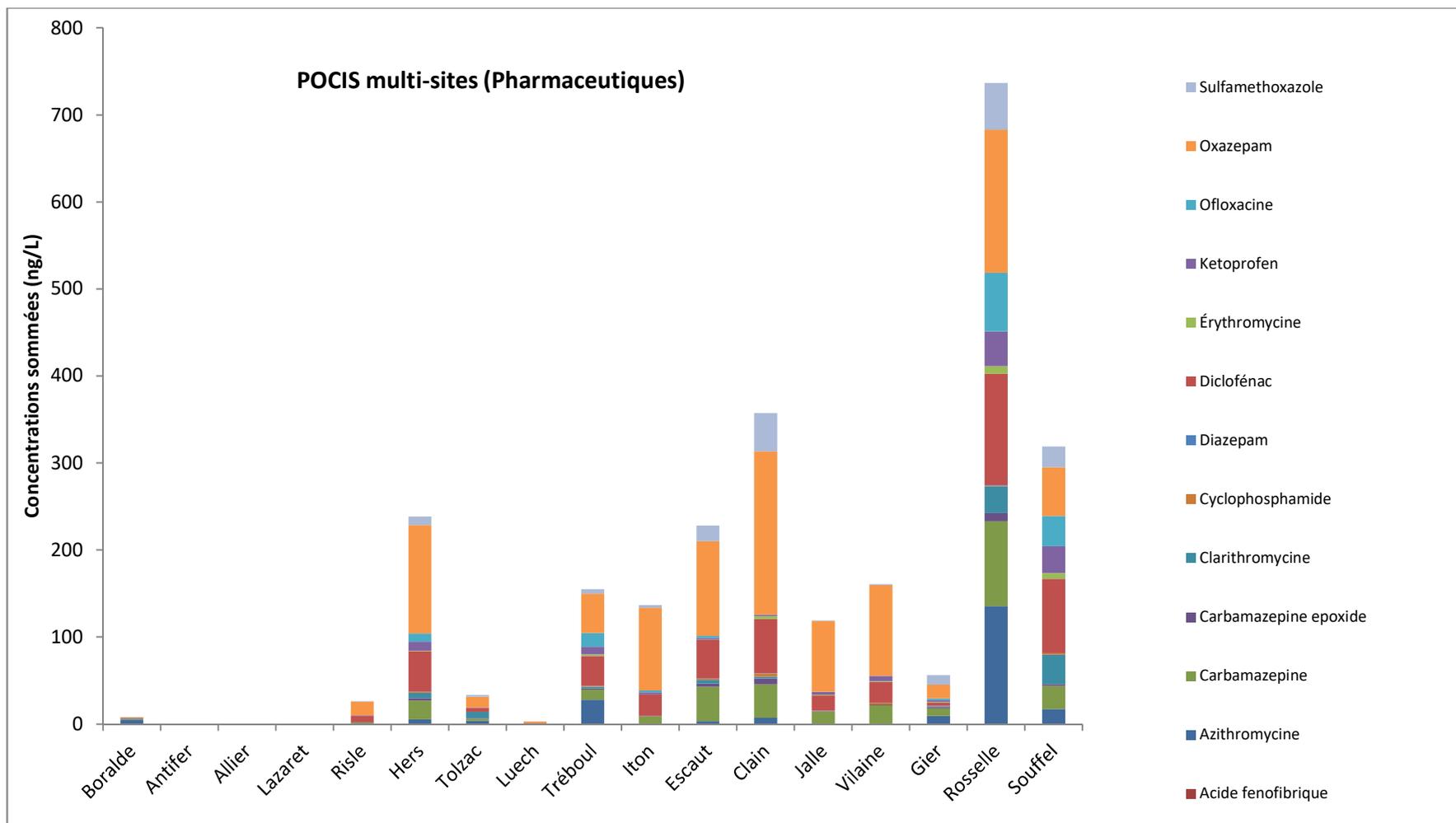


Figure 56: Somme des concentrations POCIS en pharmaceutiques (en ng/L et > LQ) mesurées sur les 20 sites lors des campagnes multi-sites

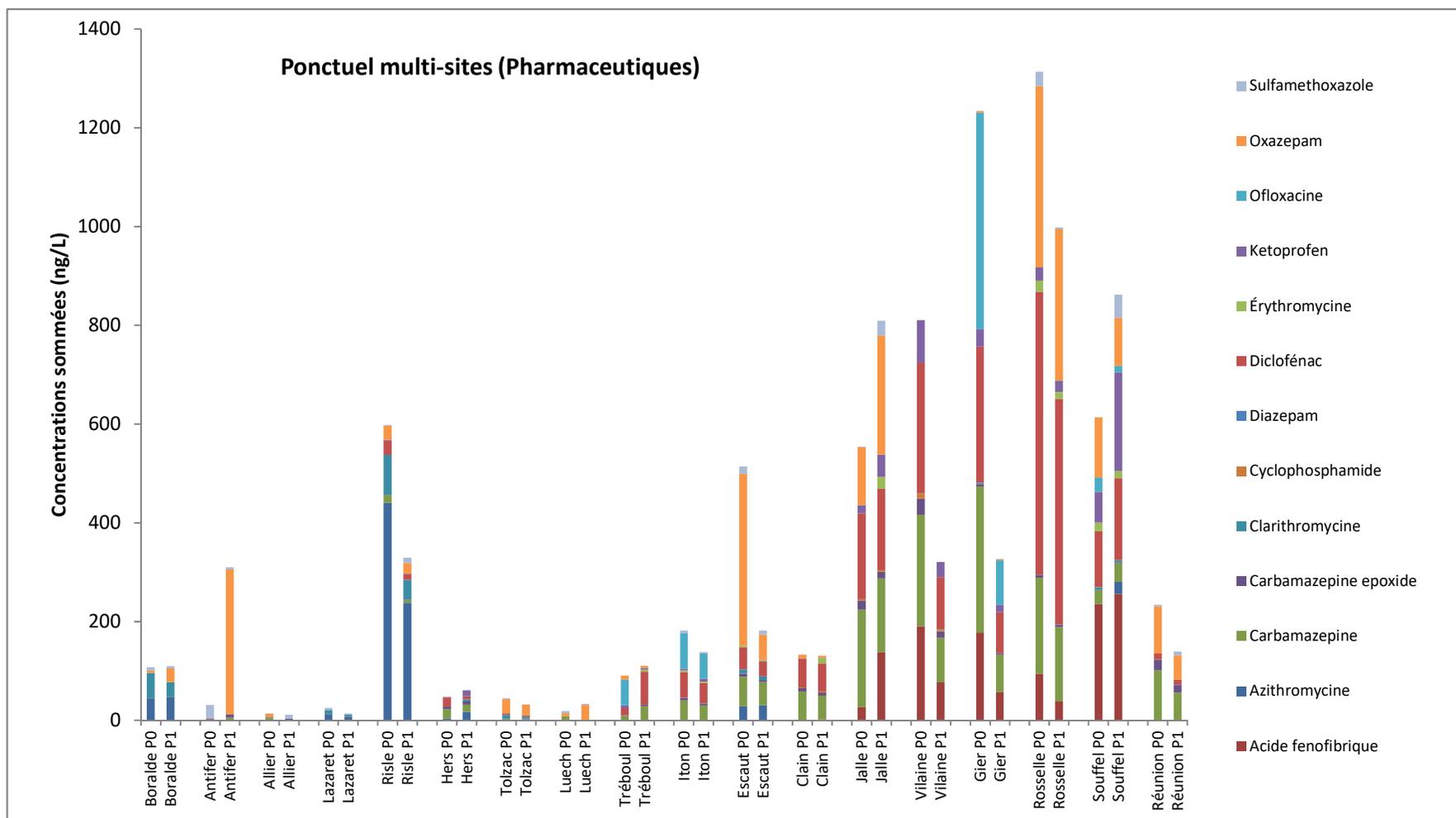


Figure 57: Somme des concentrations Ponctuels (en ng/L, >LQ) en pharmaceutiques mesurées sur les 17 sites lors des campagnes multi-sites

P0 : prélèvement ponctuel au déploiement et P1 : prélèvement ponctuel lors de la récupération des POCIS

4.2.5 Conclusions

Au final l'outil POCIS a permis de mettre en avant les 5 sites les moins contaminés quel que soit la famille chimique: Allier, Luech, Boralde, Antifer et Lazaret. Les sites les plus contaminés par la famille pesticide sont : Tréboul, Hers et Tolzac. Enfin les sites les plus contaminés par la famille pharmaceutique sont : Clain, Rosselle et Souffel.

La liste des molécules mesurées, les conditions hydrologiques et l'occupation des sols influence ce classement des sites. Outre l'usage d'EIP, qui permettent une évaluation plus représentative dans le temps de la contamination, les pistes d'amélioration de la surveillance de l'état chimique seraient d'adapter les listes de molécules à suivre selon l'occupation des sols aux environs des sites et d'adapter les périodes de prélèvements aux usages et à l'hydrologie des rivières dans les bassins versants (crue versus étiage).

5. Apport des EIP à l'estimation des concentrations moyennes annuelles en substances chimiques dans les milieux aquatiques

La Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE) fixe aux Etats membres des objectifs de bon état chimique des masses d'eau. Cet état chimique réglementaire est défini entre autres grâce à la comparaison entre des concentrations de polluants exprimées sous la forme d'une moyenne annuelle (MA) et des valeurs seuils réglementaires NQE-MA. Ces concentrations sont le résultat d'un processus d'acquisition de mesure incluant des étapes d'échantillonnage et d'analyse qui sont sources d'erreurs et d'incertitudes et entraînent in fine une incertitude sur l'évaluation de l'état chimique. Selon la qualité du jeu de données, un indice de confiance plus ou moins important est associé à cette évaluation. Les règles de cette mise en œuvre sont décrites par l'Arrêté du 14 novembre 2018 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement et l'Arrêté du 27 juillet 2018 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement.

Les questions scientifiques auxquelles l'exercice de démonstration EIP se proposait d'amener des éléments de réponses sont les suivantes :

- Quelles sont les estimations des moyennes annuelles (MA) et leurs incertitudes (U) basées sur la mesure EIP selon la fréquence d'échantillonnage et le mode de substitution des valeurs non mesurées ?
- Quelle est la comparabilité de ces chroniques de mesures et de ces estimateurs (MA ET U) par rapport aux stratégies qui sont mises en œuvre dans le cadre de la surveillance régulière réglementaire ?

5.1 Approches de traitements des données

L'ensemble des traitements statistiques a été réalisé avec le soutien de Séverine Demeyer, du Département Science des Données et Incertitude du LNE. Ces traitements ont été réalisés sous R avec le jeu de données résumé dans le Tableau 12.

Tableau 12: Synthèse du jeu de données utilisées pour les traitements statistiques

SITES DE L'ETUDE TEMPORELLE		
CLAIN	GIERS	JALLES
37 paramètres	54 paramètres	40 paramètres
26 mesures ponctuelles	26 mesures ponctuelles	26 mesures ponctuelles
26 mesures EIP	26 mesures EIP	26 mesures EIP

Pour chaque méthode (EIP et mesure ponctuelle), pour chaque paramètre et pour chaque site temporel, les effets de différents facteurs sur la valeur de la moyenne annuelle et l'incertitude sur cette MA ont été évalués :

- Effet de la fréquence d'échantillonnage : 14 jours (0,5 mois), 1 mois, 2 mois et 3 mois
- Effet de la substitution des valeurs inférieures à la limite de quantification par la valeur de la limite de quantification, la limite de quantification divisée par deux ou zéro.

Pour certaines des représentations, la moyenne des moyennes des différents tirages aléatoires a été représentée et l'incertitude sur cette moyenne des MA a été estimée.

L'annexe 5 présente en détail les différentes représentations graphiques qui ont pu être réalisées et qui sont disponibles dans leur intégralité sous la forme de html.

Ce travail a été complété par des représentations graphiques plus facilement lisibles sous la forme d'histogrammes des concentrations moyennes et incertitudes associées.

5.2 Choix du mode de calcul des estimateurs MA et U

Une étude documentaire sur les méthodes de calculs pouvant être utilisées pour répondre à cette question a été entreprise (Ghestem et al., 2013 ; ISO 11222). Dans le contexte de l'exercice de démonstration EIP, la mise en œuvre d'une approche pragmatique se rapprochant au plus près des règles et pratiques actuelles de l'évaluation de l'état chimique d'une masse d'eau de surface a été privilégiée.

Ainsi plusieurs postulats ont été admis et hypothèses formulées :

- Normalité et absence de tendances des données de mesure
- Même approche de calculs quel que soit le jeu de données : EIP/échantillons ponctuels/site/paramètre

- Absence de structure temporelle des données. En effet, l'approche visant à estimer l'incertitude de la moyenne temporelle dépend à la fois de l'incertitude des résultats de mesure et de l'incertitude due à une couverture plus ou moins incomplète de l'ensemble de données qui utilise l'écart-type des résultats de mesure divisé par la racine carrée du nombre de résultats de mesure disponibles, s'applique uniquement aux mesurandes qui ne présentent pas de structure temporelle significative et aux systèmes de mesure uniquement influencés par des incertitudes aléatoires. Bien que ces conditions ne soient généralement pas vérifiées dans le cas dans ce type de chronique, cette approche a cependant été appliquée dans la présente étude.

Ainsi, la première proposition formulée a été celle de la Moyenne arithmétique simple avec prise en compte de la dispersion « inter-échantillons » des données dans l'incertitude. Par cette méthode, l'incertitude associée à la moyenne est estimée en combinant les incertitudes associées à chaque donnée (résultat de mesure) et en tenant compte de la dispersion entre les données.

Au cours d'une réunion en COPIL restreint, le choix de s'orienter vers une approche encore plus simple d'estimation des incertitudes sur la moyenne annuelle a été fait. Au motif que les mesures sont bien souvent restituées sans incertitudes ou que ces dernières ne sont pas utilisées en surveillance régulière et également que les approches d'estimation des incertitudes sur les mesures EIP n'avaient pas fait l'objet de consolidation/harmonisation.

Ainsi, les approches mises en œuvre pour le calcul des estimateurs MA et U sont la moyenne arithmétique simple avec une incertitude associée à cette moyenne estimée en tenant compte de la dispersion entre les données.

Au travers des paragraphes ci-dessous, des exemples illustratifs des différents types de comportements/tendances observés seront présentés. Les éléments les plus contributifs sont la fréquence de quantification des mesures par approche ponctuelle et la variabilité des concentrations mesurées par approche ponctuelle.

5.3 Les incertitudes relatives liées à l'évaluation d'une MA

La (Figure 58) illustre, pour le cas des pesticides mesurés sur les 3 sites de l'étude temporelle, la correspondance entre les valeurs des concentrations moyennes annuelles (MA) obtenues d'une part par prélèvements ponctuels, et d'autre part par POCIS en utilisant les valeurs de Rs sélectionnées d'après la base de donnée. Une corrélation positive entre POCIS et Ponctuel a bien été enregistrée sur une gamme allant de 1 ng/L jusqu'à 30 ng/L, avec plus de 80% des MA POCIS situées entre 0,5 et 1 fois la valeur de MA ponctuel. Cette observation permet de conforter la pertinence d'utiliser un Rs issu de la base de données. Le métolachlore est légèrement en dehors des limites prédéfinies, vraisemblablement en raison de plusieurs pics de contamination captés par les prélèvements ponctuels et non par le POCIS.

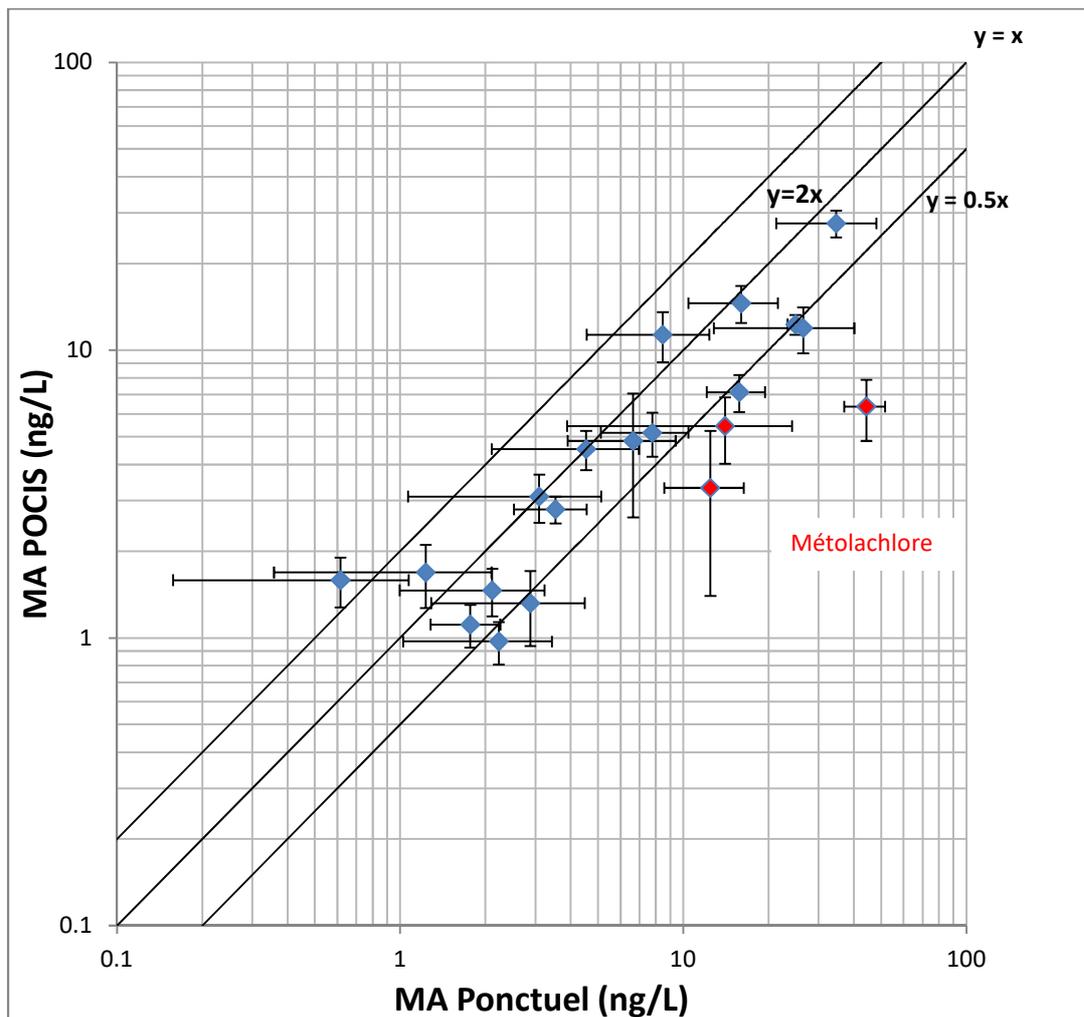


Figure 58: Projection graphique des MA POCIS en fonction des MA Ponctuels (points) et leurs incertitudes U associées (barres) pour les pesticides étudiés sur les sites de l'étude temporelle ; MA avec fréquence de prélèvement de 14 jours et données $<LQ = 0$

Les incertitudes associées aux MA POCIS et ponctuel ont été étudiées pour identifier l'impact de la fréquence de quantification des contaminants (Figure 59). Comme attendu, les incertitudes augmentent lorsque la fréquence de quantification diminue, mais sont généralement nettement inférieures avec les POCIS au regard de celles obtenues par l'approche ponctuelle. Pour les contaminants ayant été quantifiés en ponctuel, l'incertitude relative se situe alors typiquement dans une gamme allant de 20 à 70% en ponctuel, alors qu'elle est limitée à l'intervalle 10-25% en POCIS. Ce gain tient à ce que la MA en POCIS est déterminée sur la base d'un plus grand nombre de valeurs individuelles significatives, la variabilité de chacune ayant de ce fait au final moins d'impact sur la valeur moyenne. Au final, l'interprétation de ces données met en avant une loi décroissante homogène entre la fréquence de quantification et l'incertitude sur la MA pour les POCIS et les ponctuels. Ainsi pour des contaminants quantifiés dans 100 % des cas, l'incertitude plafonne autour des 15 % que ce soit pour le POCIS ou pour le ponctuel. Cette observation

met en avant l'avantage des POCIS avec l'abaissement des LQ permettant l'augmentation des FQ et donc des incertitudes relatives plus faibles sur la détermination d'une MA.

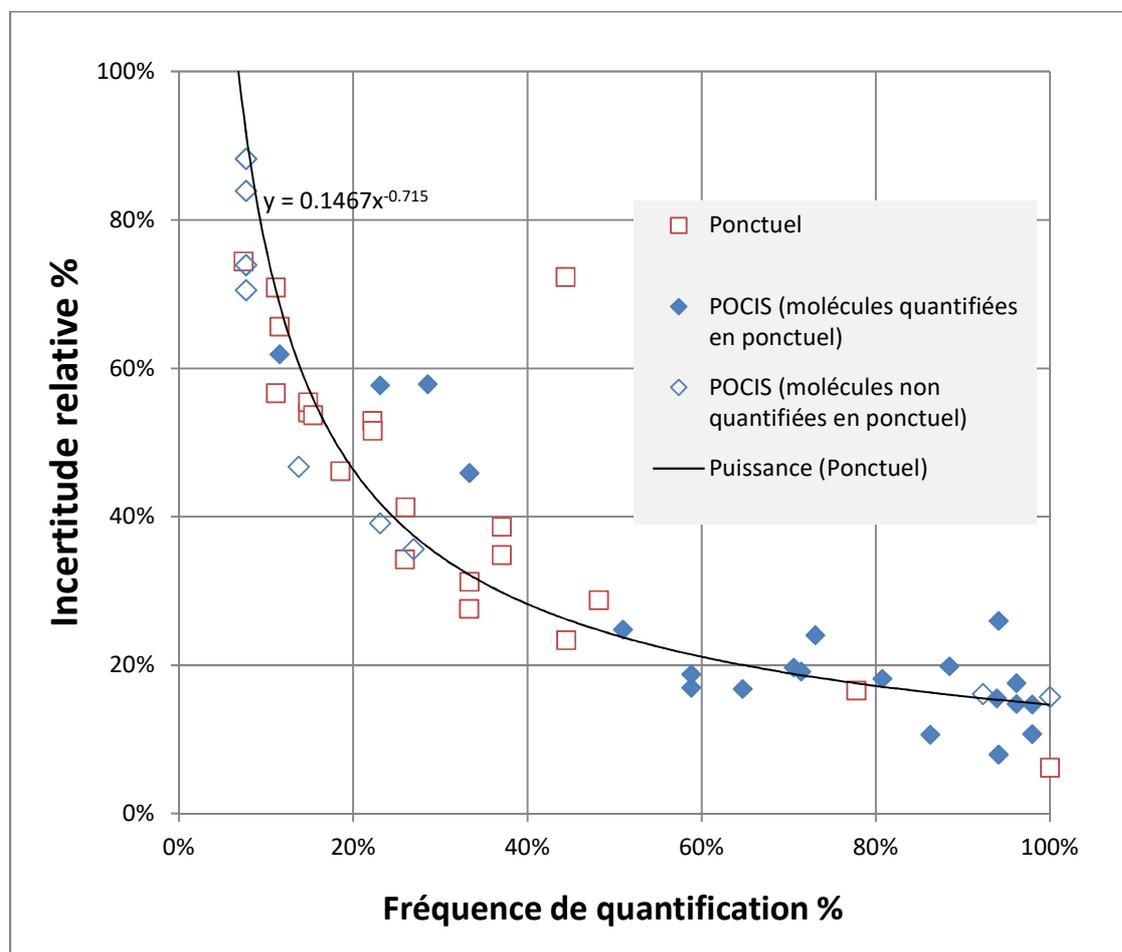


Figure 59: Influence de la fréquence de quantification des contaminants sur les valeurs des incertitudes relatives associées aux MA (pesticides, fréquence de prélèvement tous les 14 jours)

Les incertitudes relatives des MA POCIS et ponctuel calculées au cours des suivis temporels en prenant l'ensemble des campagnes sont représentées (Figure 60). Ainsi avec une fréquence de mesure de 2 fois par mois, les incertitudes relatives sur les MA POCIS et Ponctuel sont positivement corrélées avec cependant des incertitudes POCIS moindre d'un facteur compris entre 2 et 3, à l'exception du métolachlore. Ensuite, nous avons souhaité déterminer la fréquence de mesure avec POCIS nécessaire pour obtenir des incertitudes relatives sur la MA proche d'un suivi ponctuel dans le cadre de la surveillance DCE (1 fois par mois). Ainsi la Figure 61 met en avant qu'un suivi trimestriel réalisé avec POCIS permet d'obtenir des MA avec une fiabilité semblable au suivi ponctuel réalisé actuellement dans le cadre de la surveillance DCE. En revanche le métolachlore (Jalle et Gier) et le chlortoluron (Clain) présentent des incertitudes relatives sur la MA plus importantes avec un suivi trimestriel par POCIS. Il est donc important

de préciser que ce suivi trimestriel doit forcément être adapté au site en prenant en compte le type de pression exercé (anthropique, agricole, etc.).

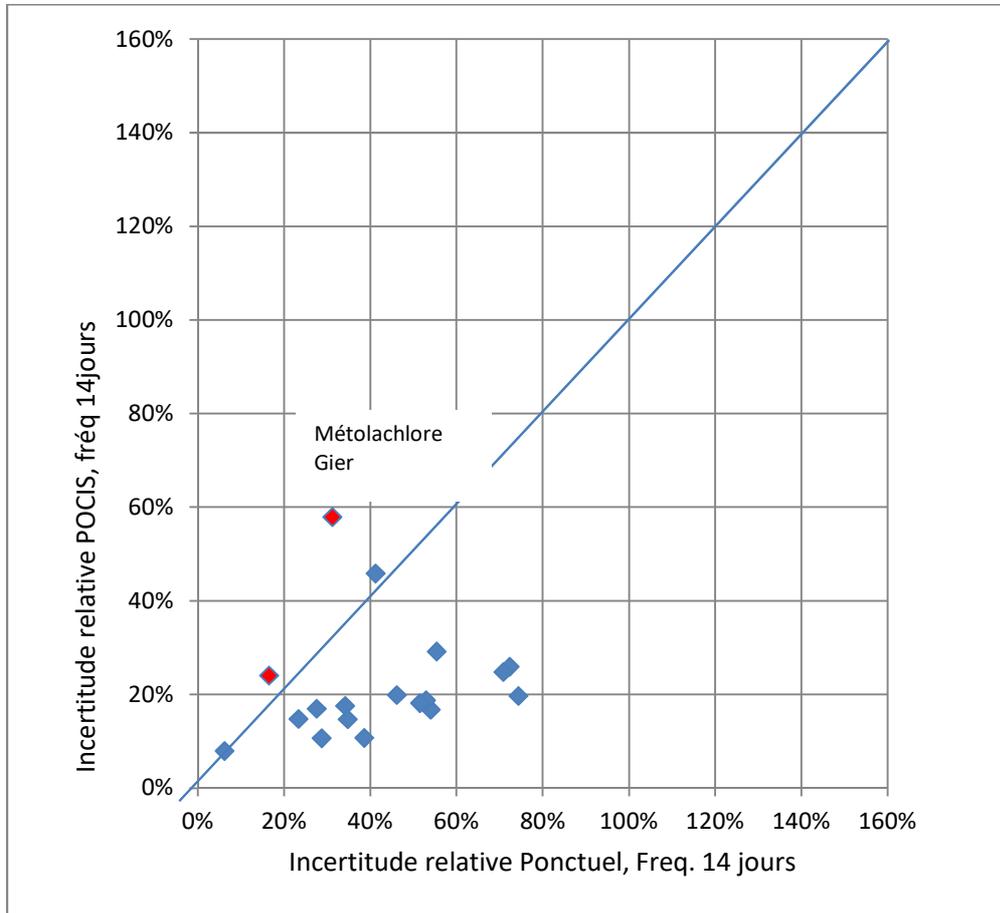


Figure 60: Projection graphique des incertitudes relatives POCIS et ponctuel pour l'ensemble des pesticides étudiés au cours des campagnes temporelles avec une fréquence de prélèvement de 14 jours

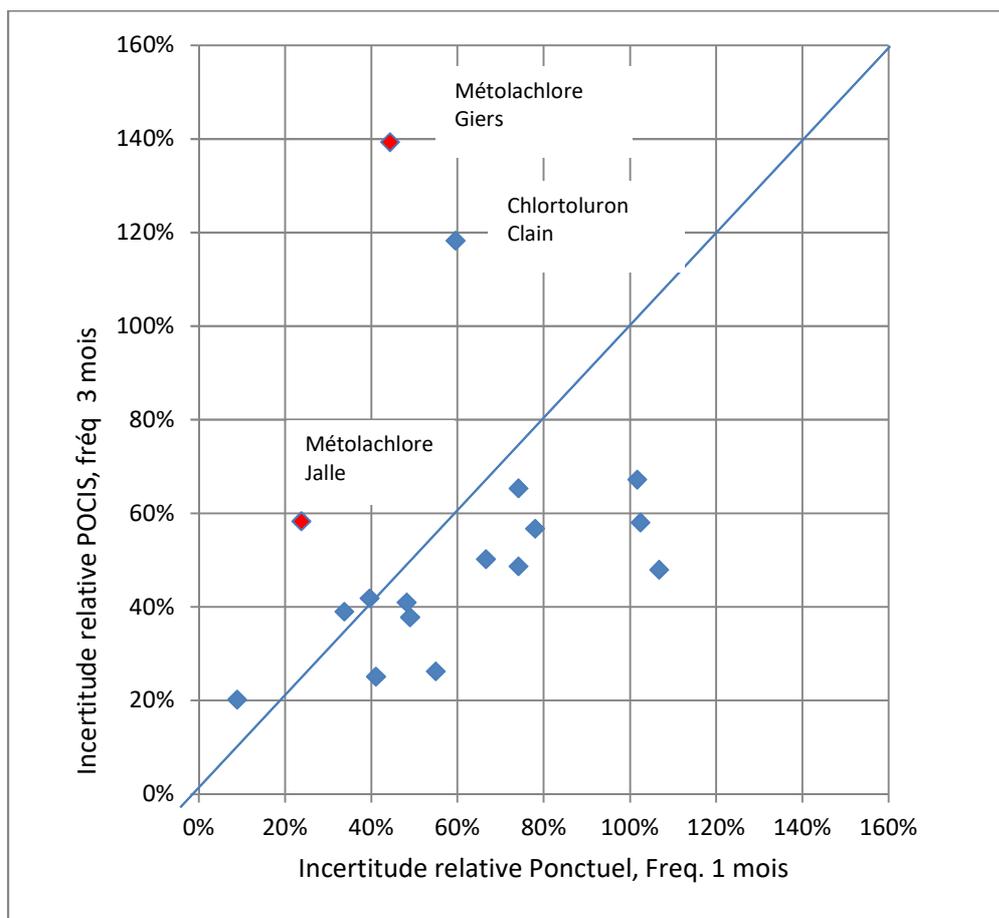


Figure 61: Projection graphique des incertitudes relatives POCIS et ponctuel pour l'ensemble des pesticides étudiés au cours des campagnes temporelles avec une fréquence de prélèvement de 3 mois pour le POCIS et de 1 mois pour le ponctuel.

5.4 Cas des paramètres présentant des fréquences de quantification élevées et une faible variabilité d'occurrence

Ce type de comportement est généralement observé pour les éléments traces métalliques. Ainsi, pour illustrer ce type paramètre le cas de l'Arseenic sur le site du Clain est présenté.

La chronique temporelle des valeurs mesurées obtenue par approche ponctuelle est disponible en Annexe 6. Pour cette chronique, quelle que soit l'approche, les fréquences de quantification sont de 100%. Une faible variabilité des concentrations mesurées est observée. Une bonne adéquation des mesures EIP et ponctuelles est observée.

En conséquence, comme l'illustre la Figure 62, que ce soit pour l'approche EIP ou l'approche ponctuelle, la fréquence d'échantillonnage impacte peu la MA. De même, les incertitudes sur la MA bien qu'influencées par ces choix restent également relativement constantes.

Pour des couples « paramètres-site » présentant ce type de dynamique, la question de l'apport des EIP pour améliorer la qualité de l'évaluation chimique des milieux peut être posée.

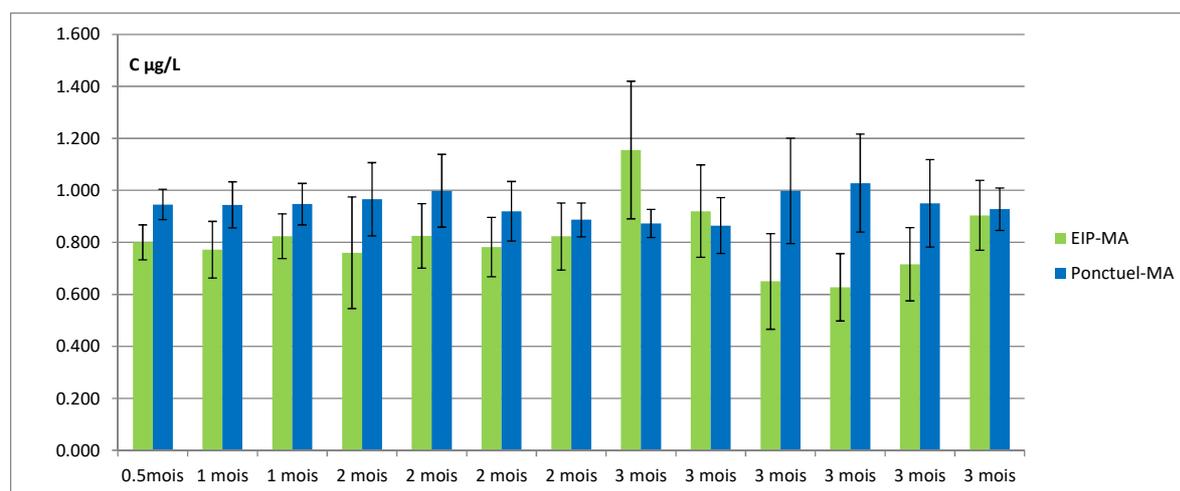


Figure 62 : Comparaison des MA et U obtenues par approche EIP ou ponctuelle selon la fréquence d'échantillonnage.

5.5 Cas des paramètres présentant des fréquences de quantification faibles et une faible variabilité d'occurrence

Ce type de comportement est généralement observé pour les contaminants organiques interdits. Ainsi, pour illustrer ce type paramètre, le cas de l'atrazine sur le site du Clain est présenté. La chronique temporelle des valeurs mesurées obtenue par approche ponctuelle est disponible en Annexe 6. Pour cette chronique et pour l'approche ponctuelle, la fréquence de quantification est faible de l'ordre de 50% (alors que celle-ci est proche de 100% par l'approche EIP). Ces données sont cohérentes avec les données des réseaux de surveillance rapportées dans le cadre de la surveillance régulière. La variabilité observée des concentrations reportées sur la chronique est faible du fait du nombre important de données non quantifiées. Un pic de contamination, très ponctuel, est observé mais son intensité est faible (environ 5 fois le bruit de fond moyen).

En conséquence, comme l'illustre la Figure 63, la MA obtenue par approche ponctuelle est fortement influencée par le choix de substitution des valeurs non quantifiées. La substitution des valeurs non quantifiées par LQ n'est pas représentée sur le graphique car elle s'est avérée comme trop majorante. On peut ainsi observer que lorsque les valeurs non quantifiées sont remplacées par 0, une meilleure adéquation entre la MA approche ponctuelle et la MA approche EIP est observée.

Pour l'approche ponctuelle, la fréquence d'échantillonnage (14 jours/1mois/2 mois/3 mois) impacte la MA et l'U associée sans que ces différences puissent être jugées comme significatives au regard des incertitudes (recouvrement des incertitudes associées aux différentes MA).

Pour l'approche EIP, quelle que soit la fréquence d'échantillonnage, les MA sont proches et les incertitudes sur la MA sont constantes et généralement plus faibles que celles observées pour l'approche ponctuelle. Lorsque les valeurs non quantifiées sont remplacées par 0, les incertitudes sont plus importantes.

Pour des couples « paramètres-site » présentant ce type de dynamique, l'apport des EIP pour permettre une meilleure approximation des concentrations moyennes annuelles et ainsi améliorer la qualité de l'évaluation chimique des milieux peut être avancé.

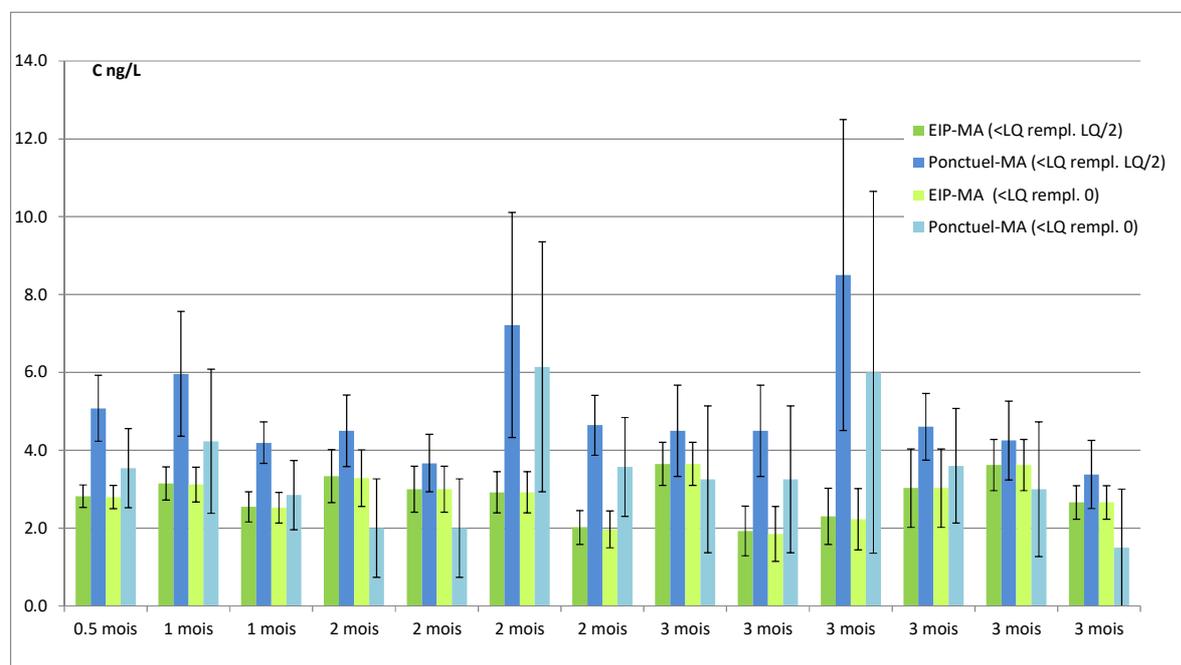


Figure 63 : Comparaison des MA et U obtenues par approche EIP ou ponctuelle selon la fréquence d'échantillonnage et le mode de substitution des valeurs < LQ

5.6 Cas des paramètres présentant une grande variabilité de concentrations

Ce type de comportement est généralement observé pour les contaminants organiques de type pesticides. Cette configuration peut également être rencontrée, pour les éléments traces métalliques et contaminants organiques, dans des contextes de crue. Ainsi, pour illustrer ce type de paramètre le cas du métolachlore sur le site du Clain est présenté.

La chronique temporelle des valeurs mesurées obtenue par approche ponctuelle est disponible en Annexe 6. Pour cette chronique et pour l'approche ponctuelle, la fréquence de quantification est faible, inférieure

à 50% (alors que celle-ci est de 100% par l'approche EIP). La variabilité observée des concentrations reportées sur la chronique est importante du fait de pics de contamination très ponctuels mais dont l'intensité est importante environ 100 fois le bruit de fond moyen. Ces données sont cohérentes avec les données des réseaux de surveillance rapportées dans le cadre de la surveillance régulière.

En conséquence, comme l'illustre la Figure 64, la MA obtenue par approche ponctuelle est fortement influencée par la fréquence d'échantillonnage (14 jours/1mois/2 mois/3 mois) mais elle l'est encore plus par le positionnement de ces périodes d'échantillonnage dans l'année (prise en compte du pic de contamination dans le calcul de la MA). Il en est de même pour l'U associée à cette MA. Bien que le choix de substitution des valeurs non quantifiées ait également un impact sur la MA et l'U associée, ce dernier est bien souvent de moindre ampleur que celui de la fréquence d'échantillonnage. La significativité de ces différences peut être posée au regard des incertitudes associées à ces MA (recouplement des incertitudes associées aux différentes MA).

Pour l'approche EIP, quelle que soit la fréquence d'échantillonnage, les MA intègrent les pics de contamination mais leurs poids sur la MA est lissée par le caractère intégratif de l'outil. Les MA et les U associées sont peu influencées par la fréquence d'échantillonnage mais principalement par positionnement de ces périodes d'échantillonnage dans l'année (prise en compte du pic de contamination dans le calcul de la MA).

Pour des couples « paramètres-site » présentant ce type de dynamique, l'apport des EIP pour permettre une meilleure approximation des concentrations moyennes annuelles et ainsi améliorer la qualité de l'évaluation chimique des milieux peut être avancé.

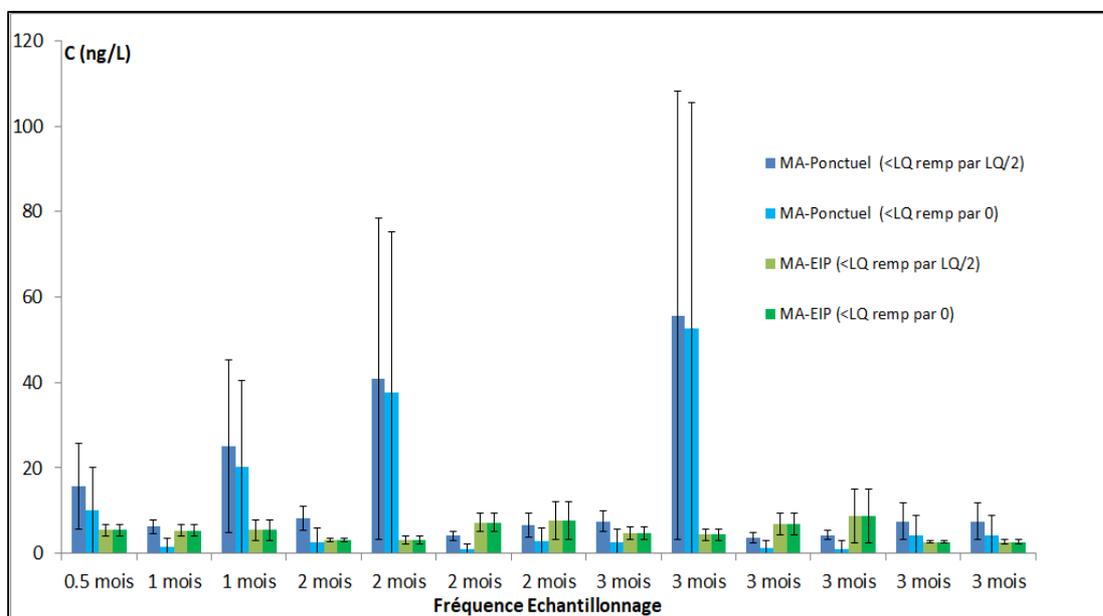


Figure 64 : Comparaison des MA et U obtenues par approche EIP ou ponctuelle selon la fréquence d'échantillonnage.

5.7 Éléments de conclusions sur l'apport des EIP pour l'estimation des Moyennes Annuelles

Les principaux éléments de conclusions qui peuvent être portées au travers de ce travail sur les estimateurs (MA et U) supportant l'évaluation de la qualité chimique des milieux sont les suivants :

- Plus cohérent avec le principe de moyenne annuelle, le caractère intégratif (augmentation des fréquences de quantification) des EIP induit une diminution de l'impact de substitution des valeurs <LQ par rapport à l'approche ponctuelle notamment pour les contaminants organiques.
- Les incertitudes relatives sur la MA avec les EIP sont généralement équivalentes ou inférieures à celles obtenues par l'approche ponctuelle.
- Les MA avec EIP sont moins impactées par la fréquence d'échantillonnage qu'avec l'approche ponctuelle. La question du positionnement de ces périodes d'échantillonnage au cours de l'année demeure vraie quelle que soit l'approche et ne doit de fait pas être décorrélée des pressions et usages.
- Ces éléments sont particulièrement vérifiés pour des milieux/substances présentant des dynamiques de contamination importantes.
- Les MA Ponctuels et POCIS sont bien positivement corrélés. Dans la gamme 2-30 ng/L, 80% des MA POCIS sont comprises entre 0,5 et 1 fois la MA Ponctuel.
- Les incertitudes en POCIS et en Ponctuel varient identiquement en fonction de la FQ, ce qui souligne « l'homogénéité métrologique » des deux approches.
- Pour des mesures effectuées 2 fois/mois, l'incertitude relative plafonne aux alentours de 15% lorsque la FQ atteint 100%, pour les deux outils.
- Pour une fréquence de mesures de 2 fois/mois, les incertitudes relatives sur les MA POCIS et Ponctuel sont positivement corrélées, mais les incertitudes POCIS sont moindres d'un facteur 2 ou 3.
- Si l'on compare les incertitudes relatives correspondant à un prélèvement mensuel pour le ponctuel (surveillance DCE) avec un prélèvement trimestriel pour le POCIS, les incertitudes relatives sont semblables.
- D'un point de vue statistique, il semble donc qu'une stratégie trimestrielle avec POCIS puisse informer sur la MA au moins autant qu'un échantillonnage ponctuel mensuel pour les pesticides étudiés sur les 3 sites du Clain de la Jalle et du Gier.

6. Comparaison des concentrations en contaminants avec des valeurs seuils

Dans cette partie nous comparons des concentrations de contaminants mesurées par les POCIS et les ponctuels avec les normes de qualité environnementale en moyenne annuelle (NQE-MA) (*Tableau 10*). Cette comparaison réalisée selon la méthode de Poulhier et al. (2014, cf. *Figure 65*) est appliquée aux concentrations mesurées dans le cadre de l'étude temporelle sur les sites du Clain, du Gier et de la Jalle.

6.1 Description de la méthode de comparaison des concentrations mesurées par échantillonnage POCIS ou ponctuel avec les NQE-MA

Un schéma récapitulatif de la méthode est disponible *Figure 65*. Cette comparaison se déroule en 4 étapes.

- La première étape consiste à récolter l'ensemble des concentrations des contaminants mesurées dans le cadre de l'étude temporelle sur les sites du Clain, du Gier et de la Jalle avec les POCIS. Pour les concentrations POCIS, nous avons testé les concentrations converties en ng/L à partir des Rs présentés Tableau 5 et également à partir des constantes $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$ (Tableau 6). Pour les échantillons, ponctuels, cette étape de conversion est sans objet.
- La deuxième étape consiste à prendre en compte l'incertitude de la mesure en considérant une variation entre - 50 % et +100% sur les données des concentrations récoltées. Ainsi chacune des concentrations récoltées est associée à une valeur min et une valeur max selon les équations suivantes :

$$\text{Concentration min} = 0.5 \times \text{Concentration} - 2 \text{ RSD} \times \text{Concentration}$$

$$\text{Concentration max} = 2 \times \text{Concentration} + 2 \text{ RSD} \times \text{Concentration}$$

- La troisième étape consiste à calculer des concentrations moyennes annuelles MIN et MAX à partir de la totalité des concentrations min et des concentrations max. Pour le calcul de ces moyennes annuelles, deux traitements des données < LQ sont utilisés : pour le calcul de MIN, les valeurs < LQ sont remplacées par 0 ; pour le calcul de MAX, les données < LQ sont remplacées par la valeur de la LQ.
- La quatrième et dernière étape consiste à comparer les concentrations moyennes annuelles MIN et MAX avec les NQE-MA associées afin de conclure sur l'état chimique. Si MIN > NQE-MA alors le bon état chimique n'est pas atteint. Si MAX < NQE-MA alors le bon état chimique est atteint. En revanche si MIN < NQE-MA < MAX alors il n'est pas possible de conclure sur l'état chimique.

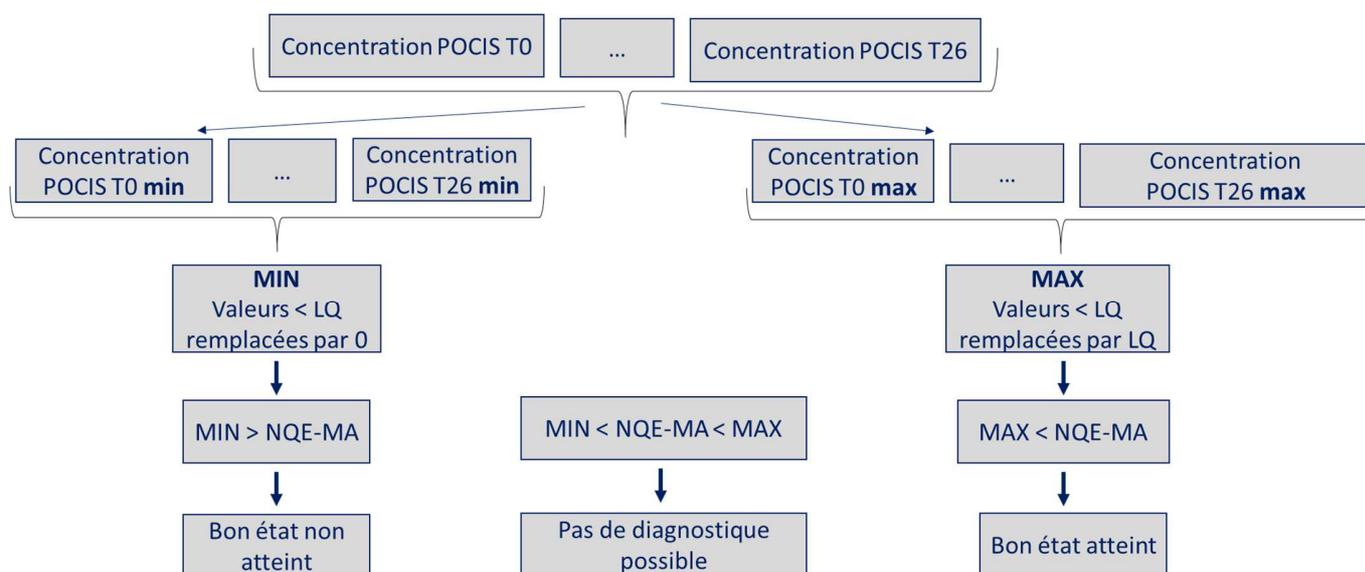


Figure 65: Comparaison des concentrations mesurées par POCIS avec les moyennes annuelles de normes de qualité environnementale (NQE-MA) dans le cadre de la surveillance chimique, méthode proposée par Poulier et al., 2014

Les NQE-MA sont disponibles pour 21 contaminants sur les 51 étudiés (Tableau 10) :alachlore, AMPA, atrazine, azoxystorbine, boscalid, chlordécone, chlorfenvinphos, chlorpyriphos, chlortoluron, cyprodinil, dichlorvos, diuron, glyphosate, imidaclopride, isoproturon, linuron, métazachlore, oxadiazon, simazine, tébuconazole et terbutryne. Dans cette liste, 4 contaminants n’ont pas été suivis lors de l’étude temporelle : AMPA, chlordécone, dichlorvos et glyphosate. La comparaison a donc été réalisée sur un total de 17 contaminants.

6.2 Comparaison des concentrations POCIS converties à l’aide des Rs avec les NQE-MA

L’ensemble des résultats des comparaisons des NQE-MA avec les concentrations ponctuelles et celles POCIS mesurées et converties à l’aide des Rs lors de l’étude temporelle du Clain sont disponibles *Tableau 13*, du Gier *Tableau 14* et de la Jalle *Tableau 15*.

Les données issues de l’étude temporelle du Clain mettent en avant les mêmes conclusions avec POCIS et échantillons ponctuels. L’oxadiazon, l’imidaclopride, le chlorpyriphos et le chlorfenvinphos n’ont pas été suivi sur ce site. Ainsi, les concentrations MAX POCIS et ponctuel ne dépassent pas les NQE-MA au cours de l’année de suivi pour les 13 contaminants restants. Le site du Clain peut être classé dans un bon état chimique du point de vue de ces contaminants.

Tableau 13: Bilan des NQE-MA, des concentrations POCIS converties à l'aide des Rs et des concentrations ponctuelles mesurées lors de l'étude temporelle dans le Clain

Le code couleur vert indique un bon état chimique, le code couleur rouge indique un mauvais état et le code couleur gris indique qu'il n'est pas possible de conclure sur l'état chimique.

Contaminants	MIN POCIS (ng/L)	MAX POCIS (ng/L)	Bilan de l'état chimique (POCIS)	MIN ponctuel (ng/L)	MAX ponctuel (ng/L)	Bilan de l'état chimique (PONCTUEL)	NQE-MA Eaux de surface intérieurs (ng/L)
Terbutryne	0.00	3.82		0.00	10.00		65
Tebuconazole	0.00	6.18		0.00	15.70		1000
Simazine	0.00	4.89		0.60	13.38		1000
Oxadiazon	Non suivi	Non suivi		Non suivi	Non suivi		90
Métazachlore	0.00	5.54		0.00	17.10		19
Linuron	0.25	1.67		1.26	12.17		1000
Isoproturon	0.25	1.38		1.26	12.17		300
Imidaclopride	Non suivi	Non suivi		Non suivi	Non suivi		200
Diuron	0.00	1.67		4.38	21.08		200
Cyprodinil	0.36	2.02		1.26	12.17		26
Chlortoluron	0.00	24.85		0.00	36.53		100
Chlorpyrifos	Non suivi	Non suivi		Non suivi	Non suivi		30
Chlorfenvinphos	Non suivi	Non suivi		Non suivi	Non suivi		100
Boscalid	0.00	2.91		0.00	13.93		11600
Azoxystrobine	0.36	2.02		0.25	14.01		950
Atrazine	0.00	7.85		0.00	17.13		600
Alachlore	0.24	1.32		2.50	10.00		300

Les données sur le site du Gier permettent d'aboutir à un bon état chimique avec les échantillonnages POCIS et ponctuels, à l'exception de 2 contaminants sur les 16 suivis (Terbutryne non suivie sur ce site). Au cours de l'année de mesure les concentrations MAX pour les échantillonnages POCIS et ponctuels ne dépassent donc pas les NQE-MA pour 14 contaminants. Pour les 2 autres contaminants (métazachlore, et cyprodinil), l'état chimique est bon avec le POCIS mais il n'est pas possible de conclure avec les échantillons ponctuels. Les concentrations MAX sont plus élevées dans les échantillons ponctuels ; elles correspondent à des pics de contamination qui sont lissés avec l'échantillonnage intégratif par POCIS, ce qui est plus pertinent quand on considère des moyennes annuelles. Sur la base d'un échantillonnage moyenné dans le temps par POCIS et pour les 16 contaminants considérés, l'état chimique du Gier peut être classé en bon état chimique.

Tableau 14: Bilan des NQE-MA, des concentrations POCIS converties à l'aide des Rs et des concentrations ponctuelles mesurées lors de l'étude temporelle dans le Gier

Le code couleur vert indique un bon état chimique, le code couleur rouge indique un mauvais état et le code couleur gris indique qu'il n'est pas possible de conclure sur l'état chimique.

Contaminants	MIN POCIS (ng/L)	MAX POCIS (ng/L)	Bilan de l'état chimique (POCIS)	MIN ponctuel (ng/L)	MAX ponctuel (ng/L)	Bilan de l'état chimique (PONCTUEL)	NQE-MA Eaux de surface intérieurs (ng/L)
Terbutryne	Non suivi	Non suivi		Non suivi	Non suivi		65
Tebuconazole	0.00	27.27		2.68	24.05		1000
Simazine	0.00	3.96		10	40		1000
Oxadiazon	0.00	32.16		1.4	26.29		90
Métazachlore	0.00	1.58		5.0	20.0		19
Linuron	0.00	82.68		0.00	168.77		1000
Isoproturon	0.41	2.31		10	40		300
Imidaclopride	0.00	12.18		6.32	46.57		200
Diuron	0.00	47.47		0.00	80.00		200
Cyprodinil	0.17	2.81		0.00	50.64		26
Chlortoluron	0.00	12.76		7.75	44.09		100
Chlorpyriphos	0.40	2.00		5.00	20.00		30
Chlorfenvinphos	0.00	0.51		5.00	20.00		100
Boscalid	0.00	22.82		1.00	4.00		11600
Azoxystrobine	3.81	18.16		0.50	2.00		950
Atrazine	0.00	4.89		3.51	22.60		600
Alachlore	0.00	3.25		3.51	22.60		300

Les données sur le site de la Jalle permettent d'aboutir à un bon état chimique avec les échantillonnages POCIS et ponctuels, à l'exception de 2 contaminants sur les 16 suivis (Terbutryne non suivie sur ce site). Au cours de l'année de suivi, les concentrations MAX pour les échantillonnages POCIS et ponctuels ne dépassent donc pas les NQE-MA pour 14 contaminants. Pour les 2 contaminants restants (métazachlore et cyprodinil), l'état chimique est bon avec le POCIS mais il n'est pas possible de conclure avec les échantillons ponctuels. Les deux premières campagnes sur la Jalle ont mis en avant de fortes concentrations en cyprodinil, captées avec l'échantillonnage ponctuel mais dont la contamination épisodique a été lissée dans le temps avec le POCIS. Pour le métazachlore, la NQE-MA est légèrement inférieure (19 ng/L) à la concentrations MAX dans les échantillons ponctuels (20 ng/L), du fait d'une LQ de 10 ng/L. Sur la base d'un échantillonnage moyenné dans le temps par POCIS et pour les 16 contaminants considérés, l'état chimique de la Jalle peut être classé en bon état chimique.

Tableau 15: Bilan des NQE-MA, des concentrations POCIS converties à l'aide des Rs et des concentrations ponctuelles mesurées lors de l'étude temporelle dans la Jalle

Le code couleur vert indique un bon état chimique, le code couleur rouge indique un mauvais état et le code couleur gris indique qu'il n'est pas possible de conclure sur l'état chimique.

Contaminants	MIN POCIS (ng/L)	MAX POCIS (ng/L)	Bilan de l'état chimique (POCIS)	MIN ponctuel (ng/L)	MAX ponctuel (ng/L)	Bilan de l'état chimique (PONCTUEL)	NQE-MA Eaux de surface intérieurs (ng/L)
Terbutryne	Non suivi	Non suivi		Non suivi	Non suivi		65
Tebuconazole	0.00	38.52		0.00	53.11		1000
Simazine	0.00	1.48		10.00	40.00		1000
Oxadiazon	0.16	6.53		5.00	20.00		90
Métazachlore	0.00	8.91		5.00	20.00		19
Linuron	0.00	42.76		0.00	171.79		1000
Isoproturon	0.41	2.37		10.00	40.00		300
Imidaclopride	0.00	23.00		0.00	67.32		200
Diuron	0.00	16.17		4.00	51.74		200
Cyprodinil	0.51	2.24		0.00	61.52		26
Chlortoluron	0.00	12.27		10.00	40.00		100
Chlorpyrifos	0.43	1.97		5.00	20.00		30
Chlorfenvinphos	0.00	0.55		5.00	20.00		100
Boscalid	0.00	11.65		1.00	4.00		11600
Azoxystrobine	4.13	18.15		0.50	2.00		950
Atrazine	0.00	1.67		5.00	20.00		600
Alachlore	0.00	2.95		3.76	22.17		300

6.3 Comparaison avec les concentrations POCIS converties à partir des

$R_{\text{ponctuel/POCIS}}$ avec les NQE-MA

L'ensemble des résultats des comparaisons des NQE-MA avec les concentrations mesurées et converties à l'aide des constantes $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$ lors de l'étude temporelle sur le site du Clain sont disponibles (Tableau 16), du Gier (Tableau 17) et de la Jalle (Tableau 18). La conversion des concentrations à l'aide des constantes $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$ n'a pas toujours été possible, comme expliqué dans le chapitre 3 partie 2.4. (noté N.D. : non déterminé dans les tableaux ci-dessous).

Le traitement des données issues de l'étude temporelle du Clain n'a pas pu être réalisé pour 10 contaminants ; 4 non suivis sur le Clain et 6 pour lesquels la conversion n'est pas possible (cf. Tableau 16). Pour les 7 micropolluants restants, les conclusions sur le bon état chimique au cours de l'année de suivi du Clain, par échantillonnage POCIS ou ponctuel, convergent avec celles de la partie 6.2.

Tableau 16 : Bilan des NQE-MA, des concentrations POCIS converties à l'aide des $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$ et des concentrations ponctuelles mesurées lors de l'étude temporelle dans le Clain

Le code couleur vert indique un bon état chimique, le code couleur rouge indique un mauvais état et le code couleur gris indique qu'il n'est pas possible de conclure sur l'état chimique. N.D. signifie que la conversion avec les constantes $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$ est impossible.

Contaminants	MIN POCIS (ng/L)	MAX POCIS (ng/L)	Bilan de l'état chimique (POCIS)	MIN ponctuel (ng/L)	MAX ponctuel (ng/L)	Bilan de l'état chimique (PONCTUEL)	NQE-MA Eaux de surface intérieurs (ng/L)
Terbutryne	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.		65
Tebuconazole	1.35	5.72		0.00	15.70		1000
Simazine	N.D.	N.D.		0.60	13.38		1000
Oxadiazon	Non suivi	Non suivi		Non suivi	Non suivi		90
Métazachlore	N.D.	N.D.		0.00	17.10		19
Linuron	1.25	5.02		1.26	12.17		1000
Isoproturon	1.24	5.00		1.26	12.17		300
Imidaclopride	Non suivi	Non suivi		Non suivi	Non suivi		200
Diuron	3.60	16.17		4.38	21.08		200
Cyprodinil	N.D.	N.D.		1.26	12.17		26
Chlortoluron	1.65	8.69		0.00	36.53		100
Chlorpyriphos (éthylchlorpyriphos)	Non suivi	Non suivi		Non suivi	Non suivi		30
Chlorfenvinphos	Non suivi	Non suivi		Non suivi	Non suivi		100
Boscalid	N.D.	N.D.		0.00	13.93		11600
Azoxystrobine	0.68	2.80		0.25	14.01		950
Atrazine	5.04	26.79		0.00	17.13		600
Alachlore	N.D.	N.D.		2.50	10.00		300

Le traitement des données issues de l'étude temporelle du Gier n'a pas été réalisé pour 9 contaminants ; 1 car non suivi et 8 car la conversion en ng/L n'a pas été possible. Les conclusions sur le bon état chimique sont identiques avec celles de la partie 6.2, pour les 8 micropolluants restants, les concentrations MAX dans les POCIS ne dépassent pas les NQE-MA au cours de l'année de suivi.

Tableau 17: Bilan des NQE-MA, des concentrations POCIS converties à l'aide des $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$ et des concentrations ponctuelles mesurées lors de l'étude temporelle dans le Gier

Le code couleur vert indique un bon état chimique, le code couleur rouge indique un mauvais état et le code couleur gris indique qu'il n'est pas possible de conclure sur l'état chimique. N.D. signifie que la conversion avec les constantes $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$ est impossible.

Contaminants	MIN POCIS (ng/L)	MAX POCIS (ng/L)	Bilan de l'état chimique (POCIS)	MIN ponctuel (ng/L)	MAX ponctuel (ng/L)	Bilan de l'état chimique (PONCTUEL)	NQE-MA Eau de surface intérieurs (ng/L)
Terbutryne	Non suivi	Non suivi		Non suivi	Non suivi		65
Tebuconazole	4.15	24.98		0.00	109.99		1000
Simazine	N.D.	N.D.		0.00	898.92		1000
Oxadiazon	N.D.	N.D.		0.00	254.69		90
Métazachlore	N.D.	N.D.		0.00	42.11		19
Linuron	0.00	261.00		0.00	168.77		1000
Isoproturon	2.08	8.48		0.00	76.19		300
Imidaclopride	7.21	38.00		0.00	1670.39		200
Diuron	0.00	516.82		0.00	80.00		200
Cyprodinil	N.D.	N.D.		0.00	825.44		26
Chlortoluron	1.58	7.22		0.00	191.35		100
Chlorpyrifos	N.D.	N.D.		5.00	20.00		30
Chlorfenvinphos	N.D.	N.D.		5.00	20.00		100
Boscalid	N.D.	N.D.		1.00	4.00		11600
Azoxystrobine	5.34	21.66		0.50	2.00		950
Atrazine	2.26	12.60		3.51	22.60		600
Alachlore	N.D.	N.D.		3.51	22.60		300

Le traitement des données issues de l'étude temporelle de la Jalle n'a pas été réalisé pour 9 contaminants ; 1 car non suivi et 8 car la conversion n'a pas été possible. Les conclusions sur le bon état chimique sont identiques avec celles de la partie 6.2, pour les 8 autres micropolluants, les concentrations MAX dans les POCIS ne dépassent pas les NQE-MA au cours de l'année de suivi.

Tableau 18 : Bilan des NQE-MA, des concentrations POCIS converties à l'aide des $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$ et des concentrations ponctuelles mesurées lors de l'étude temporelle dans la Jalle

Le code couleur vert indique un bon état chimique, le code couleur rouge indique un mauvais état et le code couleur gris indique qu'il n'est pas possible de conclure sur l'état chimique. N.D. signifie que la conversion avec les constantes $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$ est impossible.

Contaminants	MIN POCIS (ng/L)	MAX POCIS (ng/L)	Bilan de l'état chimique (POCIS)	MIN ponctuel (ng/L)	MAX ponctuel (ng/L)	Bilan de l'état chimique (PONCTUEL)	NQE-MA Eaux de surface intérieurs (ng/L)
Terbutryne	Non suivi	Non suivi		Non suivi	Non suivi		65
Tebuconazole	4.55	34.25		0.00	53.11		1000
Simazine	N.D.	N.D.		10.00	40.00		1000
Oxadiazon	N.D.	N.D.		5.00	20.00		90
Métazachlore	N.D.	N.D.		5.00	20.00		19
Linuron	0.00	105.13		0.00	171.79		1000
Isoproturon	2.11	8.62		10.00	40.00		300
Imidaclopride	4.97	61.48		0.00	67.32		200
Diuron	0.00	125.25		4.00	51.74		200
Cyprodinil	N.D.	N.D.		0.00	61.52		26
Chlortoluron	1.23	5.75		10.00	40.00		100
Chlorpyrifos	N.D.	N.D.		5.00	20.00		30
Chlorfenvinphos	N.D.	N.D.		5.00	20.00		100
Boscalid	N.D.	N.D.		1.00	4.00		11600
Azoxystrobine	5.15	20.98		0.50	2.00		950
Atrazine	1.21	5.16		5.00	20.00		600
Alachlore	N.D.	N.D.		3.76	22.17		300

Pour conclure, les comparaisons des NQE-MA avec les concentrations POCIS converties en ng/L soit à l'aide des R_s soit à l'aide des $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$ de calibration conduit aux mêmes conclusions pour les micropolluants en commun. L'utilisation des constantes $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$ nécessiterait cependant d'acquérir plus de données pour pouvoir conclure sur sa pertinence pour l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau.

Chapitre 4 : Performances métrologiques des EIP mis en œuvre

1. Faut-il prévoir des répliqués d'EIP lors des expositions afin de fiabiliser la détermination de la MA ?

La grande majorité des études d'évaluation de la contamination d'un milieu par les EIP présente le déploiement de plusieurs répliqués (n=2, 3 ou 5). Berho et al., (2011) ont mis en évidence que l'information provenant de la répétabilité de ces mesures de concentrations par EIP est souvent masquée le fait que seule la valeur moyenne est prise en compte. Lorsque cette information est disponible, elle met en avant des coefficients de variation inférieurs à 30 % pour les POCIS et les membranes silicones. Afin d'évaluer la surveillance chimique par EIP, il est nécessaire trouver la bonne adéquation entre fiabilité de la mesure avec une variabilité la plus basse possible et un faible coût opérationnel.

Au cours de cette étude des duplicats de DGT (triplicats pour certaines campagnes), POCIS et SR ont été déployés pour chaque campagne, ce qui représente un large panel de site avec des niveaux de contaminations et des conditions d'exposition hétérogènes. Cette partie s'attardera sur l'évaluation de la réplicabilité des 3 types d'EIP utilisés et permettra de conclure sur la pertinence d'utiliser des répliqués dans le cadre de la surveillance chimique.

1.1 Réplicats DGT

Que ce soit pour l'approche temporelle ou pour l'approche multi-sites, des duplicats ou des triplicats de DGT ont systématiquement été déployés à chaque période d'échantillonnage. Sur l'ensemble de ces résultats nous avons évalué la dispersion des concentrations obtenues, exprimées comme l'erreur standard relative (RSD) lorsque nous avons trois valeurs et comme une différence relative (RPD) lorsque nous avons des duplicats. La distribution de ces dispersions est représentée dans la *Figure 66* pour un large panel de contaminants inorganiques. Cette représentation présente la médiane de ces dispersions et 50% des données entre le premier et le troisième quartile.

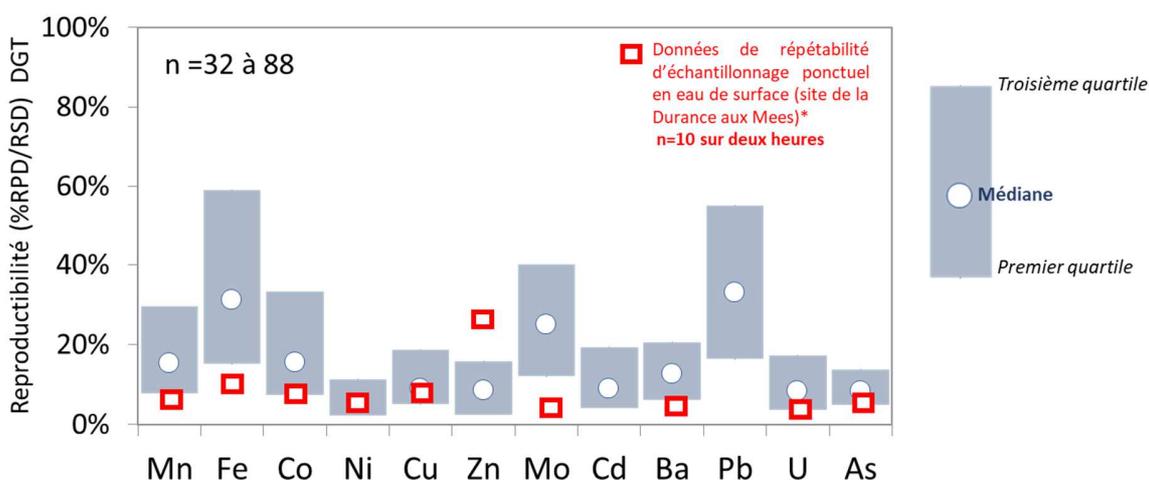


Figure 66 : Reproductibilité des duplicats/triplicats de DGT exposés sur l'ensemble des périodes et sites des approches temporelle et multi-sites. Cette représentation correspond à un jeu de données compris entre 32 et 88 duplicats/triplicats selon le taux de récupération et les contaminants. Les données de répétabilité sur les échantillons ponctuels sont issues des travaux de Ghestem et al. 2009.

Excepté pour le fer (31%), le molybdène (25%) et le plomb (33%), la médiane des dispersions est inférieure à 15%. Comme cette dispersion n'est pas similaire entre les éléments, cela suggère que cette dispersion est bien élément-dépendante puisqu'une dispersion qui serait liée à l'étape de déploiement devrait être similaire entre tous les contaminants piégés. Cette dispersion ne semble pas liée à la quantité du contaminant qui serait éventuellement proche de la limite de quantification et induirait une plus grande dispersion des résultats : en effet, nous notons que le fer, un des éléments présents à de fortes concentrations ($\sim\mu\text{g/L}$) présente les plus fortes dispersions au sein des duplicat/triplicats. A l'inverse, le cadmium, présent à de très faibles niveaux dans les milieux (de l'ordre du ng/L) présente une dispersion des duplicats/triplicats de l'ordre de 9%. Nous pouvons éventuellement émettre l'hypothèse de phénomènes de biofouling plus ou moins prononcés sur les duplicats/triplicats qui joueraient de façon différenciée sur la diffusion de certains éléments. Toutefois, peu d'informations nous permettent de déterminer précisément l'origine de ces dispersions différentes en fonction des éléments. Toutefois, nous notons que de manière générale, la dispersion est satisfaisante ($<15\%$). Nous manquons de recul pour comparer ces résultats à la dispersion des résultats suite à un échantillonnage ponctuel puisque, que ce soit dans la surveillance ou lors de cet exercice, un seul flacon est prélevé lors de l'échantillonnage

ponctuel des eaux (pas de réplicat) pour l'analyse des contaminants dans la fraction dissoute. Afin d'avoir un moyen de comparaison, nous avons récupéré les dispersions des résultats d'un exercice qui visait à évaluer la répétabilité des données d'échantillonnage (Ghestem et al., 2009). Ces résultats sont issus de 10 prélèvements ponctuels sur une période de deux heures dans une eau de surface (La Durance). Bien que difficilement comparable à nos résultats de déploiements de duplicats/triplicats de DGT, nous constatons que ces dispersions sont très similaires (2 à 22%) à celles obtenues par DGT. Ces résultats semblent valider la possibilité de ne déployer qu'un seul et même outil, les dispersions n'étant pas plus importantes que celle qui seraient obtenues si des triplicats de prélèvements étaient réalisés dans le cadre du réseau de surveillance des eaux de surface. Toutefois, nous conseillons à dire d'expert que le déploiement d'au moins deux outils permettraient de palier à d'éventuels pertes ou dégradation de l'outil lors de la phase d'exposition (une seule analyse).

1.2 Réplicats POCIS

Dans un premier temps, il est nécessaire d'évaluer le nombre de perte au cours du déploiement de POCIS afin de conclure sur l'intérêt de doubler les EIP pour s'assurer d'en récupérer au moins un.

Un total de 427 POCIS a été déployé au cours des campagnes « temporelles » auxquels s'ajoutent 9 blancs terrains POCIS. Parmi ces 427 POCIS, il y a 188 réplicats ainsi que 51 POCIS dopés en PRC. Sur les 427 POCIS déployés, seulement 7 POCIS n'ont pas été récupérés, soit un taux de récupération de 98 %.

Un total de 295 POCIS a été déployé au cours des campagnes « multi-sites » auxquels s'ajoutent 60 blancs terrains POCIS. 10 POCIS et 3 blancs terrains n'ont pas pu être déployés à cause de problèmes liés au transport (blocage à la douane, perte de colis). Ainsi, 140 réplicats et 15 POCIS dopés en PRC ont été exposés. Sur les 295 POCIS déployés, seulement 3 POCIS n'ont pas été récupérés, soit un taux de récupération de 99 %.

Les taux de récupération des POCIS sont très élevés, peu importe le type de sites urbains ou agricoles ou bien les conditions météorologiques (étiage, crue, etc...). L'expérience acquise sur les systèmes de déploiement et l'optimisation du choix de l'emplacement permet de conclure sur la bonne fiabilité de la récupération des outils POCIS (*Figure 67* et *Figure 68*). Les pertes ont été négligeables, il est cependant possible de prévoir le déploiement de réplicats afin de limiter au maximum d'éventuelles détérioration au cours de l'exposition notamment en cas d'épisode météorologique violent.

Pour des raisons de coût, aucun réplicat de ponctuel d'eau n'a été utilisé au cours de campagnes. Il n'est donc pas possible de comparer une répétabilité entre les deux types d'échantillonnage. Cependant, Les résultats publiés par Lissalde et al. (2011) montrent une répétabilité très similaire entre des résultats POCIS et des résultats d'échantillons d'eau de rivière extrait par SPE.



Figure 67: Système de déploiement de type « pieu » (petit cours d'eau) privilégié lorsque la berge est difficilement accessible ou lorsque le courant n'est pas assez important



Figure 68: Système de déploiement de type « bouée » privilégié pour les grands cours d'eau

- Méthodologie de comparaison des répliquats :

Afin de juger la pertinence du déploiement de répliquats, il est nécessaire de comparer les concentrations mesurées dans chacun des répliquats. La comparaison des ratios des répliquats permet d'évaluer la fiabilité de l'outil POCIS à obtenir une concentration représentative. Si les ratios entre répliquats sont trop élevés, il est nécessaire de déployer plusieurs répliquats pour augmenter la fiabilité de la mesure des concentrations. Nous avons sélectionné l'ensemble des répliquats de POCIS exposés au cours des campagnes « temporelles » et « multi-sites ». Les ratios des répliquats des concentrations mesurées ont été calculés selon l'équation suivante avec $C_{répliquat1}$: la concentration la plus élevée du contaminant mesurée dans le POCIS lors de la campagne (en ng/L)

$C_{répliquat2}$: la concentration la plus faible du contaminant mesurée dans le POCIS lors de la campagne (en ng/L)

$$Ratio_répliquat = \frac{C_{répliquat1}}{C_{répliquat2}}$$

La comparaison des concentrations entre répliquats a été réalisée uniquement pour des concentrations $C > 5LQ$ (avec LQ : Limite de Quantification). Ceci afin d'éviter les variations des Ratio_répliquat trop importantes et non représentatives dues aux concentrations trop proches de la LQ. Suite à ce tri effectué, nous avons dû écarter 5 contaminants qui ne satisfaisaient pas ce critère : 17-alpha-Ethinylestradiol, Carbendazime, Estrone, Prochloraz et Terbutryne.

- *Traitement des résultats* :

Ainsi, 4032 ratio de réplikat pour 46 contaminants ont été comparés et représentés à l'aide de boîtes à moustache (*Figure 69*). Sur ces 46 contaminants, 23 ont une valeur maximale de ratio de réplikat > 10. Et 3 contaminants ont une moyenne de ratio de réplikat > 5. Enfin, aucun contaminant ne présente une valeur médiane > 3. Les coefficients de variation (CV) varient de 5,7 % pour le propyzamide à 132 % pour le 17-bêta-estradiol avec une moyenne de $\overline{CV} = 53,3$ % et une Médiane CVmed = 57,4 %. L'ensemble de ces informations indique une bonne répétabilité de l'outil POCIS pour la globalité des campagnes. Cependant il y a quelques valeurs extrêmes où les duplicats exposés présentent des concentrations très différentes et sur lesquelles nous allons nous pencher maintenant.

Les 3 contaminants avec une moyenne de ratio de réplikat > 5 sont le 17-bêta-estradiol, l'alachlore et le diméthanamide. Leurs propriétés physico-chimiques ne semblent pas expliquer ces écarts entre les réplikats. Les incertitudes analytiques associées à ces contaminants et des concentrations proches de la limite fixée à 5LQ pourraient expliquer ces variations.

L'influence des conditions environnementales peut également expliquer les quelques valeurs extrêmes observées. En effet, l'augmentation de la température peut entraîner une augmentation du taux d'échantillonnage (Togola and Budzinski, 2007). L'augmentation de la turbulence de l'eau peut augmenter le taux d'échantillonnage pour les POCIS (Alvarez et al., 2004; Macleod et al., 2007). Enfin le biofouling peut augmenter le taux d'échantillonnage par les POCIS pour certains composés (Harman et al., 2009). Ainsi le positionnement d'un réplikat par rapport à un autre peut favoriser l'impact de la turbulence de l'eau ou bien le développement d'un biofilm.

Nous avons identifié deux campagnes qui étaient caractérisées par des ratio de réplikat relativement plus élevés que les autres : la campagne T10-Jalle avec des ratios de réplikat qui s'étendent de 1,1 à 36 ; et la campagne P1-Boralde avec des ratios de réplikat qui s'étendent de 1,0 à 46. Dans les deux cas, l'un des réplikats présente des valeurs fortes de concentrations. Ce réplikat a donc subi une accumulation différente de l'autre malgré le fait que la disposition du système de déploiement soit identique. L'influence de la température est à exclure car les 2 réplikats n'ont pas pu être exposés à des températures différentes. Les conditions hydrologiques étaient stables au cours de ces campagnes, l'influence de la turbulence au cours de l'échantillonnage est à exclure. Un léger biofouling s'est formé au cours des 14 jours d'exposition mais il semblait similaire sur les réplikats. Au final, il est difficile d'attribuer une explication à ces fortes valeurs de ratio de réplikat au cours de ces campagnes.

Préconisations : L'analyse de duplicat de POCIS n'est pas préconisée. En revanche il est envisageable de déployer un duplicat, pour compenser les éventuelles détériorations/pertes de POCIS.
--

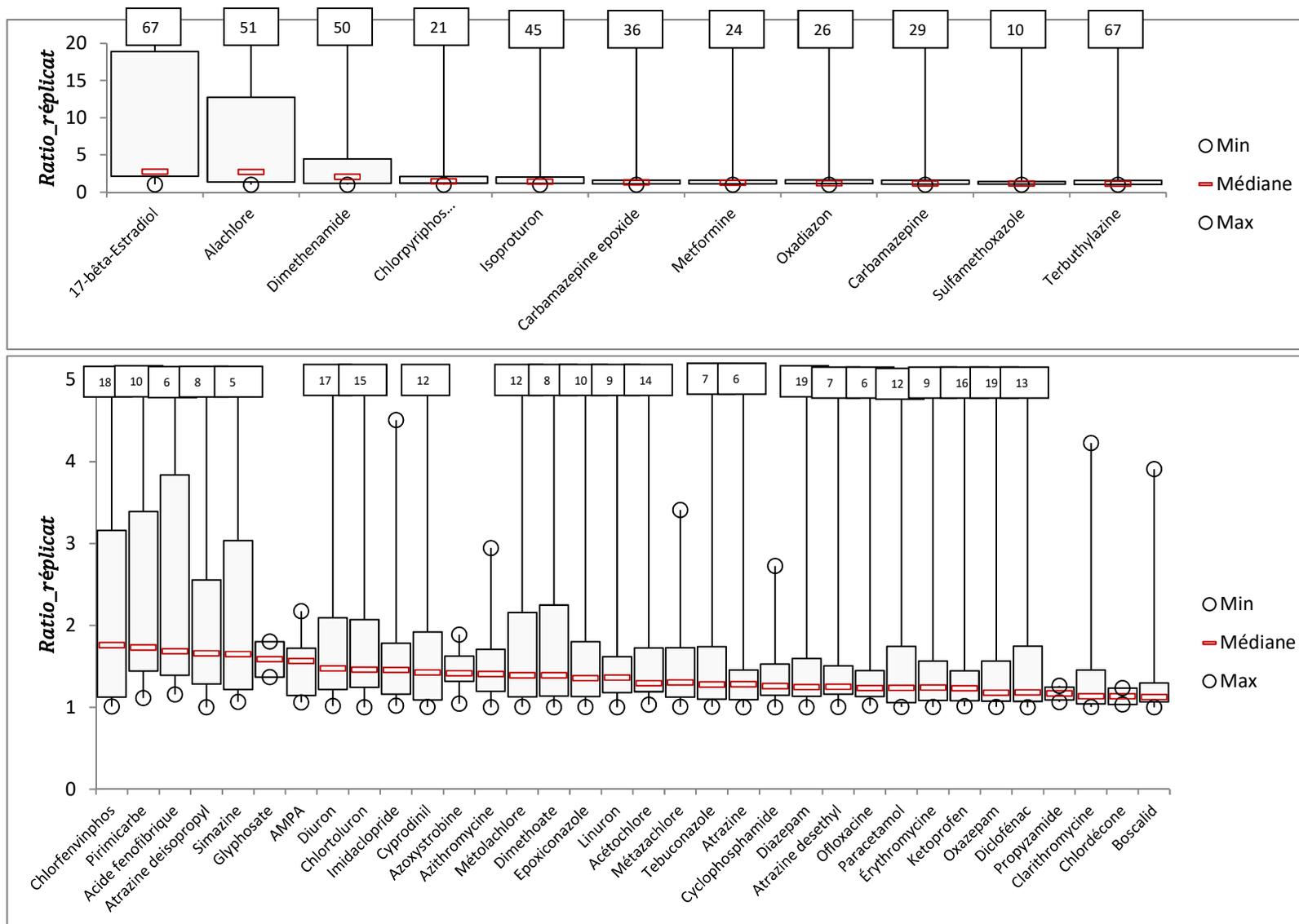


Figure 69: Bilan des ratio de réplikat de POCIS pour les 46 contaminants et pour l'ensemble des campagnes temporelles et spatiales

1.3 Réplicats SR

La première étape permettant de juger la pertinence du déploiement de répliquats est l'évaluation du nombre de pertes au cours du déploiement de membranes silicone. Le matériel lui-même est très robuste et les pertes ne peuvent pas, dans les conditions de ces déploiements avec des cages très protectrices, être liées à la détérioration de l'EIP mais seulement à la perte de la cage par vandalisme ou conditions environnementales entraînant la perte de la cage.

- Méthodologie de comparaison des répliquats SR :

La deuxième étape permettant de juger la pertinence du déploiement de duplicats est la comparaison des masses de contaminants mesurées pour chacun des duplicats. Nous avons sélectionné l'ensemble des répliquats de membranes silicone exposées au cours des campagnes « multi-sites ». L'écart entre duplicats des masses de contaminants mesurées ont été calculés selon l'équation suivante :

$$Ecart (\%) = 100 \times \frac{|m_{duplicat1} - m_{duplicat2}|}{\bar{m}}$$

La comparaison des masses entre répliquats a été réalisée uniquement pour des masses >LQ. De la même manière, l'écart entre duplicats pour les concentrations aqueuses dissoutes obtenues a été calculé pour les substances mesurées dans les membranes et pour lesquelles les taux d'échantillonnage R_s ont été estimés. Cela nous permet de visualiser les différences entre duplicats résultantes des analyses ou du calcul de concentration. Pour les substances BRGM, cette deuxième étape n'a pu être utilisée puisqu'un R_s moyen par site a été appliqué.

- Traitement des résultats :

Les membranes silicones étant déployées seulement lors les campagnes « multi-sites », le nombre total maximum de duplicats par molécule est de 20. Un résumé de ces données est présenté sous forme de boîtes à moustaches sur la *Figure 70* et la *Figure 71*. Un écart de 100 % représente un facteur de différence de deux entre les duplicats. Le nombre de sites sur lesquels les substances DDTs, les HCHs, les cyclodiènes ou les endosulfans sont détectés varie de 9 à 16. La médiane des écarts entre les masses accumulées ne dépasse pas 20 % ; et elle est dans la plupart des cas en dessous de 10 %. Les valeurs les plus fortes sont pour l'aldrine et le *p,p'*-DDT. Le calcul des concentrations dissoutes a tendance à augmenter les écarts entre duplicats. Ceci est particulièrement apparent pour les molécules échantillonnées de manière intégrative (les DDT ou les cyclodiènes). Pour les molécules avec un échantillonnage proche de l'équilibre telles que les HCHs, le calcul des concentrations dissoutes pour chaque membrane silicone n'a que peu d'influence sur les écarts entre duplicats. Les médianes des écarts entre les concentrations dissoutes restent tout de même de l'ordre de 20 % pour la plupart des contaminants. Les pesticides hydrophobes plutôt récents tels que l'aclonifène, biphényle, chlorpyrifos, cyperméthrine, diflufenicanil, heptachlore époxyde endo trans, oxadiazon et pendiméthaline ont été quantifiés sur 2 à 14 sites. Excepté pour l'aclonifène, la médiane des écarts entre masses accumulées par des duplicats de membranes silicone reste en dessous de 30 %. En considérant qu'une étape de ce travail consistait à développer la méthodologie analytique pour ces substances, les écarts observés sont plutôt bons. Il en est de même pour le TBT quantifié dans les

membranes silicone sur 12 sites au total, permettant l'identification de la présence de TBT sur des sites d'eaux douces en plus des sites marins étudiés. La médiane de ces écarts est inférieure à 10 %. La performance de l'échantillonnage et de l'analyse de la chlordécone observée à travers l'écart entre duplicats est probablement liée aux masses accumulées relativement hautes après les déploiements sur des sites impactés en Guadeloupe et Martinique. En général, il y avait très peu de sites sur lesquels un composé était détecté dans une seule membrane sur deux.

Préconisations : L'analyse de duplicat de membrane silicone n'est pas préconisée. En revanche, un duplicat peut être envisagé si l'on souhaite augmenter la certitude de la mesure (abaisser les seuils de détection/quantification) en regroupant les 2 membranes avant analyse.

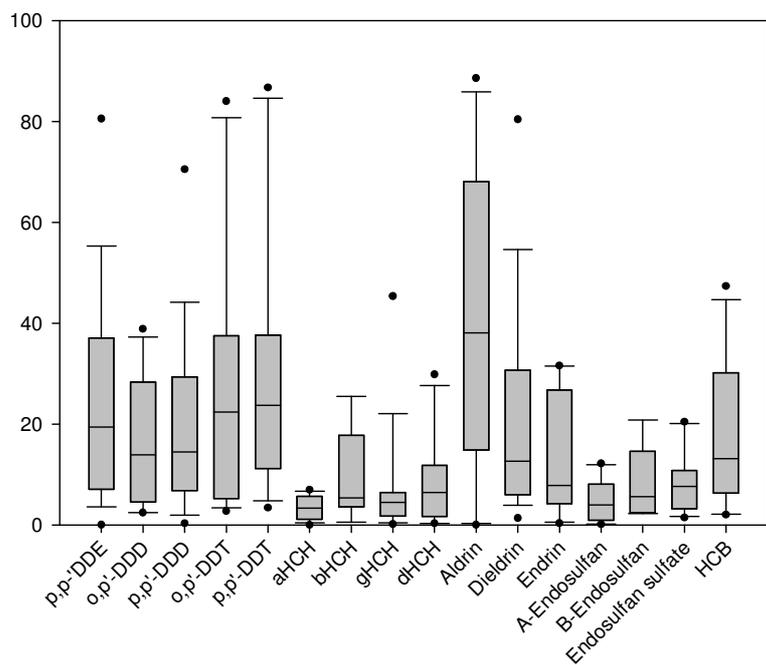
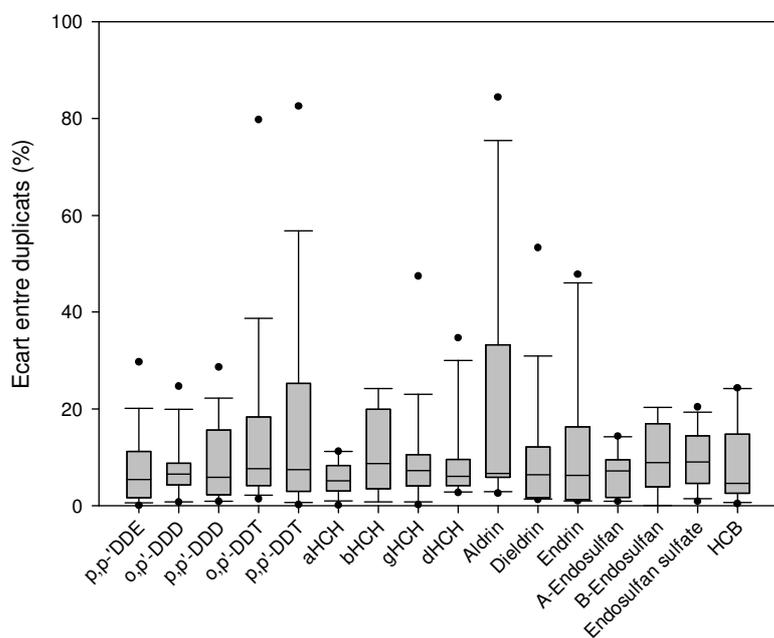


Figure 70: Répétabilité (écart entre duplicats) des masses accumulées dans les membranes silicone (gauche) et concentrations dissoutes (droite) de pesticides hydrophobes accumulés dans les membranes silicone (n= 9 à 16). Boîtes à moustaches représentant la médiane, min, max, Q1 et Q3.

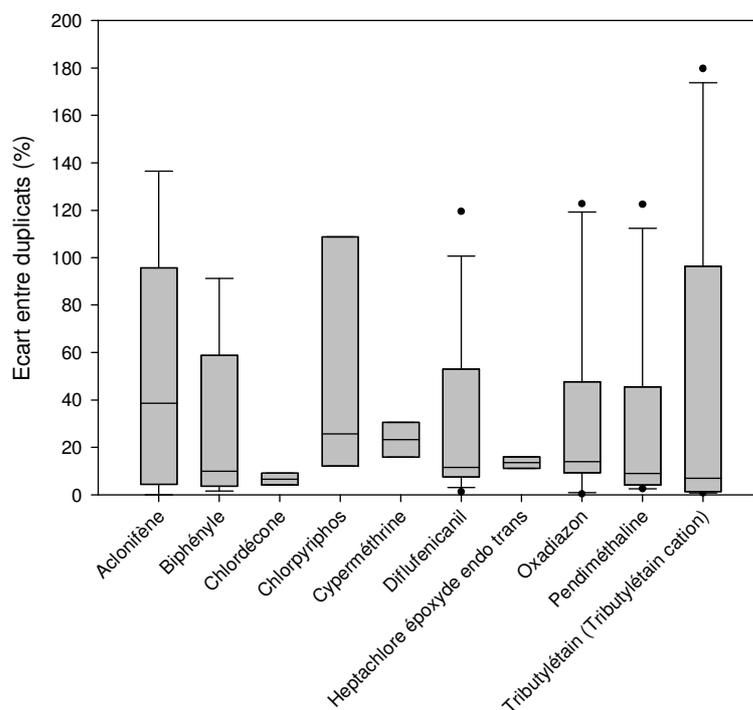


Figure 71 : Répétabilité (écart entre duplicats) des masses accumulées dans les membranes silicone pour l'aclonifène (n=5), biphényle (n=5), chlordécone (n=2), chlorpyrifos (n=3), cyperméthrine (n=2), diflufenicanil (n=14), heptachlore époxyde endo trans (n=2), oxadiazon (n=10), pendiméthaline (n=11), tributylétain (n=12). Boîtes à moustaches représentant la médiane, min, max, Q1 et Q3.

2. Etude de la contamination des EIP pendant l'exposition : faut-il prévoir des blancs terrain ? Et des blancs labo ?

2.1 DGT

Un des paramètres à ne pas négliger dans l'utilisation des DGT, est la prise en compte du contrôle qualité « blanc » de l'outil. En effet, les contaminants inorganiques peuvent être présents et contaminer les échantillons lors des campagnes et aussi lors des analyses en laboratoire. De plus, la manipulation des DGT peut mener à les contaminer, ce qui nécessite de bien définir le bruit de fond des métaux dans chacun des lots de DGT utilisés. Lors de cet exercice, ce sont près de 30 DGT que nous avons testés et appelés « blancs DGT ». Ces « blancs DGT » suivent le même circuit de stockage que les DGT qui ont été exposés, le même protocole de démontage, d'élution et de dosage. Nous avons ainsi quantifié de façon systématique dans les DGT de type Chelex la présence de Al, Mn, Cr, Co, Ni, Zn et Ba. A titre d'exemple, nous avons quantifié des masses de Zn allant de 17 ng à 180 ng dans

les 30 DGT testés. Ces niveaux sont non négligeables puisque pour certains DGT exposés, les niveaux mesurés dans les DGT exposés in situ étaient de l'ordre de 50 ng, comme sur le site du Clain par exemple (Figure 73).

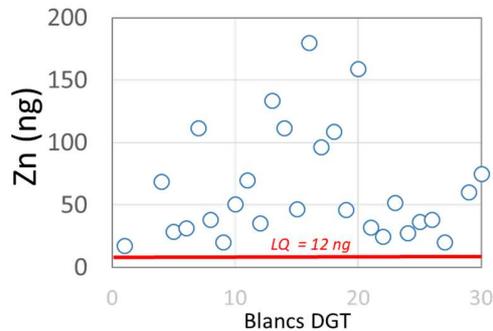


Figure 72 : Masses (ng) de zinc dans l'ensemble des blancs DGT testés lors de l'exercice.

Pour ces éléments (Al, Mn, Cr, Co, Ni, Zn et Ba), nous avons alors fait le choix de prendre en compte cette quantité présente dans les blancs et également la variabilité, égale à la moyenne de la masse présente dans les blancs \pm trois fois l'écart-type. Cette prise en compte des bruits de fond pour ces éléments a notamment permis de décliner de nouvelles limites de quantification. Le *Tableau 19* récapitule les limites de quantification DGT déclinées, avec une LQ analytique et une LQ prenant en compte les niveaux dans les blancs et leur variabilité. Nous notons que pour ces éléments, la limite de quantification est dégradée d'un facteur 3 (plomb) à 79 (cobalt). Au regard du gain initial vis-à-vis des limites de quantification dans les ponctuels, cela représente une perte de sensibilité notable (jusqu'à 11 fois) avec l'outil DGT pour Cr, Mn, Ni, Cu, Zn et Pb. Toutefois, ces résultats dans les blancs sont propres à cette étude, et cette dégradation de la sensibilité liée aux blancs est valable pour un période de 14 jours, puisqu'un déploiement au-delà des 14 jours permettrait de s'en affranchir (déploiement de 4 semaines permettrait d'accumuler deux fois plus de l'élément). Ce bruit de fond élevé dans les blancs n'affecte que les échantillons pour lesquels les niveaux de concentrations dans les milieux sont bas. A titre d'exemple, la dégradation de la LQ liée aux blancs ne permet plus de quantifier le zinc dans les échantillons du Clain et cinq sites de l'approche spatiale (Figure 73).

Tableau 19 : Limite quantification analytique, sans et avec prise en compte des blancs DGT et facteurs de dégradation des LQ DGT et des LQ dans les échantillons ponctuels.

	LQ DGT déclinée LQ analytique (25°C, 14 jours)	LQ DGT prenant en compte les blancs (LQ = médiane blancs + 3*sd)	Facteur de dégradation LQ DGT liée à la présence dans les blancs	Facteur de dégradation LQ DGT par rapport au ponctuel
	µg/L	µg/L		
Al	0,116	3,666	32	0,5
Cr	0,005	0,027	5	3,7
Mn	0,005	0,126	27	0,8
Fe	0,051	0,879	17	1,1
Co	0,000	0,037	79	0,3
Ni	0,005	0,040	8	2,5
Cu	0,004	0,049	11	2,0
Zn	0,045	0,768	17	1,3
Ba	0,012	0,222	19	0,9
Pb	0,002	0,004	3	11,4

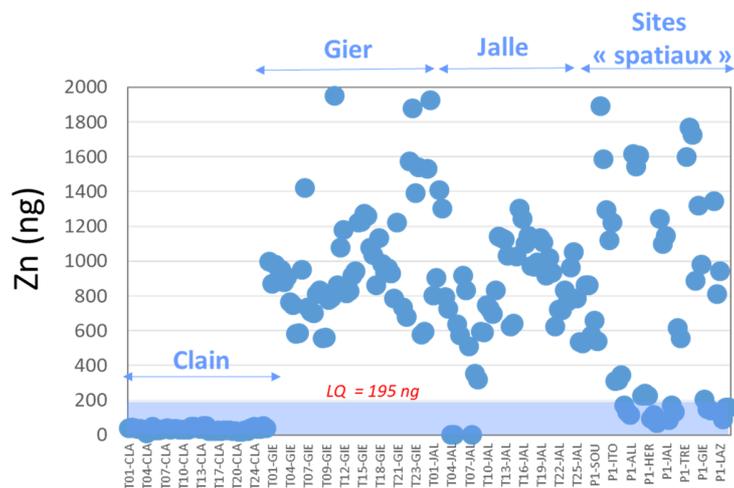


Figure 73 : Masses de zinc dans les DGT exposés sur les sites des études temporelle et multi-sites. La limite de quantification reportée de 195 ng est égale à la moyenne des blancs \pm trois fois l'écart-types des blancs.

Les résultats sur les blancs confirment qu'il convient de réaliser un dosage d'au moins trois DGT de chaque lot de DGT utilisé, afin de quantifier la présence de métaux dans l'outil et décliner ainsi une nouvelle limite de quantification prenant en compte ce bruit de fond.

2.2 POCIS

2.2.1 Méthodologie d'évaluation de la contamination avec des blancs terrain et des blancs laboratoire :

Comme pour n'importe quel autre échantillon, des blancs laboratoire (BL) de POCIS ont été mis en place à la convenance du laboratoire d'analyse expert (le plus souvent pour chaque série analytique).

Un total de dix blancs terrain (BT) pour la mesure de la contamination des pharmaceutiques a été exposé au cours des campagnes T3-Gier, T12-Gier, T23-Gier, T1-Jalle, T11-Jalle, P1-Escout, P1-Luech, P1-Vilaine, P1-Souffel et P1-Clain.

Un total de 3 BT pour la mesure de la contamination des hormones a été exposé au cours des campagnes P1-Luech, P1-Souffel et P1-Clain.

Un total de 12 BT pour la mesure de la contamination des pesticides a été exposé au cours des campagnes T3-Gier, T12-Gier, T23-Gie, T24-Jalle, 3x T16-Cla, P1-Souffel, P1-Réunion, P1-Escout, P1-Allier, P1-Vilaine.

Un total de 8 BT pour la mesure de la contamination du glyphosate et de l'AMPA a été exposé au cours des campagnes P1-Martinique, P1-Guadeloupe, P1-Vilaine, P1-Luech, P1-Tolzac et P1-Clain.

Un BT pour la mesure de la contamination de la chlordécone a été exposé au cours de la campagne P1-Guadeloupe.

Pour juger qu'un BT est significativement contaminé ou non, nous avons considéré deux cas de figure, intégrant la limite de quantification, le niveau de contamination dans les blancs terrain et dans les eaux d'exposition :

1. $[C]_{BT} > LQ$ et $[C]_{BT} < \frac{[Réplikat]}{10}$; BT avec contamination négligeable
2. $[C]_{BT} > LQ$ et $[C]_{BT} > \frac{[Réplikat]}{10}$; BT considéré comme contaminé significativement

Avec [Réplikat] : la moyenne de la concentration dans les duplicats de POCIS exposés, $[C]_{BT}$ la concentration mesurée dans le POCIS blanc terrain.

2.2.2 Traitement des résultats:

Concernant les blancs laboratoire, aucune contamination n'a été observée au cours des différentes séries analytiques pour chacun des labos.

Concernant les blancs terrain (BT), les concentrations des 51 contaminants ont été mesurées et le bilan du nombre de BT avec une concentration $[C]_{BT}$ supérieure à la LQ est disponible dans le Tableau 20. Au total, 36 contaminants sur 51 n'ont pas été quantifiés sur l'ensemble des POCIS BT. 15 contaminants ont été quantifiés dans des

proportions variant entre 8 % des BT (boscalid) et 100 % (chlordécone et le 17-bêta estradiol). Un total de 43 BT ont été mesurés avec des concentrations supérieures à la LQ.

En appliquant le second cas de figure au 43 BT, il y a 16 BT dont $[C]_{BT} > \overline{[Réplucat]} / 10$. Les concentrations dans ces 16 BT sont proches de celles mesurées après exposition dans le milieu ($\overline{[Réplucat]}$). La contamination est donc jugée significative par rapport à celle du milieu d'exposition.

Au final, nous avons évalué le nombre de BT qui sont jugés contaminés significativement par un contaminant donné (Tableau 20). Un total de 7 contaminants a apporté une contamination significative sur 4 BT des campagnes T24-Jalle, P1-Guadeloupe, P1-Luech et P1-Souffel. Le BT de la campagne P1-Luech est contaminé par 4 contaminants : Carbamazépine, Carbamazépine-époxyde, Kétoprofène et Diclofénac. Les concentrations dans le milieu sont considérées comme négligeables à la vue des concentrations mesurées dans les BT.

Pour les autres BT, chacun des 3 sites étudiés est contaminé par un contaminant: boscalid pour la campagne T24-Jalle, 17-bêta-estradiol pour la campagne P1-Souffel et chlordécone pour la campagne P1-Guadeloupe.

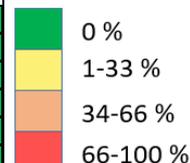
La concentration mesurée en boscalid est deux fois plus importante dans le BT que dans le milieu sur le site de la Jalle. Une contamination a pu avoir lieu aussi bien au cours du transport et/ou du déploiement lors de la campagne T24-Jalle. Ainsi, il est impossible d'évaluer la contamination au cours de la campagne T24-Jalle dans le cours d'eau. La concentration mesurée en 17-bêta-estradiol est 9 fois plus importante dans le milieu de la Souffel que dans le BT. Cette valeur est très proche du 2^{ème} critère d'évaluation de la contamination d'un BT. C'est pourquoi la contamination sur le BT a été considérée comme négligeable.

Une forte concentration de chlordécone a été mesurée dans le BT lors de la campagne P1-Guadeloupe. Cette forte concentration est supérieure à celle mesurée dans le milieu. Au vu de ce résultat, il est impossible de conclure sur le niveau de contamination dans le cours d'eau.

Préconisation : Déploiement de BT à adapter au contexte du site. Dans le cadre de la surveillance chimique, il est possible de déployer un BT par site au cours d'une année de suivi. La période de déploiement est à adapter au contexte, notamment en période d'épandage pour les sites sous pressions agricoles.

Tableau 20: Bilan de la contamination des blanc terrain de POCIS utilisés au cours des campagnes temporelles et multi-sites

Contaminant	Nombre de blanc terrain	Nombre données >LQ	Fréquence de quantification (%)	Nombre [C] _{BT} <10.[Réplicat]	Pourcentage de BT contaminé significativement
Acétochlore	12	0	0	0	0
Acide fenofibrique	10	0	0	0	0
Alachlore	12	0	0	0	0
Atrazine	12	0	0	0	0
Atrazine deisopropyl	12	0	0	0	0
Atrazine desethyl	12	0	0	0	0
Azithromycine	10	0	0	0	0
Azoxystrobine	12	0	0	0	0
Carbendazime	12	0	0	0	0
Chlorfenvinphos	12	0	0	0	0
Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos)	12	0	0	0	0
Chlortoluron	12	0	0	0	0
Cyclophosphamide	10	0	0	0	0
Cyprodinil	12	0	0	0	0
Diazepam	10	0	0	0	0
Dichlorvos	12	0	0	0	0
Dimethenamide	12	0	0	0	0
Diméthoate	12	0	0	0	0
Diuron	12	0	0	0	0
Epoxiconazole	12	0	0	0	0
Estrone	3	0	0	0	0
Isoproturon	12	0	0	0	0
Imidaclopride	12	0	0	0	0
Linuron	12	0	0	0	0
Métazachlore	12	0	0	0	0
Métolachlore	12	0	0	0	0
Ofloxacine	10	0	0	0	0
Oxadiazon	12	0	0	0	0
Pirimicarbe	12	0	0	0	0
Prochloraz	3	0	0	0	0
Propyzamide	3	0	0	0	0
Simazine	12	0	0	0	0
Sulfamethoxazole	10	0	0	0	0
Tebuconazole	12	0	0	0	0
Terbutylazine	12	0	0	0	0
Terbutryne	3	0	0	0	0
Boscalid	12	1	8	1	8
Carbamazepine epoxide	10	1	10	1	10
AMPA	8	1	13	1	13
Ketoprofène	10	2	20	1	10
Glyphosate	8	2	25	2	25
17-alpha-ethynylestradiol	3	1	33	1	33
Carbamazépine	10	4	40	1	10
Clarithromycine	10	4	40	3	30
Érythromycine	10	4	40	2	20
Metformine	10	4	40	0	0
Paracetamol	10	4	40	0	0
Oxazepam	10	5	50	0	0
Diclofénac	10	6	60	1	10
17-Bêta-Estradiol	3	3	100	1	33
Chlordécone	1	1	100	1	100



2.3 SR

2.3.1 Méthodologie d'évaluation de la contamination des blancs terrain et blancs laboratoire:

Un total de 12 blancs terrain (BT) et 1 blanc montage (BM) ont été utilisés pour la mesure de la contamination potentielle des membranes silicone pendant le déploiement sur les sites Gier (blancs montage et terrain), Vilaine, Souffel, Allier, Grand Gallion, Perou père, Boralde, Hers, Lazaret, Antifer et l'étang du Gol. Un triplicat de blancs membrane pour chaque lot de préparation de membrane a aussi été analysé. Deux blancs terrain exposés au cours des campagnes Martinique et Guadeloupe ont été analysés pour la chlordécone et chlordécone-5b-hydro.

Pour juger qu'un BT est significativement contaminé, nous avons considéré deux critères :

1. $[C]_{BT} > [LQ]$ et $[C]_{BT} < \overline{[Réplikat]} / 3$; BT considéré comme avec contamination négligeable
2. $[C]_{BT} > [LQ]$ et $[C]_{BT} > \overline{[Réplikat]} / 3$; BT considéré comme contaminé significativement
3. Avec [Réplikat] : la moyenne de la concentration dans les duplicats de POCIS exposés, $[C]_{BT}$ la concentration mesurée dans le POCIS blanc terrain.

-Traitement des résultats :

Les concentrations des contaminants ont été mesurées et le bilan du nombre de BT avec une concentration $[C]_{BT}$ supérieure à la LQ est disponible dans le Tableau 21 ci-dessous.

Au total, la contamination des BT membranes silicone de 34 contaminants a été étudiée. 25 contaminants sur 34 n'ont pas été quantifiés sur l'ensemble des membranes silicone BT. 9 contaminants ont été quantifiés pour des proportions variant entre 8.3 % des BT (*o,p'*-DDT et endosulfan sulfate) et 100 % pour l'hexachlorobenzène, dieldrine, et γ -HCH. Un total de 65 BT ont été mesurés avec des concentrations supérieures à la LQ. La plupart des composés quantifiés dans le BT sont persistants dans l'environnement et globalement distribués. Des précautions spécifiques doivent être prises pour minimiser la présence de ces contaminants dans les blancs. Il est intéressant de déterminer la source de contamination (soit pendant la préparation des membranes, soit lors de leur déploiement, soit pendant leur analyse).

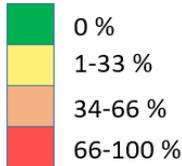
En appliquant le second critère au 65 $[C]_{BT} > LQ$, il y a 17 $[C]_{BT}$ dont $[C]_{BT} > \overline{[Réplikat]} / 3$. Ces $[C]_{BT}$ sont proches des concentrations mesurées après exposition dans le milieu ($\overline{[Réplikat]}$). La contamination est donc jugée significative par rapport à celle du milieu d'exposition. Pour les membranes silicone, ces concentrations sont principalement problématiques pour le lindane et ses isomères, et pour le δ -HCH en particulier. Puisque ces molécules sont échantillonnées à l'équilibre dans la plupart des cas de figure, ce problème peut être minimisé en augmentant le volume de la membrane silicone. En plus des BT, des blancs de préparation de membranes et des blancs de laboratoire (solvant) doivent être analysés. Sur la *Figure 74*, il est possible de distinguer l'augmentation successive des masses de lindane, dieldrine et hexachlorobenzène dans les blancs laboratoire (solvant), blanc de préparation et blancs terrain. Cela illustre une contribution de chaque étape à la contamination des membranes, c'est-à-dire la préparation, le déploiement et l'analyse. Ce n'est pas surprenant d'observer une contamination par ces molécules précisément puisqu'il s'agit de molécules de type « POP » persistantes et encore largement distribuées d'une manière globale dans l'environnement. Ces composés sont semi-volatils et seront donc

potentiellement présents dans l'air du laboratoire ainsi que sur site. A part une exception ou deux, les blancs terrain sont assez homogènes, ce qui permet de montrer l'absence de contamination accidentelle des membranes silicone.

Préconisation : Déploiement de BT à adapter au contexte du site. Dans le cadre de la surveillance chimique, il est possible lors d'une étude spatiale de ne pas déployer un blanc terrain sur chaque site.

Tableau 21: Bilan de la contamination des membranes silicone blanc terrain utilisées au cours des campagnes multi-sites

Contaminant	Nombre de blanc terrain	Nombre données >LQ	Fréquence de quantification (%)	Nombre [C] _{BT} <3.[Réplikat]	Pourcentage de BT contaminé significativement
<i>p,p'</i> -DDE	12	4	33	0	0
<i>o,p'</i> -DDD	12	0	0	0	0
<i>p,p'</i> -DDD	12	0	0	0	0
<i>o,p'</i> -DDT	12	1	8.3	0	0
<i>p,p'</i> -DDT	12	0	0	0	0
α -HCH	12	8	67	3	38
β -HCH	12	7	58	3	43
γ -HCH	12	12	100	3	25
δ -HCH	12	8	67	8	100
Aldrine	12	0	0	0	0
Isodrine	12	0	0	0	0
Dieldrine	12	12	100	0	0
Endrine	12	0	0	0	0
α -Endosulfan	12	0	0	0	0
β -Endosulfan	12	0	0	0	0
Endosulfan sulfate	12	1	8.3	0	0
Hexachlorobenzene	12	12	100	0	0
Aclonifène	13	0	0	0	0
Bifénox	13	0	0	0	0
Biphényle	13	0	0	0	0
Chlordécone	2	0	0	0	0
Chlordécone-5b-hydro	2	0	0	0	0
Chlorfenvinphos cis	13	0	0	0	0
Chlorfenvinphos trans	13	0	0	0	0
Chlorpyriphos	13	0	0	0	0
Cyperméthrine	13	0	0	0	0
Dichlorvos	13	0	0	0	0
Diflufenicanil	13	0	0	0	0
Heptachlore	13	0	0	0	0
Heptachlore époxyde endo trans	13	0	0	0	0
Heptachlore époxyde exo cis	13	0	0	0	0
Oxadiazon	13	0	0	0	0
Pendiméthaline	13	0	0	0	0
Tributylétain	13	0	0	0	0



0 %
1-33 %
34-66 %
66-100 %

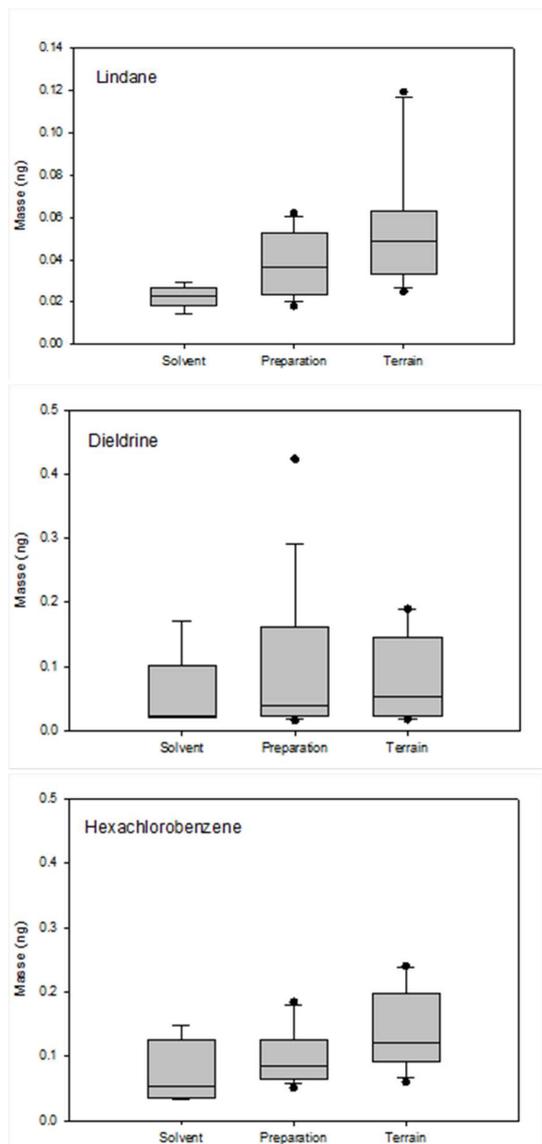


Figure 74: Masses de lindane, dieldrine et hexachlorobenzene dans les blancs de laboratoire (solvant, $n = 5$), les blancs de préparation ($n=15$) et blancs terrain ($n=12$) des membranes silicone.

Conclusion générale

Cette étude à large échelle a permis de montrer la pertinence des EIP dans le cadre de la surveillance chimique des substances réglementées dans les milieux aquatiques.

D'un point de vue pratique, l'utilisation des EIP permet une simplification des opérations de transports et de stockage comparé à la surveillance chimique actuelle par prélèvements ponctuels d'échantillons d'eau. Les campagnes réalisées pour l'étude temporelle sur 3 sites bien maîtrisés, ont permis d'obtenir d'excellents taux de récupération des EIP (près de 95 %). Le déploiement de plusieurs répliqués sur l'ensemble des campagnes nous conforte sur la fiabilité des EIP à obtenir une concentration robuste. Ainsi, l'analyse de duplicat d'EIP n'est pas nécessaire ; en revanche, il est envisageable de déployer un duplicat pour compenser les éventuelles détériorations sur des sites considérés comme à risque.

La conversion d'une concentration en masse de contaminants dans l'EIP à une concentration dans l'eau peut être considérée comme fiable pour une grande partie des contaminants, avec néanmoins quelques développements encore nécessaires selon les EIP et les substances. Pour la calibration des DGT, il reste encore à consolider les rendement d'extraction ou les coefficient diffusion pour certains éléments (baryum, beryllium, étain, molybdène, thallium et titane). Pour les POCIS, la conversion en concentration dans le dissous a été fiabilisée pour 25 contaminants avec la mise en place d'une base de données R_s issus de la littérature. Deux contaminants (metformine et paracétamol) ne disposent pas de R_s et les résultats doivent donc être approximés. Nous avons également testé l'usage de constantes simplifiées (i.e. principe, notée $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$). A cause du manque de données supérieures aux limites de quantification dans les échantillons ponctuels, il est difficile aujourd'hui de conclure sur la pertinence de ces constantes simplifiées. Pour les membranes silicones, testées seulement dans l'étude multi-sites, le calcul des concentrations dissoutes est basé sur des constantes R_s corrigées pour chaque échantillon par des traceurs internes (PRC) et dépend de la disponibilité des coefficients de partage polymère-eau (K_{pw}). Dans notre étude, les concentrations dans le dissous de 10 contaminants ont été converties de manière fiable (K_{pw} disponible). Pour le reste des contaminants, l'incertitude sur les concentrations dans le dissous peut être plus importante (pas de K_{pw} disponible, accumulation non linéaire ou à l'équilibre, etc.).

Le gain sur les limites de quantification est élevé quel que soit l'EIP par rapport aux prélèvements ponctuels (chiffre jusqu'à un facteur 29 pour les métaux, 84 pour les contaminants organiques). Ce gain est d'autant plus bénéfique dans le cas des eaux marines (moins contaminées que les eaux continentales), et pour les substances organiques (présentes à des niveaux de concentrations beaucoup plus bas que les métaux). Ce gain sur les limites de quantification permet d'obtenir des fréquences de quantification plus hautes avec l'échantillonnage passif comparé au ponctuel. Le gain en terme de fréquence de quantification est de 79% pour les DGT. Pour les organiques les fréquences de quantification sont en moyenne de 49% pour les POCIS contre 17% pour les ponctuels et de 53% pour les membranes silicones contre 4% pour les ponctuels.

L'évaluation de la concentration moyenne annuelle avec les EIP et son incertitude associée a permis de montrer certains bénéfices par rapport à l'utilisation des ponctuels. Ainsi le caractère intégratif et le gain sur les limites et les fréquences de quantification induisent une diminution de l'impact de substitution des valeurs <LQ par rapport

à l'approche ponctuelle, en particulier pour les micropolluants organiques. Les incertitudes relatives sur la moyenne annuelle sont généralement équivalentes ou inférieures à celles obtenues par l'approche ponctuelle.

La comparaison des normes de qualité environnementale moyenne annuelle (NQE-MA) avec les concentrations de contaminants organiques mesurées par POCIS et échantillonnages ponctuels a été testée sur les sites du Clain, de la Jalle et du Gier. Les résultats concluent généralement à un bon état chimique. Cependant, quelques cas ne permettent pas de conclure sur l'état chimique après l'échantillonnage ponctuel. Ces cas concernent des contaminants avec une NQE-MA basse (métazachlore avec 19 ng/L et cyprodinil avec 26 ng/L). La comparaison des résultats DGT avec les NQE-MA est plus complexe à interpréter. Les résultats DGT (fraction labile) en général diffèrent des résultats avec les échantillons ponctuels (fraction dissoute) car les fractions considérées ne sont pas les mêmes. Sur ce sujet, l'intérêt de la fraction labile versus fraction dissoute pour un diagnostic environnemental reste encore à établir.

Le suivi réalisé à l'aide des EIP a permis d'étudier la variabilité temporelle annuelle de la contamination chimique, en mettant en évidence des périodes distinctes de contaminations selon les familles de contaminants. Cette variabilité temporelle s'explique en partie par des périodes d'usage différentes des contaminants et par l'hydrologie des sites. Ainsi, outre l'utilisation d'EIP pour une meilleure intégration temporelle de la contamination, la surveillance chimique gagnerait en pertinence si les périodes des campagnes d'échantillonnage étaient planifiées en fonction de ces périodes d'usage des contaminants et aussi de l'hydrologie des cours d'eau (haute eaux qui peuvent favoriser la détection des pollutions diffuses versus basses eaux qui peuvent favoriser la détection des pollutions canalisées de types rejets de station d'épuration). Enfin, le classement des sites selon leur niveaux et types de contamination, réalisé avec les données EIP, montre que la surveillance pourrait aussi être améliorée si une partie des contaminants à suivre était modulée en fonction de l'occupation des sols (pression agricole ou urbaine) dans les bassins versants.

Références:

Ahrens, L., Daneshvar, A., Lau, A. E., & Kreuger, J. (2015). Characterization of five passive sampling devices for monitoring of pesticides in water. *Journal of Chromatography A*, 1405, 1-11.

Alvarez, D. A., Petty, J. D., Huckins, J. N., Jones-Lepp, T. L., Getting, D. T., Goddard, J. P., & Manahan, S. E. (2004). Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 23(7), 1640-1648.

Alvarez, D.A. (1999). Development of an Integrative Sampling Device for Hydrophilic Organic Contaminants in Aquatic Environments. Columbia, MO, USA: University of Missouri-Columbia. 160 p.

Berho, B. C., Ghestem, J. P., Togola, A., Gonzalez, I. J. L., Tixier, C., & Lardy-Fontan, L. N. E. S. (2011). APPLICABILITE DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS DANS LE CADRE DE LA DCE.

Bernard, M., Boutry, S., Lissalde, S., Guibaud, G., Saüt, M., Rebillard, J. P., & Mazzella, N. (2019). Combination of passive and grab sampling strategies improves the assessment of pesticide occurrence and contamination levels in a large-scale watershed. *Science of The Total Environment*, 651, 684-695.

Booij, K., Sleiderink, H. M., & Smedes, F. (1998). Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 17(7), 1236-1245.

Booij, K., Smedes, F., Van Weerlee, E.M., 2002. Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere* 46, 1157-1161.

Booij, K., Hofmans, H. E., Fischer, C. V., & Van Weerlee, E. M. (2003). Temperature-dependent uptake rates of nonpolar organic compounds by semipermeable membrane devices and low-density polyethylene membranes. *Environmental Science & Technology*, 37(2), 361-366.

Booij, K., Smedes, F., & Allan, I. J. (2017). Guidelines for determining polymer-water and polymer-polymer partition coefficients of organic compounds.

Dalton, R. L., Pick, F. R., Boutin, C., & Saleem, A. (2014). Atrazine contamination at the watershed scale and environmental factors affecting sampling rates of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS). *Environmental Pollution*, 189, 134–142.

Ghestem, J. P. (2009). Incertitudes liées à l'échantillonnage: exemples d'estimation sur eau de surface et eau souterraine. BRGM/RP-57922-FR.

Ghestem, JP., Leynet A., Demeyer S., Fisher N., Lalere B., (2013). Niveau de confiance relatif à l'indicateur réglementaire de l'état chimique d'une masse d'eau. Rapport final. BRGM/RP-63228-FR, 45 p., 10 ill.

Gonzalez J-L., Allenou J-P., Togola A., Guyomarch J., Tapie N., Budzinski H. (2019). Synthèse des actions de développement et de validation de méthodes d'analyse opérationnelles du chlordécone dans les eaux littorales de Martinique par les techniques d'échantillonnage passif: POCIS, SBSE et membrane silicone. Livrable du contrat RSP-EIP 2018-2019-Lot E et de l'action AQUAREF 2018 G2b7. Décembre 2019, 28 p.

Górecki, T., Namienik, J., 2002. Passive sampling. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 21, 276-291.

Huckins, J. N., Petty, J. D., & Booij, K. (2006). *Monitors of organic chemicals in the environment: semipermeable membrane devices*. Springer Science & Business Media.

Harman, C., Allan, I. J., & Bäuerlein, P. S. (2011). The Challenge of Exposure Correction for Polar Passive Samplers: The PRC and the POCIS.

Harman, C., Bøyum, O., Thomas, K. V., & Grung, M. (2009). Small but different effect of fouling on the uptake rates of semipermeable membrane devices and polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 28(11), 2324-2332.

ISO 11222 Qualité de l'air. Détermination de l'incertitude de mesure de la moyenne temporelle de mesurages de la qualité de l'air

Li, H., Helm, P.A., Metcalfe, C.D., (2010)a. Sampling in the great lakes for pharmaceuticals, personal care products, and endocrine-disrupting substances using the passive polar organic chemical integrative sampler. *Environ. Toxicol. Chem.* 29, 751-762.

Li, H., Vermeirssen, E.L., Helm, P.A., Metcalfe, C.D., (2010)b. Controlled field evaluation of water flow rate effects on sampling polar organic compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environ. Toxicol. Chem.* 29, 2461-2469.

Li, H., Helm, P.A., Paterson, G., Metcalfe, C.D., (2011). The effects of dissolved organic matter and pH on sampling rates for polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere* 83, 271-280.

Lissalde, S., Mazzella, N., Fauvelle, V., Delmas, F., Mazellier, P., & Legube, B. (2011). Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches. *Journal of Chromatography A*, 1218(11), 1492-1502.

MacLeod, S. L., McClure, E. L., & Wong, C. S. (2007). Laboratory calibration and field deployment of the polar organic chemical integrative sampler for pharmaceuticals and personal care products in wastewater and surface water. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 26(12), 2517-2529.

Mazzella, N., Lissalde, S., Moreira, S., Delmas, F., Mazellier, P., & Huckins, J. N. (2010). Evaluation of the use of performance reference compounds in an Oasis-HLB adsorbent based passive sampler for improving water concentration estimates of polar herbicides in freshwater. *Environmental science & technology*, 44(5), 1713-1719.

Miège, C., Schiavone, S., Dabrin, A., Coquery, M., Mazzella, N., Berho, C., Ghestem, J.-P., Togola, A., Gonzalez, C., Gonzalez, J.-L., Lalere, B., Lardy-Fontan, S., Lepot, B., Munaron, D., Tixier, C. (2012). An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 36, 128-143.

Morin, N., Camilleri, J., Cren-Olivé, C., Coquery, M., & Miège, C. (2013). Determination of uptake kinetics and sampling rates for 56 organic micropollutants using "pharmaceutical" POCIS. *Talanta*, 109, 61-73.

Murtagh, Fionn and Legendre, Pierre (2014). Ward's hierarchical agglomerative clustering method: which algorithms implement Ward's criterion? *Journal of Classification*, 31, 274–295. doi: 10.1007/s00357-014-9161-z.

Nelson, E. D., Do, H., Lewis, R. S., & Carr, S. A. (2011). Diurnal variability of pharmaceutical, personal care product, estrogen and alkylphenol concentrations in effluent from a tertiary wastewater treatment facility. *Environmental science & technology*, 45(4), 1228-1234.

Pintado-Herrera, M. G., Lara-Martín, P. A., González-Mazo, E., & Allan, I. J. (2016). Determination of silicone rubber and low-density polyethylene diffusion and polymer/water partition coefficients for emerging contaminants. *Environmental toxicology and chemistry*, 35(9), 2162-2172.

Rusina, T. P., Smedes, F., Koblizkova, M., & Klanova, J. (2010). Calibration of silicone rubber passive samplers: experimental and modeled relations between sampling rate and compound properties. *Environmental science & technology*, 44(1), 362-367.

Smedes, F., Geertsma, R. W., Zande, T. V. D., & Booij, K. (2009). Polymer– water partition coefficients of hydrophobic compounds for passive sampling: Application of cosolvent models for validation. *Environmental science & technology*, 43(18), 7047-7054.

Smedes, F. (2018). Silicone–water partition coefficients determined by cosolvent method for chlorinated pesticides, musks, organo phosphates, phthalates and more. *Chemosphere*, 210, 662-671.

Smedes, F. (2019). SSP silicone–, lipid–and SPMD–water partition coefficients of seventy hydrophobic organic contaminants and evaluation of the water concentration calculator for SPMD. *Chemosphere*, 223, 748-757.

Togola, A., & Budzinski, H. (2007). Development of polar organic integrative samplers for analysis of pharmaceuticals in aquatic systems. *Analytical chemistry*, 79(17), 6734-6741.

Verhagen, R., O'Malley, E., Smedes, F., Mueller, J. F., & Kaserzon, S. (2019). Calibration parameters for the passive sampling of organic UV filters by silicone; diffusion coefficients and silicone–water partition coefficients. *Chemosphere*, 223, 731-737.

Ward, J. H., Jr. (1963), "Hierarchical Grouping to Optimize an Objective Function", *Journal of the American Statistical Association*, 58, 236–244.