

# **BANCARISATION DES DONNEES**

## **NOUVEAUX OUTILS DE SURVEILLANCE :**

### **ECHANTILLONNEURS INTEGRATIFS PASSIFS EIP**

# CONTEXTE

❑ La mise en place au niveau national du Réseau de Surveillance Prospective RSP nécessite de disposer d'une bancarisation adaptée aux différents types de données acquises au travers de ses activités.

❑ Considérant **que ce réseau** met en œuvre des approches et outils innovants, il est donc primordial d'adapter les formats d'échanges du SANDRE à ces nouvelles données.

❑ 3 volets outils innovants

❑ **Echantillonneurs Intégratifs Passifs**

❑ Bioessais

❑ Approches de non target screening

# CONTEXTE

## AQUAREF EN ACTION

### [ Surveillance prospective - EIP ]

#### Deux types d'enjeux

auxquels les EIP pourraient aider à répondre sont identifiés pour le prochain cycle de surveillance DCE

#### Un enjeu du rapportage de l'Etat Chimique et Ecologique (à court terme)

- Répondre aux exigences réglementaires relatives aux Normes de Qualité Environnementale (NQE moyenne annuelle).
- Atteindre les limites de quantification (LQ) acceptables (suivant les exigences de la directive européenne 2009/90/CE, dite « QAQC »).

#### Un enjeu de « connaissance » (à moyen terme)

- Evaluer « au plus vrai » la qualité des masses d'eaux, l'Etat Chimique.
- Atteindre des seuils de quantification, souvent inférieurs à ceux du rapportage de l'Etat Chimique et Ecologique.
- Obtenir un échantillonnage plus représentatif (dans le temps).

### Evaluation de la pertinence des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance des milieux aquatiques (2017-2019)

Les EIP sont des outils développés et utilisés par les laboratoires de recherche depuis de nombreuses années.

Au-delà de ces applications « recherche », leurs apports potentiels dans le cadre de la surveillance des milieux aquatiques doivent à présent être explicités, et le transfert de compétences, des acteurs de la recherche vers les acteurs de la surveillance, doit être mis en place.



© IFREMER

#### Objectif

Organiser les principes d'une surveillance EIP de la qualité chimique des masses d'eau



#### Action A

Exercice de démonstration *in situ* de la pertinence des EIP pour la surveillance des eaux



#### Action B

Transfert et formation vers les opérateurs de la surveillance



## Exercice de démonstration *in situ* de la pertinence des EIP pour la surveillance des eaux

### Action A

Aquaref démontre *in situ* la pertinence des EIP pour la surveillance des substances réglementaires (état chimique, état écologique et substances pertinentes) dans les eaux.

#### Action A1 Suivi "temporel"

Réaliser un suivi annuel haute fréquence sur 3 stations pour une sélection de substances, par EIP (24 séries d'EIP exposés pendant 2 semaines, successivement), et par échantillonnage ponctuel d'eau (24 prélèvements, toutes les deux semaines).

- Comparer les concentrations moyennes annuelles +/- incertitudes obtenues par chacune de ces deux approches.

#### Action A2 Suivi d'un panel de sites

Réaliser une campagne sur 20 stations caractérisées par des pressions de contamination avérées, par EIP, et par échantillonnage ponctuel d'eau.

- Comparer les informations obtenues sur les aspects gradient de concentration, classement de sites et identification des sites contaminés.

	Suivi temporel	Suivi d'un panel de sites
Où ?	3 stations en métropole (eaux de surface continentales)	20 stations en métropole et DOM (eaux de surface continentales, eaux littorales)
Quelles substances parmi les SP <sup>1</sup> , PSEE <sup>2</sup> , SPAS <sup>3</sup> ?	Métaux, pesticides hydrophiles	Métaux, pesticides hydrophobes, pesticides hydrophiles, tributylétain, résidus médicamenteux, hormones
Quels outils ?	DGT <sup>4</sup> POCIS <sup>5</sup>	DGT POCIS SR <sup>6</sup>
Quand ?	Du printemps 2017 à l'été 2018	

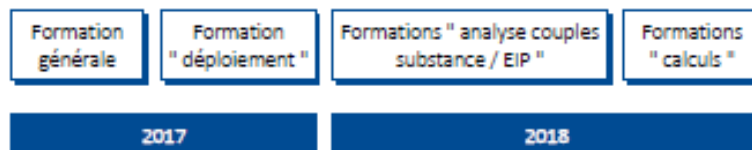
L'ensemble des opérations d'échantillonnage, d'analyses, d'interprétations des données sera réalisé par AQUAREF afin de :

- garantir la qualité et la comparabilité des données,
- favoriser le transfert des techniques, des laboratoires de recherche vers les acteurs/opérateurs de la surveillance,
- acquérir des données en accord avec les besoins réglementaires.

### Action B *Transfert et formation vers les opérateurs de la surveillance*

Aquaref contribue à la formation des acteurs de la surveillance.

En 2017-2018, AQUAREF va réaliser un programme de formations pilotes sur toute la chaîne d'acquisition de la donnée EIP :



Des formations sur l'ensemble de la chaîne d'acquisition de la donnée EIP, adaptées aux différents profils d'acteurs / opérateurs de la surveillance : agences et offices de l'eau, bureaux d'études, opérateurs de prélèvement et laboratoires d'analyses.

- Préparer l'ensemble des opérateurs impliqués dans la surveillance à la mise en œuvre EIP.

# OBJECTIFS GLOBAUX DE L'ACTION

□ Réflexion avec les parties prenantes AQUAREF, ONEMA, Ministère, SANDRE, agences et offices de l'eau sur la question des données à bancariser :

❖- Quelles données bancariser : concentration dans l'outil, concentration estimée dans le milieu, moyennes ou données individuelles?

❖- Quelles métadonnées nécessaires à la qualification et l'interprétation des données?

❖- Cohérence/homogénéité dans les bases de données : eaux de surface, souterraines, marines (QUADRIGE, ADES...)?

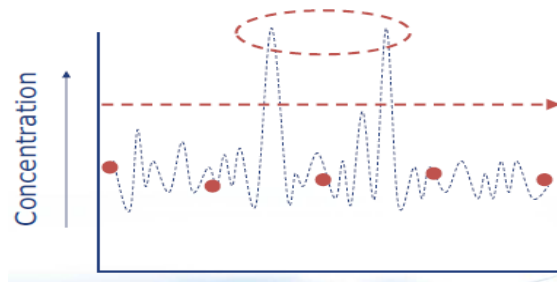
## OBJECTIFS DE CETTE REUNION

- Présenter les EIP
- Présenter le travail réalisé par AQUAREF
- Exposer les verrous/difficultés identifiés par AQUAREF
- Echanger sur les possibilités techniques SANDRE

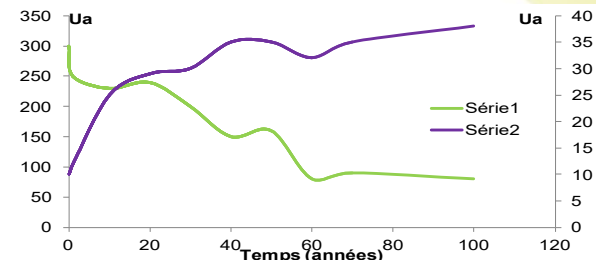
# Les différentes applications possibles des EIP



Supports alternatifs de surveillance de la qualité des milieux



Suivi de la qualité des milieux (échelle de temps courte)



Evaluation de tendances (échelle de temps moyenne)

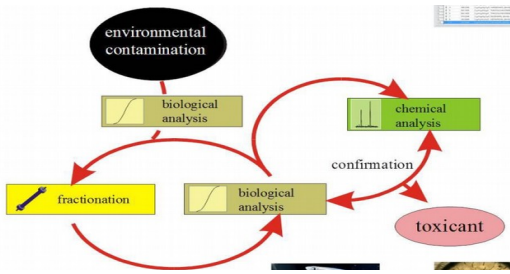
- SPMD
- ○ DGT
- POCIS
- ○ Chemcatcher®
- LDPE
- SR



○ composés organiques      ● composés inorganiques



Screening Analyse prospective



Evaluation des risques



Specimen Banking Analyse rétrospective

# PRINCIPES EIP

**SUR LE TERRAIN**

**AU LABORATOIRE**

## Approche conventionnelle

## Approche EIP

Prélèvement



Filtration



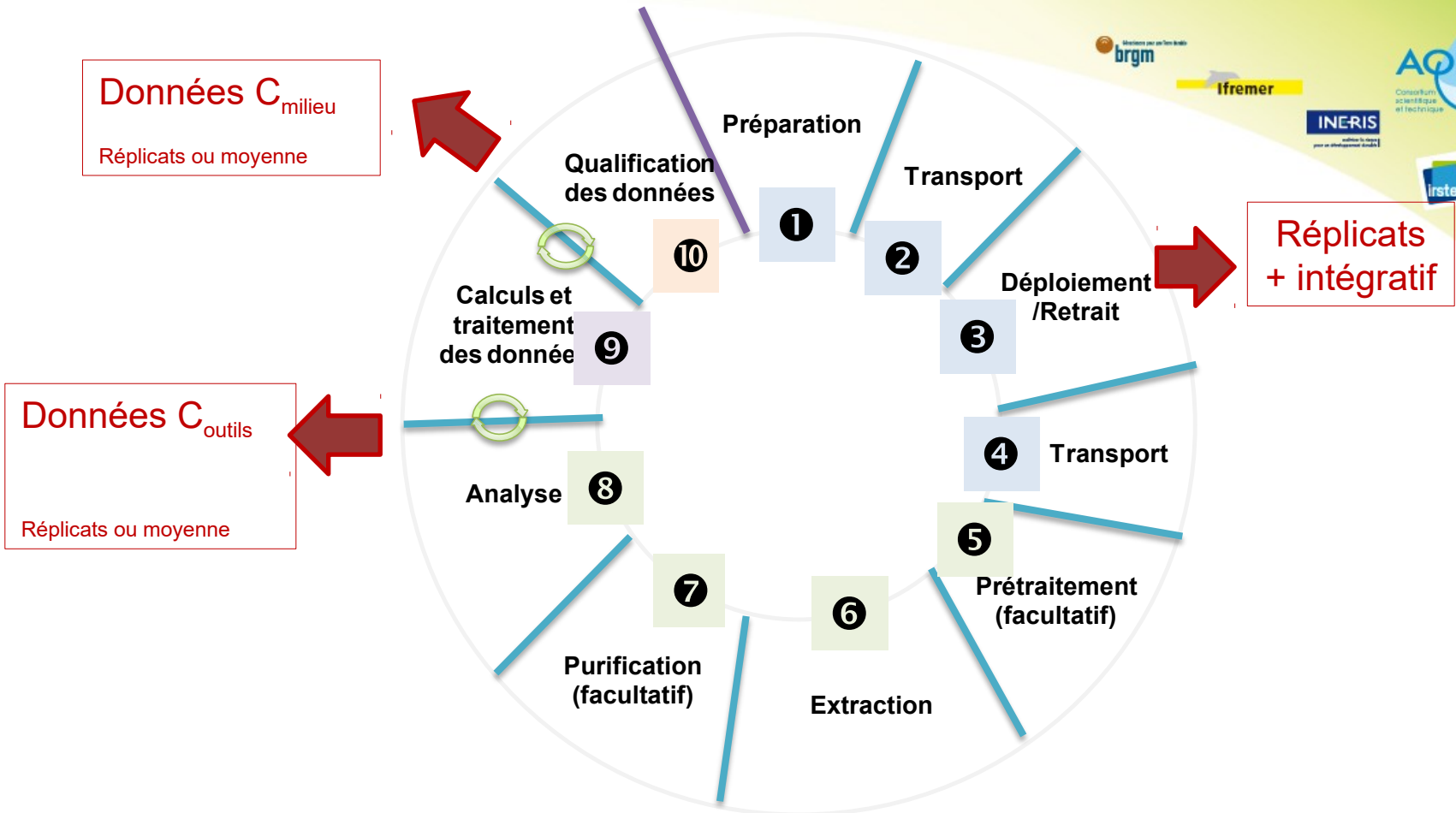
Extraction/Purification/  
Concentration

ECHANTILLONNEUR PASSIF

Désorption/  
Reconcentration

Analyse



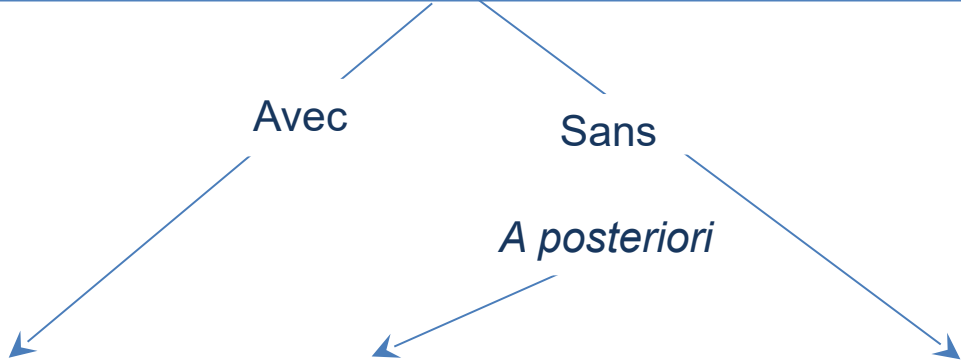


- ❑ Le mode d'organisation de la chaîne de mesure est important : il détermine les rôles et responsabilités de chaque organisme impliqué dans ce processus complexe.
- ❑ Détermination de la  $C_{finale}$  dans le milieu nécessite, à la fois des données issues du laboratoire (principalement la quantité mesurée dans l'outil) mais aussi des données relatives à l'échantillonnage : durée d'exposition, paramètres physico chimiques in situ
- ❑ Rôle du laboratoire est déterminant et plus délicat que dans surveillance conventionnelle

# Approche quantitative : obtention d'une concentration en **ng/g** dans l'**outil**

## Analyse quantitative dans l'outil

Taux d'échantillonnage ( $R_s$ ,  $K_{sw}$ )  
= niveau de capacité de l'outil (accumulation de l'analyte)



**Analyse quantitative dans l'eau:**

- Obtention d'une  $C_{TWA}$
- Notion de limite de quantification
- Comparaison avec les NQE eau

Avec un niveau d'incertitude variable selon la qualité du  $R_s$

**Analyse Qualitative = pas de  $C_{TWA}$**

Si détection : calcul de fréquence de détection

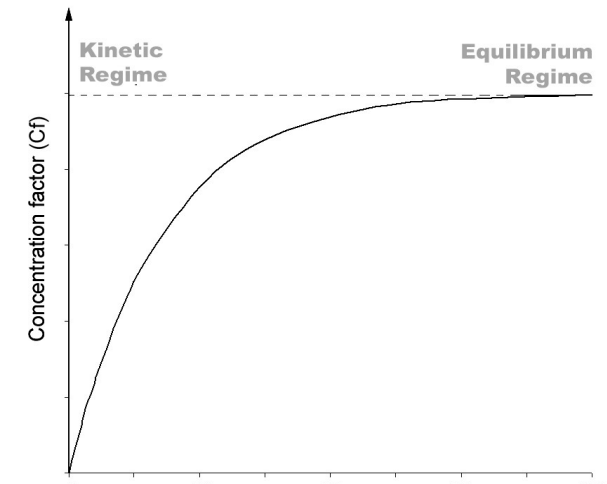
Si non détection on ne peut affirmer l'absence de la substance dans le milieu car pas de LQ

# Comment passer de la concentration dans EIP à la concentration dans l'eau ?

**Accumulation des contaminants dans EIP est conditionnée par :**

Propriétés physico-chimiques du contaminant et du matériau échantillonneur

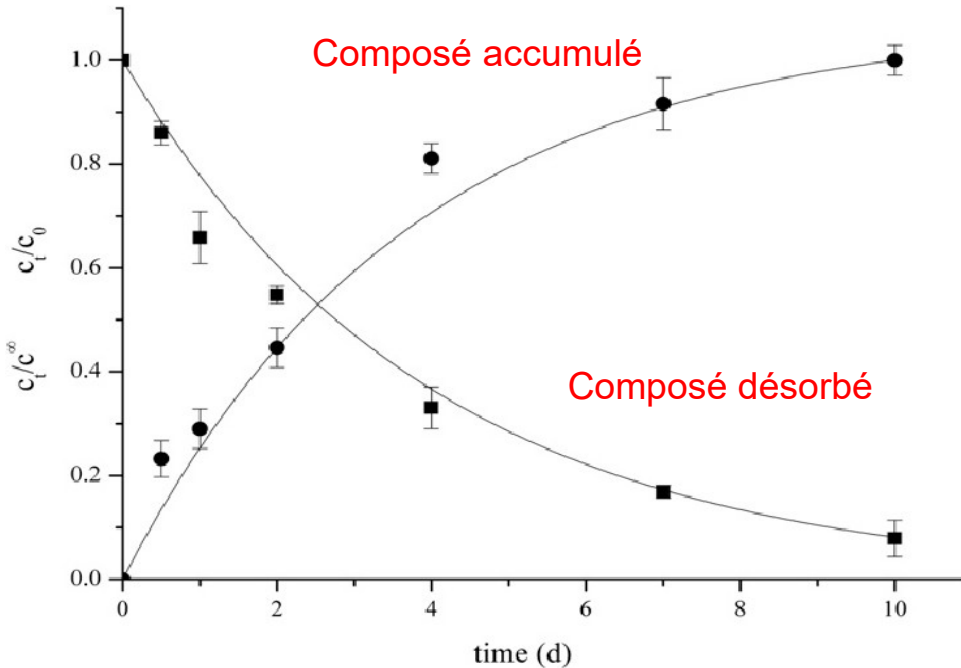
Conditions d'exposition (température, hydrodynamique, ...)



## ➔ **Besoin d'expérimentations d'étalonnage**

- Paramètres physico-chimiques (coeff. Partage, coeff. Diffusion...)
- Paramètres cinétiques (vitesse d'échantillonnage -  $R_s$ ...)

# Principe des PRCs



- Même désorption sur le PRC que sur les composés accumulés :
- Relation en fonction des conditions du milieu = Etalonnage in situ = “pondération » du  $R_s / K_{sw}$ ”

## 1 $k_e$ (ou $R_s$ ) : utilisation des PRC

- composés proches des substances d'intérêt, non interférents, non présents dans le milieu
- introduits dans l'échantillonneur avant exposition
- éliminés pendant l'exposition

# SANDRE : CE QUI EXISTE (1/3)

Réseau de suivi des contaminants chimiques par échantillonneurs passifs	0000000140	Dispositifs de collecte	Validé	Créé le 2015-02-05 Mis à jour le 2016-05-11
Réseau de suivi des contaminants chimiques par échantillonneurs passifs - POCIS	0000000142	Dispositifs de collecte	Validé	Créé le 2015-02-05 Mis à jour le 2016-05-11
Réseau de suivi des contaminants chimiques par échantillonneurs passifs - SBSE	0000000143	Dispositifs de collecte	Validé	Créé le 2015-02-27 Mis à jour le 2016-05-11
Réseau de suivi des contaminants chimiques (métaux) par échantillonneurs passifs- DGT	0000000141	Dispositifs de collecte	Validé	Créé le 2015-02-05 Mis à jour le 2015-12-08

S'applique aux eaux littorales uniquement

# SANDRE : CE QUI EXISTE (2/3)

POCIS - GC/MS/MS - Chromatographie gaz - Spectrométrie de masse	848	Méthodes	Validé	Créé le 2013-11-22 Mis à jour le 2014-02-05
POCIS - GC/MS/MS - Chromatographie gaz - Spectrométrie de masse + conversion	842	Méthodes	Validé	Créé le 2013-11-22 Mis à jour le 2014-02-05
POCIS - LC/MS/MS 1 (esi+) - Chromatographie liquide - Spectrométrie de masse (esi+)	1012	Méthodes	Validé	Créé le 2016-05-09 Mis à jour le 2016-05-24
POCIS - LC/MS/MS 4 (esi-) - Chromatographie liquide - Spectrométrie de masse (esi-)	1014	Méthodes	Validé	Créé le 2016-05-09 Mis à jour le 2016-05-24
POCIS - LC/MS/MS 4 (esi+) - Chromatographie liquide - Spectrométrie de masse (esi+)	1015	Méthodes	Validé	Créé le 2016-05-09 Mis à jour le 2016-05-24
POCIS - LC/MS/MS 1 (esi-) - Chromatographie liquide - Spectrométrie de masse (esi-)	843	Méthodes	Validé	Créé le 2013-11-22 Mis à jour le 2014-02-05
POCIS - LC/MS/MS 3 (esi+) - Chromatographie liquide - Spectrométrie de masse (esi+)	846	Méthodes	Validé	Créé le 2013-11-22 Mis à jour le 2014-02-05
POCIS - LC/MS/MS 5 (esi-) - Chromatographie liquide - Spectrométrie de masse (esi-)	849	Méthodes	Validé	Créé le 2013-11-22 Mis à jour le 2014-02-05
POCIS - LC/MS/MS 1 (esi-) - Chromatographie liquide - Spectrométrie de masse (esi-) + conversion	845	Méthodes	Validé	Créé le 2013-11-22 Mis à jour le 2014-02-05
POCIS - LC/MS/MS 1 (esi+) - Chromatographie liquide - Spectrométrie de masse (esi+) + conversion	844	Méthodes	Validé	Créé le 2013-11-22 Mis à jour le 2014-02-05
POCIS - LC/MS/MS 2 (esi+) - Chromatographie liquide - Spectrométrie de masse (esi+) + conversion	1013	Méthodes	Validé	Créé le 2016-05-09 Mis à jour le 2016-05-24
POCIS - LC/MS/MS 3 (esi+) - Chromatographie liquide - Spectrométrie de masse (esi+) + conversion	1031	Méthodes	Validé	Créé le 2017-01-19 Mis à jour le 2017-01-24
POCIS - LC/MS/MS 4 (esi-) - Chromatographie liquide - Spectrométrie de masse (esi-) + conversion	1032	Méthodes	Validé	Créé le 2017-01-19 Mis à jour le 2017-01-24
POCIS - LC/MS/MS 4 (esi+) - Chromatographie liquide - Spectrométrie de masse (esi+) + conversion	1033	Méthodes	Validé	Créé le 2017-01-19 Mis à jour le 2017-01-24

# SANDRE : CE QUI EXISTE (3/3)

DGT - ICP/MS - Spectrométrie de masse	865	Méthodes	Validé	Créé le 2014-03-04 Mis à jour le 2014-03-24

SBSE - GC/MS/MS1 - Chromatographie gaz - Spectrométrie de masse	847	Méthodes	Validé	Créé le 2013-11-22 Mis à jour le 2014-02-05
SBSE - GC/MS/MS2 - Chromatographie gaz - Spectrométrie de masse	850	Méthodes	Validé	Créé le 2013-11-22 Mis à jour le 2014-02-05
SBSE - GC/MS/MS3 - Chromatographie gaz - Spectrométrie de masse	851	Méthodes	Validé	Créé le 2013-11-22 Mis à jour le 2014-02-05

## PSFMU Paramètre\*Support\*Fraction\*Méthode d'analyse\*Unité

- ❑ Le type d'échantillonneur passif est porté sur la méthode d'analyse (cf liste présentée diapo 16-17)

### Facteurs de conversion

**La concentration volumique est essentielle pour une exploitation immédiate des résultats mais n'est pas suffisante pour une exploitation à moyen/long terme.** En effet, les facteurs de conversion permettant de passer de la concentration massique à la concentration volumique ne sont pas encore calés/harmonisés/normalisés.

**Ainsi, si les résultats sont stockés exclusivement en concentration volumique, il est essentiel de connaître les facteurs utilisés pour pouvoir remonter aux concentrations massiques et appliquer d'autres facteurs de conversion.**

Si les résultats sont donnés en concentration volumique, **les coefficients de conversion utilisés doivent être bancarisés dans l'onglet « fichiers de mesure » du prélèvement qui porte les données « concentration ».**

Rq : lors de la « campagne exceptionnelle de 2012 », ces facteurs n'étaient pas encore calculés (ou non diffusés par le laboratoire d'analyse). Les données sont bancarisées uniquement en « ng/g ».



## Analyses identiques sur plusieurs échantillonneurs posés simultanément

- ❑ Lorsque plusieurs échantillonneurs d'un même type sont posés simultanément et que les mêmes paramètres sont recherchés sur chacun des échantillonneurs, **il est important de conserver l'information à l'échelle de chacun des échantillonneurs** (= lien entre les paramètres).
- ❑ En cas de **résultat validé techniquement comme « douteux » ou « faux »** sur un échantillonneur et donc non pris en compte dans le calcul de la moyenne du type d'échantillonneur considéré, **il peut être pertinent de le bancariser mais il sera nécessaire d'y associer une information sur son niveau de qualité. Cette information sera portée dans le champ "commentaire" appropriée (passage / prélèvement / échantillon / résultat) et servira à qualifier le résultat.**
- ❑ Il est préconisé **de lier les mesures d'un triplicat à l'aide du numéro d'individu**
- ❑ **Si la moyenne des 3 valeurs est réalisée, alors elle sera bancarisée au niveau « Prélèvement ».**



Ifremer



## RECOMMANDATIONS POUR GARANTIR LA QUALITE DES DONNEES DE SURVEILLANCE PAR ECHANTILLONNAGE PASSIF

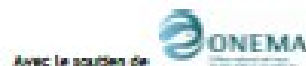
Outils émergents

JP. Ghestem, A. Togola (BRGM),  
S. Landy-Fontan, N. Gutgues (LNE), C. Tixier (IFREMER),  
A. Larose, C. Miège (IRSTEA)  
Avril 2016

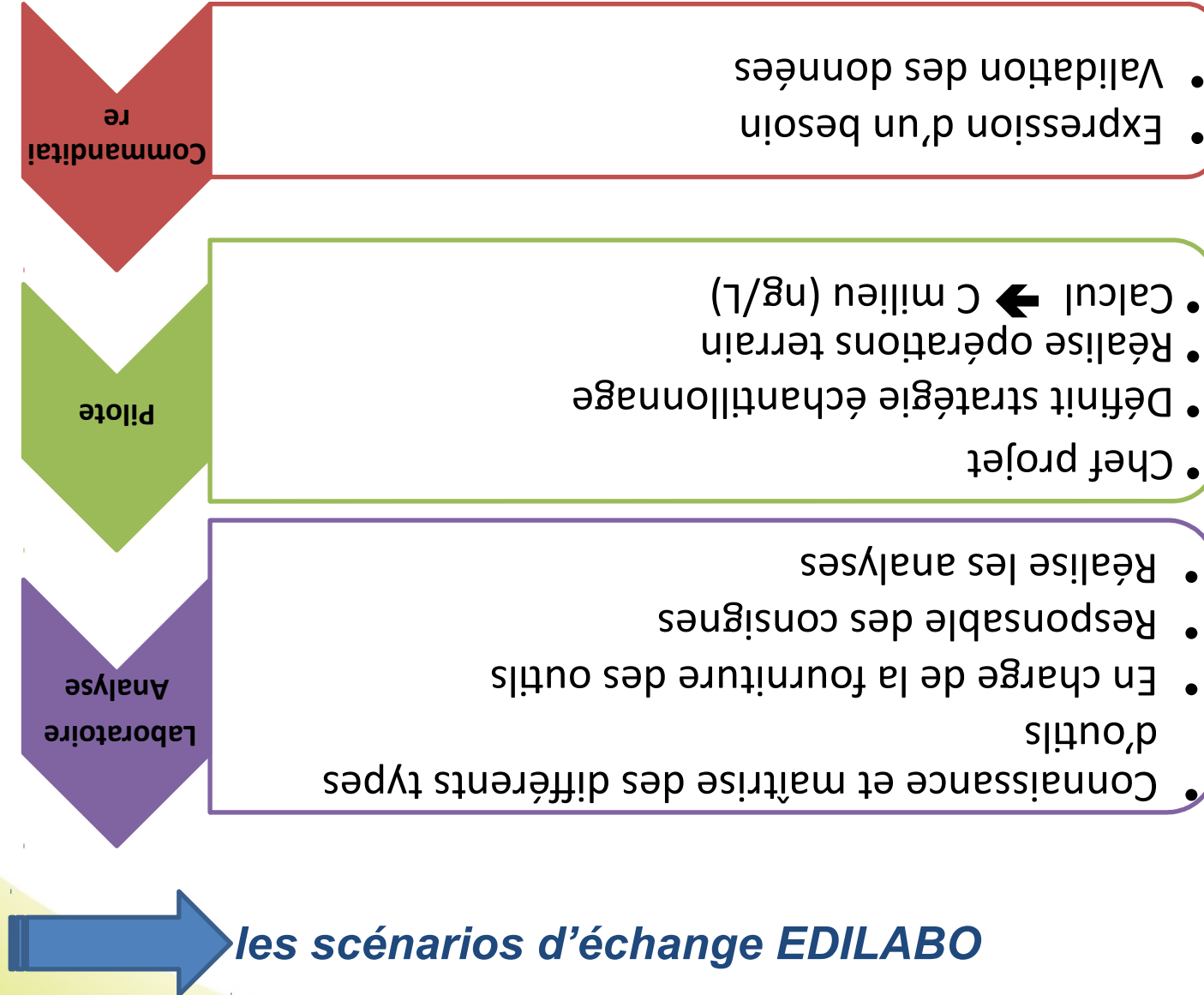
Programme scientifique et technique  
Année 2015

Document final

En partenariat avec



# Proposition d'un schéma d'organisation Schéma :



Champ SANDRE	Pilote	Laboratoire
Support	Eau	Echantillonneur passif intégratif ajouter <b>description EIP</b>
Fraction	Echantillonnage passif <b>disponible</b>	Fraction totale EIP <b>précisé dans le descriptif qu'il s'agit de la phase réceptrice</b>
Paramètre	Cadmium	Cadmium
Méthode d'échantillonnage	Echantillonnage passif, NF ISO 5667-23[2] ajouter descpition <b>description EIP</b>	
Unité	µg/l ou ng/l	ng* <i>pour certains outils il pourra s'agir de ng/g ou de ng/cm2</i>
Méthode analyse	Méthode DGT <b>descriptif méthode de calcul</b>	Extraction HNO3-ICPMS

# Exposer les verrous/difficultés identifiés par AQUAREF

- Comment bancariser des répliqués ?
  - Numéros d'individus ?
  - Faut il les considérer comme des QC ?
- Comment bancariser des Contrôles Qualité : blanc ? etc

*Peut on créer un nouveau champ Contrôle Qualité? Associer un type de QC ?*

- Comment faire le lien entre des répliqués et une moyenne issue de ces répliqués ?
- Comment bancariser une moyenne ?

- ❑ Comment indiquer qu'une valeur est une mesure intégrée dans le temps (date début et date fin prélèvement ou paramètre durée avec un nombre de jours ?
- ❑ Pour un paramètre donné et une même date de début de prélèvement mais des durées différentes comment peut on bancariser l'information ?
  - Ex: un paramètre analysé via deux outils dont l'expo a démarré en même temps mais durée différente
- ❑ Création de nouveaux paramètres : PRC qui servent aux calculs mais qui doivent être quantifiées?
  - ❑ Pour un PRC nécessité de restituer la concentration initiale et la concentration finale. Comment le bancariser?

Méthode de prélèvement:

Création d'un support EIP? EIP avec descriptif ex EIP DGT

chelex?

Nouveaux types d'engin de prélèvement ?

Support Eau et fraction EIP ? Pour un même support peut on avoir à la fois avec des valeurs exprimées en ng/POCIS et des valeurs exprimées en ng/L ?

Méthode : codification des méthodes extrêmement importante. Champ obligatoire

Pouvez vous nous expliquer ce que sont les codes :

[512] = **Méthode d'obtention du résultat**