



**HAL**  
open science

# Micropolluants organiques dans les hydrosystèmes urbains

Cecile Miege

► **To cite this version:**

Cecile Miege. Micropolluants organiques dans les hydrosystèmes urbains. Sciences de l'environnement. Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Lyon I, 2015. tel-02602362

**HAL Id: tel-02602362**

**<https://hal.inrae.fr/tel-02602362>**

Submitted on 16 May 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Mémoire établi pour l'Université Claude Bernard Lyon 1  
en vue de l'obtention du

## Diplôme d'Habilitation à Diriger des Recherches

Cécile MIEGE

Irstea - Groupement de Lyon-Villeurbanne  
Unité de recherche Milieux Aquatiques, Ecologie et Pollutions

# Micropolluants organiques dans les hydrosystèmes urbains



**Présenté le 3 décembre 2015 devant le jury composé de :**

D. Barcelo, Professeur, IDAEA-CSIC, Barcelone, Espagne, *Rapporteur*  
H. Fenet, Professeure, Univ. Montpellier 2, UMR 5569 Hydrosociences, *Rapporteur*  
J-M. Mouchel, Professeur, Université Pierre et Marie Curie, UMR Metis 7619, *Rapporteur*  
I. Allan, Chargé de recherche, NIVA, Oslo, Norvège, *Examineur*  
M. Coquery, Directrice de Recherche, Irstea Lyon-Villeurbanne, *Examineur*  
N. Mazzella, Ingénieur de Recherche, Irstea Bordeaux, *Examineur*  
J. Randon, Professeur, ISA, UMR 5280, *Examineur*

**Photos de couverture :**

En haut : l'Isère à Grenoble (photo D. Mahaut). En bas, de la gauche vers la droite : échantillonneur intégratif POCIS sur son portoir, échantillonneur intégratif SPMD sur son portoir, chaîne d'analyse par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (photothèque Irstea, LAMA).

## Table des matières

Table des matières .....	1
Abréviations, sigles, termes d'équations et constantes physico-chimiques .....	5
Liste des figures .....	8
Liste des tableaux .....	9
Avant-propos .....	10
INTRODUCTION A L'EXPOSE SCIENTIFIQUE.....	13
AXE DE RECHERCHE N°1 – DEVELOPPEMENT D'OUTILS POUR LA CARACTERISATION DES MICROPOLLUANTS ORGANIQUES DANS LES HYDROSYSTEMES URBAINS.....	17
I. Développement et validation de protocoles d'analyse ciblée de micropolluants organiques dans les matrices environnementales complexes et production de données d'analyse.....	17
I.1. Contexte, enjeux et objectifs.....	17
I.1.1. La réglementation sur les micropolluants à surveiller dans les eaux.....	17
I.1.2. Le challenge de l'analyse des micropolluants organiques en zone urbaine.....	18
I.1.3. La sélection des micropolluants organiques et les stratégies de développement analytique ciblé .....	19
I.1.4. Les questions scientifiques et objectifs associés.....	21
I.2. Exemples de résultats significatifs.....	21
I.2.1. Un exemple de développement analytique pour l'analyse des hormones estrogéniques .....	21
I.2.2. De l'enjeu d'une exploitation encadrée et raisonnée des données d'analyse .....	26
II. Vers un échantillonnage plus représentatif : développement des connaissances sur les échantillonneurs intégratifs passifs (EIP).....	28
II.1. Contexte, enjeux et objectifs.....	28
II.1.1. Les échantillonneurs intégratifs passifs : une alternative à l'échantillonnage instantané des eaux.....	28
II.1.2. Une multiplicité d'échantillonneurs intégratifs disponible pour les eaux .....	29
II.1.3. Des outils encore au stade de développement/recherche.....	31
II.1.4. Un enjeu à court terme pour la Directive Cadre de l'Eau : vers un usage généralisé des EIP pour la surveillance réglementaire des masses d'eaux.....	33
II.1.5. Les questions scientifiques et objectifs associés .....	35

II.2. Exemples de résultats significatifs .....	36
II.2.1. Des échantillonneurs intégratifs pour les micropolluants organiques hydrophobes – Etude en laboratoire .....	36
II.2.2. Des échantillonneurs intégratifs pour les micropolluants organiques hydrophiles – Etude en laboratoire .....	42
II.2.3. Des essais interlaboratoires (EIL) in situ pour mieux comparer les performances des échantillonneurs intégratifs en situation réelle.....	46
II.2.3.1. Encore trop peu d'EIL organisés à ce jour .....	46
II.2.3.2. Les enseignements tirés de l'EIL AQUAREF.....	47
AXE DE RECHERCHE N°2 - ETUDE DU DEVENIR DES MICROPOLLUANTS ORGANIQUES PRIORITAIRES ET EMERGENTS.....	53
I. Dans les stations d'épuration des eaux usées urbaines (STEU) .....	53
I.1. Contexte, enjeux et objectifs.....	53
I.1.1. Les stations d'épuration des eaux urbaines (STEU) : une source de micropolluants organiques pour les milieux aquatiques récepteurs.....	53
I.1.2. Des enjeux réglementaires pour améliorer l'élimination des micropolluants organiques dans les STEU.....	55
I.1.3. Les enjeux scientifiques liés à la problématique des micropolluants organiques dans les STEU .....	56
I.1.4. Les questions scientifiques et objectifs associés.....	58
I. 2. Exemple de résultats significatifs .....	59
I.2.1. Élaboration d'une base de données bibliographiques pour évaluer les concentrations et éliminations de micropolluants pharmaceutiques dans les STEU.....	59
I.2.2. Spéciation et partition de micropolluants dans les STEU.....	64
I.2.3. Elimination et flux de micropolluants dans les STEU .....	67
I.2.4. Vers la prédiction du devenir des micropolluants dans les STEU .....	67
II. Dans les milieux aquatiques récepteurs.....	74
II.1. Contexte, enjeux et objectifs.....	74
II.1.1. Des enjeux réglementaires pour améliorer la surveillance des micropolluants organiques dans les milieux aquatiques .....	74
II.1.2. Les enjeux scientifiques liés à la problématique des micropolluants organiques dans les milieux aquatiques récepteurs.....	74
II.1.3. Les questions scientifiques et objectifs associés .....	75
II. 2. Exemple de résultats significatifs .....	76
II.2.1. Impact des STEU sur les milieux aquatiques récepteurs.....	76
II.2.2. Essai de caractérisation de la qualité des eaux à l'échelle d'un bassin : le bassin de l'Orge (région parisienne) .....	81

II.2.3. Evaluation de la qualité du Rhône, en amont et aval de Lyon, par la mesure de micropolluants hydrophobes prioritaires et émergents dans des poissons .....	81
II.2.4. Vers la prédiction du devenir des micropolluants dans les eaux .....	85
PERSPECTIVES DE RECHERCHES .....	87
I. Etudier les micropolluants urbains nouvellement sélectionnés .....	87
I.1. Les micropolluants réfractaires au traitement des eaux usées domestiques .....	87
I.2. Les hormones, perturbateurs endocriniens .....	88
II. Identifier les produits de dégradation (PDD) des micropolluants urbains sélectionnés : stratégie "suspected-target screening" .....	89
III. Accompagner l'usage des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance des eaux .....	90
III.1. Développer un nouvel outil pour les micropolluants hydrophiles et/ou ionisés .....	91
III.2. Evaluer in situ et à large échelle le potentiel d'une surveillance des eaux utilisant des EIP .....	92
IV. Privilégier des stratégies combinées d'analyses chimiques et biologiques pour une caractérisation plus intégrée des pollutions urbaines .....	93
Références bibliographiques .....	96
INDICATEURS D'ACTIVITES .....	104
I.Articles, rapports et communications scientifiques et techniques .....	104
I.1. Articles scientifiques de rang A .....	104
I.2. Articles techniques nationaux .....	107
I.3. Rapports scientifiques .....	108
I.4. Fiches techniques .....	110
I.5. Ouvrage technique et chapitre d'ouvrage technique .....	111
I.6. Communications par poster .....	111
I.7. Communications orales.....	115
I.8. Communications orales invitées .....	123
II. Organisation de colloques et Actes .....	124
II.1. Organisation de colloques scientifiques .....	124
II.2. Actes de colloques ou séminaires .....	125
III. Accueil, formation et co-encadrement de personnes (hors thèse).....	125
III.1. Les stagiaires et post-doctorants .....	125

III.2. Les personnes sous contrat à durée déterminée.....	127
IV. Les thèses .....	128
IV.1. Co-encadrement et comités de pilotage .....	128
IV.2. Membre de jurys .....	129
Annexe 1 : Curriculum Vitae court .....	131
Annexe 2 : Organigrammes du LAMA (en avril 2015) et du centre Irstea de Lyon-Villeurbanne .....	133
Annexe 3 : Programmes de recherche (PR) .....	135
Annexe 4 : Réseau interne et externe de partenaires scientifiques.....	137
Annexe 5 : Compléments scientifiques sur les échantillonneurs intégratifs passifs .....	139
A.I. Echantillonneurs intégratifs passifs et modélisation .....	139
A.I.1. Le modèle général de base .....	139
A.I.2. Les modèles utilisés pour l'échantillonnage des PCB par EIP dans le projet ECLIPSE .....	143
A.I.3. Les modèles utilisés pour l'échantillonnage des pharmaceutiques et pesticides urbains dans la thèse de N Morin .....	146
A.II. Position d'experts sur le sujet des échantillonneurs intégratifs passifs .....	150

## Abréviations, sigles, termes d'équations et constantes physico-chimiques

Les termes d'équation et constantes physico-chimiques sont regroupés en fin de liste.

### Abréviations et sigles :

ACE : acébutolol  
AFD : analyse factorielle discriminante  
AMPA : acide aminométhylphosphonique  
ASE : accelerated solvent extraction  
ATE : aténolol  
BA-AP : procédé d'épuration des eaux usées de type boue activée avec aération prolongée  
BET : bêtaxolol  
BIS : bisoprolol  
BPA : bisphenol A  
CV : coefficient de variation (écart-type relatif, en %)  
CFIS : continuous-flow integrative sampler  
COV : composé organique volatil  
CRK1 ou 2 : modèles Chemical-Reaction Kinetics 1 ou 2  
DCE : directive cadre sur l'eau  
DEHP : diéthylhexyl phthalate  
DGT : diffusie gradient in thin films  
DGT-org : DGT pour les micropolluants organiques  
E1: estrone  
 $\beta$ E2 : 17 $\beta$ -estradiol  
 $\alpha$ E2 : 17 $\alpha$ -estradiol  
EE2 : 17  $\alpha$ -ethinylestradiol  
E2-Eq : estradiol équivalent  
E3 : estriol  
EH : équivalent-habitants  
EIL : essai interlaboratoire  
EIP : échantillonneur intégratif passif  
EMA : agence européenne pour l'évaluation des médicaments  
CF : facteur de concentration d'un micropolluant dans un EIP  
HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques  
HBBD : hexabromocyclododécane (isomères  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ )  
HCB : hexachloro-benzène  
HCBD : hexachloro-butadiène  
LC-MS/MS : chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem  
UPLC-HRMS/Q-TOF : chromatographie ultra-haute performance en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution à temps de vol  
LD : limite de détection  
LDPE : low density polyethylene ou polyéthylène basse densité  
LQ : limite de quantification  
MES : matière en suspension  
MESCO : membrane-enclosed sorptive coating  
MET : métoprolol  
MOD : matières organiques dissoutes



MTC<sub>m</sub> ou <sub>p</sub> : modèle Mass Transfert Coefficient, avec diffusion dans la membrane ou dans les pores de la membrane  
 NAD : nadolol  
 4-NP : 4-nonylphenol  
 4-NP2EO : 4-nonylphenol-diethoxylate  
 4-NP1EO : 4-nonylphenol-monoethoxylate  
 4-NP1EC : 4-nonylphenoxyacetic  
 NQE : norme de qualité environnementale  
 4-t-OP : 4-tert-octylphenol  
 OXP : oxprénolol  
 PBDE : polybromodiphényléther  
 PCB : polychlorobiphényle  
 PDD : produits de dégradation  
 PDMS : polydiméthylsiloxane  
 PEC : predicted environmental concentration  
 PES : polyéthersulfone  
 PFBA : perfluorobutanoic acid  
 PFBS : perfluorobutanesulfonate potassium  
 PFDA : perfluorodecanoic acid  
 PFDS : perfluorodecanesulfonate potassium  
 PFD<sub>o</sub>A : perfluorododecanoic acid  
 PFHpA : perfluoroheptanoic acid  
 PFHpS : perfluoroheptanesulfonate potassium  
 PFH<sub>x</sub>A : perfluorohexanoic acid  
 PFH<sub>x</sub>S : perfluorohexanesulfonate potassium  
 PFNA : perfluorononanoic acid  
 PFOA : perfluorooctanoic acid  
 PFOS : perfluorooctanesulfonate potassium  
 PFPeA : perfluoropentanoic acid  
 PFUnA : perfluoroundecanoic acid  
 PNEC : predicted non effect concentration  
 POCIS : polar organic chemical integrative sampler  
 PRC : permeability reference compounds  
 PROP : propranolol  
 RSD : relative standard deviation (ou coefficient de variation, %)  
 SBSE : Stir Bar Sorptive Extraction  
 SD : standard variation (ou écart-type)  
 SOT : sotalol  
 SP : substance prioritaire  
 SPD : substance prioritaire dangereuse  
 SPMD : semi-permeable-membrane device  
 SPME : micro-extraction sur phase solide  
 SR : silicone rubber ou membrane en silicone  
 STEU : station d'épuration des eaux usées urbaines  
 TCEP : tri(2-chloroéthyl)phosphate  
 TIM : timolol  
 US EPA : Environmental Protection Agency of the United States  
 WBL : couche de diffusion dans l'eau (water boundary layer)  
 ZRV : zone de rejets végétalisés

## Termes d'équations et constantes physico-chimiques :

- $A_s$  : aire de surface d'exposition d'un EIP ( $\text{cm}^2$ )  
 $C_{\text{HLB}}$  : concentration dans la phase réceptrice HLB ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )  
 $C_s$  : concentration dans la phase réceptrice de l'EIP ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )  
 $C_w$  : concentration dans l'eau intégrée sur la durée d'exposition de l'EIP ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ),  
 $C_+$  : concentration du micropolluant d'un côté d'une couche de diffusion ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )  
 $C_-$  : concentration du micropolluant de l'autre côté d'une couche de diffusion ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )  
 $D$  : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )  
 $D_g$  : coefficients de diffusion dans le gel de la DGT ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )  
 $D_m$  : coefficient de diffusion dans la membrane ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )  
 $D_s$  : coefficient de diffusion dans l'EIP ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )  
 $D_w$  : coefficient de diffusion dans l'eau ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )  
 $D_{ow}$  : coefficient de partition entre l'octanol et l'eau, pondéré par l'ionisabilité  
CF : facteur de concentration  
H : constante de Henry ( $\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ )  
j : flux du micropolluant ( $\mu\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )  
 $K_d$  : coefficient de partition (ou de sorption) entre une phase solide (par exemple la boue, les sédiments) et une phase liquide dissoute ( $\text{L.kg}^{-1}$ ).  
 $K_{oc}$  : correspond au  $K_d$ , normalisé par rapport à la concentration en carbone organique dans la phase solide.  
 $K_{ow}$  : coefficient de partition entre l'octanol et l'eau ( $\text{L.g}^{-1}$ )  
 $K_{sw}$  : coefficient de partition entre l'échantillonneur et l'eau ( $\text{L.g}^{-1}$ )  
 $K_{\text{HLB}w}$  : coefficient de partition entre la phase HLB et l'eau ( $\text{L.g}^{-1}$ )  
 $K_{mw}$  : coefficient de partition entre la membrane et l'eau ( $\text{L.g}^{-1}$ )  
 $K_{\text{HLB}m}$  : coefficient de partition entre la phase HLB et la membrane ( $\text{L.g}^{-1}$ )  
k : coefficient de transfert de masse ( $\text{cm.s}^{-1}$ )  
1/k : résistance au transfert de masse ( $\text{s.cm}^{-1}$ )  
 $k_u$  : constante cinétique d'accumulation ( $\text{L.g}^{-1}.\text{j}^{-1}$ )  
 $k_e$  : constante cinétique de dissipation ou constante cinétique d'échange ( $\text{j}^{-1}$ )  
 $M_{\text{HLB}}$  : masse de la phase réceptrice HLB (g)  
 $M_s$  : masse de l'EIP (g)  
M : masse molaire d'un micropolluant ( $\text{g.mol}^{-1}$ )  
MW : poids moléculaire d'un micropolluant (dalton)  
 $N_t$  : quantité de micropolluant accumulé dans l'EIP à un temps t  
 $\text{pK}_a$  : constante d'acidité  
 $R_t$  : rendements d'élimination des micropolluants dans les STEU, phases dissoute, particulaire en suspension et boue (%)  
 $R_s$  : taux d'échantillonnage dans les EIP ( $\text{L.j}^{-1}$ )  
 $R_w$  : rendements d'élimination des micropolluants dans les STEU, phase dissoute seulement (%)  
S : solubilité dans l'eau ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )  
 $t_{1/2}$  : durée du régime cinétique ou intégratif d'accumulation dans l'EIP (j)  
 $V_s$  : volume de l'EIP  
V : volume moléculaire d'un micropolluant donné  
 $\delta$  : épaisseur d'une couche de diffusion (cm)

## Liste des figures

<b>Figure 1</b> : Contour général de l'HDR : les questions scientifiques, les outils développés et le contexte. ....	16
<b>Figure 2</b> : Rendements moyens (%) $\pm$ écarts-types obtenus pour les traceurs deutérés sur un échantillon de boue en fonction des différentes étapes du protocole analytique (n = 3). D'après V. Gabet (2009). ....	23
<b>Figure 3</b> : Rendements moyens (%) $\pm$ écarts-types obtenus pour les traceurs deutérés sur 4 échantillons de boue pour le protocole analytique complet (= méthode complète) ou l'étape d'analyse chromatographique seule (= analyse) (n = 3). D'après V. Gabet (2009).....	24
<b>Figure 4</b> : Etude de la spécificité du protocole d'analyse des estrogènes dans les boues ; comparaison des concentrations d'ajout mesurées avec les concentrations de dopage dans 8 échantillons de boue différents (6 échantillons pour EE2). D'après V. Gabet (2009).....	25
<b>Figure 5</b> : Représentation schématique des règles de calcul des rendements d'élimination (adapté de Choubert <i>et al.</i> 2011). ....	27
<b>Figure 6</b> : Schéma général d'un échantillonneur intégratif. ....	29
<b>Figure 7</b> : Domaines d'application de certains échantillonneurs intégratifs en fonction des $\log K_{ow}$ des micropolluants organiques (adapté de Vrana <i>et al.</i> , 2005a). ....	31
<b>Figure 8</b> : Taux d'échantillonnage des PCB (à 28j pour les SPMD, SR et LDPE et à 14j pour les Chemcatcher) normalisés pour 100 cm <sup>2</sup> de surface d'EIP exposée (en L.j <sup>-1</sup> .100 cm <sup>-2</sup> ). D'après Jacquet <i>et al.</i> , 2014. ....	38
<b>Figure 9</b> : Ratios des C <sub>w</sub> (évaluées avec les SPMD, SR ou LDPE, pour une exposition de 28 j) sur les concentrations de référence (évaluées selon la méthode de Rusina <i>et al.</i> , 2010). 41	
<b>Figure 10</b> : Les stations d'épuration des eaux usées urbaines (STEU) : une source de micropolluants organiques pour les milieux aquatiques récepteurs. ....	55
<b>Figure 11</b> : Rendements moyens d'élimination (R <sub>w</sub> , %) et coefficients de variation pour les micropolluants d'origine pharmaceutique dans les STEU avec procédé de boue activée. D'après Miège <i>et al.</i> , 2009b. ....	63
<b>Figure 12</b> : Stratégie de prédiction de rendements d'élimination de micropolluants organiques dans une file eau en boue activée aération prolongée. ....	72
<b>Figure 13</b> : Illustration de l'influence de la gêne stérique et de la position des groupements fonctionnels d'une substance sur son rendement d'élimination dans une STEU, en file eau (R <sub>w</sub> ).....	73
<b>Figure 14</b> : Abondance relative (%) des concentrations en bêtabloquants dans les effluents de la STEU de Bourgoin-Jallieu et dans la Bourbre en amont (upstream) et en aval (downstream) de l'effluent. D'après V. Gabet <i>et al.</i> , 2014. ....	77
<b>Figure 15</b> : Proposition de niveaux de confiance associés à l'identification de nouvelles substances par spectrométrie de masse haute résolution. D'après E.L. Schymanski <i>et al.</i> (2014).. ....	90

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Stratégies initiales (modèles, critères de sélection des PRC et méthode d'évaluation des $K_{sw}$ ) mises en œuvre pour calculer les concentrations dans l'eau moyennées sur les durées d'exposition ( $C_w$ ) pour les 5 échantillonneurs étudiés dans le projet ECLIPSE. D'après Jacquet et al., 2014..	39
<b>Tableau 2</b> : Récapitulatif des domaines d'application du POCIS et du Chemcatcher et détail des groupes d'accumulation (1, 2, 3 ou 4) pour les 56 micropolluants étudiés. Adapté d'après N. Morin, 2013a, 2013b, 2015.	45
<b>Tableau 3</b> : Moyennes, écarts-types et coefficients de variation des $C_w$ en HAP à Ternay et en pesticides à Beillant, avec (i) tous les EIP, (ii) l'EIP le plus souvent mis en œuvre (i.e., SPMD pour les HAP, POCIS pour les pesticides), et (iii) l'échantillonnage instantané d'eau (fraction dissoute). D'après Miège et al., 2012.	51
<b>Tableau 4</b> : Comparaison des incertitudes (coefficients de variation) sur les concentrations en pesticides obtenues après échantillonnage intégratif (pendant l'EIL AQUAREF, à Beillant) et pendant un exercice interlaboratoire d'analyse d'eau naturelle sans échantillonnage intégratif (3rd SWIFT-WFD Proficiency Testing Schemes, 2006). D'après Miège et al., 2012.	52
<b>Tableau 5</b> : Fréquences de quantification et concentrations moyennes, minimum et maximum en micropolluants d'origine pharmaceutique dans les STEU avec procédé de boue activée (pour $n \geq 3$ dans les influents ou effluents). / : pas de donnée disponible. RSD (%) = CV (%). D'après Miège <i>et al.</i> , 2009b.	62
<b>Tableau 6</b> : Exemple de formes conjuguées d'hormones estrogéniques. D'après V. Gabet, 2009.	64
<b>Tableau 7</b> : Coefficients de partition boue/eau ( $K_d$ en $L.kg^{-1}$ ) d'hormones estrogéniques et de bêtabloquants dans les boues primaires, les boues biologiques de type boue activée et les boues tertiaires. D'après V. Gabet 2009.	66
<b>Tableau 8</b> : Liste des groupements fonctionnels inhibiteurs et activateurs de la biodégradabilité aérobie. D'après Boethling et al., 2007.	69
<b>Tableau 9</b> : Atténuation (%) des concentrations en bêtabloquants en aval des rejets de STEU.	77
<b>Tableau 10</b> : Evaluation du risque lié à la présence d'estrogènes et de bêtabloquants dans les rivières en aval de STEU, pour 15 sites en France.	80
<b>Tableau 11</b> : Concentrations (en $ng.g^{-1}$ , poids sec) des 34 micropolluants dans 32 échantillons de pools de poissons. Taux d'humidité moyen des échantillons de pools de poissons : $77 \pm 3\%$ ( $n = 32$ ). D'après Miège et al., 2012.	83
<b>Tableau 12</b> : Contribution des micropolluants analysés en chimie ciblée sur l'effet estrogénique mesuré dans des effluents tertiaires de STEU (d'après le rapport final du projet ECHIBIOTEB, Miège <i>et al.</i> , 2015c).	94

## Avant-propos

### *Ma formation initiale*

J'ai choisi de débiter mes études universitaires avec une **formation généraliste en sciences environnementales** (diplôme d'Ingénieur Maître à l'Institut Universitaire Professionnalisé "Génie de l'Environnement" de l'Université Aix Marseille I, 1992-1995). Cette formation m'a permis d'aborder les problématiques liées à l'Environnement au travers de l'écologie, l'écotoxicologie, la biologie végétale et animale, la microbiologie, la chimométrie, la biogéochimie, la chimie analytique, la chimie environnementale et du droit. J'ai ensuite choisi de **me spécialiser dans la Chimie Analytique appliquée à l'Environnement** (DEA, puis Thèse de l'Université Paris VI, 1995-1999). A la fin de ma thèse, je savais que je souhaitais m'investir dans **des recherches appliquées** où la chimie analytique serait un moyen pour répondre à des questions liées à **des problématiques de pollutions de l'Environnement**.

### *Mes missions à Irstea*

Dès janvier 2000, j'ai intégré le Cemagref (aujourd'hui devenu Irstea) de Lyon, dans l'Unité Qualité des Eaux et Prévention des Pollutions- QEPP (2000-2008), en tant qu'Ingénieur d'Etude ; puis dans l'Unité Milieux Aquatiques, Ecologie et Pollutions-MAEP (2008-2015), en tant qu'Ingénieur de Recherche.

Mes missions consistent en :

- l'animation d'équipe, depuis 2000, comme Responsable du Laboratoire des Micropolluants Organiques, et aussi, depuis 2013, comme responsable adjointe de l'équipe LAMA (Laboratoire de chimie des Milieux Aquatiques).
- des actions diverses de recherche, de formation et d'expertise pour l'étude de l'occurrence et du devenir de micropolluants organiques dans les milieux aquatiques et les stations d'épuration des eaux usées (chimie analytique et chimie environnementale).

Mon CV (court) est donné en **Annexe 1**.

### *Mon environnement scientifique*

C'est depuis l'arrivée de Marina Coquery, en 2005, en tant que Directrice de Recherche (DR) que les 3 laboratoires de chimie du centre Irstea de Lyon, à savoir celui des Paramètres Majeurs, celui des Contaminants Inorganiques et celui des Micropolluants Organiques, ont pu être rassemblés en **une équipe de Chimie des Milieux Aquatiques**, l'équipe **LAMA**. Au sein de cette grande équipe, l'animation est organisée par laboratoire et en transversal (cf. l'organigramme du LAMA en **Annexe 2**). Aujourd'hui, aux côtés de Marina Coquery, l'activité scientifique au sein du **LAMA** est portée et animée par 4 chercheurs : Christelle Margoum, ingénieure de recherche, qui s'investit avec force depuis 1992 sur la thématique des pollutions diffuses agricoles par les phytosanitaires ; Aymeric Dabrin, chargé de recherche, mobilisé sur le comportement des éléments traces métalliques dans les milieux aquatiques depuis 2011 ; Matthieu Masson, ingénieur de recherche sur la physico-chimie des milieux aquatiques et l'influence des matières organiques sur les pollutions depuis 2014, et moi-même sur les pollutions urbaines par les micropolluants organiques d'origine domestique et industrielle depuis 2000. Pour ce qui me concerne, c'est grâce à l'arrivée de Marina Coquery en tant que DR que mes activités de recherche à Irstea ont pu se développer en chimie environnementale.

Depuis 2000, le **Laboratoire des Micropolluants Organiques**, que j'anime, a beaucoup évolué. Il a trouvé une nouvelle dynamique avec son intégration dans l'équipe LAMA, et le nombre de personnes le composant a plus que doublé : 3 permanents et environ 2 non permanents en 2000, à 6 permanents et environ 7 non permanents en 2015. Aujourd'hui, dans le **Laboratoire des Micropolluants Organiques**, les personnes (permanents) qui participent activement à l'organisation et à la production scientifique sont (dans l'ordre de recrutement) : Céline Guillemain, assistante ingénieur sur les pollutions diffuses agricoles, arrivée en 2004 pour faire suite au départ de Brigitte Laillet (présente depuis 1981 au centre de Lyon) ; Philippe Bados, arrivé en 2006, ingénieur d'études sur les pollutions agricoles et urbaines ; Josselin Panay, arrivé en 2012, technicien de recherche sur les pollutions urbaines et référent "terrain" pour l'équipe LAMA ; Amandine Roussel-Galle, arrivée en 2013, assistante ingénieur sur les pollutions urbaines. Depuis 2000, de nombreux "non permanents" ont œuvré au laboratoire des Micropolluants Organiques, ils comptent également, ils ont participé à l'enrichissement des connaissances sur les problématiques scientifiques traitées dans le laboratoire, notamment celles que je mène, avec (dans l'ordre chronologique d'arrivée) : Julie Moriceau (assistante ingénieur, projet AMPERES), Virginie Gabet (doctorante, projet AMPERES), Annie Roy (ingénieure d'études, projet ONEMA-action 25bis), Séverine Schiavone (ingénieure d'études, projet AQUAREF), Sandrine Bazerque (assistante ingénieur, projet AQUAREF), Caroline Michard (assistante ingénieur, projet AQUAREF), Romain Jacquet (post-doctorant puis chargé de recherche, projets AE RM&C et ECLIPSE), Nicolas Morin (doctorant, projet région Rhône-Alpes), Fabienne Serveto (assistante ingénieur puis ingénieure d'études, projets AQUAREF, ARMISTIQ et ECHIBIOTEB), Eva Lionard (ingénieure d'études, projet AQUAREF), Marion-Justine Capdeville (chargée de recherche, projet ECHIBIOTEB), Chloé Le Bescond (assistante ingénieur, projet OSR), Matthieu Le Dréau (ingénieur d'études, projet Ecophyto, sous la direction de Christelle Margoum) et Alexis Martin (doctorant actuel sous la direction de Christelle Margoum). Enfin, les collègues de notre **équipe LAMA**, dans les Laboratoires des Paramètres Majeurs et des Contaminants Inorganiques, ont également contribué à la réussite de nos projets communs, ils sont précieux pour cela (dans l'ordre alphabétique) : Myriam Arhror, Corinne Brosse, Alain Boubay (non permanent, responsable qualité), Lysiane Dherret, Josiane Gahou, Brice Grandpierre (non permanent, actuellement présent, responsable qualité), Simone Giroud (ancienne responsable métrologie), Ghislaine Grisot, Aurélie Larrose (non permanente, actuellement présente), Sébastien Pelletant (non permanent, actuellement présent), Paul Le Pimpec (ancien responsable du Laboratoire des Paramètres Majeurs), Loïc Richard, Ghislaine Viviani.

Au sein de l'équipe LAMA, je me suis investie dans plusieurs axes de recherche en partenariat avec d'autres équipes du centre Irstea de Lyon, en particulier les **équipes Traitement des eaux usées** et **Ecotoxicologie** (UR MAEP) et l'**équipe Hydraulique des rivières** (UR Hydrologie hydraulique du centre Irstea Lyon), cf. **Annexe 2**. Cette collaboration scientifique de proximité permet de mener des recherches interdisciplinaires, avec imbrication des disciplines de chimie (analytique et environnementale), de génie des procédés, d'hydraulique, de biologie et d'écotoxicologie.

Depuis 2012, le centre Irstea de Lyon a déménagé sur le campus universitaire de la Doua, à Villeurbanne. L'équipe LAMA s'est installée dans le bâtiment de l'**Institut des Sciences Analytiques (ISA)** au sein de la **Cité Lyonnaise de l'Environnement et de l'Analyse (CLEA)**. Cette nouvelle proximité géographique contribue à renforcer les collaborations avec les scientifiques chimistes et non chimistes de l'Université Lyon 1 et du CNRS, sur les sites de CLEA et du campus universitaire.

## *Pourquoi une Habilitation à Diriger des Recherches (HDR) à l'Université de Lyon 1 ?*

Bientôt 16 ans après ma soutenance de thèse, présenter l'HDR est la **suite logique de ma carrière de chercheur**. D'un point de vue personnel, l'HDR me permettra d'**encadrer officiellement les doctorants** sous ma responsabilité. D'un point de vue collectif, une deuxième HDR au sein de l'équipe de Chimie des Milieux Aquatiques (LAMA) d'Irstea Lyon permettra l'**accueil** et l'encadrement **d'un plus grand nombre de doctorants**.

Présenter mon HDR à Lyon 1 est une évidence compte tenu de **l'excellence scientifique de l'Université Lyon 1 dans le domaine de la chimie** (pôle d'excellence en chimie), ainsi que de sa **priorité affichée en 2011-2015 dans le domaine de l'Environnement**.

Par ailleurs, présenter mon HDR à Lyon 1 me permettra de **renforcer les liens avec les partenaires** locaux et notamment les partenaires scientifiques de **ISA de la cité CLEA**, dans laquelle je suis intégrée.

Plus largement, avec le pôle de compétitivité chimie-environnement Axelera, l'agglomération lyonnaise est aujourd'hui un lieu dynamique à privilégier pour développer ses compétences dans les domaines de la **Chimie** et de l'**Environnement**.

## INTRODUCTION A L'EXPOSE SCIENTIFIQUE

Les micropolluants organiques sont des substances ou molécules synthétisées par l'homme, que l'on retrouve fortuitement dans les différents compartiments de l'Environnement (l'eau, le sol et l'air), dans lesquels ils ont une action polluante à des concentrations infimes ( $< \mu\text{g.L}^{-1}$ ), c'est-à-dire une action toxique ou écotoxique pour tout ou partie des organismes ou de l'écosystème. On parle aussi de xénobiotiques. On peut citer comme exemples : les pesticides à usage phytosanitaire ; les molécules à usage tensioactif (e.g. perfluorés, alkylphénols, alkylbenzènes sulfonates, ...); les molécules à usage retardateur de flammes (e.g. polychlorobiphényles (PCB), polybromodiphényléthers (PBDE), ...); les molécules pharmaceutiques et hormones à usage thérapeutique ; les filtres UV et agents humectant à usage cosmétique ; les colorants à usage agroalimentaire ; les molécules à usage de conservateur (e.g. parabènes), etc.

"Un hydrosystème est un système composé de l'eau et des milieux aquatiques associés dans un secteur géographique délimité, notamment un bassin versant. Le concept d'hydrosystème insiste sur la notion de système et sur son fonctionnement hydraulique et biologique qui peuvent être modifiés par les actions de l'homme. Un hydrosystème peut comprendre un écosystème ou plusieurs écosystèmes" (définition du glossaire du Système d'Information sur l'Eau du bassin Adour Garonne, <http://adour-garonne.eaufrance.fr/>). Un hydrosystème en zone urbaine (i.e. à forte densité humaine) est impacté par des pollutions anthropiques spécifiques, en particulier des pollutions domestiques et industrielles drainées par les réseaux d'assainissement jusqu'aux stations d'épuration des eaux usées urbaines (STEU). Ces stations d'épuration sont une source ponctuelle de pollution pour les hydrosystèmes en aval. En effet, les eaux traitées qu'elles rejettent dans les milieux aquatiques récepteurs contiennent encore des traces de micropolluants organiques.

Le thème de recherche couvert dans cette HDR est celui de l'exposition aux micropolluants organiques des hydrosystèmes en zone continentale et urbaine. Il concerne également l'étude de l'occurrence et du devenir des micropolluants organiques dans les stations d'épuration des eaux usées urbaines.

Il s'agit notamment :

- de concevoir des outils innovants pour caractériser la pollution par les micropolluants organiques des eaux usées et des milieux aquatiques (Axe de recherche 1), i.e. :

- de développer des protocoles analytiques pour l'identification et la quantification de micropolluants organiques dans les matrices complexes environnementales telles que les eaux de surface, les eaux usées, les sédiments, les matières en suspension, les boues de station d'épuration, les organismes biologiques (invertébrés, poissons, ...).
- d'évaluer les performances et le domaine d'application des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP). En particulier, il s'agit d'évaluer les performances de ces outils pour la détermination des concentrations moyennées sur la durée d'exposition de micropolluants organiques dans les eaux. Les outils mis en œuvre sont, par exemple, les Semi-Permeable Membrane Device pour les micropolluants hydrophobes (SPMD) et des Polar Organic Chemical Integrative Sampler, (POCIS) pour les micropolluants hydrophiles.



- de contribuer au développement de stratégies innovantes et pluridisciplinaires pour une caractérisation intégrée de la qualité des milieux aquatiques et des eaux usées (i.e. combinaison d'analyses chimiques ciblées avec des analyses biologiques *in vitro* ou *in vivo*, screening chimique pour l'identification de nouvelles molécules et produits de dégradation, caractérisation des matières organiques dissoutes (MOD) en tant que modulateurs de la pollution par les micropolluants organiques).

- d'étudier la présence et le devenir des micropolluants organiques prioritaires et émergents dans les STEU et les milieux aquatiques (Axe de recherche 2), i.e. :

- de quantifier les concentrations et les flux des micropolluants ciblés ;
- de quantifier leur partition entre phases dissoute et particulaire ;
- d'étudier leur dégradation et d'identifier les produits de cette dégradation ;
- de concevoir ou tester des méthodes pour prédire le devenir des micropolluants ciblés en fonction de leurs propriétés physico-chimiques (typologie des micropolluants) ;
- d'identifier les processus d'élimination des micropolluants dans les STEU et d'évaluer l'efficacité de différents procédés d'épuration des eaux et des boues en fonction des micropolluants ;
- d'identifier des micropolluants traceurs de pollutions urbaines dans les milieux aquatiques ;
- d'identifier et de quantifier les micropolluants bioaccumulés, et d'évaluer la pertinence de différentes matrices (eaux, sédiments, biotes, échantillonneurs intégratifs passifs) pour l'évaluation de la qualité chimique des eaux selon la Directive Cadre sur l'Eau.

Les champs disciplinaires concernés par cette HDR sont la chimie analytique et la chimie environnementale, à l'interface du génie des procédés, de la biologie, de l'écotoxicologie et de l'hydraulique. Cette recherche interdisciplinaire en sciences environnementales est finalisée et appliquée ; elle répond à une pression ou demande sociale actuelle qui s'inscrit principalement dans le contexte de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). Cette recherche a comme finalité le transfert des connaissances acquises, des outils et des savoir-faire vers les acteurs opérationnels de la gestion des eaux. Ce transfert est organisé en partie dans AQUAREF ([www.aquaref.fr](http://www.aquaref.fr), le laboratoire national de référence sur la surveillance des milieux aquatiques), en partenariat avec le BRGM (bureau de recherches géologiques et minières), l'IFREMER (institut français de recherche pour l'exploitation de la mer), l'INERIS (institut national de l'environnement industriel et des risques) et le LNE (laboratoire national de métrologie et d'essais). Cette recherche interdisciplinaire en sciences environnementales est aussi, bien sûr, académique ; les connaissances produites sont le fruit de collaboration avec des partenaires universitaires, de l'INRA (institut national de la recherche agronomique) et du CNRS (centre national de la recherche scientifique) ; elles sont diffusées au travers de communications scientifiques nationales et internationales et de publications scientifiques de rang A (cf. la partie "Indicateurs d'activité", à la suite de l'exposé scientifique).

Dans ce document, j'aborde dans un premier axe de recherche le développement d'outils innovants pour caractériser la pollution par les micropolluants organiques dans les eaux usées et les milieux aquatiques. Une première partie concerne le développement de protocoles d'analyse chimique et introduit la notion d'indicateur ou traceur de pollution (notion introduite dans l'Axe 1.I, et reprise dans l'Axe 2), alors que les outils d'échantillonnage

intégratifs sont traités dans une deuxième partie (Axe 1.II). L'avantage des stratégies intégrées, qui consistent à mettre en œuvre des combinaisons innovantes et pluridisciplinaires d'outils pour une caractérisation plus fine de la qualité des eaux usées et des eaux de surface est discuté dans la partie "Perspectives". Le second axe de recherche concerne l'étude du devenir des micropolluants organiques prioritaires et émergents dans les stations d'épuration (Axe 2.I) et les milieux aquatiques (Axe 2.II). Dans chaque partie de chaque axe, sont abordés le contexte, les enjeux et les objectifs ou questions scientifiques, ainsi que quelques exemples de résultats significatifs. Dans tout le document, j'utilise le pronom personnel "nous" pour décrire ces résultats car ils sont le fruit d'un travail collectif et de collaborations scientifiques nombreuses (cf. **Annexes 3 et 4**). Et, ce sont, aussi des résultats, qui sont le fait d'une implication particulièrement forte de ma part, obtenus dans le cadre de projets que j'ai coordonnés et de thèses que j'ai encadrées, ou *a minima*, dans le cadre de projets ou thèses auxquels j'ai contribué activement pour les compétences qui me caractérisent. Enfin, le contour général de cette HDR (i.e. les questions scientifiques, les outils développés et le contexte) est résumé dans la **Figure 1**.

**Axe de recherche 1/ Partie I :**

Quels protocoles et quelle fiabilité des protocoles pour identifier et quantifier les micropolluants organiques ?  
 Quelles limites d'exploitation des résultats d'analyse produits (notamment dans des équations ou modèles mathématiques) ?  
 Quels micropolluants organiques traceurs pour suivre les pollutions urbaines ?

**Axe de recherche 1 / Partie II :**

Quel échantillonneur intégratif passif (EIP) pour quel micropolluant ?  
 Quel protocole d'utilisation des EIP ? En particulier, quels traceurs internes et quels modèles pour calculer les concentrations dans l'eau, intégrées sur la durée d'exposition ( $C_w$ ) ?  
 Quelles performances des EIP ? En particulier, quelle représentativité temporelle de la  $C_w$  ?  
 Quelles incertitudes sur les  $C_w$  ? Quelles limites de quantification dans les eaux ?  
 Quel nouveau type d'EIP pour échantillonner les micropolluants qui ne s'accumulent pas dans les EIP actuels ?

**Axe de recherche 2 :**

Quelle occurrence, quelles concentrations et quels flux des micropolluants ciblés dans les STEU et les milieux aquatiques ?  
 Quel devenir des micropolluants ciblés dans les STEU et les milieux aquatiques (typologie) ?  
 Quelle partition entre phases dissoute et particulaire ? Sont-ils dégradés ? Et si oui, comment ? Quels produits de dégradation ?  
 Comment prévoir le devenir des micropolluants ciblés en fonction de leurs propriétés physico-chimiques ?

**Partie I :**

Quels processus d'élimination des micropolluants dans les STEU ? Quelle efficacité des procédés d'épuration des eaux et des boues ?

**Partie II :**

Quels micropolluants traceurs de pollutions urbaines ?  
 Les micropolluants sont-ils bioaccumulés ? Quelles matrices pertinentes pour évaluer la présence de ces micropolluants dans les milieux aquatiques (eaux, sédiments, biotes, échantillonneurs intégratifs passifs) ?

Développement de **protocoles d'analyses chromatographiques** pour identifier et quantifier les micropolluants dans les eaux

Développement d'**outils d'échantillonnage intégratifs** pour les micropolluants dans les eaux

**Test de combinaisons d'outils**, chimiques et biologiques, pour une caractérisation intégrée des pollutions

Directive Cadre sur l'Eau (DCE)  
 Chimie analytique et environnementale,  
 Recherche appliquée en sciences environnementales  
 Micropolluants organiques d'origine urbaine  
 Stations d'épurations des eaux usées : eaux usées, matières en suspension, boues  
 Milieux aquatiques récepteurs continentaux : eaux de surface, matières en suspension  
 sédiments, biotes

**Figure 1 :** Contour général de l'HDR : les questions scientifiques, les outils développés et le contexte.

# AXE DE RECHERCHE N°1 – DEVELOPPEMENT D'OUTILS POUR LA CARACTERISATION DES MICROPOLLUANTS ORGANIQUES DANS LES HYDROSYSTEMES URBAINS

## I. Développement et validation de protocoles d'analyse ciblée de micropolluants organiques dans les matrices environnementales complexes et production de données d'analyse

Les **programmes de recherche (cf. Annexe 3) et de thèse** relatifs à cette partie I de l'Axe 1 sont les suivants :

PR8 - AQUAREF  
PR14 – AMPERES ;  
PR15 – Médicaments RA  
Thèse de V. Gabet.

- ☛ cf. la partie "Indicateurs d'activités" pour plus d'informations sur la thèse.
- ☛ cf. l'**Annexe 4** pour plus d'informations sur les partenaires scientifiques.

### I.1. Contexte, enjeux et objectifs

#### *1.1.1. La réglementation sur les micropolluants à surveiller dans les eaux*

Depuis la Directive 76/464/CE (CE, 1976), les micropolluants sont pris en compte dans les textes de loi européens relatifs à la qualité des eaux (i.e. eaux de surface, souterraine et de consommation). Les premières listes de substances (i.e. liste I et liste II) sont alors créées en fonction de leur toxicité avérée "en vue de la protection du milieu aquatique de la communauté contre la pollution, notamment celle causée par certaines substances persistantes, toxiques et bioaccumulables". Cela concerne essentiellement des pesticides (e.g. dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT), Liste I), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des métaux (e.g. chrome, Liste II). Puis, la Directive Cadre sur l'Eau 2000/60/CE (CE, 2000) est mise en place avec comme objectif de garantir le bon état chimique et écologique des cours d'eau à l'horizon 2015. Les listes I et II sont complétées dans la décision de 2001 (CE, 2001) par des listes de substances prioritaires (SP) et prioritaires dangereuses (SPD). Un total de 41 substances ou groupes de substances est alors identifié comprenant des métaux (e.g. étain et dérivés en tant que SPD) et des substances organiques diverses (e.g. pesticides tels que l'atrazine ou diuron ; phtalates tels que le di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) ; certains HAP ; nonyl- et octylphénols). Le risque pour l'environnement aquatique associé à la présence de ces substances dans les cours d'eau aux concentrations environnementales est avéré (Fent *et al.*, 2006; Murray *et al.*, 2010; Pal *et al.*, 2010). Aussi, ces substances, ou groupes de substances, sont alors soumises à des objectifs de réduction de la présence pour les SP et de suppression pour les SPD à l'horizon 2015. Des normes de qualité environnementales (NQE) sont édictées en 2008 par la Directive 2008/105/CE (CE, 2008), puis en 2013 par la Directive 2013/39/CE (CE, 2013). Elles représentent pour chaque substance ou groupes de substances, les concentrations dans les cours d'eau à ne pas dépasser pour respecter le bon état chimique et écologique des cours

d'eau. Les listes de substances classées (SP ou SPD) ainsi que les valeurs de NQE sont vouées à évoluer en fonction des nouvelles connaissances scientifiques. Ainsi, la liste initiale de 41 substances (ou groupes de substances) en compte 45, dans le texte européen de 2013, avec notamment l'ajout de la terbutryn et du dicofol (pesticides), ainsi que du perfluoro-octanesulfonate (PFOS) en tant que SP, SPD et SPD respectivement (CE, 2013). Au niveau français, l'arrêté du 25 janvier 2010 (arrêté français, 2010) relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface, complète ces listes de substances à surveiller avec, entre autres, des pesticides cyclodiènes et des polybromodiphényléther (PBDE).

Sur les sujet des micropolluants organiques de type pharmaceutique, hormone et cosmétique, ce n'est que très récemment qu'au niveau européen, une liste de vigilance a été établie, identifiant des substances émergentes (non encore prioritaires), à surveiller dans les eaux (CE 2015). Cette liste comprend 10 groupes de substances, dont des hormones estrogéniques (estrone, estradiol, éthinylestradiol), des pharmaceutiques (diclofénac, 6 antibiotiques macrolides) et 1 filtre solaire. Au niveau français, l'arrêté du 25 janvier 2010 évoqué ci-dessus, vient d'être modifié/complété par 2 nouveaux arrêtés (arrêté français 2015a, 2015b), avec une liste de vigilance (arrêté français 2015a) comprenant, entre autres, 1 antiépileptique (carbamazépine), 4 anti-inflammatoires/analgésiques (diclofénac, ibuprofen, kétoprofen, paracétamol), 1 antibiotique (sulfaméthoxazole), 1 anxiolytique (oxazépam), 1 hypolipémiant (acide fénofibrique), 1 anticancéreux (cyclophosphamide), 1 hormone progestagène (noréthindrone), 1 biocide (triclosan) et 2 métabolites de l'ibuprofen. Ce retard sur la réglementation des substances pharmaceutiques, cosmétiques et hormones provient du manque actuel de connaissances tant sur les niveaux d'exposition que sur les toxicités aiguës ou chroniques inhérents à ce type de substances (Coquery, 2009). C'est pour cette raison, qu'une grande partie de mes activités de développement et de recherche est orientée sur ce type de micropolluants organiques.

### *1.1.2. Le challenge de l'analyse des micropolluants organiques en zone urbaine*

La difficulté liée au développement de protocoles d'analyse de micropolluants organiques à l'état de trace en milieu urbain (i.e. dans les eaux usées, eaux de rivière, sédiments, boues de station d'épuration, ...) s'explique de plusieurs façons :

- Les matières organiques contenues dans ces matrices, notamment dans les eaux usées ou les boues de station d'épuration, interfèrent pendant l'extraction, la purification et l'analyse des micropolluants organiques. Le protocole d'analyse doit permettre de s'affranchir de ces interférences parasites ou effets matriciels ;
- Les gammes de concentrations mesurées peuvent être très larges ( $< \text{ng.L}^{-1}$ , jusqu'à  $> \mu\text{g.L}^{-1}$ ) ; ceci en fonction du milieu étudié (eaux de rivière vs. eaux usées) et de la nature du micropolluant (dans les effluents de stations d'épuration : de l'ordre du  $\text{ng.L}^{-1}$  pour les hormones estrogéniques, de l'ordre du  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour certains médicaments anti-inflammatoires, et au-dessus du  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour certains insecticides, surfactants, plastifiants et retardateurs de flamme, cf. Axe 2). Les protocoles multi-résidus (i.e. comprenant différentes familles de micropolluants en même temps) doivent être adaptés à ces gammes de concentrations étendues (domaine de linéarité étendu, niveau de dopage approprié des traceurs de méthode) ;
- Les niveaux de concentrations mesurées sont parfois très faibles, comme pour les hormones estrogéniques dans les eaux ou les boues ( $< \text{ng.L}^{-1}$  dans les eaux ou  $< \text{ng.g}^{-1}$  dans les boues séchées). Dans d'autres cas, la quantité d'échantillon disponible est très

faible, comme pour l'analyse de matières en suspension (MES) ou de gammars (100 mg sec environ), induisant des quantités de micropolluants à mesurer très faibles. Les protocoles d'analyse doivent donc permettre d'atteindre des seuils très bas de détection et de quantification. Pour certaines substances, ces seuils doivent aussi être compatibles avec les exigences des NQE réglementaires ;

- Les micropolluants organiques ont des propriétés chimiques très variées, notamment la solubilité, l'hydrophobie (i.e.  $\log K_{ow}$ ), l'ionisabilité (pKa), ... Les protocoles "multi-résidus" doivent permettre d'analyser un maximum de micropolluants différents tout en restant performants ;
- Enfin, le nombre de micropolluants organiques dans les milieux aquatiques et les eaux usées est "infini", et induit la nécessité de sélectionner et de développer de nouveaux protocoles analytiques de façon récurrente.

Une fois les protocoles développés et validés, la mise en place de contrôles qualité pendant les analyses d'échantillons réels est indispensable pour maîtriser les performances (limites de quantification, variabilité et incertitude, exactitude, ...) des protocoles et la fiabilité des résultats d'analyse produits.

### *1.1.3. La sélection des micropolluants organiques et les stratégies de développement analytique ciblé*

D'une façon assez générale, les critères de pré-sélection de nouveaux micropolluants à étudier sont les suivants :

- Un minimum d'indices dans la littérature ou issus de projets en partenariat avec d'autres laboratoires, sur leur présence avérée dans les milieux étudiés pour justifier de l'effort analytique à déployer ;
- Le caractère de traceur ou indicateur de source de pollution urbaine spécifique (rejets domestiques, rejets pluviaux, rejets industriels) ;
- Le caractère de modèle représentant un groupe chimique de micropolluants (et donc un comportement type dans l'environnement) ;
- Leur présence dans les listes réglementaires, en particulier en tant que substances émergentes (critère optionnel) ;
- Leurs effets écotoxicologiques avérés dans les milieux aquatiques, notamment les effets de perturbation endocrinienne.

Au sein du laboratoire des micropolluants organiques de l'équipe LAMA, j'ai encadré le développement de diverses méthodes, utilisant des techniques chromatographiques, pour l'analyse des micropolluants organiques dans des eaux de surface, des eaux usées, des sédiments, des matières en suspension, des boues de station d'épuration, des matrices biologiques (poissons, gammars) et des échantillonneurs intégratifs.

Il est possible de distinguer deux stratégies de développement analytique :

- Le développement de méthodes couvrant une seule famille chimique de substances. Ces méthodes ont été développées pour des études liées à une problématique portée par la famille considérée (e.g. les PCB indicateurs, les hormones à effet estrogénique, ...).
- Le développement de méthodes, dites multi-résidus, c'est-à-dire couvrant plusieurs familles chimiques de substances. Pour exemple, une méthode multi-résidus

"urbain" a été développée pour cibler les substances mises en évidence dans les projets AMPERES, ARMISTIQ et ECHIBIOTEB (cf. **Annexe 3**, PR14, PR3, PR1) comme réfractaires aux traitements d'épuration secondaires et tertiaires, et permettre ainsi un suivi de leur devenir dans les stations d'épuration et les milieux aquatiques récepteurs. Une autre méthode multi-résidus "hormones" a été développée pour produire de la connaissance sur ces substances perturbatrices endocriniennes, à propos desquelles il existe aujourd'hui peu de données de concentration dans les eaux usées et les milieux aquatiques.

Ces différentes méthodes d'analyse, une fois développées, ont fait l'objet d'une validation poussée appliquée aux matrices environnementales visées. Leur mise en œuvre est réalisée en respectant une démarche stricte d'assurance qualité (cf. I.2.1.). Ces méthodes ont parfois pu être valorisées dans des articles scientifiques (cf. I.2.1.). Enfin, le transfert du savoir-faire sur ces méthodes est assuré par la rédaction de fiches AQUAREF, quand les substances concernées font partie des listes réglementaires.

Ces méthodes sont énumérées ci-après. Les projets de recherche dans lesquels elles ont été mises en œuvre (ceux évoqués dans ce document et explicités en **Annexe 3**) sont également indiqués.

\* Les méthodes couvrant une seule famille de substances :

- Analyse des 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (les 16 prioritaires de l'agence de protection de l'Environnement des Etats Unis, US EPA) dans les échantillonneurs SPMD.

- Analyse des 6 polychlorobiphényles indicateurs (les PCB n°28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180) dans les SPMD. Cette méthode a été mise en œuvre dans le projet PR5.

- Analyse des 5 hormones estrogéniques (estrone : E1, 17 $\alpha$ -estradiol :  $\alpha$ E2, 17 $\beta$ -estradiol :  $\beta$ E2, estriol : E3 et éthynylestradiol : EE2) dans les eaux de surface et usées, les matières en suspension, les boues de station d'épuration et les POCIS. Ces méthodes ont été mises en œuvre dans les projets PR1, PR2, PR3, PR4, PR8, PR10, PR11, PR13, PR14.

- Analyse des 10 bêtabloquants (acébutolol : ACE, aténolol : ATE, bêtaxolol : BET, bisoprolol : BIS, métoprolol : MET, nadolol : NAD, oxprénolol : OXP, propranolol : PROP, sotalol : SOT et timolol : TIM) dans les eaux de surface et usées, les matières en suspension, les boues de station d'épuration et les POCIS. Ces méthodes ont été mises en œuvre dans les projets PR1, PR3, PR4, PR8, PR11, PR13, PR14, PR15.

\* Les méthodes multi-résidus couvrant plusieurs familles de substances :

- Analyse de substances hydrophobes dans les matières en suspension, les sédiments et le biote (31 substances, dont 17 PCB, 6 PBDE et 8 pesticides organochlorés). Ces méthodes ont été mises en œuvre dans les projets PR8 et PR9.

- Analyse de substances hydrophiles dans les eaux, le biote et les POCIS (48 substances dont 34 pharmaceutiques, 9 pesticides urbains et 5 métabolites). Les méthodes dans les eaux et les POCIS sont mises en œuvre dans des projets en cours

sur les traitements tertiaires des eaux usées par des procédés d'ozonation et en zone de rejets végétalisés (projets non développés dans ce document).

- Analyse d'hormones dans les eaux (19 substances, dont des androgènes, des progestagènes, des estrogènes et des stilbènes). Cette méthode, récemment finalisée, sera appliquée dans des projets à venir.

#### *1.1.4. Les questions scientifiques et objectifs associés*

Les questions scientifiques de cette partie I de l'Axe 1 sont les suivantes :

- Quelles sont les performances des protocoles analytiques développés en fonction des matrices environnementales étudiées (eaux usées, eaux de surface, matières en suspension, boues de station d'épuration, sédiments de rivière, échantillonneurs intégratifs, ...) ?
- Les performances des protocoles analytiques développés sont-elles appropriées, en termes de limite de quantification, d'exactitude et d'incertitude sur les résultats, pour répondre aux questions scientifiques posées dans l'Axe 1.II et dans l'Axe 2 ? Comment peuvent-elles être utilisées et quelles sont leurs limites d'exploitation ? (notamment dans des équations voire des modèles mathématiques)

## **I.2. Exemples de résultats significatifs**

### *1.2.1. Un exemple de développement analytique pour l'analyse des hormones estrogéniques*

Dans le cadre de la thèse de V. Gabet, une étude bibliographique, couvrant de manière exhaustive les articles publiés entre 1999 et 2007, a été menée avec l'objectif de présenter un état de l'art des techniques et étapes utilisées pour l'identification et la quantification des estrogènes dans les matrices environnementales (eaux, sédiments et boues). Les protocoles analytiques employés pour la quantification des estrogènes conjugués sont également discutés. Cette revue bibliographique met l'accent sur les performances et la validation des méthodes développées. Il en est ressorti que :

- Les méthodes d'analyse des estrogènes dans les eaux sont bien documentées, contrairement à l'analyse dans les échantillons solides.
- L'utilisation du terme "validation de méthode" est souvent abusive. Seuls quelques rares auteurs réalisent une validation complète de leur méthode. Pour la majorité des articles étudiés, la linéarité instrumentale est vérifiée avec des étalons, les limites de détection sont estimées dans l'eau distillée (et rarement dans des échantillons réels) et les rendements sont calculés mais pas toujours dans des échantillons réels et à différents niveaux de dopage. La stabilité des molécules et la conservation des échantillons sont rarement vérifiées.
- Les auteurs ne testent pas ou très peu les effets matrice.
- Les auteurs ne considèrent pas la fraction conjuguée des hormones estrogéniques.



☛ La publication relative à cette revue bibliographique est la suivante : V. Gabet *et al.* TrAC, 26:11 (2007) 1113-1131.

Pour pallier ces défauts, les développements de protocoles pour l'analyse des hormones estrogéniques dans les eaux usées et les boues ont été réalisés, avec l'appui de P. Bados. Les résultats issus de la validation de ces protocoles sont présentés ci-après.

#### *1.2.1.1. Analyse des hormones estrogéniques dans les eaux de surface et usées*

Le protocole analytique pour doser cinq hormones estrogéniques (17  $\alpha$ -éthynylestradiol [EE2], estrone [E1], 17 $\beta$ -estradiol et 17 $\alpha$ -estradiol [ $\beta$  et  $\alpha$  E2], estriol [E3]) dans les eaux a été optimisé puis validé. En résumé, après une étape de filtration des eaux sur filtre en fibres de verre, ce protocole consiste en une extraction sur phase solide (solid phase extraction, SPE) Oasis HLB, suivi d'une purification sur Florisil et d'une analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS). Ce protocole a été validé selon la norme NF XPT 90 210 (AFNOR, 1999). Les limites de quantification (LQ) sont de l'ordre du ng/L dans les échantillons d'eaux réels : de 0,4 ng/L pour E1 et  $\alpha$ -E2 à 1,0 ng/L pour EE2 dans les eaux de surface et les eaux traitées ; de 0,8 ng/L pour  $\alpha$ -E2 à 3,0 ng/L pour EE2 dans les eaux usées brutes. Les rendements et répétabilités ont été validés avec des eaux de rivières et des eaux usées brutes et traitées : ils sont généralement compris entre 82 et 115%, avec des coefficients de variation (CV, i.e. écarts-types relatifs) inférieurs à 22% pour toutes les matrices. Les CV de reproductibilité (inter-journaliers) varient entre 8 et 33% pour les eaux brutes, et entre 22 et 38% pour les eaux traitées. Nous avons vérifié que cette méthode est spécifique, c'est à dire indépendante des effets matrice, grâce à l'utilisation de 4 hormones deutérées (E1-d4, 1 $\beta$ E2-d2, EE2-d4 et E3-d2) comme traceurs internes.

Les hormones sont excrétées en partie sous forme conjuguée (forme glucuronide ou sulfate) et sont déconjuguées progressivement dans les eaux usées et les rivières par hydrolyse. Pour quantifier la fraction totale (conjuguée et libre) de ces hormones dans les eaux, il faut appliquer un protocole de déconjugaison aux échantillons. Ce protocole consiste en une hydrolyse enzymatique par la  $\beta$ -glucuronidase (suc d'*Helix pomatia*). Nous avons prouvé son efficacité en le testant sur 3 composés conjugués (*i.e.*, E1S, 17 $\beta$ -E2G et E3G).

La justesse de la méthode a été testée en 2007 lors d'un essai inter-laboratoires organisé dans le cadre du projet européen (COST-636). Nous avons obtenus des |Z|-scores < 1,8 pour tous les échantillons testés (eaux de surface, eaux usées brute et traitée).

Enfin, des tests de conservation sur des eaux filtrées (eaux usées brutes) ont permis de vérifier que les analytes se dégradent d'environ 5% par tranche de 24h, ce qui oblige à analyser dans les 24h après le prélèvement ou à stocker à pH acide si l'on souhaite différer cette analyse de quelques jours. C'est la première option que nous avons systématiquement appliquée dans le cadre du projet AMPERES (cf. **Annexe 3**, PR14).

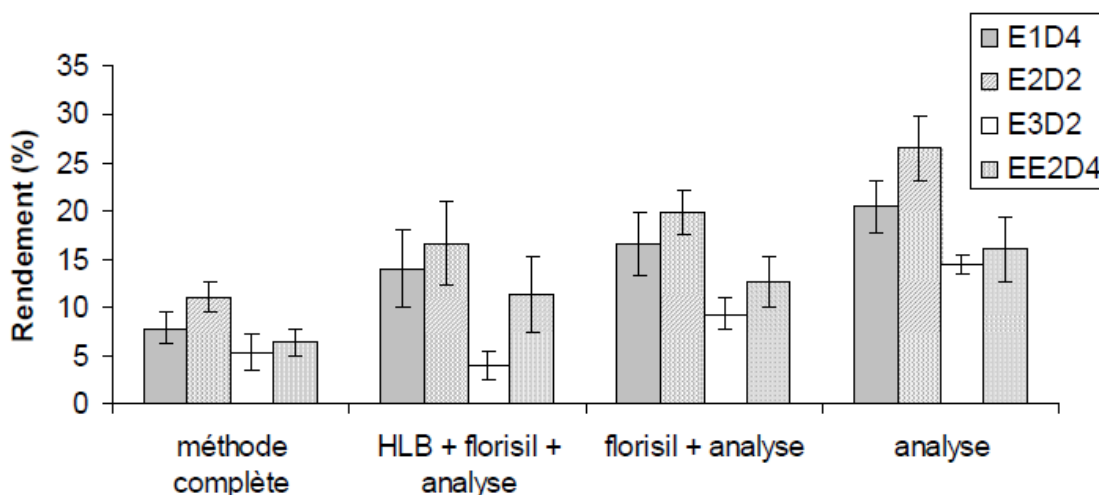
Ce protocole analytique a été utilisé pour l'analyse des eaux dans le cadre des projets AMPERES, ARMISTIQ et ECHIBIOTEB (cf. **Annexe 3**, PR14, PR3, PR1).

☛ La publication relative à ce développement analytique est la suivante : Miège C., Bados P. *et al.*, TrAC, 28, 2 (2009a) 237-244.

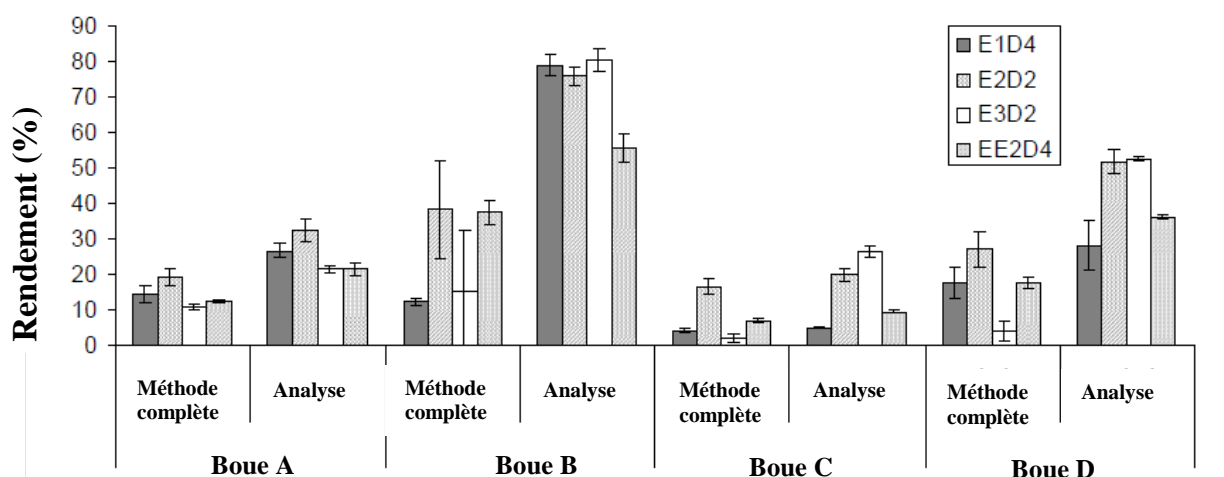
### I.2.1.2. Analyse des hormones estrogéniques dans les matières en suspension et les boues de stations d'épuration

Le protocole analytique pour doser cinq hormones estrogéniques (EE2, E1,  $\alpha$  et  $\beta$  E2, E3) dans les matrices solides (boues, sédiments, matières en suspension - MES) a été optimisé (par rapport au solvant et à la méthode d'extraction, la purification et la séparation chromatographique) puis validé. Au final, le protocole consiste en une extraction par ASE (Accelerated Solvent Extraction) dans un mélange eau/méthanol 80/20 v/v, suivie de deux étapes successives de purification sur phase solide (Oasis HLB et Florisil) et d'une analyse par LC-MS/MS.

Les effets matrice ont été étudiés par dopage des boues en hormones deutérées et évaluation des rendements de récupération pour chaque étape du protocole analytique (**Figure 2**). La **Figure 2** met en évidence que les rendements liés à l'étape d'analyse seule sont à peine meilleurs ceux liés à la méthode complète (facteur 2 environ). Un fort effet matrice perturbe donc la quantification par LC-MS/MS et se manifeste par la perte de 75 à 85% du signal. Afin de déterminer si l'effet matrice observé sur cet échantillon de boue est spécifiquement lié à cet échantillon, ou s'il existe quel que soit l'échantillon (en étant plus ou moins prononcé), 3 autres types de boue ont été analysés. Pour ces échantillons, les rendements de la méthode complète ont été comparés aux rendements de l'étape d'analyse chromatographique seule. Les résultats obtenus montrent que pour toutes les boues, les effets matrice causent une perte de signal d'au moins 50%. Seul un échantillon, qui correspond à la boue la plus minéralisée (boue chaulée), présente des effets matrice moindres (perte de signal allant de 20 à 45% en fonction des analytes). En conclusion, des effets matrice variables en fonction de la nature de l'échantillon analysé ont été mis en évidence dans les 4 échantillons de boue testés et se manifestent notamment par des extinctions de signal durant l'analyse chromatographique (**Figure 3**).



**Figure 2:** Rendements moyens (%)  $\pm$  écarts-types obtenus pour les traceurs deutérés sur un échantillon de boue en fonction des différentes étapes du protocole analytique (n = 3). D'après V. Gabet (2009).

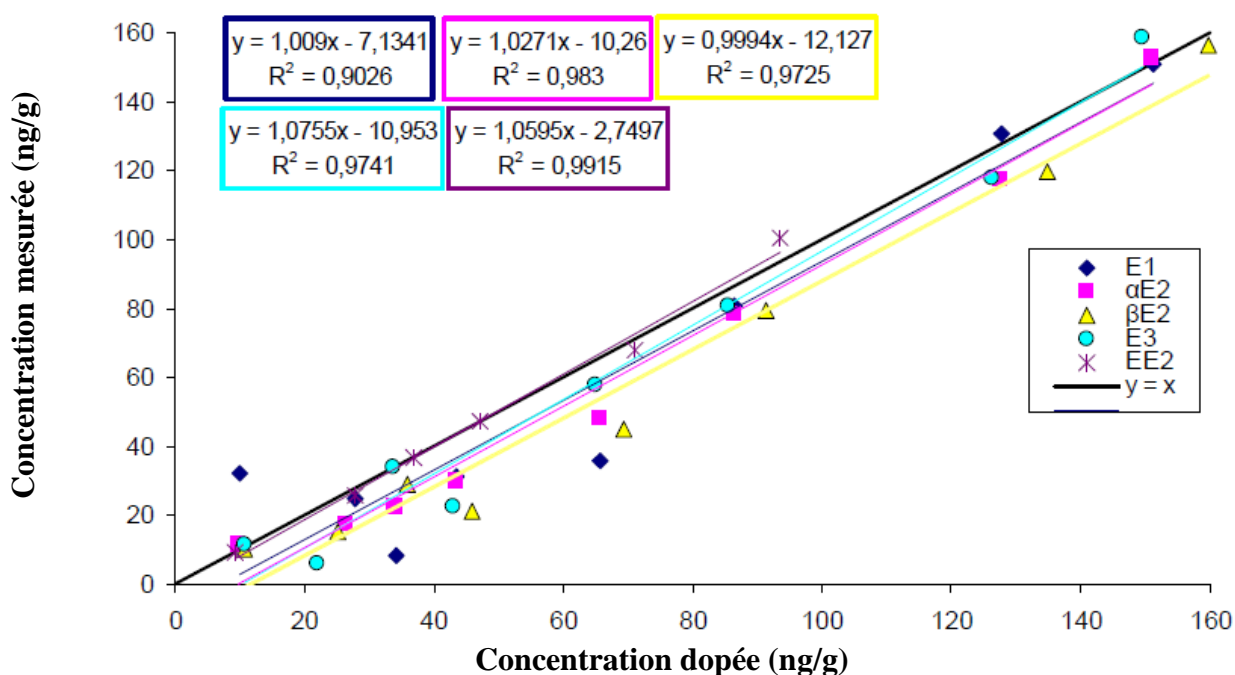


**Figure 3** : Rendements moyens (%)  $\pm$  écarts-types obtenus pour les traceurs deutérés sur 4 échantillons de boue pour le protocole analytique complet (= méthode complète) ou l'étape d'analyse chromatographique seule (= analyse) (n = 3). D'après V. Gabet (2009).

Afin de limiter ces effets matrice, le gradient chromatographique a été optimisé à partir d'extraits de boue d'origines différentes, l'objectif étant de minimiser la co-élution d'interférents contenus dans les boues avec les molécules ciblées. Avec moins de solvant organique en début de gradient et un gradient d'éluion moins rapide, nous avons pu améliorer les performances de la méthode. Ainsi, pour E1-d4 par exemple, les rendements sont passés de 12 à 51%.

Une fois la méthode optimisée, une validation stricte a été réalisée en s'inspirant de la norme NF XPT 90-210 (AFNOR, 1999). La répétabilité de la méthode a été testée d'une part, sur un échantillon de boue dopé à 2 niveaux de dopage (5 réplicats) et d'autre part, sur 12 boues non dopées (3 réplicats). Dans les 2 cas, une répétabilité satisfaisante a été observée : coefficient de variation compris entre 2 et 27% pour les échantillons dopés, et entre 7 et 15% pour les boues non dopées. La reproductibilité a été étudiée en comparant les variations obtenues sur les analyses d'un même échantillon réalisées 4 fois entre juillet 2008 et juillet 2009. Une bonne reproductibilité est observée pour E1,  $\beta$ E2 et E3 (CV compris entre 14 et 20%). Pour EE2, qui n'est pas quantifiée dans l'échantillon, la reproductibilité n'a pas pu être étudiée. Pour  $\alpha$ E2, une variabilité de 68% est obtenue, mais cette performance médiocre est plus liée à la teneur faible de cette molécule dans la matrice (proche de la limite de quantification) qu'à la méthode elle-même. Des essais complémentaires sur un échantillon de boue contenant une quantité plus élevée de  $\alpha$ E2 ont permis de vérifier cette hypothèse. Un soin particulier a été porté à l'étude de la spécificité qui permet d'évaluer la capacité d'une méthode à déterminer exclusivement la grandeur de l'analyte considéré, avec la garantie que le signal mesuré provient seulement de l'analyte. En effet, de forts effets matrice ont été mis en évidence et, en ce sens, il est particulièrement important de s'assurer que la méthode permet d'obtenir des résultats fiables quel que soit l'échantillon analysé. Pour cela, 8 échantillons de boue de natures différentes ont été dopés avec les 5 estrogènes à des niveaux de dopages différents (entre 10 et 160 ng/g) (**Figure 4**). Des tests de Student (risque  $\alpha$  de 5%) ont été réalisés pour vérifier que les concentrations mesurées ne sont pas statistiquement différentes des concentrations ajoutées. Pour chaque molécule, une droite de régression [concentration mesurée = f(concentration ajoutée)] a été tracée et la spécificité est évaluée en comparant la pente de la droite à 1 et l'ordonnée à l'origine à 0. Pour toutes les molécules sauf EE2, la

spécificité est vérifiée jusqu'à 160 ng/g. Pour EE2, la spécificité est validée jusqu'à 100 ng/g seulement.



**Figure 4 :** Etude de la spécificité du protocole d'analyse des estrogènes dans les boues ; comparaison des concentrations d'ajout mesurées avec les concentrations de dopage dans 8 échantillons de boue différents (6 échantillons pour EE2). D'après V. Gabet (2009).

Enfin, la sensibilité de la méthode a été évaluée. Mais, compte tenu des différences observées entre les différents échantillons de boue (forts effets matrice), nous avons décidé de déterminer la sensibilité pour chaque couple échantillon/molécule. Pour cela, la limite de quantification est définie comme le plus bas point confirmé (par le rapport des 2 transitions en spectrométrie de masse) de la gamme étalon, corrigé du rendement du deutéré. Cette méthode permet ainsi de tenir compte à la fois de la sensibilité de l'appareillage chromatographique qui peut varier d'un jour à l'autre (en fonction de l'encrassement de l'appareil par exemple) et de la matrice. Ainsi, les limites de quantification sont estimées autour de 1 ng/g pour E1, entre 2 et 3 ng/g pour  $\alpha$ E2,  $\beta$ E2 et E3 et autour de 5 ng/g pour EE2.

La conservation des estrogènes dans des échantillons de boue lyophilisés conservés à température ambiante dans des flacons en verre ambré a été étudiée sur 7 mois. Sur cette durée, aucune variation significative des teneurs de E1,  $\beta$ E2 et E3 n'est observée (et EE2 < LQ). Seul  $\alpha$ E2 présente une variation de teneur de 68%. Cependant, ce CV élevé s'explique par la faible teneur en  $\alpha$ E2 présente dans l'échantillon (4 ng/g en moyenne) et ne remet pas en cause la stabilité de l'échantillon.

Ce protocole analytique a été utilisé pour l'analyse des boues dans le cadre des projets AMPERES, ARMISTIQ et ECHIBIOTEB (cf. **Annexe 3**, PR14, PR3, PR1). Il a aussi été appliqué avec succès pour l'analyse de matières en suspension d'eaux usées. Et, pour de tels échantillons, à la difficulté liée aux effets matrice s'ajoute celle liée à la faible prise d'essai disponible.

• La publication relative à ce développement analytique est la suivante : Cf. V. Gabet-Giraud *et al.*, *Anal. & Bioanal. Chem.* 396 (2010) 1841–1851).

### 1.2.2. De l'enjeu d'une exploitation encadrée et raisonnée des données d'analyse

Les données d'analyse produites permettent de répondre à des questions scientifiques diverses (cf. Axe 1.II et Axe 2). Un premier niveau d'exploitation est la production de données de concentration en micropolluants dans les eaux, les matières en suspension, les sédiments, les boues, pour l'établissement de diagnostics d'occurrence dans les STEU et les milieux aquatiques. Mais, nous sommes aussi amenés à utiliser ces données pour calculer des concentrations totales dans la colonne d'eau résultant de la somme de concentrations en phases dissoute et particulaire, ou pour calculer des facteurs de bioaccumulation ou encore des rendements d'élimination dans les STEU. Ces résultats peuvent aussi servir à alimenter des modèles mathématiques comme par exemple ceux pour corriger des constantes cinétiques d'accumulation *in situ* dans des échantillonneurs intégratifs ou pour évaluer des constantes cinétiques de dégradation dans les STEU, ou évaluer des seuils de contamination dans des gammars, ou être incluses dans des modèles de calcul de flux (à l'échelle d'une STEU ou d'une rivière), ... Pour ce deuxième niveau d'exploitation, impliquant un calcul à partir des données produites, la compréhension des méthodes de production des données et la maîtrise des notions de limite de quantification et d'incertitude sur les données deviennent incontournables. L'interface entre les compétences de chimie analytique et celles de chimie environnementale, génie des procédés, écotoxicologie et hydraulique doit être organisée et raisonnée avec l'établissement de règles concertées de traitement et d'exploitation de ces données.

#### *Exemple du calcul des rendements d'élimination des micropolluants dans la file EAU des STEU*

Dans le cadre des projets AMPERES, ARMISTIQ et ECHIBIOTEB, les rendements d'élimination des micropolluants dans la file eau des STEU ( $R_w$ ) sont calculés selon l'équation suivante :

$$R_w = \frac{F_{in}^E - F_{OUT}^E}{F_{IN}^E}$$

Avec  $F_{in}^E$  le flux de micropolluants dans la colonne d'eau (i.e. incluant les concentrations en phases dissoute et en suspension) entrant dans la STEU,  $F_{OUT}^E$  le flux de micropolluants dans la colonne d'eau sortant de la STEU.

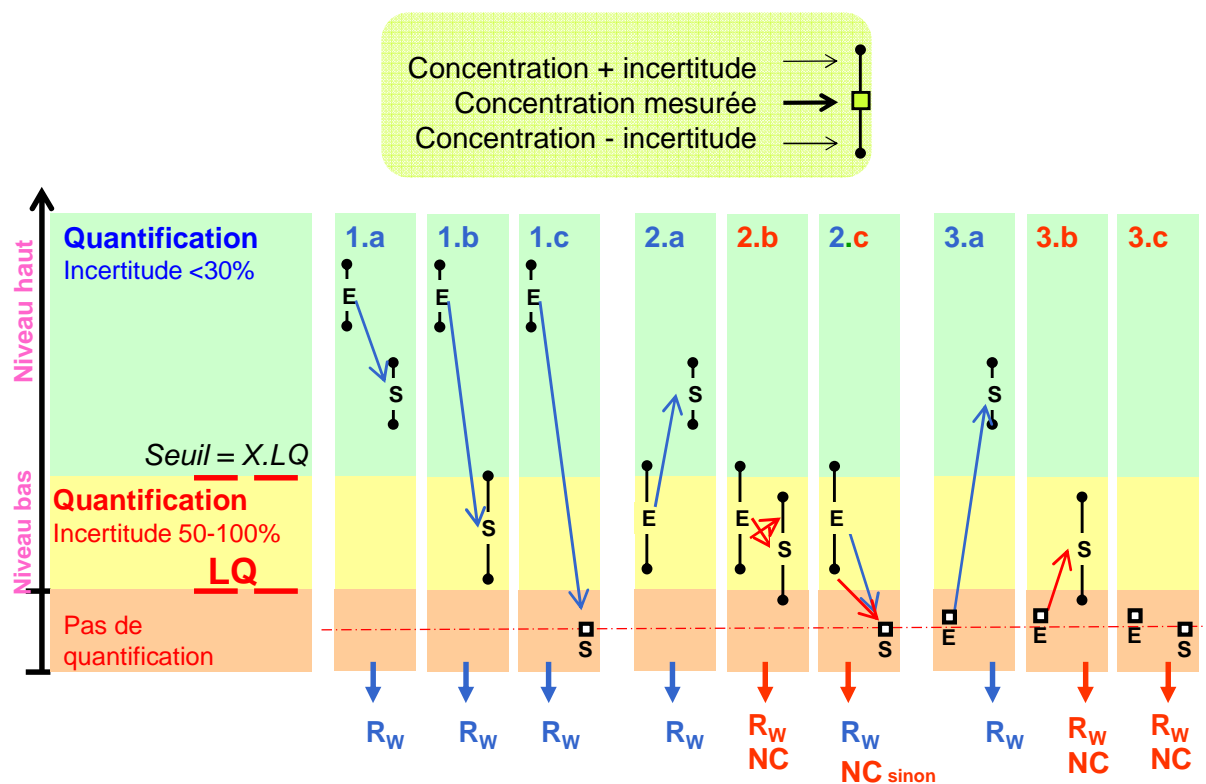
Au sein du consortium AMPERES (et dans le cadre de la thèse de V. Gabet), puis ARMISTIQ (thèses A. Tahar, M. Pomies), après échanges entre chimistes et spécialistes du génie des procédés, nous avons été amenés à établir les règles suivantes (**Figure 5**) :

- Nous (chimistes) avons défini un seuil de concentration égal à X.LQ. Au-dessus de ce seuil (niveau haut de concentration), l'incertitude maximum sur la donnée est 30% ; au-dessous de ce seuil (niveau bas, zone sécuritaire), l'incertitude est plus élevée et est évaluée entre 50 et 100%, selon le micropolluant. Pour la plupart des micropolluants,

la valeur de X a été fixée à 10 dans le cas des procédés secondaires et à 5 dans le cas des procédés tertiaires. En effet, ces derniers mettent en jeu des eaux usées moins chargées en matières organiques et interférents analytiques que dans les eaux usées de procédés secondaires, ce qui permet une zone sécuritaire de niveau bas plus restreinte.

- Nous (chimistes et spécialistes du génie des procédés) avons identifié plusieurs cas, comme illustré dans la **Figure 5**, en fonction des niveaux de concentration en micropolluant en amont et en aval du procédé à étudier :
  - Nous nous sommes interdit de calculer un rendement d'élimination quand la concentration en micropolluants est inférieure au seuil (niveau bas) en entrée ET en sortie du procédé considéré (i.e. les cas 2.b, 3.b et 3.c, **Figure 5**).
  - Dans les cas 1.b, 1.c et 3.a, où une concentration (en entrée ou en sortie) est inférieure à la LQ et l'autre concentration (en sortie ou en entrée) est supérieure au seuil  $X.LQ$  : le calcul de rendement est autorisé et nous utilisons la valeur  $LQ/2$  pour la concentration  $< LQ$ .
  - Dans le cas 2.c, nous nous autorisons le calcul d'un  $R_w$ , au cas par cas, à titre d'expert, si et seulement si les concentrations en entrée dans la zone inférieure au seuil  $X.LQ$  sont considérées significativement plus élevées que celles en sortie (qui sont  $< LQ$ ).

Dans le cas plus complexe du calcul du rendement d'élimination dans les files EAU et BOUE ( $R_t$ ), les flux de micropolluants dans les retours en tête et dans les boues sont pris aussi en compte et les règles de calcul sont modulées.



**Figure 5 :** Représentation schématique des règles de calcul des rendements d'élimination (adapté de Choubert *et al.* 2011). E : concentration en entrée, S : concentration en sortie. NC : rendement non calculable.

## II. Vers un échantillonnage plus représentatif : développement des connaissances sur les échantillonneurs intégratifs passifs (EIP)

Les programmes de recherche (cf. Annexe 3), de thèse et de post-doctorat relatifs à cette partie II de l'Axe 1 sont les suivants :

PR1 – ECHIBIOTEB ;  
PR2 - NORMAN ILS ;  
PR4 - POCIS-Cluster Environnement RA ;  
PR5- ECLIPSE ;  
PR6 - EIL SQUAREF ;  
PR11 - Echantillonneurs intégratifs-AE RM&C ;  
PR14 – AMPERES ;  
Thèse de N. Morin ;  
Thèse de J. Camilleri ;  
Post-doctorat de R. Jacquet.

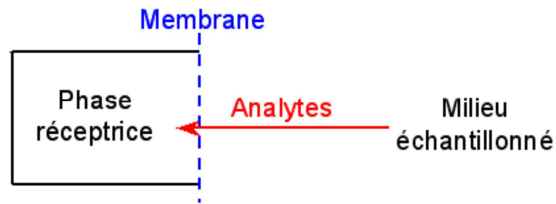
- ☛ cf. la partie "Indicateurs d'activités" pour plus d'informations sur les thèses et le post-doctorat.
- ☛ cf. l'Annexe 4 pour plus d'informations sur les partenaires scientifiques.

### II.1. Contexte, enjeux et objectifs

#### II.1.1. Les échantillonneurs intégratifs passifs : une alternative à l'échantillonnage instantané des eaux

Le premier échantillonneur intégratif passif (EIP) applicable à l'échantillonnage des eaux a été développé en 1987 par Södergren (Södergren, 1987). Il s'agissait d'une membrane de dialyse remplie de 3 mL d'hexane conçue dans le but d'échantillonner des micropolluants organiques hydrophobes (pesticides, polychlorobiphényles) dissous dans le milieu aquatique. Depuis, ces outils n'ont cessé de se développer et de se diversifier.

Dans la majeure partie des cas, ils sont constitués d'une membrane qui permet de discriminer les composés échantillonnés et de contrôler les cinétiques de diffusion ainsi que d'une phase réceptrice (**Figure 6**). Les micropolluants ayant une affinité particulière avec la membrane et la phase vont s'accumuler par diffusion chimique passive (i.e. sans apport d'énergie) dans cette dernière. Ces échantillonneurs sont communément appelés échantillonneurs "passifs" en référence à ce phénomène de diffusion chimique passive.



**Figure 6 :** Schéma général d'un échantillonneur intégratif.

Les EIP sont exposés dans le milieu à échantillonner (ici les eaux) pendant quelques jours à quelques mois. Quand ils sont utilisés en mode cinétique (cf. **Annexe 5**, A.I), ils permettent d'obtenir une concentration dans l'eau "intégrée" dans le temps, c'est-à-dire moyennée sur la durée d'exposition ( $C_w$ ), et donc plus représentatif dans le temps qu'un échantillonnage instantané d'eau. Par rapport à un échantillonnage instantané d'eau, (i) ils permettent parfois de réduire les limites de détection (selon l'EIP, sa durée d'exposition dans l'eau et le micropolluant à échantillonner), (ii) ils permettent de réduire les phénomènes de dégradation des micropolluants avant analyse (pendant le transport et le stockage des échantillons), (iii) ils permettent de réduire les volumes d'échantillons (EIP *vs.* eaux) à transporter, ce qui est particulièrement intéressant dans le cas de sites distants (cas des départements d'outre-mer, DOM), (iv) la préparation des échantillons avant analyse chromatographique est simplifiée (pas de filtration, protocole d'extraction "standardisé", généralement pas d'étape de purification), (v) ils peuvent être combinés à des analyses chimiques et/ou biologiques (tests *in vivo* et *in vitro*). Les modèles les plus courants utilisés pour la détermination des  $C_w$  en mode cinétique sont explicités en **Annexe 5** (A.I).

A noter que ces échantillonneurs peuvent aussi être mis en œuvre en mode équilibre (cf. **Annexe 5**, A.I.1), ils permettent alors d'évaluer une concentration dans l'eau au moment de leur collecte, sous réserve (i) de connaître les coefficients de partage à l'équilibre entre l'eau et l'échantillonneur pour les micropolluants considérés, (ii) et que l'échantillonneur soit bien à l'équilibre dans le milieu d'exposition (i.e. la concentration dans l'eau doit être relativement constante, la durée d'exposition doit être suffisamment longue pour ne plus être en mode cinétique). Dans ce cas, l'échantillonneur n'est plus "intégratif".

### *II.1.2. Une multiplicité d'échantillonneurs intégratifs disponible pour les eaux*

Différents EIP sont disponibles aujourd'hui pour l'échantillonnage de micropolluants organiques. Pour les micropolluants hydrophobes ( $\log K_{ow} > 3$ ), l'outil Semi-Permeable Membrane Device (SPMD), développé au début des années 1990, est l'un des EIP les plus étudié et appliqué. Il consiste en une membrane en polyéthylène basse densité (low-density polyethylene ou LDPE) constituant un tube plat rempli de trioléine (i.e. un lipide contenu dans les poissons) (Huckins *et al.*, 1993). Il est appliqué depuis plus de vingt ans pour les PCB et HAP dans les eaux (Huckins *et al.* 2006). Depuis 2000, pour simplifier la compréhension et la modélisation des processus d'accumulation au sein des EIP et donc l'interprétation des concentrations mesurées dans les EIP, se sont développés des échantillonneurs monophasiques comme alternative au système biphasique SPMD. En effet, de nombreuses études ont démontré l'intérêt des membranes LDPE seules pour l'échantillonnage et le suivi d'HAP et de PCB dans différents types d'eaux (Booij *et al.* 2003, Carls *et al.* 2004, Adams *et al.* 2007, Anderson *et al.* 2008). De même, les membranes en



silicone (silicone rubber ou SR, correspondant à des feuilles de polydiméthylsiloxane ou PDMS) ont été étudiées (Rusina 2007) et mises en œuvre avec succès pour la surveillance des HAP et PCB (Larsen *et al.*, 2009), par exemple depuis 2002 aux Pays-Bas (Smedes 2007).

Pour les micropolluants organiques hydrophobes, d'autres types d'EIP, composés de phases solides d'adsorption ont aussi été appliqués *in situ* avec succès : les tiges de silicone (silicone rod) et les Membrane-Enclosed Sorptive COating (MESCO) (Allan *et al.* 2009).

Un autre outil, le Chemcatcher, développé par l'Université de Portsmouth, est disponible sous différentes configurations de phases adsorbantes (Disque C18 Empore, Disque SDB-RPS Empore) et de membranes (LDPE, polyéthersulfone ou polysulfone) pour l'échantillonnage de micropolluants organiques hydrophobes/apolaires ou hydrophiles/polaires (Greenwood *et al.* 2007). La première version "apolaire" du Chemcatcher consistait en un disque C18 Empore et une membrane LDPE pour les micropolluants de  $\log K_{ow} > 3$  (Kingston *et al.* 2000). Une version plus récente, avec ajout d'un faible volume d'octanol entre la phase adsorbante et la membrane, a été proposée pour réduire sein de l'EIP la résistance du transfert de masse pour les micropolluants de  $\log K_{ow} > 5$  (Vrana *et al.* 2005b). L'outil Chemcatcher apolaire a déjà été déployé *in situ* pour l'échantillonnage d'HAP et de pesticides organochlorés (Vrana *et al.* 2010). Le Chemcatcher polaire a été testé avec succès des micropolluants de  $\log K_{ow} < 4$  (e.g. Vermeiren *et al.*, 2013).

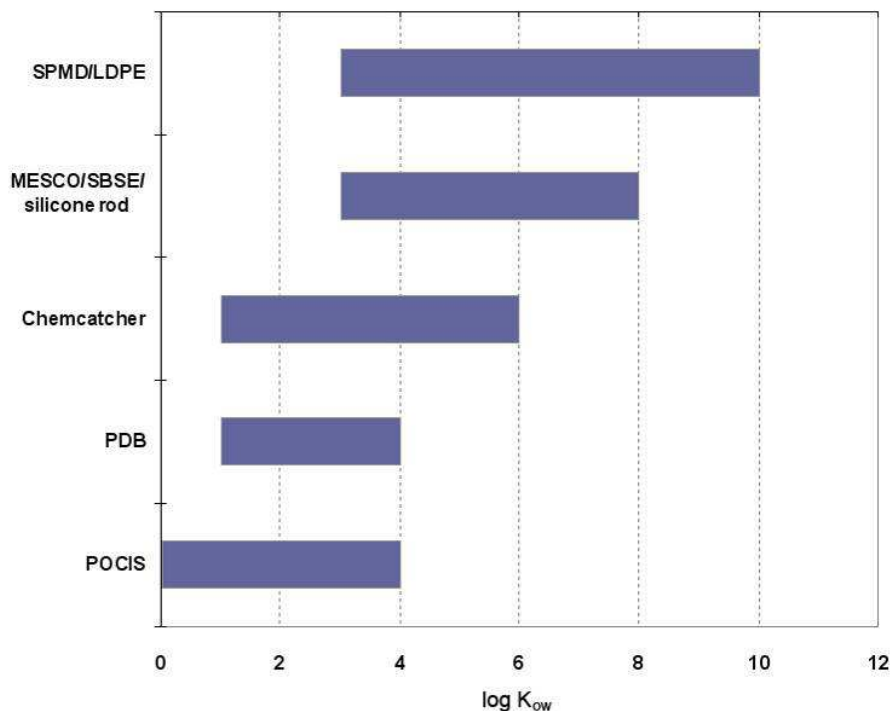
Pour l'échantillonnage de micropolluants hydrophiles ( $\log K_{ow} < 3$ ), le POCIS (Polar Organic Chemical Sampler) est très étudié (cf. la revue bibliographique de Morin *et al.*, 2012). Le POCIS est composé d'une phase solide adsorbante disposée entre deux membranes en polyéthersulfone de diamètre de pores de 0.1  $\mu\text{m}$ , le tout étant maintenu par deux disques métalliques. Il existe à ce jour 2 types de phases (Alvarez *et al.*, 2004 et 2007) :

- \* une pour les pesticides (composée un mélange de 3 phases : Isolute ENV +, Polystyrène/Divinylbenzène et Ambersorb), pour la configuration dite POCIS-pest,
- \* une plus spécifique des substances pharmaceutiques (Oasis HLB), pour la configuration dite POCIS-pharm.

D'après la revue bibliographique de Morin *et al.* (2012), la configuration POCIS-pharm est souvent préférée au POCIS-pest car la phase Oasis HLB permet de capter une large gamme de molécules organiques, elle requiert l'utilisation de solvants d'élution moins toxiques que le mélange triphasique et elle est plus facile à manipuler. Néanmoins, certaines substances très hydrophiles ou ionisables ne s'accumulent pas bien dans le POCIS-pharm, comme des herbicides acides, des bêtabloquants (Fauvelle *et al.* 2014, Morin *et al.* 2013a, 2013b). Une étude récente (Fauvelle *et al.*, 2014) a permis de montrer le potentiel de nouvelles configurations de POCIS pour l'échantillonnage d'herbicides hydrophiles de type acide.

Les EIP cités ci-dessus sont utilisés en mode cinétique. Les processus d'accumulation des micropolluants dans ces EIP et leur modélisation pour permettre le calcul d'une  $C_w$ , sont plus ou moins affinés. **L'Annexe 5** (A.I.) présente les constantes et modèles qui ont été utilisés dans le cadre de cette HDR. A noter que certains EIP sont mis en œuvre à l'équilibre, comme les PDB (passive diffusion bag samplers) pour la mesure des micropolluants organiques volatils dans les eaux souterraines (Vrana *et al.* 2005a).

La **Figure 7** illustre les domaines d'application de la plupart de ces EIP en fonction du  $\log K_{ow}$  des micropolluants organiques.



**Figure 7 :** Domaines d'application de certains échantillonneurs intégratifs en fonction des  $\log K_{ow}$  des micropolluants organiques (adapté de Vrana *et al.*, 2005a).

### II.1.3. Des outils encore au stade de développement/recherche

Les différents EIP disponibles aujourd'hui pour l'échantillonnage de micropolluants organiques sont à des stades plus ou moins avancés de recherche et développement. Le colloque européen sur les échantillonneurs passifs pour la surveillance des milieux aquatiques, organisé à Irstea Lyon en novembre 2014, conjointement par le réseau NORMAN et AQUAREF a permis, entre autre, de réunir plusieurs experts européens sur le sujet de l'échantillonnage passif et de faire le point sur la situation actuelle et les verrous scientifiques encore à lever pour évaluer de façon fiable les concentrations en micropolluants dans l'eau moyennée sur la durée d'exposition ( $C_w$ ) à partir d'un EIP (Miège *et al.*, 2015a, publication mise en **Annexe 5.A.II**).

Les principales conclusions, pour les micropolluants organiques hydrophobes sont les suivantes :

- Les EIP monophasiques (polymères), comme les membranes silicone ou LDPE sont préférables aux EIP biphasiques comme la SPMD. En effet, les processus d'accumulation et de dissipation dans les EIP biphasiques sont plus complexes et les modèles utilisés pour évaluer les concentrations dans l'eau moyennée sur la durée d'exposition ( $C_w$ , ng/L) sont moins fiables.
- Mais, aujourd'hui, seul les SPMD, mis en œuvre depuis plus de 20 ans, sont standardisés et commercialisés. Pour pouvoir généraliser l'usage des EIP monophasiques, il manque encore un ou des fournisseur(s) qui commercialise(nt) un polymère de qualité égale.

- Un polymère approprié pour être utilisé comme EIP doit satisfaire les critères suivants :
  - L'accumulation doit être basée sur de l'absorption (et non de l'adsorption), et les coefficients de partition des micropolluants entre le polymère et l'eau ( $K_{sw}$ ) doivent être suffisamment élevés pour permettre une accumulation efficace ;
  - Les coefficients de diffusion des micropolluants dans le polymère ( $D_s$ ) doivent être suffisamment élevés pour que l'étape limitante de l'accumulation soit la diffusion dans l'eau, même en milieu très agité.
- Pour un EIP monophasique (polymère), il est possible de contrôler et d'étalonner directement *in situ* le processus d'accumulation à partir de la dissipation des PRC (Performance Reference Compounds) qui sont dopés dans les EIP avant leur déploiement (Rusina *et al.*, 2007, 2010). Une fois les  $K_{sw}$  et  $D_s$  mesurés et publiés et les PRC sélectionnés, l'étape contraignante d'étalonnage en laboratoire n'est plus nécessaire, l'EIP est prêt à être mis en œuvre *in situ* pour évaluer les  $C_w$ .

Les principales conclusions, pour les micropolluants organiques hydrophiles sont les suivantes :

- Les mécanismes d'accumulation et de dissipation des micropolluants dans les EIP basés sur de l'adsorption/désorption (e.g. POCIS, Chemcatcher polaire) ne sont pas complètement maîtrisés. Ces mécanismes mettent en jeu des échanges anisotropes qui empêchent la mise en œuvre de PRC et donc empêchent de corriger les biais entre l'accumulation en laboratoire en milieu contrôlé et celle *in situ* dans des conditions environnementales non maîtrisées (température, agitation/turbulence, ...).
- Pour la raison ci-dessus, les EIP basés sur de l'adsorption/désorption permettent d'obtenir une information seulement semi-quantitative sur les  $C_w$ .
- Quelques pistes de développement/recherche pour l'échantillonnage passif des micropolluants hydrophiles sont les suivantes :
  - Evaluer les incertitudes sur les  $C_w$  incluant les biais maximum induits par des conditions environnementales d'accumulation (agitation/turbulence, température, biofouling) différentes de celles de laboratoire ;
  - Concevoir de nouveaux types d'EIP permettant, soit de s'affranchir de la démarche PRC (e.g. EIP de type DGT, Diffusive Gradient in Thin Films), soit d'appliquer la démarche PRC grâce à des échanges isotropes (e.g. EIP réduits à une seule phase d'accumulation). Valider les modèles d'accumulation et d'évaluation des  $C_w$  associés à ces nouveaux types d'EIP.
  - Pour les micropolluants ionisés et très hydrophiles (e.g. glyphosate), développer de nouvelles phases d'accumulation, différentes de celles existantes aujourd'hui pour les EIP classiques comme les POCIS ou Chemcatcher polaire.

Par ailleurs, le comportement de la plupart de ces EIP face à des pollutions très fugaces (pics de pollution) est encore mal décrit et nécessite d'être mieux maîtrisé. Cela est notamment lié à la période de latence, c'est-à-dire à la durée nécessaire pour qu'une molécule donnée atteigne la phase réceptrice. Idéalement, cette période de latence doit être nettement inférieure à la durée du pic de pollution pour une intégration convenable. De plus, que ce soit pour les micropolluants organiques hydrophobes ou hydrophiles, les informations sur la répétabilité/reproductibilité de leur échantillonnage par EIP et les incertitudes sur la mesure des  $C_w$  sont encore trop peu documentées.

#### II.1.4. Un enjeu à court terme pour la Directive Cadre de l'Eau : vers un usage généralisé des EIP pour la surveillance réglementaire des masses d'eaux

Il est précisé dans la Directive 2013/39/CE (CE, 2013), au paragraphe 18 : "De nouvelles méthodes de surveillance, telles que l'échantillonnage passif [...] semblent prometteuses et il convient dès lors de les développer". Mais, compte tenu de la multitude des EIP disponibles, des questions scientifiques encore en suspens et des pratiques d'utilisation non standardisées, leur mise en œuvre n'est toujours pas actée pour la surveillance réglementaire.

Le colloque européen sur les échantillonneurs passifs pour la surveillance des milieux aquatiques, organisé à Irstea de Lyon en novembre 2014, a aussi permis de dialoguer avec les acteurs opérationnels de la surveillance des eaux (Agences de l'Eau, ONEMA, ...) sur le sujet de l'échantillonnage passif et d'identifier les verrous pratiques encore à lever pour un possible usage en routine de ces outils dans le cadre de la surveillance des eaux (Miège *et al.* 2015a, publication mise en **Annexe 5.A.II**). Par ailleurs, la réflexion sur ce sujet est aussi menée au sein d'AQUAREF depuis plus de 7 ans. Les principales conclusions issues de ce colloque et des échanges au sein d'AQUAREF sont les suivantes :

1. Pour harmoniser les pratiques, il est nécessaire de produire des normes ou guides sur :
  - les critères de sélection et d'application des PRC ;
  - les modèles et constantes à utiliser, en fonction des EIP pour le calcul des  $C_w$  ;
  - les méthodes (à standardiser) de mesure des  $K_{sw}$  et  $D_s$  pour les EIP monophasiques dédiés aux micropolluants organiques hydrophobes ;
  - les méthodes (à standardiser) d'étalonnage en laboratoire pour les EIP dédiés aux micropolluants organiques hydrophiles (même s'ils commencent à être remis en question et en attendant de nouveaux EIP plus adaptés), avec les recommandations sur les conditions du milieu d'exposition (température, débit d'eau, système, type d'eau, ...) et sur les métadonnées à archiver/diffuser avec les taux d'échantillonnage.

En effet, il existe peu ou pas de normes concernant l'utilisation des EIP bien que de nombreux guides et protocoles ont été diffusés par des organismes s'occupant de l'environnement, tels que l'US EPA, USGS (US Geological Survey), NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health, organisme américain), ASTM (American Society for Testing and Materials), HSE (Health and Safety Executive), ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council) (Seethapathy *et al.*, 2008). Une norme anglaise "Technical Guidance- PAS 61", a été publiée en 2006. Il s'agit d'un guide assez général sur les précautions à prendre lors de la préparation, du déploiement *in situ* et de la récupération des EIP. Les aspects assurance et contrôle qualité sont explicités mais aucune recommandation concernant l'étalonnage et la validation des dispositifs n'est donnée. Le document ne détaille pas non plus le fonctionnement, ni les spécificités des principaux EIP existants. Une norme européenne et internationale, ISO 5667-23:2011, basée sur la PAS 61, est actuellement disponible pour les eaux de surface. Comme la PAS 61, elle est encore trop peu détaillée ; il serait utile qu'une prochaine version inclut des informations relatives aux différents EIP, aux PRC, aux méthodes d'étalonnage, aux modèles de calcul des  $C_w$ , ... Par ailleurs, certains utilisateurs experts ont publié des guides sur les EIP de leur choix (e.g. pour l'échantillonnage des substances hydrophobes avec des SR par Smedes et Booij, 2012 ; pour l'utilisation des POCIS et SPMD par Alvarez, 2010). Ces guides, très utiles, ne sont toutefois pas homogènes entre eux ; ils ne donnent pas du tout le même niveau d'information pour chaque EIP.

2. Pour s'assurer que les étapes en routine de l'échantillonnage jusqu'au calcul des  $C_w$  soient fiables, il est nécessaire :
  - de produire et commercialiser des matériaux certifiés (i.e. des EIP dont les concentrations internes en micropolluants sont certifiées), et ceci pour les EIP les plus répandus vis à vis des micropolluants prioritaires, voire aussi des micropolluants émergents ;
  - d'organiser des essais interlaboratoires en deux temps : 1/ Un test d'aptitude pour l'analyse de micropolluants dans des extraits d'EIP ; 2/ Un essai d'intercomparaison avec déploiement d'EIP *in situ* (étapes de pose et collecte), puis analyse des micropolluants dans l'EIP (étapes de préparation avant analyse et d'analyse), et enfin calcul des  $C_w$ . A noter que l'essai interlaboratoire NORMAN (Vrana *et al.*, 2015) a permis de mettre en évidence que l'analyse de certains micropolluants hydrophiles (e.g. pesticides, pharmaceutiques, hormones stéroïdiennes, perfluorés) n'est pas maîtrisée en routine et reste un challenge pour bon nombre de laboratoires.
  
3. Pour promouvoir l'utilisation des EIP dans le cadre de la DCE, il convient encore de statuer sur leur applicabilité par rapport à des objectifs opérationnels (i.e. optimiser l'échantillonnage en surveillance, prioriser/localiser les sites d'actions contre les pollutions, enquêter et diagnostiquer, qualifier l'état des masses d'eau, suivre les tendances à moyen et long termes, suivre l'impact des actions des programmes de mesures, suivre les rejets) et des types de masses d'eau (exutoires de petits hydrosystèmes, exutoires de grands hydrosystèmes, milieux littoral et marin, nappes d'eaux souterraines). Il convient aussi de clarifier quels EIP sont opérationnels pour quels micropolluants. Une telle réflexion a été entamée au sein d'AQUAREF, notamment, et doit encore être poursuivie (Mazzella *et al.*, 2011, Miège *et al.*, 2014, 2015b).
  
4. Les fractions de micropolluants organiques échantillonnées par EIP (fractions proches du dissous) n'étant pas les mêmes que celles actuellement suivies dans les programmes de surveillance (fractions totales), il convient soit :
  - de redéfinir les NQE à comparer aux fractions mesurées par EIP ;
  - de restreindre la comparaison aux NQE, aux micropolluants hydrophiles à modérément hydrophiles (avec un  $\log K_{ow} < 5$ ), pour lesquels la concentration dissoute est largement majoritaire par rapport à celle particulaire ou colloïdale.
  
5. Les EIP peuvent aussi être utilisés en soutien à la surveillance dans le biote des micropolluants prioritaires hydrophobes, selon une démarche en 3 temps successifs : 1/ Les EIP peuvent être utilisés pour identifier les zones avec risque de dépassement des  $NQE_{\text{biote}}$  (sachant que les NQE dans le biote peuvent être converties en NQE dans l'eau). 2/ Les sites à risque sont alors soumis à un prélèvement et analyse du biote. Si les  $NQE_{\text{biote}}$  ne sont pas dépassées, aucune suite n'est donnée. 3/ Mais, si les  $NQE_{\text{biote}}$  sont dépassées, une enquête est alors lancée sur l'étendue et les origines de la contamination.  
 Les EIP permettent de mesurer les niveaux de contamination auxquels le biote est exposé dans son environnement aquatique. C'est en partie pour cette raison et aussi pour les aspects pratiques et standardisés des EIP, que certains experts scientifiques

proposent de remplacer complètement la surveillance dans le biote par celle dans les EIP.

### II.1.5. Les questions scientifiques et objectifs associés

Les questions scientifiques, ciblées sur la mesure des  $C_w$ , sont les suivantes :

- Pour les substances hydrophobes, si l'on considère les EIP les plus "mûrs" (SPMD, membrane silicone, membrane LDPE) :
  - Quel est aujourd'hui le domaine d'application des EIP monophasiques ? Pour quelles substances, prioritaires ou émergentes concernées par la surveillance DCE, est-il encore nécessaire de mesurer des constantes  $D_s$  et  $K_{sw}$  et de valider les modèles de calcul des  $C_w$  ?
  - Quelle est la robustesse des méthodes de mesure des  $D_s$  et  $K_{sw}$  ? Quelles sont les incertitudes sur les résultats de mesure ?
  - Quelles substances hydrophobes ne sont pas échantillonnables dans un EIP monophasique (substances "orphelines") ? Quelle est l'alternative pour ces substances ?
  - Est-il encore possible/utile d'affiner les modèles de calcul des  $C_w$  pour la SPMD biphasique ? (Et si oui comment ?)
  - Comment sélectionner et utiliser les PRC ?
- Pour les substances hydrophiles :
  - Pour les EIP de type POCIS ou Chemcatcher polaire :
    - Est-il possible et, si oui, comment palier le défaut de PRC (échanges anisotropes) et permettre d'évaluer de façon fiable des  $C_w$  ? (i.e. comment corriger entre les taux d'échantillonnage sur le terrain et ceux en laboratoire) ?
    - Quelles sont les incertitudes sur les  $C_w$  obtenues ?
    - Quel est le domaine d'application de ces EIP ? (quelles substances s'accumulent et lesquelles ne s'accumulent pas ?)
  - Quels nouveaux types d'EIP développer pour s'affranchir des biais entre les conditions de laboratoires et les conditions *in situ* ?
  - Quelles nouvelles phases réceptrices développer pour concentrer les substances qui ne s'accumulent pas dans les phases des POCIS et Chemcatcher actuels (substances très hydrophiles et/ou ionisées) ?
- D'une façon plus générale :
  - Quelle réactivité des EIP lors d'un pic de pollution ? Quelle représentativité temporelle de la concentration intégrée sur la durée d'exposition ?
  - Quelle répétabilité/reproductibilité d'un échantillonnage par EIP et quelle incertitude sur la mesure des  $C_w$  ?

## II.2. Exemples de résultats significatifs

### II.2.1. Des échantillonneurs intégratifs pour les micropolluants organiques hydrophobes – Etude en laboratoire

Dans le cadre du projet PR5- ECLIPSE (CR, R Jacquet), nous avons comparé quatre EIP représentatifs de ceux actuellement utilisés pour les PCB : les SPMD, SR, LDPE, Chemcatcher apolaire (version avec octanol) ; nous avons également étudié le CFIS (continuous-flow integrative sampler, Llorca *et al.* 2009). Dans ce projet, nous avons bénéficié, de l'expérience de F. Smedes (Deltares) sur les aspects modélisation, ainsi que de l'expérience d'A. Togola (BRGM) pour ce qui concerne le système de calibration. Ces comparaisons ont été menées en laboratoire (1 campagne de 3 mois) et sur le terrain (3 campagne d'1 mois), je présente ici les résultats obtenus en laboratoire.

L'objectif était de comparer les performances d'accumulation (cinétiques et taux d'échantillonnage, domaines de linéarité) des quatre EIP et du CFIS. Par ailleurs, étant donné qu'il n'existe pas aujourd'hui de norme sur l'interprétation des concentrations accumulées dans ces EIP, et notamment sur le calcul des  $C_w$ , l'objectif était aussi de comparer différentes méthodes de calcul (en fonction des modèles, des coefficients de distribution  $K_{sw}$  et des PRC utilisés). Les cinq échantillonneurs ont été exposés en laboratoire (conditions contrôlées d'agitation et de température) pour une période de 3 mois, dans une eau dopée avec 19 PCB indicateurs et dioxin-like (i.e. PCB 18, PCB indicateurs 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180 ; PCB dioxin-like 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 et 189) à environ 1 ng/L (selon la méthode de Rusina *et al.* 2010). Les précisions sur les équations et modèles utilisés pour les cinq échantillonneurs sont données en **Annexe 5** (A.I.2). Je ne commente pas ici les résultats obtenus avec le CFIS qui n'est pas un échantillonneur "passif" puisqu'il nécessite de fonctionner avec une pompe (Llorca *et al.* 2009). Les principaux résultats obtenus en laboratoire sont les suivants :

#### - Au sujet des taux d'échantillonnage ( $R_s$ ) :

Sur la **Figure 8**, sont illustrés les taux d'échantillonnage (à 28j pour les SPMD, SR et LDPE et à 14j pour les Chemcatcher) normalisés pour 100 cm<sup>2</sup> de surface d'EIP exposée ( $R_{s/100cm^2}$ , dont l'unité est le L.j<sup>-1</sup>.100 cm<sup>-2</sup>). On observe que les  $R_{s/100cm^2}$  des SPMD, SR et LDPE sont très proches, et ceci pour chaque PCB (avec un CV moyen entre les 3 EIP de 21%, le nombre de CV considéré est égal au nombre de PCB). Par ailleurs, la valeur moyenne des CV pour chaque EIP (avec un triplicat testé par PCB, le nombre de CV considéré est égal au nombre de PCB pour chaque EIP) est de 9 % pour les SPMD, 5 % pour les SR, 7 % pour les LDPE et 9 % pour les Chemcatcher.

Si l'on considère les CV sur les ratios de  $R_{s/100cm^2}$  entre 2 EIP (1 ratio par PCB, n = 16 à 19 selon les EIP), il est possible de quantifier la similarité des empreintes de  $R_s$  obtenues entre 2 EIP. Nous observons ainsi que le ratio moyen ( $R_{s/100cm^2}$  du SPMD/  $R_{s/100cm^2}$  du SR) obtenu pour le couple SPMD / SR est égal à 0,7 et présente un CV de 10%. Autrement dit, le taux d'échantillonnage normalisé pour 100 cm<sup>2</sup> est légèrement plus grand pour les SR que pour les SPMD, et l'empreinte des  $R_s$  pour l'ensemble des PCB est équivalente entre les SPMD et le SR. Pour les couples SPMD / LDPE et SR / LDPE, les CV sur les ratios de  $R_{s/100cm^2}$  sont de 16 %, avec des ratios moyens de 0.9 et 1.2 respectivement. Par rapport au couple SPMD / SR, les CV un peu plus élevés obtenus avec les LDPE s'expliquent par des concentrations accumulées relativement plus élevées pour les PCB 77, 81, 126 et 169 (i.e. pour les PCB non-

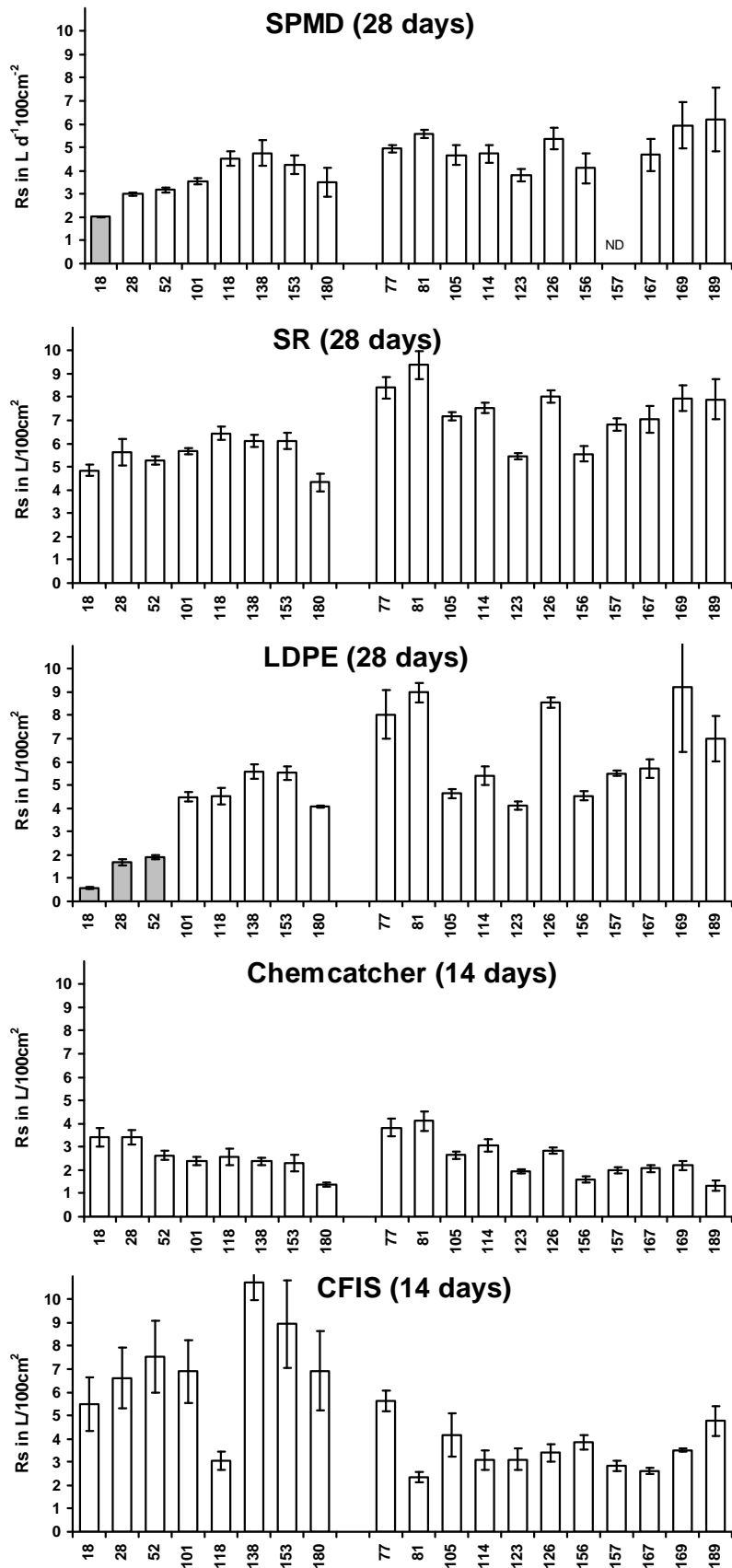
ortho substitués). Par contre, pour le couple SPMD / Chemcatcher, les empreintes des  $R_s$  sont assez distinctes, avec un CV de 40% pour un ratio moyen de 2,1 ; ce CV est abaissé à 23% si l'on ne prend pas en compte le seul PCB 189. Pour conclure, il convient de retenir que les processus d'accumulation (concentrations accumulées et taux d'échantillonnage) dans les SPMD, SR et LDPE sont très proches, avec un  $R_{s/100cm^2}$  différent au plus d'un facteur 2 entre chaque couple d'EIP.

- Au sujet des concentrations moyennées sur la durée d'exposition :

Pour ce qui concerne les Chemcatcher, la répétabilité des  $C_w$ , évaluée avec des triplicats exposés pendant différentes durées, s'est révélée très satisfaisante (CV entre 12-22 % selon les PCB et les durées d'exposition). Mais, les valeurs des  $C_w$  sont jusqu'à 12 fois plus hautes que celles obtenues avec les 4 autres échantillonneurs. Ceci s'explique par le fait que le modèle utilisé (Vrana *et al.* 2006a, 2007) n'est probablement pas valable avec les PCB.

Pour les SPMD, SR et LDPE, nous avons comparé plusieurs stratégies de calcul des concentrations dans l'eau moyennée sur 28 jours d'exposition. Plus précisément, nous avons testé l'influence du modèle utilisé, des PRC utilisés et des  $\log K_{sw}$  utilisés. Les stratégies initiales mises en œuvre sont précisées dans le **Tableau 1** et sont explicitées en **Annexe 5** (A.I.2). Pour les SPMD, nous avons testé l'utilisation des  $\log K_{sw}$  de Booij et Smedes (2011) ainsi que l'utilisation de tous les PRC selon Booij et Smedes (2010). Pour les LDPE, nous avons testé l'utilisation de tous les PRC selon Booij et Smedes (2010). Pour les SR, nous avons testé l'utilisation des seuls PRC dont la dissipation après 28j était entre 20 et 80 % (je présente ici les résultats obtenus avec le PRC PCB 10, caractérisé par les CV les plus bas).





**Figure 8 :** Taux d'échantillonnage des PCB (à 28j pour les SPMD, SR et LDPE et à 14j pour les Chemcatcher) normalisés pour 100 cm<sup>2</sup> de surface d'EIP exposée (en L.j<sup>-1</sup>.100 cm<sup>-2</sup>). D'après Jacquet *et al.*, 2014.

Notes : Les barres d'erreur représentent les déviations standards (n=3). Les n° de PCB congénères sont représentés sur l'axe des x. Les résultats pour les PCB proches de ou à l'équilibre sont représentés en gris. Le PCB 157 n'a pas pu être quantifié dans les SPMD à cause de co-élution (noté ND).

**Tableau 1** : Stratégies initiales (modèles, critères de sélection des PRC et méthode d'évaluation des  $K_{sw}$ ) mises en œuvre pour calculer les concentrations dans l'eau moyennées sur les durées d'exposition ( $C_w$ ) pour les 5 échantillonneurs étudiés dans le projet ECLIPSE. D'après Jacquet *et al.*, 2014. Précisions en **Annexe 5** (A.I.2).

	Model	Criteria to select PRC	Methods to evaluate $\log K_{sw}$
SPMD	Huckins et al. 2006 (water boundary layer - controlled uptake model)	PCB, used when dissipation was between 20% and 80%	empirical relationship function of $\log K_{ow}$ [Huckins et al. 2006]
SR	Rusina et al. 2010 (water boundary layer - controlled uptake model)	PCB, all used with unweighted nonlinear least-squares regression [Booij and Smedes 2010]	measured and modeled [Smedes et al. 2009]
LDPE strip	Huckins et al. 2006 (water boundary layer - controlled uptake model)	PCB, used when dissipation was between 20% and 80%	measured and modeled [Smedes et al. 2009]
Chemcatcher	Vrana et al. 2007 (applicable for compounds with $3.7 < \log K_{ow} < 6.8$ )	PAH, used when dissipation was between 20% and 95%	empirical relationship function of $\log K_{ow}$ Vrana et al. (2006a)
CFIS	none, use of predetermined $R_s$ for PCB <sub>i</sub> and extrapolated $R_s$ for PCB <sub>∑i</sub>	none, not required	none, not required

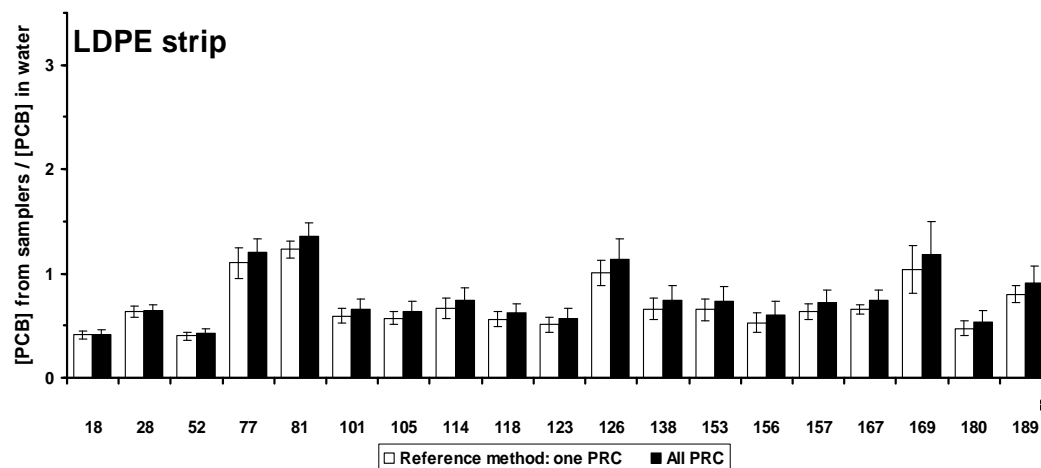
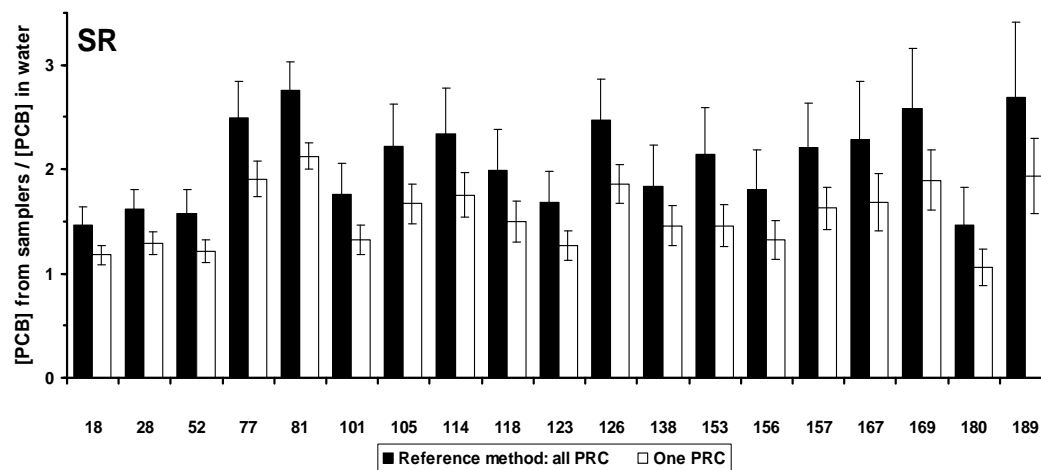
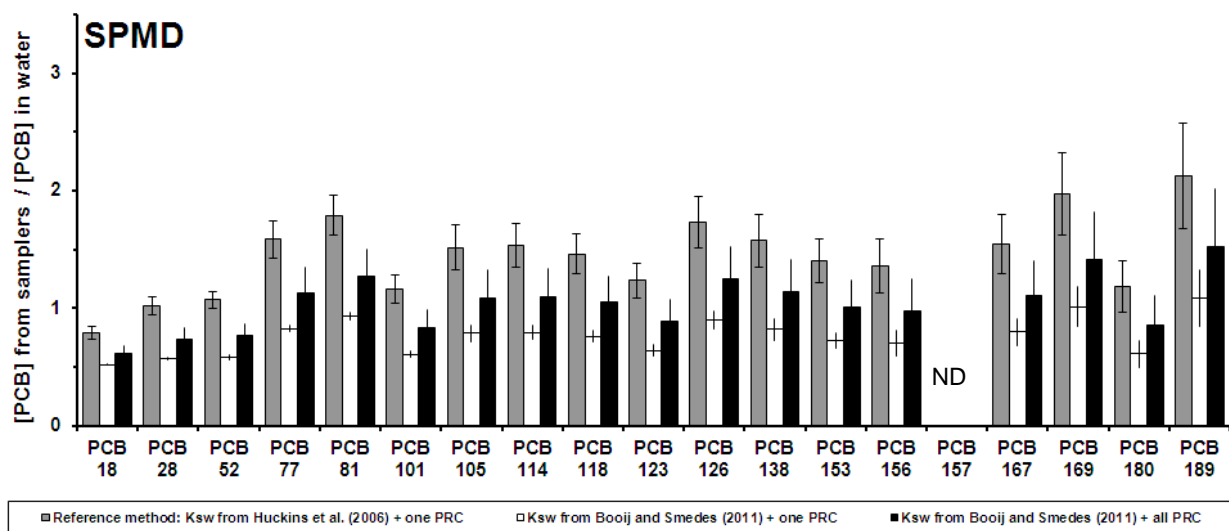
Dans la **Figure 9**, sont reportés les ratios des  $C_w$  évaluées d'une part avec les EIP (SPMD, SR et LDPE) pour une exposition de 28 j, et d'autre part selon la méthode de Rusina *et al.* (2010). Les concentrations dans l'eau selon Rusina *et al.* (2010) représentent les concentrations de référence. Idéalement, un ratio de 1 signifie que l'EIP a permis d'évaluer une  $C_w$  "juste", un ratio  $> 1$  signifie que l'EIP entraîne une surestimation des  $C_w$  et un ratio  $< 1$  signifie que l'EIP entraîne une sous-estimation des  $C_w$ . Les observations sont les suivantes :

- Avec les SPMD : l'utilisation des  $\log K_{sw}$  de Booij et Smedes (2011) entraîne une légère baisse de la  $C_w$  calculée par rapport aux  $\log K_{sw}$  de Huckins (2006). Cette influence augmente avec l'hydrophobie des PCB et ne concerne donc pas les PCB PRC (hydrophiles). Par voie de conséquence, les taux d'échantillonnage (corrigés des PRC) utilisés pour les PCB hydrophobes sont très peu modifiés. Enfin, le fait d'utiliser tous les PRC dopés (méthode de Booij et Smedes, 2010) au lieu d'un seul, modifie très peu les  $C_w$ .
- Avec les SR : le changement de méthode concernant le choix des PRC modifie très peu les  $C_w$ . Avec un seul PRC, ces  $C_w$  sont en moyenne 1,6 fois plus hautes que les concentrations de référence ; avec tous les PRC, elles sont 2,1 fois plus hautes que les concentrations de référence.
- Avec les LDPE : l'influence de la méthode de choix des PRC est encore plus faible qu'avec les SR et les SPMD.
- Pour les 3 EIP : le fait d'utiliser tous les PRC au lieu d'un seul entraîne systématiquement une hausse des  $C_w$ .
- Les  $C_w$  ont tendance à être plus hautes avec les SR, intermédiaires avec les SPMD et moins hautes avec les LDPE.

Au final, l'utilisation de tous les PRC pour l'évaluation des  $R_s$  et des  $C_w$  reste recommandée car aucune information n'est perdue et cela permet de lisser les incertitudes sur les  $\log K_{sw}$  des PRC. Néanmoins, ces incertitudes sur les  $\log K_{sw}$  demeurent un point crucial autant pour les PRC que pour les micropolluants d'intérêt. Leur mesure expérimentale est difficile et par conséquent les valeurs de  $K_{sw}$  sont rares et peuvent être biaisées (Difilippo et Eganhouse, 2010). Les valeurs des  $\log K_{sw}$ , obtenues à partir de modèles utilisant des  $\log K_{ow}$ , sont entachées d'une incertitude de 0,13 à 0,36 unités log (d'un facteur 1,4 à 2,4) (Booij et Smedes 2010). La sélection des valeurs  $\log K_{ow}$  elle-même (beaucoup de sources différentes de  $K_{ow}$ ) contribue à la variabilité des valeurs de  $K_{sw}$  obtenues.

Pour conclure, l'influence de la méthode de calcul sur les résultats reste très modérée : les  $C_w$  obtenues avec les EIP diffèrent des concentrations de référence au plus d'un facteur 2. Il convient toutefois de détailler et de normaliser ces méthodes de calcul pour les questionnaires des eaux et pour permettre un usage de ces outils dans le cadre de programmes de surveillance (DCE). Les SPMD, SR et LDPE sont efficaces pour concentrer les PCB ; ils permettent un abaissement significatif des LQ ( $3 < R_{s/100cm^2} < 9$ , pour 28 jours d'exposition, selon les PCB et l'EIP considéré, cf. **Figure 8**).

☛ La publication relative à ces résultats est la suivante : R. Jacquet, *et al.*, Chemosphere, 98 (2014) 18-27.



**Figure 9** : Ratios des  $C_w$  (évaluées avec les SPMD, SR ou LDPE, pour une exposition de 28 j) sur les concentrations de référence (évaluées selon la méthode de Rusina *et al.*, 2010).  
*Notes* : Les  $C_w$  sont calculées selon les méthodes décrites dans le **Tableau 1** et en changeant les valeurs de  $K_{sw}$  (pour le SPMD), ou les critères de sélection des PRC (pour les SPMD, SR et LDPE). Les n° de PCB congénères sont représentés sur l'axe des x. Le PCB 157 n'a pas pu être quantifié dans les SPMD à cause de co-élution (noté ND).

## II.2.2. Des échantillonneurs intégratifs pour les micropolluants organiques hydrophiles – Etude en laboratoire

L'étude fine du POCIS en laboratoire (projet PR4 - POCIS-Cluster Environnement RA, thèse de N. Morin) a permis, entre autres, d'améliorer les connaissances sur les processus d'accumulation et le savoir-faire sur sa calibration (mise en place d'un système de calibration fiable ; détermination de taux d'échantillonnage pour une cinquantaine de molécules dont des pharmaceutiques, alkylphénols et pesticides ; étude des cinétiques, processus et modèles d'accumulation dans le POCIS). Les aspects processus d'accumulation et modélisation ont pu être réfléchis et mûris grâce à la collaboration avec J Randon (ISA) et N. Mazzella (Irstea Bordeaux). Cette thèse a aussi été l'occasion de comparer les performances du POCIS avec celles du Chemcatcher dans le cadre d'une collaboration avec un partenaire de l'ISA (Institut des Sciences Analytiques), à savoir le CNRS-SCA (thèse J. Camilleri, collaboration avec C. Cren).

Les principaux résultats sont les suivants :

### - Au sujet des cinétiques d'accumulation et des taux d'échantillonnage :

*Méthode graphique :* Après examen graphique des courbes cinétiques d'accumulation, nous avons pu mettre en évidence 4 groupes de molécules :

- \* Le groupe 1, comprenant 30 molécules caractérisées par des courbes curvilinéaires de cinétiques d'accumulation, telles que décrites dans le modèle classique (**Annexe 5**, A.I.1). Dans ce groupe, la plupart des molécules qui ont des  $t_{1/2} < 14$  jours sont des molécules ionisées (8 sur 9), et celles qui ont des  $t_{1/2} > 14$  jours sont généralement des molécules neutres (20 sur 21).

- \* Le groupe 2, comprenant 13 molécules dont les cinétiques d'accumulation présentent un point d'inflexion et dont le  $t_{1/2}$  a été extrapolé à 14 jours.

- \* Le groupe 3 comprend 8 molécules quantifiées aléatoirement dans la phase réceptrice du POCIS (pas de détermination possible de  $t_{1/2}$ , ni de  $R_s$ ) (4 pharmaceutiques, 2 alkylphénols, 2 fongicides).

- \* Le groupe 4 comprend 5 molécules peu ou pas quantifiées dans la phase réceptrice du POCIS, avec un  $CF_{POCIS}^t < 3 \text{ L.j}^{-1}$  contrairement aux groupes 1,2 et 3 (1 hormone, 2 pharmaceutiques, 2 alkylphénols).

Pour les 43 micropolluants des groupes 1 et 2, nous avons pu déterminer des  $R_s$  robustes s'échelonnant entre  $0,025 \text{ L.j}^{-1}$  (aténolol) et  $0,398 \text{ L.j}^{-1}$  (t-butyphénol). La répétabilité de ces  $R_s$  est en moyenne de 7 % et au maximum de 23 % (bézafibrate). Les LQ dans l'eau, après échantillonnage par POCIS, varient de  $0,03 \text{ ng.L}^{-1}$  (carbamazépine et carbendazime) à  $136 \text{ ng.L}^{-1}$  (2,4-dichlorophénol).

Pour les 21 micropolluants des groupes 3 et 4, la quantification aléatoire ou faible dans le POCIS peut s'expliquer soit par une perte dans le milieu d'exposition (dégradation, adsorption, volatilisation), soit par des problèmes analytiques (effets matrice, seuils de quantification élevés, problèmes de contamination), soit par une affinité faible pour le POCIS.

*Modélisation :* Nous avons ensuite testé deux modèles mathématiques pour décrire les courbes cinétiques d'accumulation des micropolluants des groupes 1 et 2 décrits ci-dessus : le modèle classique de cinétiques d'accumulation curvilinéaires (dit modèle CRK1, i.e. chemical-reaction kinetics 1, tel que décrit en **Annexe 5** (A.I.3.) et un modèle d'accumulation

combinant des phases exponentielle et linéaire (dit modèle CRK2, i.e. chemical-reaction kinetics 2, tel que décrit en **Annexe 5** (A.I.3.), **Equations 36 et 37**). Le modèle CRK2 est validé si le terme mathématique correspondant à la partie linéaire,  $k_{u2}$ , (**Equation 37, Annexe 5, A.I.3.**) est significativement différent de 0. Finalement, les conclusions sont les mêmes qu'avec la méthode graphique : les 30 micropolluants du groupe 1 suivent le modèle CRK1, et les 13 du groupe 2 suivent le modèle CRK2, cf. **Tableau 2**.

- Au sujet des processus d'accumulation dans le POCIS : Afin de mieux comprendre les processus d'accumulation des micropolluants des groupes 1 et 2, nous avons analysé les membranes du POCIS. Il en ressort les conclusions suivantes :

- Les micropolluants s'accumulant fortement dans la membrane (facteur de concentration à 28 j dans la membrane :  $CF_m^{28j} > 1 \text{ L.j}^{-1}$ ) ont soit des  $\log D_{ow} > 3,5$ , soit ils combinent des  $\log D_{ow}$  compris entre 2 et 3,5 et possèdent 2 à 3 atomes de chlore substitués sur un cycle benzénique. Les autres micropolluants s'accumulent peu dans la membrane ( $CF_m^{28j} < 1 \text{ L.j}^{-1}$ ).
- L'ensemble des micropolluants présentant des retards d'accumulation dans la phase réceptrice du POCIS sont fortement accumulés dans la membrane. Des résultats similaires ont été observés dans la littérature pour d'autres molécules avec le POCIS (Vermeirssen *et al.*, 2012) ou avec le Chemcatcher organique polaire (Camilleri *et al.*, 2012).
- Aucune relation n'a été établie entre les concentrations à l'équilibre dans la phase réceptrice du POCIS et celles dans la membrane. Autrement dit, la membrane influence les courbes cinétiques d'accumulation mais pas les facteurs de concentration dans la phase réceptrice du POCIS.
- Une comparaison des  $CF_m^{7j}$  a été réalisée pour des membranes en contact ou non avec la phase adsorbante du POCIS. Cette comparaison a permis d'identifier les micropolluants dont la diffusion est contrôlée par la membrane (avec des  $CF_{7mb}$  similaires dans les deux cas) et ceux dont la diffusion est contrôlée par la phase réceptrice (avec des  $CF_m^{7j}$  inférieurs pour les membranes en contact avec la phase adsorbante du POCIS, dû à un effet de pompe de la phase adsorbante).
- Une analyse factorielle discriminante (AFD) a été réalisée afin d'expliquer le modèle d'accumulation (CRK1 ou CRK2) en fonction des propriétés physico-chimiques des micropolluants (i.e.,  $\log D_{ow}$ , surface polaire et apolaire, ionisation, nombre de liaisons aromatiques, énergie  $\pi$ , surface de projection, volume, polarisabilité, masse molaire). Il ressort de cette AFD que 2 propriétés physico-chimiques permettent d'expliquer en grande partie ces différences d'accumulations : le  $\log D_{ow}$  et la surface polaire. En effet, les micropolluants s'accumulant selon le modèle CRK1 sont plus hydrophobes et possèdent une surface polaire plus faible que les micropolluants s'accumulant selon le modèle CRK2.
- Les micropolluants "CRK1" s'adsorbent par un seul type d'interaction (hydrophobes probablement), expliquant le modèle d'accumulation monophasique. Il y a plusieurs hypothèses pour expliquer une accumulation selon le modèle CRK2 dans le POCIS pharmaceutique :
  - Dans la membrane, deux types de sorption pourraient avoir lieu successivement : une sorption rapide dans les macropores suivie d'une sorption lente dans les mesopores et les micropores (Belles *et al.*, 2014; Gorecki *et al.*, 1999; Raferty *et al.*, 2007) ; ou une sorption rapide suivie d'une absorption lente (Belles *et al.*, 2014).

- De plus, différents types de régimes d'accumulation peuvent dominer dans la phase HLB et dans la membrane.
- Enfin, comme la phase HLB est composée de divers groupes fonctionnels (N-vinylpyrrolidone et polystyrène divinylbenzène), si certains groupes viennent à saturer plus vite que d'autres, cela entraîne un changement dans le processus global et les cinétiques d'accumulation (Bauerlein *et al.*, 2012).

- Au sujet des étalons internes ou PRC : L'étude en laboratoire des cinétiques de dissipation a permis d'identifier 8 PRC potentiels, c'est-à-dire, se désorbant significativement de la phase réceptrice du POCIS. Parmi ces 8 PRC potentiels, 3 se désorbaient fortement (> 80 % de dissipation après 28 jours d'exposition), 3 se désorbaient moyennement ( $\approx$  50 % de dissipation après 28 jours d'exposition) et 2 se désorbaient faiblement (< 40 % de dissipation après 28 jours d'exposition). Une isotropie relative a été vérifiée graphiquement pour les 3 PRC se désorbant fortement et les 2 se désorbant faiblement du POCIS. Au final, 5 PRC ont été sélectionnés : les PRC se désorbant fortement, i.e. acide 2,4-dichlorophénoxyacétique-d5, aténolol-d7 et sotalol-d6, peuvent être utilisés pour une durée d'exposition classique du POCIS (14 jours) ; les PRC se désorbant faiblement, i.e. progestérone-d9 et testostérone-d2, peuvent être utilisés pour des durées d'exposition plus longues (entre 1 et 2 mois).

- Au sujet des domaines d'application et performances comparés pour les POCIS et Chemcatcher : L'étalonnage en laboratoire a été réalisé simultanément pour le POCIS et le Chemcatcher organique polaire (en collaboration avec le SCA, CNRS). Dans le **Tableau 2**, les 56 micropolluants testés sont classés en fonction des résultats obtenus avec le POCIS et le Chemcatcher. Un plus grand nombre de  $R_s$  a pu être évalué avec le POCIS (cinétique d'accumulation modélisable) qu'avec le Chemcatcher (43 contre 36). La répétabilité de l'échantillonnage dans le POCIS ainsi que les LQ obtenues dans l'eau sont également meilleures qu'avec le Chemcatcher. La durée de la phase linéaire d'accumulation est plus longue avec le POCIS qu'avec le Chemcatcher. En revanche, l'accumulation des micropolluants dans le Chemcatcher se fait systématiquement selon le modèle CRK1, ce qui est un avantage pour l'évaluation des  $C_w$ . Cela peut s'expliquer, en partie, par la nature de la phase réceptrice ( $C_{18}$ ) qui favorise les interactions essentiellement hydrophobes, contrairement à la phase mixte du POCIS (constituée d'un copolymère hydrophile-hydrophobe du type d'Oasis HLB®).

**Tableau 2 :** Récapitulatif des domaines d'application du POCIS et du Chemcatcher et détail des groupes d'accumulation (1, 2, 3 ou 4) pour les 56 micropolluants étudiés. Adapté d'après N. Morin, 2013a, 2013b, 2015.

	<b>POCIS</b>	<b>Chemcatcher</b>
<b>Groupes 1 (CRK1) et 2 (CRK2) :</b> Cinétique d'accumulation modélisée $R_s$ évalué $CF_{POCIS}^{14j} > 3 \text{ L/g}$ ou $CF_{Chem}^{14j} > 1 \text{ L/g}$	<b>Modèle CRK1 et <math>t_{1/2} \geq 14</math> jours :</b> Ho : testostérone, acétate de mégestrol, $\alpha$ -estradiol, $\beta$ -estradiol, éthinylestradiol, progestérone, estrone AB : diclofénac BD : oxazepam, lorazepam Autre P : carbamazépine Filtre UV : 4-méthylbenzilidène AKP : bisphénol A, t-octylphénol F : prochloraz He : 3,4-dichloroaniline, acétochlore,alachlore, atrazine, diuron, linuron  <b>Modèle CRK1 et <math>t_{1/2} &lt; 14</math> jours :</b> B : acébutolol, métoprolol, oxprénolol, bisoprolol, bétaxolol, propranolol, timolol AKP : 2,4-dichlorophénol, t-butylphénol  <b>Modèle CRK2 :</b> Ho : estriol AB : sulfaméthoxazole, triméthoprim AF : naproxen, ketoprofen, ibuprofen, B : sotalol, aténolol, nadolol L : bezafibrate Autre P : furosémide F : carbendazime He : 2,4-acide dichlorophénoxyacétique	<b>Modèle CRK1 :</b> Ho : estriol, testostérone, acétate de mégestrol, $\alpha$ -estradiol, $\beta$ -estradiol, éthinylestradiol, progestérone, estrone AB : triméthoprim AF : diclofénac BD : oxazepam, lorazepam B : acébutolol, métoprolol, oxprénolol, bisoprolol, bétaxolol, propranolol, sotalol, aténolol, nadolol, timolol L : bezafibrate Autre P : carbamazépine Filtre UV : 4-méthylbenzilidène AKP : bisphénol A, t-octylphénol F : carbendazime, iprodion, prochloraz He : 3,4-dichloroaniline, acétochlore, atrazine, diuron, linuron,alachlore
<b>Groupe 3 :</b> Micropolluants quantifiés dans les EIP Cinétique d'accumulation non modélisée $R_s$ non évalué $CF_{POCIS}^{14j} > 3 \text{ L/g}$ ou $CF_{Chem}^{14j} > 1 \text{ L/g}$	AB : ofloxacine, roxithromycine AF : acide salicylique L : fénofibrate AKP : resorcinol, t-nonylphénol F : iprodion, thirame	AB : roxithromycine AF : acide salicylique AKP : t-nonylphénol, n-nonylphénol
<b>Groupe 4 :</b> Micropolluants non quantifiés dans les EIP $CF_{POCIS}^t < 3 \text{ L/g}$ $CF_{Chem}^t < 1 \text{ L/g}$	Ho : tamoxiphène AB : métronidazole Autre P : paracétamol AKP : n-octylphénol, n-nonylphénol	Ho : tamoxiphène AB : métronidazole, ofloxacine, sulfaméthoxazole AF : naproxen, ketoprofen, ibuprofen L : fénofibrate Autre P : furosémide, paracétamol AKP : resorcinol, 2,4-dichlorophénol, n-octylphénol, t-butylphénol F : thirame He : 2,4-acide dichlorophénoxyacétique

Ho : hormone, AB : antibiotique, AF : anti-inflammatoire, B : bêtabloquant, BD : benzodiazépine, L : lipolipémiant, Autre P : autre pharmaceutique, AKP : alkylpénol et phénol, F : fongicide, He : herbicide.  $CF_x^t$  : facteur de concentration pour l'EIP X après t j d'exposition.



☛ Les publications relatives à ces résultats sont les suivantes :

J. Camilleri *et al.*, J Chroma A, 1237 (2012) 37-45 ; N. Morin *et al.*, Talanta, 109 (2013a) 61-73 ; thèse N. Morin (2013b) ; N. Morin *et al.*, Analytical Chemistry, 2015, soumis.

Par ailleurs, une revue bibliographique sur le POCIS (les systèmes et méthodes de calibrations en laboratoire, les applications *in situ*, les substances échantillonnées) a été publiée dans le cadre de la thèse de N. Morin : N. Morin *et al.*, TrAC, 36 (2012) 144-175.

Enfin, d'autres résultats, non détaillés dans ce document, ont fait l'objet de publications, sur l'applicabilité des POCIS dans les eaux de station d'épuration des eaux usées et les milieux aquatiques récepteurs, vis-à-vis des pharmaceutiques, hormones et alkylphénols (PR11 - Echantillonneurs intégratifs-AE RM&C ; PR14 - AMPERES) ☛ C. Miège *et al.*, JEM, 14/2 (2011) 626-635 ; R. Jacquet *et al.*, Environ. Toxicol. and Chem. 31/2 (2012) 279-288.

### *II.2.3. Des essais interlaboratoires (EIL) in situ pour mieux comparer les performances des échantillonneurs intégratifs en situation réelle*

#### *II.2.3.1. Encore trop peu d'EIL organisés à ce jour*

Peu d'essais interlaboratoires (EIL) sur les EIP ont été organisés *in situ* à ce jour (**en gras, ceux que j'ai coordonnés**) :

- Allan *et al.* (2009) ont testé simultanément les performances de 6 EIP *in situ* (Chemcatcher apolaire, LDPE, 2 versions du MESCO, SR et SPMD) pour l'échantillonnage de HAP, PCB, hexachlorobenzène et dichloro-diphényl-dichloro-éthylène (p,p'-DDE) dans la Meuse (Pays-Bas). Ils ont comparé les taux de dissipation de PRC, les concentrations accumulées en micropolluants et les  $C_w$ . Malgré la diversité des EIP testés et des méthodes de calcul, les écarts-types sur les  $C_w$  exprimées en unités log ne varient pas plus de 2 unités (< facteur 2 entre les  $C_w$ ).
- **Le projet ECLIPSE** (PR5- ECLIPSE, 2009-2011) a permis de comparer les performances de quatre EIP (auxquels s'ajoute le CFIS, échantillonneur non passif) représentatifs de ceux actuellement utilisés pour les PCB : les SPMD, SR, LDPE, Chemcatcher apolaire (version avec octanol), lors de 3 campagnes *in situ* sur une durée maximum d'exposition d'1 mois (résultats non publiés).
- **L'EIL AQUAREF** (PR6 - EIL AQUAREF, 2009-2011), dont les principaux résultats sont présentés ci-après.
  - ☛ Les publications/communications scientifiques relatives à ces résultats sont les suivantes : C. Miège *et al.*, TrAC, 36 (2012) 128-143 ; C. Miège *et al.*, 2012, Rapport AQUAREF/Irstea ; A. Dabrin *et al.*, Env. Poll. (2015), juste soumis. Deux autres articles sont en cours de finalisation sur les résultats spécifiques obtenus pour les HAP et les pesticides (rédaction C. Tixier, IFREMÉR et C Berho, BRGM).Nous avons aussi organisé un colloque final, national (2<sup>ème</sup> jour) et européen (1<sup>er</sup> jour), de restitution des résultats les 23 et 24 novembre 2011, Nantes, France (cf. conférences associées dans la partie "Indicateurs d'activité").

- L'EIL NORMAN (PR2 - NORMAN ILS, 2011-2013), organisé par le réseau NORMAN<sup>1</sup> et principalement le Water Research Institute (WRI, Branislav Vrana), en collaboration avec le Joint Research Centre (EC-JRC)<sup>2</sup> (Vrana *et al.*, 2015), a permis d'étudier l'applicabilité de différents EIP (dont les POCIS-pharm, POCIS-pest, Chemcatcher polaire, SR, Empore disk SDB-RPS-PES, CFIS et polyoxymethylene, ...) pour l'échantillonnage d'une trentaine de micropolluants émergents (des estrogènes, pharmaceutiques, pesticides, triclosan, bisphénol A, composés perfluorés et polybromodiphényléthers) dans la station d'épuration de Brno en République Tchèque. Dans le cadre de la thèse de N. Morin, nous avons été co-organisateurs (en particulier, en qualité de laboratoire de référence pour l'analyse des hormones estrogéniques) et participants à cet EIL. Cet EIL a permis d'approfondir les connaissances sur les répétabilités et reproductibilités intra et inter-EIP, les LQ en ng/L, la comparaison avec un échantillonnage d'eau (automatisé 24 h asservi au temps). Au-delà, de l'applicabilité des EIP, cet EIL NORMAN a mis en exergue la difficulté actuelle de l'analyse des hormones estrogéniques dans les eaux usées (avec des seuils de quantification du même ordre de grandeur que les concentrations dans ces eaux).
  - Les publications/communications scientifiques relatives à ces résultats sont les suivantes : C. Miège *et al.*, conférence invitée au Workshop NORMAN Inter-Laboratory Study (ILS) on passive sampling of emerging pollutants, 29, 30 oct 2012, Ispra, Italy; N. Morin (thèse, chapitre V.2, 2013b), B. Vrana *et al.*, TrAC (2015), soumis.

Ces essais d'intercomparaison organisés *in situ* pour différents échantillonneurs intégratifs (SPMD, LDPE, SR, POCIS, Chemcatcher, ...) vis à vis de micropolluants organiques hydrophiles ou hydrophobes, prioritaires ou émergents, ont permis d'améliorer les connaissances sur :

- Les informations obtenues par échantillonnage intégratif comparées à un échantillonnage classique ponctuel d'eau, mis en œuvre dans les programmes de surveillance ;
- Les performances et domaines d'application comparés de différents échantillonneurs intégratifs *in situ* (notamment, les facteurs de concentration des micropolluants, la variabilité des concentrations moyennées sur la durée d'exposition et les limites de quantification dans les eaux).

### II.2.3.2. Les enseignements tirés de l'EIL AQUAREF

Pour exemple, je présente ci-après, de façon concise les enseignements tirés de l'EIL AQUAREF<sup>3</sup> (PR6 - EIL AQUAREF, 2009-2011) :

Les objectifs de cet EIL étaient d'évaluer les performances (limites de quantification, variabilité de l'échantillonnage et des  $C_w$ , comparaison entre différents EIP et comparaison avec des techniques d'échantillonnage classiques) de ces EIP entre laboratoires experts pour la mesure de plusieurs familles de substances prioritaires de la DCE (HAP, pesticides et métaux) dans les eaux de surface (douces et marines). Il s'agissait aussi de démontrer l'applicabilité de ces EIP pour les opérationnels et les laboratoires de routine.

<sup>1</sup> <http://www.norman-network.net>

<sup>2</sup> <http://ec.europa.eu>

<sup>3</sup> <http://www.aquaref.fr>

Cet EIL a été organisé dans un contexte de collaboration scientifique entre 24 laboratoires<sup>4</sup>, experts sur le sujet des EIP. Les micropolluants étudiés sont des métaux (Cd, Ni, Pb, Zn, Cu, Mn, Co, Cr), les 16 HAP prioritaires de l'US-EPA (Agence de Protection de l'Environnement, Etats-Unis) et 9 pesticides (acétochlore, S-metolachlore, 5 pesticides prioritaires DCE, i.e., alachlore, atrazine, diuron, isoproturon, simazine et 2 métabolites de l'atrazine, i.e., deséthylatrazine, deisopropylatrazine). Les pesticides testés sont représentatifs des micropolluants hydrophiles ( $\log K_{ow} \leq 3.2$ ) et les HAP, des micropolluants hydrophobes ( $\log K_{ow} > 4$ ). Je ne présente que les résultats sur les micropolluants organiques. Les laboratoires participants n'avaient pas obligation d'analyser tous les HAP, ni tous les pesticides listés ci-dessus. Mais, afin de permettre les traitements statistiques ultérieurs, il était recommandé d'analyser le plus possible de molécules pour chaque famille. Les échantillonneurs testés, pour les micropolluants organiques, étaient des POCIS, SPMD, membranes (LDPE, SR), SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction), Chemcatcher polaires et non polaires, MESCO (Membrane-Enclosed Sorptive Coating). Chaque laboratoire participant avait à déployer, analyser et évaluer une  $C_w$  pour l'EIP dont il était expert, selon sa propre méthodologie. Les campagnes d'échantillonnage ont été organisées entre mai et juillet 2010, en France, dans 2 rivières (la Charente à Beillant en Charente Maritime, et le Rhône à Ternay, dans le département du Rhône) et l'étang de Thau (dans l'Hérault), représentatif du milieu marin. Les EIP ont été exposés en triplicat pendant 14 jours pour les pesticides, et 21 jours pour les HAP. Des prélèvements instantanés (bi-hebdomadaires) ont été réalisés sur chacun des sites afin d'avoir une mesure de référence des micropolluants via une technique d'échantillonnage classique. Les paramètres généraux ont également été mesurés pour caractériser la qualité physico-chimique des milieux dans lesquels les EIP ont été immergés, comme éléments potentiellement explicatifs de leurs capacités d'accumulation.

- Au sujet des blancs EIP terrain :

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

- Nous n'avons observé aucune contamination pour les pesticides, et les HAP suivants : benzo(k)fluoranthène, chrysène et anthracène (concentrations  $< LQ$  dans les blancs EIP terrain).
- Par contre, les concentrations en phénanthrène, naphthalène, pyrène et benzo(a)pyrène pouvaient représenter jusqu'à 90% de la  $C_w$ , voire, dans certains cas la dépasser (d'un facteur 8 pour un laboratoire à Thau vis à vis du naphthalène).
- Nous n'avons pas pu mettre en évidence de relation entre ces contaminations en HAP et un type d'EIP, ni un site, ni un laboratoire, ni une stratégie analytique, ni les résultats sur le contrôle qualité imposé (correspondant à l'analyse d'une même solution étalon par tous les participants).
- Comme nous n'avons pas d'information sur les éventuels blancs EIP laboratoires (*i.e.* EIP non amenés sur le terrain, et traités en laboratoire en même temps que les EIP

---

<sup>4</sup> ALS Scandinavia AB (SW), AZTI-Foundation (ES), BRGM (FR), Cefas (UK), Irstea/Cemagref (FR, of Bordeaux, Lyon and Paris), Deltares/TNO (NL), Ecole des Mines d'Alès (FR), EDF R&D/LNHE (FR), Environment Agency, National Laboratory Service (UK), IFREMER (FR, of Nantes, Sète and Toulon), Labaqua (ES), LEESU (FR), EPOC-LPTC (FR), Marine Scotland - Science (UK), NIVA (NO), T. G. Masaryk Water Research Institute, Public Research Institution (CZ), UFZ - Department of Ecological Chemistry, Helmholtz Centre for Environmental Research (DE), University of Cagliari (IT), University of Rhode Island (USA) and Water Research Institute (SK)

exposés *in situ*), nous n'avons pas pu identifier si ces contaminations provenaient du laboratoire ou du terrain.

Pour conclure, la mise en place des EIP dans le cadre de programme de surveillance nécessite donc de veiller à l'utilisation de blancs EIP terrain et de blancs EIP laboratoire, ainsi qu'au traitement et à l'archivage des informations sur ces contrôles qualité. Par ailleurs, il convient d'être très vigilants vis à vis de certains HAP (phénanthrène, naphthalène, pyrène et benzo(a)pyrène) dont la contamination fréquente dans les EIP compromet les résultats de mesures.

- Au sujet des  $C_w$  :

Les moyennes, écarts-types et coefficients de variation des  $C_w$  calculés pour les HAP à Ternay et les pesticides à Beillant sont reportés dans le **Tableau 3** (colonnes 2 à 7 pour tous les EIP, colonnes 8 à 11 pour les EIP les plus représentés, i.e., SPMD pour les HAP et POCIS pour les pesticides). Les statistiques robustes (selon la norme ISO 5725-5) sont utilisées car elles sont les mieux adaptées pour des petites populations de données (pas d'exclusion de laboratoire, tous les résultats sont pris en compte).

Les niveaux moyens des  $C_w$  varient entre 0,4 et 36 ng/L pour l'isoproturon et la deséthylatrazine à Beillant, et entre 0,008 et 9,5 ng/L pour le dibenz(a,h)anthracène et le naphthalène à Ternay ; les  $C_w$  en HAP sont inférieures à 2 ng/L à Thau.

Pour les HAP à Ternay, les moyennes robustes des  $C_w$  obtenues avec les SPMD sont la plupart du temps supérieures à celles obtenues avec tous les EIP confondus (tout en étant du même ordre de grandeur, excepté pour l'acénaphthylène). Plus précisément, selon le test statistique de Grubbs, elles sont significativement au-dessus pour 3 à 4 laboratoires sur 12, selon les HAP. Au contraire, les 3 laboratoires ayant mis en œuvre des SR, et les 5 ayant mis en œuvre des LDPE obtiennent des  $C_w$  dans l'intervalle des moyennes robustes  $\pm$  écarts-types. Pour les pesticides atrazine et métolachlore à Beillant, une valeur de  $C_w$  aberrante a été rendue par le laboratoire ayant utilisé des SR (selon le test statistique de Cochran) ; ceci confirme que le matériel PDMS n'est pas adapté pour les micropolluants relativement polaires. Enfin, les moyennes robustes et écarts-types obtenus avec les POCIS sont très proches de ceux avec tous les EIP ; ceci s'explique par le fait que le POCIS était l'EIP le plus utilisé (9 laboratoires sur 18), et en particulier le POCIS-Pharm. Cela montre aussi que le POCIS est adapté à l'échantillonnage de ces pesticides polaires.

Concernant les CV des  $C_w$  à Ternay, ils sont inférieurs à 104%, excepté pour l'acénaphthylène (130%), l'atrazine (111%) et la deséthylatrazine (111%). Ces résultats sont très satisfaisants si l'on considère les faibles niveaux de concentration des micropolluants organiques dans l'eau (de l'ordre du ng/L) et le fait que différents types d'EIP et stratégies d'analyse et de traitement des données ont été mis en œuvre. Dans le cadre de cet EIL, il n'a pas été possible de déterminer l'origine (analytique, type d'EIP ou méthode de traitement des données) de cette variabilité sur les  $C_w$  et les raisons pour lesquelles elle était plus forte pour certains micropolluants. Les résultats sont équivalents pour le site de Thau avec des CV inférieurs à 104% pour la plupart des micropolluants organiques sauf l'acénaphthylène (149 %) et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène (112 %).

- Au sujet des variabilités (ou incertitudes) comparées entre échantillonnage intégratif et échantillonnage instantané – exemple des pesticides à Beillant :

Si l'on compare les incertitudes (évaluées par les coefficients de variation robustes sur les valeurs moyennes des  $C_w$ ) obtenues après échantillonnage intégratif pour 5 pesticides (*i.e.*, alachlore, atrazine, diuron, isoproturon et simazine) avec celles obtenues dans un autre exercice d'intercomparaison interlaboratoire focalisé seulement sur l'analyse de ces pesticides dans des eaux de surface<sup>5</sup>, on observe que dans le pire des cas (*i.e.*, l'atrazine), l'incertitude liée à l'échantillonnage intégratif combiné à l'analyse des échantillonneurs est 4,5 fois supérieure à celle liée à l'analyse des eaux (111% *vs.* 24%), cf. **Tableau 4**. Pour le diuron et l'isoproturon ces incertitudes sont équivalentes (de l'ordre de 30 à 40%), et pour l'alachlore et la simazine, elles ne diffèrent que d'un facteur 2 à 3. A noter que la comparaison est délicate pour l'alachlore avec seulement 2 données obtenues par échantillonnage intégratif ( $n=2$ ). Compte tenu que les étapes de terrain sont prises en compte dans notre exercice, ces résultats permettent de confirmer que les incertitudes obtenues après échantillonnage intégratif sont tout à fait satisfaisantes. Les conclusions sont équivalentes avec les HAP.

- Au sujet de la comparaison avec un échantillonnage instantané :

Même si les  $C_w$  ne représentent pas la même chose que les concentrations mesurées dans l'eau après échantillonnage instantané (fraction de la colonne d'eau différente, échantillonnage intégré sur une durée *vs.* à un temps  $t$ ), il est intéressant de comparer les messages obtenus par ces 2 stratégies d'échantillonnage. Les concentrations après échantillonnage instantané sont reportées dans le **Tableau 3**, colonnes 12 à 15.

En premier lieu, les moyennes robustes des  $C_w$  sont du même ordre de grandeur que les concentrations quantifiées dans les eaux après échantillonnage instantané (cf. **Tableau 3**). Par ailleurs, nous observons, que les LQ sont plus basses avec les EIP, pour certains micropolluants : les benzo(a)pyrène, benzo(k)fluoranthène, benzo(g,h,i)pérylène, indéno(1,2,3-cd)pyrène, acénaphthylène et dibenz(a,h)anthracène ont des LQ abaissées d'un facteur 2, 2, 2, 7, 16 et 24 % respectivement avec la SPMD ; les POCIS permettent de quantifier les 9 pesticides étudiés alors que seulement 3 (deséthylatrazine, deisopropylatrazine et métolachlore) sont quantifiés dans les échantillons instantanés d'eau.

---

<sup>5</sup> 3rd SWIFT-WFD Proficiency Testing Schemes (2006)

**Tableau 3 :** Moyennes, écarts-types et coefficients de variation des C<sub>w</sub> en HAP à Ternay et en pesticides à Beillant, avec (i) tous les EIP, (ii) l'EIP le plus souvent mis en œuvre (i.e., SPMD pour les HAP, POCIS pour les pesticides), et (iii) l'échantillonnage instantané d'eau (fraction dissoute). D'après Miège *et al.*, 2012.

Parameters	All passive samplers						SPMD only				Spot sampling			
	Population mean	Population standard deviation	Robust mean (x*)	Robust reproductibility standard deviation (SR)	Robust reproductibility relative standard deviation (SR)	n	Robust mean (x*)	Robust reproductibility standard deviation (SR)	Robust reproductibility relative standard deviation (SR)	n	Population mean	Standard deviation	LOQ	n quantitated
<b>Units</b>	<b>ng/L for organics, µg/L for metals</b>						<b>ng/L for organics, µg/L for metals</b>				<b>ng/L for organics, µg/L for metals</b>			
	<i>All passive samplers</i>						<i>SPMD only</i>				<i>Spot sampling</i>			
benzo(a)anthracene	0.812	0.805	0.806	0.758	94	21	1.001	0.892	89	11	0.4	N/A	0.4	1
benzo(a)pyrene	0.160	0.157	0.144	0.134	93	19	0.239	0.218	91	9	<LOQ	N/A	0.4	0
benzo(b)fluoranthene	0.291	0.278	0.248	0.190	77	20	0.424	0.375	88	11	<LOQ	N/A	0.4	0
benzo(k)fluoranthene	0.191	0.277	0.127	0.115	91	19	0.177	0.142	80	9	<LOQ	N/A	0.4	0
dibenz(a,h)anthracene	0.021	0.050	0.008	0.007	88	11	0.020	0.021	103	3	<LOQ	N/A	0.4	0
indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.032	0.039	0.027	0.023	85	14	0.055	0.038	69	7	1.3	0.3	0.4	2
phenanthrene	7.924	9.436	5.757	4.612	80	22	8.007	5.001	62	11	2.9	0.2	2	3
acenaphthene	8.295	8.033	6.606	5.580	84	18	10.245	9.149	89	9	4.8	4.5	0.4	6
acenaphthylene	8.849	24.661	1.603	2.085	130	14	0.322	0.199	62	6	6.3	N/A	5	1
anthracene	1.883	1.573	1.594	1.287	81	21	1.598	1.130	71	11	1.2	N/A	0.4	1
benzo(g,h,i)perylene	0.083	0.180	0.051	0.051	100	15	0.220	0.278	126	6	<LOQ	N/A	0.4	0
chrysene	1.079	0.976	1.069	0.940	88	21	1.369	1.266	93	11	0.4	N/A	0.4	1
fluoranthene	6.758	8.349	4.839	3.792	78	22	9.260	10.192	110	11	6.5	1.4	0.4	6
fluorene	5.373	5.207	4.913	4.590	93	21	7.270	6.093	84	10	2.3	2.6	0.4	4
naphthalene	7.535	12.230	9.495	9.847	104	8	10.133	8.923	88	4	3	1.7	0.4	4
pyrene	5.213	4.548	4.797	3.041	63	22	5.392	4.505	84	11	1.5	1	0.4	6
	<i>All passive samplers</i>						<i>POCIS only</i>				<i>Spot sampling</i>			
acetochlor	4.064	3.423	3.843	3.932	102	5	3.018	1.738	58	3	<LOQ	N/A	10	0
alachlor	2.036	1.262	1.858	1.558	84	2	1.858	1.558	84	2	<LOQ	N/A	10	0
atrazine	18.571	42.858	6.735	7.455	111	12	3.873	2.530	65	9	<LOQ	N/A	20	0
desethylatrazine	36.639	36.439	35.890	39.977	111	7	35.890	39.977	111	7	49.2	3.5	10	5
deisopropylatrazine	9.148	7.733	7.520	4.525	60	7	7.520	4.525	60	7	13.3	0.5	10	5
diuron	2.028	0.601	2.103	0.763	36	6	1.983	0.771	39	5	<LOQ	N/A	20	0
isoproturon	0.413	0.121	0.413	0.148	36	3	0.413	0.148	36	3	<LOQ	N/A	10	0
metalochlor	19.014	29.257	10.647	7.023	66	9	10.085	5.207	52	7	18.3	5.0	10	5
simazine	21.860	3.936	6.613	5.753	87	8	6.044	4.525	75	6	<LOQ	N/A	20	0
	<i>All passive samplers</i>						<i>DGT only</i>				<i>Spot sampling</i>			
cadmium	0.0107	0.0151	0.0053	0.0031	59	12	0.0048	0.0027	57	11	0.013	0.002	0.01	3
chromium	0.0773	0.0599	0.0756	0.0705	93	11	0.0756	0.0705	93	11	0.162	0.012	0.05	3
cobalt	0.0332	0.0177	0.0292	0.0111	38	9	0.0292	0.0111	38	9	0.158	0.007	0.05	3
copper	0.4168	0.2488	0.3672	0.1533	42	13	0.3708	0.1696	46	12	0.994	0.045	0.05	3
manganese	4.2124	2.7857	3.4760	0.9902	28	11	3.4760	0.9902	28	11	3.611	1.247	0.10	3
nickel	0.4231	0.1965	0.3920	0.1390	35	13	0.3959	0.1536	39	12	0.733	0.118	0.05	3
lead	0.0755	0.0843	0.0630	0.0705	112	12	0.0491	0.0513	104	11	0.367	0.630	0.05	3
zinc	1.6674	1.5392	1.4050	1.1034	79	10	1.1958	0.8407	70	9	1.847	0.063	0.50	3

**Tableau 4 :** Comparaison des incertitudes (coefficients de variation) sur les concentrations en pesticides obtenues après échantillonnage intégratif (pendant l'EIL AQUAREF, à Beillant) et pendant un exercice interlaboratoire d'analyse d'eau naturelle sans échantillonnage intégratif (3rd SWIFT-WFD Proficiency Testing Schemes, 2006). D'après Miège *et al.*, 2012.

Parameters	Passive sampler data			SWIFT-WFD Proficiency Testing Exercise (natural water)		
	Robust mean	n	Robust reproducibility (% RSD)	Robust mean	n	Robust reproducibility (% RSD)
	$x^* \pm 1 SD$ (ng/L)			$x^* \pm 1 SD$ (ng/L)		
alachlor	1.8 ± 1.6	2	84	144 ± 52	16	36
atrazine	6.7 ± 7.5	12	111	131 ± 32	14	24
diuron	2.1 ± 0.8	6	36	152 ± 72	11	47
isoproturon	0.4 ± 0.1	3	36	133 ± 44	11	33
simazine	6.6 ± 5.7	8	87	136 ± 33	13	24

## AXE DE RECHERCHE N°2 - ETUDE DU DEVENIR DES MICROPOLLUANTS ORGANIQUES PRIORITAIRES ET EMERGENTS

### I. Dans les stations d'épuration des eaux usées urbaines (STEU)

Les **programmes de recherche (cf. Annexe 3) et de thèse** relatifs à cette partie I de l'Axe 2 sont les suivants :

PR1 – ECHIBIOTEB ;  
PR3 – ARMISTIQ ;  
PR8 – AQUAREF ;  
PR14 – AMPERES ;  
Thèse de V. Gabet ;  
Thèse d'A. Tahar ;  
Thèse de M. Pomies ;  
Thèse de B. Mathon.

- ☛ cf. la partie "Indicateurs d'activités" pour plus d'informations sur les thèses.
- ☛ cf. l'**Annexe 4** pour plus d'informations sur les partenaires scientifiques.

#### I.1. Contexte, enjeux et objectifs

##### *I.1.1. Les stations d'épuration des eaux urbaines (STEU) : une source de micropolluants organiques pour les milieux aquatiques récepteurs*

Depuis une quinzaine d'années, les nombreux progrès dans le domaine de l'analyse chimique de micropolluants organiques dans des milieux complexes comme les eaux usées ont permis de mettre en exergue leur présence en quantités mesurables en entrée et en sortie des stations d'épuration des eaux urbaines (STEU), données qui ont pu être reliées à l'occurrence de ces substances dans les milieux aquatiques récepteurs.

Dans les eaux traitées, en sortie de STEU, les synthèses bibliographiques de Miège *et al.* (2009b), Verlicchi *et al.* (2012), Luo *et al.* (2014) permettent de dresser un état des lieux assez complet de leur présence. Les substances mesurées et quantifiées s'apparentent à des pesticides (herbicides, insecticides, fongicides), plastifiants, retardateurs de flammes, surfactants (alkylphénols, alkylbenzène sulfonates linéaires), pharmaceutiques, hormones (dont contraceptifs oraux), produits corporels (filtres UV, anti-insectes, antiseptiques) et cosmétiques (parfums). Parmi les composés de type pharmaceutique, sont quantifiés des antibiotiques, antidépresseurs et anxiolytiques, antidiabétiques, antiépileptiques, anti-inflammatoires (dont des analgésiques), antihypertenseurs (dont des bêtabloquants), hypolipémiant et produits de contraste. Les niveaux moyens de concentrations varient du  $\text{ng.L}^{-1}$  pour les hormones estrogéniques (e.g. estrone) au  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour le produit de contraste iopromide, certains antiépileptiques (e.g. carbamazépine, gabapentine), anti-inflammatoires (e.g. ibuprofène, naproxène, dypirone, codéine, tramadol), antihypertenseurs (hydrochlorothiazide et le bêtabloquant aténolol) et anxiolytiques (e.g. diazepam). Des concentrations moyennes au-dessus du  $\mu\text{g.L}^{-1}$  sont atteintes pour certains herbicides (diuron, aussi utilisé comme biocide dans certains revêtements de façades ou toitures), insecticides

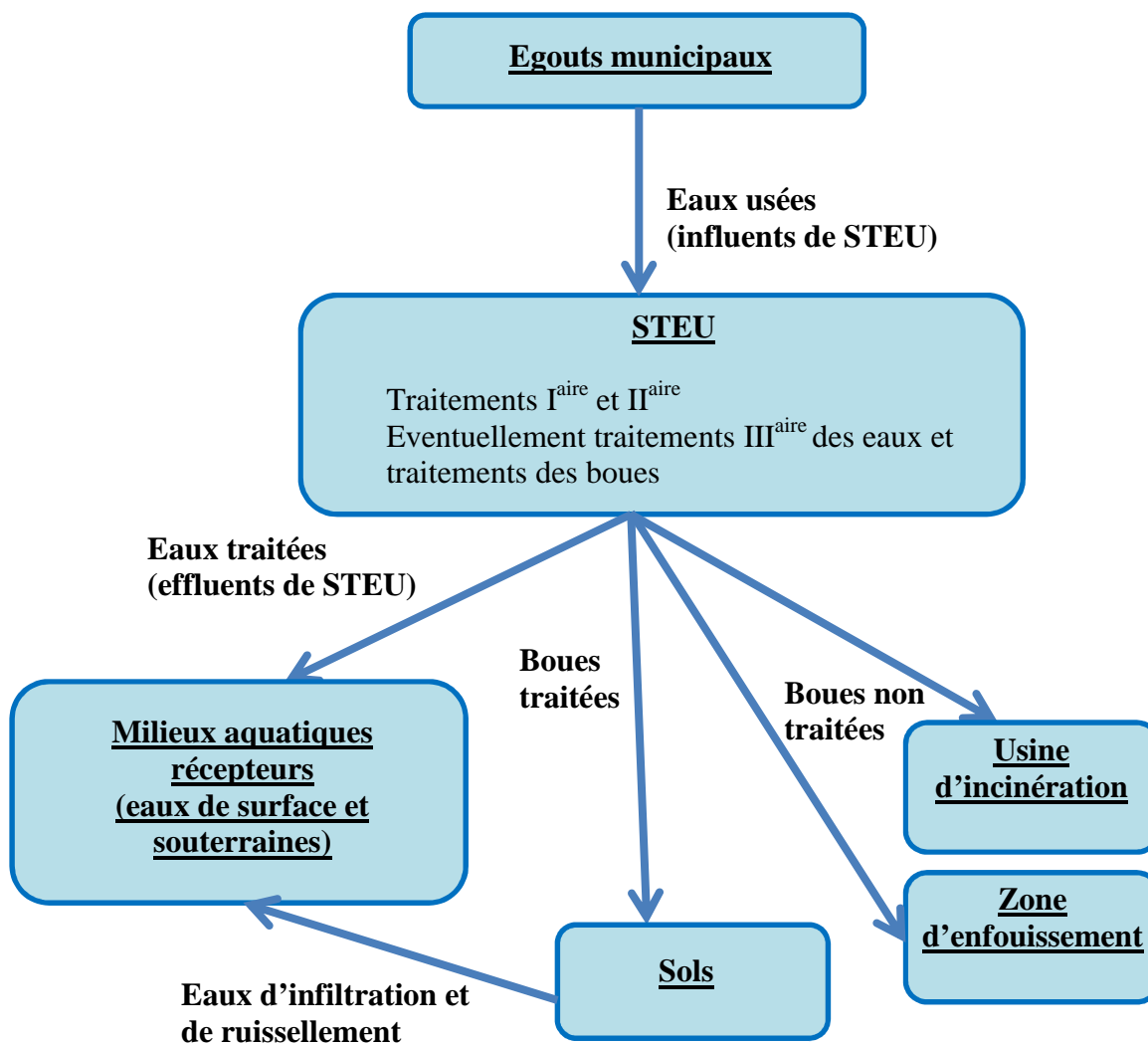


(e.g. diazinon), surfactants (nonylphénol), plastifiants (e.g. DEHP, i.e. diéthylhexyl phthalate), retardateur de flamme (e.g. TCEP, tri(2-chloroethyl)phosphate) et aussi la caféine (stimulant contenu dans le café, thé et les sodas).

Dans les boues en sortie de STEU, les études sont moins nombreuses que dans les effluents liquides. Néanmoins, les synthèses bibliographiques récentes de Clarke *et al.* (2011) et Mc Clellan *et al.* (2010) montrent qu'un grand nombre de substances de familles chimiques différentes ont été quantifiées dans des boues traitées et non traitées issues de STEU : le bisphénol A, des organoétains, un phtalate (e.g. DEHP), des polybromodiphényléthers (PBDE), alcanes polychlorés, naphthalènes polychlorés, perfluorés, substances stéroïdiennes non hormonales (e.g. cholestérol, coprostanol), pharmaceutiques (majoritairement des antibiotiques), hormones estrogéniques, antiseptiques (e.g. triclosan, triclocarban) et parfums (e.g. tonalide et galaxolide). Les niveaux moyens de concentrations des pharmaceutiques varient de 0,01 à 10  $\text{mk.kg}^{-1}$  ; les hormones estrogéniques sont quantifiées à des niveaux inférieurs à 0,05  $\text{mk.kg}^{-1}$  ; les niveaux moyens de concentrations pour les autres substances varient de 0,1  $\text{mk.kg}^{-1}$  pour les perfluorés et les naphthalènes polychlorés à plus de 1800  $\text{mk.kg}^{-1}$  pour les alcanes polychlorés.

La **Figure 10** illustre les voies de contamination des milieux aquatiques (eaux de surface et eaux souterraines) par les STEU. Les milieux aquatiques peuvent être contaminés (i) par voie directe, avec le rejet des eaux traitées directement dans les eaux de surface (continentales ou marines), et (ii) par voie indirecte, via les eaux d'infiltration et de ruissellement issues de sols sur lesquels des boues traitées ont été épandues (valorisation agricole des boues sous le statut de déchet ou après transformation en compost normé). Les boues non épandues sont destinées à être éliminées par incinération ou enfouissement. Les eaux souterraines sont contaminées via les eaux d'infiltration.

Du fait de la dilution des effluents de STEU dans les eaux de surface, les concentrations en micropolluants dans ces eaux de surface sont environ 10 fois plus faibles que celles mesurées dans les effluents de STEU (Luo *et al.*, 2014). D'après la synthèse de Luo *et al.* (2014), couvrant un panel assez large de plusieurs pays dans le monde, ce sont les anti-inflammatoires non stéroïdiens (ibuprofène, kétoprofène, naproxène, diclofénac), la carbamazépine, le sulfaméthoxazole et le triclosan qui sont le plus fréquemment quantifiés parmi les pharmaceutiques ; par ailleurs, sont également souvent quantifiés la caféine, le nonylphénol et le bisphénol A.



**Figure 10** : Les stations d'épuration des eaux usées urbaines (STEU) : une source de micropolluants organiques pour les milieux aquatiques récepteurs.

### *1.1.2. Des enjeux réglementaires pour améliorer l'élimination des micropolluants organiques dans les STEU*

Depuis la mise en place des stations d'épuration, il y a environ une cinquantaine d'années, les procédés de traitement ont évolué, s'adaptant aux évolutions réglementaires. Dans les années 60, les STEU étaient principalement conçues pour éliminer les matières en suspension (MES) et une partie de la matière organique (i.e. principalement la matière organique facilement biodégradable). Dans les années 90, avec la Directive européenne sur l'eau de 1991 (CE 1991) et la publication de zones sensibles à l'eutrophisation, l'élimination de l'azote ammoniacal a été exigée, impliquant le développement généralisé en France du procédé boues activées par aération prolongée, afin de réaliser nitrification et dénitrification par alternance de phases d'aération / non-aération. La pollution phosphorée a également été réglementée en 1991, avec pour solution technique la voie physico-chimique ou bien la voie biologique qui nécessite une zone anaérobie en tête de boues activées.

Plus récemment, la préoccupation de l'élimination des micropolluants organiques dans les STEU a émergé, motivée par une réglementation en pleine évolution sur ce sujet. Cette évolution s'effectue progressivement au travers de circulaires du ministère chargé de l'écologie en France et des schémas directeurs d'aménagement et de gestion des eaux (SDAGE), avec la publication à partir de 2009 de plans de gestion et de programmes de mesures. Par exemple, l'application de la DCE (CE 2008, 2013) et les circulaires nationales pour la mise en place d'une phase initiale de surveillance de micropolluants en installations classées pour la protection de l'environnement (circulaire française "Installation classée pour la protection de l'environnement", janvier 2009) et en stations d'épuration (circulaire française "Stations de traitement des eaux usées", septembre 2010), devraient conduire au renforcement des réglementations nationales et imposer des seuils maximum de concentrations en micropolluants dans les rejets urbains liquides. Les micropolluants organiques (ou groupes de micropolluants organiques) pré-ciblés pour la phase initiale de surveillance dans les STEU (circulaire nationale "Stations de traitement des eaux usées", septembre 2010) représentent diverses familles chimiques : alkylphénols, anilines, AOX (halogénés adsorbables), BTEX (Benzène, Toluène, Éthylbenzène, Xylène et dérivés), chloroalcanes, chlorobenzènes, chlorophénols, COHV (halogénés volatils), HAP, PCB, pesticides, phtalates, organoétains, perfluorés.

Néanmoins, en France, compte tenu de l'absence actuelle de seuil de qualité en matière de micropolluants dans les eaux traitées, les STEU n'ont pas encore été soumises à une obligation d'amélioration technique dans le but de mieux traiter ces micropolluants. Mais, dans certains cas particuliers (e.g. rejets dans certains cours d'eau dit "sensibles" ayant de faibles débits à l'étiage, infiltration dans le sol des eaux traitées après rejet), des constructeurs se sont engagés auprès de leurs maîtres d'ouvrage à respecter des concentrations maximum pour certains micropolluants dans les eaux de sortie de station. Concernant les boues issues des stations d'épuration, en fonction de leur destinée, elles peuvent être soumises à des seuils réglementaires de concentrations maximum en micropolluants organiques à ne pas dépasser. Ainsi, les boues destinées à un épandage agricole sous le statut de déchet doivent respecter les prescriptions relatives à l'arrêté français du 8 janvier 1998, avec des concentrations maximum admises (en mg.kg<sup>-1</sup> de matière sèche) sur sols et sur pâturages respectivement, de 0,8 et 0,8 pour la somme des 7 PCB indicateurs ; 5 et 4 pour le fluoranthène ; 2,5 et 2,5 pour le benzo(b)fluoranthène ; 2 et 1,5 pour le benzo(a)pyrène. Et les boues destinées à être transformées par ajout de structurants (déchets verts, refus de criblage...) en compost normé (statut de produit) sont soumises à la norme française NFU 44-095 rendue d'application obligatoire le 18 mars 2004 avec des concentrations maximum admises (en mg.kg<sup>-1</sup> de matière sèche) de 0,8 pour la somme des 7 PCB indicateurs ; 4 pour le fluoranthène ; 2,5 pour le benzo(b)fluoranthène ; 1,5 pour le benzo(a)pyrène. A noter qu'aujourd'hui, au niveau européen, il n'existe pas de directive fixant des concentrations seuils maximum admises dans les boues pour les micropolluants. Mais, il existe un projet de directive non voté datant de 2003 (CE 2003) qui propose des seuils pour les PCB, HAP, polychlorodibenzodioxines (PCDD) et polychlorodibenzofuranes (PCDF), alkylbenzènes sulfonates linéaires, nonylphénols et nonylphénols ethoxylates.

### *1.1.3. Les enjeux scientifiques liés à la problématique des micropolluants organiques dans les STEU*

La compréhension des mécanismes d'élimination des micropolluants dans les filières de traitement des eaux usées est un enjeu important pour la communauté scientifique. Les

principaux mécanismes sont la volatilisation, la dégradation biotique ou abiotique (oxydation, hydrolyse, déméthylation, photolyse, déconjugaison), la sorption dans les particules en suspension ou les boues (par interactions hydrophobes ou électrostatiques). Les recherches sur ce sujet se heurtent aujourd'hui à types 2 difficultés : elles nécessitent de nombreuses expérimentations à différentes échelles (i.e. laboratoire, pilote, sites réels) qui sont contraignantes en terme de réalisation et de coût ; elles nécessitent une étape d'analyse des micropolluants, qui pour les raisons développées ci-après reste encore un défi, en particulier dans les boues et les MES.

Les publications scientifiques sur les micropolluants organiques, dont les pharmaceutiques, dans les STEU traitent principalement de leurs concentrations et rendements d'élimination dans la phase dissoute des influents et effluents liquides (Miège *et al.*, 2009b, Verlicchi *et al.*, 2012, Luo *et al.*, 2014). Or, les rendements d'élimination de la phase dissoute ne donnent qu'une information très incomplète du devenir du micropolluant dans la STEU. En effet, cela ne permet pas de savoir si le micropolluant s'est volatilisé, s'il est dégradé/transformé par des processus biotiques ou abiotiques ou s'il est sorbé/piégé dans les MES ou la boue. Le manque de données de concentrations dans les phases particulaires (MES ou boues) peut s'expliquer par l'étape d'analyse chromatographique qui reste un défi du fait (i) de la complexité de ces matrices solides riches en interférents organiques qui perturbent la lecture des chromatogrammes, et aussi (ii) des seuils de détection non atteints dans les MES à cause de la faible prise d'essai. Néanmoins, quelques auteurs ont publié des concentrations et rendements de micropolluants dans des MES et/ou boues de STEU (Clara *et al.*, 2005 ; Joss *et al.*, 2004, 2005 ; Golet *et al.*, 2003 ; Göbel *et al.*, 2007 ; Lindberg *et al.*, 2006 ; Suárez *et al.*, 2010 ; Jelic *et al.*, 2011 ; Luo *et al.*, 2012). Dans ces publications, nous distinguons 3 stratégies différentes :

Une première stratégie consiste à calculer la concentration dans la phase particulaire à partir de la concentration analysée dans la phase dissoute seulement et en utilisant le coefficient  $K_d$  de partition entre phases dissoutes et particulaires. De cette façon, Clara *et al.*, (2005) ont évalué (i) la fraction sorbée dans des boues, (ii) la fraction biodégradée/biotransformée et (iii) le rendement d'élimination total, intégrant les phases dissoutes et particulaires. Cette étude concerne les micropolluants ibuprofène, bezafibrate, tonalide et galaxolide dans 3 STEU avec procédé conventionnel à boue activée (Autriche), ainsi qu'1 pilote de bioréacteur à membrane avec variation des temps de rétention des eaux et des boues. Joss *et al.*, (2004, 2005) ont utilisé de la même stratégie pour 3 hormones (estrone, estradiol, éthinylestradiol), 7 pharmaceutiques (carbamazépine, diclofénac, ibuprofène, iopromide, naproxène, roxithromycine, sulfaméthoxazole) et 2 parfums (galaxolide, tonalide) dans 2 STEU avec procédé conventionnel à boue activée (Suisse) et, en parallèle, 1 pilote de bioréacteur à membrane et 1 bioréacteur à culture fixée. Suarez *et al.*, (2010) ont utilisé le  $K_d$  et la constante de Henry (H) pour évaluer la contribution de la volatilisation, de la sorption et de la transformation dans l'élimination de 16 pharmaceutiques au moyen de 2 réacteurs avec procédé conventionnel à boue activée, fonctionnant dans des conditions de nitrification (aérobies) et de dénitrification (anoxiques) depuis plus de 18 mois.

Une seconde stratégie consiste à ignorer les MES et n'analyser que la phase dissoute et les boues. Göbel *et al.*, (2007) ont ainsi évalué des rendements d'élimination et des flux journaliers de 8 antibiotiques (3 sulfonamides, 4 macrolides et la triméthoprim) dans 2 procédés conventionnels à boue activée (Suisse), 1 bioréacteur à culture fixée et 1 pilote de bioréacteur à membrane, fonctionnant avec 3 âges différents de boue et 2 types de filtres à sable comme traitement tertiaire. Jelic *et al.*, (2011) a fait de même pour 43 pharmaceutiques

dans 3 STEU avec procédé boue activée avec ou sans traitement(s) tertiaire, de l'azote et du phosphore (Espagne).

Une troisième stratégie, la plus poussée, consiste à mener l'analyse des micropolluants à la fois dans la phase dissoute, dans les MES et dans les boues. Golet *et al.*, (2003) ont œuvré ainsi pour 2 antibiotiques (ciprofloxacine et norfloxacine) dans la phase dissoute des eaux d'entrée, des effluents primaires, secondaires et tertiaires, ainsi que dans les MES et les boues (brutes, en excès et digérées en anaérobie) d'une grande STEU avec procédé boue activée (Suisse). Ils ont évalué les concentrations, les flux (g/d) et les  $K_d$ . Leurs résultats montrent clairement que les boues sont le réservoir principal de ces 2 fluoroquinolones, d'où l'importance à bien penser les futures stratégies de management des boues. Lindberg *et al.*, (2006) ont fait de même à différentes étapes de traitement d'une STEU avec procédé boue activée (Suède). Ils ont étudié 5 antibiotiques (norfloxacine, ofloxacine, ciprofloxacine, sulfaméthoxazole et triméthoprim), mesuré les concentrations, calculé les flux (g/d), les rendements et les concentrations dans les milieux aquatiques récepteurs (i.e. ils ont calculé des PEC, predicted environmental concentration). Luo *et al.*, (2012) ont analysé 19 antibiotiques de type quinolone et fluoroquinolone dans une STEU municipale (Chine) avec traitements anaérobie, anoxique et aérobie ; ils ont évalué des rendements d'élimination et des flux et étudié les corrélations entre ces rendements d'élimination et le coefficient  $K_d$ .

Finalement, il ressort de la littérature qu'encore trop peu de papiers traitent de rendements et flux de micropolluants à partir de l'analyse des phases dissoutes et particulaires (MES et boues). Par ailleurs, les quelques papiers qui traitent de ces aspects sont limités à un nombre restreint de procédés et de micropolluants (Verlicchi *et al.* 2012). Afin de mieux comprendre le devenir et les processus d'élimination des micropolluants dans les STEU, il est nécessaire de poursuivre ces recherches. Les objectifs, à terme, sont de permettre le fonctionnement des STEU dans des conditions opératoires optimisées et de permettre d'orienter le choix des procédés de demain (procédés des eaux IIaires et IIIaires, procédés des boues).

#### 1.1.4. Les questions scientifiques et objectifs associés

A l'interface de la chimie et du génie des procédés, les questions scientifiques sont les suivantes :

- Les micropolluants organiques ciblés, prioritaires et émergents, sont-ils présents dans les STEU (en entrée, après traitement IIaire, IIIaire, et en sortie) ? Si oui à quelle concentration ?
- Que deviennent les micropolluants ciblés dans les STEU ? Comment se distribuent-ils entre phase dissoute et phase particulaire (MES et boue) ? Sont-ils dégradés ? Et si oui, comment ? Quels sont les produits de dégradation ?
- Peut-on expliquer et prévoir/prédire le devenir des micropolluants ciblés (volatilisation, sorption, dégradation) en fonction de leurs propriétés physico-chimiques ?
- Quels sont les flux des micropolluants organiques en sortie de STEU ?
- Quels sont les processus d'élimination des micropolluants dans les STEU ? Quelle est l'efficacité des procédés d'épuration des eaux et des boues ? Et comment optimiser les conditions opératoires pour améliorer l'élimination des micropolluants dans les STEU ?

## I. 2. Exemple de résultats significatifs

Ces résultats sont issus d'une collaboration solide et fructueuse avec mes collègues du centre Irstea de Lyon : J-M. Choubert (spécialiste du génie des procédés) et M. Coquery ; dans le cadre de nos projets et thèses en commun (PR1; PR3, PR8, PR14, thèses de V. Gabet, A. Tahar, M. Pomies et B. Mathon).

### *1.2.1. Élaboration d'une base de données bibliographiques pour évaluer les concentrations et éliminations de micropolluants pharmaceutiques dans les STEU*

Afin de faire le point sur les connaissances issues de la littérature au sujet des concentrations des micropolluants dans les STEU et de leur élimination, nous avons conçu une base de données compilant 115 articles scientifiques, 2 rapports de recherche français, couvrant la période de 1997 à 2006. Les 184 micropolluants considérés sont des médicaments à usage humain, des hormones, antiseptiques et produits de soin corporel (parfum, filtre UV et anti-insecte). Les données traitées sont des concentrations ( $\text{ng.L}^{-1}$ ) dans les influents (1602 données), dans les effluents (3120 données), des flux ( $\text{kg.j}^{-1}$ ) dans les influents (115 données), dans les effluents (186 données) et des rendements d'élimination dans la phase dissoute des eaux de STEU ( $R_w$ , %, 1618 données). Nous avons distingué les différents types de procédés de traitement mis en œuvre : boue activée forte charge avec traitement du carbone et de l'azote (742 données de  $R_w$ ), boue activée faible charge avec seulement traitement du carbone (129 données de  $R_w$ ), boue activée avec traitement du carbone et du phosphore (185 données de  $R_w$ , incluant des boues activées avec traitement de l'azote), bioréacteur à membrane avec traitement de l'azote (63 données de  $R_w$ ), bassin primaire de décantation (49 données de  $R_w$ ), système avec biomasse fixée (biofiltres immergés, biodisques et lit bactérien, 18 données de  $R_w$ ), lagunage (14 données de  $R_w$ ).

Nous n'avons pas considéré les données concernant les MES, ni les boues, car trop rares pour permettre un traitement statistique fiable (seulement 15 références sur les 117 avec des données sur les boues, seulement 1 référence sur les 117 avec des données sur les MES). Nous n'avons pris en compte que les données issues d'un échantillonnage des eaux moyenné 24h et proportionnel au débit ; les échantillonnages instantanés n'ont pas été considérés comme représentatifs de ce qui entre et sort des STEU. Nous avons privilégié les données individuelles de  $R_w$  ; mais, pour ne pas perdre trop d'information, nous avons décidé de conserver les données moyennes de  $R_w$  si, et seulement si, le nombre de données individuelles qu'elles représentaient était mentionné (de façon à pouvoir pondérer ces données moyennes).

Autant que possible, nous avons répertorié les informations sur les STEU : capacité ( $\text{m}^3/\text{j}$ ) et nombre d'équivalent habitant, nature des influents (domestique, industriel, hospitalier, de temps sec ou humide), procédés de traitement (pour les étapes primaires, secondaires et tertiaires), volume et température/pH dans le réacteur biologique, temps de rétention des eaux et des boues, caractéristiques physico-chimiques des eaux usées (demande chimique en oxygène et concentration en MES notamment).

Quand c'était possible, nous avons répertorié les informations sur les protocoles d'échantillonnage et d'analyse, informations qui permettent de se rendre compte de la qualité des données produites. Plus précisément, nous avons répertorié la période d'échantillonnage (mois ou saison, année), la nature de l'échantillon (eaux d'entrée, de sortie primaire, secondaire ou tertiaire), la fraction de l'eau analysée (dissoute, particulaire, brute/totale), la

méthode analytique (prétraitement, extraction, purification, analyse chromatographique, utilisation d'étalon interne), les indications sur les performances de la méthode (rendements, incertitudes, LD, LQ). Mais, du fait que ces informations sur les protocoles d'échantillonnage et d'analyse sont finalement rarement détaillées dans les publications sur les micropolluants pharmaceutiques dans les STEU, nous avons été contraints de conserver les données même si ces informations n'étaient pas renseignées.

- Au sujet des fréquences de quantification et des concentrations en micropolluants pharmaceutiques dans la phase dissoute des influents et effluents de STEU (Tableau 5) :

Dans le **Tableau 5**, nous avons reporté les fréquences de quantification ainsi que les moyennes, médianes, coefficients de variation, minimum et maximum des concentrations dissoutes dans les influents et effluents de STEU comprenant un procédé de boue activée avec traitement de l'azote et/ou du phosphore, ou un traitement tertiaire. Nous n'avons pas considéré les données issues d'études en pilote, ni en batch. Nous avons considéré les micropolluants pour lesquels un minimum de 3 données de concentrations étaient disponibles dans les influents ou dans les effluents. Cela représente 45 micropolluants classés par classe thérapeutique et dans l'ordre alphabétique (**Tableau 5**).

Nous observons que la fréquence de quantification dans les influents et effluents est au-dessus de 90% pour une majorité des micropolluants. Les concentrations moyennes dans les influents varient entre 4 ng.L<sup>-1</sup> pour le 17 $\alpha$ -éthynylestradiol (quantifié dans 91 % des échantillons) à 212  $\mu$ g.L<sup>-1</sup> pour l'acide salicylique (quantifié dans 100 % des échantillons). Les plus faibles concentrations dans les influents, de l'ordre du ng.L<sup>-1</sup>, sont trouvées pour les hormones, et les plus fortes, au-dessus de 292  $\mu$ g.L<sup>-1</sup>, sont reportées pour des analgésiques et anti-inflammatoires (naproxen et paracétamol) et un métabolite (acide salicylique). Ces concentrations quantifiées dans les influents dépendent principalement des doses prescrites et de la métabolisation dans l'organisme humain. Dans les effluents, les concentrations varient entre 0,8 ng.L<sup>-1</sup> pour le 17 $\alpha$ -estradiol (quantifié dans 64 % des échantillons) à 5,7  $\mu$ g.L<sup>-1</sup> pour l'iopromide (quantifié dans 57 % des échantillons). Comme pour les influents, les plus faibles concentrations (de l'ordre du 0,1 ng.L<sup>-1</sup>) sont trouvées pour les hormones, et les plus fortes sont reportées pour des analgésiques et anti-inflammatoires (25 et 34  $\mu$ g.L<sup>-1</sup> pour l'ibuprofen et le naproxen, respectivement).

Les coefficients de variation (i.e. RSD dans le **Tableau 5**) varient le plus souvent entre 10 et 150 %. Des coefficients plus élevés (jusqu'à 365 %) sont calculés pour 2 anti-inflammatoires (naproxen dans les influents et effluents, ibuprofen dans les effluents), 3 hormones (17 $\alpha$ -éthynylestradiol dans les influents, 17 $\beta$ -estradiol et estriol dans les effluents) et 1 lipolipémiant (bezafibrate dans les effluents). Ces gammes larges de coefficient de variation résultent du grand nombre et de la diversité des STEU considérés.

- Au sujet des rendements d'élimination des micropolluants pharmaceutiques dans la phase dissoute des influents et effluents de STEU ( $R_w$ ) (Figure 11) :

Nous n'avons pas considéré les valeurs négatives de  $R_w$ , ni celles obtenues dans le cadre d'études en batch. Quand c'était possible, et pour obtenir plus de données de  $R_w$ , nous avons calculé des  $R_w$  à partir des concentrations dans les influents et effluents (si mesurées dans la même STEU). Dans la **Figure 11** sont illustrés les  $R_w$  moyens (avec coefficients de variation), classés dans l'ordre croissant pour des STEU avec un procédé de boue activée (faible et forte charge). Ces  $R_w$  moyens ont pu être calculés pour 50 micropolluants dont 32 micropolluants

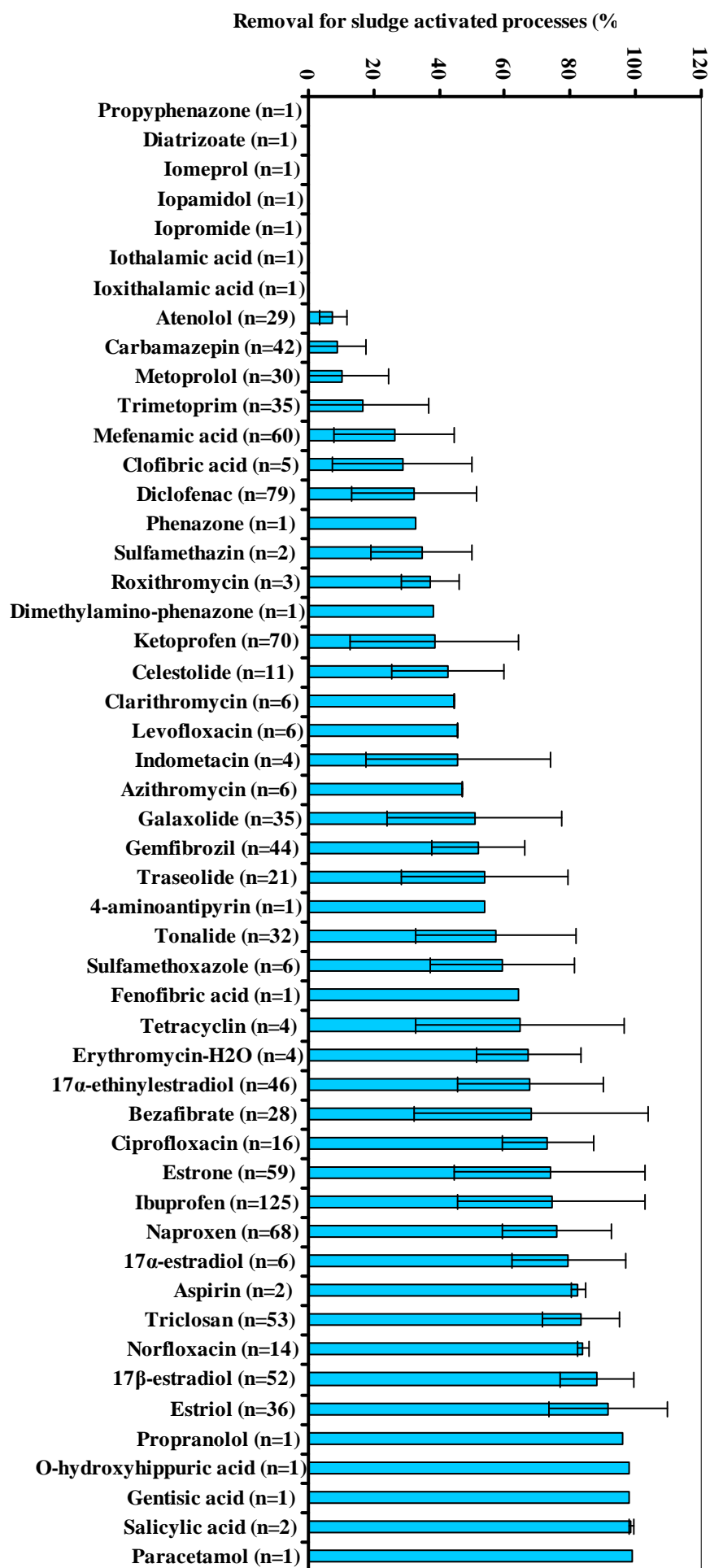
avec un nombre de  $R_w$  individuels supérieur ou égal à 3. Parmi ces derniers, le triclosan, la norfloxacine, les 17 $\beta$ -estradiol et estriol sont très bien éliminés dans la STEU ( $R_w > 80\%$ ), alors que l'aténolol, la carbamazépine, le métoprolol, le triméthoprim, l'acide méfénamique et l'acide clofibrrique sont mal éliminés ( $R_w < 30\%$ ). Les coefficients de variation varient entre 22 et 143% (CV moyen = 43%, n=32). Cette variabilité peut être expliquée par le fait que ces données proviennent de différentes études et de STEU de divers pays. Néanmoins, on peut considérer que les  $R_w$  obtenus dans la fraction dissoute des eaux pour ces 32 micropolluants sont relativement robustes pour ce qui concerne le procédé de boue activée.

☛ La publication relative à ces résultats est la suivante : C. Miège *et al.*, *Environmental Pollution*, 157 (2009b) 1721 – 1726.



**Tableau 5 :** Fréquences de quantification et concentrations moyennes, minimum et maximum en micropolluants d'origine pharmaceutique dans les STEU avec procédé de boue activée (pour n ≥ 3 dans les influents ou effluents). / : pas de donnée disponible. RSD (%) = CV (%). D'après Miège *et al.*, 2009b.

Therapeutic class	Name	Concentration in influent (µg/L)						Frequency of quantification in influent (%)	Concentration in effluent (µg/L)						Frequency of quantification in effluent (%)
		Mean	RSD (%)	Median	Min	Max	n		Mean	RSD (%)	Median	Min	Max	n	
Analgesic-antiinflammatory	Dextropropoxyphene	0.0273	20	0.0270	0.0220	0.0330	3	100	0.0523	27	0.0560	0.0370	0.0640	3	100
Analgesic-antiinflammatory	Diclofenac	1.34	83	0.997	0.105	4.11	91	81	0.680	82	0.420	0.0350	1.95	101	85
Analgesic-antiinflammatory	Ibuprofen	14.6	149	3.20	0.170	83.5	101	97	1.96	177	0.800	0.0020	24.6	109	93
Analgesic-antiinflammatory	Ketoprofen	1.03	117	0.340	0.0800	5.70	55	73	0.325	101	0.210	0.0400	1.62	53	73
Analgesic-antiinflammatory	Mefenamic acid	1.73	52	1.70	0.136	3.20	41	100	1.14	57	1.00	0.0900	2.40	41	100
Analgesic-antiinflammatory	Naproxen	26.4	343	6.00	1.79	611	45	96	1.89	245	0.880	0.170	33.9	53	87
Analgesic-antiinflammatory	Paracetamol	80.0	152	26.0	5.53	292	5	100	/	/	/	/	/	/	/
Antibiotic	Azithromycin	0.260					6	100	0.138					6	100
Antibiotic	Ciprofloxacin	0.413	27	0.430	0.180	0.571	20	83	0.0723	27	0.071	0.0450	0.140	29	91
Antibiotic	Clarithromycin	0.647					6	100	0.359					6	100
Antibiotic	Erythromycin	0.108	33	0.113	0.0710	0.141	3	100	0.212	34	0.202	0.145	0.290	3	100
Antibiotic	Levofloxacin	0.552					6	100	0.301					6	100
Antibiotic	Norfloxacin	0.438	12	0.433	0.343	0.515	18	100	0.0608	37	0.0515	0.0390	0.120	26	100
Antibiotic	Roxithromycin	0.0620	62	0.0640	0.0250	0.117	5	100	0.0496	27	0.0450	0.0360	0.069	5	100
Antibiotic	Sulfamethazin	0.333	91	0.210	0.110	0.680	3	43	/	/	/	/	/	/	/
Antibiotic	Sulfamethoxazole	0.342	114	0.157	0.0200	1.25	10	71	0.115	85	0.0700	0.0180	0.320	11	73
Antibiotic	Tetracyclin	0.457	43	0.465	0.240	0.790	6	86	0.282	135	0.115	0.0500	0.850	4	67
Antibiotic	Trimetoprim	0.449	94	0.281	0.0800	1.30	10	100	0.118	120	0.0600	0.0200	0.550	27	93
Anti-epileptic	Carbamazepin	0.968	61	0.732	0.100	1.90	64	100	0.674	68	0.520	0.150	2.30	63	100
Antifongic	Clotrimazole	0.0290	18	0.0310	0.0230	0.0330	3	100	0.0170	52	0.0140	0.0100	0.0270	3	100
Antineoplastic, cytostatic	Tamoxifen	0.170	23	0.153	0.143	0.215	3	19	0.238	49	0.199	0.146	0.369	3	19
Betablocker	Atenolol	0.0300					1	100	0.154	44	0.150	0.0100	0.380	18	100
Betablocker	Bisoprolol	/	/	/	/	/	/	/	0.709	68	0.637	0.303	1.43	18	100
Betablocker	Metoprolol	0.160					1	100	0.338	55	0.373	0.0100	0.688	37	97
Betablocker	Propranolol	0.0747	41	0.0650	0.0500	0.119	4	100	0.341	54	0.381	0.0100	0.615	24	100
Contrast product	Iopromide	4.49	75	5.22	0.0260	7.50	4	57	5.68	71	6.58	0.250	9.30	4	57
Disinfectant	Triclosan	0.380					1	100	0.150	48	0.130	0.0700	0.430	19	100
Hormone	17?-estradiol	0.0074	58	0.0063	0.0015	0.0172	36	100	0.0008	110	0.0006	0.0001	0.0031	9	64
Hormone	17?-ethinyloestradiol	0.0042	237	0.0019	0.0004	0.0700	70	91	0.0009	120	0.0005	0.0002	0.0050	33	59
Hormone	17?-estradiol	0.0222	78	0.0186	0.0025	0.125	108	100	0.0028	165	0.0015	0.0003	0.0300	63	74
Hormone	Estriol	0.115	112	0.0695	0.0146	0.660	36	100	0.0131	365	0.0014	0.0004	0.275	33	92
Hormone	Estrone	0.0672	95	0.0600	0.0024	0.670	109	100	0.0209	121	0.0100	0.0006	0.0950	79	93
Lipid regulator	Bezafibrate	2.44	93	2.00	0.100	7.60	25	100	0.816	168	0.250	0.0200	4.80	21	78
Lipid regulator	Gemfibrozil	1.63	69	1.40	0.700	3.00	4	25	0.564	59	0.600	0.0600	1.34	21	70
Metabolite	Carbamazepin-10OH	0.0222					3	100	0.0325					3	100
Metabolite	Carbamazepin-2OH	0.0590					3	100	0.0704					3	100
Metabolite	Carbamazepin-3OH	0.0554					3	100	0.0692					3	100
Metabolite	Carbamazepin-DiOH	1.001					3	100	1.08					3	100
Metabolite	Carbamazepin-EP	0.0392					3	100	0.0191					3	100
Metabolite	Clofibrac acid	0.294	55	0.250	0.0150	0.651	40	70	0.150	46	0.152	0.0420	0.230	24	55
Metabolite	Erythromycin-H2O	0.545	87	0.455	0.0700	1.20	4	67	0.220	52	0.270	0.0900	0.300	3	50
Metabolite	Salicylic acid	212	81	170	16.0	606	16	100	2.50	86	2.80	0.300	4.80	5	45
Personal care product	Galaxolide	2.51	51	3.06	0.790	4.443	9	100	0.642	32	0.600	0.451	1.08	9	100
Personal care product	Tonalide	0.990	50	1.02	0.210	1.69	8	100	0.162	11	0.160	0.144	0.200	8	100
Vasodilator	Pentoxifyllin	/	/	/	/	/	/	/	0.533	11	0.500	0.500	0.600	3	30



**Figure 11 :** Rendements moyens d'élimination ( $R_w$ , %) et coefficients de variation pour les micropolluants d'origine pharmaceutique dans les STEU avec procédé de boue activée. D'après Miège *et al.*, 2009b.

### 1.2.2. Spéciation et partition de micropolluants dans les STEU

#### - Au sujet des formes conjuguées des hormones :

L'organisme humain est capable de métaboliser et d'excréter les hormones estrogéniques. De cette façon, elles ne s'accumulent pas dans les tissus. Elles sont métabolisées au niveau du foie où elles sont converties en formes conjuguées plus solubles par sulfatation (S) ou glucuronidation (G) avant d'être excrétées dans l'urine ou la bile. Le **Tableau 6** présente des exemples de formes conjuguées que l'on peut retrouver dans les urines et dans la bile humaine.

**Tableau 6 :** Exemple de formes conjuguées d'hormones estrogéniques. D'après V. Gabet, 2009.

Estrogène (abréviation)	Exemples de formes conjuguées (abréviation)
Estrone (E1)	estrone-3-sulfate (E1-3S) estrone-3-glucuronide (E1-3G)
Estradiol ( $\alpha$ E2 et $\beta$ E2)	estradiol-3-sulfate (E2-3S) estradiol-3-glucuronide (E2-3G) estradiol-17-sulfate (E2-17S) estradiol-17-glucuronide (E2-17G) estradiol-3-sulfate-17-glucuronide (E2-3S-17G) estradiol-3-glucuronide-17-sulfate (E2-3G-17S) estradiol-3,17-disulfate (E2-3,17-S) estradiol-3,17-diglucuronide (E2-3,17-G)
Estriol (E3)	estriol-3-glucuronide (E3-3G) estriol-16-glucuronide (E3-16G) estriol-17-glucuronide (E3-17G) estriol-3,17-disulphate (E3-3,17-S) estriol-3-sulfate-17-glucuronide (E3-3S-17G)
17 $\alpha$ -Ethinylestradiol (EE2)	ethinylestradiol-3-glucuronide (EE2-3G) ethinylestradiol-3-sulfate (EE2-3S)

Dans la mesure où la déconjugaison des hormones estrogéniques se produit en partie dans les STEU, il est important de prendre en considération les concentrations en hormones totales (formes libres et conjuguées) pour évaluer l'efficacité des procédés épuratoires. Dans le cadre du projet AMPERES et de la thèse de V. Gabet, les formes libres (non conjuguées) et conjuguées par glucuronidation ont été analysées. Cela a consisté à analyser en parallèle les hormones sans et avec une étape de déglucuronidation préalable. Cette étape de déconjugaison consiste en une hydrolyse enzymatique par la  $\beta$ -glucuronidase -suc d'*Helix pomatia*- à pH = 5,2 (acidification avec de l'acide formique) pendant 15 heures à 52°C. Cette étude a été réalisée dans 14 STEU avec traitements secondaires variés (boues activées -avec traitement du carbone et/ou azote et/ou phosphore- faible ou forte charge, bioréacteur à membrane, biofiltre, disque biologique, filtre planté de roseaux et lit bactérien) et après échantillonnages moyens-24h asservis au débit sur 2 ou 3 jours de semaine consécutifs. Faute de disponibilité des étalons d'analyse pour les formes conjuguées par sulfatation, nous n'avons pas pu les quantifier.

Dans les influents (n=30), comme dans les effluents (n= 31), nous avons observé ainsi une large prédominance des formes non conjuguées (i.e. non glucuronidées). En effet, dans les

influent, les hormones sont à 80-90 % sous forme libre. Plus précisément, le pourcentage moyen de la concentration en hormone libre par rapport à la concentration en hormone conjuguée varie entre 80 à 90 % (84 % pour  $\alpha$ E2, 87 % pour E1, 89 % pour  $\beta$ E2 et E3, à noter que EE2 non quantifiée). Dans les effluents, les hormones sont à 57-93 % sous forme libre (57 % pour  $\alpha$ E2, 67 % pour E3, 74 % pour  $\beta$ E2, 79 % pour E1 et 93 % pour EE2) avec cependant une plus grande variabilité des résultats d'une STEU à une autre (CV sur les pourcentages de concentrations variant de 13 à 54% dans les effluents contre 11 à 21% dans les influents).

Pour conclure, il est préférable de tenir compte de ce phénomène de conjugaison-déconjugaison, et donc de quantifier les hormones conjuguées, pour évaluer avec une meilleure précision des rendements d'élimination et des flux d'hormones estrogéniques dans des effluents secondaires de STEU. Il conviendrait de quantifier aussi la portion d'hormone conjuguée par sulfatation (selon disponibilité des étalons et réactifs d'analyse).

- Au sujet de la variabilité journalière des concentrations en hormones et bêtabloquants dans la fraction dissoute des eaux :

Dans la mesure où les 14 STEU citées plus haut ont été échantillonnées (après échantillonnages moyens-24h asservis au débit) sur 2 ou 3 jours consécutifs (hors week-end), la variabilité journalière a pu être étudiée dans les influents (n=30), les effluents (n=31) et des points intermédiaires (n=21)

Pour les estrogènes, une faible variabilité inter-jour des concentrations mesurées dans tous les échantillons d'eau a été observée (CV moyen de 16 %, CV individuels entre 0 et 64 %). A noter que la variabilité inter-jour des concentrations totales (libres + conjuguées) en hormones estrogéniques n'excède pas 35 % pour des niveaux de concentrations supérieurs à 10 ng.L<sup>-1</sup> ; en dessous de ce seuil de 10 ng.L<sup>-1</sup>, la variabilité s'explique en grande partie par de l'incertitude analytique. Ce résultat légitime le calcul de concentrations moyennes sur les différents jours de prélèvement.

Les conclusions sont équivalentes pour les bêtabloquants. Pour les bêtabloquants, la variabilité (CV) inter-jour des concentrations varie entre 0 et 122 % pour les eaux d'influent et les points intermédiaires, et entre 0 et 38 % pour les eaux d'effluent. Pour tous les échantillons, les CV ne dépassent pas 55 % si les concentrations sont supérieures à 10 ng.L<sup>-1</sup>, ce qui nous fait supposer que la principale cause de variabilité des concentrations en dessous de 10 ng.L<sup>-1</sup> sont les incertitudes analytiques.

☛ Cf. thèse de V. Gabet (2009) ; V. Gabet-Giraud *et al.* Science of the Total Environment. 408 (2010) 4257–4269).

Des études complémentaires de variabilité des concentrations en micropolluants dans les eaux de STEU ont aussi été réalisées dans le cadre de la thèse de M. Pomies (2013) vis-à-vis de micropolluants de type pharmaceutique.

- Au sujet de la partition des hormones et bêtabloquants dans les eaux de STEU :

Le  $K_d$  est le coefficient de partition à l'équilibre d'une molécule entre une phase solide (ici la boue) et une phase liquide (phase dissoute), on l'appelle aussi coefficient de sorption. Dans ce paragraphe, des coefficients de sorption (en L.kg<sup>-1</sup>) sont calculés pour les boues primaires,

biologiques et tertiaires. A noter qu'il serait possible de normaliser ce  $K_d$  par la concentration en carbone organique dans la boue, qui influence beaucoup le phénomène de sorption des micropolluants dans la boue ; on obtiendrait alors un  $K_{oc}$ . Dans le cas présent, et parce que la concentration en carbone organique par type de boue varie peu, nous préférons quantifier la variabilité des  $K_d$  non normalisés. Pour les boues biologiques, afin d'avoir un résultat significatif, seules les boues issues de bassins à boue activée sont utilisées pour le calcul du  $K_d$ . Les  $K_d$  sont calculés comme suit :

$$K_d = C_{\text{boue}}/C_{\text{dissout}}$$

avec  $C_{\text{boue}}$ , la concentration mesurée dans la boue en  $\text{ng.kg}^{-1}$ ,  $C_{\text{dissout}}$ , la concentration mesurée dans la phase dissoute en  $\text{ng.L}^{-1}$ .

Pour le calcul des  $K_d$ , on prend comme hypothèse que (i) pour les boues primaires, la concentration dans la phase dissoute est égale à celle mesurée dans les influents, (ii) pour les boues activées, la concentration dans la phase dissoute est égale à celle mesurée en sortie de traitement primaire ou dans les influents (pour les stations non équipées de traitement primaire), (iii) pour les boues tertiaires, la concentration dans la phase dissoute est égale à celle mesurée en sortie de traitement secondaire. Les résultats de  $K_d$  obtenus sont présentés dans le **Tableau 7**.

**Tableau 7** : Coefficients de partition boue/eau ( $K_d$  en  $\text{L.kg}^{-1}$ ) d'hormones estrogéniques et de bêtabloquants dans les boues primaires, les boues biologiques de type boue activée et les boues tertiaires. D'après V. Gabet 2009.

	Log Kow	Boues primaires		Boues biologiques (de type boue activée)		Boues tertiaires	
		Kd	CV (%)	Kd	CV (%)	Kd	CV (%)
E1	3,1 – 4,0	433	50	132	69	1756	NA
$\alpha$ E2	3,1 – 4,0	8240	NA	/	NA	/	NA
$\beta$ E2	3,1 – 4,0	1291	64	/	NA	/	NA
E3	2,6 – 2,8	99	16	28	87	/	NA
EE2	3,7 – 4,1	/	NA	/	NA	/	NA
ACE	1,42	62	101	17	123	86	11
ATE	-0,026 – 0,46	25	2	9	130	/	NA
BET	3,265	82	NA	/	NA	/	NA
BIS	1,69 – 1,84	30	101	6	89	9	NA
MET	1,69	36	60	9	59	/	NA
NAD	0,71 – 1,17	34	7	5	83	/	NA
OMP	1,83	83	NA	/	NA	/	NA
PROP	2,60 – 3,585	1267	129	355	48	53	123
SOT	0,24 – 0,37	17	80	18	51	8	83
TIM	1,75 – 1,761	3511	NA	/	NA	/	NA

/ : pas calculé car molécule non quantifiée dans la phase liquide et/ou la boue

NA : moins de 2 valeurs disponibles

Avec E1 : estrone,  $\alpha$ E2 : 17 $\alpha$ -estradiol,  $\beta$ E2 : 17 $\beta$ -estradiol, E3 : estriol, EE2 : éthinylestradiol, ACE : acébutolol, ATE : aténolol, BET : bêtaxolol, BIS : bisoprolol, MET : métoprolol, NAD : nadolol, OXP : oxprénolol, PROP : propranolol, SOT : sotalol, TIM : timolol.

Pour toutes les molécules étudiées, les  $K_d$  les plus élevés sont généralement obtenus avec les boues primaires. Pour les estrogènes dans les boues primaires, des  $K_d$  relativement élevés ont été obtenus pour E1,  $\alpha$ E2 et  $\beta$ E2 ce qui met en évidence la capacité de ces composés à se sorber dans les boues. Parmi les bêtabloquants étudiés, seul PROP et, dans une moindre mesure, TIM (une seule valeur de  $K_d$  calculée), semblent montrer une tendance à se sorber dans les boues. Pour les autres bêtabloquants, la sorption est *a priori* un phénomène mineur.

☛ Cf. thèse de V. Gabet (2009).

Un article scientifique en préparation, de synthèse sur les résultats d'AMPERES devrait intégrer ces résultats de partition des micropolluants dans les STEU entre phases dissoutes et particulaires (particules en suspension et boue). Par ailleurs, des études complémentaires de sorption de micropolluants dans les boues de STEU ont aussi été réalisées dans le cadre de la thèse de M. Pomies vis-à-vis micropolluants de type pharmaceutique (2013).

### *1.2.3. Elimination et flux de micropolluants dans les STEU*

Les projets AMPERES (PR14), ARMISTIQ (PR3) et ECHIBIOTEB (PR1) ont permis de produire des connaissances pour plus d'une centaine de micropolluants organiques sur :

- les rendements d'élimination en fonction du procédé d'épuration (procédés primaires, secondaires et tertiaires des eaux, procédés des boues, rendements dans la phase dissoute seulement, dans la phase particulaire seulement et aussi rendements intégrant les phases dissoutes + particulaires) ;
- les flux en sortie de STEU (rejets liquides et particulaires).

Ces connaissances ont été partiellement diffusées, notamment dans les rapports finaux des projets, ainsi que dans la revue TSM n°1-2/2011, <https://projetamperes.cemagref.fr/>. Pour le projet AMPERES, un article scientifique, en préparation, devrait permettre de compiler et de synthétiser ces résultats pour les micropolluants organiques. Pour le projet ECHIBIOTEB, un numéro spécial, en préparation dans le journal *Environmental Science and Pollution Research* (ESPR), complètera la publication de ces connaissances ; dans ce numéro spécial, seront inclus aussi des résultats non publiés du projet ARMISTIQ.

### *1.2.4. Vers la prédiction du devenir des micropolluants dans les STEU*

Dans le cadre de la thèse d'A. Tahar et en utilisant les résultats du projet AMPERES PR14, nous avons étudié les relations entre les propriétés physico-chimiques de micropolluants et leurs rendements d'élimination dans les STEU (phase dissoute, filières avec boues activées et aération prolongée). L'objectif, à terme, est de permettre la prédiction de rendements pour de nouveaux micropolluants non documentés.

- Au sujet de la méthodologie :

Les 6 STEU considérées (dans le projet AMPERES PR14), de capacité nominale s'échelonnant entre 2900 et 250000 équivalent-habitants (EH), sont de type boue activée avec aération prolongée (BA-AP) et traitement de l'azote et aussi, pour 3 d'entre elles, traitement du phosphore. Les 54 micropolluants organiques pris en compte sont des pesticides, des pharmaceutiques, des micropolluants volatils (COV ou composés organiques volatils), des HAP, des alkylphénols et des phtalates, pour lesquels des rendements  $R_w$  fiables ont pu être calculés dans le cadre du projet AMPERES (PR14). Ces  $R_w$  ont été calculés à partir de 1 à 6 valeurs individuelles (correspondant aux 6 STEU étudiées). Chaque valeur individuelle correspond à une moyenne de mesures effectuées sur 3 jours consécutifs. Nous avons fait l'hypothèse que les différences de fonctionnement des 6 STEU (e.g. température du réacteur biologique, concentration en boue, ...) n'influencent pas les rendements en micropolluants ; seule la charge (i.e. ici faible charge pour toutes les STEU) peut influencer les rendements d'éliminations des micropolluants organiques. Ces 54 micropolluants couvrent une large gamme de propriétés physico-chimiques et de  $R_w$ .

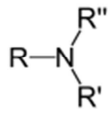
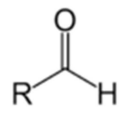
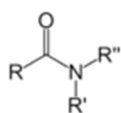
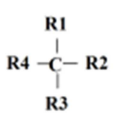
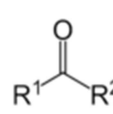
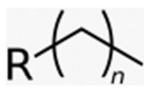
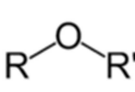
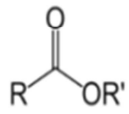

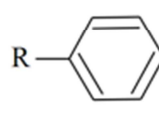
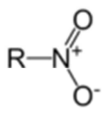
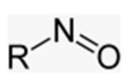
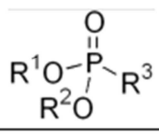
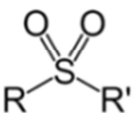
Les caractéristiques physico-chimiques considérées sont les suivantes : formules brutes et semi-développées, masses molaires (M), solubilité dans l'eau (S), constante d'acidité ( $pK_a$ ), coefficient de partage octanol/eau ( $\log K_{ow}$ ), constante de Henry (H), coefficient de partage octanol/eau pondéré par l'ionisabilité ( $\log D_{ow}$ ). Selon la littérature, pour les caractéristiques physico-chimiques qui sont quantifiables, plusieurs valeurs différentes peuvent être attribuées (par exemple, on trouve plusieurs valeurs de  $K_{ow}$  pour un même micropolluant), du fait de méthodes ou de conditions d'évaluation différentes. Dans ce cas, nous avons considéré des valeurs moyennes associées à un coefficient de variation. Nous nous sommes référés à 3 bases de données consultables sur internet. Ces bases ont été jugées fiables du fait que les contextes d'acquisition ainsi que les sources bibliographiques étaient systématiquement renseignés pour chaque valeur. Il s'agit des bases de données suivantes :

<http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/>,  
<http://logkow.cisti.nrc.ca/logkow/>,  
<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search>.

Nous avons aussi considéré la biodégradabilité aérobie des micropolluants organiques. Pour cela, nous nous sommes inspirés de la méthode dite "par fragment" proposée par les chercheurs de l'US EPA (Environmental Protection Agency of the United States) ayant étudié l'influence de la structure moléculaire d'une substance sur sa biodégradabilité potentielle en condition aérobie. Cette méthode par fragment consiste à attribuer aux principaux groupements fonctionnels (ou fragments) de la chimie organique des facultés activatrices ou inhibitrices de la biodégradation aérobie (Boethling *et al.*, 2007). Une liste de ces groupements fonctionnels est présentée dans le **Tableau 8**. D'une manière générale, les groupements fonctionnels avec un ou plusieurs atome(s) d'oxygène ont tendance à favoriser la biodégradation aérobie du micropolluant. En effet, ces derniers peuvent être hydrolysés par la biomasse bactérienne qui les utilise comme source d'oxygène. En revanche, la présence d'autres hétéroatomes tels que l'azote sous ses formes complexes, le soufre ou le phosphore, tend à limiter l'action de la biomasse bactérienne en condition aérobie. Les ramifications de chaînes carbonées sont également un facteur inhibiteur de la biodégradation aérobie.

Dans le cadre de la thèse d'A. Tahar, nous avons calculé un indice de biodégradabilité (IB) pour chaque micropolluant en fonction de la présence des groupements fonctionnels listés dans le **Tableau 8**. Les groupements fonctionnels sont dénombrés pour chaque micropolluant : des valeurs positives (+1) ou négatives (-1) sont attribuées selon que le groupement est activateur ou inhibiteur ; l'indice IB du micropolluant est égal à la somme de ces valeurs positives et négatives. En complément, nous avons calculé un autre indice de biodégradabilité (IB+) qui ne prend en compte que les valeurs positives ou groupements fonctionnels activateurs.

**Tableau 8 :** Liste des groupements fonctionnels inhibiteurs et activateurs de la biodégradabilité aérobie. D'après Boethling *et al.*, 2007.

groupements fonctionnels inhibiteurs de la biodégradabilité			groupements fonctionnels activateurs de la biodégradabilité		
nom	formule	remarques	nom	formule	remarques
amine tertiaire			aldéhyde		
arylamino	<b>R-Ph-N-R'</b>	Ph = noyau phényle	amide		
carbone quaternaire			cétone		
chaîne alkyle ramifiée		chaîne de carbone non linéaire (comportant au minimum 1 carbone tertiaire)	chaîne alkyle non ramifiée		n > 3
éther aliphatique		R et R' différents de cycles aromatiques	ester		
halogènes (Fluor, Chlore, Brome, Iode)	<b>F Cl Br I</b>		hydroxyl		
hétérocycle		cycle possédant au moins un hétéroatome (azote, soufre, oxygène, phosphore)	noyaux phényles		
nitro					
nitroso					
phosphonate					
polycycle		substance possédant au moins 3 cycles imbriqués			
sulfone					



- Au sujet des schémas prédictionnels des rendements d'élimination :

Une première série de tests statistiques classiques (matrice de corrélation, ...) ne nous a pas permis de prioriser l'influence des propriétés physico-chimiques et des indices de biodégradabilité sur les  $R_w$ , ni de faire ressortir de corrélation statistique intéressante. Nous avons donc opté pour une autre méthodologie, à savoir les schémas de prédiction par étape. Nous avons considéré successivement les processus d'élimination par volatilisation, sorption puis biodégradation. La volatilisation est décrite par la constante de Henry,  $H$  en  $\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ . La sorption est décrite par la constante Dow, sans unité, et la biodégradation est décrite par les indices  $IB$  ou  $IB+$  mentionnés précédemment. Des variations de pH dans l'intervalle 7 – 8 ont été prises en compte pour l'évaluation du  $\log D_{ow}$  (i.e., pH mesuré dans les eaux des procédés BA-AP). Nous avons raisonné à partir de valeurs seuils associées aux paramètres  $H$ , Dow,  $IB$  et  $IB+$ , successivement, pour prédire si les substances sont bien éliminées ( $R_w > 70\%$ ) ou mal éliminées ( $R_w < 70\%$ ), comme explicité dans la **Figure 12** et dans le texte qui suit :

- 1) En considérant toutes les substances, **si  $H > 300 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$** , alors la volatilisation joue un rôle prépondérant dans leur élimination (vérifié dans une STEP BA-AP selon Byrns *et al.* 2001) et  $R_w > 70\%$ .
- 2) En ne considérant plus que les substances avec  $H < 300 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ , **si  $\log \text{Dow} > 4$** , alors la sorption joue un rôle prépondérant dans leur élimination et  $R_w > 70\%$ .
- 3) En ne considérant plus que les substances avec  $H < 300 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\log \text{Dow} < 4$  :
  - **si  $IB > 0$**  alors les substances sont éliminées par biodégradation et  $R_w > 70\%$ .
  - si  $IB < 0$  alors les substances ne sont pas éliminées par biodégradation et  $R_w < 70\%$ .
- 4) En ne considérant plus que les substances avec  $H < 300 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\log \text{Dow} < 4$  et  **$IB = 0$** , alors si :
  - **$IB+ \geq 2$** , les substances sont éliminées par biodégradation et  $R_w > 70\%$ .
  - $IB+ < 2$ , on ne peut pas conclure.

Après avoir appliqué cette démarche en 4 étapes aux 54 substances du projet AMPERES, nous aboutissons aux résultats suivants (cf. **Figure 12**) :

- L'étape 1, relative à la volatilisation, concerne 4 substances (sur les 54 étudiées) pour lesquelles on vérifie effectivement une bonne élimination ( $R > 70\%$ ) avec  **$H > 300 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$** .
- L'étape 2, relative à la sorption, concerne 14 substances (sur les 50 restantes après l'étape 1) avec  **$\log \text{Dow} > 4$** . On vérifie une bonne élimination pour 12 de ces 14 substances. Les deux substances mal classées (prédiction fautive) sont le diclofénac et la fluoxétine avec un  $R$  de 9 et 39 % malgré un  $\log \text{Dow}$  de 4,5 et 4,05 respectivement.
- Les étapes 3 et 4 relatives à la biodégradation, concerne les 36 substances restantes. Pour 24 de ces substances, les valeurs seuils d' $IB$  et  $IB+$  permettent de prédire leur bonne ou mauvaise élimination, 6 autres sont mal classées (prédiction fautive) et pour les 6 dernières, nous ne pouvons pas conclure ( $IB+ < 2$ ). Les 6 substances mal classées sont le bromazépam, bisoprolol, bêtaxolol et l'imipramine (avec  $IB < 0$  et  $R_w > 70\%$ ) et l'aténolol et le salbutamol (avec  $IB > 0$  et  $R_w < 70\%$ ). Les 6 substances non classées sont la carbamazépine, glyphosate, propranolol, naproxen, 4-tert-butylphénol et ibuprofène ( $IB = 0$  et  $IB+ < 2$ ).

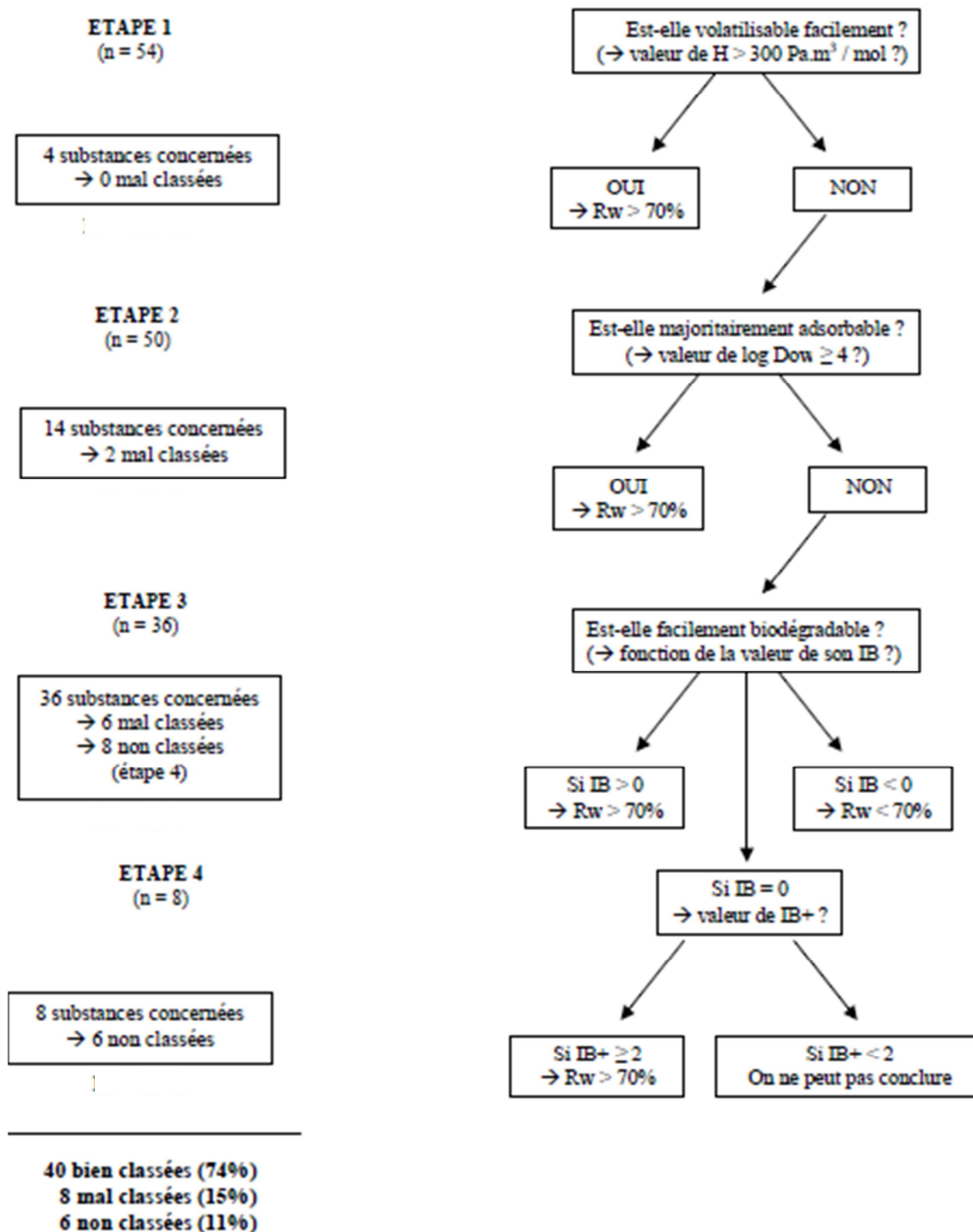
- Au final, 40 substances sur les 54 sont bien classées (soit 74%), 8 substances sont mal classées (soit 15%), 6 substances sont "non classées" (soit 11%). Le risque de mauvais classement est donc de 15 %.

Un retour au cas par cas sur les substances mal ou non classées permet d'identifier des critères importants non pris en compte dans la méthode et de proposer des pistes d'amélioration :

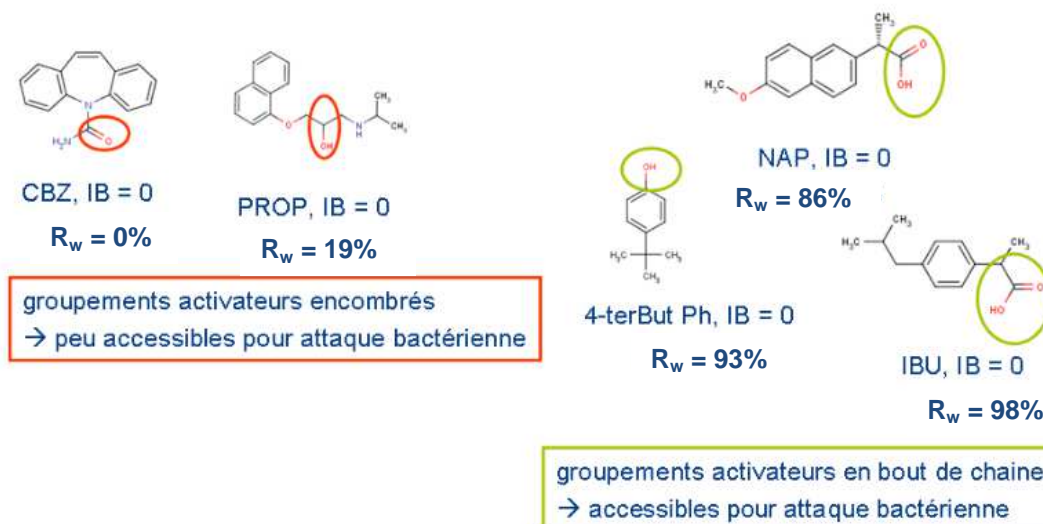
- Le calcul des IB et IB+ ne prend pas en compte **l'encombrement stérique** de la molécule qui peut gêner/empêcher l'accès aux groupements fonctionnels potentiellement biodégradables. La **Figure 13** illustre cet effet pour la carbamazépine, le propranolol, le naproxène, le 4-tert-butylphénol et l'ibuprofène (non classées, IB = 0, IB+ < 2). Ces 5 substances possèdent des groupements fonctionnels activateurs de la biodégradation mais le voisinage de ces groupements diffère. La présence de 3 cycles aromatiques imbriqués pour la carbamazépine, et d'un carbone tertiaire et de 2 cycles aromatiques imbriqués pour le propranolol, empêche la biodégradation bactérienne et entraîne un  $R_w < 70\%$ . En revanche, pour le naproxène, l'ibuprofène et le 4-tertbutylphénol (avec  $R_w > 70\%$ ), le groupement fonctionnel biodégradable se situe en bout de chaîne et est donc facilement accessible pour les bactéries. Afin d'améliorer la méthode, il conviendrait donc de majorer ou minorer les IB et IB+ en fonction de l'encombrement stérique autour des groupements fonctionnels activateurs de la biodégradation.

- Le calcul des IB et IB+ n'est pas **pondéré en fonction de la nature des groupements fonctionnels** activateurs et/ou inhibiteurs. Or, nous savons que l'énergie de liaison n'est pas la même en fonction des atomes liés. Afin d'améliorer la méthode, il conviendrait de pondérer les groupements fonctionnels dans le calcul des IB et IB+, notamment en fonction de ces énergies de liaison.

- Le calcul des IB+ pose question pour les **molécules de haut poids moléculaire** ( $M > 500 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Dans ce cas, l'IB+ a de forte chance d'être toujours supérieur à 2, du fait de la présence d'un plus grand nombre de groupes fonctionnels. Par exemple, la roxithromycine, la clarithromycine, l'iomepromol, l'iopromide, ont des IB+ > 7 (et  $M > 500 \text{ g/mol}$ ). Pour améliorer la méthode, il conviendrait de reconsidérer les valeurs seuils des IB et IB+ pour les substances avec  $M > 500 \text{ g.mol}^{-1}$ .



**Figure 12** : Stratégie de prédiction de rendements d'élimination de micropolluants organiques dans une file eau en boue activée aération prolongée.



**Figure 13 :** Illustration de l'influence de la gêne stérique et de la position des groupements fonctionnels d'une substance sur son rendement d'élimination dans une STEU, en file eau ( $R_w$ ). CBZ = carbamazépine, PROP = propranolol, NAP = naproxène, IBU = ibuprofène et 4-terBut Ph = 4-tertbutylphénol.

☛ Ces résultats ont été diffusés dans un rapport Irstea-ONEMA (A. Tahar *et al.*, 2012) et dans la thèse d'A. Tahar (2013). Ils devraient être intégrés dans une publication scientifique en préparation, de synthèse sur les résultats d'AMPERES.

- Vers la modélisation du devenir des micropolluants dans les STEU :

Cet aspect modélisation est piloté par J-M. Choubert (Irstea, équipe Traitement des Eaux Usées de Lyon). Les modèles prédictifs du devenir des micropolluants dans les STEU sont encore très simplifiés. Ce sont principalement des modèles statiques (i.e. figés dans le temps). Plusieurs interfaces de calculs coexistent, valables principalement pour les cultures libres de boues activées moyenne charge. Les modèles testés sous la direction de J-M. Choubert et M. Coquery, dans le cadre de nos projets communs (PR3, PR14, A. Tahar, M. Pomies, B. Mathon) sont SIMPLETREAT (Strujis, 1996) et TOXCHEM+ (Hydromantis, 2001). Ils utilisent les caractéristiques physico-chimiques des molécules pour prévoir : leur volatilisation (loi de Henry), leur sorption sur le matériel particulaire ( $K_d$ ,  $\text{Log } K_{ow}$ ) et leur dégradation biologique par les micro-organismes (constantes cinétiques d'ordre 1). Mais les valeurs de ce dernier paramètre sont très peu disponibles pour les micropolluants organiques.

Par ailleurs, dans le cadre de la thèse de M. Pomies, un modèle dynamique sur la biodégradation des micropolluants a été élaboré, basé sur de nouveaux concepts comme le cométabolisme, et prenant en compte le rôle du compartiment colloïdal dans le processus d'adsorption. Ce modèle dynamique a été testé avec les substances HAP (phénanthrène), pentachlorophénol, pesticides (chlorpyrifos), alkylphénols (nonylphénols, octylphénol), ainsi que plusieurs bêtabloquants (aténolol, propranolol), antibiotiques (sulfaméthoxazole), antidépresseurs (diazépam), analgésiques (aspirine, ibuprofène, diclofénac).

☛ Ces résultats non détaillés ici ont fait l'objet d'une publication dont la référence est la suivante : M. Pomies *et al.*, Environ Sci Pollut Res., 2015, 22(6), 4383-95.

## II. Dans les milieux aquatiques récepteurs

### II.1. Contexte, enjeux et objectifs

Les **programmes de recherche (cf. Annexe 3) et de thèse** relatifs à cette partie II de l'Axe 2 sont les suivants :

PR7 – Typol ;  
PR8 – AQUAREF ;  
PR9 – Action 25 bis ONEMA ;  
PR10 – PE-Piren Seine ;  
PR12 – KNAPPE ;  
PR13 – Priorisation Pharma-AE RM&C ;  
PR15 – Médicaments RA ;  
Thèse de V. Gabet.

- ☛ cf. la partie "Indicateurs d'activités" pour plus d'informations sur la thèse.
- ☛ cf. l'**Annexe 4** pour plus d'informations sur les partenaires scientifiques.

#### *II.1.1. Des enjeux réglementaires pour améliorer la surveillance des micropolluants organiques dans les milieux aquatiques*

Le point concernant la réglementation sur les micropolluants organiques à surveiller dans les eaux est présenté dans l'Axe 1 (cf. I.1.1).

Pour améliorer la surveillance dans le cadre de la DCE, la réflexion est en cours, notamment au sein d'AQUAREF, sur le besoin et le développement de nouvelles stratégies et de nouveaux outils pour (i) une meilleure représentativité temporelle de l'échantillonnage avant analyse, (ii) mieux prioriser/localiser les sites d'actions contre les pollutions, (iii) enquêter et diagnostiquer, (iv) qualifier l'état des masses d'eau, (v) suivre les tendances à moyen et long termes, (vi) suivre l'impact des actions des programmes de mesures, et (vii) suivre les rejets.

Les recherches décrites dans cette HDR, sur les outils développés (Axe 1) et les connaissances produites (Axe 2), participent à l'évolution vers une surveillance plus pertinente des masses d'eaux. En particulier, nos recherches permettent d'alimenter la réflexion sur les substances émergentes de demain (listes de vigilance) et les matrices appropriées à analyser en fonction des micropolluants (eau - fraction totale ou dissoute, sédiment, biote, EIP).

#### *II.1.2. Les enjeux scientifiques liés à la problématique des micropolluants organiques dans les milieux aquatiques récepteurs*

Comme dans les STEU, un premier enjeu concerne la compréhension des processus du devenir des micropolluants dans les milieux aquatiques (processus biotiques ou abiotiques, dégradation ou partition). Un premier verrou concerne l'analyse de ces micropolluants organiques dans les différents compartiments des milieux aquatiques, qui comme dans les STEU, mais pour des raisons différentes, reste un challenge. En effet, les difficultés d'analyse liées aux effets matrice sont toujours présentes ; mais nous sommes aussi confrontés à un problème de sensibilité de nos appareils d'analyse par rapport aux concentrations de certains

micropolluants organiques, concentrations beaucoup plus faibles dans les rivières (effet de dilution) que dans les STEU.

Par ailleurs, devant le nombre et la diversité des micropolluants organiques potentiellement présents dans l'environnement et l'impossibilité d'étudier chacun au cas par cas, la nécessité est ressentie d'identifier des traceurs ou indicateurs de pollution (e.g. pour identifier/localiser des rejets industriels, hospitaliers, déversoirs d'orage, eaux de ruissellement) ou de développer des démarches typologiques pour faire émerger des molécules "modèles" selon des critères phénoménologiques (le terme phénoménologique étant ici relatif au corps de connaissance reliant de nombreuses observations empiriques entre elles, de façon cohérente avec la théorie fondamentale, mais n'en étant pas issu) et opérationnels (intensités des risques actuels ou futurs). Pour exemple, les rejets de STEU sont maintenant connus comme étant une source principale de pollution des milieux aquatiques récepteurs en micropolluants de type pharmaceutique, hormone ou encore produit de soin corporel (cf. Axe 2.I). Quelques premières listes ont été proposées pour tracer les rejets domestiques de STEU, comme celle élaborée en Suisse, inscrite dans une proposition de texte réglementaire (OFEV, 2009), qui comprend 5 micropolluants (4 pharmaceutiques, 1 herbicide et 1 produit d'usage domestique : diclofénac, carbamazépine, sulfaméthoxazole, mécoprop et benzotriazole). Pour suivre l'efficacité de traitements secondaires et tertiaires ainsi que pour tracer des rejets de STEU dans les milieux aquatiques récepteurs, une étude bibliographique a permis de proposer une autre liste, très proche de celle de la Suisse, incluant 7 micropolluants organiques, (17 $\beta$ -estradiol, diclofénac, carbamazépine, sulfaméthoxazole, ibuprofène, diuron, chlorure de benzyle) (A. Bruchet *et al.*, 2015). Dans le cadre du projet ECHIBIOTEB, nous avons aussi établi des listes de traceurs pour suivre l'efficacité de procédés de traitement tertiaires et la qualité des rejets de STEU, avec distinction du suivi des eaux et des boues (Miège *et al.*, 2015c, cf. le premier bilan sur ces résultats présenté lors du colloque final, le 3 février 2015, disponible sur le site <http://echibioteb.irstea.fr/>). Par ailleurs, depuis les années 1970, de nombreuses études ont montré le rôle des déversoirs d'orage en tant que source de pollution des eaux de surface en zone urbaine. Les recherches se sont principalement focalisées sur l'apport des nutriments (azote, phosphore), les métaux, la matière organique et les HAP (Brown et Peake, 2006). Mais les connaissances sur l'occurrence et le devenir d'autres micropolluants organiques, en particulier les émergents, dans les déversoirs d'orage et en aval sont encore partielles (Rule *et al.*, 2006, Harwood, 2014, Gasperi *et al.*, 2012, Zgheib *et al.*, 2012).

Un autre enjeu majeur, dans les écosystèmes récepteurs, concerne le besoin de faire le lien entre la présence des micropolluants et les effets observés. Ce lien peut être fait par la comparaison des valeurs mesurées de concentration dans le milieu (i.e. MEC, "measured environmental concentration") et des valeurs prédites de concentration sans effet (i.e. PNEC, "predicted non effect concentration"), comme décrit dans cet Axe 2, en fin de partie II.2.1. Mais, pour ce type de démarche dite d'évaluation du risque, et comme soulevé dans la revue bibliographique de Pal *et al.* (2010), il manque encore beaucoup de données d'effets (i.e. de PNEC) dus aux micropolluants organiques émergents. Ce besoin du lien à faire entre la présence des micropolluants et les effets observés est aussi abordé dans la partie "Perspective IV", avec la nécessité de plus en plus évidente de privilégier des stratégies combinées d'analyses chimiques et biologiques pour une caractérisation plus intégrée des pollutions.

### *II.1.3. Les questions scientifiques et objectifs associés*

Les questions scientifiques de cet Axe 2.II sont les suivantes :

- Les micropolluants organiques ciblés, prioritaires et émergents, sont-ils présents dans les milieux aquatiques en zone urbaine (en particulier en amont/aval de STEU) ? Si oui à quelle concentration ? Comment se distribuent-ils entre phase dissoute et phase particulaire (MES et sédiment) ? Sont-ils bioaccumulés ?
- Que deviennent les micropolluants ciblés dans les milieux aquatiques en zone urbaine ? Sont-ils dégradés ? Et si oui, comment ? Quels sont les produits de dégradation ?
- Peut-on expliquer et prévoir leur devenir (volatilisation, sorption, dégradation) en fonction de leurs propriétés physico-chimiques ? (typologie des micropolluants organiques)
- Quels sont les flux des micropolluants ciblés dans les milieux aquatiques en zone urbaine ?
- Peut-on identifier/sélectionner des micropolluants traceurs de pollutions urbaines (déversoir d'orage, effluents et boues de STEU, effluents hospitaliers) ?
- Dans le cadre de la DCE, quelle matrice est la plus pertinente pour évaluer la présence de ces micropolluants dans les milieux aquatiques (eaux, sédiments, biotes, échantillonneurs intégratifs passifs) ?

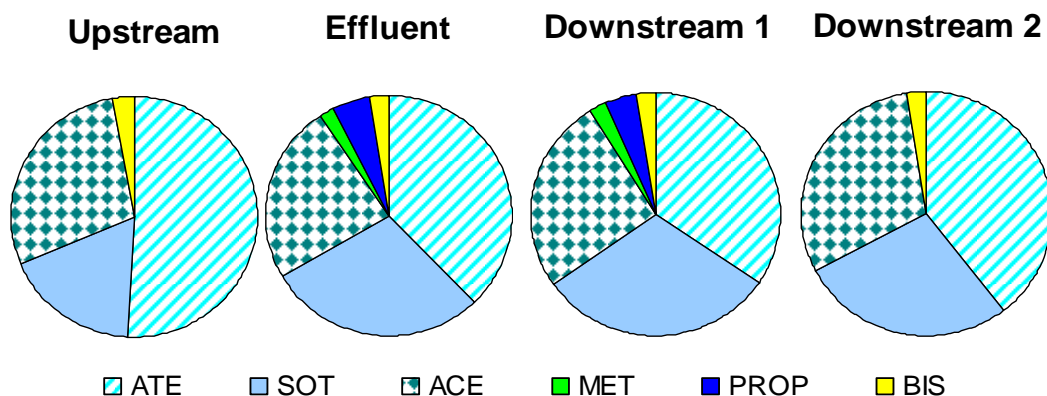
## II. 2. Exemple de résultats significatifs

### II.2.1. Impact des STEU sur les milieux aquatiques récepteurs

Dans le cadre de la thèse de V. Gabet (2009), nous avons étudié l'impact (chimique) des STEU et le devenir de micropolluants dans les milieux aquatiques récepteurs en aval des STEU. Nous avons également évalué le risque chimique lié à la présence de ces substances dans ces milieux récepteurs. Cette étude a été conduite pour 10 bêtabloquants (acébutolol : ACE, aténolol : ATE, bêtaxolol : BET, bisoprolol : BIS, métoprolol : MET, nadolol : NAD, oxprénolol : OXP, propranolol : PROP, sotalol : SOT et timolol : TIM) ainsi que 5 hormones estrogéniques (estrone : E1, 17 $\alpha$ -estradiol :  $\alpha$ E2, 17 $\beta$ -estradiol :  $\beta$ E2, estriol : E3 et éthynylestradiol : EE2). Trois sites autour de Lyon ont été échantillonnés pendant 3 à 4 semaines consécutives : la Saône au niveau de Fontaines sur Saône, l'Ardières au niveau de Beaujeu et enfin la Bourbre au niveau de Bourgoin-Jallieu. Des échantillons d'eau (instantanés) ont été prélevés en amont et en aval du rejet de STEU ; les effluents de chaque STEU (échantillons moyens 24h asservis au débit) ont également été collectés. Les micropolluants ciblés sont quantifiés dans la phase dissoute (eaux filtrées à 0,7 $\mu$ m).

- Au sujet des empreintes chimiques des STEU :

L'impact de la STEU peut être mis en évidence en comparant l'abondance relative des micropolluants (i.e. l'empreinte des concentrations) dans les effluents et dans les rivières, en amont et en aval des effluents (**Figure 14**). Les concentrations trop faibles mesurées en hormones estrogéniques n'ont pas permis de conclure sur ce sujet pour cette famille de substances. Nous nous focalisons donc ici sur les bêtabloquants. L'étude a été menée sur le site de la Bourbre qui est le plus touché par le rejet de STEU. Elle a montré la similarité des empreintes "bêtabloquants" dans les effluents et dans les eaux de rivière prélevées en aval immédiat, à 5 m du rejet. Au contraire, la composition des échantillons prélevés en aval éloigné, à 2 km du rejet, est très proche de celle des échantillons prélevés en amont, montrant ainsi un retour aux "conditions amont" à partir de 2 km.



**Figure 14 :** Abondance relative (%) des concentrations en bêtabloquants dans les effluents de la STEU de Bourgoin-Jallieu et dans la Bourbre en amont (upstream) et en aval (downstream) de l’effluent. D’après V. Gabet *et al.*, 2014.

- Au sujet de la persistance/atténuation des micropolluants dans les milieux aquatiques récepteurs :

Outre l’étude des gradients de concentrations entre amonts ( $C_{amont}$ ) et avals ( $C_{aval}$ ) de STEU (résultats non présentés ici), nous avons évalué l’atténuation de ces concentrations le long de la rivière, en considérant des avals plus ou moins éloignés des rejets de STEU. Le pourcentage d’atténuation est calculé comme suit :

$$Atténuation (\%) = \frac{(C_{aval1} - C_{amont}) - (C_{aval2} - C_{amont})}{(C_{aval1} - C_{amont})} \times 100$$

Avec  $C_{aval1}$ , la concentration en aval immédiat du rejet de STEU (à 5 m), et  $C_{aval2}$  la concentration en aval éloigné du rejet de STEU (à 20 m et 2 km dans l’Ardières et la Bourbre respectivement).

Une atténuation de 100% signifie que la substance a totalement disparu en aval 2, alors qu’une atténuation de 0% signifie que sa concentration reste la même entre aval 1 et aval 2 (substance persistante). Les concentrations trop faibles mesurées en hormones estrogéniques dans les rivières n’ont pas permis de conclure sur ce sujet pour cette famille de substances, nous nous focalisons donc ici sur les bêtabloquants.

Le **Tableau 9** rassemble ces résultats pour les sites de Bourgoin-Jallieu et Beaujeu.

**Tableau 9 :** Atténuation (%) des concentrations en bêtabloquants en aval des rejets de STEU.

STEU	Rivière	ACE	ATE	BIS	MET	NAD	PROP	SOT	TIM
Bourgoin Jallieu	Bourbre (aval2 à 2 km)	53	61	61	9	NC	5	51	NC
Beaujeu	Ardières (aval 2 à 20 m)	54	11	NC	NC	NC	NC	47	NC



NC : non calculable car trop proche des limites de quantification

D'après le **Tableau 9**, les bêtabloquants MET et PROP sont les plus persistants avec une atténuation faible, en dessous de 10% dans la Bourbre à Bourgoin-Jallieu. Les bêtabloquants ACE et SOT présentent les plus fortes atténuations (autour de 50%), sur les deux sites. Compte-tenu de la faible hydrophobie de SOT ( $\log K_{ow}$  de 0,37), on peut penser qu'il est éliminé par dégradation biotique ou abiotique dans la rivière, et ceci dès 20 m après le rejet de la STEU (site de Beaujeu). Concernant l'ACE, un peu plus hydrophobe ( $\log K_{ow}$  de 1,42), il est possible qu'il soit partiellement éliminé par sorption sur la matière particulaire. Le BIS est atténué à 60% dans la Bourbre, à 2 km en aval du rejet de la STEU de Bourgoin ; mais ce résultat ne peut pas être confirmé dans l'Ardière du fait de concentrations trop faibles quantifiées (proches des LQ). Aucune conclusion ne peut être donnée pour NAD et TIM du fait de concentrations trop proches des LQ. On remarque qu'ATE, très hydrophile ( $\log K_{ow}$  de -0,026) est atténué à 61% dans la Bourbre et seulement à 11% dans l'Ardières ; on peut supposer que cette substance est partiellement dégradée (plutôt que sorbée) et que les conditions de cette dégradation étaient meilleures dans la Bourbre que dans l'Ardière (distance du rejet, conditions biotiques et abiotiques). Une analyse complémentaire des matières particulaires (en suspension et sédimentées) pourrait donner des éléments supplémentaires d'interprétation. Compte tenu de la relative persistance de MET et PROP, ils peuvent être utilisés comme marqueurs d'effluents de station d'épuration dans les milieux aquatiques. Castiglioni *et al.*, (2006) a aussi étudié l'atténuation de micropolluants d'origine pharmaceutique (dont ATE) le long de la rivière Olona en Italie, à 100 m et 1000 m de rejets de STEU. Dans cette étude, il observe une perte d'ATE de 29%, ainsi que la détection d'ATE dans la matière particulaire (quantité non précisée). Vieno *et al.* (2006) a mené le même type d'étude dans la rivière Vantaa en Finlande : il observe la persistance (perte  $\leq 10\%$ ) d'ATE et SOT, substances hydrophiles, au contraire d'une élimination significative (perte  $\geq 60\%$ ) d'ACE et MET, substances relativement plus hydrophobes, le long de la rivière, jusqu'à 10 km du rejet de STEU. Ces résultats parfois contradictoires montrent la difficulté de telles études avec multiplication sur le terrain de facteurs pouvant influencer les résultats.

- Au sujet de l'évaluation du risque lié aux rejets de STEU dans les milieux aquatiques récepteurs :

A partir des "valeurs mesurées de concentration dans le milieu" (i.e. MEC, measured environmental concentration) et des "valeurs prédites de concentration sans effet" (i.e. PNEC, predicted non effect concentration) collectées dans la littérature (Stuer-Lauridsen *et al.*, 2000 ; Ferrari *et al.*, 2004 ; Cleuvers, 2005 ; Garric *et al.*, 2006), une évaluation des risques a été menée sur les 3 sites étudiés. Cette évaluation du risque a été complétée à l'aval de 12 STEU du projet AMPERES (numérotées de 1 à 12 dans le **Tableau 10**), pour lesquelles nous avons calculé des "valeurs prédites de concentrations dans le milieu" (i.e. PEC, predicted environmental concentration) à partir de concentrations mesurées dans les effluents de sortie, de flux hydrauliques en sortie de STEU (4<sup>ème</sup> colonne du **Tableau 10**) et des flux hydrauliques minorés dans les rivières réceptrices (i.e. flux le plus faible enregistré sur 5 ans correspondant au pire cas possible en terme de risque environnemental, 5<sup>ème</sup> colonne du **Tableau 10**). Des quotients de risque, correspondant à des ratios MEC/PNEC pour les 3 sites autour de Lyon ou PEC/PNEC pour les 12 sites en aval des STEU d'AMPERES, ont été calculés (**Tableau 10**, les 4 colonnes de droite). Si le quotient de risque est supérieur à 1, alors il existe un risque environnemental, sinon, le risque environnemental est négligeable. Cette évaluation des risques s'inspire de la méthode EMEA (Agence européenne pour l'évaluation des médicaments). Elle n'a pu être menée que pour les micropolluants pour lesquels nous

dispositions d'une valeur de PNEC, à savoir la somme des hormones estrogéniques, ACE, ATE, MET et PROP.

Concernant la somme des hormones estrogéniques, les quotients de risque sont généralement inférieurs à 1 avec des risques environnementaux faibles, excepté pour un site : la Saône en aval de la STEU de Fontaine sur Saône. Sur ce site, le risque s'explique par une concentration atypique d'estriol à  $25,9 \text{ ng.L}^{-1}$ , soit plus de 5 fois supérieure à la PNEC (ratio MEC/PNEC de 5,5). Concernant les 4 bêtabloquants, seul le propranolol a un quotient de risque supérieur à 1, et donc présente un risque environnemental, sur 5 des 15 sites étudiés. Ces 5 sites correspondent aux STEU dont les effluents sont les moins dilués dans les rivières en aval, avec un facteur de dilution maximum de 2 (6<sup>ème</sup> colonne du **Tableau 10**). D'après le **Tableau 10**, le propranolol présente un risque pour les STEU avec un facteur de dilution de l'effluent dans la rivière inférieur ou égal à 13. Au contraire, l'aténolol, l'acébutolol et le métoprolol avec des quotients de risque inférieurs à 0,1, ne représentent pas de risque pour l'environnement. Cependant, même si le risque associé à un micropolluant est faible, chaque substance contribue au potentiel toxique global du à l'ensemble des substances présentes dans l'environnement (effets additifs ou synergiques possibles).

☛ Les publications scientifiques relatives à ces résultats sont les suivantes : Thèse de V. Gabet (2009) ; V. Gabet-Giraud *et al.*, Environ Sci Pollut Res. (2014).

**Tableau 10** : Evaluation du risque lié à la présence d'estrogènes et de bêtabloquants dans les rivières en aval de STEU, pour 15 sites en France.

WWTP	River	Population equivalent (PE)	WWTP outflow (m <sup>3</sup> /d)	5 years lowest water flow discharges (m <sup>3</sup> /s)	Calculated dilution factor	MEC (mean value) or PEC (ng/L)										MEC/PNEC ou PEC/PNEC ratio			PROP
						E1	$\alpha$ E2	$\beta$ E2	E3	EE2	ACE	ATE	MET	PROP	Sum of estrogens	ACE	ATE	MET	
<b>Beaujeu</b>	Ardières	2 900	750	0.11	13	1.5	/	/	/	/	19.0	36.2	0.9	3.2	0.3	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.3
<b>Bourgoin</b>	Bourbre	78 000	17 500	0.44	2	1.8	/	/	/	/	76.3	94.4	8.8	17.0	0.4	< 0.1	< 0.1	< 0.1	1.7
<b>Jallieu</b>																			
<b>Fontaines sur Saône</b>	Saône	30 000	6 500	40	532	1.6	/	/	25.9	/	44.7	51.7	6.9	8.4	5.5	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.8
<b>1</b>	Maurepas	36000	4430	0.11	2	3.1	/	/	/	/	18.1	400	28.9	179	0.6	< 0.1	0.1	< 0.1	17.8
<b>2</b>	Seine	250000	26737	63.0	204	0.3*10 <sup>-2</sup>	/	/	/	/	0.2	2.0	1.2	1.2	0.0	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.1
<b>3</b>	Maldroit	50000	6486	0.09	1	3.9	/	/	/	/	155	277	34.9	217	0.8	< 0.1	< 0.1	< 0.1	21.7
<b>4</b>	Gave of Pau	110000	14513	14.0	83	0.9*10 <sup>-2</sup>	/	/	/	/	1.2	7.3	1.6	1.9	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.2
<b>5</b>	Vallon St Antoine	24000	1459	0.78	46	0.4*10 <sup>-2</sup>	/	/	/	/	3.6	9.7	0.5	2.6	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.3
<b>6</b>	Bouillide	26000	3750	0.02	1	0.8	/	/	/	/	518	1378	165	342	0.2	< 0.1	0.2	< 0.1	34.2
<b>7</b>	CanteRane	1000	81	0.03	34	1.5	0.2	0.3	0.7	/	/	/	/	2.2	0.5	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.2
<b>8</b>	Ardières	2900	674	0.10	13	0.6	/	/	/	/	15.6	55.7	2.3	26.3	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	2.6
<b>9</b>	Rhône	13000	1061	600	48860	0.3*10 <sup>-3</sup>	/	0.5*10 <sup>-4</sup>	/	/	0.4*10 <sup>-2</sup>	0.2*10 <sup>-1</sup>	0.1*10 <sup>-1</sup>	0.3*10 <sup>-2</sup>	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
<b>10</b>	Rhône	700000	312767	600	166	0.4*10 <sup>-1</sup>	/	/	/	/	8.2	1.2	1.2	1.2	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.1
<b>11</b>	Rhône	88000	7150	600	7250	0.1*10 <sup>-2</sup>	0.3*10 <sup>-3</sup>	0.4*10 <sup>-3</sup>	0.7*10 <sup>-2</sup>	0.3*10 <sup>-3</sup>	0.4	0.3	0.1	0.1	0.0	< 0.1	0.0	0.0	0.0
<b>12</b>	Arvan	17000	1198	0.74	54	0.1	/	0.3	0.6	/	15.8	8.9	5.0	3.6	0.2	< 0.1	0.0	0.0	0.4

/ : < limite de quantification.

PNEC: 5 ng.L<sup>-1</sup> pour la somme des hormones estrogéniques (Stuer-Lauridsen *et al.*, 2000), 1250000 ng.L<sup>-1</sup> pour ACE (Garric *et al.*, 2006), 7900 ng.L<sup>-1</sup> pour ATE (Cleuvers, 2005), 310000 ng.L<sup>-1</sup> pour MET (Cleuvers, 2005) et 10 ng.L<sup>-1</sup> pour PROP (Ferrari *et al.*, 2004).

WWTP : station d'épuration des eaux.

### *II.2.2. Essai de caractérisation de la qualité des eaux à l'échelle d'un bassin : le bassin de l'Orge (région parisienne)*

Dans le cadre du programme PE-Piren Seine (PR10), en étroite collaboration avec les laboratoires LSPE (Laboratoire Santé Publique – Environnement) de l'Université Paris Sud 11, et du laboratoire d'Hydrologie et Environnement – EPHE de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, nous avons mené une caractérisation du potentiel perturbateur estrogénique dans les eaux à l'échelle du bassin de l'Orge (d'une surface de 952 km<sup>2</sup>, au sud de Paris). La stratégie d'analyse combinait 2 types d'approche, chimique et biologique. Mais l'aspect plus original ici concerne la stratégie d'échantillonnage, particulièrement réfléchi, de l'Orge et de ses affluents (en amont de la Seine). En amont, le bassin de l'Orge est rural et recouvert de terres agricoles, alors qu'il est entièrement urbanisé en aval. Les points d'échantillonnage ont été sélectionnés par les partenaires parisiens de façon à cerner les amonts et avals des sources potentielles de pollution, à savoir les agglomérations, les effluents de STEU, les déversoirs d'orage, une zone de marais et les affluents des rivières Orge, Yvette et Remarde. Ces résultats ne sont pas détaillés ici. Ils sont publiés (cf. les références ci-dessous) et sont évoqués dans la partie "Perspectives".

☛ Cf. Miège C. *et al.*, TrAC, 28, 2 (2009c) 186-195.

### *II.2.3. Evaluation de la qualité du Rhône, en amont et aval de Lyon, par la mesure de micropolluants hydrophobes prioritaires et émergents dans des poissons*

Dans le cadre du programme Action 25 bis ONEMA (PR9), en partenariat avec les laboratoires de recherche EPHE de l'UPMC, EPOC-LPTC de l'Université de Bordeaux 1, LEHNA de l'Université de Lyon 1, LABERCA-ONIRIS, et de l'Université d'Aarhus au Danemark, nous avons évalué la qualité des eaux sur 3 sites du Rhône en amont et aval de Lyon, par la mesure de 34 contaminants hydrophobes : 5 alkylphénols, le bisphénol A-BPA, 9 polybromodiphényléthers-PBDE, 14 perfluorés, 3 isomères de l'hexabromocyclododécane-HBCD, l'hexachloro-benzène-HCB et l'hexachloro-butadiène-HCBD) dans 49 échantillons de poissons de rivière (des échantillons d'individus et des échantillons de pools d'individus) représentant 4 espèces, i.e. le barbeau (*Barbus barbus*), la brème commune (*Abramis brama*), la brème blanche (*Blicca bjoerkna*) et le chevaine (*Squalius cephalus*). Les concentrations (en ng.g<sup>-1</sup>, poids sec) des 34 micropolluants dans les 32 échantillons de pools de poissons sont reportées dans le **Tableau 11**. Les abréviations utilisées dans le texte qui suit pour nommer les 34 micropolluants sont explicitées sous le **Tableau 11**.

Les principales conclusions sont les suivantes :

- La brème commune et le barbeau sont les meilleurs bioindicateurs pour la surveillance chimique des eaux (bioaccumulation plus élevée et plus grand nombre de micropolluants détectés), au contraire du chevaine.

-Plusieurs micropolluants ont été quantifiés systématiquement, dans tous les échantillons : 4-NP,  $\alpha$ -HBCD, les 6 PBDE n°28, 47, 99, 100, 153, 154, PFOS et PFDA. D'autres n'ont été quantifiés dans aucun des échantillons : HCBD, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFBS, PFHxS, PFHpS, PBDE205, 4-NP2EO, 4-NP1EC.

- Si l'on se réfère aux NQE proposées dans le biote pour HCB, HCBD, HBCD, PFOS et pour la somme des 6 PBDE n°28, 47, 99, 100, 153, 154 (valeurs respectivement de 10, 55, 167, 9.1 et  $8.5 \times 10^{-3}$  ng.g<sup>-1</sup> de poids frais, soit respectivement environ de 50, 275, 835, 45.5 et  $42.5 \cdot 10^{-3}$  ng.g<sup>-1</sup> de poids sec) :

\* La concentration de HCB, HCBD et HBCD dans les filets de poissons ne dépasse jamais les NQE.

\* Sur les 32 échantillons de pools de poissons, 23 ont une concentration en PFOS au-dessus des NQE (jusqu'à 6 fois au-dessus).

\* Dans tous ces échantillons, la concentration en PBDE dépasse les NQE (jusqu'à 4000 fois plus, avec la somme des 6 PBDE variant entre 4,5 et 182 ng.g<sup>-1</sup> de poids sec).

\* Si l'on se réfère aux directives européenne de 2008 et 2013 (CE 2008, CE 2013), l'intérêt de prioriser les micropolluants émergents  $\alpha$ -HBCD et le PFOS est confirmé. La pertinence de conserver le statut prioritaire pour HCBD, jamais quantifié dans les 32 échantillons de pools de poissons, mérite d'être réévaluée.

- Pour améliorer la comparabilité des résultats disponibles dans la littérature, il est important que les informations sur le taux d'humidité (ou le ratio poids frais / poids sec), le taux lipidique et la concentration de chaque micropolluant (pas seulement les sommes de concentrations) soient systématiquement renseignées. Par ailleurs, même si la question de l'analyse d'autres parties du poisson (comme le foie pour les perfluorés) émerge, il nous semble important, pour des raisons pratiques et de comparabilité des données, de conserver un échantillon de référence pour le poisson, à savoir les filets.

- Encore trop peu d'informations sont disponibles sur le bruit de fond de la contamination, dans des sites de référence (i.e. des sites non pollués). Pour la surveillance de l'état chimique des eaux, ce type d'étude est nécessaire afin de mieux évaluer le caractère pollué ou non des sites sur lesquels les poissons sont prélevés et analysés.

☛ Ces résultats ont fait l'objet d'une publication : Miège C. *et al.*, *Anal. and Bioanal. Chem.* 404/9 (2012) 2721-2735.

**Tableau 11** : Concentrations (en ng.g<sup>-1</sup>, poids sec) des 34 micropolluants dans 32 échantillons de pools de poissons. Taux d'humidité moyen des échantillons de pools de poissons : 77 ± 3% (n = 32). D'après Miège *et al.*, 2012.

C ng/g dw	All fish species (n=32)						Barbel ( <i>Barbus barbus</i> ) (n=8)				Common bream ( <i>Abramis brama</i> ) (n=9)				White bream ( <i>Blicca bjoerkna</i> ) (n=5)				Chub ( <i>Squalius cephalus</i> ) (n=10)			
	Mean	SD	Median	Min	Max	n>LQ	Mean	SD	Median	n>LQ	Mean	SD	Median	n>LQ	Mean	SD	Median	n>LQ	Mean	SD	Median	n>LQ
HCB	3,8	5,4	1,1	<1,0	19,7	18	4,0	5,9	1,1	5	5,1	7,9	1,1	5	6,4	4,0	7,8	5	1,1	2,2	<<1,0	3
HCBD						0				0				0				0				0
PFBA						0				0				0				0				0
PFPeA						0				0				0				0				0
PFHxA						0				0				0				0				0
PFHpA						0				0				0				0				0
PFOA	0,1	0,2	<<0,2	<0,2	0,6	5				0	0,2	0,3	<<0,2	4	0,1	/	<<0,2	1				0
PFNA	11,9	18,0	0,9	<0,5	53,2	17	7,0	11,3	<<0,5	4	14,9	22,3	0,9	6	26,2	28,1	28,6	3	6,1	11,7	<<0,5	4
PFDA	4,7	2,3	4,0	1,9	12,3	32	5,6	2,5	5,7	8	4,5	1,5	4,0	9	3,5	1,0	3,6	5	4,8	3,1	6,0	10
PFUnA	128,7	230,7	2,0	<2,0	865,6	16	210,8	301,6	2,9	6	47,8	77,0	<<2,0	4	93,2	96,4	119,5	3	166,3	352,1	<<2,0	3
PFDoA	10,5	10,2	7,1	<0,7	40,3	31	16,1	13,5	11,9	7	7,6	3,8	7,1	9	8,0	5,8	11,9	5	10,0	12,4	3,1	10
PFBS						0				0				0				0				0
PFHxS						0				0				0				0				0
PFHpS						0				0				0				0				0
PFOS	84,5	61,8	70,4	15,7	308,9	32	100,7	65,9	66,8	8	121,1	75,3	95,3	9	73,0	32,6	75,0	5	44,3	28,4	33,9	10
PFDS	1,5	1,4	1,5	<1,0	5,0	21	1,7	1,9	1,8	5	2,1	0,7	2,1	9	1,1	1,2	1,3	3	0,8	1,5	<<1,0	4
PBDE 28	1,1	1,2	0,6	0,01	3,9	32	0,2	0,2	0,1	8	1,3	1,1	0,7	9	2,3	1,5	2,9	5	1,0	1,0	0,6	10
PBDE 47	33,3	28,3	22,8	2,1	124,4	32	37,9	19,4	34,5	8	47,0	32,8	37,2	9	51,2	29,9	53,9	5	8,4	6,6	5,5	10
PBDE 99	0,4	0,9	0,1	0,03	4,1	32	0,6	1,3	0,1	8	0,1	0,05	0,1	9	1,1	1,7	0,4	5	0,2	0,2	0,1	10
PBDE 100	11,9	10,8	6,8	1,5	39,7	32	9,6	7,0	6,8	8	16,2	13,1	10,8	9	18,2	13,4	20,4	5	6,9	7,6	4,0	10
PBDE 153	1,1	1,0	1,0	0,1	5,0	32	1,2	0,9	0,8	8	1,8	1,4	1,5	9	1,2	0,5	1,1	5	0,5	0,6	0,1	10
PBDE 154	1,9	1,9	1,4	0,2	10,2	32	1,9	0,8	1,5	8	3,1	2,9	3,2	9	1,8	1,1	1,4	5	0,8	0,7	0,5	10
PBDE 183	0,01	0,02	<<0,02	<0,02	0,11	4				0	0,003	/	<<0,02	1	0,03	0,06	<<0,02	2	0,002	/	<<0,002	1
PBDE 205						0				0				0				0				0
PBDE 209	0,4	1,0	<<0,1	<0,1	4,8	6				0	0,6	1,8	<<0,1	3	0,1	/	<<0,1	1	0,3	1,0	<<0,1	2
Sum 6 PBDE	49,8	40,5	35,5	4,5	182,5	32	51,5	25,1	44,3	8	69,4	49,8	51,6	9	75,8	42,4	88,0		17,8	15,8	11,4	10
4t-OP	68,9	70,3	54,0	<20,0	343,0	27	41,0	24,5	37,0	7	70,8	26,4	70,0	9	71,8	85,1	54,2	4	88,1	111,0	43,0	7
4-NP	97,7	49,0	82,6	22,8	223,9	32	65,8	22,6	66,1	8	126,4	58,5	129,7	9	105,7	50,9	92,5	5	93,2	43,4	73,1	10
4-NP1ED	10,2	31,4	<<20,0	<20,0	153,0	6	22,5	70,9	<<20,0	2	9,6	25,3	<<20,0	2	11,9	21,2	<<20,0	2				0
4-NP2ED						0				0				0				0				0
4-NP1EC						0				0				0				0				0
BPA	13,7	21,1	<<20,0	<20,0	79,0	12	3,2	/	<<20,0	1	19,8	20,9	25,0	5	9,6	16,8	<<20,0	2	18,6	30,7	<<20,0	4
alpha-HBCD	137,4	194,0	44,8	1,7	766,4	32	209,7	225,9	103,9	8	198,3	262,0	85,2	9	100,9	104,1	52,6	5	43,0	71,8	5,8	10
beta-HBCD	1,8	2,4	1,4	<0,12	9,6	20	3,4	3,2	2,0	7	2,0	3,0	0,3	5	1,5	1,0	1,5	4	0,6	1,0	<<0,12	4
gamma-HBCD	2,0	3,9	<<0,12	<0,12	14,6	15	3,4	4,7	0,7	5	2,1	5,6	<<0,12	3	2,4	5,8	<<0,12	2	0,4	0,7	<<0,12	5

Les abréviations utilisées pour nommer les micropolluants (1<sup>ère</sup> colonne à gauche) signifient (de haut en bas) : HCB : hexachloro-benzène ; HCBd : hexachloro-butadiène ; PFBA : perfluorobutanoic acid ; PFPeA : perfluoropentanoic acid ; PFHxA : perfluorohexanoic acid ; PFHpA : perfluoroheptanoic acid ; PFOA : perfluorooctanoic acid ; PFNA : perfluorononanoic acid ; PFDA : perfluorodecanoic acid ; PFUnA : perfluoroundecanoic acid ; PFDoA : perfluorododecanoic acid ; PFBS : perfluorobutanesulfonate potassium ; PFHxS : perfluorohexanesulfonate potassium ; PFHpS : perfluoroheptanesulfonate potassium ; PFOS : perfluorooctanesulfonate potassium ; PFDS : perfluorodecanesulfonate potassium ; PBDE : polybromodiphényléther ; 4-t-OP : 4-tert-octylphenol ; 4-NP : 4-nonylphenol ; 4-NP1EO : 4-nonylphenol-monoethoxylate ; 4-NP2EO : 4-nonylphenol-diethoxylate ; 4-NP1EC : 4-nonylphenoxyacetic ; BPA : acide bisphenol A ; HBCD : hexabromocyclododécane (isomères  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ ).

La somme des 6 PBDE correspond à la somme des PBDE n°28, 47, 99, 100, 153, 154

Des NQE ont été proposées dans le biote pour HCB, HCBd, HBCD, PFOS et pour la somme des PBDE n°28, 47, 99, 100, 153, 154. Les valeurs de ces NQE sont respectivement de 10, 55, 167, 9.1 et  $8.5 \times 10^{-3}$  ng.g<sup>-1</sup> de poids frais, soit respectivement environ de 50, 275, 835, 45.5 et  $42.5 \cdot 10^{-3}$  ng.g<sup>-1</sup> de poids sec.

#### II.2.4. Vers la prédiction du devenir des micropolluants dans les eaux

Dans le cadre du Réseau d'Animation Scientifique "Ecodynamique des Micropolluants" initié par l'INRA (P. Benoit) en 2007, et du programme Typol (PR7) mené en partenariat avec les UMR EGC, PESSAC, LBE, LISAH, Agronomie & Environnement, MGS, Xénobiotiques de l'INRA, de l'Ecole d'Ingénieurs de Purpan à Toulouse et de l'ANSES, une réflexion a été menée autour d'une démarche typologique qui permettrait de faire émerger des molécules représentatives de grands groupes de micropolluants organiques. Pour cela, l'idée était d'utiliser des descripteurs moléculaires, propriétés intrinsèques des molécules, et des relations de type QSAR (Quantitative Structure Activity Relationships). Ces descripteurs moléculaires peuvent être constitutionnels (nature et nombre d'atomes, poids moléculaire, ...), géométriques en 2 ou 3 dimensions (surface, volume), topologiques (indices de connectivité), relatifs à la chimie quantique (moment dipolaire, polarisabilité, énergies électroniques, ...). Les micropolluants ne doivent plus être classés par famille chimique, mais selon des propriétés directement liées à un comportement ou processus d'intérêt (e.g. volatilisation, sorption, biodégradation, photodégradation, toxicité, bioaccumulation, ...), qui est lui-même décrit par un ou plusieurs paramètre(s) environnemental(aux) (e.g. pour le processus biodégradation : temps de demi-vie ou biodégradabilité aérobie, ou demande chimique en oxygène, ...). La nécessité d'une telle démarche est ressentie devant le nombre et la diversité des micropolluants organiques potentiellement présents dans l'environnement et l'impossibilité d'étudier chacun au cas par cas. Le résultat attendu de ce travail collectif est une méthodologie permettant d'aboutir à la définition et au choix de micropolluants "modèles" selon des critères phénoménologiques (comportements différents) et opérationnels (intensités des risques actuels ou futurs). Cette méthodologie concerne *a priori* l'ensemble des micropolluants organiques existants ou potentiels et serait appliquée à terme, à un certain nombre de questions touchant à la protection de la santé et de l'environnement auxquelles nous sommes ou serons amenés à répondre dans des contextes très divers (agriculture, déchets, traitement de l'eau, milieu périurbain, sites pollués par exemple).

Les principaux résultats de ce travail collectif qui devrait encore se poursuivre, sont :

- Un prototype d'outil, la base de données Typol, destinée à classer des micropolluants en fonction d'un processus d'intérêt. Cette base Typol, développée par le LBE (INRA Narbonne), est construite sous un système de gestion de bases de données relationnelles (SGBD-R) MySQL. Il est prévu, à terme, qu'elle soit ouverte au public (via internet grâce à l'application PHPMyAdmin qui sert à administrer à l'aide d'une interface web une base de données MySQL ou via le logiciel R avec le package RODBC, version 1.0-4). La base Typol est aujourd'hui renseignée pour plus d'une centaine de micropolluants, essentiellement des pesticides. Elle est encore en phase de test.

- Une revue bibliographique sur la prédiction du devenir des micropolluants organiques dans l'environnement à partir de leurs propriétés moléculaires. Cette revue, basée sur plus de 350 papiers scientifiques (350 sélectionnés sur plus de 600 lus), a consisté à faire l'état des lieux des QSAR existants (790 équations recensées) et des descripteurs moléculaires utilisés (686 recensés). Elle a permis aussi d'identifier :

- (i) les processus qui sont bien décrits (e.g. sorption, biodégradation, photolyse) et ceux qui le sont très peu (e.g. ceux qui décrivent des processus dans l'atmosphère, comme la photodégradation).



(ii) les 5 descripteurs moléculaires qui permettent de décrire le plus grand nombre de processus (descripteurs à caractère plus universel), à savoir ceux relatifs aux énergies orbitales ( $E_{\text{HOMO}}$  et  $E_{\text{LUMO}}$ ), à la polarisabilité ( $\alpha$ ) et au poids moléculaire ( $M_w$ ).

• Ces résultats, très peu détaillés ici, sont publiés dans : L. Mamy *et al.*, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45/12 (2015) 1277-1377.

## PERSPECTIVES DE RECHERCHES

Pour clore cet exposé scientifique, je présente quelques pistes de recherche à venir, pour la plupart déjà engagées. Ces pistes concernent les Axes 1 et 2 à la fois, puisque la recherche sur l'occurrence et le devenir des micropolluants organiques dans les STEU et les milieux aquatiques récepteurs est basée sur des outils d'analyse et d'échantillonnage que nous faisons évoluer sans cesse en fonction de l'avancée des connaissances qui s'accompagne de nouveaux besoins (i.e. besoin de développer de nouveaux EIP pour les micropolluants orphelins, comme les hydrophiles et ionisés ; besoin de développer des protocoles d'analyse pour de nouveaux micropolluants émergents ciblés ; besoin d'abaisser les seuils de quantification pour certains micropolluants, comme les hormones qui ont un effet perturbateur endocrinien à très faible concentration ; besoin d'identifier de nouveaux micropolluants d'intérêt pour anticiper la surveillance de demain ; besoin d'évaluer de nouveaux procédés de traitement basés sur des processus optimisés d'élimination ; besoin d'une caractérisation toujours plus pertinente des pollutions, ...). Et, nous devons rester critiques sur ces outils puisqu'ils conditionnent et orientent la connaissance produite sur les micropolluants.

### I. Etudier les micropolluants urbains nouvellement sélectionnés

Il s'agit ici d'étudier leur occurrence et flux dans les STEU et milieux aquatiques récepteurs, ainsi que leur partition entre les phases dissoutes et particulaires, et leur élimination par les procédés de traitement des eaux usées et des boues.

Ces recherches permettront aussi de nourrir la réflexion sur la priorisation des substances dans le cadre de la réglementation DCE.

#### *1.1. Les micropolluants réfractaires au traitement des eaux usées domestiques*

Comme mentionné Axe 1.I, une méthode multi-résidus "urbain" a été développée pour analyser les micropolluants mis en évidence dans les projets AMPERES, ARMISTIQ et ECHIBIOTEB (48 au total dont 34 pharmaceutiques, 9 pesticides urbains et 5 métabolites) comme réfractaires aux procédés secondaires et tertiaires d'épuration des eaux usées. Les protocoles d'analyse ont été développés pour différentes matrices : les eaux, les matières en suspension, le biote et les POCIS.

Ces analyses sont déjà mises en œuvre dans le cadre de la thèse de B. Mathon, co-encadrée avec J-M. Choubert et M. Coquery, dans des projets en cours sur les traitements des eaux usées :

- par des procédés tertiaires d'ozonation (projet Micropolis-Procédés<sup>6</sup>) ;
- dans des Zones de Rejets Végétalisés (ZRV, projet ZRV-Marguerittes<sup>7</sup>). Ces zones non réglementées entre les rejets de STEU et les milieux aquatiques récepteurs se développent depuis 10 ans (plus de 500 ouvrages répertoriés en 2011, sur notre

---

<sup>6</sup> Projet Micropolis-Procédés : 2013-2016, "Élimination des substances prioritaires et émergentes des eaux résiduaires par Ozonation et Biofiltration (post-dénitrification) - Évaluation technique, économique et environnementale de la filière tertiaire et modélisation pour la prévision des performances", coord. Suez Environnement : Ywann PENRU, financement Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse.

<sup>7</sup> Projet ZRV-Marguerittes : 2013-2018, "Les Zones de Rejet Végétalisées de type Bassin", coord. Irstea : C Boutin, financement ONEMA.

territoire). Et il est aujourd'hui nécessaire de confirmer ou non le bien-fondé de ces zones dont la conception et le dimensionnement ne sont pas établis.

L'objectif de cette thèse en cours est de quantifier les constantes cinétiques de dégradation (par photolyse directe ou indirecte et par ozonation) des traceurs urbains par la mise en place d'expérimentations en laboratoire (photolyse directe), en pilote (ozonation) et *in situ* (photodégradation indirecte et directe) L'objectif est aussi de tester différentes conditions opératoires et d'identifier celles pour une dégradation optimum de ces micropolluants. Il est prévu d'étudier les relations entre structures physico-chimiques des molécules et leur aptitude à être dégradés. Il est aussi prévu, sous la direction de J-M. Choubert, de créer et de tester deux modèles mathématiques simples : l'un pour prédire la photodégradation des micropolluants ciblés dans la colonne d'eau d'une ZRV de type bassin ; et l'autre pour prédire l'ozonation des micropolluants dans un effluent de type secondaire en tenant compte du transfert de l'ozone gazeux et de la consommation de l'ozone par l'effluent.

A la suite de la thèse de B. Mathon (soutenance prévue fin 2016), il sera intéressant de poursuivre ces recherches avec l'étude de l'influence de différents types de matières organiques dissoutes dans la colonne d'eau sur la photodégradation des micropolluants (en conditions contrôlées, en laboratoire). Cette voie de recherche sera construite avec M. Masson (Irstea, LAMA), qui porte, au sein de notre équipe LAMA, cette thématique sur la physico-chimie des milieux aquatiques et l'influence des matières organiques sur les pollutions.

Enfin, il est également prévu de mettre en œuvre l'analyse de ces micropolluants réfractaires aux procédés d'épuration des eaux usées, dans le cadre du programme OSR<sup>8</sup> pour quantifier leur présence dans les particules en suspension du Rhône et les flux que cela représente à l'échelle du Rhône.

### *1.2. Les hormones, perturbateurs endocriniens*

Depuis 2005, nous avons étudié la présence et le devenir de 5 hormones estrogéniques (estrone, 17 $\alpha$ -estradiol, 17 $\beta$ -estradiol, estriol et éthinylestradiol) dans le cadre de divers projets (cf. **Annexe 3**, projets PR1, PR2, PR3, PR4, PR8, PR10, PR11, PR13, PR14). Or, nous savons que de nombreuses autres hormones sont présentes dans l'environnement et qu'elles sont responsables d'autres types d'effets de perturbation endocrinienne (notamment les hormones androgènes, progestagènes et stilbènes). Comme mentionné dans l'Axe 1.I, une nouvelle méthode "multi-résidus hormones" a été développée, avec P. Bados, dans les eaux (19 substances, dont des androgènes, des progestagènes, des estrogènes et stilbènes). L'objectif est maintenant de produire de la connaissance sur ces micropolluants perturbateurs endocriniens, sur lesquels il existe aujourd'hui très peu de données de concentration dans les eaux usées et les milieux aquatiques.

Cette méthode va être appliquée dans un projet en cours sur les ZRV de type fossés et prairies (projet Biotrytis<sup>9</sup>). L'objectif est de quantifier les concentrations en phase dissoute et particulaire (étude de la partition), d'évaluer leur élimination et de comprendre les processus de cette élimination dans le contexte d'une ZRV de type fossés et prairies.

---

<sup>8</sup> Programme OSR (Observatoire des sédiments du Rhône, <http://www.graie.org/osr/>), phase 4 (2015-2017), financé au titre du Plan Rhône. C'est l'un des observatoires de la Zone Atelier du Bassin du Rhône (ZABR).

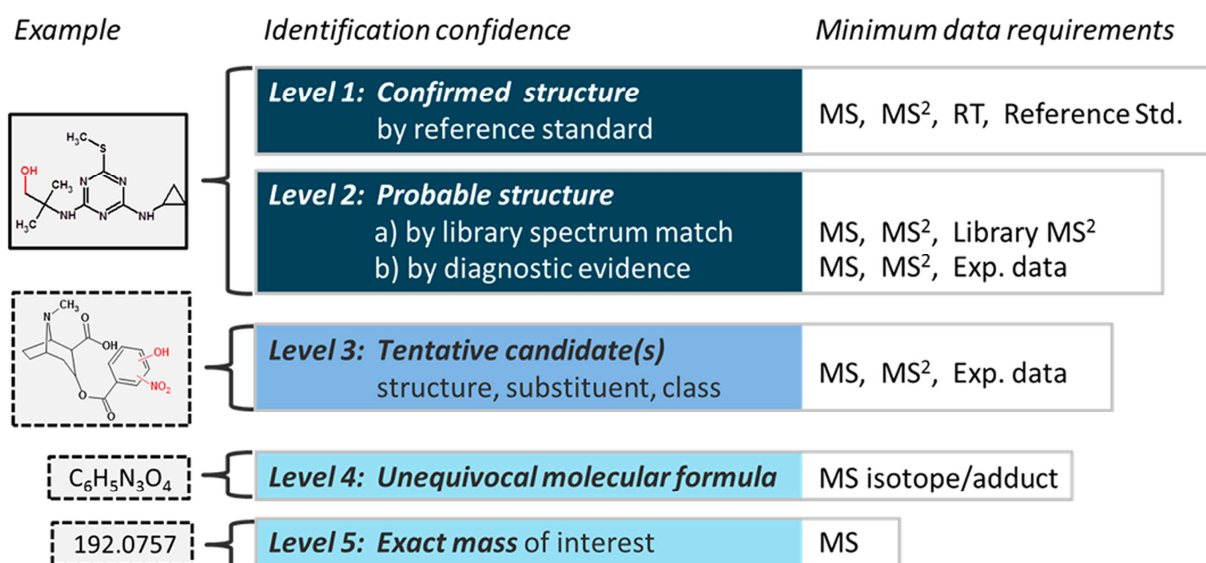
<sup>9</sup> Projet ZRV-Biotrytis : 2013-2018, Les Zones de Rejet Végétalisées de type Fossés, Prairies, coord. Irstea : J-M. Choubert, financement ONEMA,

## II. Identifier les produits de dégradation (PDD) des micropolluants urbains sélectionnés : stratégie "suspected-target screening"

Dans le cadre de la thèse de B. Mathon, et des projets Micropolis-Procédés et ZRV-Marguerittes mentionnés dans le paragraphe "Perspective I.1.", nous nous intéressons également à la formation des produits de dégradation (PDD) issus de la photolyse ou de l'ozonation. Du point de vue de leur toxicité et de leur persistance, ces PDD peuvent être tout aussi préoccupants pour l'environnement que les micropolluants parents. La recherche ou "screening" des PDD fait l'objet d'un développement en cours avec P. Bados sur un appareil de chromatographie en phase liquide ultra-haute performance (UPLC, modèle Waters ACQUITY H-Class) couplée à la spectrométrie de masse haute résolution à temps de vol (HRMS/QTOF, modèle Waters Xevo G2-S). Parmi les 48 micropolluants urbains de la méthode multi-résidus, et sur la base d'une étude bibliographique menée par B. Mathon, nous avons sélectionné 12 molécules modèles pour lesquelles nous avons construit et renseigné une base de données associée à notre spectromètre de masse QTOF (pour les molécules parents et plus de 150 PDD identifiés dans la littérature : masse exacte (et donc formule brute), logKow, log Dow (à pH 2,7) et structure moléculaire). Pour la partie extraction avant analyse par UPLC-HRMS/QTOF, l'enjeu est d'être le moins sélectif possible et d'extraire le maximum des molécules présentes dans l'échantillon. Pour cela, nous allons tester un protocole basé sur la publication de Laven *et al.*, 2009.

La stratégie analytique mise en place pour les objectifs de thèse de B. Mathon, stratégie encore en réflexion et sujette à être améliorée/optimisée, a déjà fait l'objet d'une présentation à un colloque (P. Bados *et al.*, 2015). Il s'agit d'une stratégie dite "suspected-target screening", car la recherche est guidée par des hypothèses sur des produits suspectés (nous allons chercher des produits issus de la dégradation de molécules parents dont nous connaissons les structures chimiques). A l'inverse, avec la stratégie dite "non-target screening", la recherche n'est plus guidée par des produits suspectés, le champ des molécules à identifier est beaucoup plus large. Dans notre stratégie, nous nous attachons à distinguer les différents niveaux de confiance associés à l'identification des PDD, tels que définis par E. L. Schymanski *et al.* (2014), **Figure 15** :

- Niveaux 1 et 2 : confiance élevée sur l'identification de la molécule grâce à sa confirmation par l'analyse d'un étalon commercial (niveau 1), ou grâce au contexte expérimental (cas d'études en milieux contrôlés avec dopage en micropolluants parents) et au spectre de masse en librairie (niveau 2) ;
- Niveau 3 : confiance moyenne, la molécule est possiblement identifiée sur la base de sa fragmentation, de ses propriétés de rétention chromatographique et du contexte expérimental. Mais, tant qu'il n'y a pas de spectre de masse dans la base de données, ni d'étalon commercial pour confirmer ce résultat, cela reste une hypothèse de travail ;
- Niveaux 4 et 5 : confiance limitée, le résultat du screening est restreint à une formule brute basée sur la masse mesurée et la fragmentation observée (niveau 4), ou le résultat est une masse sans qu'on sache l'associer à une formule brute et encore moins à une molécule (niveau 5).



**Figure 15 :** Proposition de niveaux de confiance associés à l'identification de nouvelles substances par spectrométrie de masse haute résolution. D'après E.L. Schymanski *et al.* (2014). MS<sup>2</sup> est supposé représenter toute forme de fragmentation en masse.

Bien que les technologies couplant la chromatographie en phase liquide ultra-haute performance et la spectrométrie de masse haute résolution existent depuis de nombreuses années, les stratégies de non-target screening ou suspected-target screening sont encore très peu maîtrisées et très peu développées dans le domaine des sciences environnementales. La phase de traitement des données issues de ces technologies reste complexe. Il s'agit encore d'une enquête fastidieuse à mener, presque exclusivement à titre d'expert (comme au temps des enquêtes policières avant la police scientifique). Il reste encore à développer des méthodologies et des outils (en collaboration avec les constructeurs) pour faciliter et automatiser ces enquêtes, notamment au niveau des logiciels (combinant les prédictions de fragmentation en spectrométrie de masse et de rétention chromatographique) et des bases de spectres de masses à rendre accessible à tous. Au laboratoire des micropolluants organiques, avec P. Bados et C. Margoum, qui s'investissent avec force dans cette nouvelle problématique, nous sommes impliqués dans des groupes de réflexion sur le sujet, au niveau national et européen. En effet, notre participation en 2014 à un premier essai interlaboratoire organisé au sein du réseau NORMAN, impliquant 18 instituts et 12 pays d'Europe, nous a permis de démarrer sur le sujet. L'objectif de cet EIL, basé sur l'analyse d'un extrait commun d'eau du Danube, était de faire un état des lieux des capacités actuelles des laboratoires experts à réaliser des analyses non-target et suspected-target screening et de renseigner une base de données commune sur les produits identifiés (E.L. Schymanski *et al.*, 2015). Par ailleurs, une réunion, au niveau national, organisée par P. Bados et C. Margoum, au centre Irstea de Lyon en juin 2015, a permis de réunir 11 institutions publiques et privées et de relancer les échanges sur les verrous techniques actuels.

### III. Accompagner l'usage des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance des eaux

Les perspectives possibles concernant les EIP, muries au sein du réseau NORMAN et d'AQUAREF, ont été débattues et synthétisées lors d'un colloque européen sur l'usage de ces

outils pour la surveillance des milieux aquatiques (colloque organisé conjointement par le réseau NORMAN et AQUAREF, pendant 2 jours à Irstea Lyon en novembre 2014). Ce colloque a permis, entre autre, de réunir plusieurs experts européens sur le sujet de l'échantillonnage intégratif passif et de faire le point sur la situation actuelle et les verrous scientifiques encore à lever pour évaluer de façon fiable, au moyen d'un EIP, les concentrations en micropolluants dans l'eau moyennée sur la durée d'exposition ( $C_w$ ). Lors de la deuxième journée, cette rencontre a aussi été l'occasion de dialoguer avec les acteurs opérationnels (Agences de l'Eau, ONEMA, ...) et d'identifier les verrous pratiques encore à lever pour un possible usage en routine de ces outils dans le cadre de la surveillance des eaux.

• La publication relative à ces perspectives (Miège *et al.* 2015a) est mise en **Annexe 5.A.II**.

Pour ce qui concerne mes propres perspectives de recherche, je souhaite m'investir dans deux actions explicitées ci-après.

### *III.1. Développer un nouvel outil pour les micropolluants hydrophiles et/ou ionisés*

Comme déjà explicité Axe 2.II.1.3, les EIP pour les micropolluants hydrophiles, tels que le POCIS ou le Chemcatcher polaire, basés sur de l'adsorption/désorption, sont sujets à des échanges anisotropes et ne permettent d'obtenir qu'une information semi-quantitative sur les  $C_w$ . Pour lever ce verrou, une piste à explorer consiste au développement de nouveaux types d'EIP, comme la technique DGT (Diffusive Gradient in Thin Films), initialement développée pour la quantification des résidus métalliques sous forme labile (Davison, Zhang 1994, Zhang, Davison 1995). L'avantage du principe de la DGT réside dans l'utilisation d'un gel diffusif qui constitue potentiellement l'étape limitante de l'échange global des micropolluants, entre la colonne d'eau et le dispositif, réduisant ainsi l'impact de l'épaisseur de la couche de diffusion dans l'eau en fonction de l'agitation du milieu. La seule connaissance des coefficients de diffusion  $D_g$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) des micropolluants dans le gel pour une certaine plage de température suffit à la calibration de l'outil. Contrairement au POCIS et au Chemcatcher polaire, il n'est plus besoin de corriger par des traceurs interne (PRC) entre les conditions de laboratoire et celles *in situ* pour ce qui concerne l'agitation du milieu.

Par ailleurs, comme étudié dans le cadre de la thèse de N. Morin pour des substances pharmaceutiques (cf. **Tableau 2**, Axe 2.II.2.2), et également par V. Fauvelle pour des substances phytosanitaires (Fauvelle *et al.*, 2014), les micropolluants ionisés et/ou très hydrophiles ne sont pas ou peu accumulés aujourd'hui dans les phases réceptrices des EIP classiques (phase  $C_{18}$  pour les Chemcatcher ou phase constituée d'un copolymère hydrophile-hydrophobe du type d'Oasis HLB® pour les POCIS-pharm). Il est donc nécessaire de tester l'outil DGT pour les micropolluants organiques (DGT-org) avec de nouvelles phases d'accumulation.

C'est pour cette raison, qu'en étroite collaboration avec N. Mazzella (Irstea, Bordeaux), nous proposons une thèse sur le sujet. L'objectif de cette thèse est d'optimiser et de caractériser les performances d'un nouvel outil de type DGT-org pour l'échantillonnage d'une centaine de micropolluants organiques hydrophiles, ionisés ou non, prioritaires ou émergents, de type pesticide ou pharmaceutique. Plus précisément, il s'agira de :

- Sélectionner le gel diffusif et la membrane (nature et porosité) à coupler avec une phase réceptrice (à base de HLB ou  $\text{TiO}_2$ ) afin de développer un outil très spécifique

- (cas du glyphosate et de l'acide aminométhylphosphonique : AMPA) et un outil à large "spectre" pour les composés hydrophiles (ionisables et neutres) ;
- Définir la configuration optimisée de ce nouvel outil, notamment la géométrie/surface d'échange, par rapport à la capacité d'accumulation des micropolluants envisagés ;
  - Définir son domaine d'application (nature des micropolluants accumulés, gamme de température, force ionique, pH) ;
  - Etudier les cinétiques d'accumulation et quantifier les constantes de diffusion des micropolluants pour calculer des  $C_w$ .

### III.2. Evaluer *in situ* et à large échelle le potentiel d'une surveillance des eaux utilisant des EIP

Un autre piste de recherche identifiée au sein du réseau NORMAN et d'AQUAREF, consiste à mettre en place un "exercice de démonstration à large échelle" (Miège *et al.* 2015a, **Annexe 5.A.II**). Un tel exercice est en cours de préparation au niveau français, dans le cadre d'AQUAREF. Il s'agira de doubler sur certains sites la surveillance actuelle des eaux (i.e. 4 à 12 échantillons ponctuels d'eau par an, ou prélèvement de biote pour les substances hydrophobes) avec un échantillonnage par EIP, en couvrant toutes les substances réglementaires, prioritaires et émergentes, de l'Etat chimique et de l'Etat écologique (CE 2015, arrêté français 2015a). La démonstration ciblera les EIP les plus mûrs (SPMD et membrane silicone pour les micropolluants organiques hydrophobes, POCIS et Chemcatcher pour les hydrophiles, et DGT pour les métaux). Dans ce contexte, un projet de thèse sur les POCIS, devrait être proposé en partenariat avec le BRGM (A. Togola). Il est aussi prévu de tester des EIP en développement, comme les DGT-org, avec N. Mazzella (Irstea) sur un nombre plus restreint de sites, notamment pour les substances orphelines (sans EIP classique qui ne convienne). Enfin, nous projetons avec C. Margoum (Irstea, LAMA) de coupler une démarche d'analyse non ciblée (non-target et suspected-target screening) à l'échantillonnage par EIP pour évaluer l'aptitude de phases classiques et innovantes à accumuler une large gamme de micropolluants.

Ce projet, de type "campagne exceptionnelle", est en cours de préparation au sein d'AQUAREF, avec un premier cahier des charges à rendre fin 2015. Ce cahier des charges devra donner des éléments sur les objectifs opérationnels ciblés (à sélectionner parmi les objectifs suivants : améliorer la représentativité temporelle de l'échantillonnage en surveillance, prioriser/localiser les sites d'actions contre les pollutions, enquêter et diagnostiquer, qualifier l'état des masses d'eau, suivre les tendances à moyen et long termes, suivre l'impact des actions des programmes de mesures, suivre les rejets), le nombre et le choix des sites, les partenaires à impliquer, le budget à prévoir. Ce cahier des charges inclura aussi une partie sur le transfert du savoir-faire avec l'organisation de formations sur la pose de ces EIP *in situ*, et d'essais interlaboratoires. Ces essais interlaboratoires, en deux temps, comprendront idéalement un test d'aptitude pour l'analyse de micropolluants dans des extraits d'EIP ; et un essai d'intercomparaison avec déploiement d'EIP *in situ* (étapes de pose et collecte), puis analyse des micropolluants dans l'EIP (étapes de préparation avant analyse et d'analyse), et enfin calcul des  $C_w$ .

Ce projet qui nécessitera de mettre en place une capacité d'analyse d'échantillons proche de celle de campagnes exceptionnelles, devrait aussi nous permettre de consolider les liens avec nos partenaires spécialistes de l'analyse des micropolluants, comme l'équipe Traces de l'ISA (E. Vulliet et L. Wiest) et le laboratoire EPOC-LPTC de l'Université Bordeaux 1 (H. Budzinski).

Enfin, ce projet permettra aussi d'alimenter la réflexion sur le choix des matrices (eau, sédiment, biote, EIP) à sélectionner en fonction des substances, pour la surveillance des eaux.

#### IV. Privilégier des stratégies combinées d'analyses chimiques et biologiques pour une caractérisation plus intégrée des pollutions urbaines

Les résultats de caractérisation des pollutions sont dépendants des outils mis en œuvre. Un seul type d'outil ne donne qu'une vue partielle, incomplète de cette pollution. Il devient de plus en plus évident que les approches dites "intégrées", c'est-à-dire mettant en jeu une batterie complémentaire de différents types d'outils, deviennent incontournables et doivent être développées.

L'analyse chimique vise à caractériser l'exposition des milieux aux pollutions (l'état chimique des masses d'eau). L'analyse chimique ciblée (telle que décrite dans l'Axe 1.I), ne permet de quantifier que ce qu'on a décidé de quantifier *a priori* (on trouve ce que l'on cherche). L'analyse chimique non ciblée, en plein essor (i.e. la stratégie suspected-target ou non-target screening, décrite dans la partie "Perspective II."), permet d'élargir l'étude à de nouveaux micropolluants. Mais, étant donné le coût élevé de l'analyse chimique et le nombre "infini" de micropolluants dans l'environnement (nombre difficile à chiffrer vu la diversité des sources potentielles de pollutions), l'idée d'une caractérisation exhaustive de l'exposition par l'analyse chimique est un leurre.

Les analyses biologiques visent à caractériser les effets des pollutions sur les milieux. Il existe différents types de tests biologiques, *in vivo* ou *in vitro*, pour caractériser l'état écologique des milieux. Ces tests ciblent certains types d'effets, et sont aussi dépendants du modèle biologique étudié ; ils ne peuvent pas être exhaustifs. De nouvelles stratégies d'analyses biologiques pour l'écotoxicologie se développent comme les analyses "omiques" (i.e. génomique, transcriptomique, protéomique). Ces nouvelles technologies, en plein essor, vont permettre d'appréhender différemment les effets des pollutions. Néanmoins, elles sont dépendantes du modèle biologique ciblé, elles ne peuvent pas être exhaustives.

Afin de mieux faire le lien entre exposition et effet, et afin aussi d'obtenir une caractérisation plus complète des pollutions, la "confrontation" sur des sites communs de différents outils d'analyses chimiques et biologiques permettant de comparer l'information obtenue, doit être une piste de recherche à suivre. Cette "confrontation" est essentielle pour mieux cerner le domaine d'application et les limites de nos outils, ainsi que la complémentarité entre différents types d'outils (e.g. chimiques vs. biologiques). Pour exemple, dans le cadre du programme Piren-Seine (PR10, cf. Axe 2.II.2.2), nous avons combiné des mesures chimiques ciblées (5 hormones estrogéniques) avec des mesures d'effets estrogéniques (test MELN), dans le but de caractériser le potentiel perturbateur estrogénique dans les eaux à l'échelle du bassin de l'Orge (au sud de Paris). Les 2 approches ont permis d'obtenir des informations identiques (i.e. gradients de pollution similaires), avec une meilleure sensibilité des analyses chimiques ciblées. Autrement dit, dans ces eaux de surface en zone urbaine impactée majoritairement par des pollutions domestiques, la quantification des 5 hormones estrogéniques apparaît comme un bon moyen pour tracer la perturbation estrogénique (cf. Miège *et al.*, 2009c). Nous avons réitéré l'exercice dans le cadre du projet ECHIBIOTEB (PR1) : le **Tableau 12** illustre la contribution des micropolluants analysés en chimie ciblée sur



l'effet estrogénique mesuré (en estradiol équivalent ou E2-Eq) dans des effluents de traitement tertiaire. En effet, en multipliant la concentration en micropolluant par le facteur équivalent œstradiol (E2-Eq facteur, égal à 1 pour l'estradiol), on peut calculer un équivalent chimique estradiol (Chem-E2-Eq, colonne de droite du **Tableau 12**) que l'on peut comparer à l'équivalent biologique estradiol (Bio-E2-Eq) évalué par les biotests *in vitro*. Pour un site nommé Dw, par exemple, l'équivalent chimique estradiol correspond à 46% de l'équivalent biologique estradiol évalué par les bioessais *in vitro*. Ainsi, dans le cadre du projet ECHIBIOTEB, nous avons observé que ce pourcentage varie d'un site à un autre, entre 1% environ et 80%. Cela montre que l'intégralité de l'activité estrogénique ne peut pas être évaluée par les analyses chimiques, et que les bioessais *in vitro* permettent de compléter le diagnostic chimique.

**Tableau 12** : Contribution des micropolluants analysés en chimie ciblée sur l'effet estrogénique mesuré dans des effluents tertiaires de STEU (d'après le rapport final du projet ECHIBIOTEB, Miège *et al.*, 2015c).

<b>Exemple : STEU Dw</b>			
<b>Micropolluants</b>	<b>E2-Eq Facteur</b>	<b>Conc. (ng/L)</b>	<b>Chim-E2-Eq (ng/L)</b>
<b>17b-estradiol</b>	<b>1</b>	nd	-
Ethinylestradiol	0,93	nd	-
Estrone	0,02	4,9	0,10
17a-Estradiol	0,02	nd	-
Estriol	0,17	1,9	0,32
4-NP mélange isomères	5,E-05	112	0,006
4-Nonylphénoxyacetic acid	4,10E-07	16	0,002
4-tert-octylphénol	1,10E-04	30	0,00004
4 tert-butylphénol	1,20E-06	150	0,007
Bisphenol A	4,50E-05	845	0,0003
			<b>Σ = 0,43 ng/L</b>
Bio-E2-Eq =			0,94 ng/L
% Chimie / Bioessai			<b>46 %</b>

Toujours pour faire le lien entre analyse chimique et analyse biologique, la démarche EDA (effect-directed analysis), en plein développement, a été testée dans le cadre du projet ECHIBIOTEB (PR1), en partenariat avec le laboratoire EPOC-LPTC de l'Université Bordeaux 1 (H. Budzinski) et l'INERIS (UR ECOT, S. Aït-Aïssa). Cette démarche vise à identifier des molécules biologiquement actives détectées avec les bioessais *in vitro*, au moyen de fractionnements chimiques et d'analyses chimiques non ciblées. Un premier bilan de ces résultats a été présenté lors du colloque final, le 3 février 2015 (powerpoints des conférences disponibles sur le site <http://echibioteb.irstea.fr/>). Ces résultats seront inclus dans un numéro spécial ECHIBIOTEB, en cours de préparation dans le journal Environmental Science and Pollution Research. Ils confirment l'intérêt d'une telle démarche pour décrypter les effets des mélanges au sein d'échantillons environnementaux complexes. La démarche EDA est une piste de recherche à continuer à explorer.

Enfin, il reste à explorer les stratégies de traitement comparé de données générées par différents types d'outils en parallèle, dans le but de faire ressortir les redondances ou complémentarités des uns et des autres et de proposer des batteries d'outils complémentaires. Ce traitement comparé de données est difficile avec les traitements statistiques classiques car la matrice de résultats n'est pas homogène (i.e. des résultats chiffrés *vs* non chiffrés, des contraintes pratiques différentes qui entraînent un nombre de résultats différent en fonction des outils testés, des résultats qui donnent une information partielle par rapport à l'objectif opérationnel visé, des résultats qu'il faut apprécier à titre d'expert). Une première piste suivie, non mathématique, est la mise en place de schémas décisionnels réfléchis à titre d'expert. Une autre voie à explorer, adaptée aux cas où l'humain joue un rôle clé, où les données peuvent être imprécises, où la modélisation mathématique est incomplète, concerne les systèmes d'inférence floue (S. Guillaume et B. Charnomordic, 2013). Cette piste, sur laquelle je n'ai pas de recul aujourd'hui, devra être explorée avec Serge Guillaume (Irstea de Montpellier) pour la valorisation des résultats issus du projet ECHIBIOTEB (PR1), dans lequel différents outils biologiques et chimiques ont été testés pour caractériser au plus fin l'efficacité de procédés de traitement complémentaire (ou tertiaire) des eaux usées et de traitement des boues, ainsi que la qualité des rejets de STEU.

## Références bibliographiques

- Adams R.G., Lohmann R., Fernandez L.A., Macfarlane J.K., Gschwend P.M. Polyethylene devices: passive samplers for measuring dissolved hydrophobic organic compounds in aquatic environments. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41, 1317-1323.
- AFNOR. Protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique par rapport à une méthode de référence. Norme NF XPT-90-210, 1999, 58 p.
- Anderson K.A., Sethajintanin D., Sower G., Quarles L. Field trial and modeling of uptake rates of in situ lipid-free polyethylene membrane passive sampler. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42, 4486-4493.
- Allan I-J., Booij K., Paschke A., Vrana B., Mills G.A., Greenwood R. Field Performance of Seven Passive Sampling Devices for Monitoring of Hydrophobic Substances. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43 (14), 5383-5390.
- Alvarez D.A. Development of an Integrative Sampling Device for Hydrophilic Organic Contaminants in Aquatic Environments. Thèse de l'Université du Missouri-Columbia, MO, USA, 1999, 160 p.
- Alvarez D.A., Petty J.D., Huckins J.N., Jones-Lepp T.L., Getting D.T., Goddard J.P., Manahan S.E. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2004, 23, 1640-1648.
- Alvarez D.A., Huckins J.N., Petty J.D., Jones-Lepp T., Stuer-Lauridsen F., Getting D.T., Goddard J.P., Gravell A. *Comprehensive Analytical Chemistry. Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring*. Elsevier, 2007, 171-197.
- Alvarez, D.A. Guidelines for the use of the semipermeable membrane device (SPMD) and the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in environmental monitoring studies: U.S. Geological Survey, Techniques and Methods 1–D4, 2010, 28 p.
- Arrêté français du 08/01/98 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées. *Journal officiel* du 31 janvier 1998, 9 p.
- Arrêté français du 25/01/2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement. *Journal officiel* du 24 février 2010, 47 p.
- Arrêté du 07/08/2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement. *Journal officiel* du 28 août 2015, 103 p.
- Arrêté du 27/07/2015 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. *Journal officiel* du 28 août 2015, 95 p.
- Bados P., Mathon B., Brzokewicz T., Choubert J-M., Chovelon J-M., Coquery M., **Miège C.** Suspected-target screening strategy to investigate degradation by ozonation or photolysis of urban micropollutants in wasterwaters. 250th American Chemical Society National Meeting & Exposition, 16 – 20 August 2015, Boston, Massachusetts, USA (poster).
- Bruchet A., Martin S., Coquery M. Indicateurs chimiques d'efficacité de traitement et d'influence des rejets de stations d'épuration sur le milieu récepteur. *Techniques Sciences Méthodes*, 2015, 3, 15-30.
- Bäuerlein P. S., Mansell J. E., Ter Laak T. L., De Voogt P. Sorption behavior of charged and neutral polar organic compounds on solid phase extraction materials: Which functional group governs sorption? *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46 (2), 954-961.
- Belles A., Pardon P., Budzinski H. Development of an adapted version of polar organic chemical integrative samplers (POCIS-Nylon). *Anal. Bioanal. Chem.*, 2014, 406 (4), 1099-1110.

- Boethling R.S., Sommer E., DiFiore D. Designing small molecules for biodegradability. *Chemical Reviews*, 2007, 107, 2207-2227.
- Booij K., Sleiderink H.M., Smedes F. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1998, 17, 1236-1245.
- Booij K., Smedes F., Van Weerlee E.M. Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere*, 2002, 46, 1157-1161.
- Booij K., Hofmans H.E., Fischer C.V., van Weerlee E.M. Temperature dependent uptake rates of non-polar organic compounds by semi-permeable membrane devices and low-density polyethylene membranes. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37, 361-366.
- Booij K., Smedes F. An Improved Method for Estimating in Situ Sampling Rates of Nonpolar Passive Samplers. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44(17), 6789-6794.
- Booij K., Smedes F. Correction to An Improved Method for Estimating in Situ Sampling Rates of Nonpolar Passive Samplers. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45, 10288-10288.
- Brown J.N., Peake B.M. Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff. *Science of the Total Environment*, 2006, 359(1-3), 145-155.
- Bruchet A., Martin S., Coquery M. Indicateurs chimiques d'efficacité de traitement et d'influence des rejets de stations d'épuration sur le milieu récepteur. *Techniques Sciences Méthodes*, 2015, 3, 15-30.
- Byrns G. The fate of xenobiotic organic compounds in wastewater treatment plants. *Water Research*, 2001, 35, 2523-2533.
- Camilleri J., Morin N., **Miège C.**, Coquery M., Cren-Olivé C. Determination of the uptake and release rates of multifamilies of endocrine disruptor compounds on the polar C18 Chemcatcher. Three potential performance reference compounds to monitor polar pollutants in surface water by integrative sampling. *J. Chromatogr. A*, 2012, 1237, 37-45.
- Carls M.G., Holland L.G., Short J.W., Heintz R.A., Rice S.D. Monitoring polynuclear aromatic hydrocarbons in aqueous environments with passive low-density polyethylene membrane devices. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2004, 23, 1416-1424.
- Castiglioni S., Bagnati R., Fanelli R., Pomati F., Calamari D., Zuccato E. Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. *Environ Sci Technol.*, 2006, 40 (1), 357-363.
- Circulaire française du 29/09/10 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées. MEEDDM n° 2010/21 du 25 novembre 2010, 62-81.
- Circulaire française du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation. Non publiée au Journal Officiel, 74 p.
- CE, 1976. Directive 76/464/CE du 04/05/76 concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la Communauté. *Journal officiel* L129 du 18 mai 1976, 7 p.
- CE 1991. Directive 91/271/CE du 23/05/1991, relative au traitement des eaux urbaines résiduaires. *Journal officiel* L135 du 30 mai 1991, 12p.
- CE, 2000. Directive 2000/60/CE du 23/10/00 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau adoptée le 23 octobre 2000. *Journal officiel* L327 du 22 décembre 2000, 73 p.
- CE, 2001. Décision 2455/2001/CE du Parlement et du Conseil établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la Directive 2000/60/CE (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE), 32001D2455, adoptée le 20 novembre 2001, *Journal officiel* L331 du 15 décembre 2001, 5 p.
- CE, 2003. Projet de directive relative à l'épandage des boues sur sols agricoles, 30 avril 2003, 68 p.
- CE, 2008. Directive 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les Directives du Conseil 82/176/CE, 83/513/CE, 84/156/CE, 84/491/CE, 86/280/CE et modifiant la Directive 2000/60/CE. *Journal officiel* L348 du 24 décembre 2008, 14 p.

- CE, 2013. Directive 2013/39/CE du Parlement et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les Directives 2000/60/CE et 2008/105/CE sur les substances prioritaires dans le domaine de l'eau. Journal officiel L226 du 24 août 2013, 17 p.
- CE, 2015. Décision d'exécution 2015/495 de la commission du 20 mars 2015 établissant une liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance à l'échelle de l'Union dans le domaine de la politique de l'eau en vertu de la directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil. Journal officiel L78 du 24 mars 2015, 3 p.
- Choubert J.-M., Martin-Ruel S., Budzinski H., **Miège C.**, Esperanza M., Soulier C., Lagarrigue C., Coquery M. Évaluer les rendements des stations d'épuration : apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. *Techniques Sciences Méthodes*, 2011, (1-2), 44-62
- Clarke B.O., Smith S.R. Review of "emerging" organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. *Environment International*, 2011, 37 (2011) 226–247.
- Clara M., Strenn B., Gans O., Martinez E., Kreuzinger N., Kroiss H. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Res.*, 2005, 39, 4797-807.
- Cleuvers M. Initial risk assessment for three beta-blockers found in the aquatic environment. *Chemosphere*, 2005, 59 (2), 199-205.
- Coquery M. Le contrôle et la réduction des apports de substances chimiques vers les milieux aquatiques – Panorama des programmes en cours, en France et en Europe. *Techniques Sciences et Méthodes*, 2009, 4, 18-32.
- Dabrin A., Ghestem J-P, Uher E., Gonzalez J-L., Allan I-J., Schintu M., Belzunce-Segura M-J., Balaam J., Peinerud E., **Miège C.**, Coquery M.. Metal measurement in aquatic environments by passive sampling methods: lessons learning from an in situ intercomparison exercise. *Environmental Pollution*, 2015, accepted.
- Davison W., Zhang H. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 1994, 367, 546-548.
- Difilippo E.L., Eganhouse R.P. Assessment of PDMS-water partition coefficients: Implications for passive environmental sampling of hydrophobic organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44, 6917-6925.
- Fauvelle V., Mazzella N., Belles A., Moreira A., Allan I.J., Budzinski H. Optimization of the polar organic chemical integrative sampler for the sampling of acidic and polar herbicides. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2014, 406 (13), 3191-3199.
- Fent K., Weston A.A., Caminada D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 2006, 76, 122-159.
- Ferrari B., Mons R., Vollat B., Fraysse B., Paxeus N., Lo Giudice R., Pollio A., Garric J. Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: Are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment? *Environ Toxicol Chem.*, 2004, 23 (5), 1344-1354.
- Gabet V., **Miège C.**, Bados P., Coquery M. Analysis of estrogens in environmental matrices, a review. *Trends in Analytical Chemistry*, 2007, 26(11), 1113-1131.
- Gabet V. Distribution d'estrogènes et de bêtabloquants dans les stations d'épuration des eaux résiduaires et dans les eaux de surface. Thèse de l'Université Claude Bernard, Lyon1, 2009, 284 p.
- Gabet-Giraud V., **Miège C.**, Herbretau B., Hernandez-Raquet G., Coquery M. Development and validation of an analytical method by LC-MSMS for the quantification of estrogens in sewage sludge. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2010, 396, 1841–1851.
- Gabet-Giraud V., **Miège C.**, Jacquet R., Coquery M. Impact of wastewater treatment plants on receiving surface waters and a tentative risk evaluation: the case of estrogens and beta blockers. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21/3, 1708-1722.
- Garric J., Ferrari B., Fraysse B., Mons R., Vollat B. Effects of some human pharmaceutical on freshwater organisms (Impact de médicaments à usage humain sur les organismes aquatiques d'eau douce). *Environnement, Risques et Santé*, 2006, 5 (4), 290-295.

- Gasperi J., Zgheib S., Cladière M., Rocher V., Moilleron R., Chebbo G. Priority pollutants in urban stormwater: Part 2 – Case of combined sewers. *Water Research*, 2012, 46/20, 6693-6703.
- Göbel A., McArdell C.S., Joss A., Siegrist H., Giger W. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Sci. Total. Environ.*, 2007, 372, 361-71.
- Golet E., Xifra I., Siegrist H., Alder A., Giger W. Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37, 3243-9.
- Górecki T., Yu X., Pawliszyn J. Theory of analyte extraction by selected porous polymer SPME fibres. *Analyst*, 1999, 124 (5), 643-649.
- Górecki T., Namienik J. Passive sampling. *Trends in Analytical Chemistry*, 2002, 21, 276-291.
- Greenwood R., Mills G.A., Vrana B., Allan I., Aguilar-Martínez R., Morrison G. Chapter 9 Monitoring of priority pollutants in water using chemcatcher passive sampling devices. In: R. Greenwood, G.A. Mills, B. Vrana (Eds.), *Comprehensive Analytical Chemistry Passive: Sampling Techniques in Environmental Monitoring*, 48 (Ed. by R. Greenwood, G.A. Mills, B. Vrana), Elsevier Science, Amsterdam, 2007, 199-229.
- Guillaume S., Charnomordic B. Systèmes d'inférence floue : collaboration expertise et données dans un environnement de modélisation intégrée à l'aide de FisPro. *Revue d'intelligence artificielle*, 2013, 1, 1-26.
- Harwood J. J. Molecular markers for identifying municipal, domestic and agricultural sources of organic matter in natural waters. *Chemosphere*, 2014, 95, 3-8.
- Huckins J.N., Manuweera G.K., Petty J.D., Mackay D., Lebo J.A. Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27, 2489-2496.
- Huckins J.N., Petty J.D., Booij K. *Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices*. Springer Science+Business Media, New York, NY (USA), 2006.
- Hydromantis. 2001, GPS-X Technical Reference: <http://www.hydromantis.com/GPS-X.html>
- ISO 5667-23. Water quality - Sampling - Part 23: Guidance on passive sampling in surface waters, 2011.
- ISO 5725-5. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 5: Alternative methods for the determination of the precision of a standard measurement method, 1988, 65.
- Jacquet R., **Miège C.**, Bados P., Schiavone S., Coquery M. Evaluation of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) for the monitoring of beta-blockers and hormones in wastewater treatment plant effluents and receiving surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, 31/2 279-288.
- Jacquet R., **Miège C.**, Smedes F., Tixier C., Tronczynski J., Togola A., Berho C., Valor I., Llorca J., Barillon B., Marchand P., Coquery M. Comparison of five integrative samplers in laboratory for the monitoring of indicator and dioxin-like polychlorinated biphenyls in water. *Chemosphere*, 2014, 98, 18-27.
- Jelic A., Gros M., Ginebrenda A., Cespedes-Sánchez R., Ventura F., Petrovic M., Barcelo D. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Res.*, 2011, 45, 1165-76.
- Joss A., Andersen H., Ternes T., Richle P.R., Siegrist H. Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: consequences for plant optimization. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38, 3047-55.
- Joss A., Keller E., Alder A., Göbel A., McArdell C., Ternes T., Siegrist H. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Res.*, 2005, 39(18), 3139-52.
- Kaserzon S.L., Hawker D.W., Kennedy K., Bartkow M., Carter S., Booij K., Mueller J.F. *Environ. Sci. Process Impacts*, 2014, 16(11), 2517-26.

- Kingston J.K., Greenwood R., Mills G.A., Morrison G.M., Persson L.B. Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *Journal of Environmental Monitoring*, 2000, 2, 487-495.
- Larsen M., Allan I., Næs K., Nyberg E., Hoydal K. Evaluation of passive samplers for the monitoring of contaminants in sediment and water - Monitoring of POPs and PCBs in international monitoring programmes. Scientific report, TemaNord, Copenhagen, 2009, 563p.
- Lavén M., Alsberg T., Yu Y., Adolfsson-Erici M., Sun H. Serial mixed-mode cation- and anion-exchange solid-phase extraction for separation of basic, neutral and acidic pharmaceuticals in wastewater and analysis by high-performance liquid chromatography–quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216, 49-62.
- Lehmann S. Stratégie de la Suisse pour la réduction des micropolluants provenant de l'assainissement. 3èmes rencontres de la Vilaine, 19 septembre 2012, Férel, France (communication orale)
- Li H., Helm P.A., Metcalfe C.D. 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.*, 2010a, 29, 751-762.
- Li H., Vermeirssen E.L., Helm P.A., Metcalfe C.D. Controlled field evaluation of water flow rate effects on sampling polar organic compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2010b, 29, 2461-2469.
- Li H., Helm P.A., Paterson G., Metcalfe C.D. The effects of dissolved organic matter and pH on sampling rates for polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere*, 2011, 83, 271-280.
- Lindberg R.H., Olofsson U., Rendahl P., Johansson M.I., Tysklind M., Andersson B.A.V. Behavior of Fluoroquinolones and Trimethoprim during mechanical, chemical, and active sludge treatment of sewage water and digestion of sludge. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 1042-8.
- Llorca J., Gutiérrez C., Capilla E., Tortajada R., Sanjuán L., Fuentes A., Valor I. Constantly stirred sorbent and continuous flow integrative sampler. New integrative samplers for the time weighted average water monitoring. *J. Chromatogr. A*, 2009, 1216, 5783-5792.
- Luo Y., Guo W., Ngo H.H., Nghiem L.D., Hai F.I., Zhang J., Liang S., Jia A, Wan Y, Xiao Y, Hu J. Occurrence and fate of quinolone and fluoroquinolone antibiotics in a municipal sewage treatment plant. *Water Research*, 2012, 46, 387-94.
- Luo Y., Guo W., Ngo H.H., Nghiem L.D., Hai F.I., Zhang J., Liang S., Wang X.C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 2014, 473-474, 619-641.
- Mamy L., Benoit P., Barriuso E., Bedos C., Bessac F., Louchart X., Martin-Laurent F., **Miège C.**, Patureau D. Prediction of the Fate of Organic Compounds in the Environment from Their Molecular Properties: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, 45/12, 1277-1377.
- Mazzella N., Coquery M., **Miège C.**, Berho C., Ghestem J-P., Togola A., Gonzalez J-L., Tixier C., Lardy-Fontan S. Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. Rapport AQUAREF /Irstea, 2011, 80 p.
- McClellan K., Halden R.U. Pharmaceuticals and personal care products in archived U.S. biosolids from the 2001 EPA national sewage sludge survey. *Water Research*, 2010, 44, 658-668.
- McLeod S.L., McClure E.L., Wong C.S. Laboratory calibration and field deployment of the polar organic chemical integrative sampler for pharmaceuticals and personal care products in wastewater and surface water. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2007, 26(12), 2517-2529.
- **Miège C.**, Bados P., Brosse C., Coquery M. Method validation for the analysis of estrogenic hormones (including conjugated compounds) in various aqueous matrices. *Trends in Analytical Chemistry*, 2009a, 28(2), 237-244.
- **Miège C.**, Choubert J.M., Ribeiro L., Eusèbe M., Coquery M. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants - Conception of a database and first results. *Environmental Pollution*, 2009b, 157, 1721-1726.
- **Miège C.**, Karolak S., Gabet V., Jugan M-L., Oziol L., Chevreuil M., Levi Y. & Coquery M. Evaluation of estrogenic disrupting potency in aquatic environments and urban wastewaters:

- combination of chemical and biological analysis, *Trends in Analytical Chemistry*, 2009c, 28(2), 186-195.
- **Miège C.**, Budzinski H., Jacquet R., Soulier C., Pelte T., Coquery M. Polar organic chemical integrative sampler (POCIS): application for monitoring organic micropollutants in wastewater effluent and surface water. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 14/2 626-635.
  - **Miège C.**, Mazzella N., Schiavone S., Coquery M., Berho C., Ghestem J-P., Togola A., Gonzalez C., Gonzalez J-L., Munaron D., Tixier C., Lepot B., Lalere B., Lardy-Fontan S. Exercices d'intercomparaison in situ des échantillonneurs intégratifs - Application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides. Rapport AQUAREF/Irstea, 2012, 35 p. (+ 1 Annexe séparée).
  - **Miège C.**, Mazzella N., Coquery M., Staub P-F. Note d'avancement sur la mise en place d'une grille d'évaluation des échantillonneurs passifs - Transfert et application dans le cadre de la directive cadre sur l'eau. Rapport AQUAREF/Irstea, 2014, 21 p.
  - **Miège C.**, Mazzella N., Allan I., Dulio V., Smedes F., Tixier C., Vermeirssen E., Brant J., O'Toole S., Budzinski H., Ghestem J-P., Staub P-F., Lardy-Fontan S., Gonzalez J-L., Coquery M., Vrana B. Position paper on passive sampling techniques for the monitoring of contaminants in the aquatic environment - Achievements to date and perspectives. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2015a, 8, 20-26.
  - **Miège C.**, Mazzella N., Coquery M., Tixier C., Gonzalez J-L., Ghestem J-L., Togola A., Lardy-Fontan S. Position du groupe AQUAREF sur la question de l'utilisation des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour le prochain cycle de surveillance (2015-2021). Rapport d'étape AQUAREF/Irstea, 2015b, 23 p.
  - **Miège C.**, Capdeville M-J., Serveto F., Choubert J-M., Geffard O., Coquery M., Bruchet A., Y. Penru, H. Budzinski, J. Cachot, E. Parlanti, S. Aït-Aïssa, P. Pandard, Y. Lévi, Y. Dudal. ECHIBIOTEB : Outils innovants d'Echantillonnage, d'analyses CHImiques et BIOLogiques pour le suivi de Traitements avancés des Eaux usées et des Boues. Rapport final du projet ECHIBIOTEB, 2015c, 56 p.
  - Morin N., **Miège C.**, Randon J., Coquery M. Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments. *Trends in Analytical Chemistry*, 2012, 36, 144-175.
  - Morin N., Camilleri J., Cren-Olivé C., Coquery M., **Miège C.** Determination of uptake kinetics and sampling rates for 56 organic micropollutants using "pharmaceutical" POCIS. *Talanta*, 2013a, 109, 61-73.
  - Morin N. Évaluation du POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) : Domaines d'application et performances pour 56 micropolluants organiques – Application aux hormones, pharmaceutiques, alkylphénols, filtres UV et pesticides. Thèse de l'Université Claude Bernard, Lyon1, 2013b, 377 p.
  - Morin N., Mazzella N., Arp H-P-H., Randon J., Camilleri J., Cren-Olivé C., Coquery M., **Miège C.** Kinetic accumulation models and processes for 43 micropollutants in "pharmaceutical" POCIS. *Analytical Chemistry*, 2015, submitted.
  - Murray K.E., Thomas S.M., Bodour A.A. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environmental Pollution*, 2010, 158, 3462-3471.
  - Norme française NF U 44-095, mai 2002 (homologation). Amendements organiques - Composts contenant des matières d'intérêt agronomique, issues du traitement des eaux. Mise en application obligatoire en mars 2004.
  - OFEV. 2009. Déversement de substances organiques en traces dans les eaux. Rapport explicatif relatif à la modification de l'ordonnance sur la protection des eaux (OEaux). Confédération Suisse. Office fédéral de l'environnement. Projet du 18 novembre 2009.
  - Pal A., Gin K.Y.H., Lin A.Y.C., Reinhard M. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment*, 2010, 408, 6062-6069.
  - Pomies M. Etude et modélisation de l'élimination de micropolluants prioritaires et émergents au sein du procédé à boues Activées. Thèse de l'Université Claude Bernard, Lyon1, 2013, 290 p.



- Pomiès M., Choubert J-M., Wisniewski C., **Miège C.**, Budzinski H., Coquery M. Lab-scale experimental strategy for determining micropollutant partition coefficient and biodegradation constants in activated sludge. *Environ Sci Pollut Res.*, 2015, 22(6), 4383-95.
- Rafferty J. L., Zhang L., Siepman J. I., Schure M. R. Retention mechanism in reversed-phase liquid chromatography: A molecular perspective. *Anal. Chem.*, 2007, 79 (17), 6551-6558.
- Rule K.L, Comber S.D, Ross D, Thornton A, Makropoulos C.K, Rautiu R. Sources of priority substances entering an urban wastewater catchment--trace organic chemicals. *Chemosphere*, 2006, 63(4), 581-91.
- Rusina T.P., Smedes F., Klanova J., Booij K., Holoubek I. Polymer selection for passive sampling: A comparison of critical properties. *Chemosphere*, 2007, 68, 1344-1351.
- Rusina T.P., Smedes F., Koblizkova M., Klanova J. Calibration of Silicone Rubber Passive Samplers: Experimental and Modeled Relations between Sampling Rate and Compound Properties. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44, 362-367.
- Schymanski E.L., Singer H.P., Slobodnik J., Ipolyi I.M, Oswald P., Krauss M., Schulze T., Haglund P., Letzel T., Grosse S., Thomaidis N.S., Bletsou A., Zwiener C., Ibáñez M., Portolés T., de Boer R., Reid M.J., Onghena M., Kunkel U., Schulz W., Guillon A., Noyon N., Leroy G., Bados P., Bogialli S., Stipanichev D., Rostkowski P., Hollender J. Non-target screening with high-resolution mass spectrometry: critical review using a collaborative trial on water analysis. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2015, 407, 6237-6255.
- Schymanski E. L., Junho, Gulde R., Fenner K., Ruff M., Singer H. P, Hollender J. Identifying Small Molecules via High Resolution Mass Spectrometry: Communicating Confidence. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48, 2097-2098.
- Seethapathy S., Górecki T., Li X. Passive sampling in environmental analysis. *J. Chromatogr. A*, 2008, 1184 (1-2), 234-253.
- Shaw M., Eaglesham G., Mueller J.F. Uptake and release of polar compounds in SDB-RPS Empore™ disks; implications for their use as passive samplers. *Chemosphere*, 2009, 75, 1-7.
- Smedes F. Monitoring of chlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by passive sampling in concert with deployed mussels, in: Greenwood, R., Mills, G., Vrana, B. (Eds), *Passive sampling techniques in environmental monitoring*. Elsevier, Amsterdam, 2007, 407-448.
- Smedes F., Geertsma R.W., Van der Zande T., Booij K. Polymer-water partition coefficients of hydrophobic compounds for passive sampling: application of cosolvent models for validation. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43, 7047-7054.
- Smedes F., and Booij K. Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers. *ICES Techniques in Marine Environmental Sciences*, 2012, No. 52. 20 p.
- Södergren A. Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms. *Environ. Sci. Technol.*, 1987, 21, 855-859.
- Strujis, J. Simpletreat 3.0: a model to predict the distribution and elimination of chemicals by sewage plants. National Institute of Public Health and the Environment, 1996, Report 719101025 (Netherlands), 49 p.
- Stuer-Lauridsen F., Birkved M., Hansen L.P., Lutzhoft H.C.H., Halling-Sorensen B. Environmental risk assessment of human pharmaceuticals in Denmark after normal therapeutic use. *Chemosphere*, 2000, 40 (7), 783-793.
- Suárez S., Lema J.M., Omil F. Removal of Pharmaceutical and Personal Care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Res.*, 2010, 44, 3214-24.
- Tahar A., **Miège C.**, Choubert J-M., Coquery M. Vers la prédiction des rendements d'élimination de micropolluants organiques : cas des boues activées aération prolongée. Rapport Irstea-AQUAREF, action II-A-01, 2012, 50 p.
- Tahar A. Amélioration de l'élimination des micropolluants organiques des eaux usées par traitements secondaire et tertiaire. Thèse de l'Université Claude Bernard, Lyon1, 2013, 330 p.
- Verlicchi P., Al Aukidi M., Zambello E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment-A review. *Science of the Total Environment*, 2012, 123-155.

- Vermeirssen E.L.M., Hollender J., Bramaz N., Van der Voet J., Escher B.I. Linking toxicity in algal and bacterial assays with chemical analysis in passive samplers deployed in 21 treated sewage effluents. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2010, 29, 2572-2582.
- Vermeirssen E.L.M., Dietschweiler C., Escher B.I., Van Der Voet J., Hollender J. Transfer kinetics of polar organic compounds over polyethersulfone membranes in the passive samplers pocis and chemcatcher. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46, 6759-6766.
- Vermeirssen E-L., Dietschweiler C., Escher B-I., van der Voet J., Hollender J. Uptake and release kinetics of 22 polar organic chemicals in the Chemcatcher passive sampler. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, 405(15), 5225-5236.
- Vieno N.M., Tuhkanen T., Kronberg L. Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection. *J Chromatogr A.*, 2006, 1134 (1-2), 101-111.
- Vrana B., Mills G.A., Allan I.J., Dominiak E., Svensson K., Knutsson J., Morrison G., Greenwood R. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends in Analytical Chemistry*, 2005a., 24 (10), 845-868.
- Vrana B., Mills G.A., Greenwood R., Knutsson J., Svenssone K., Morrison G. Performance optimisation of a passive sampler for monitoring hydrophobic organic pollutants in water. *J. Environ. Monit.*, 2005b, 7, 612-620.
- Vrana B., Mills G.A., Dominiak E., Greenwood R. Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environmental Pollution*, 2006a, 142, 333-343.
- Vrana B., Paschke A., Popp P. Calibration and field performance of membrane-enclosed sorptive coating for integrative passive sampling of persistent organic pollutants in water. *Environmental Pollution*, 2006b, 144, 296-307.
- Vrana B., Mills G.A., Kotterman M., Leonards P., Booij K., Greenwood R. Modelling and field application of the Chemcatcher passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environmental Pollution*, 2007, 145, 895-904.
- Vrana B., Mills G.A., Leonards P.E.G., Kotterman M., Weideborg M., Hajslova J., Kocourek V., Tomaniova M., Pulkrabova J., Suchanova M., Hajkova K., Herve S., Ahkola H., Greenwood R. Field performance of the Chemcatcher passive sampler for monitoring hydrophobic organic pollutants in surface water. *J. Environ. Monit.*, 2010, 12, 863-872.
- Vrana B., Smedes F., Prokeš R., Loos R., Mazzella N., **Miège C.**, Budzinski H., Vermeirssen E., Ocelka T., Gravelle A., Kaserzon S. An interlaboratory study on passive sampling of emerging pollutants. *Trends in Analytical Chemistry*, 2015, submitted.
- Zgheib S., Moilleron R., Chebbo G. Priority pollutants in urban stormwater: Part 1 – Case of separate storm sewers. *Water Research*, 2012, 46/20, 6683-6692.
- Zhang H., Davison W. Performance characteristics of the technique of diffusion gradients in thin-films (DGT) for the measurement of trace metals in aqueous solution. *Anal. Chem.*, 1995, 67, 3391-3400.

## INDICATEURS D'ACTIVITES

43 articles de rang A (indice de Hirsch : 18), 97 communications orales dont 63 internationales et 14 invitées, 6 comités scientifiques et/ou d'organisation de colloques nationaux et 4 comités de colloques internationaux, 6 co-encadrement de thèses, 7 comités de pilotage de thèses, 11 jurys de thèses.

### I. Articles, rapports et communications scientifiques et techniques

#### I.1. Articles scientifiques de rang A

1. J. Dugay, **C. Miège**, M-C. Hennion. Effect of the various parameters governing solid-phase microextraction for the trace determination of pesticides in water, *J. Chrom. A*, 795 (1998) 27-42.
2. **C. Miège**, J. Dugay, M-C. Hennion. Optimization and validation of solvent and supercritical fluid extractions for the trace determination of PAHs in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection, *J. Chrom. A*, 823 (1998) 219-230.
3. **C. Miège**, J. Dugay. Solid-phase microextraction and gas chromatography for rapid analysis of pesticides, *Analisis*, 26 (1998) M137-M143.
4. V. Pichon, M. Bouzige, **C. Miège**, M-C. Hennion. Immunosorbents: natural molecular recognition materials for sample preparation of complex environmental matrices, *Trends Anal. Chem.*, 18 (1999) 219-235.
5. **C. Miège**, M. Bouzige, S. Nicol, J. Dugay, V. Pichon, M-C. Hennion. Selective immunoclean-up followed by liquid or gas chromatography for the monitoring of PAHs in urban waste water and sewage sludges used for soil amendment, *J. Chrom. A*, 859 (1999) 29-39.
6. C. Gourlay, **C. Miège**, M-H. Tusseau-Vuillemin, J. Garric, J-M. Mouchel. The use of spectrofluorimetry for monitoring PAHs bioaccumulation and transformation in *Daphnia magna*, *Journal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* 22, 3-4/July-Sep (2002) 501-516.
7. A. Péry, V. Ducrot, R. Mons, **C. Miège**, J. Gahou, D. Gorini, J. Garric. Survival tests with *Chironomus riparius* exposed to spiked sediments can profit from DEBtox model, *Water Research*, 37 (2003) 2691-2699.
8. **C. Miège**, J. Dugay, M-C. Hennion. Optimization, validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection, *J. Chrom A*, 995 (2003) 87-97.
9. **C. Miège**, C. Gourlay, M-H. Tusseau-Vuillemin, D. Wang, S. Durand, J. Garric, J-M. Mouchel. Semipermeable membrane device-availability of polycyclic aromatic hydrocarbons in river waters and wastewater treatment plant effluents, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 24 (2004) 805-825.
10. **C. Miège**, C. Ravelet, J-P. Croué, J. Garric. Semi-permeable membrane device efficiency for sampling free soluble fraction of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Anal Chim Acta*, 536 (2005) 259-266.

11. C. Gourlay, **C. Miège**, A. Noir, C. Ravelet, J. Garric, J-M. Mouchel. How precisely do Semi-Permeable Membrane Devices (SPMD) measure the bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to *Daphnia magna*? *Chemosphere*, 61, 11 (2005) 1734-1739.
12. **C. Miège**, M. Favier, C. Brosse, J-P. Canler, M. Coquery. Occurrence of betablockers in effluents of wastewater treatment plants from the Lyon area (France) and risk assessment for the downstream rivers, *Talanta*, 70 (2006) 739-744.
13. V. Gabet, **C. Miège**, P. Bados, M. Coquery. Analysis of estrogens in environmental matrices, a review. *Trends in Analytical Chemistry*, 26:11 (2007) 1113-1131.
14. **C. Miège**, J-M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusèbe, M. Coquery. Removal efficiency of pharmaceuticals and personal care products with varying wastewater treatment processes and operating conditions – Conception of a database and first results. *Water Science and Technology*, 1, 57 (2008) 49-56.
15. **C. Miège**, J-M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusèbe, M. Coquery. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants. Conception of a database and first results. *Environmental Pollution*, 157 (2009) 1721 – 1726.
16. **C. Miège**, P. Bados, C. Brosse, M. Coquery. Method validation for the analysis of estrogenic hormones (including conjugated compounds) in various aqueous matrices, *Trends in Analytical Chemistry*, 28, 2 (2009) 237-244
17. **C. Miège**, S. Karolak, V. Gabet, M-L. Jugan, L. Oziol, M. Chevreuil, Y. Levi, M. Coquery. Evaluation of estrogenic disrupting potency in aquatic environments and urban wastewaters: combination of chemical and biological analysis, *Trends in Analytical Chemistry*, 28, 2 (2009)186-195.
18. M. Babut, **C. Miège**, B. Villeneuve, A. Abarnou, J. Duchemin, P. Marchand, J-F. Narbonne. Correlations between dioxin-like and indicators PCBs: Potential consequences for environmental studies involving fish or sediment, *Environmental Pollution* 157 (2009) 3451–3456
19. V. Gabet-Giraud, **C. Miège**, B. Herbreteau, G. Hernandez-Raquet, M. Coquery. Development and validation of an analytical method by LC-MSMS for the quantification of estrogens in sewage sludge. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 396 (2010) 1841–1851.
20. V. Gabet-Giraud, **C. Miège**, J-M. Choubert, S. Martin-Ruel, M. Coquery. Analysis of estrogens and beta blockers in the dissolved phase of wastewater treatment plants in France. *Science of the Total Environment*. 408 (2010) 4257–4269.
21. J-M. Choubert, S. Martin-Ruel, M. Esperanza, H. Budzinski, **C. Miège**, C. Lagarrigue, M. Coquery. Limiting the emissions of micro-pollutants: what efficiency can we expect from wastewater treatment plants? *Water Science and Technology*. 63/1 (2011) 57-65.
22. S. Martin-Ruel, J-M. Choubert, M. Esperanza, **C. Miège**, P. Navalon-Madrigal, H. Budzinski, K. Le Menach, V. Lazarova, M. Coquery. On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced wastewater treatment processes for reuse applications. *Water Science and Technology*, 63/11 (2011) 2486–2497.
23. **C. Miège**, H. Budzinski, R. Jacquet, C. Soulier, T. Pelte, M. Coquery. Polar organic chemical integrative sampler (POCIS): application for monitoring organic micropollutants in wastewater effluent and surface water. *Journal of Environmental Monitoring*, 14/2 (2011) 626-635.
24. R. El Debs, M. Abi Jaoude, N. Morin, **C. Miège**, J. Randon. Retention of beta blockers on native titania stationary phase. *Journal of Separation Science*, 34/15 (2011) 1805 – 1810.

25. A. Bruchet, S. Robert, M. Esperanza, M-L. Janex-Habibi, **C. Miège**, M. Coquery, H. Budzinski, K. Le Menach. Natural attenuation of priority and emerging contaminants during river bank filtration and artificial recharge. *Eur. J. Water Qual.* 42 (2011) 123-133.
26. R. Jacquet, **C. Miège**, P. Bados, S. Schiavone, M. Coquery. Evaluation of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) for the monitoring of beta-blockers and hormones in wastewater treatment plant effluents and receiving surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31/2 (2012) 279-288.
27. S. Martin-Ruel, J-M. Choubert, H. Budzinski, **C. Miège**, M. Esperanza, M. Coquery. Occurrence and fate of relevant substances in wastewater treatment plants regarding Water Framework Directive and future legislations. *Water Science and Technology*, 65/7 (2012) 0121179 – 1189.
28. J. Camilleri, N. Morin, **C. Miège**, M. Coquery, C. Cren-Olivé. Determination of the uptake and release rates of multifamilies of endocrine disruptor compounds on the polar C18 Chemcatcher. Three potential performance reference compounds to monitor polar pollutants in surface water by integrative sampling. *Journal of Chromatography A*, 1237 (2012) 37-45.
29. M. Desmet, B. Mourier, B. Mahler, P. Van Metre, G. Roux, H. Persat, I. Lefevre, A. Peretti, E. Chapron, A. Simonneau, **C. Miège**, M. Babut. Spatial and temporal trends in PCBs in sediment along the lower Rhône River, France. *Science of the Total Environment*, 433 (2012) 189 – 197.
30. **C. Miège**, N. Mazzella, S. Schiavone, A. Dabrin, C. Berho, J-P. Ghestem, C. Gonzalez, J-L. Gonzalez, B. Lalere, S. Lardy-Fontan, B. Lepot, D. Munaron, C. Tixier, A. Togola, M. Coquery. An in situ intercomparison exercise on passive samplers for the monitoring of metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface water. *Trends in Analytical Chemistry*, 36 (2012) 128-143.
31. N. Morin, **C. Miège**, J. Randon, M. Coquery. Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments. *Trends in Analytical Chemistry*, 36 (2012) 144-175.
32. **C. Miège**, A. Roy, P. Labadie, H. Budzinski, B. Le Bizec, K. Vorkamp, J. Tronczyński, H. Persat, M. Coquery, M. Babut. Occurrence of priority and emerging organic compounds in fishes from the Rhone River (France). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 404/9 (2012) 2721-2735.
33. N. Morin, J. Camilleri, C. Cren-Olivé, M. Coquery, **C. Miège**. Determination of uptake kinetics and sampling rates for 56 organic micropollutants with “pharmaceutical” POCIS. *Talanta*, 109 (2013) 61–73.
34. R. Jacquet, **C. Miège**, F. Smedes, C. Tixier, J. Tronczynski, A. Togola, C. Berho, I. Valor, J. Llorca, B. Barillon, P. Marchand, M. Coquery. Comparison of five integrative samplers in laboratory for the monitoring of indicator and dioxin-like polychlorinated biphenyls in water. *Chemosphere*, 98 (2014) 18–27.
35. V. Gabet-Giraud, **C. Miège**, R. Jacquet, M. Coquery. Impact of wastewater treatment plants on receiving surface waters and a tentative risk evaluation: the case of estrogens and beta blockers. *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21/3 (2014) 1708-1722.
36. L. Mamy, P. Benoit, E. Barriuso, C. Bedos, F. Bessac, X. Louchart, F. Martin-Laurent, **C. Miège**, D. Patureau. Prediction of the Fate of Organic Compounds in the Environment from Their Molecular Properties: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45/12 (2015) 1277-1377.
37. A. Tahar, J-M. Choubert, **C. Miège**, M. Esperanza, K. Le Menach, H. Budzinski, C. Wisniewski, M. Coquery. Removal of xenobiotic from effluent discharge by

- adsorption on zeolite and expanded clay: an alternative to activated carbon? *Environmental Science and Pollution Research*, 21/8 (2014) 5660-5668.
38. M. Pomies, J-M. Choubert, C. Wisniewski, **C. Miège**, H. Budzinski, M. Coquery. Lab-scale experimental strategy for determining micropollutant partition coefficient and biodegradation constant in activated sludge. *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (2015) 4383-4395.
  39. **C. Miège**, N. Mazzella, I. Allan, V. Dulio, F. Smedes, C. Tixier, E. Vermeirssen, J-L. Brant, S. O'Toole, H. Budzinski, J-P. Ghestem, P-F. Staub, S. Lardy-Fontan, J-L. Gonzalez, M. Coquery, B. Vrana. Position paper on passive sampling techniques for the monitoring of contaminants in the aquatic environment - Achievements to date and perspectives, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 8 (2015) 20–26.
  40. Y. Perrette, J. Poulenard, M. Protière, B. Fanget, C. Lombard, **C. Miège**, M. Quiers, E. Nafferchoux, B. Pépin-Donat. Determining soil sources by organic matter EPR fingerprints in two 4 modern speleothems, *Organic Geochemistry*, 88 (2015) 59-68.
  41. A. Dabrin, J-P. Ghestem, E. Uher, J-L. Gonzalez, I-J. Allan, M. Schintu, M-J. Belzunce-Seguara, J. Balaam, E. Peinerud, **C. Miège**, M. Coquery. Metal measurement in aquatic environments by passive sampling methods: lessons learning from an in situ intercomparison exercise, *Environmental Pollution* 208, part B (2016) 299-308.
  42. B. Vrana, F. Smedes, R. Prokeš, R. Loos, N. Mazzella, **C. Miège**, H. Budzinski, E. Vermeirssen, T. Ocelka, A. Gravell, S. Kaserzon. An interlaboratory study on passive sampling of emerging pollutants, *Trends in Analytical Chemistry* 76 (2016) 153-165.
  43. N. Morin, N. Mazzella, H-P.H. Arp, J. Randon, J. Camilleri, C. Cren-Olivé, M. Coquery, **C. Miège**. Kinetic accumulation models and processes for 43 micropollutants in "pharmaceutical" POCIS, submitted in *Water Research* (2016).

## I.2. Articles techniques nationaux

1. **C. Miège**, J-M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusèbe, M. Coquery. Le devenir des résidus pharmaceutiques dans les stations d'épuration : une synthèse de la littérature. *Techniques Sciences et Méthodes*, 11 (2009) 75-94.
2. V. Gabet, **C. Miège**, J-M. Choubert, S. Martin, M. Coquery. Devenir d'estrogènes et de bêtabloquants dans les filières eau de 10 stations d'épuration biologiques des eaux résiduaires urbaines françaises. *Techniques Hospitalières*, 717 (2009) 61-66.
3. M. Coquery, M. Pomiès, S. Martin-Ruel, H. Budzinski, **C. Miège**, M. Esperanza, C. Soulier, J-M. Choubert. Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées. Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux. *Techniques Sciences Méthodes*, 1-2 (2011) 25 – 43.
4. J-M. Choubert, S. Martin-Ruel, H. Budzinski, **C. Miège**, M. Esperanza, C. Soulier, C. Lagarrigue, M. Coquery. Évaluer les rendements des stations d'épuration : apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. *Techniques Sciences Méthodes*, 1-2 (2011) 44 – 62.
5. C. Soulier, V. Gabet, S. Lardy, K. Lemenach, P. Pardon, M. Esperanza, **C. Miège**, J-M. Choubert, S. Martin-Ruel, A. Bruchet, M. Coquery, H. Budzinski. Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition, devenir en station d'épuration. *Techniques Sciences Méthodes*, 1/2 (2011) 63 – 77.
6. **C. Miège**, H. Budzinski, R. Jacquet, C. Soulier, T. Pelte, M. Coquery. L'échantillonnage intégratif par POCIS - Application pour la surveillance des

micropolluants organiques dans les eaux résiduaires traitées et les eaux de surface. *Techniques Sciences Méthodes*, 1/2 (2011) 80 – 94.

7. J-M. Choubert, M. Pomies, **C. Miège**, S. Martin-Ruel, H. Budzinski, C. Wisniewski, M. Coquery. Élimination des micropolluants par les stations d'épuration domestiques. *Sciences Eau et Territoires*, 9 (2012) 6-13.

### I.3. Rapports scientifiques

1. **C. Miège**. 1999. Caractérisation des principaux polluants organiques dans des boues de station d'épuration des eaux. Rapport de thèse de doctorat de l'Université Paris VI.
2. **C. Miège**. 2000. Détermination de l'hydrophobie de la MO par des méthodes chromatographiques. Rapport interne Cemagref.
3. P. Le Pimpec, J. Barbe, J-L. Beckert, J-P. Canler, F. Forissier, **C. Miège**, J-M. Perret, M-C. Roger. 2001. Suivi de la qualité des eaux issues des sites de stockage humide des bois, nov. Rapport interne Cemagref.
4. P. Pimpec, Ph. Namour, **C. Miège**, M. Cinnier. 2001. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) : propriétés et comportement dans le milieu aquatique, teneurs naturelles dans les sédiments et typologie en fonction de l'origine des rejets. Rapport interne Cemagref.
5. B. Montuelle, J. Garric, V. Gouy, C. Margoum, **C. Miège**, J-L. Roulier, M-H. Tusseau, 2001, Modulation de la biodisponibilité des contaminants. Rapport intermédiaire du programme MODIC, 10p.
6. M-H. Tusseau-Vuillemin, **C. Miège**, C. Gourlay, R. Gilbin, C. Ravelet, F. Elbaz-Poulichet, J-L. Seidel, J. Garric. 2003. Systèmes d'estimation intégrative de la contamination par les micro-polluants et de leur biodisponibilité. Rapport annuel d'activité du PIREN-Seine 2002.
7. M. Babut, Y. Perrodin, J-P. Bedell, B. Clément, S. Cosnier, B. Corriger, H. Delmas, C. Delolme, A. Devaux, **C. Miège**, A. Péry, J-L. Roulier, B. Vollat. 2003. Méthodologie d'évaluation écotoxicologique de matériaux de dragage : tests de la démarche et essais d'optimisation. Rapport final CETMEF, VNF, Cemagref, ENTPE, 90p.
8. M-H. Tusseau-Vuillemin, **C. Miège**, C. Gourlay, R. Gilbin, C. Ravelet, F. Elbaz-Poulichet, J-L. Seidel, J. Garric, J-M. Mouchel. 2003. Systèmes d'estimation intégrative de la contamination par les micro-polluants et de leur biodisponibilité. Rapport PIREN-Seine/Cemagref.
9. M-H. Tusseau-Vuillemin, J. Garric, R. Gilbin, C. Gourlay, **C. Miège**, B. Montuelle, C. Ravelet, J-L. Roulier, F. Delmas, C. Moreau. 2003. Rapport final du projet Modification de la Disponibilité des Contaminants (MODIC, 1999-2002).
10. **C. Miège**, M. Coquery, J-P. Canler, M-F. Grenier Loustalot, B. Herbretau, R. Faure. 2004. Analyse et diffusion de substances pharmaceutiques et de leurs produits de dégradation dans des matrices environnementales. Rapport final du projet Médicaments - Région Rhône Alpes (2002-2004).
11. M. Babut, Y. Perrodin, J-P. Bedell, B. Clément, S. Cosnier, B. Corriger, H. Delmas, C. Delolme, A. Devaux, **C. Miège**, A. Pery, J-L. Roulier, B. Vollat. 2004. Méthodologie d'évaluation écotoxicologique de matériaux de dragage : tests de la démarche et essais d'optimisation. Rapport Cemagref/ Diren, 100 p.
12. **C. Miège**, J-M. Choubert, M. Coquery. 2007. Les Médicaments à usage humain, risque d'exposition et d'effet sur les milieux récepteurs - Phase 1 (partie chimie) :

- Etude de l'occurrence locale des bêtabloquants et des hormones estrogéniques. Rapport AE RM&C/Cemagref.
13. M. Babut, **C. Miège**. 2007. Contamination des poissons et des sédiments du Rhône par les polychlorobiphényles - Synthèse des données disponibles. Rapport Cemagref.
  14. M. Coquery, **C. Miège**, J-M. Choubert, C. Gourlay. 2007. Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles. Rapport intermédiaire du projet AMPERES, 65 p.
  15. **C. Miège**, V. Gabet, J-M. Choubert, M. Coquery. 2008. Médicaments à usage humain : risque d'exposition et d'effet sur les milieux récepteurs, partie chimie, Etude de l'occurrence des substances pharmaceutiques dans les effluents et les eaux de surface. Rapport intermédiaire Cemagref/AE RMC, 50 p.
  16. **C. Miège**, M. Coquery. 2009. Médicaments à usage humain : risque d'exposition et d'effet sur les milieux récepteurs, phase 3, Evaluation de la méthodologie d'évaluation des risques basée sur le calcul des PEC telle que proposée dans le modèle EMEA. Rapport Cemagref/AE RMC, 31 p.
  17. M. Coquery, J-M. Choubert, S. Martin-Ruel, M. Esperanza, **C. Miège**, C. Gourlay-France, H. Budzinski. 2009. Rapport de synthèse du projet ANR AMPERES (2006-2009), 7 p.
  18. R. Jacquet, **C. Miège**, M. Coquery. 2009. Évaluation des échantillonneurs intégratifs SPMD et POCIS pour la caractérisation chimique des effluents de station d'épuration et des milieux aquatiques récepteurs. Rapport Cemagref/AE RMC, 27p.
  19. M. Babut, **C. Miège**, A. Roy, C. Lopes, G. Roux, M. Desmet, H. Persat. 2011. Transferts de contaminants hydrophobes du sédiment au biote : construction de modèles dans une perspective de gestion. Rapport ONEMA, 186 p.
  20. N. Mazzella, M. Coquery, **C. Miège**, C. Berho, J-P. Ghestem, A. Togola, J-L. Gonzalez, C. Tixier, S. Lardy-Fontan. 2011. Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. Rapport Irstea-AQUAREF, action II-BO1, 80 p.
  21. **C. Miège**, N. Mazzella, S. Schiavone, M. Coquery. 2012. Exercices d'intercomparaison *in situ* des échantillonneurs intégratifs, Application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides. Rapport Irstea- AQUAREF, 35 p. + annexes.
  22. **C. Miège**, M-J. Capdeville, F. Serveto, H. Budzinski, A. Bruchet, S. Ait-Aissa, J. Cachot, Y. Levi, P. Pandard, O. Geffard, Y. Dudal, S. Besnault, J-M. Choubert, A. Guillon, N. Noyon, C. Clerandau, L. Oziol, N. Creusot, L. Chancerelle, A. François, M. Muller, L. Landi, K. Le Menach, P. Bados, L. Dherret, C. Michard, M. Coquery. 2012. Rapport intermédiaire du projet ECHIBIOTEB, 26p + 23 pages d'annexes.
  23. **C. Miège**, R. Jacquet, M. Coquery. 2012. Echantillonneurs Intégratifs pour la mesure de PCB dans la phase disSoute de miliEux aqueux. Rapport final du projet ECLIPSE (Axelera PCB, 2009-2011), 22 pages + 76 pages d'annexes.
  24. A. Tahar, **C. Miège**, J-M. Choubert, M. Coquery. 2012. Vers la prédiction des rendements d'élimination de micropolluants organiques : cas des boues activées aération prolongée. Rapport Irstea-AQUAREF, action II-A-01, 44 pages + 6 pages d'annexes.
  25. M. Babut, A. Roy-Peretti, **C. Miège**, O. Perceval. 2014. Accumulation de contaminants organiques prioritaires par les poissons d'eau douce : synthèse bibliographique, incidence des normes de qualité environnementale. Rapport Irstea/Onema, 54 p.



26. S. Besnault, J-M. Choubert, S Martin-Ruel, H. Budzinski, K. Le Menach, N. Noyon, M. Esperanza, **C. Miège**, L. Dherret, P. Bados, G. Grisot, M. Coquery. 2014. Evaluation du devenir des micropolluants dans les procédés de traitement des boues biologiques (compostage, lits de séchage plantés de roseaux, digestion anaérobie) et de séchage (thermique et solaire). Rapport ARMISTIQ (Action D), 82 p.
27. S. Besnault, S. Martin-Ruel, S. Baig, H. Budzinski, K. Le Menach, M. Esperanza, N. Noyon, C. Gogot, **C. Miège**, L. Dherret, A. Roussel-Galle, M. Coquery. 2014. Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires : procédés d'oxydation avancée, adsorption sur charbon actif. Rapport ARMISTIQ (Action A), 71 p.
28. J-M. Choubert, C. Crétollier, A. Tahar, H. Budzinski, K. Le Menach, M. Esperanza, N. Noyon, **C. Miège**, L. Dherret, M. Coquery. 2014. Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires : fossé construit sur sol imperméable, filtres garnis de matériaux adsorbants. Rapport ARMISTIQ (Action B), 64 p.
29. M. Pomies, J-M. Choubert, H. Budzinski, K. Le Menach, M. Esperanza, N. Noyon, **C. Miège**, C. Crétollier, L. Dherret, M. Coquery. 2014. Calage et validation d'un modèle dynamique pour décrire l'élimination des micropolluants par le procédé boues activées. Rapport ARMISTIQ (Action C), 69 p.
30. **C. Miège**, M-J. Capdeville, F. Serveto, J-M. Choubert, O. Geffard, M. Coquery, A. Bruchet, Y. Penru, H. Budzinski, J. Cachot, E. Parlanti, S. Aït-Aïssa, P. Pandard, Y. Lévi, Y. Dudal. 2015. ECHIBIOTEB : Outils innovants d'Echantillonnage, d'analyses CHimiques et BIOlogiques pour le suivi de Traitements avancés des Eaux usées et des Boues. Rapport final du projet ECHIBIOTEB, 56 p.

## I.4. Fiches techniques

### *Fiches méthode ONEMA-AQUAREF :*

1. MA 12, Hormones estrogéniques - Méthode d'analyse dans l'eau – Phase dissoute (2008), **C. Miège**
2. MA 13, Bêtabloquants Méthode d'analyse dans les eaux – Phase dissoute (2008), **C. Miège**
3. MA 27, Hormones estrogéniques - Méthode d'analyse dans les matières en suspension et les boues (2009), **C. Miège**
4. MA 40, Bêtabloquants - Méthode d'analyse dans les matières en suspension et les boues (2010), **C. Miège**
5. ME 8, Application du POCIS pour l'échantillonnage et l'analyse semi-quantitative des bêtabloquants et des hormones estrogéniques dans les eaux de surface (2009), **C. Miège**, R. Jacquet et N. Morin.
6. ME 10, Application du SPMD pour la quantification des polychlorobiphényles (PCB) indicateurs et « dioxin-like » dans la phase dissoute des milieux aquatiques (2010), Jacquet R, **C. Miège**

### *Autres fiches :*

1. J-M. Choubert, **C. Miège**, S. Martin-Ruel, H. Budzinski, C. Gourlay-France, C. Lagarrigue, M. Coquery. 2008. AMPERES : Evaluation de l'efficacité d'élimination des substances prioritaires et émergentes par les stations d'épuration. Coquery, M. (ed.), 4 p.

2. **C. Miège**, M-J. Capdeville, F. Serveto. 2014. ECHIBIOTEB : un programme pour caractériser au plus fin l'efficacité des traitements complémentaires des eaux usées et les traitements des boues. Fiche technique Pollutec 2014, 4 p.

## I.5. Ouvrage technique et chapitre d'ouvrage technique

1. Rapport de synthèse bibliographique sur la Caractérisation des hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA) et des polychlorobiphényles (PCB) dans les matrices solides, et plus particulièrement dans les boues de station d'épuration des eaux (1999). Publication aux éditions de l'ADEME. Cécile Miège.
2. J. Garric, M. Coquery, **C. Miège**. Des médicaments dans les rivières. Rhône Alpes et l'Environnement, 100 Questions pour la Recherche, Clusters de Recherche Rhône Alpes Environnement, Région Rhône Alpes (2011) 114 – 115.

## I.6. Communications par poster

- celles avec actes sont identifiées en surligné gris

*Communications (poster) nationales (depuis 2000) :*

1. **C. Miège**, B. Laillet, B. Montuelle, J. Garric. Modulation de la biodisponibilité des contaminants organiques par la matière organique dissoute - Mise en oeuvre de la technique Semi-Permeable Membrane Device (SPMD). 4<sup>ème</sup> colloque organisé sous l'égide du groupe français de l'IHSS -Rôle et comportement des matières organiques dans l'environnement, 21-22 nov. 2001, Limoges, France.
2. **C. Miège**, A-L. Rizet, J. Huau. Extraction accélérée par solvant (Accelerated Solvent Extraction) du benzo(a)pyrène dans des œufs de Danio rerio pour l'établissement de la cinétique de bioaccumulation. 5<sup>ème</sup> congrès francophone des techniques séparatives et des couplages (SEP), 13-15 mai 2003, Lyon, France.
3. E. Vidal, **C. Miège**, C. Brosse, M. Coquery, J. Garric. Analyse de bêtabloquants par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse appliquées à des effluents de stations d'épuration lyonnaises. Colloque sur les risques sanitaires et écologiques des résidus de médicaments dans les eaux, 16-17 juin 2005, Montpellier, France.
4. **C. Miège**, C. Brochet, C. Guillemain, A. Noir, J. Garric. Influence des matières organiques dissoutes (MODs) sur la biodisponibilité de contaminants organiques hydrophobes dans des milieux aqueux contrôlés. Colloque Réseau MO-IHSS, 22-24 janv. 2006, Carqueiranne, France.
5. P. Bados, **C. Miège**, C. Brosse, M. Coquery. Validation d'une méthode de dosage d'hormones stéroïdiennes dans les eaux selon la norme NF XPT 90-210. SEP 2007, 20-22 mars 2007, Grenoble, France.
6. M. Coquery, J-M. Choubert, **C. Miège**, V. Gabet, C. Gourlay, S. Martin-Ruel, M. Esperanza, A. Bruchet, H. Budzinski, K. Le Menach. AMPERES : Évaluation de l'efficacité d'élimination des substances prioritaires et émergentes par les stations d'épuration. Séminaire ANR PRECODD, 9 oct. 2008, Montpellier, France.
7. R. Jacquet, **C. Miège**, C. Soulier, H. Budzinski, M. Coquery. Complémentarité du POCIS et du SPMD pour la surveillance de molécules modérément hydrophobes dans

les eaux de surface. Colloque National AdebioTech, Eau et Polluants Emergents, 20-22 oct. 2009, Romainville, France.

8. J. Camilleri, N. Morin, C. Cren-Olivé, M. Coquery, **C. Miège**. Calibration et validation d'échantillonneurs passifs (POCIS et Chemcatchers) couplés à une analyse multi-résidus et multi-famille par LC-MS/MS de 28 perturbateurs endocriniens dans les eaux de surface. SEP'2011, 23 – 25 mars 2011, Toulouse, France.
9. **C. Miège**, F. Serveto, R. Jacquet, O. Geffard, J-M. Choubert, A. Bruchet, M. Esperanza, S. Besnault, S. Martin-Ruel, H. Budzinski, J. Cachot, M-H. Devier, S. Ait-Aissa, P. Pandard, Y. Levi, L. Oziol, S. Karolak, Y. Dudal, N. Pautremat, M. Coquery. ECHIBIOTEB : Outils innovants d'Échantillonnage, d'analyses CHImiques et BIOlogiques pour le suivi de Traitements avancés des Eaux usées et des Boues. 6èmes journées Ecotechnologies 08-10 nov. 2011, Orléans, France.
10. M. Pomies, J-M. Choubert, C. Wisniewski, **C. Miège**, M. Esperanza, K. Lemenach, H. Budzinski, M. Coquery. 2012. Calibration of sorption and biodegradation of micropollutants in a biokinetic model: nex experimental protocol and first results. Conférence Polluants émergents, 1,2 fév. 2012, Nantes, France.
11. N. Morin, **C. Miège**, J. Camilleri, C. Cren-Olivé, M. Coquery. Determination of sampling rates for 56 polar organic micropollutants using pharmaceutical POCIS. Journée de l'école doctorale de chimie de Lyon, 25 avril 2012, Villeurbanne, France.
12. **C. Miège**, M-J. Capdeville, F. Serveto, P. Bados, A. Roussel-Galle, L. Dherret, J-M. Choubert, S. Ait-Aissa, N. Creusot, A. Bruchet, N. Noyon, S. Besnault, Y. Levi, L. Oziol, H. Budzinski, J. Cachot, K. Le Menach, C. Clerandeu, M. Coquery. ECHIBIOTEB : Outils innovants d'échantillonnage, d'analyses chimiques et biologiques pour le suivi des traitements avancés des eaux usées et des boues. 8èmes Journées Ecotechnologies, 2 avril 2014, Paris, France.

*Communications (poster) internationales (depuis 2000) :*

1. **C. Miège**, C. Nesa, B. Migeon, R. Mons, J. Garric. Quantification of the Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) bioavailable fraction in aquatic environments using Semi-Permeable Membrane Device (SPMD). 2<sup>nd</sup> European meeting on environmental chemistry, 12-15 Dec. 2001, Dijon, France.
2. C. Gourlay, **C. Miège**, J-M. Mouchel, M.H. Tusseau-Vuillemin, J. Garric. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons bioaccumulation and biotransformation in *Daphnia magna* using spectrofluorimetry. 11th Europe SETAC meeting, 6-10 May 2001, Madrid, Spain.
3. C. Gourlay, **C. Miège**, J. Garric, M-H. Tusseau-Vuillemin, J-M. Mouchel. Measuring bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by aquatic organisms using spectrofluorimetry: method and applications. 12<sup>th</sup> european meeting of SETAC, 12-16 May 2002, Vienna, Austria.
4. M. Favier, C. Guillemain, **C. Miège**, J. Garric, M. Portier, F. Lafay, M-M. Flament, M-F. Grenier-Loustalot, D. Delhaye, P. Marote, B. Herbreteau, R. Faure, P. Lantéri. Solid phase extraction and chromatographic studies of betablockers, corticosteroids and degradation products for application to STP effluent analyses. 9th FECS (Federation of European Chemical Societies) conference on Chemistry and Environment, August 19th- Sept. 1st 2004, Bordeaux, France.
5. C. Brosse, S. Harisson, A-C. Girard, **C. Miège**, M. Coquery. Determination of estrogens in environmental samples using Solid Phase Extraction (SPE) coupled with Liquid Chromatography / tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS). 1<sup>st</sup> European Chemistry Congress, 27-31 August 2006, Budapest, Hungary.

6. F. Béline, C. Druilhe, S. Gillot, J-M. Helmer, V. Vigneron, P. St Cast, F. Vedrenne, L. Berthe, S. Bons, **C. Miège**, C. Gourlay, J-M. Choubert. Determination of the organic matter biodegradability using physico-chemical and biological fractionation. 12<sup>th</sup> RAMIRAN international conference, 11-13 Sept. 2006, Aarhus, Denmark.
7. **C. Miège**, C. Brosse, S. Harisson, A-C. Girard, M. Coquery. Extraction, purification and liquid chromatography / tandem mass spectrometry protocol to identify and quantify 5 estrogens in rivers and wastewaters. 2<sup>nd</sup> international workshop on liquid chromatography-tandem mass spectrometry for screening and trace level quantitation in environmental and food samples, 18-19 Sept. 2006, Barcelona, Spain.
8. M. Coquery, **C. Miège**, J-M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusèbe. Occurrence and removal efficiency of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants - Conception of a database and first results. SETAC Europe 17th Annual Meeting, 20-24 May 2007, Porto, Portugal.
9. P. Bados, **C. Miège**, C. Brosse, M. Coquery. Method validation for the analysis of estrogenic compounds (including free and conjugated form) in various aqueous matrices. 4th International workshop on LC-MS for screening and trace quantitation in environmental and food samples, 7-8 Feb. 2008, Barcelona, Spain.
10. M. Babut, B. Villeuneuve, **C. Miège**. PCB congeners pattern analysis in sediment: attempting to link sources to observations. 5th International Conference on Remediation of Contaminated Sediments (Battelle), 2-5 Feb. 2009, Jacksonville, USA.
11. R. Jacquet, **C. Miège**, F. Smedes, A. Togola, C. Berho, C. Tixier, J. Tronczynski, I. Valor, B. Barillon, M. Coquery. Integrative samplers for the monitoring of PCBs in the dissolved phase of aquatic media: the ECLIPSE project. 3<sup>rd</sup> International Passive Sampling Workshop and Symposium, 27-30 May 2009, Praha, Czech Republic.
12. C. Soulier, S. Lardy, S. Martin-Ruel, J-M. Choubert, R. Jacquet, **C. Miège**, M. Coquery, K. Le Menach, S. Augagneur, L. Peluhet, H. Budzinski. Use of passive sampler to follow the discharge of organic micropollutants (priority and emerging substances) from wastewater treatment plants into surface water. SETAC Europe 19th annual meeting, 31st May – 4th June 2009, Goteborg, Sweden.
13. N. Morin, **C. Miège**, J. Camilleri, C. Cren-Olivé, M. Coquery. Laboratory calibration of POCIS: kinetic accumulation of polar organic contaminants and evaluation of candidate performance reference compounds. 21st Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) Europe Annual Meeting, 15-19th May, 2011, Milano, Italy.
14. J. Camilleri, N. Morin, C. Cren-Olivé, E. Vulliet, M. Coquery, **C. Miège**. Calibration of 29 endocrine disruptors and 20 pharmaceuticals on C18 Chemcatcher to monitor surface water with 3 potential PRCs. 12th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC), 07-11 Dec. 2011, Clermont-Ferrand, France.
15. M. Pomies, J-M. Choubert, C. Wisniewski, **C. Miège**, M. Esperanza, K. Le Menach, H. Budzinski, M. Coquery. Calibration of sorption and biodegradation of micropollutants in a biokinetic model: New experimental protocol and first results. Conference WWTmod, 26- 28 Feb. 2012, Mont Saint-Anne, Canada.
16. J. Camilleri, N. Morin, **C. Miège**, M. Coquery, C. Cren-Olivé. In-situ validation of 3 PRCs and calibration of 14 pharmaceuticals and 20 endocrine disruptors on the polar C18 Chemcatcher. 6th SETAC World Congress 2012, SETAC Europe 22nd Annual Meeting, 20-24 May 2012, Berlin, Germany.
17. R. Jacquet, **C. Miège**, F. Smedes, C. Tixier, J. Tronczynski, C. Berho, A. Togola, I. Valor, J. Llorca, B. Barillon, M. Coquery. Calibration and field deployment of five integrative samplers for the monitoring of indicator and dioxin-like PCB (ECLIPSE

- project). 6th SETAC World Congress 2012, SETAC Europe 22nd Annual Meeting, 20-24 May 2012, Berlin, Germany.
18. **C. Miège**, A. Peretti, P. Labadie, H. Budzinski, B. Le Bizec, K. Vorkamp, J. Tronczyński, H. Persat, M. Coquery, M. Babut. Occurrence of perfluorinated compounds and other priority and emerging organic compounds in fishes from the Rhone River (France). 6th SETAC World Congress 2012, SETAC Europe 22nd Annual Meeting, 20-24 May 2012, Berlin, Germany.
  19. N. Noyon, M. Esperanza, S. Besnault, **C. Miège**, A. Bruchet. Screening of Environmental matrices by comprehensive two-dimensional Gas-Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry (poster). 9th GCxGC Symposium, May 27-June 1st, 2012, Riva des Garda, Italy.
  20. F. Serveto, E. Lionard, M. Coquery, **C. Miège**. Development and validation of a multiresidue method for priority and emerging pollutants in biota. NORMAN workshop on "Occurrence, fate and effects of emerging pollutants in the environment – chemical analysis and toxicological assessment", 29-30 Nov 2012, Amsterdam, The Netherlands.
  21. S. Besnault, S. Martin-Ruel, J-M. Choubert, N. Noyon, M. Esperanza, H. Budzinski, **C. Miège**, M. Coquery. Removal efficiency of micropollutants from mass balances in sludge biological and thermal treatment facilities. IWA Micropol and Ecohazard 16-20 June 2013, Zurich, Switzerland.
  22. M-J. Capdeville, F. Serveto, H. Budzinski, A. Bruchet, S. Ait-Aissa, J. Cachot, Y. Levi, A. Guillon, K. Le Menach, N. Noyon, N. Creusot, E. Maillot-Maréchal, C. Clerandau, L. Oziol, M. Bimbot, M. Coquery, **C. Miège**. Use of passive samplers (POCIS and SPMD) for chemical and biological monitoring of wastewater advanced treatments. IPSW 2013, 6th international passive sampling workshop and symposium, 26-29 June 2013, Bordeaux, France.
  23. A. Dabrin, J-L. Gonzalez, J-P. Ghestem, E. Uher, **C. Miège**, M. Coquery, I-L. Allan, M. Schintu, J. Balaam, E. Peinerud, M-J. Belzunce-Segarra, N. Chhim. Monitoring of metals in surface waters: an in situ intercomparison exercise on passive samplers. IPSW 2013, 6th international passive sampling workshop and symposium, 26-29 June 2013, Bordeaux, France.
  24. A. Bruchet, N. Noyon, S. Besnault, M-J. Capdeville, H. Budzinski, K. Le Menach, **C. Miège**. Screening of wastewater sludge by comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (GCXGC TOF-MS). XVII European Conference on Analytical Chemistry "Euroanalysis", 25-29 August 2013, Warsaw, Pologne.
  25. M-J. Capdeville, F. Serveto, H. Budzinski, A. Bruchet, A. Guillon, K. Le Menach, N. Noyon, M. Coquery, **C. Miège**. Use of passive samplers (POCIS and SPMD) for the evaluation of the efficiency of wastewater tertiary treatments. SETAC Europe 24th Annual Meeting, 11-15 May 2014, Basel, Switzerland.
  26. B. Mathon, J-M. Choubert, **C. Miège**, M. Coquery. Xenobiotics removal by phototransformation in the context of tertiary treatment. IWA World Water Congress & Exhibition, 21-26 Sept. 2014, Lisbon, Portugal.
  27. Y. Penru, **C. Miège**, A. Roussel-Galle, L. Dherret, A. Guillon, M. Esperanza, B. Barillon, S. Martin-Ruel, M. Coquery, J-M. Choubert. Evaluation of full-scale ozonation tertiary treatment for micropollutant removal. 12th IWA leading edge conference on water and wastewater technologies, 30 May-2 June 2015, Hong Kong, PR of China.
  28. B. Mathon, C. Pelletier, **C. Miège**, M. Coquery, J-M. Choubert. Removal of xenobiotics by ozonation in the context of tertiary treatment: Conception of a database

and first results. International Ozone Association (IOA) World Congress & Exhibition, 28 June – 3 July 2015, Barcelona, Spain.

29. P. Bados, B. Mathon, T. Brzokewicz, J-M. Choubert, J-M. Chovelon, M. Coquery, **C. Miège**. Suspected-target screening strategy to investigate degradation by ozonation or photolysis of urban micropollutants in wasterwaters. 250th American Chemical Society National Meeting & Exposition, 16 – 20 August 2015, Boston, Massachusetts, USA.
30. E. Lionard, F. Serveto, F. Desbiolles, A. Roussel-Galle, M. Coquery, **C. Miège**. A multiresidue method to quantify domestic pollutants levels in waters. 3rd International conference, Environmental monitoring and assessment: Challenges and opportunities, 1-2 October 2015, Aarhus, Denmark.
31. B. Mathon, **C. Miège**, P. Bados, A.Roussel-Galle, M. Coquery, J-M. Choubert. Phototransformation of 47 xenobiotics in the context of tertiary treatment. 9th IWA Specialist Conference on Assessment and Control of Micropollutants and Hazardous Substances in Water, 22 - 25 Nov. 2015, Singapore, Rep. of Singapore.

## I.7. Communications orales

- celles avec actes sont identifiées en surligné gris

*Communications orales nationales (depuis 2000) :*

1. **C. Miège**, C. Ravelet, J-P. Croué, J. Garric. Essai de typologie des matières organiques dissoutes (MOD) en rapport avec leur influence sur la biodisponibilité des contaminants organiques : détermination de Kdoc par la technique SPMD (Semi-Permeable Membrane Device). 5ème colloque sur la matière organique naturelle organisé sous l'égide du groupe français de l'IHSS, 26-28 mars 2003, Clermont-Ferrand, France.
2. M-H. Tusseau-Vuillemin, **C. Miège**, D. Ollivon, F. Elbaz-Poulichet, J. Garric, R. Gilbin, C. Gourlay, J-M. Mouchel. Contamination en micro-polluants et nouvelles méthodes de mesure de la fraction biodisponible. Piren Seine, colloque de présentation des résultats 2002, 4-5 fév. 2003, Paris, France.
3. M-H. Tusseau-Vuillemin, R. Buzier, C. Ridame, I. Chardon, J.-L. Roulier, F. Elbaz-Poulichet, J.-L. Seidel, **C. Miège**, C. Gourlay, J. Garric. Pertinence des outils DGT et SPMD pour l'évaluation de la biodisponibilité des contaminants. Méthodes d'étude à microéchelle en Biogéochimie aquatique, Atelier PNEC-Ifremer, 19 nov. 2003, Nantes, France.
4. A. Noir, **C. Miège**, C. Gourlay, C. Guillemain, J. Garric. Influence de matières organiques dissoutes (MODs) de natures différentes sur la SPMD-disponibilité et la daphnie-disponibilité du benzo(a)pyrène dans des milieux aqueux contrôlés. 6ème colloque sur la matière organique naturelle organisé sous l'égide du groupe français de l'IHSS, 13-15 oct. 2004, Reims, France.
5. **C. Miège**. Caractérisation de la fraction échantillonnée par SPMD (nature, taille, représentativité biologique). Séminaire Cemagref sur les échantillonneurs intégratifs de terrain appliqués aux contaminants organiques, 23-24 nov. 2005, Lyon, France.
6. M. Eusèbe, **C. Miège**, J-M. Choubert, M. Coquery. Efficacité de différents procédés de traitement des eaux usées pour l'élimination des composés d'origine pharmaceutique, synthèse bibliographique. Séminaire de restitution des résultats du projet "Proposition d'étude sur les médicaments à usage humain, risque d'exposition

- et d'effet sur les milieux récepteurs" financé par l'Agence de l'Eau RMC, 30 juin 2006, Lyon, France.
7. **C. Miège**. La matière organique dissoute (MOD) et sa capacité à complexer les polluants organiques (et moduler leur biodisponibilité). Séminaire du projet RPE Dynamonts, mars 2007, Grenoble, France.
  8. V. Gabet, **C. Miège**, J-M. Choubert, S. Martin, M. Coquery. Occurrence des hormones estrogéniques et des bêtabloquants dans les eaux usées et traitées de 6 stations d'épuration domestiques. 7<sup>ème</sup> congrès international du Gruttee, 29-31 oct. 2007, Pau, France.
  9. J-M. Choubert, S. Gillot, F. Béline, **C. Miège**, D. Gorini, L. Mazeas, C. Gourlay, J-M. Helmer, C. Druilhe. Règles de bonne pratique des techniques de fractionnement de la matière organique des eaux usées et des lisiers en vue de la modélisation des procédés épuratoires. IHSS, 27-28 nov. 2007, Lyon, France.
  10. J-M. Choubert, S. Martin-Ruel, V. Gabet, S. Lardy, **C. Miège**, M. Esperanza, H. Budzinski, M. Coquery. Influence du procédé boues activées sur la composition des eaux usées domestiques pour 17 micropolluants prioritaires et émergents. Journées Informations Eaux (JIE), 23-25 sept. 2008, Poitiers, France.
  11. V. Gabet, **C. Miège**, P. Bados, M. Coquery, M-L. Jugan, M. Bimbot, V. Huteau, S. Karolak, Y. Levi. Évaluation du potentiel perturbateur endocrinien dans le bassin versant de l'Orge : analyses chimique et biologique. Colloque Annuel du Programme PIREN-Seine, 5-6 fév. 2008, Paris, France.
  12. L. Amalric, **C. Miège**, X. Bourrain. Contamination des rejets urbains et des eaux superficielles par les médicaments. Colloque Résidus de Médicaments dans l'Eau : des Molécules à Surveiller ? des Risques à Evaluer ? 1<sup>er</sup> oct. 2008, Paris, France.
  13. V. Gabet, **C. Miège**, J-M. Choubert, S. Martin, M. Coquery. Devenir d'estrogènes et de bêtabloquants dans les filières eau de 10 stations d'épuration biologiques des eaux résiduaires urbaines françaises. Colloque Les Effluents liquides des établissements de santé : Etat des lieux et perspectives de gestion. 26 et 27 nov. 2008, Chambéry, France.
  14. L. Mamy, P. Benoit, E. Barriuso, C. Bedos, F. Bessac, E. Latrille, D. Patureau, V. Rossard, X. Louchart, C. Bockstaller, F. Martin-Laurent, **C. Miège**. Typologie des contaminants organiques. Comment relier les propriétés moléculaires des contaminants à leur devenir dans l'environnement et à leurs effets écotoxicologiques ? Première Journée Ecotoxicologie de la FIRE (Fédération Ile de France de Recherche en Environnement), 11 Juin 2010, Paris, France.
  15. J-M. Choubert, S. Martin-Ruel, M. Esperanza, H. Budzinski, **C. Miège**, M. Coquery. Efficacité des stations d'épuration pour l'élimination de micropolluants - Résultats du projet AMPERES. Journée Information Eau (JIE), 28-30 sept. 2010, Poitiers, France.
  16. A. Tahar, J-M. Choubert, C. Wisniewski, K. Le Menach, **C. Miège**, M. Esperanza, H. Budzinski, M. Coquery. Adsorption de substances pharmaceutiques sur matériaux minéraux. Colloque national sur les Polluants émergents : quels défis pour une meilleure gestion de l'eau ? 1,2 fév. 2012, Nantes, France.
  17. **C. Miège**, M-J. Capdeville, F. Serveto, O. Geffard, J-M. Choubert, A. Bruchet, M. Esperanza, S. Besnault, S. Martin, H. Budzinski, J. Cachot, M-H. Devier, S. Aït-Aissa, P. Pandard, Y. Levi, L. Oziol, S. Karolak, Y. Dudal, N. Pautremat, M. Coquery. ECHIBIOTEB : Outils innovants d'Échantillonnage, d'analyses CHimiques et BIOlogiques pour le suivi de Traitements avancés des Eaux usées et des Boues. 7èmes Journées Ecotechnologies 2012, 7-8 novembre 2012, Montpellier, France.
  18. P. Benoit, E. Latrille, L. Mamy, D. Patureau, V. Rossard, F. Bessac, R. Servien, E. Barriuso, C. Bedos, F. Laurent, X. Louchart, F. Martin-Laurent, **C. Miège**. TyPol : un

outil opérationnel permettant de cartographier et choisir des molécules modèles pour des études en écodynamique et en écotoxicologie des pesticides. 43ème Congrès du Groupe Français des Pesticides (GFP 2013), 29-31 mai 2013, Albi, France.

19. S. Besnault, S. Martin-Ruel, J-M. Choubert, H. Budzinski, **C. Miège**, M. Esperanza, N. Noyon, M. Coquery. Devenir des micropolluants adsorbables à travers les procédés de séchage et de compostage des boues de stations d'épuration. 92ème Congrès de l'ASTEE, 4-7 juin 2013, Nantes, France.
20. M-J. Capdeville, **C. Miège**. Combinaison innovante d'outils chimiques et biologiques pour caractériser l'efficacité des traitements tertiaires. Extrait du programme de recherche ECHIBIOTEB. 93ème congrès de l'ASTEE, Innover dans les services publics locaux de l'environnement, 3 juin 2014, Orléans, France.
21. S. Besnault, S. Martin-Ruel, H. Budzinski, **C. Miège**, M. Esperanza, S. Baig, M. Coquery. Procédés de traitement complémentaire intensifs pour améliorer l'élimination des micropolluants organiques présents dans les eaux usées. GRUTTEE, Xe congrès international, 29-31 Oct 2014, Limoges, France.
22. M-J. Capdeville, F. Serveto, H. Budzinski, A. Bruchet, S. Aït-Aïssa, J. Cachot, Y. Levi, P. Pandard, O. Geffard, S. Besnault, J-M. Choubert, A. Guillon, N. Noyon, C. Clérendeau, L. Oziol, N. Creusot, A. François, L. Landi, K. Le Menach, P. Bados, L. Dherret, A. Roussel-Galle, M. Coquery, M. Muller, **C. Miège**. Combinaison innovante d'outils chimiques et biologiques pour caractériser l'efficacité des traitements tertiaires. 93ème congrès de l'ASTEE "Innover dans les services publics locaux de l'environnement", 3-6 juin 2014, Orléans, France.
23. S. Besnault, J-M. Choubert, S. Baig, A. Tahar, S. Martin-Ruel, H. Budzinski, **C. Miège**, M. Esperanza, M. Coquery. Amélioration de l'élimination des micropolluants des eaux usées grâce aux procédés tertiaires intensifs et extensifs. ASTEE, 3-6 juin 2014, Orléans, France.
24. Y. Penru, S. Besnault, J-M. Choubert, S. Baig, A. Tahar, S. Martin-Ruel, H. Budzinski, **C. Miège**, M. Esperanza, K. Le Menach, M. Coquery, C. Cretollier, L. Dherret. Procédés de traitement complémentaire intensifs et extensifs pour améliorer l'élimination des micropolluants présents dans les eaux usées. 21ème édition des Journées Information Eaux, 4-6 Nov. 2014, Poitiers, France.
25. L. Mamy, D. Patureau, E. Barriuso, C. Bedos, F. Bessac, X. Louchart, F. Martin-Laurent, **C. Miège**, P. Benoit. Prédiction du comportement des pesticides dans l'environnement à partir de leurs propriétés moléculaires. 45ème Congrès du Groupe Français des Pesticides (GFP), 27-29 mai 2015, Versailles, France.

*Communications orales internationales (depuis 2000) :*

1. **C. Miège**. Validation of SPMD technique to assess bioavailability of hydrophobic contaminants for aquatic organisms. Séminaire sur la biodisponibilité des contaminants et Matières organiques dans les écosystèmes aquatiques, Cemagref de Lyon, 27 Nov. 2001, France.
2. C. Gourlay, **C. Miège**, M-H. Tusseau-Vuillemin, J. Garric, J-M. Mouchel. The use of spectrofluorimetry for monitoring PAHs bioaccumulation and transformation in *Daphnia magna*. 18th international symposium on polycyclic aromatic compounds (ISPAC), 8-12 Sept. 2001, Cincinnati, USA.
3. C. Ravelet, **C. Miège**, C. Gourlay, J-P. Croué, J. Garric. Kdoc determination by SPMD to evaluate influence of DOM on the PAH bioavailability. 3rd European Meeting on Environmental Chemistry, 11-14 Dec., 2002, Geneva, Switzerland.



4. C. Gourlay, **C. Miège**, M-H. Tusseau-Vuillemin, J. Garric, J-M. Mouchel. Are Semi-Permeable Membrane Devices (SPMDs) suitable for in situ measurements of bioavailable hydrophobic contaminants? Aquatic Ecosystem Health assessment and Management (AEHMS), 15-17 Sept. 2003, Lyon, France.
5. **C. Miège**, C. Gourlay, M-H. Tusseau-Vuillemin, D. Wang, S. Durand, J. Garric, J-M. Mouchel. Variability of SPMD (Semi-Permeable Membrane Device)-available fractions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorobiphenyls (PCBs) in river waters and wastewater treatment plant effluents. 19th international symposium on polycyclic aromatic compounds (ISPAC), 21-25 Sept. 2003, Amsterdam, The Netherlands.
6. **C. Miège**, C. Gourlay, C. Ravelet, A. Noir, J. Garric. Comparison of the SPMD-available fractions of benzo(a)pyrene in various aquatic environments with bioavailable fractions accumulated by *Daphnia magna*. 1st International Passive Sampling Workshop and Symposium (IPSW), 14-18 April 2004, Ceske Budejovice, Czech Republic.
7. A. Noir, **C. Miège**, C. Gourlay, C. Guillemain, J. Garric. Effects of natural and commercial dissolved organic matters (DOMs) on the availability of benzo(a)pyrene in SPMD (Semi-Permeable Membrane Device) and *Daphnia magna*. 9<sup>th</sup> FECS (Federation of European Chemical Societies) conference on Chemistry and Environment, August 29<sup>th</sup>- Sept. 1<sup>st</sup> 2004, Bordeaux, France.
8. **C. Miège**, M. Favier, C. Brosse, J-P. Canler, M. Coquery. Concentrations and fluxes of betablockers in effluents of wastewater treatment plants from the Lyon area (France). 1st EMCO workshop on the analysis and removal of contaminants from wastewaters for the implementation of the Water Framework Directive (WFD), 20 - 21 Oct. 2005, Dubrovnik, Croatia.
9. J-M. Mouchel, C. Lorgeoux, C. Gourlay, **C. Miège**. Use of SPMD to evaluate the contamination by PAHs along an anthropisation gradient inside a large river basin. 2<sup>nd</sup> international Passive Sampling Workshop and Symposium (IPSW 2006), 3-6 May 2006, Bratislava, Slovakia.
10. **C. Miège**, P. Bados, C. Brosse, M. Coquery. A validated method for the analysis of estrogenic (included conjugated) hormones in various aqueous matrices. 2nd EMCO workshop on the analysis and removal of contaminants from wastewaters monitoring tools and treatment technologies, 26-27 April 2007, Belgrade, Serbia.
11. B. Pépin-Donat, C. Lombard, J. Poulenard, J-M. Dorioz, P. Quélin, B. Mourier, Y. Perrette, B. Franget, J-J. Delannoy, Y. Dudal, T. Blondel, **C. Miège**. Interdisciplinary approach of natural organic matter "NOM" dynamics and reactivity: electron paramagnetic resonance "EPR" tracing based on NOM sources data bank. FONA L2L Leipzig 8-10 May 2007.
12. J-P. Besse, **C. Miège**, J-M. Choubert, M. Coquery, J. Garric. Prioritization of human pharmaceuticals to survey in French aquatic ecosystems. SETAC Europe 17th Annual Meeting, 20-24 May 2007, Porto, Portugal.
13. **C. Miège**, M. Coquery, M. Eusèbe, J-M. Choubert. Removal efficiency of pharmaceuticals and personal care products with varying wastewater treatment processes and operating conditions – Conception of a database and first results. MICROPOL & ECOHAZARD, 20 June 2007, Frankfurt, Germany.
14. **C. Miège**, V. Gabet, J-M. Choubert, S. Martin, M. Coquery. Presence of estrogenic compounds and betablockers in influent and effluent of six wastewater treatment plants. 8<sup>th</sup> European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC), 5-8 Dec. 2007, Inverness, Scotland.

15. M. Coquery, **C. Miège**, J-M. Choubert, S. Martin-Ruel, V. Gabet, S. Lardy, M. Esperanza, H. Budzinski. Fate of selected pharmaceutical products and hormones through municipal activated sludge process. KNAPPE Workshop, 18 Feb. 2008, Nîmes, France.
16. J-M. Choubert, S. Martin-Ruel, V. Gabet, S. Lardy, **C. Miège**, M. Esperanza, H. Budzinski, M. Coquery. Fate of selected priority and emergent pollutants through municipal activated sludge process. 6<sup>ème</sup> Conférence Internationale sur l'eau IWA, 8-12 Sept. 2008, Vienna, Austria.
17. R. Jacquet, **C. Miège**, C. Soulier, H. Budzinski, M. Coquery. Comparison of POCIS and SPMD for *in situ* sampling of moderately hydrophobic molecules. 9th European Meeting on Environmental Chemistry, 3-6 Dec. 2008, Girona, Spain.
18. M. Babut, B. Villeneuve, **C. Miège**. PCB congeners pattern analysis in sediment: attempting to link sources to observations. 5th International Conference on Remediation of Contaminated Sediments (Battelle), 2-5 Feb. 2009, Jacksonville, USA.
19. V. Gabet, **C. Miège**, J-M. Choubert, M. Coquery. Development and validation of an analytical method by LC-MSMS for the quantification of estrogens in sewage sludge and particulate matter. XENOWAC 2009 (Xenobiotics in the Urban Water Cycle), 11-13 March 2009, Paphos, Cyprus.
20. H. Budzinski, C. Soulier, S. Lardy, M-J. Capdeville, N. Tapie, B. Vrana, **C. Miège**, S. Aït Aïssa. Passive samplers for chemical substance monitoring and associated toxicity assessment in water. XENOWAC 2009 (Xenobiotics in the Urban Water Cycle), 11-13 March 2009, Paphos, Cyprus.
21. R. Jacquet, **C. Miège**, C. Soulier, H. Budzinski, M. Coquery. Complementarity of POCIS and SPMD for *in situ* monitoring of moderately hydrophobic molecules in freshwater and wastewater. 3<sup>rd</sup> IPSW (International Passive Sampling Workshop and Symposium), 27-30 May 2009, Praha, Czech Republic.
22. C. Soulier, S. Martin-Ruel, J-M. Choubert, R. Jacquet, **C. Miège**, M. Coquery, K. Le Menach, S. Augagneur, L. Peluhet, H. Budzinski. Use of passive sampler to follow the discharge of organic micropollutants (priority and emerging substances) from wastewater treatment plants into surface water. SETAC Europe 19th Annual Meeting, 31 May - 4 June 2009, Göteborg, Sweden.
23. R. Jacquet, **C. Miège**, C. Soulier, H. Budzinski, M. Coquery. Comparison of POCIS and SPMD for *in situ* sampling of moderately hydrophobic molecules, 9<sup>th</sup> EMEC, 3-6 Dec. 2009, Girona, Spain.
24. G. Roux, C. Miège, A. Roy, B. Mahler, I. Lefevre, P. Bonte, M. Desmet, H. Persat, P. Van Metre, M. Babut. Temporal and spatial variations in PCB contamination of sediments and source apportionment in a section of the Rhone River, France. 36<sup>ème</sup> Atelier de toxicologie aquatique (ATW), 27-30 Sept. 2009, Quebec, Canada.
25. R. Jacquet, **C. Miège**, F. Smedes, A. Togola, C. Berho, C. Tixier, J. Tronczynski, I. Valor, B. Barillon, M. Coquery. Comparison of 5 integrative samplers for the monitoring of indicator and dioxin-like PCB in water. 20<sup>th</sup> SETAC Europe Annual Meeting, 23-27 May 2010, Seville, Spain.
26. A. Bruchet, S. Robert, M. Esperanza, M-L. Janex-Habibi, **C. Miège**, M. Coquery, H. Budzinski. Natural attenuation of priority and emerging contaminants during river bank filtration and artificial recharge. IWA World Water Congress, 19-24 Sept. 2010, Montreal, Canada.
27. S. Martin-Ruel, J-M. Choubert, M. Esperanza, H. Budzinski, **C. Miège**, M. Coquery. Limiting the emissions of micro-pollutants: what efficiency can we expect from wastewater treatment plants? IWA World Water Congress, 19-24 Sept. 2010, Montreal, Canada.

28. S. Baig, J-M. Choubert, S. Martin-Ruel, M. Esperanza, H. Budzinski, **C. Miège**, M. Coquery. Impact of ozone disinfection of wastewater on persistent pollutants removal at full scale. IWA World Water Congress, 19-24 Sept. 2010, Montreal, Canada.
29. S. Lardy-Fontan, J. Cabillic, M. Peignaux, C. Stumpf, B. Lepot, E. Leoz, **C. Miège**, B. Lalere. The usefulness of assignation of reference values in interlaboratories comparisons French demonstrations in the field of environmental survey, IMEKO Metrological traceability in the globalisation age. 6-8 April 2011, Paris, France.
30. J-M. Choubert, S. Martin-Ruel, H. Budzinski, **C. Miège**, M. Esperanza, C. Soulier, C. Lagarrigue, M. Coquery Micropollutants in wastewater treatment plants of rural areas. Conference SMALLWAT, Towards the water framework Directive and the millenium development goal organisation (CENTA), 21-25 April 2011, Seville, Spain.
31. R. Jacquet, **C. Miège**, F. Smedes, C. Tixier, J. Tronczynski, C. Berho, A. Togola, I. Valor, J. Llorca, B. Barillon, M. Coquery. Calibration and field deployment of five integrative samplers for the monitoring of indicator and dioxin-like PCB (ECLIPSE project). 4th International Passive Sampling Workshop (IPSW), 11-14 May 2011, Krakow, Poland.
32. N. Morin, **C. Miège**, J. Camilleri, C. Cren-Olivé, M. Coquery. Laboratory calibration of POCIS: kinetic accumulation of polar organic contaminants and evaluation of candidate performance reference compounds. 4th International Passive Sampling Workshop and Symposium (IPSW), 11–14th May, 2011, Krakow, Poland.
33. **C. Miège**, N. Mazzella, S. Schiavone, A. Dabrin, C. Berho, J-P. Ghestem, C. Gonzalez, J-L. Gonzalez, B. Lalere, S. Lardy-Fontan, B. Lepot, D. Munaron, C. Tixier, M. Coquery. An *in situ* intercomparison exercise on passive samplers for the monitoring of metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface water. 4th International Passive Sampling Workshop and Symposium, 11-14th May 2011, Krakow, Poland.
34. J. Camilleri, N. Morin, C. Cren-Olivé, M. Coquery, **C. Miège**. Monitoring by LC-MS/MS of 28 Endocrine Disruptor Compounds in surface water using passive sampling devices: comparison of POCIS and Chemcatcher. 21st Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) Europe Annual Meeting, 15–19th May, 2011, Milano, Italy.
35. J. Camilleri, N. Morin, R. Baudot, C. Cren-Olivé, M. Coquery, **C. Miège**. Monitoring of Emerging Pollutants in Surface Water. Calibration of 25 Endocrine Disruptors and 17 Pharmaceuticals on POCIS and Chemcatcher with Potential PRCs. ICCE 5, 14 Sept. 2011, Zurich, Switzerland.
36. N. Morin, **C. Miège**, J. Camilleri, C. Cren-Olivé, M. Coquery. Determination of uptake kinetics and sampling rates for 56 polar organic micropollutants and evaluation of 5 potential PRCs using pharmaceutical POCIS. 12th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC 2011), 7-10 Dec. 2011, Clermont-Ferrand, France.
37. N. Morin, **C. Miège**, J. Camilleri, C. Cren-Olivé, M. Coquery. The use of POCIS for 56 polar organic compounds - accumulation kinetics, sampling rates and identification of 6 PRCs. 6th SETAC World Congress 2012, SETAC Europe 22nd Annual Meeting, 20-24 May 2012, Berlin, Germany.
38. M. Babut, **C. Miège**, M. Coquery, A. Peretti, P. Labadie, H. Budzinski, B. Le Bizec, K. Vorkamp, J. Tronczynski. Synthèse des connaissances disponibles sur les contaminants d'intérêt émergent dans les poissons du Rhône et ses affluents. IS River, 26-28 Juin 2012, Lyon, France.
39. J-M. Choubert, S. Martin-Ruel, H. Budzinski, **C. Miège**, M. Esperanza, C. Lagarrigue, M. Coquery. Removal of micropollutants by various aerobic energy-free treatment processes. IWA eco-STP, 25-27 June 2012, Santiago de Compostela, Spain.

40. J-M. Choubert, S. Martin-Ruel, **C. Miège**, M. Coquery. Should rules for calculating removal rates of trace organic and inorganic compounds in wastewater plants be upgraded? World Water Congress 16-21 Sept. 2012, Busan, Korea.
41. M. Pomies, J-M. Choubert, **C. Miège**, M. Esperanza, K. Lemenach, H. Budzinski, C. Wisniewski, M. Coquery. A new insight for micropollutants in activated sludge: variability of influent concentrations and effects of operating parameters on removal performances. IWA World Water Congress and Exhibition 16-21 Sept. 2012, Busan, Korea.
42. M-J. Capdeville, S. Besnault, H. Budzinski, A. Bruchet, F. Serveto, A. Guillon, N. Noyon, K. Le Menach, M. Coquery, **C. Miège**. Evaluation of the efficiency of wastewater advanced treatments and sludge treatments through chemical analysis of 168 selected compounds and non-target analysis. NORMAN workshop on "Occurrence, fate and effects of emerging pollutants in the environment – chemical analysis and toxicological assessment", 29-30 Nov. 2012, Amsterdam, The Netherlands.
43. J-M. Choubert, S. Martin-Ruel, **C. Miège**, M. Esperanza, H. Budzinski, C. Lagarrigue, M. Coquery. Fate of micropollutants through various types of biofilm reactors. IWA biofilm reactors, 28-31 May 2013, Paris, France.
44. O. Geffard, A. Assoumani, G. Charmantier, L. Charron, M. Coquery, A. Dabrin, O. Dedourge, A. Geffard, J. Issartel, A. Jaffal, A. Larrose, J. Lignot, C. Margoum, **C. Miège**, R. Recoura-Massaquant, A. Vigneron, A. Chaumot. The GAMMA project: Variability - diversity and Ecotoxicology in Gammarids. 8th International Crustacean Congress, 18-23 August 2014, Frankfurt, Germany.
45. L. Mamy, P. Benoit, E. Barriuso, C. Bedos, F. Bessac, C. Bockstaller, E. Latrille, F. Laurent, F. Martin-Laurent, X. Louchart, **C. Miège**, D. Patureau, V. Rossard. TyPol - Estimation du devenir dans l'environnement et des effets écotoxicologiques des contaminants organiques à partir de leurs propriétés moléculaires. Séminaire interne INRA, Unité PESSAC, 7 Oct. 2011, Versailles, France.
46. M-J. Capdeville, F. Serveto, H. Budzinski, A. Bruchet, S. Ait-Aissa, J. Cachot, Y. Levi, P. Pandard, O. Geffard, Y. Dudal, S. Besnault, J-M. Choubert, A. Guillon, N. Noyon, C. Clerandau, L. Oziol, N. Creusot, L. Chancerelle, A. François, M. Muller, L. Landi, K. Le Menach, P. Bados, L. Dherret, C. Michard, M. Coquery, **C. Miège**. Innovative chemical and biological tools for the evaluation of the efficiency of wastewater advanced treatments and sludge treatments. Micropol & Ecohazard 2013, the 8th IWA Specialist Conference on Assessment and Control of Micropollutants/Hazardous Substances in Water, 16-20 June 2013, Zurich, Switzerland.
47. A. Guillon, M-J. Capdeville, K. Le Menach, F. Serveto, A. Bruchet, S. Besnault, N. Noyon, M. Coquery, **C. Miège**, H. Budzinski. Use of integrative samplers for the determination of the efficiency of wastewater advanced treatments: case of pharmaceutical compounds. Micropol & Ecohazard 2013, the 8th IWA Specialist Conference on Assessment and Control of Micropollutants/Hazardous Substances in Water, 16-20 June 2013, Zurich, Switzerland.
48. S. Besnault, S. Martin-Ruel, S. Baig, M. Esperanza, H. Budzinski, **C. Miège**, C. Boucher, K. Le Menach, M. Coquery. Technical, economic and environmental evaluation of advanced tertiary treatments for micropollutants removal (oxidation and adsorption). ECOSTP, 23-25 June 2014, Verona, Italy.
49. S. Besnault, S. Martin-Ruel, S. Baig, M. Esperanza, H. Budzinski, **C. Miège**, C. Boucher, K. Le Menach, M. Coquery. Multi-criteria assessment of advanced tertiary

- treatments for micropollutants removal. IWA world water congress and exhibition, 14 Sept. 2014, Lisbon, Portugal.
50. J-M. Choubert, A. Tahar, H. Budzinski, **C. Miège**, M. Esperanza, L. Dherret, C. Cretollier, P. Bados, K. Le Menach, N. Noyon, M. Coquery. Removal of Micropollutants from Secondary Effluents and Sludge by Various Processes in Rural and Peri-urban Areas. ECOSTP, 23-25 June 2014, Verona, Italy.
  51. Y. Penru, **C. Miège**, A. Roussel-Galle, L. Dherret, A. Guillon, M. Esperanza, S. Martin-Ruel, M. Coquery, J-M. Choubert. Optimisation of full-scale ozonation tertiary treatment for micropollutants removal. IWA world water congress and exhibition, 21 Sept. 2014, Lisbon, Portugal.
  52. Y. Penru, **C. Miège**, A. Roussel-Galle, L. Dherret, A. Guillon, M. Esperanza, S. Martin-Ruel, M. Coquery, J-M. Choubert. Assessment of full-scale ozonation tertiary treatment for micropollutants removal. International Ozone Association (IOA) World Congress & Exhibition, 28 June – 3 July 2015, Barcelona, Spain.
  53. I-J. Allan, E. Liea, B. Vrana, **C. Miège**, V. Dulio. Specimen banking of passive samplers for aquatic environments: purpose, possibilities and procedures. The third International Conference on Environmental Specimen Banks, 30 June - 1 July 2015. Nancy, France
  54. A. Larrose, A. Assoumani, A. Dabrin, C. Margoum, **C. Miège**, R. Recoura-Massaquant, A. François, A. Chaumot, O. Geffard, M. Coquery. Is passive sampling suitable for monitoring the contamination of surface waters: results for French rivers influenced by various anthropic pressures. 9th Symposium for European Freshwater Sciences, July 5-10 2015, Geneva, Switzerland.
  55. L. Mamy, D. Patureau, E. Barriuso, C. Bedos, F. Bessac, X. Louchart, F. Martin-Laurent, **C. Miège**, P. Benoit. Prediction of the fate of pesticides in the environment from their molecular properties. Pesticide Symposium on Pesticide Chemistry SPCXV, 2 Sept. 2015, Piacenza, Italy.
  56. A. Larrose, A. Dabrin, A. Assoumani, C. Margoum, **C. Miège**, R. Recoura-Massaquant, A. François, M. Coquery. Combination of passive samplers to monitor the chemical status of 6 French rivers. 3rd International conference, Environmental monitoring and assessment: Challenges and opportunities, 1-2 October 2015, Aarhus, Denmark.
  57. Y. Penru, **C. Miège**, A. Roussel-Galle, L. Dherret, A. Guillon, C. Cretollier, M. Esperanza, B. Barillon, S. Baig, S. Martin-Ruel, M. Coquery, J-M. Choubert. Removal of refractory micropollutants by a full-scale ozonation. 9th IWA Specialist Conference on Assessment and Control of Micropollutants and Hazardous Substances in Water, 22 - 25 Nov. 2015, Singapore, Rep. of Singapore.
  58. J. Randon, C. Margoum, **C. Miège**, A. Martin, A. Assoumani, N. Mazzella, M. Coquery. How to manage the development of a new passive rod sampler to implement this tool in environmental monitoring programs? 18<sup>th</sup> Euroanalysis, The European Conference on Analytical Chemistry, 6 – 10 Sept 2015, Bordeaux, France.

## I.8. Communications orales invitées

- celles avec actes sont identifiées en surligné gris

*Communications nationales (depuis 2000) :*

1. **C. Miège**. Les substances émergentes - Définitions, exemples, problématique liée à la présence de substances d'origine pharmaceutique dans l'environnement. 2<sup>ème</sup> Université d'été de l'Environnement, 22-23 sept. 2005, Lyon, France.
2. M. Coquery, **C. Miège**, J-M. Choubert, S. Martin, V. Gabet, S. Lardy, M. Esperanza, H. Budzinski. Projet AMPERES : Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles. 5èmes journées techniques eaux et déchets - Micropolluants dans le cycle de l'eau urbaine, 11-12 juin 2008, INSA Toulouse.
3. J-M. Choubert, S. Martin-Ruel, M. Esperanza, **C. Miège**, H. Budzinski, C. Lagarrigue, M. Coquery. Evaluation de différentes filières d'épuration vis à vis du traitement des micropolluants prioritaires et émergents. EPNAC, 7-8 oct. 2009, Valence, France.
4. R. Jacquet, **C. Miège**, F. Smedes, C. Tixier, J. Tronczynski, C. Berho, A. Togola, I. Valor, J. Llorca, B. Barillon, M. Coquery. Calibration en laboratoire et déploiement *in situ* de 5 échantillonneurs intégratifs pour la surveillance des PCB indicateurs et dioxin-like dans les milieux aquatiques (projet ECLIPSE). Séminaire AQUAREF sur les Échantillonneurs Intégratifs, 24 nov. 2011, Nantes, France.
5. **C. Miège**, N. Mazzella, S. Schiavone, A. Dabrin, C. Berho, J-P. Ghestem, C. Gonzalez, J-L. Gonzalez, B. Lalere, S. Lardy-Fontan, B. Lepot, D. Munaron, C. Tixier, M. Coquery. Présentation d'un exercice d'intercomparaison *in situ* sur les échantillonneurs intégratifs appliqués aux métaux, hydrocarbures aromatiques polycycliques et pesticides dans les eaux de surface. Séminaire AQUAREF sur les Échantillonneurs Intégratifs, 24 nov. 2011, Nantes, France.
6. **C. Miège**, M-J. Capdeville, F. Serveto, H. Budzinski, A. Bruchet, S. Ait-Aissa, J. Cachot, Y. Levi, P. Pandard, O. Geffard, Y. Dudal, S. Besnault, J-M. Choubert, A. Guillon, N. Noyon, C. Clerandau, L. Oziol, N. Creusot, L. Chancerelle, A. François, M. Muller, L. Landi, K. Le Menach, P. Bados, L. Dherret, C. Michard, M. Coquery. ECHIBIOTEB : Outils innovants d'Echantillonnage, d'analyses CHimiques et BIOlogiques pour le suivi de Traitements avancés des Eaux usées et des Boues – présentation à mi-parcours. Journées ANR Ecotechnologies, 7 et 8 novembre 2012, Montpellier, France.
7. **C. Miège**, M-J. Capdeville, F. Serveto, P. Bados, A. Roussel-Galle, L. Dherret, J-M. Choubert, A. Bruchet, N. Noyon, S. Besnault, H. Budzinski, J. Cachot, K. Le Menach, C. Clerandau, S. Ait-Aissa, N. Creusot, Y. Levi, L. Oziol, M. Coquery. ECHIBIOTEB (ANR ECOTECH 2010) : Etat des connaissances pour les eaux après analyses chimiques ciblées et analyses biologiques *in vitro*. Colloque final de restitution du projet ARMISTIQ (ONEMA, 2010-2013, coord. Irstea), 6 février 2014, Villeurbanne (France).
8. J-M. Choubert, S. Besnault, H. Budzinski, **C. Miège**, S. Martin-Ruel, K. Le Menach, M. Esperanza, N. Noyon, M. Coquery. Devenir des micropolluants dans les traitements tertiaires et traitements des boues. Aquaterritorial, 25-26 Sept 2013, Mulhouse, France.
9. J-M. Choubert, S. Besnault, H. Budzinski, **C. Miège**, S. Martin-Ruel, K. Le Menach, M. Esperanza, N. Noyon, M. Coquery. Devenir des micropolluants dans les traitements tertiaires. Séminaire de transfert 11/10/2013, Talence, France.

## Communications internationales :

1. J-M. Choubert, S. Martin-Ruel, H. Budzinski, **C. Miège**, M. Esperanza, C. Soulier, C. Lagarrigue, M. Coquery. Micropollutants in wastewater treatment plants of rural areas. Journée d'étude Cebedeau 11 mai 2011, Liège, Belgique.
2. **C. Miège**, N. Mazzella, S. Schiavone, A. Dabrin, M. Coquery, C. Berho, J-P. Ghestem, J-L. Gonzalez, D. Munaron, C. Tixier, B. Lalere, S. Lardy-Fontan, B. Lepot, C. Gonzalez. An *in situ* intercomparison exercise on passive samplers for the monitoring priority substances: Final Workshop, AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, 23 nov. 2011, Nantes, France.
3. **C. Miège**. Study results: challenging substances – Steroid hormones, PFOS/PFOA, Bisphenol A, Triclosan. Workshop NORMAN Inter-Laboratory Study (ILS) on passive sampling of emerging pollutants, 29, 30 oct 2012, Ispra, Italy.
4. **C. Miège**. AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise. Workshop NORMAN Inter-Laboratory Study (ILS) on passive sampling of emerging pollutants, 29, 30 oct 2012, Ispra, Italy.
5. J-M. Choubert, S. Martin-Ruel, **C. Miège**, M. Esperanza, H. Budzinski, M. Coquery. Removal of Non-Conventional Contaminants From Wastewaters. 2nd IWA Specialized International Conference ecoSTP2014, EcoTechnologies for Wastewater Treatment Technical, Environmental & Economic Challenges, 23-27 June 2014, Verona, Italy.

## II. Organisation de colloques et Actes

### II.1. Organisation de colloques scientifiques

#### Nationaux :

1. Comités scientifique et d'organisation du colloque IHSS-Réseau MO sur Les matières organiques en France – Etat de l'Art et Perspectives, 22-24 janv. 2006, Carqueiranne, France.
2. Comité scientifique de l'Ecole Chercheur "Interactions Matières Organiques et Micropolluants, Méthodes de Caractérisation et Modélisation", 1-4 oct. 2007, La Grande Motte, France.
3. Comités scientifique et d'organisation du VIII<sup>e</sup> colloque national de l'IHSS sur les "ROLE ET FONCTION DES MATIÈRES ORGANIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT", 27-28 nov. 2007, Lyon, France.
4. Comités scientifique et d'organisation du colloque Réseau MO sur "Matières organiques et Environnement", 18-21 janv. 2009, Les Issambres, France.
5. Comités scientifique et d'organisation du Colloque national de restitution de l'EIL AQUAREF sur les Échantillonneurs Intégratifs, 24 nov. 2011, Nantes, France. Les powerpoints des conférences sont disponibles sur le site [www.aquaref.fr](http://www.aquaref.fr). Cela représente **2 conférences en tant que co-auteur**.
6. Comités scientifique et d'organisation du Colloque national de restitution du projet ECHIBIOTEB (ANR), 3 février 2015, Villeurbanne, France. Les powerpoints des conférences sont disponibles sur le site <http://echibioteb.irstea.fr/>. Cela représente **8 conférences en tant que co-auteur**.

### *Internationaux :*

1. Comité scientifique de l'IPSW 2006 (Integrative Passive Sampling Workshop), 3-6 May 2006, Bratislava, Slovakia.
2. Comités scientifique et d'organisation du Final Workshop on AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, 23 nov. 2011, Nantes, France. Les powerpoints des conférences sont disponibles sur le site [www.aquaref.fr](http://www.aquaref.fr). Cela représente 5 conférences en tant que co-auteur.
3. Comité scientifique de l'IPSW 2013 (Integrative Passive Sampling Workshop), 26-29 June 2013, Bratislava, Slovakia.
4. Comités scientifique et d'organisation de l'International Workshop on Passive Sampling techniques for monitoring of contaminants in the aquatic environment - Achievements to date and future perspectives, 27-28 nov. 2014, Lyon, France.

## **II.2. Actes de colloques ou séminaires**

1. Actes et synthèse des discussions sur le Séminaire Cemagref sur les échantillonneurs intégratifs de terrain appliqués aux contaminants organiques, 23-24 nov. 2005, Lyon, France, 8 p.
2. Actes du VIII<sup>e</sup> colloque national de l'IHSS sur les "Rôle et fonction des matières organiques dans l'Environnement", les 27 et 28 nov. 2007, Lyon, France, 78 p.
3. Actes du colloque national de restitution du projet ECHIBIOTEB (ANR), 3 février 2015, Villeurbanne, France, 32 p, (disponibles sur le site web <http://echibioteb.irstea.fr/>).
4. Actes de l'International Workshop on Passive Sampling techniques for monitoring of contaminants in the aquatic environment - Achievements to date and future perspectives, 27-28 nov. 2014, Lyon, France, 19 p.

## **III. Accueil, formation et co-encadrement de personnes (hors thèse)**

### **III.1. Les stagiaires et post-doctorants**

1. M. Cinier, Ecole d'ingénieurs CPE Lyon, stage de 3<sup>e</sup>me année, 7 mois, 2000. Mise au point d'une méthode d'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sédiments par chromatographie en phase liquide haute pression.
2. C. Bouvier, Université Claude Bernard Lyon 1, DESS Mesures Physiques, Analyses et Contrôle, 6 mois, 2001. Mesure de la bioaccumulation de trois HAPs (Fluoranthène, benzo(b)Fluoranthène et benzo(a)Pyrène) dans des organismes aquatiques.
3. C. Nesa, Université Paris-Sud XI, DESS Instrumentation et Méthodes Physico-Chimiques d'Analyse, 6 mois, 2001. Caractérisation de la fraction biodisponible des HAPs contenus dans un milieu aquatique - Mise au point et évaluation de la technique SPMD couplée à une analyse par chromatographie.
4. L. Perrier, Université Louis Pasteur de Strasbourg, DESS Analyses Biologiques et Chimiques, 6 mois, 2001. Mise au point d'une méthode d'analyse des polychlorobiphényles (PCB) dans les sédiments par chromatographie en phase gazeuse.
5. C. Ravelet, Université Joseph Fourier de Grenoble, post-doctorat, 10 mois, 2002. Elaboration d'une approche typologique de la matière organique dissoute par rapport à



son influence sur la biodisponibilité et sur les effets biologiques des contaminants organiques dans les milieux aquatiques.

6. J. Provost, Université Claude Bernard Lyon 1, Maîtrise des sciences de l'environnement, 2 mois, 2002. Mise en œuvre d'un protocole d'extraction et de fractionnement de la matière organique dissoute contenue dans les milieux aquatiques.
7. A-L. Rizet, Université de Metz, DEA de Toxicologie de l'Environnement, 11 mois, 2002. Bioaccumulation d'un hydrocarbure aromatique polycyclique modèle, le benzo(a)pyrène, par les œufs de poisson zèbre, *Danio rerio*.
8. C. Sagne, Ecole d'ingénieurs de Chimie de Montpellier, stage de 3<sup>ème</sup> année, 6 mois, 2002. Etude préliminaire de la faisabilité des couplages SPMD/médicaments, SPMD/tests toxicologiques et SPMD/terrain.
9. A. Pinel, Université Claude Bernard Lyon 1, IUT A, 2 mois, 2003. Extraction et fractionnement de la matière organique dissoute issue de milieux aquatiques.
10. S. Durand, Ecole d'ingénieurs CPE Lyon, stage de 3<sup>ème</sup> année, 6 mois, 2003. Développement in situ de la technique d'échantillonnage SPMD pour l'analyse des PCBs et des HAPs.
11. M. Favier, Université Claude Bernard Lyon 1, DEA Sciences et Stratégies Analytiques, 9 mois, 2004. Mise au point du dosage de substances pharmaceutiques (bétabloquants) dans des matrices aqueuses environnementales par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.
12. E. Vidal, Université de Perpignan, Master 2 Environnement méditerranéen et développement durable, 6 mois, 2005. Dosage de bétabloquants dans des effluents de station d'épuration.
13. C. Brochet, Université de Clermont Ferrand, DESS REMAC, 6 mois, 2005. Extraction et caractérisation de matières organiques dissoutes issues des milieux aquatiques-étude de leur influence sur la biodisponibilité de contaminants organiques traces.
14. S. Harrison, Université Claude Bernard Lyon 1, Master Sciences Analytiques, 7 mois, 2006. Mise au point de méthodes de dosage d'hormones dans des matrices environnementales par chromatographie en phase liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem (CLHP-SM-SM).
15. M. Eusèbe, Université du Havre, Master 2 professionnel Evaluation des risques environnementaux, 6 mois, 2006. Paramètres influençant l'efficacité de différents procédés de traitement des eaux usées pour l'élimination des composés d'origine pharmaceutiques.
16. M. Poulain, Université de Poitiers, post-doctorat, 10 mois, 2006. Etude de la matière organique dissoute par rapport à son influence sur la biodisponibilité des contaminants organiques dans les milieux aquatiques.
17. R. Jacquet, Université d'Orléans, post-doctorat, 18 mois, 2009. Comparaison des échantillonneurs intégratifs SPMD et POCIS.
18. N. Morin, Université Claude Bernard Lyon I, Master 2 Analyse et contrôle, 6 mois. 2009. Analyse d'oestrogènes et de bêtabloquants dans les boues et les matières en suspension des stations d'épuration des eaux usées domestiques.
19. J. Jeudy, Université Claude Bernard Lyon I, Master 1 Analyse et contrôle, 6 mois. 2010. Carbon phase for extraction of betablockers from waters.
20. J. Panay, IUT Nancy Brabois, Licence professionnelle Protection de l'environnement, 4 mois, 2010. Validation d'une méthode d'analyse des bêtabloquants dans les boues par chromatographie liquide et spectrométrie de masse.
21. C. Moulin, Master 1 Ecosciences Microbiologie spécialité Phytoressources Université Lyon I, 2 mois, 2013. Synthèse bibliographique sur les coefficients de partage des PCB entre phase dissoute (eau) et particulaire (boue, sol, sédiments).

22. F. Desbiolles, Master Eau, spécialité Contaminants, Eau Santé, Université de Montpellier I, 6 mois, 2014. Développement et validation d'une méthode multi-résidus de substances pharmaceutiques et de pesticides dans les eaux.
23. F. Combaluzier, Licence Pro, Analyses Chimiques Appliquées à l'Environnement, IUT Montpellier / Sète, 4 mois, 2014. Développement et validation d'une méthode de dosage d'hormones dans les eaux par UHPCL/MS-MS.
24. P. Gillereau, Licence Pro Analyses Chimiques Appliquées à l'Environnement, IUT Montpellier / Sète, 4 mois, 2015. Validation d'une méthode de dosage d'hormones dans les eaux par chromatographie liquide ultra-haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem (UHPLC/MS-MS) et détermination des incertitudes associées aux résultats.
25. T. Brzokewicz, Master 2 Pro Sciences de l'Environnement Terrestre (spécialité MAEVA, Parcours Analyse), Université Aix-Marseille, 6 mois, 2015. Etude de la phototransformation de 49 micropolluants organiques en conditions contrôlées de laboratoire dans de l'eau ultrapure.

### III.2. Les personnes sous contrat à durée déterminée

1. J. Moriceau (AI, 7,5 mois), projet AMPERES, développement et analyse de bêtabloquants dans les eaux et boues de station d'épuration (15 oct. 2007 au 31 mai 2008).
2. A. Roy (IE, 34 mois), convention ONEMA (action 25bis), étude de la contamination d'organismes biologiques (poissons, mollusques, invertébrés) par des micropolluants divers (PCB, PBDE, perfluorés, alkylphénols, métaux, ...) (19 mai 2008 au 31 mars 2011).
3. S. Schiavone (IE, 47 mois), projet AMPERES et convention ONEMA, développement et analyse de bêtabloquants dans les eaux et boues de station d'épuration, organisation d'un exercice interlaboratoire sur des outils d'échantillonnage intégratif (26 mai 2008 au 30 avril 2012).
4. S. Bazerque (AI, 8 mois), convention AQUAREF/ONEMA, analyse de bêtabloquants dans les eaux et boues de station d'épuration (1<sup>er</sup> mars 2011 au 31 octobre 2011).
5. C. Michard (AI, 12 mois), convention AQUAREF/ONEMA, analyse de bêtabloquants dans les eaux et boues de station d'épuration (12 décembre 2011 au 31 décembre 2012).
6. R. Jacquet (post-doctorat, 18 mois puis CR, 35 mois), convention AE RM&C puis projet ECLIPSE, mise en œuvre des échantillonneurs intégratifs POCIS pour les pharmaceutiques et SPMD pour les PCB (10 sept. 2007 au 31 janv. 2012).
7. F. Serveto (AI, 10 mois, puis IE, 50 mois), convention AQUAREF/ONEMA et projets ECHIBIOTEB et ARMISTIQ, développement et analyse de micropolluants hydrophobes dans le biote et de pharmaceutiques dans les eaux, soutien à l'organisation du projet ECHIBIOTEB et aux colloques finaux ECHIBIOTEB et ARMISTIQ (1<sup>er</sup> mars 2010 au 28 février 2015).
8. E. Lionard (IE, 52 mois), convention AQUAREF/ONEMA, développement et analyse de micropolluants hydrophobes dans les sédiments, et de pharmaceutiques dans le biote (2 nov. 2011 au 1<sup>er</sup> avril 2016).
9. M-J. Capdeville (CR, 39 mois), projet ECHIBIOTEB, soutien à l'organisation et la valorisation du projet ECHIBIOTEB (1<sup>er</sup> février 2012 au 30 avril 2015).

10. C. Le Bescond (AI, 56 mois), projet OSR, analyse de PCB dans les sédiments et matières en suspension du Rhône et interprétation des données (1er juil. 2013 au 28 fév. 2018).

## IV. Les thèses

### IV.1. Co-encadrement et comités de pilotage

1. Co-encadrement de la thèse de Aurélien Noir (Directeur de thèse : B. Herbreteau, Université Claude Bernard Lyon 1, Ecole doctorale : Chimie), sur "L'influence des matières organiques dissoutes sur la biodisponibilité des contaminants organiques". 2003-2004 (abandon de thèse).
2. Membre du comité de pilotage de la thèse de Frédérique Léauté (Directeurs de thèse : A. Saliot, J. Tronczynski. Université Pierre et Marie Curie) sur le "Comportement biogéochimique des contaminants organiques à l'interface eau-sédiment dans les lagunes méditerranéennes : bilans et modélisation". 2003-2008
3. Co-encadrement de la thèse de Virginie Gabet (Directeur de thèse : B. Herbreteau, Université Claude Bernard Lyon 1, Ecole doctorale de Chimie) sur "L'occurrence et devenir de substances émergentes d'origine pharmaceutique dans les stations d'épuration des eaux résiduaires". 2006-2009.
4. Membre du comité de pilotage de la thèse de Sarah Combalbert (Directeur de thèse : N. Bernet, Université Montpellier II, Ecole doctorale : Sciences des procédés – Sciences des aliments) sur "Ecodynamique et biodégradation des hormones stéroïdes présentes dans les déchets d'élevage". 2007-2010.
5. Co-encadrement de la thèse de Nicolas Morin (Directeur de thèse : J. Randon, Université Claude Bernard Lyon 1, Ecole doctorale de Chimie) sur "Évaluation du POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) : domaine d'application et performances pour 56 micropolluants organiques – application aux hormones, pharmaceutiques, alkylphénols, filtres UV et pesticides". 2009-2012.
6. Co-encadrement de la thèse de Julien Camilleri (Directeur de thèse : C. Cren, Université Claude Bernard Lyon 1, Ecole doctorale : Chimie) sur "Développement, validation et application terrain de méthodes sensibles d'échantillonnage et d'analyse de perturbateurs endocriniens et composés pharmaceutiques dans des eaux de surface et des sédiments". 2009-2012.
7. Co-encadrement de la thèse d'Alexandre Tahar (Directeurs de thèse : C. Wisniewski et J-M. Choubert, Université Montpellier 1, Ecole doctorale : Sciences des procédés - sciences des aliments, spécialité : génie des procédés) sur "Contribution à l'amélioration de l'élimination de micropolluants en filière de traitement d'eaux usées urbaines : étude et optimisation des mécanismes de sorption en traitement secondaire et tertiaire". 2009-2012.
8. Membre du comité de pilotage de la thèse de Maxime Pomies (Directeurs de thèse : C. Wisniewski et M. Coquery, Université Montpellier 1, Ecole doctorale : Sciences des procédés - sciences des aliments, spécialité : génie des procédés) sur " Comportement de micropolluants prioritaires et émergents au sein du procédé boues activées : modélisation dynamique et limites de traitement du procédé". 2009-2012.
9. Membre du comité de pilotage de la thèse de Marina Launay (Directeur de thèse : M. Coquery, Université Lyon 1, Ecole doctorale : Chimie) sur "Mesure et modélisation des flux de matières en suspension et des contaminants associés (PCB, Hg) dans le

- Rhône à l'aval de Lyon : contribution à la quantification et à la compréhension des apports et de leur propagation". 2011-2013.
10. Membre du comité de pilotage de la thèse d'Alexandra Berlioz-Barbier (Directeur de thèse : C. Cren, Université Lyon 1, Ecole doctorale : Chimie) sur "développement de méthodologies analytiques basées sur la nano-chromatographie pour l'étude de la bioaccumulation de polluants émergents chez les organismes aquatiques d'eau douce". 2012-2015.
  11. Membre du comité de pilotage de la thèse de Mélanie Chambosse (Directeur de thèse : C. Minnier, Université Le Havre, Ecole doctorale Normande Biologie Intégrative, Santé, Environnement) sur "Devenir des polybromodiphényléthers (PBDE) et des polychlorobiphényles (PCB) chez la sole commune (*Solea solea L.*) adulte". 2012-2015.
  12. Membre du comité de pilotage de la thèse de Lauren Arpin-Pont (Directeur de thèse : H. Fenet, UMR 5569 Hydrosociétés Montpellier, Ecole doctorale : Systèmes Intégrés en Biologie, Agronomie, Géosciences, Hydrosociétés, Environnement) sur "contamination du milieu marin par les produits pharmaceutiques et de soin personnel et effets". 2012-2015.
  13. Co-encadrement de la thèse de B Mathon (Directeurs de thèse : M. Coquery et J-M. Choubert, Université Claude Bernard Lyon 1, Ecole doctorale : Chimie) sur "Photodégradation et oxydation chimique de micropolluants pharmaceutiques et phytosanitaires en traitement tertiaire : performances, mécanismes et modélisation". 2013-2016.

## IV.2. Membre de jurys

1. Jury de thèse (examinateur) de Mathieu Poulain, Structure et Dynamique du carbone organique dans les milieux aqueux - Relation Sédiment / Eau. Directeurs de thèse : A. Ambles et J-P. Croué. Université de Poitiers, École doctorale : Ingénierie chimique, biologique et géologique, Spécialité : Chimie organique, minérale et industrielle, soutenue le 12 déc. 2005.
2. Jury de thèse (examinateur) de Mathieu Muller. Ecodynamique et écotoxicologie des estrogènes au cours du traitement des eaux résiduaires et des boues urbaines. Directeur de thèse : J-P. Delgenès. Université de Montpellier II, Ecole doctorale Sciences des procédés – Sciences des aliments, Spécialité : Biotechnologie et microbiologie, soutenue le 21 mai 2008.
3. Jury de thèse (examinateur) de Frédérique Léauté, Biogéochimie des contaminants organiques HAP, PCB et pesticides organochlorés dans les sédiments de l'étang de Thau. Directeurs de thèse : A. Saliot, J. Tronczynski. Université Pierre et Marie Curie, Ecole doctorale Science de l'Environnement d'Ile de France, Spécialité Biogéochimie marine, soutenue le 23 septembre 2008.
4. Jury de thèse (co-encadrant, examinateur) de Virginie Gabet, Distribution d'estrogènes et de bêtabloquants dans les stations d'épuration des eaux résiduaires et dans les eaux de surface. Directeur de thèse : B. Herbretau. Université Claude Bernard Lyon 1, Ecole doctorale de Chimie, soutenue le 14 décembre 2009.
5. Jury de thèse (rapporteur) de Salima Idder, Etat de la contamination des eaux du département de la Dordogne par des polluants émergents – Impact des zones urbanisées. Directeurs de thèse : H. Budzinski, P. Mazellier. Université Bordeaux 1, Ecole doctorale Sciences Chimiques, Spécialité Chimie analytique et Environnement, soutenue le 11 décembre 2012.

6. Jury de thèse (examineur) d'Emilie Bailly, Etude de l'applicabilité des POCIS pour l'analyse des résidus de médicaments dans les effluents hospitaliers. Directeur de thèse : Y. Lévi. Université Paris Sud, Ecole doctorale Innovation thérapeutique du fondamental à l'appliqué, soutenue le 8 avril 2013.
7. Jury de thèse (co-encadrant, examineur) de Nicolas Morin, Évaluation du POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) : domaine d'application et performances pour 56 micropolluants organiques – application aux hormones, pharmaceutiques, alkylphénols, filtres UV et pesticides. Directeur de thèse : J. Randon. Université Claude Bernard Lyon 1, Ecole doctorale de Chimie, soutenue le 16 avril 2013.
8. Jury de thèse (examineur) d'Imtiaz Ibrahim, Etude de l'applicabilité des échantillonneurs passifs POCIS et Chemcatcher pour le suivi des pesticides en milieux aquatiques. Directeur de thèse : C. Gonzalez. École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, soutenue le 7 mai 2013.
9. Jury de thèse (co-encadrant, examineur) de Julien Camilleri, Développement, validation et application terrain de méthodes sensibles d'échantillonnage et d'analyse de perturbateurs endocriniens et composés pharmaceutiques dans des eaux de surface et des sédiments. Directeur de thèse : C. Cren. Université Claude Bernard Lyon 1, Ecole doctorale de Chimie, soutenue le 9 décembre 2013.
10. Jury de thèse (examineur) de Perrine Wund, Développements d'échantillonneurs passifs pour l'étude de la contamination des eaux par les micropolluants organiques. Directeur de thèse : H. Budzinski. Université Bordeaux 1, Ecole doctorale des sciences chimiques, spécialité Chimie analytique et environnement, soutenue le 9 décembre 2013.
11. Jury de thèse (examineur) de Barhoumi Badreddine. Biosurveillance de la pollution de la lagune de Bizerte (Tunisie) par l'analyse comparée des niveaux de contamination et de l'écotoxicité des sédiments et du biote. Directeurs de thèse : J. Cachot, D.M. Ridha. Université de Bordeaux, Ecole doctorale de Sciences et environnements, spécialité Géochimie et écotoxicologie, soutenue le 10 juin 2014.

## Annexe 1 : Curriculum Vitae court

**Nom :** MIEGE  
**Prénom :** Cécile

Née le 24 novembre 1972 à Paris 14<sup>ème</sup>  
Nationalité Française  
Vie maritale, 3 enfants

**Adresse professionnelle :**  
Irstea - Groupement de Lyon-Villeurbanne,  
Unité de recherche Milieux Aquatiques,  
Ecologie et Pollutions (MAEP), 5 rue de la  
Doua, CS70077, 69626 Villeurbanne Cedex  
**Téléphone :** 0472208744  
**Courriel :** [cecile.miege@irstea.fr](mailto:cecile.miege@irstea.fr)

### **Docteur en Chimie Analytique Ingénieur de Recherche à Irstea Lyon-Villeurbanne**

Responsable du laboratoire des Micropolluants Organiques  
Responsable adjointe de l'équipe de Chimie des Milieux aquatiques

#### **Diplômes :**

1996 - 1999 **Doctorat** de l'Université Paris VI - Spécialité **Chimie Analytique**  
1995 - 1996 **DEA** de l'Université Paris VI - Spécialité **Chimie Analytique**

#### **Formation doctorale :**

**1996 - 1999** **Laboratoire "Environnement et Chimie Analytique" de l'ESPCI** (Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris), avec une bourse de l'**ADEME** (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie). Travaux de thèse sur "*la caractérisation rapide et sélective des principaux polluants organiques dans les boues de station d'épuration des eaux*".  
Travaux de thèse

**1996** **Laboratoire "Environnement et Chimie Analytique" de l'ESPCI.** Etude de pesticides contenus dans des eaux, optimisation de la technique SPME (Solid Phase MicroExtraction) couplée à la chromatographie en phase gazeuse.  
Stage de Recherche, 4 mois

#### **Parcours à Irstea (Cemagref), depuis 2000, 16 ans :**

Carrière au centre de Lyon-Villeurbanne, dans l'Unité Qualité des Eaux et Prévention des Pollutions-QEPP (2000-2009), devenue l'Unité Milieux Aquatiques, Ecologie et Pollutions-MAEP (depuis 2009) :

<b>Corps</b>	<b>Missions</b>
Ingénieur d'Etude (2000-2008, IE2)	- Depuis 2000 : Mission d'animateur et responsable du laboratoire des Micropolluants Organiques
Ingénieur de Recherche (depuis 2009, IR2 puis IR1)	- Depuis 2013 : Mission de responsable adjointe de l'équipe de Chimie des Milieux Aquatiques (équipe LAMA) - Missions diverses de recherche, d'encadrement, de formation et d'expertise (développements analytiques et chimie environnementale pour l'étude de l'occurrence et du devenir de micropolluants organiques dans les milieux aquatiques et les stations d'épuration des eaux usées)

### **Domaines de compétences et mots-clés :**

- micropolluants organiques urbains et émergents (substances pharmaceutiques, hormones, polychlorobiphényles, hydrocarbures aromatiques polycycliques, ...),
- étude de leur occurrence et devenir dans les milieux aquatiques continentaux et les stations d'épuration des eaux usées,
- échantillonnage passif et intégratif,
- chimie analytique (techniques chromatographiques et de spectrométrie de masse), chimie environnementale.

### **Membre actif de réseaux scientifiques :**

- le réseau français AQUAREF ([www.aquaref.fr](http://www.aquaref.fr))
- le réseau européen NORMAN (<http://www.norman-network.net/>)

### **Expert sur les sujets :**

- des contaminants organiques émergents et prioritaires, la chimie analytique et l'échantillonnage passif / intégratif pour l'ONEMA, le MEDDE (DEB), la DREAL Rhône-Alpes, et le CEA
- de la chimie analytique et la typologie des micropolluants organiques dans les milieux aquatiques pour l'INRA

**Indicateurs d'activité de recherche :** 43 articles de rang A (indice de Hirsch : 18), 97 communications orales dont 63 internationales et 14 invitées, 6 comités scientifiques et/ou d'organisation de colloques nationaux et 4 comités de colloques internationaux, 6 co-encadrement de thèses, 7 comités de pilotage de thèses, 11 jurys de thèses.

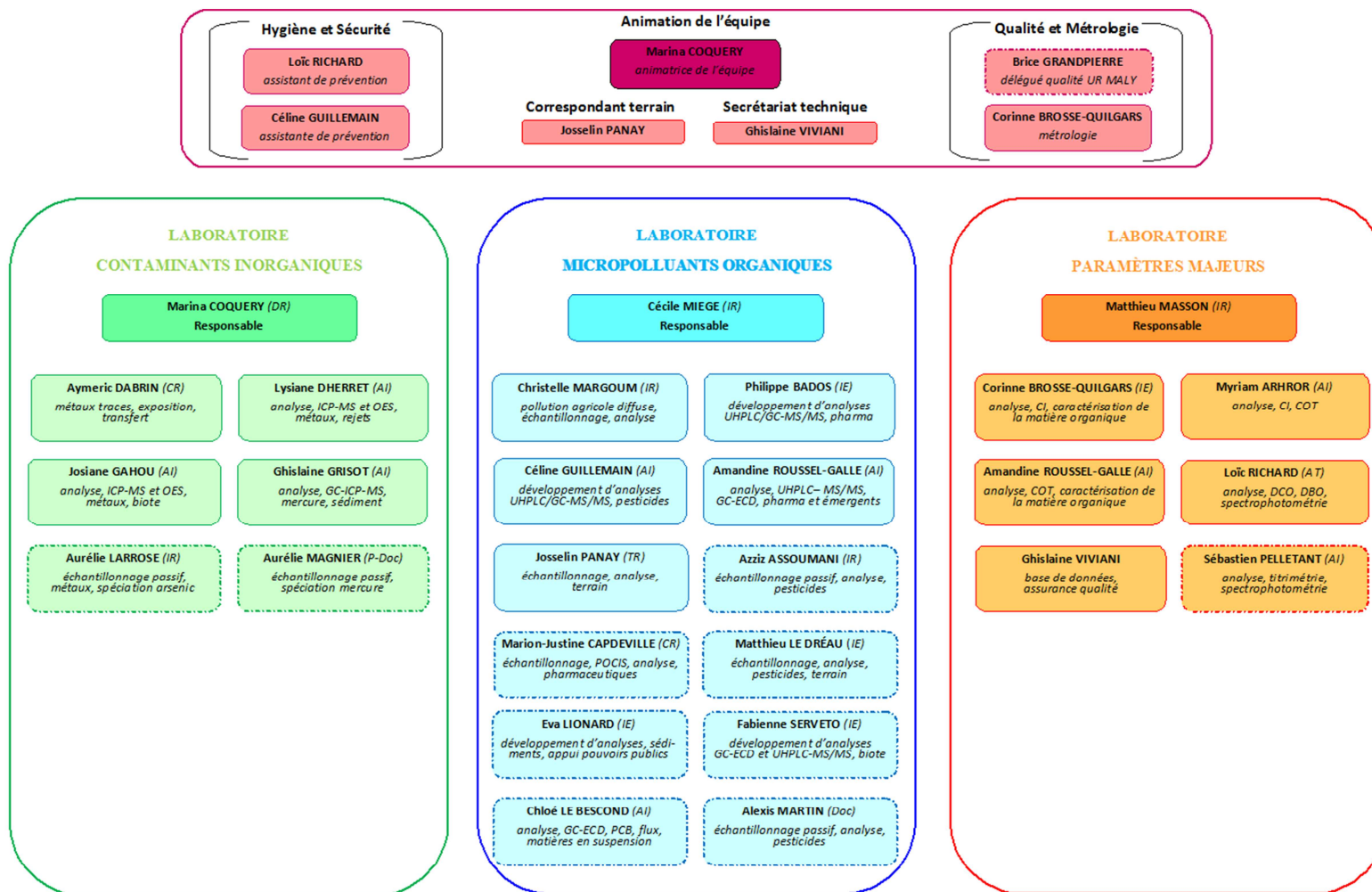
### **Coordination de projets de recherche, dont :**

- Coordination du projet **ECHIBIOTEB** sur la combinaison innovante d'outils chimiques et biologiques pour caractériser des procédés de traitements tertiaires des eaux usées et des boues (ANR ECOTECH, 2011-2014), avec 5 partenaires français (INERIS, Université de Bordeaux 1, Université Paris Sud 11, Suez-Environnement et ENVOLURE). Site web : <http://echibioteb.irstea.fr/>, avec mise à disposition des powerpoints du colloque national de restitution du projet (3 février 2015, Villeurbanne, France).
- Coordination du projet **ECLIPSE** sur l'échantillonnage passif et intégratif des PCB dans les rivières (Axelera pôle de compétitivité, 2009–2011) avec 3 partenaires français (BRGM, Suez Environnement, IFREMER) et 2 partenaires européens (Deltares/Hollande, LABAQUA/Espagne).
- Coordination du projet sur l'**essai interlaboratoire *in situ* sur les échantillonneurs intégratifs** (AQUAREF, 2009-2011) avec la participation d'une vingtaine de laboratoires européens. Site web : [www.aquaref.fr](http://www.aquaref.fr), avec mise à disposition des powerpoints du colloque national de restitution du projet (23-24 nov. 2011, Nantes, France).

## Annexe 2 : Organigrammes du LAMA (en avril 2015) et du centre Irstea de Lyon-Villeurbanne

### Equipe LAMA

Laboratoire de chimie des milieux aquatiques



Contact : prenom.nom@irstea.fr

Personnel permanent  
Personnel temporaire

DR: Directeur de recherche CR: Chargé de recherche TR: Technicien de recherche Doc, P-Doc: Doctorant, Post Doctorant  
IR: Ingénieur de recherche IE: Ingénieur d'étude AI: Assistant Ingénieur AT: Adjoint Technique

Mis à jour le 04/04/2014



DIRECTEUR RÉGIONAL **Pascal BOISTARD**

DIRECTEUR RÉGIONAL ADJOINT **André PAQUIER**

ASSISTANTE DU DIRECTEUR RÉGIONAL **Vanessa ABUREGAIBA**

COMMUNICATION  
**Catherine AMBROISE-RENDU**

SÉCURITÉ SANTÉ AU TRAVAIL  
MÉDECIN DE PRÉVENTION  
Dr Philippe NARGUES  
CONSEILLER DE PRÉVENTION  
Lionel THIVOL

INFORMATION SCIENTIFIQUE ET  
TECHNIQUE  
RESP. **Anne-Laure ACHARD**  
Aline BAZERGAN

QUALITÉ  
Adeline DUBOST (DQ Centre)  
Brice GRANPIERRE (DQ MAEP)  
Thierry FOURNIER (DQ HH)

### Services généraux

ADJOINTE AU DIRECTEUR RÉGIONAL  
GESTION ADMINISTRATIVE ET FINANCIÈRE  
**CHRISTELLE BLANC**

ACCUEIL  
Barbara SAVOURNIN

ASSISTANTE DES SERVICES GÉNÉRAUX  
Vanessa ABUREGAIBA

APPUI ADMINISTRATIF ET FINANCIER  
Carole FAURE

FINANCES, ACHATS, MISSIONS  
RESP. **Christèle ROTHÉ**

*Bureau des achats*  
Valérie CAILLAUD  
Béatrice MOUGEOT  
*Bureau des missions*  
Aline BAZERGAN  
Véronique DELAMIR

RESSOURCES HUMAINES  
Marion DEBAISIE UX  
Adeline DUBOST

IMMOBILIER, SERVICE AUX OCCUPANTS  
RESP. **Lionel THIVOL**  
Frédéric LACROIX  
Maxime BRULE

SYSTÈMES D'INFORMATION  
RESP. **Antoine GALLAVARDIN**  
Jean-Pierre DALLEAU  
Frédéric BOCHNAKIAN

### Unité MAEP

DIRECTEUR D'UNITÉ  
**Pascal BOISTARD**  
DIRECTEUR ADJOINT  
**Marc NEYRA**

EQUIPE D'APPUI À LA RECHERCHE  
RESP. **Sandrine GUILLERMOZ**  
Assist. : Vanessa ABUREGAIBA  
Béatrice HAMDY  
Edwige NAPPEY

#### RESP. ÉQUIPES SCIENTIFIQUES

Dynamiques, indicateurs et  
modèles en écohydrologie (DYNAM)  
**Nicolas LAMOUREUX**

Écologie microbienne des  
hydrosystèmes anthropisés (EMHA)  
**Stéphane PESCE**

Écotoxicologie (Ecotox)  
**Olivier GEFFARD**

Traitement des eaux résiduaires  
(EPURE)

**Jean-Pierre CANLER**

Coord. scientifique **Jean-Marc CHOUBERT**

Laboratoire de chimie des  
milieux aquatiques (LAMA)  
**Marina COQUERY**

(resp. ajoints: **C. MIEGE, M. MASSON**)

Hydroécologie quantitative (LHQ)  
**Jérémy PIFFADY**

Pollutions agricoles diffuses (PollDiff)  
**Nadia CARLUER**

### Unité HH

DIRECTEUR D'UNITÉ  
**André PAQUIER**

EQUIPE D'APPUI À LA RECHERCHE  
RESP. **Hélène FAURANT-PHILIPPE**  
Assist. : Béatrice HAMDY  
Suppléance assist. : Carole FAURE

RESP. ÉQUIPES SCIENTIFIQUES  
Hydraulique des rivières  
**Jean-Baptiste FAURE**  
Hydrologie des Bassins versants  
**Eric SAUQUET**  
Métrologie  
**Guillaume DRAMAIS**

### Accueils Direction Générale

PÔLE INFORMATIQUE SCIENTIFIQUE  
RESP. **Pierre FARISSIER**

DÉLÉGATION QUALITÉ IRSTEA  
Maud PILON

INFORMATION SCIENTIFIQUE ET  
TECHNIQUE  
Marie Pascale BALIGAND

### UMR GESTE (Strasbourg)

DIRECTEUR D'UNITÉ  
**Rémi BARBIER**

APPUI À LA RECHERCHE  
Assist. : Caroline LIENHARD

RESP. ÉQUIPE SCIENTIFIQUE  
**Rémi BARBIER**

### Entités accueillies

GIS ENVIRHONALP  
Pierre TOULHOAT  
Valérie CANIVET

BIOMAE  
Guillaume JUBEAUX  
Laurent VIVIANI

## Annexe 3 : Programmes de recherche (PR)

Dans la liste ci-dessous, il est précisé si le programme de recherche fait l'objet d'une coordination ou d'une participation. Les partenaires sont décrits en **Annexe 4**.

- **PR1** - Coordination du projet **ECHIBIOTEB** (Outils innovants d'Echantillonnage, d'analyses CHIMIques et BIOlogiques pour le suivi de Traitements avancés des Eaux usées et des Boues, ANR ECOTECH, 2011-2014) en partenariat avec l'INERIS, le LPTC-Université de Bordeaux 1, l'Université Paris Sud 11, Suez-Environnement et ENVOLURE.
- PR2 - Participation à **NORMAN ILS** (NORMAN<sup>10</sup> Inter-Laboratory Study on passive sampling of emerging pollutants, NORMAN, 2011-2013, coord ; B Vrana – WRI-NWRL rép. Tchèque). Cet exercice a fait intervenir une vingtaine de laboratoires principalement européens :
  - Coordination de la participation d'Irstea Lyon en tant que laboratoire de référence pour les hormones, participation active à la rédaction du cahier des charges et à la valorisation des résultats.
- PR3 - Participation au projet **ARMISTIQ** (Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques, ONEMA, 2010-2013, coord. M Coquery - Irstea).
  - ☛ Financement de la **thèse de M. Pomies** (36 mois).
- **PR4** - Coordination du projet **POCIS-Cluster Environnement RA** (Évaluation du POCIS pour l'échantillonnage d'hormones, de pharmaceutiques, d'alkylphénols et de pesticides : domaine de validité et performances, Région Rhône Alpes, 2009-2012).
  - ☛ Financement de la **thèse de N. Morin** (36 mois).
- **PR5**- Coordination du projet **ECLIPSE** (**E**chantil**L**onneurs **I**ntégratifs pour la mesure de **PCB** dans la phase dis**S**oute de mili**E**ux aqueux, région Rhône-Alpes et pôle de compétitivité Axelera, programme Axelera-PCB, 2009–2011) faisant intervenir des partenaires nationaux (BRGM, Suez Environnement, IFREMER) et européens (Deltares/Pays-Bas, LABAQUA/Espagne).
- **PR6** - Coordination du projet sur l'**EIL AQUAREF** (exercice d'intercomparaison des échantillonneurs intégratifs *in situ* - Application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides, AQUAREF/ONEMA, 2009-2011). Cet exercice *in situ* a fait intervenir une vingtaine de laboratoires dont 11 étrangers (Pays d'Europe et Etats-Unis).
- PR7 - Participation au projet **Typol** (Typologie des micropolluants organiques, projet Innovant 2009 du Département Environnement et Agronomie de l'INRA, 2009-2011, coord. P. Benoit – INRA-AgroParisTech) lancé dans le cadre du réseau écodynamique (REM) de l'INRA, en partenariat avec les UMR EGC, PESSAC, LBE, LISAH, Agronomie &

---

<sup>10</sup> Réseau européen de laboratoires de référence, de centres de recherche et d'organismes associés pour la surveillance des substances émergentes dans l'environnement, [www.norman-network.org](http://www.norman-network.org)

Environnement, MGS, Xénobiotiques de l'INRA, de l'Ecole d'Ingénieur de Purpan à Toulouse et de l'ANSES.

- PR8 - Participation au programme **AQUAREF** (Laboratoire national de référence sur la surveillance des milieux aquatiques, ONEMA, 2008-2014, coord. pour Irstea de l'action 13 "Développement et optimisation des méthodes physico-chimiques" : M. Coquery - Irstea).
- PR9 - Participation à l'**action 25 bis** de la convention **ONEMA-Irstea** (Transferts de contaminants hydrophobes et émergents du sédiment au biote: construction de modèles dans une perspective de gestion, ONEMA, 2008-2010, coord. M. Babut - Irstea). Pour les contaminants émergents : partenariat avec l'EPHE de l'Université Pierre et Marie Curie, l'EPOC-LPTC de l'Université de Bordeaux 1, le LEHNA de l'Université de Lyon 1, le LABERCA-ONIRIS, et l'Université d'Aarhus au Danemark.
- PR10 - Participation à **PE-Piren Seine** (Perturbateurs endocriniens, Piren Seine-Phase V, financements divers, 2007-2010, coord.de l'action : M Chevreuil - EPHE- Université Pierre et Marie Curie ; coord. du programme Piren Seine : J-M. Mouchel - METIS- Université Pierre et Marie Curie) :
  - Coordination de la participation du LAMA, Irstea, Lyon.
- **PR11** - Coordination du projet **Echantillonneurs intégratifs-AE RM&C** (Application des échantillonneurs intégratifs pour l'évaluation de l'impact de perturbateurs endocriniens et de médicaments issus de stations d'épuration sur les milieux aquatiques, Agence de l'eau Rhône Méditerranée & Corse, 2007-2009).
  - ☛ Financement du **post-doctorat de R Jacquet** (18 mois).
- PR12 - Participation au projet européen 6ème PCRD **KNAPPE** (Knowledge and Need Assessment on Pharmaceutical Products in Environmental Waters, 2007-2008, SSA, coord. B. Roig - ARMINES).
- PR13 – Participation au projet **Priorisation Pharma-AE RM&C** (Priorisation substances pharmaceutiques, mises au point analytiques et étude de cas ; occurrence et activité de substances mimétiques œstrogènes dans les rejets de STEU, Agence de l'eau Rhône Méditerranée & Corse, 2006-2008, coord. J. Garric - Irstea) :
  - Coordination, avec M Coquery, de la partie Chimie.
- PR14 - Participation au projet **AMPERES** (Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles, ANR PRECODD, 2005-2008, coord. M. Coquery - Irstea) :
  - Coordination du groupe constitué des 3 laboratoires d'analyse (LAMA-Irstea, LPTC-Université de Bordeaux 1, CIRSEE-Suez) sur les questions du développement analytique et du traitement/maturation des données d'analyses produites.
- ☛ Cofinancement de la **thèse de V. Gabet** (36 mois, cofinancée par Irstea).
- PR15 – Participation au projet **Médicaments RA** (Analyse et diffusion de substances pharmaceutiques et de leurs produits de dégradation dans des matrices environnementales, Région Rhône Alpes, 2003-2005, coord. R Faure – LSA - Université de Lyon 1) :
  - Coordination de la participation d'Irstea Lyon.

## Annexe 4 : Réseau interne et externe de partenaires scientifiques

Les informations générales sur les projets de recherche évoqués ci-dessous (titre, période, coordination, partenaires) sont données en **Annexe 3**.

### Partenariat interne Irstea :

*Unité Milieux Aquatiques, Ecologie et Pollutions du centre Irstea de Lyon :*

- **Marina Coquery**, Equipe de Chimie des Milieux Aquatiques (LAMA). Echanges sur les problématiques exposition (projets AMPERES, ARMISTIQ, ECHIBIOTEB) et échantillonneurs intégratifs (projet AQUAREF).
- **Jean-Marc Choubert, Catherine Boutin, Jean-Pierre Canler**, Equipe Traitement des eaux usées. Echanges sur les problématiques stations d'épuration (projets AMPERES, ARMISTIQ et ECHIBIOTEB).
- **Olivier Geffard, Marc Babut, Jeanne Garric**, Equipe Ecotoxicologie. Echanges sur les problématiques d'impact des stations d'épuration, biotests *in vivo*, bioaccumulation de micropolluants dans les gammars et poissons (projets ECHIBIOTEB, Priorisation Pharma-AE RM&C, action 25bis de l'ONEMA).

*Unités Hydrologie Hydraulique du centre Irstea de Lyon :*

- **Jérôme LeCoz**, Equipe Hydraulique des rivières. Echanges sur les problématiques de flux dans le Rhône dans le cadre de l'Observatoire des sédiments du Rhône.

*Unité Réseaux, Epuration et Qualité des Eaux du centre Irstea de Bordeaux :*

- **Nicolas Mazzella**, Laboratoire Qualité des Eaux, Equipe Contaminants anthropiques et réponses des milieux aquatiques. Echanges sur les échantillonneurs intégratifs (projets AQUAREF, EIL AQUAREF, NORMAN ILS, thèse de N. Morin).

### Partenariat externe :

- **Hélène Budzinski<sup>1</sup>, Jérôme Cachot<sup>2</sup>, Edith Parlanti<sup>3</sup>** Université Bordeaux 1, Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux (EPOC) - UMR 5805 CNRS, Laboratoire de Physico- et Toxicochimie de l'environnement (LPTC). <sup>1</sup> : Echanges sur les développements analytiques, les échantillonneurs intégratifs et la démarche EDA (projets AMPERES, ARMISTIQ et ECHIBIOTEB) ; <sup>2</sup> : Echanges sur les problématiques d'impact des stations d'épuration, biotests *in vivo* (projet ECHIBIOTEB) ; <sup>3</sup> : Echanges sur les problématiques de caractérisation des matières organiques dissoutes (projet ECHIBIOTEB).
- **Auguste Bruchet<sup>1</sup>, Mar Esperanza<sup>1</sup>, Samuel Martin<sup>2</sup>, Sophie Besnault<sup>2</sup>, Ywann<sup>2</sup> Penru**, Suez-Environnement Paris. <sup>1</sup> : Echanges sur les développements analytiques ; <sup>2</sup> : Echanges sur les problématiques stations d'épuration (projets AMPERES, ARMISTIQ et ECHIBIOTEB).
- **Jérôme Randon, Bernard Herbreteau, René Faure**, Laboratoire des Science Analytiques (LSA) puis Equipe des Méthodes Séparatives de l'Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, Université de Lyon 1. Échanges sur les développements analytiques et les échantillonneurs intégratifs (thèses V. Gabet et N. Morin, projet Médicaments-région Rhône-Alpes).
- **Cécile Cren, Emmanuelle Vulliet, Laure Wiest**, Equipe Traces de l'Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, Université de Lyon 1. Echanges sur les développements analytiques et les échantillonneurs intégratifs (thèses N. Morin et J. Camilleri, projet Médicaments/région Rhône-Alpes).
- **Céline Tixier, Jacek Tronczynski et Catherine Munschy**, IFREMER de Nantes, Direction de l'environnement et de l'aménagement du littoral, Département des polluants

chimiques. Echanges sur les échantillonneurs intégratifs (projets ECLIPSE, EIL AQUAREF et actions diverses AQUAREF/ONEMA).

- **Anne Togola, Catherine Berho, Jean-Philippe Ghestem**, BRGM Orléans, Direction des laboratoires, Unité Chimie Environnementale. Echanges sur les développements analytiques et les échantillonneurs intégratifs (projets ECLIPSE, EIL AQUAREF et actions diverses AQUAREF/ONEMA).
- **Sophie Lardy, Béatrice Lalère**, Laboratoire national de métrologie et d'essais. Echanges sur les développements analytiques et les échantillonneurs intégratifs (projets EIL AQUAREF et actions diverses AQUAREF/ONEMA).
- **Foppe Smedes**, Deltares, Geo-environmental Research Laboratory, AL Utrecht (The Netherlands). Echanges sur les échantillonneurs intégratifs (projets ECLIPSE et NORMAN ILS).
- **Branislav Vrana**, Slovak National Water Reference Laboratory, Water Research Institute, Bratislava (The Slovak Republic). Echanges sur les échantillonneurs intégratifs (projet NORMAN ILS et thèse N. Morin).
- **Julio Llorca, Ignacio Valor**, LABAQUA S.A., Département de chromatographie, Alicante (Espagne). Echanges sur les échantillonneurs intégratifs (projet ECLIPSE).
- **Yves Lévi, Sara Karolak**, Santé Publique - Environnement UMR 8079, Université Paris Sud 11 - Faculté de Pharmacie. Echanges sur les problématiques d'impact des micropolluants dans les milieux aquatiques et dans les stations d'épuration, biotests *in vitro* (projets Perturbateurs endocriniens - Piren Seine et ECHIBIOTEB).
- **Sélim Aït Aissa**<sup>1</sup>, **Pascal Pandard**<sup>2</sup>, INERIS Verneuil en Halatte, Unités <sup>1</sup>: Ecotoxicologie *in vitro* et *in vivo* – ECOT ; <sup>2</sup>: Expertise et Essais en Ecotoxicologie – EXES. Echanges sur les problématiques d'impact des stations d'épuration (projet ECHIBIOTEB).<sup>1</sup>: biotests *in vitro* et <sup>2</sup>: biotests *in vivo*.
- **Yves Dudal, Mathieu Muller**, ENVOLURE SAS Montpellier. Echanges sur l'influence de la matière organique sur l'impact (ou la biodisponibilité) des micropolluants organiques (projet ECHIBIOTEB).
- **Bruno Le Bizec**, LABERCA-ONIRIS. Echanges sur l'analyse des perfluorés dans les poissons et les PCB dioxin-like dans les échantillonneurs intégratifs (projets ONEMA-action 25 bis et ECLIPSE).
- **Katrin Vorkamp**, Université d'Aarhus au Danemark. Echange sur l'analyse des HBCD dans les poissons (projet ONEMA- action 25 bis).
- **Henri Persat**, LEHNA, UMR 5023, Université Lyon 1. Echange sur la bioaccumulation dans les poissons (projet ONEMA- action 25 bis).
- **Marc Chevreuil**<sup>1</sup> – EPHE, Université Pierre et Marie Curie, **Johnny Gasperi**<sup>2</sup> – LEESU, Université Paris-Est, **Jean-Marie Mouchel**<sup>3</sup> (Directeur du Piren-Seine), UMR Metis 7619, Université Pierre et Marie Curie. <sup>1</sup>: Echanges sur les PBDE (projet ONEMA-action 25 bis), et <sup>1,2,3</sup> sur les échantillonneurs intégratifs et les perturbateurs endocriniens (projets Perturbateurs endocriniens - Piren Seine).
- **Pierre Benoit, Enrique Barriuso, Carole Bedos** - UMR EGC INRA Grignon, **Laure Mamy** - UR PESSAC INRA Versailles, **Dominique Patureau, Eric Latrille, Virginie Rossard** - UR LBE INRA Narbonne, **Fabienne Bessac** - Ecole Ingénieur de Purpan (Toulouse). Echange sur la typologie des micropolluants (projet Typol).

Travaux réalisés en commun : cf. la liste des rapports, communications et publications dans la partie "Indicateur d'activité".

## Annexe 5 : Compléments scientifiques sur les échantillonneurs intégratifs passifs

### A.1. Echantillonneurs intégratifs passifs et modélisation

#### A.1.1. Le modèle général de base

#### A.1.2. Les modèles utilisés pour l'échantillonnage des PCB par EIP dans le projet ECLIPSE

#### A.1.3. Les modèles utilisés pour l'échantillonnage des pharmaceutiques et pesticides urbains dans la thèse de N Morin

### A.2. Position d'experts sur le sujet des échantillonneurs intégratifs passifs

---

## A.I. Echantillonneurs intégratifs passifs et modélisation

### A.I.1. Le modèle général de base

L'accumulation des micropolluants dans les EIP suit une cinétique du premier ordre à condition que les échanges soient isotropes. L'adsorption d'un micropolluant est donc supposée proportionnelle à sa concentration dans l'eau, alors que sa dissipation est considérée proportionnelle à sa concentration dans la phase solide  $C_s$  :

#### Équation 1

$$\frac{dC_s}{dt} = k_u C_w - k_e C_s$$

La solution générale de l'Équation 1 est :

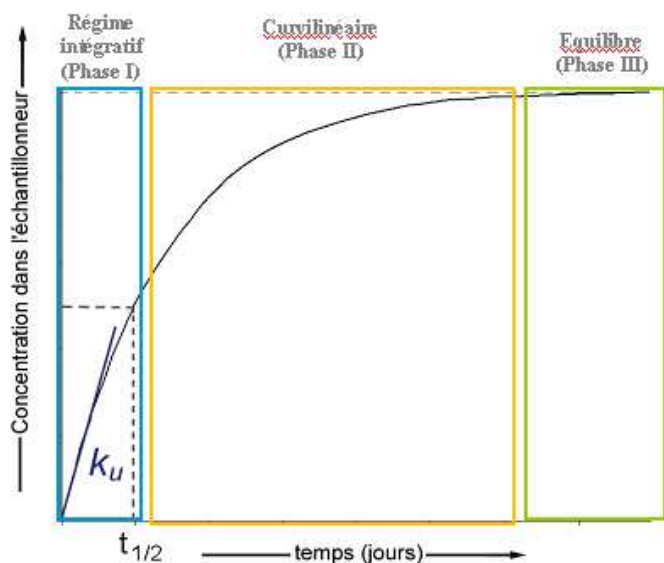
#### Équation 2

$$C_s = C_w \frac{k_u}{k_e} (1 - e^{-k_e t})$$

Avec :  $C_s$ , la concentration dans la phase réceptrice de l'EIP ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ),  $C_w$  la concentration dans l'eau ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ),  $k_u$  la constante cinétique d'accumulation ( $\text{L.g}^{-1}.\text{j}^{-1}$ ) et  $k_e$  la constante cinétique de dissipation ou constante cinétique d'échange ( $\text{j}^{-1}$ ).

Le schéma d'accumulation d'un micropolluant dans un EIP est illustré **Figure 16** (Alvarez, 1999). Il est constitué de 3 phases : un régime "intégratif" ou "cinétique" où l'outil est considéré comme un "puit sans fond" car les molécules s'adsorbent et s'accumulent en fonction du temps sans dissipation notable d'un point de vue macroscopique (phase I), un régime "curvilinéaire" (phase II) et un régime "stationnaire" ou "équilibre" qui correspond à un équilibre thermodynamique des micropolluants entre le milieu aquatique et la phase réceptrice de l'EIP (phase III).

Le  $t_{1/2}$  (j), qui représente le temps nécessaire pour atteindre la moitié de la concentration à l'équilibre peut être considéré comme la frontière entre la durée du régime cinétique et celle du régime curvilinéaire.



**Figure 16** : Différents régimes d'accumulation dans un EIP en fonction du temps d'exposition : intégratif ou cinétique (Phase I), curvilinéaire (Phase II) et stationnaire ou équilibre (Phase III) (d'après Alvarez, 1999).

En régime stationnaire (ou équilibre), soit lorsque  $t \gg t_{1/2}$ , le facteur  $1 - e^{-k_{et}t}$  de l'Équation 2 est proche de 1 car  $t$  est grand (donc  $e^{-k_{et}t} \approx 0$ ) et celle-ci devient donc :

Équation 3

$$C_s = \frac{k_u}{k_e} C_w$$

En réarrangeant l'Équation 3, on obtient :

Équation 4

$$\frac{C_s}{C_w} = \frac{k_u}{k_e} = K_{sw} = CF$$

À l'équilibre, le coefficient de partition du micropolluant entre l'échantillonneur (noté "s" pour sampler) et l'eau,  $K_{sw}$ , est égal au facteur de concentration, CF. Cependant, l'outil doit être laissé immergé un certain temps (dépendant des cinétiques d'accumulation et de dissipation de chaque molécule) avant qu'il soit à l'état d'équilibre thermodynamique.

En régime cinétique (ou intégratif), lorsque  $t \leq t_{1/2}$ , la dissipation est négligeable ; par conséquent, l'Équation 2 devient :

Équation 5

$$C_s(t) = C_w k_u t$$

De même que pour le régime à l'équilibre, l'Équation 5 peut être réarrangée en Équation 6 pour faire apparaître le facteur de concentration CF et ainsi s'affranchir de la fluctuation éventuelle des concentrations dans l'eau :

Équation 6

$$CF(t) = k_u t$$

### Définition du taux d'échantillonnage $R_s$ , influence des conditions environnementales et des propriétés physico-chimiques des molécules

Le taux d'échantillonnage ou  $R_s$  peut être représenté comme le volume d'eau épuré par unité de temps. Il permet de relier la concentration dans l'eau moyennée dans le temps à la concentration quantifiée dans le POCIS après exposition. Pour le faire apparaître, l'**Équation 6** doit être réarrangée, comme suit :

#### **Équation 7**

$$CF(t) = \frac{R_s t}{M_s}$$

Avec :  $R_s$ , le taux d'échantillonnage d'une molécule (en  $L \cdot j^{-1}$ ).

Le taux d'échantillonnage  $R_s$  est fonction de l'aire exposée ( $A_s$ ) et du coefficient global de transfert de masse ( $k_0$ ) :

#### **Équation 8**

$$R_s = k_0 A_s = k_e K_{sw} M_s$$

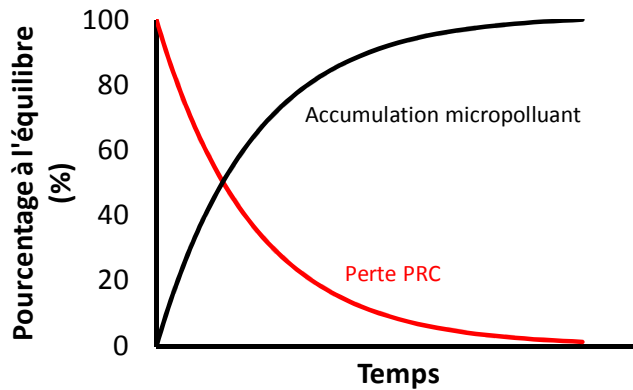
Le  $R_s$  (ou  $k_0$ ) dépend des conditions environnementales (température, biofouling, vitesse du courant) (Li *et al.*, 2010a; Li *et al.*, 2010b). Par conséquent, si des expériences sont réalisées en laboratoire et sur le terrain (*in situ*), les taux d'échantillonnages obtenus seront différents. En outre, certains  $R_s$  sont également influencés par le pH et la salinité (Togola et Budzinski, 2007b). Enfin, le  $R_s$  est également influencé par les propriétés physico-chimiques des molécules comme le coefficient de partition  $K_{ow}$  et l'acido-basicité (Li *et al.*, 2010a; Li *et al.*, 2011). En fonction de ces propriétés, les molécules seront contrôlées soit par la membrane, soit par la couche limite d'eau, soit par les 2. Il est à noter que les micropolluants sous contrôle membranaire ne sont pas influencés par la vitesse du courant mais uniquement par la température (et le biofouling, le cas échéant), car le coefficient de diffusion dans la membrane  $D_m$  ainsi que le coefficient de partage eau-membrane  $K_{mw}$  augmentent quand la température augmente. En revanche, les micropolluants sous contrôle de la couche limite d'eau dépendent de la température et de la vitesse du courant (et du biofouling le cas échéant), car le coefficient de diffusion dans l'eau  $D_w$  augmente quand la température augmente et l'épaisseur de la couche limite d'eau  $\delta_w$  diminue quand la vitesse du courant augmente (Alvarez *et al.*, 2004).

### Définition des PRC et calcul de la concentration moyenne dans l'eau en fonction de la durée d'exposition

Les différences entre les  $R_s$  obtenus en laboratoire et sur le terrain résultent en une surestimation ou une sous-estimation des concentrations intégrées réelles. Il est donc nécessaire d'introduire dans l'échantillonneur avant chaque étude un composé de référence et de performance (PRC). Le PRC est une molécule qui n'est pas présente dans le milieu échantillonné (molécule deutérée par exemple) et dont il est possible de mesurer la dissipation tout au long de la durée de l'expérience (Booij *et al.*, 2002). Le PRC doit cependant subir des échanges isotropes, c'est-à-dire que les transferts de masse qui régissent l'accumulation et la dissipation d'un composé sont égaux. Mathématiquement, cela revient à vérifier l'égalité des constantes cinétiques d'élimination ou des taux d'échantillonnage d'un même composé (ou de ce composé et de son homologue deutéré) pendant les cinétiques d'accumulation ou de dissipation ( $k_{eacc} = k_{eelim}$  ou  $R_s = R_{s-PRC}$ ) (Vrana *et al.*, 2006a; Vrana *et al.*, 2006b). Il est



également possible de vérifier des échanges isotropes graphiquement (Shaw *et al.*, 2009; Camilleri *et al.*, 2012). Pour cela, il faut tracer simultanément les cinétiques d'accumulation et de dissipation d'un même composé (ou de ce composé et de son homologue deutéré) en fonction du temps et s'assurer que les courbes obtenues soient symétriques et se coupent à 50 % des concentrations à l'équilibre comme indiqué dans la **Figure 17**.



**Figure 17** : Vérification graphique d'échanges isotropes (d'après Shaw *et al.*, 2009).

En supposant donc des échanges isotropes, la dissipation d'un PRC suit une cinétique d'ordre 1 :

**Équation 9**

$$\frac{dC_s}{dt} = -k_e C_s$$

La solution de l'**Équation 9** est :

**Équation 10**

$$\frac{C_s}{C_{s0}} = e^{-k_e t}$$

Avec :  $C_s$ , la concentration finale du PRC après exposition et  $C_{s0}$  la concentration du initiale du PRC.

Étant donné que cette dissipation est fonction des conditions environnementales, il est possible d'obtenir un facteur de correction appliqué au  $R_s$  obtenu en laboratoire (déterminé sous des conditions opératoires bien précises). On obtient alors un  $R_s$  corrigé selon l'**Équation 11** :

**Équation 11**

$$R_{s(corr)} = \left( \frac{k_{ePRC(insitu)}}{k_{ePRC(cal)}} \right) \times R_{s(cal)}$$

Dès lors que les  $R_{s(corr)}$  sont connus, il est possible d'estimer quantitativement les concentrations réelles dans l'eau selon l'**Équation 12**. En réarrangeant l'**Équation 7**, on obtient :

## Équation 12

$$C_w = \frac{C_s M_s}{R_{s(corr)} t}$$

Il est à noter enfin que l'utilisation de PRC n'est pas nécessaire dans le cas de micropolluants sous contrôle membranaire. Il est en effet possible d'utilisation des taux d'échantillonnage obtenus en laboratoire et applicables sur le terrain à condition que les températures et le biofouling soient similaires entre les 2 milieux (Booij *et al.*, 1998).

### A.I.2. Les modèles utilisés pour l'échantillonnage des PCB par EIP dans le projet ECLIPSE

Les termes d'équation utilisés :

$A_s$  : aire de surface d'exposition d'un EIP

$C_w$  : concentration dans l'eau intégrée sur la durée d'exposition de l'EIP ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ),

$k_e$  : constante cinétique de dissipation ou constante cinétique d'échange ( $\text{j}^{-1}$ ).

$K_{ow}$  : coefficient de partition entre l'octanol et l'eau d'un micropolluant

$K_{sw}$  : coefficient de partition du micropolluant entre l'échantillonneur et l'eau

$M_s$  : masse de l'EIP

MW : poids moléculaire d'un micropolluant

$N_t$  : quantité de micropolluant accumulé dans l'EIP à un temps  $t$

PRC : performance reference compound

$R_s$  : taux d'échantillonnage dans les EIP

$t_{1/2}$  : durée du régime cinétique ou intégratif d'accumulation dans l'EIP

$V_s$  : volume de l'EIP

$V$  : volume moléculaire d'un micropolluant donné

#### A.I.2.1. Pour la SPMD :

1. Calcul de la constante cinétique de dissipation des PRC,  $k_{e,PRC}$  ( $\text{j}^{-1}$ ) :

### Équation 13

$$k_{e,PRC} = -\frac{\ln(N_{t,PRC}/N_{0,PRC})}{t}$$

2. Calcul du coefficient de partition entre le SPMD et l'eau,  $K_{sw}$  (d'après Huckins *et al.*, 2006) :

### Équation 14

$$\log K_{sw} = -2.61 + 2.321 \log K_{ow} - 0.1618(\log K_{ow})^2$$

3. Calcul du taux d'échantillonnage du PRC,  $R_{S,PRC}$  ( $\text{L.j}^{-1}$ ) :

### Équation 15

$$R_{S,PRC} = V_s K_{sw,PRC} k_{e,PRC}$$

4. Calcul du taux d'échantillonnage du micropolluant,  $R_s$  ( $\text{L.j}^{-1}$ ) :

### Équation 16

$$R_s = R_{S,PRC} \left( \frac{V_{PRC}}{V} \right)^{0.39}$$

5. Calcul de la concentration du micropolluant dans l'eau intégrée sur la durée d'exposition,  $C_w$  (ng.L<sup>-1</sup>) :

**Équation 17**

$$C_w = \frac{N_t}{V_s K_{sw} \left( 1 - \exp \left( - \frac{R_s t}{V_s K_{sw}} \right) \right)}$$

6. Calcul de la durée de la phase d'accumulation linéaire (régime intégratif),  $t_{1/2}$  (j) :

**Équation 18**

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2 V_s K_{sw}}{R_s} = \frac{\ln 2}{k_e}$$

A.I.2.2. Pour la membrane silicone :

1. Estimation d'un coefficient F à partir de la mesure de la dissipation de tous les PRC et selon la régression non linéaire suivante (d'après Booij et Smedes, 2010) :

**Équation 19**

$$\frac{N_{t,PRC}}{N_{0,PRC}} = \exp \left( - \frac{A_s MW_{PRC}^{-0.47} F t}{M_s K_{sw}} \right)$$

2. Calcul de la concentration du micropolluant dans l'eau intégrée sur la durée d'exposition,  $C_w$  (ng.L<sup>-1</sup>) :

**Équation 20**

$$C_w = \frac{N_t}{M_s K_{sw} \left( 1 - \exp \left( - \frac{A_s MW^{-0.47} F t}{M_s K_{sw}} \right) \right)}$$

3. Calcul de la durée de la phase d'accumulation linéaire (régime intégratif),  $t_{1/2}$  (j) :

**Équation 21**

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2 M_s K_{sw}}{A_s MW^{-0.47} F} = \frac{\ln 2}{k_e}$$

A.I.2.3. Pour la membrane LDPE :

1. Comme pour la SPMD, calcul de la constante cinétique de dissipation des PRC,  $k_{e,PRC}$  (j-1) :

**Équation 13**

$$k_{e,PRC} = - \frac{\ln(N_{t,PRC}/N_{0,PRC})}{t}$$

2. Calcul du coefficient de partition entre le LDPE et l'eau,  $K_{sw}$  (d'après Smedes *et al.*, 2009) :

**Équation 22**

$$\log K_{sw} = 0.0141 MW + 0.90 MPF + 1.06$$

(ou + 0,21 pour les PCB tetra-ortho substitués)

Avec : MPF, la fraction de chlore en meta-para.

3. Calcul du taux d'échantillonnage du PRC,  $R_{S,PRC}$  (L.j<sup>-1</sup>) :

**Équation 23**

$$R_{S,PRC} = M_S K_{SW,PRC} k_{e,PRC}$$

4. Calcul du taux d'échantillonnage du micropolluant,  $R_S$  (L.j<sup>-1</sup>) :

**Équation 16**

$$R_S = R_{S,PRC} \left( \frac{V_{PRC}}{V} \right)^{0.39}$$

5. Calcul de la concentration du micropolluant dans l'eau intégrée sur la durée d'exposition,  $C_W$  (ng.L<sup>-1</sup>) :

**Équation 24**

$$C_W = \frac{N_t}{M_S K_{SW} \left( 1 - \exp \left( - \frac{R_S t}{M_S K_{SW}} \right) \right)}$$

6. Calcul de la durée de la phase d'accumulation linéaire (régime intégratif),  $t_{1/2}$  (j) :

**Équation 25**

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2 M_S K_{SW}}{R_S} = \frac{\ln 2}{k_e}$$

#### A.I.2.4. Pour le Chemcatcher :

1. Comme pour la SPMD, calcul de la constante cinétique de dissipation des PRC,  $k_{e,PRC}$  (j<sup>-1</sup>) :

**Équation 13**

$$k_{e,PRC} = - \frac{\ln(N_{t,PRC}/N_{0,PRC})}{t}$$

2. Calcul du coefficient de partition entre le Chemcatcher et l'eau,  $K_{sw}$  (d'après Vrana *et al.*, 2006a) :

**Équation 26**

$$\log K_{sw} = 1.382 \log K_{ow} - 1.77$$

3. Calcul du taux d'échantillonnage du PRC,  $R_{S,PRC}$  (L.j<sup>-1</sup>) :

**Équation 15**

$$R_{S,PRC} = V_S K_{SW,PRC} k_{e,PRC}$$

4. Calcul du taux d'échantillonnage du micropolluant,  $R_S$  (L.j<sup>-1</sup>) (d'après Vrana *et al.*, 2007) :

**Équation 27**

$$\log R_S = P + 22.755 \log K_{ow} - 4.061 (\log K_{ow})^2 + 0.2318 (\log K_{ow})^3$$

Avec :  $P$  : un facteur prenant en compte les conditions environnementales et déterminé à partir de  $R_{S,PRC}$ .

**Équation 28**

$$P = \log R_{S,PRC} - 22.775 \log K_{ow,PRC} + 4.061 (\log K_{ow,PRC})^2 - 0.2318 (\log K_{ow,PRC})^3$$

5. Calcul de la concentration du micropolluant dans l'eau intégrée sur la durée d'exposition,  $C_W$  (ng.L<sup>-1</sup>) :

**Équation 17**

$$C_W = \frac{N_t}{V_S K_{SW} \left( 1 - \exp \left( - \frac{R_S t}{V_S K_{SW}} \right) \right)}$$

6. Calcul de la durée de la phase d'accumulation linéaire (régime intégratif),  $t_{1/2}$  (j) :

**Équation 18**

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2 V_s K_{sw}}{R_s} = \frac{\ln 2}{k_e}$$

A.I.2.5. Pour le CFIS :

1. Calcul de la concentration du micropolluant dans l'eau intégrée sur la durée d'exposition,  $C_w$  (ng.L<sup>-1</sup>) :

**Équation 29**

$$C_w = \frac{N_t}{R_s t}$$

2. Calcul de la durée de la phase d'accumulation linéaire (régime intégratif),  $t_{1/2}$  (j) :

**Équation 18**

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2 V_s K_{sw}}{R_s} = \frac{\ln 2}{k_e}$$

*A.I.3. Les modèles utilisés pour l'échantillonnage des pharmaceutiques et pesticides urbains dans la thèse de N Morin*

L'accumulation d'un micropolluant de l'eau vers un EIP peut être décrite par la première loi de diffusion de Fick, avec l'hypothèse d'un gradient linéaire de concentration entre les différentes couches, de l'eau jusqu'à la phase réceptrice de l'EIP (Gorecki *et al.*, 2002). Le modèle de transfert de masse permet de décrire mathématiquement ce transfert de masse (flux) du micropolluant à travers les différentes couches de diffusion. Dans le cas d'une seule couche de diffusion entre l'eau et la membrane, la première loi de Fick donne l'**Équation 30** :

**Équation 30**

$$j = k (C_+ - C_-)$$

Avec : j, le flux du micropolluant à travers la couche de diffusion (µg.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) ; k, le coefficient de transfert de masse du micropolluant à travers la couche de diffusion (cm/s) ; C<sub>+</sub>, la concentration du micropolluant d'un côté de la couche de diffusion (µg.L<sup>-1</sup>) ; and C<sub>-</sub>, la concentration du micropolluant de l'autre côté de la couche de diffusion (µg.L<sup>-1</sup>).

Dans le cas du POCIS pharmaceutique (phase HLB), quand la concentration du micropolluant dans la membrane est stabilisée, le flux global est décrit par l'**Équation 31**, en faisant l'hypothèse d'un flux homogène entre l'eau et chaque couche du POCIS et d'un équilibre de sorption à chaque interface (incluant la membrane) (Huckins *et al.*, 2006) :

**Équation 31**

$$j = k_0 \left( C_w - \frac{C_{HLB}}{K_{HLBw}} \right)$$

Avec : j, le flux global du micropolluant de l'eau dans le POCIS (µg.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) ; k<sub>0</sub>, le coefficient de transfert de masse global pour l'accumulation du micropolluant dans le POCIS (cm.s<sup>-1</sup>) ; C<sub>w</sub>, la concentration dans l'eau (µg.L<sup>-1</sup>) ; C<sub>HLB</sub>, la concentration dans la phase réceptrice HLB (µg.g<sup>-1</sup>) et K<sub>HLBw</sub>, le coefficient de partition du micropolluant entre la phase HLB et l'eau (L.g<sup>-1</sup>).

La concentration dans la phase HLB en fonction du temps peut être calculée selon l'Équation 32 :

$$\text{Équation 32} \quad \frac{dC_{HLB}}{dt} = \frac{A_s j}{M_{HLB}} = \frac{A_s k_o}{M_{HLB}} \left( C_w - \frac{C_{HLB}}{K_{HLBw}} \right)$$

Avec :  $A_s$ , l'aire de surface membranaire exposée ( $\text{cm}^2$ ) ;  $M_{HLB}$ , la masse de la phase réceptrice HLB (g) et  $j$ , le flux calculé selon l'Équation 31.

Dans le POCIS pharmaceutique, on peut considérer 3 couches de diffusion, sous réserve que la couche de biofouling soit négligeable (Alvarez *et al.*, 2004) : la couche de diffusion dans l'eau (WBL, water boundary layer), celle dans la membrane et celle dans la phase HLB. La résistance globale au transfert de masse dans le POCIS ( $\text{s.cm}^{-1}$ ),  $1/k_o$ , est la somme des résistances au transfert de masse dans chaque couche de diffusion, comme décrit dans l'Équation 33. On l'appelle le modèle  $\text{MTC}_m$  (modèle Mass Transfert Coefficient, avec diffusion dans la membrane) :

$$\text{Équation 33} \quad \text{MTC}_m : \frac{1}{k_o} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_m K_{mw}} + \frac{1}{k_{HLB} K_{HLBm}} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_m}{D_m K_{mw}} + \frac{\delta_{HLB}}{D_{HLB} K_{HLBm}}$$

Avec :  $1/k_w$ , la résistance au transfert de masse dans la WBL ( $\text{s.cm}^{-1}$ ) ;  $1/k_m$ , la résistance au transfert de masse dans la membrane ( $\text{s.cm}^{-1}$ ) ;  $K_{mw}$ , le coefficient de partition du micropolluant entre la membrane et l'eau ( $\text{L.g}^{-1}$ ) ;  $1/k_{HLB}$ , la résistance au transfert de masse dans la phase HLB ( $\text{s.cm}^{-1}$ ) ;  $K_{HLBm}$ , le coefficient de partition du micropolluant entre la phase HLB et la membrane ( $\text{L.g}^{-1}$ ) ;  $\delta$ , l'épaisseur d'une couche de diffusion (cm) ;  $D$ , le coefficient de diffusion d'un micropolluant dans une couche de diffusion ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) (Vermeirssen *et al.*, 2012).

Pour les micropolluants qui ont une faible affinité pour la membrane et diffusent préférentiellement à travers les pores de la membrane, comme décrit par Kaserzon (2014), l'Équation 33 devient l'Équation 34. On l'appelle le modèle  $\text{MTC}_p$  (modèle Mass Transfert Coefficient, avec diffusion dans les pores de la membrane) :

$$\text{Équation 34} \quad \text{MTC}_p : \frac{1}{k_o} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_p K_{mp}} + \frac{1}{k_{HLB} K_{HLBp}} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_p}{D_p K_{mp}} + \frac{\delta_{HLB}}{D_{HLB} K_{HLBp}}$$

Avec :  $1/k_p$ , la résistance au transfert de masse dans les pores remplis d'eau de la membrane ( $\text{s.cm}^{-1}$ ) ;  $K_{mp}$ , le coefficient de partition du micropolluant entre la membrane et les pores de la membrane ( $\text{L/g}$ ) ;  $K_{HLBp}$ , le coefficient de partition du micropolluant entre la phase HLB et les pores de la membrane ( $\text{L.g}^{-1}$ ) ;  $\delta$ , l'épaisseur d'une couche de diffusion (cm) ;  $D$ , le coefficient de diffusion d'un micropolluant dans une couche de diffusion ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ).

Néanmoins, il a été montré un contrôle fort et systématique de la couche de diffusion dans l'eau, quel que soit le type de substances (Alvarez 2004, McLeod *et al.*, 2007, Vermeirssen *et al.*, 2010). L'usage des Équation 33 et Équation 34 permettent d'affiner la modélisation avec distinction des substances qui sont aussi sous contrôle soit de la membrane, soit de la phase HLB (selon l'importance relative des termes  $1/(k_m K_{mw})$  ou  $1/(k_p K_{mp})$ , et  $1/(k_{HLB} K_{HLBm})$  ou  $1/(k_{HLB} K_{HLBp})$ ).

L'accumulation de premier ordre (modèle CRK1, Chemical-Reaction Kinetics 1, **Équation 35**) peut être modélisée en résolvant l'**Équation 32** (Alvarez, 1999), avec comme conditions initiales :  $C_{\text{POCIS}} = 0$  à  $t=0$  et  $C_w$  constante :

**Équation 35** CRK1:  $CF_{HLB} = \frac{C_{HLB}}{C_w} = K_{HLBw}(1 - e^{-k_e t}) = \frac{k_u}{k_e}(1 - e^{-k_e t})$

Avec :  $CF_{HLB}$ , le facteur de concentration dans la phase HLB ( $L.g^{-1}$ ) ;  $k_u$ , la constante cinétique d'accumulation du micropolluant dans la phase HLB ( $L.g^{-1}.j^{-1}$ ) ;  $k_e$ , la constante cinétique de dissipation (ou d'échange) du micropolluant dans la phase HLB ( $j^{-1}$ ) ;  $t$ , la durée d'exposition ( $j$ ). Une équation équivalente peut être proposée pour  $CF_{\text{membrane}}$ .

Dans le cas où le modèle CRK1 est cohérent avec les courbes cinétiques expérimentales d'accumulation, nous pouvons supposer qu'un unique processus d'accumulation de premier ordre domine l'échantillonnage du micropolluant dans le POCIS. Mais, avec des EIP composés de phase réceptrice solide, plusieurs types d'interactions peuvent avoir lieu avec le micropolluant. C'est pourquoi, la nouvelle **Équation 36**, prenant en compte ces multiples processus d'accumulation (de premier ordre) possible en parallèle, permet de mieux décrire le système (Fauvelle *et al.*, 2014) :

**Équation 36** CRK2:  $CF_{HLB} = \sum K_{HLB w(i)}(1 - e^{-k_{e(i)} t})$

Avec : (i) représentant les différents types d'interaction possible entre la phase HLB et le micropolluant.

Enfin, comme nous avons observé dans la thèse de N Morin des cinétiques d'accumulation linéaires après un point d'inflexion (i.e. l'équilibre n'est pas atteint pour le deuxième terme exponentiel), nous pouvons simplifier l'**Équation 36** en **Équation 37**, comme suit :

**Équation 37**  $CF_{HLB} = K_{HLB w1}(1 - e^{-k_{e1} t}) + k_{u2} t = \frac{k_{u1}}{k_{e1}}(1 - e^{-k_{e1} t}) + k_{u2} t$

Avec : les indices 1 et 2 se référant à un processus d'accumulation de premier ordre et de type linéaire, respectivement.

Il y a plusieurs hypothèses pour expliquer une accumulation selon le modèle CRK2 dans le POCIS pharmaceutique. Dans la membrane, deux types de sorption pourraient avoir lieu successivement : une sorption rapide dans les macropores suivie d'une sorption lente dans les mespores et les micropores (Belles *et al.*, 2014; Gorecki *et al.*, 1999; Raferty *et al.*, 2007) ; ou une sorption rapide suivie d'une absorption lente (Belles *et al.*, 2014). De plus, différents types de régimes d'accumulation peuvent dominer dans la phase HLB et dans la membrane. Enfin, comme la phase HLB est composée de divers groupes fonctionnels (N-vinylpyrrolidone et polystyrène divinylbenzène), si certains groupes viennent à saturer plus vite que d'autres,

cela entraîne un changement dans le processus global et les cinétiques d'accumulation (Bauerlein *et al.*, 2012).

La durée de la phase d'accumulation linéaire,  $t_{1/2}$  (j) peut être calculée dans le cas CRK1 ( $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_e}$ ), mais pas dans le cas CRK2.



## A.II. Position d'experts sur le sujet des échantillonneurs intégratifs passifs

Le colloque européen sur les échantillonneurs passifs pour la surveillance des milieux aquatiques, organisé à Irstea Lyon en novembre 2014, conjointement par le réseau NORMAN et AQUAREF a permis, entre autre, de réunir plusieurs experts européens sur le sujet de l'échantillonnage passif et de faire le point sur la situation actuelle et les verrous scientifiques encore à lever pour évaluer de façon fiable les concentrations en micropolluants dans l'eau moyennée sur la durée d'exposition ( $C_w$ ) à partir d'un EIP.

Ce colloque européen a aussi permis de dialoguer avec les acteurs opérationnels de la surveillance des eaux (Agences de l'Eau, ONEMA, ...) sur le sujet de l'échantillonnage passif et d'identifier les verrous pratiques encore à lever pour un possible usage en routine de ces outils dans le cadre de la surveillance des eaux.

☛ Les conclusions issues de ce colloque ont donné lieu à un article qui a été publié dans Trends in Environmental Analytical Chemistry 8 (2015) 20–26.

### Position paper on passive sampling techniques for the monitoring of contaminants in the aquatic environment - Achievements to date and perspectives

Cécile Miège <sup>\*1</sup>, Nicolas Mazzella <sup>2</sup>, Ian Allan <sup>3</sup>, Valeria Dulio <sup>4</sup>, Foppe Smedes <sup>5,6</sup>, Céline Tixier <sup>7</sup>, Etienne Vermeirssen <sup>8</sup>, Jan Brant <sup>9</sup>, Simon O'Toole <sup>10</sup>, Hélène Budzinski <sup>11</sup>, Jean-Philippe Ghestem <sup>12</sup>, Pierre-François Staub <sup>13</sup>, Sophie Lardy-Fontan <sup>14</sup>, Jean-Louis Gonzalez <sup>15</sup>, Marina Coquery <sup>1</sup>, Branislav Vrana <sup>5</sup>

\* corresponding author: [cecile.miege@irstea.fr](mailto:cecile.miege@irstea.fr)

- 1- Irstea, UR MALY (Freshwater Systems Ecology and Pollution research unit), 5 rue de la Doua, CS70077, 69626 Villeurbanne Cedex, France
- 2- Irstea, UR REBX (Water networks, purification and quality unit), 50 Avenue de Verdun, Gazinet, 33612 Cestas Cedex, France
- 3- NIVA, Section 312, Gaustadalleen 21, 0349 Oslo, Norway
- 4- INERIS - Direction Risques Chroniques, Rue Jacques Taffanel, Parc technologique ALATA, 60550 Verneuil-en-Halatte, France
- 5- Masaryk University, Faculty of Science, Research Centre for Toxic Compounds in the Environment RECETOX, Kamenice 753/5, 625 00 Brno Czech Republic
- 6- Deltares, PO. Box 85467, 3508 AL Utrecht, The Netherlands
- 7- Ifremer, RBE-BE-LBCO, rue de l'île d'Yeu, B.P. 21105, 44311 Nantes, Cedex 3, France
- 8- Swiss Centre for Applied Ecotoxicology Eawag-EPFL, 8600 Dübendorf, Switzerland
- 9-Cefas, Pakefield Road, Lowestoft, Suffolk NR34 9DX, UK
- 10-Environmental Protection Agency, Richview, Clonskeagh Road, Dublin 14, Ireland.
- 11-Université Bordeaux 1, EPOC – UMR 5805 CNRS, LPTC, Bat. A12, 351 crs de la Libération, 33405 Talence, France
- 12- BRGM, Laboratory Division, 3 avenue Claude Guillemin, 45060 Orléans, Cedex 02, France
- 13- ONEMA, 5 allée Félix Nadar, 94300 Vincennes, France
- 14- LNE, DMSI, 1 rue Gaston Boissier, 75724 Paris, Cedex 15, France
- 15- Ifremer, RBE-BE-LBCM, B.P.330, Zone Portuaire de Brégaillon, 83507 La Seyne/mer Cedex, France

**Keywords:** passive sampling, water framework directive, monitoring programmes, priority substances, emerging substances, environmental quality standards

### **Highlights:**

- Monophasic polymer PS are recommended for hydrophobic substances.
- Adsorption-based PS for hydrophilic substances provide semi-quantitative data.
- The development of new PS for ionic and highly hydrophilic substances is required.
- PS reflect the contaminant levels to which biota is exposed in waters.
- PS allow to rank areas with risk of EQS exceedance before monitoring in biota.

### **Abstract**

This paper, based on the outcome of discussions at a NORMAN Network-supported workshop in Lyon (France) in November 2014 aims to provide a common position of passive sampling community experts regarding concrete actions required to foster the use of passive sampling techniques in support of contaminant risk assessment and management and for routine monitoring of contaminants in aquatic systems. The brief roadmap presented here focusses on the identification of robust passive sampling methodology, technology that requires further development or that has yet to be developed, our current knowledge of the evaluation of uncertainties when calculating a freely dissolved concentration, the relationship between data from PS and that obtained through biomonitoring. A tiered approach to identifying areas of potential environmental quality standard (EQS) exceedances is also shown. Finally, we propose a list of recommended actions to improve the acceptance of passive sampling by policy-makers. These include the drafting of guidelines, quality assurance and control procedures, developing demonstration projects where biomonitoring and passive sampling are undertaken alongside, organising proficiency testing schemes and interlaboratory comparison and, finally, establishing passive sampler-based assessment criteria in relation to existing EQS.

## **1. Introduction**

For two decades, several passive sampling devices have been developed for the monitoring of organic and inorganic contaminants in aquatic environments. These passive samplers (PS) enable the improvement of limits of quantification (LOQ) by accumulation and concentration of contaminants over long-term exposure. Moreover, when they are used in the integrative phase of uptake (i.e. integrative samplers), time-weighted average (TWA) concentrations over the exposure period can be derived, leading to a better representativeness of measurements.

Such passive sampling techniques have been recommended in the European Commission Guidance Document on surface water chemical monitoring [1], then in the Water Framework Directive (WFD) daughter Directive 2013/39/EU [2] as complementary methods to improve the level of confidence in water monitoring data in comparison with conventional spot sampling. PS are assumed to have a positive influence on the future design and output of monitoring programmes in the context of the WFD and the Marine Strategy Framework Directive (MSFD). However, some barriers still remain that prevent regulatory acceptance and actual implementation of these tools for routine monitoring of contaminants in aquatic systems.

In order to endorse PS use in monitoring programmes, several actions have been conducted, including interlaboratory studies (ILS) to evaluate the performances of passive sampling methods with a focus on (i) hydrophobic substances *in situ* [3], (ii) hydrophobic substances in

laboratory (ECLIPSE project, [4]), (iii) priority substances in situ (AQUAREF, [www.aquaref.fr](http://www.aquaref.fr), [5]), and (iv) emerging substances in situ (NORMAN network, <http://www.norman-network.net/?q=Home>, with the Joint Research Centre's Institute for Environment and Sustainability, JRC-IES, [6]). Moreover, a NORMAN Expert Group meeting on "Linking Environmental Quality Standards and Passive Sampling" was organised in July 2013 in Brno (CZ) to discuss the possible routes for the implementation of passive sampling in regulatory monitoring for checking of compliance with Environmental Quality Standards (EQS) for WFD priority and river basin-specific substances. And, in collaboration with the International Commission for the Protection of the Danube River (ICPDR) and within the framework of the Joint Danube Survey (JDS3) in 2013, the NORMAN network launched a study to develop and test a methodology for continuous screening of large rivers using passive sampling. The aim was to assess the applicability of a temporally and spatially integrative sampling approach as a water quality monitoring tool for various substances. The results of this study have been published recently [7].

In November 2014, a "Workshop on Passive Sampling techniques for monitoring of contaminants in the aquatic environment", was organised jointly by the NORMAN network and AQUAREF, at Irstea, Lyon, France. This workshop brought together experts involved in passive sampling activities carried out by the NORMAN network and beyond. They discussed the state of the art and defined the strategy and a roadmap of further actions to be fostered by NORMAN, for 2015 and beyond, to improve implementation of passive sampling techniques in environmental monitoring.

The present paper is addressed to scientists and to water managers and decision-makers at river basin, national and European level. The aim of this paper is to provide a common position, as discussed at the workshop in Lyon, of the passive sampling community experts regarding concrete actions required to improve the use of passive sampling techniques in support of risk assessment and risk management and to point to ways of overcoming the remaining barriers to regulatory acceptance and actual implementation of these tools for routine monitoring. Particular attention is given to organic contaminants, for which various types of PS can be used according to their hydrophobicity (sections 3.1. and 3.2.). The discussion on PS for monitoring programmes in water and biota (sections 3.3 and 3.4) also includes the case of metals, as sampled with the generally accepted PS: Diffusive Gradient in Thin Films (DGT) [8].

## 2. Method

The first day of the meeting focused on discussions between scientific experts on technical issues surrounding the features and performance of passive sampling techniques. Participation on the second day was also open up to stakeholders and embraced the applicability of PS in regulatory monitoring programmes in the aquatic environment (WFD – MSFD, OSPAR Convention, etc.).

The workshop was organised in four sections which reflect the recurrent questions and challenges identified by decision-makers as regards the use of passive sampling techniques for environmental monitoring:

1. Which PS are suitable for monitoring hydrophobic organic compounds in water? Can we expect to obtain accurate time-weighted average (TWA) concentrations with these PS?
2. Which PS are suitable for monitoring hydrophilic organic compounds in water? Can we expect to obtain accurate time-weighted average (TWA) concentrations with these PS?
3. What is the role of passive and grab sampling approaches in monitoring programmes? Are data obtained by passive sampling comparable with those from grab sampling?

#### 4. What role can passive sampling play in support to chemical monitoring in biota?

The conclusions presented in this paper are organized following these 5 successive items. Parts 1 and 2 focus on organic contaminants, whereas parts 3 and 4 cover all contaminants, including metals.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Which passive samplers are suitable for monitoring hydrophobic compounds in water?

Various types of PS are available for hydrophobic compounds: the Semi-Permeable Membrane Device (SPMD, biphasic system), silicone rubber and Low Density PolyEthylene (LDPE) strips (monophasic systems) are the most commonly used [8].

It is not possible to recommend a single specific PS. Rather, PS calibration data should satisfy certain performance or quality standard criteria, and uptake and release processes should be in agreement with theory. Recommending a specific PS would also lead to a loss of information and prevent an improvement of existing techniques or new developments.

SPMD is a biphasic PS (a polyethylene membrane filled with lipid), and can therefore generally be considered more complex than monophasic polymers concerning sample processing in the laboratory and modelling of contaminant uptake mechanisms. Given these constraints, it is expected that the use of monophasic samplers will be favoured over the use of SPMD. Nevertheless, the use of SPMD for more than 20 years has generated numerous laboratory and field data. Moreover, it is at present the only standardised and commercially available PS for hydrophobic compounds.

Even so, for practical reasons, monophasic polymers (e.g. silicone rubber, LDPE) appear to be the most suitable PS for sampling of hydrophobic compounds.

Monophasic polymers can be of different qualities and made of different materials; but at the moment, there are no standard commercial products available. It was therefore unanimously agreed that there is a need for commercial supplies of standard monophasic PS.

Suitable polymers should meet the following criteria:

- the uptake of the polymers must be based on absorption (not adsorption) and sampler/water partition coefficients for the compounds of interest should be sufficiently high in order to allow good performance in terms of substance accumulation;
- the diffusion coefficients of target substances inside the polymer should be sufficiently high so water boundary control dominates the uptake process, even under severe turbulence conditions. This allows the uptake process to be calibrated from the release of Performance Reference Compounds (PRC, i.e. a sort of internal standards) that are dosed prior to deployment [9,10].

For each new monophasic polymer, sufficient diffusion should be confirmed and partition coefficients should be determined either independently or through cross-calibration against a polymer with already known partition coefficients. Such a polymer (e.g. silicone) could serve as a reference material for sampler cross-calibration.

For accurate analysis of PS, there is also a need for certified reference materials (CRMs) of polymers used in passive sampling containing the most widely monitored and regulated compounds. Preparation of such CRMs could be the role of the European JRC for Reference Materials and Measurements (IRMM) and/or of the National Metrology Institutes (NMIs).

The application of PS in waters requires knowledge of polymer-water partition coefficients ( $K_{pw}$ ) and knowledge that diffusion coefficients ( $D_p$ ) in the polymer are sufficiently high, both for substances of interest and for those used as PRC. When commercial PS products and CRMs become available, their routine use for monitoring compounds whose diffusion and partition coefficients (and their uncertainty) have been published will not require additional calibration experiments by end-users. The use of accurate  $K_{pw}$  constants, PRC for measurement of *in situ* exchange kinetics, and the application of validated uptake models are sufficient for accurate measurements of contaminant concentrations in waters using PS.

Thus, in order to support the use of PS, it is important to:

- Develop harmonised guidelines, in particular for :
  - the measurement of polymer-water partition coefficients ( $K_{pw}$ );
  - the measurement of substance diffusion coefficients ( $D_p$ ) in PS polymers;
  - the definition of criteria for an appropriate application of PRC;
  - the definition of suitable and validated models for calculation of water concentration from PS.
- Perform interlaboratory studies to improve validation of PS for routine use.

As to the latter, it is recommended that interlaboratory studies aimed at validation of PS for routine use should be designed as two-step exercises, in which Step 1 is the Proficiency Test (PT) for the analysis of the contaminants in the extracts of PS, and Step 2 is an interlaboratory study for intercomparison of PS field-deployment and analysis of contaminants in PS, including estimation of water concentration.

Only skilled laboratories (i.e., those that succeeded in Step 1) should be allowed to participate in Step 2. For the choice of contaminants, the focus should be on hydrophobic WFD Priority Substances and other substances (including the new Priority Substances) for which robust analytical methods already exist (for analysis in PS exposed in the aquatic environment).

With respect to the influence of temperature and salinity,  $K_{pw}$  values used for calculation of freely dissolved concentrations are usually determined for  $T=20^{\circ}\text{C}$  and salinity=0 ‰. Workshop participants concluded that there is no need to correct  $K_{pw}$  for temperature nor salinity, since EQS values are not corrected for the effects of these parameters, when used for compliance monitoring (to be noted that there are specific EQS in marine waters). Moreover, the approach using  $K_{pw}$  without correction provides more conservative water concentration estimates (higher concentrations are estimated in scenarios with low temperature and high salinity); such estimates are therefore more protective when referring to compliance with EQS (worst case scenario).

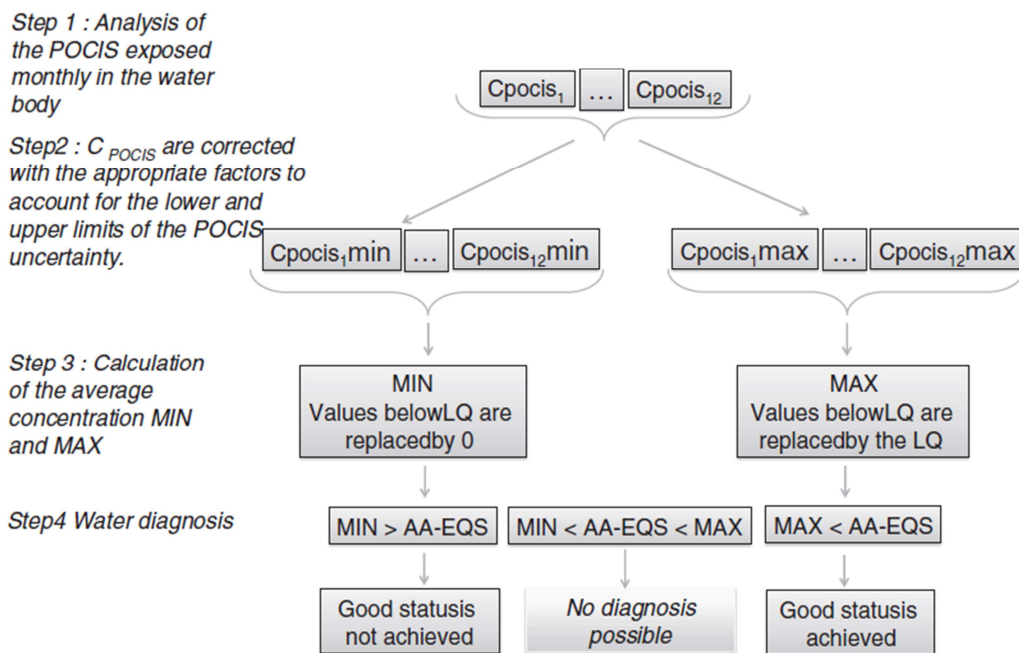
### **3.2. Which passive samplers are suitable for monitoring of hydrophilic compounds in water? Can we expect to obtain accurate time weighted average (TWA) concentrations with passive sampling?**

Various types and configurations of PS exist today for hydrophilic compounds: the Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) (e.g. with different membranes and sorbent phases), the Chemcatcher and the Empore disks are the most commonly used [8]. At present, it is not possible to recommend a preferred specific PS for sampling of hydrophilic compounds.

It was acknowledged that at present the mechanisms of uptake and release of hydrophilic substances from water into these adsorption-based PS are not fully understood. The exchange of compounds between the PS and the aqueous phase can often be considered an anisotropic process. Consequently, it is generally not possible to use the release of PRC to calibrate the uptake rate and allow calculation of time weighted average (TWA) water concentrations for a wide range of compounds. Nonetheless, PRC should be used as surrogates to check that exposure conditions (e.g. temperature, salinity, water flow) are within the limits for which the laboratory derived the calibration data (quality controls).

Currently, adsorption-based PS for hydrophilic compounds allow only semi-quantitative information to be obtained. This is because of the uncertainty in applying laboratory-based sampling rates to *in situ* field conditions. However, when confidence intervals of estimated TWA concentration are available, these PS data could be used for EQS compliance checking. One of the possible approaches to apply PS data for assessing compliance with a regulatory limit involves the calculation of the upper 90% confidence limit of the PS-derived TWA concentration. Accurate analyses and the use of an equivalent volume of water sampled by the PS smaller than the actual sampled volume to calculate water concentrations would ensure that estimated TWA concentrations are an overestimate of actual concentrations and a robust use of PS. The good status cannot be considered as achieved if the calculated upper TWA concentration limit exceeds the EQS. This is possible for substances for which linear uptake is confirmed for the period of exposure.

Poulier *et al.* (2014) [11] recently proposed a method to determine confidence intervals for each TWA concentration estimate by POCIS, over a period of one year (Figure 1). The means of maximum and minimum limits of these confidence intervals are defined as MAX and MIN, respectively. Thereafter, the MAX and MIN values are compared to the AA-EQS (annual average EQS) and good chemical status is considered to be achieved if MAX is lower than the AA-EQS (Figure 1).



**Figure 1:** Proposed procedure to use POCIS data for surveillance monitoring (from Poulier *et al.*, 2014, [11]).

Understanding the uptake mechanism of polar compounds into adsorption-based PS is the first and most important issue that needs to be resolved in order to reduce the currently observed uncertainty in passive sampling data. New solutions have to be found to simplify PS construction to an effective minimum. In this process, it is possible that some of the traditionally applied passive sampling designs will have to be abandoned (e.g. application of membranes in PS, which often cause undesired complications of the uptake mechanism).

Even if PS tools for hydrophilic substances still need developments and adaptations, guidelines describing how to conduct PS calibrations are required. In particular, such guidance should define a common set of metadata and calibration conditions (temperature, water flow, type of the exposure system, type of water) to be reported together with the obtained sampler calibration parameters. All this information is required for the assessment of the possible relationship between the observed variability in available calibration data and the exposure conditions used in calibrations [12].

In situations where the effect of environmental conditions on the PS performance (especially the sampling rate) in the field cannot be either determined or controlled, application of laboratory-derived calibration parameters will always introduce a systematic error into derived water TWA concentrations. When water concentrations are calculated from passive sampling data, expected variability of applied calibration parameters should be included in the calculation of the reported concentration. The value and uncertainty of applied sampling rates and the approach for calculation of uncertainty should also be reported. More generally, the reporting of passive sampling data requires improved practice, focusing particularly on the data and models used to estimate water concentrations from contaminant masses sorbed into the PS.

In contrast with spot sampling, PS provides time-integrated concentrations of pollutants. If the uncertainty of water concentrations obtained from PS is lower than the variability of environmental concentrations, data obtained by PS represent the contamination situation in the water body as well as or better than the low frequency spot sampling (e.g. based on 4 to 12 sampling times per year) that is currently used in compliance monitoring for the WFD.

Previous interlaboratory studies (including the AQUAREF ILS [5] in 2010 and NORMAN ILS [6] in 2011) showed that accurate analysis of certain hydrophilic substances (pesticides, pharmaceuticals, steroid hormones, perfluorinated compounds) remains a challenge for a number of laboratories. Inaccurate analyses contributed significantly to the observed high variability of water concentrations derived from PS data which cannot be attributed to inadequacies of the PS process. It was therefore recommended to organise further intercomparison studies. As for hydrophobic compounds, in order to ensure validation of the different parts of the PS process, future intercomparison studies should be designed as two-step exercises, where Step 1 is the PT for analysis of contaminants in extracts of PS, and Step 2 is Interlaboratory comparisons for PS field-deployment and analysis of contaminants in PS. Only skilled laboratories (i.e., those that succeeded in Step 1) should be allowed to participate in Step 2. For the choice of contaminants, the focus should be on WFD Priority Substances and other hydrophilic substances (including new Priority Substances) for which robust analytical methods exist (in PS exposed in real water).

Finally, workshop participants identified the need to develop PS for ionic and highly hydrophilic compounds (e.g. glyphosate).

### **3.3. Passive versus grab sampling approaches in monitoring programmes**

Passive sampling measures the dissolved phase concentration of a contaminant (and not the whole water concentration, as required by Directive 2013/39/EU [2]). As a result, passive sampling cannot be used today to assess compliance with EQS for all organic contaminants under the WFD, but only for moderately polar to polar organic compounds (with  $\log K_{ow} < 5$ ) where the concentration in the water column is not dominated by the fraction adsorbed to colloids and particles in water. On the other hand, passive sampling is recommended in the European Commission Guidance Document on surface water chemical monitoring [1] and in the Directive 2013/39/EU [2] as a complementary method to improve the quality of the assessment and as a resource saving measure. In this regard, passive sampling could be used in conjunction with investigative monitoring as a risk-based screening tool to evaluate the presence or absence of chemical contaminants, to identify sources of pollution when the concentration levels (and therefore the required limits of detection) are extremely low or when the source of pollution is intermittent.

Passive sampling can also be employed in trend monitoring both as a qualitative and a quantitative tool. PS offer added value compared to grab sampling when applied as an “early-warning tool” to detect increasing (or decreasing) trends. Exceedance of defined threshold values could be used to trigger further monitoring using conventional sampling techniques, e.g. grab sampling and/or biota monitoring.

Some practical advantages of passive sampling can be highlighted:

- low limits of detection and quantification can be achieved, especially with samplers for hydrophobic compounds;



- *in situ* sample preconcentration is possible and the handling of large water volumes can be avoided (thereby allowing lower costs for transport and storage in comparison with conventional spot sampling, and easier sampling in remote locations);
- thanks to higher stability of the sampled compounds, it is possible to allow prolonged sample storage;
- analysis of samples can be delayed and, if needed, combined to composite samples;
- unlike water samples, sorbents or extracts of PS are more suitable for long term storage in specimen banks.

As to the quality of the information obtained from PS measurement results:

- information obtained with PS is representative of an extended time period; this integrated information is more relevant to describe the status of a water body than the information which can be obtained with spot sampling;
- only freely dissolved compounds are sampled: for hydrophobic compounds, PS provide a measure directly proportional to the chemical activity of the contaminant of interest in the medium being sampled;
- PS allow a reduction in the effect of blank contamination, since the integrative character of sampling allows concentrations in exposed PS to be found that are significantly higher than levels found in blanks.

There is still a need for pilot field studies to gain experience and demonstrate the usefulness and relevance of passive sampling strategies compared to grab sampling. Such demonstration studies should be designed to show the difference between conventional monitoring (i.e. 4 to 12 spot water samples / year, or integrative biota monitoring for hydrophobic compounds and metals) and a new, more relevant and practical concept using PS. The study should aim to demonstrate that a TWA concentration via PS is more representative and relevant – compared to conventional monitoring – for the characterisation of the chemical status of water bodies. In France, such a demonstration exercise is planned by AQUAREF for the next WFD monitoring cycle, in close connection with policy-makers, stakeholders and end-users (water agencies). This action could be extended to the European level through NORMAN network activity. In the Netherlands, local water authorities have been using PS for monitoring POPs in surface and coastal waters in parallel with monitoring in mussels [13] for more than a decade. In addition, demonstration studies applying passive sampling in parallel with biota monitoring and led by the Environment Agency in the UK are under way.

Indeed, regulatory implementation of PS requires decision-makers to be convinced of the need to globally change the current monitoring and compliance checking concept under the WFD. The relevance of the signal obtained by passive sampling (integrative sampling, relation of TWA concentrations with the environmental risk to aquatic organisms) should be stressed. Such a change in the monitoring concept recently took place in the anti-doping sector in sports where controls are now performed on hair (integrative information) rather than in urine (punctual information).

It is acknowledged that there is much more experience of large scale PS application for marine water monitoring than for freshwater monitoring. It is therefore necessary to better share this experience between the two expert communities. For example, the three-level approach in place within OSPAR, which consists of drafting of guidance documents, organisation of proficiency tests (via QUASIMEME, <http://www.quasimeme.org>) and definition of water quality assessment criteria, could also be applied to continental waters [14].

In order to allow improved compilation and comparison of measurement data from PS, experts agreed that it is necessary to define a common and harmonised set of metadata that should accompany the measurement results to be reported in the literature and / or in databases. It is recommended that such a harmonised set of metadata should be included in the next update of the ISO 5667/23 standard [15].

A central European repository (database) would be useful to better share PS monitoring data. This database should gather information on the PS used, the conditions of deployment, the analytical method, the method to treat the results, the concentration in the PS and the estimated water TWA concentration. There is already a NORMAN template for collecting PS data (used for passive sampling data collection from the Joint Danube Survey 3 [7]). This template could be used by the PS community as the basis of a possible upgrade before final validation and adoption as a common data collection template.

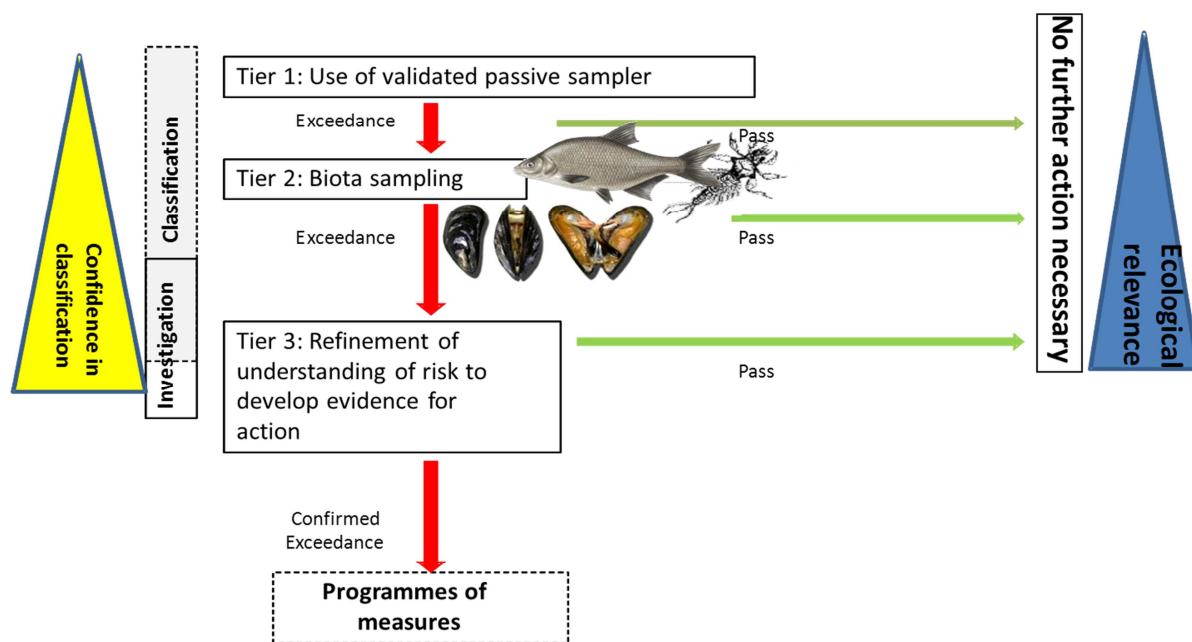
Finally, to facilitate communication and dissemination, there is a need to adopt harmonised terminology within the PS research area.

Some knowledge gaps remain as regards the battery of passive sampling devices suitable for very hydrophilic and/or ionisable substances, for some priority substances (e.g. PFOS and mercury) for which biota EQS exist, and for substances with extremely low EQS in water (e.g. dichlorvos, dicofol and heptachlor) [2].

### **3.4. Applicability of passive sampling in support of chemical monitoring in biota**

With the recent update of the EQS Directive 2013/39/EU [2], there is a demand for cost efficient monitoring tools that could support data obtained from chemical monitoring in biota. The newly introduced EQS<sub>biota</sub> for hydrophobic compounds call for the use of analytical methods that meet the requirements of the QA/QC Directive (2009/90/EU) [16]. With these EQS<sub>biota</sub>, protection of human health via consumption of fishery products, and protection of predators against secondary poisoning were also introduced as new protection goals. Hence, these EQS<sub>biota</sub> bring new challenges in the design of monitoring programmes and data interpretation for compliance checking and assessment of trends (for example, the need to normalise biota data based on lipid content, trophic magnification factor etc.).

According to the European Commission technical guidance for the implementation of EQS<sub>biota</sub> [17], PS can be applied in a tiered approach to identify or rank areas of potential EQS exceedance (Figure 2, [18]). In such a tiered approach, trigger values (i.e. threshold concentrations, exceedance of which triggers the second tier, monitoring of biota) are needed.



**Tier 1:** Validated PS “screen” where  $EQS_{biota}$  available → Presence/absence. Calibration to validate “non-detection” = no risk to biota. Positive detection → Biota screening

**Tier 2:** Risk to predators/humans via food chain. Collect larger numbers of small organisms. Human health based EQS → sample Fish/biota.  $< EQS_{biota}$  = STOP

**Tier 3:** Refinement of risk and increasing confidence in assessment (increased sampling programme, geographical aspects etc.)

**Figure 2:** Proposed tiered approach to identify potential EQS exceedance using PS (from P. Whitehouse, 2014 [18]).

Experts discussed further possibilities of the application of PS, beyond the current recommendation of the European Commission, to support or replace chemical monitoring of hydrophobic compounds and mercury in biota.

Despite the recommended normalisation of biota monitoring data prior to chemical status assessment, the establishment of temporal and spatial trends of bioaccumulating compounds is still expected to be complicated by the inherent variability of the sampled aquatic organisms. Even if “active biomonitoring” for biota (caged organisms) offers some practical solution for marine waters and more recently for continental waters [17,19], experts believe that the inherent variability of passive sampling data can be much better controlled, which presents the main advantage of the abiotic sampling approach.

Experts agreed that passive sampling cannot predict actual concentrations of priority compounds in biota. Passive sampling data can predict the concentrations that would be determined in biota (lipid) if the organism were at thermodynamic equilibrium or steady state with the environment. However, deviations from equilibrium cannot be easily forecasted because of the complexity of uptake processes, trophic magnification, growth dilution, seasonal influences and the “home-range” of the species, which result in a large variability of accumulation of chemical contaminants in biota. As a result, bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) data reported in the literature are extremely variable. The

application of these BCF and BAF literature values to predict concentrations of contaminants in biota from passive sampling derived aqueous concentrations thus lead to a large variability.

In spite of those limitations, experts are of the opinion that PS reflect very well the contaminant levels to which biota are exposed in their natural environment. The same contaminant trends (in time and space) could be observed both in biota data and in passive sampling data (as demonstrated for example by the long-term observation of PS *vs* mussels performed in the Netherlands for marine waters [13]). Experts concluded that passive sampling is a suitable tool to determine spatial and temporal trends, with lower inherent data variability compared to chemical monitoring in biota. The expert view is that (except for secondary poisoning purposes) measuring contaminant levels in waters can be more appropriate for assessing aquatic biota exposure than measuring their concentration in the organisms. For example, some compounds that are actively metabolised would not be found in organisms (or only at low concentrations), although organisms were exposed to them (e.g. polycyclic aromatic hydrocarbons in fish). Nonetheless, it must be noted that recent studies showed that active biomonitoring in gammarids could provide useful data for metals exposure in freshwater systems [20].

If  $EQS_{\text{biota}}$  were set only to protect human health from exposure via consumption of fish, there would be no role for passive sampling in water monitoring. In this case it would be sufficient to assess that levels of contaminants in fish used for human consumption do not exceed the defined thresholds. However, since the definition of  $EQS_{\text{biota}}$  also embraces other protection goals, including protection of aquatic life, PS can still play a significant role in WFD monitoring.

According to the WFD, it is possible to convert  $EQS_{\text{biota}}$  to equally protective EQS in water ( $EQS_{\text{water}}$ ) and use such standards in regulatory monitoring. The uncertainty of PS concentrations of the most hydrophobic priority substances in water is sufficiently low to allow in principle for a comparison with  $EQS_{\text{water}}$  [3,21]. This is possible especially because limits of quantification that are achievable by passive sampling for those hydrophobic compounds are lower than the respective EQSs.

From the uptake of hydrophobic pollutants by PS, the freely dissolved concentration is estimated, which represents the driving force for bioconcentration in organisms. PS thus enable the *in situ* determination of hydrophobic bioaccumulative organic compounds that organisms at the lowest trophic level are exposed to.

The results from passive sampling can also be converted to lipid-based concentrations for an organism considered at equilibrium with the environment to which the sampler was exposed (using lipid-polymer partition coefficients). The advantage of expressing results on a lipid basis is, besides being more closely related to concentrations in biota, that it is an easier unit to communicate to regulators and the public, since it is difficult for a layman to understand that concentrations in the range of fg/L to pg/L in water can pose a hazard. Lipid-polymer partition coefficients will be needed for all substances of interest (i.e. those with existing  $EQS_{\text{biota}}$ ); and for those for which values already exist, further validation may be required.

A major recommendation resulting from this workshop is that, on the sites across Europe where biota monitoring is undertaken for WFD or OSPAR purposes, biota monitoring should be as far as possible complemented by PS exposures. This will help develop the much needed datasets to improve our understanding of bioaccumulation factors. Parallel exposures of PS

with biota monitoring (ideally, including multiple trophic levels) at a number of sites in Europe (with different exposure levels) will enable assessment of the variability of BAFs used in the conversion of  $EQS_{\text{biota}}$  to  $EQS_{\text{water}}$  ( $BAF = C_{\text{biota}}/C_{\text{water}}$ ,  $C_{\text{water}}$  is the freely dissolved concentration from PS, BAF could be established at different river basins). When such variability is known and acceptable, biota monitoring could be subsequently replaced by monitoring with PS for compliance checking.

## Conclusions

This paper summarises the outcome of discussions that were held during a NORMAN Network- workshop in Lyon (France) in November 2014. We aimed to provide commonly-agreed recommendations to enable the future use of passive sampling for regulatory monitoring of contaminants in aquatic environments. We hope these steps will contribute to increase acceptance of passive sampling by policy-makers. A number of concrete actions required to advance the use of passive sampling techniques in support of contaminant risk assessment and management have been identified:

- Monophasic polymers (e.g. silicone rubber or low density polyethylene) are recommended as the PS of choice for hydrophobic, non-ionised organic substances and the community unanimously agrees that there is a need for commercial supplies of monophasic passive samplers.
- Currently, for hydrophilic organic substances, adsorption-based samplers (e.g. POCIS) provide semi-quantitative data only and further research is needed to either a) reduce uncertainty of measurement of existing devices, or b) develop a new sampler design with a simpler (and better controlled) contaminant uptake mechanism. Another viable route for application of these devices in regulatory monitoring, for EQS compliance checking of WFD Priority Substances, is to establish intervals of estimated TWA concentrations and to compare the maximum and minimum limits of these confidence intervals to the AA-EQS values.
- For the future, the development of new PS for ionic and highly hydrophilic compounds is required.
- Uncertainty associated with passive sampling-derived aqueous concentrations can be evaluated and taken into account when PS are used for trend and compliance monitoring. This is confirmed by experience from previous interlaboratory studies, which clearly showed that for certain groups of emerging compounds, inaccurate analysis, rather than the passive sampling technique, is still the main cause of the observed high variability of the results reported by the laboratories. Future intercomparison studies should be organised so that they include different steps in order to ensure validation of each critical part of the sampling and analytical process (i.e. analysis of the contaminants in the extract, PS-field deployment and analysis of the contaminants in the PS, including calculation of water concentration).
- One major feature of passive sampling compared to grab sampling is that PS provide TWA concentration results. These integrated TWA measurement data provide more representative and relevant information for characterisation of the chemical status of water bodies than conventional monitoring (mean values of 4 to 12 spot samples) data. However, such a shift demands a radical change in the regulatory procedure with which water agencies and decision-makers are familiar. The launch of field studies where the two approaches, the conventional one and the PS approach, would be applied in parallel on a number of selected sites, is highly recommended in order to convince decision-makers that it is advantageous to make this shift.

- PS reflect the contaminant levels to which biota have been exposed in their natural environment.
- As regards chemical monitoring of hydrophobic priority substances in biota, PS can be applied in a tiered approach to identify or rank areas of potential risk of exceedance of EQSs before chemical monitoring in biota. Replacement of chemical monitoring in biota by PS can also be envisaged. The main advantage of such an alternative route is that PS can ensure a lower inherent variability of the concentration data compared to biota monitoring data. PS cannot predict actual concentrations of priority compounds in biota, but passive samplers reflect well the contaminant levels to which biota have been exposed in their natural environment. Since the definition of EQS<sub>biota</sub> is not limited to protection of human health but also to the protection of aquatic life, and in consideration of the fact that the WFD allows EQS<sub>biota</sub> to be converted in equally protective EQS<sub>water</sub>, concentration data obtained with PS can be considered compatible with the protection objectives set by EQS<sub>biota</sub>.
- In consideration of all the above, steps to be undertaken to convince policy-makers to accept passive sampling in regulatory monitoring are:
  - Drafting of guidelines and clear Quality Assurance/Quality Control rules;
  - Running of demonstration projects/case studies with passive sampling undertaken alongside spot sampling and biota monitoring, in order to demonstrate their applicability for compliance monitoring purposes;
  - Organisation of proficiency testing (PT) schemes and interlaboratory exercises for passive sampling in water;
  - Development of assessment criteria in relation to EQSs.

**Acknowledgements:** The authors thank the Norman association, AQUAREF and the workshop participants (in alphabetical order) who attended the workshop and contributed in discussions that enhanced the content of this paper: Fabrice Alliot (EPHE lab. Univ. Paris VI, France), Aymeric Dabrin (Irstea, France), Mikaela Gönczi (CKB, Univ. Agricultural Sciences, Sweden), Céline Guillemain (Irstea), Matthieu Le Dréau (Irstea), Eva Lionard (Irstea), Sophie Lissalde (Grese, Univ. of Limoges, France), Aurélie Magnier (Irstea), Alexis Martin (Irstea), Christelle Margoum (Irstea), Dominique Munaron (IFREMER), Lionel Navarro (Water Agency, France), Mai Thao Nguyen (Waterproef lab., The Netherlands), Olivier Perceval (ONEMA, France), Jenny Ronan (MESTECH, School of Chemical Sciences, Dublin City Univ., Ireland), Sébastien Tellier (Water Agency, France), Emmanuelle Uher (Irstea) and Katrin Vorkamp (Aarhus University, Denmark).

## References

- [1] European Commission, Guidance Document n°19 – Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance on surface water chemical monitoring under the Water Framework Directive. Technical Report (2009) 025, 132 p.
- [2] Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy, Off. J. Eur. Union. (2013) L 226: 1-17.
- [3] I.J. Allan, K. Booij, A. Paschke, B. Vrana, G-A. Mills, R. Greenwood, Environmental Science and Technology 43 (2009) 5383.
- [4] R. Jacquet, C. Miede, F. Smedes, C. Tixier, J. Tronczynski, A. Togola, C. Berho, I. Valor, J. Llorca, B. Barillon, P Marchand, M. Coquery, Chemosphere. 98 (2014) 18.

- [5] C. Miege, N. Mazzella, S. Schiavone, A. Dabrin, C. Berho, J.-P. Ghestem, C. Gonzalez, J.-L. Gonzalez, B. Lalere, S. Lardy-Fontan, B. Lepot, D. Munaron, C. Tixier, A. Togola, M. Coquery, Trends in Analytical Chemistry. 36 (2012) 128.
- [6] B. Vrana, F. Smedes, R. Prokeš, R. Loos, N. Mazzella, C. Miege, H. Budzinski, E. Vermeirssen, T. Ocelka, A. Gravell, S. Kaserzon, submitted in Trends in Analytical Chemistry.
- [7] B. Vrana, F. Smedes, T. Rusina, K. Okonski, I. Allan, M. Grung, K. Hilscherova, J. Novák, P. Tarábek, J. Slobodník. In: I. Liška, F. Wagner, M. Sengl, K. Deutsch, and J. Slobodník (Eds.). Vienna: ICPDR – International Commission for the Protection of the Danube River, (2015) 304. <http://www.danubesurvey.org/results>
- [8] B. Vrana, G.A. Mills, I.J. Allan, E. Dominiak, K. Svensson, J. Knutsson, G. Morrison, R. Greenwood, Trends in Analytical Chemistry, 24/10 (2005) 845.
- [9] T.P. Rusina, F. Smedes, J. Klanova, K. Booij, I. Holoube, Chemosphere. 68 (2007) 1344.
- [10] T.P. Rusina, F. Smedes, M. Koblizkova, J. Klanova, Environmental Science and Technology. 44 (2010) 362.
- [11] G. Poulhier, S. Lissalde, A. Charriau, R. Buzier, F. Delmas, K. Gery, A. Moreira, G. Guibaud, N. Mazzella, Science of the Total Environment. 497/498 (2014) 282.
- [12] N. Morin, C. Miege, J. Randon, M. Coquery, Trends in Analytical Chemistry. 36 (2012) 144.
- [13] F. Smedes. In: Greenwood, R. Mills, G.A. Vrana, B. (Eds.). Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring, Elsevier, Amsterdam, (2007) 407.
- [14] OSPAR Commission, London Publication, n° 379 (2008). [http://www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00379/p00379\\_cemp\\_assessment\\_manual.pdf](http://www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00379/p00379_cemp_assessment_manual.pdf)
- [15] ISO 5667-23, Water quality - Sampling - Part 23, (2011) 23 p.
- [16] Directive 2009/90/EC of 31 July 2009 laying down, pursuant to Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status. Off. J. Eur. Union. (2009) L 201: 36-38.
- [17] European Commission. Guidance document n°25. Common implementation strategy of the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive. Technical Report, (2015) 74 p
- [18] P. Whitehouse. Personal communication, Workshop on “Passive Sampling as a monitoring tool for emerging chemicals”, Dublin (2014).
- [19] J-P. Besse, O. Geffard, M. Coquery, Trends in Analytical Chemistry. 36 (2012) 113.
- [20] J-P. Besse, M. Coquery, C. Lopes, A. Chaumot, H. Budzinski, P. Labadie, O. Geffard, Water Research, 47/2 (2013) 650.
- [21] R. Lohmann, K. Booij, F. Smedes, B. Vrana, Environmental Science Pollution Research. 19 (2012) 1885.