

INTEGRATION DES PICS DE POLLUTION PAR LES ECHANTILLONNEURS PASSIFS : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Thème G-Méthodes et technologies innovantes

Catherine BERHO, Anne TOGOLA
Février 2015

Programme scientifique et technique
Année 2014

Rapport d'étape

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2014. Les travaux présentés dans ce rapport ont été réalisés dans le cadre des activités de Service Public du BRGM avec le soutien de l'ONEMA

Auteur (s) :

Catherine Berho

BRGM – Direction des Laboratoires

c.berho@brgm.fr

Anne Togola

BRGM – Direction des Laboratoires

a.togola@brgm.fr

Vérification du document :

François LESTREMEAU

INERIS

Francois.Lestremeau@ineris.fr

Bénédicte LEPOT

INERIS

Benedicte.Lepot@ineris.fr

Les correspondants

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

Etablissement : Jean-Philippe Ghestem, jp.ghestim@brgm.fr

Référence du document : Berho C, Togola A (2015) – Intégration des pics de pollution par les échantillonneurs passifs : synthèse bibliographique, rapport intermédiaire, BRGM/RP-64400-FR. Rapport AQUAREF 2014 – 26 p.

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

INTEGRATION DES PICS DE POLLUTION PAR LES ECHANTILLONNEURS PASSIFS : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE
C. BERHO, A. TOGOLA

RÉSUMÉ

L'échantillonnage passif a été largement appliqué pour le suivi de la qualité des eaux naturelles depuis plusieurs années. Les avantages de cette approche sont décrits dans de nombreuses publications: la préconcentration *in situ* et les capacités intégratives sur plusieurs semaines améliorent la détection de contaminants et la représentativité de l'échantillonnage. Elle permet le calcul d'une concentration moyenne dans l'eau intégrée sur le temps d'exposition (C- TWA). D'autre part, l'échantillonnage passif est considéré comme un outil complémentaire pour le suivi de la qualité de l'eau dans le contexte de la Directive Cadre sur l'Eau, que ce soit pour le suivi de tendances des niveaux de pollution, pour l'identification de nouveaux polluants ou des sources de pollution ou pour l'évaluation de fluctuations à long terme des concentrations.

Cependant la capacité d'intégration des échantillonneurs passifs face à des fluctuations de concentration en polluant à court terme reste relativement mal connue.

Dans le cadre du programme d'activité d'AQUAREF 2014-2015, le BRGM se propose d'évaluer dans quelle mesure les échantillonneurs passifs sont capables d'intégrer des fluctuations rapides de niveaux de contamination.

Ce rapport intermédiaire rédigé dans le cadre du programme d'AQUAREF 2014 (THEME G - Méthodes et technologies innovantes de prélèvement et d'analyse) a pour objectif de réaliser une synthèse bibliographique sur les capacités intégratives des échantillonneurs passifs face à des fluctuations rapides de concentrations en polluants. Cette synthèse montre la rareté des travaux sur le sujet. Très peu d'études mettent en œuvre des pics de pollution en conditions contrôlées pour permettre de réellement déterminer le comportement des échantillonneurs passifs face à ces variations rapides et ponctuelles de concentration.

Différents paramètres semblent influencer la prise en compte de pics de pollution par les échantillonneurs passifs : positionnement du pic de pollution dans la période d'exposition, durée et intensité du pic de pollution, phase de latence elle-même dépendante des propriétés physico chimiques de molécules.

Suite à ces éléments bibliographiques, des expérimentations sont proposées afin d'évaluer les capacités intégratives des échantillonneurs passifs. Ces tests, proposés avec le Polar Organic Compound integrative Sampler (POCIS) mettront en jeu différents scénarii pour des pesticides polaires présentant des taux d'échantillonnage différents.

Mots clés (thématique et géographique) :

Echantillonneurs passifs, pic de pollution, capacités intégratives

*INTEGRATION OF SHORT-TERM FLUCTUATIONS OF POLLUTION BY PASSIVE SAMPLERS:
BIBLIOGRAPHICAL SYNTHESIS
C. BERHO, A. TOGOLA*

ABSTRACTS

Passive sampling has been widely applied for the monitoring of natural waters for several years. The advantages of this approach are described in numerous publications: in situ preconcentration and integrative capacities that improve the detection of contaminants and the representativeness of sampling. It also allows the calculation of a time weighted average concentration (C-TWA). On the other hand, passive sampling is considered as a complementary tool for the quality monitoring of water in the context of the Water Framework Directive, for the evaluation of levels of pollution, for the identification of new pollutants or origin of pollution, and finally for the evaluation of long-term fluctuations of concentrations.

However the integration of capacity of short-term fluctuations of concentrations is relatively unknown.

Within the framework of the program of activity of AQUAREF 2014-2015, BRGM proposes to study in which extent passive sampling is able to integrate rapid fluctuations in levels of contamination.

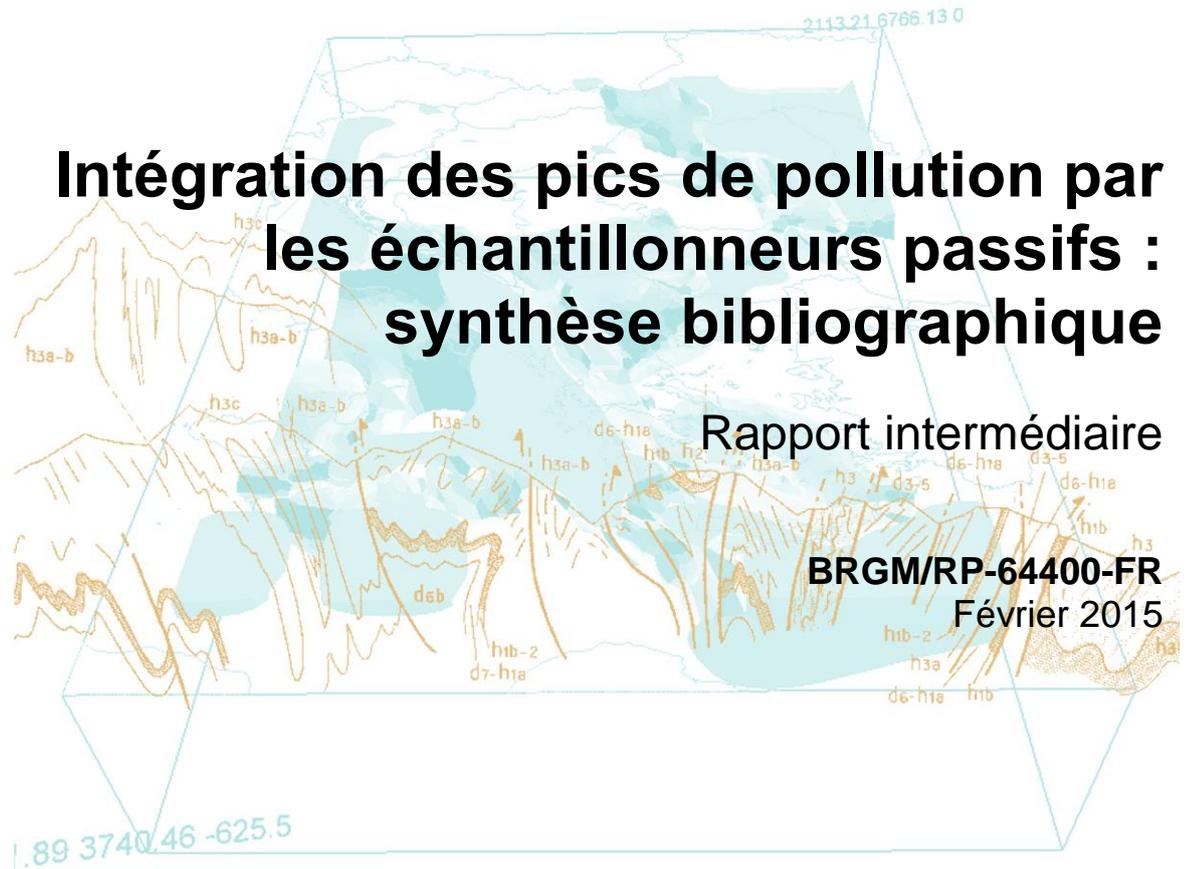
This interim report produced in the frame of AQUAREF programme 2014 aims at realizing a bibliographical synthesis on the integrative capacities of passive samplers. This synthesis shows the paucity of works on the subject. Very few studies implement peaks of pollution in controlled conditions to allow the determination of the behavior of the passive samplers in case of rapid fluctuations of concentrations.

Several parameters seem to influence the consideration of peaks of pollution by passive sampling: the position of the peak of pollution in the period exposure, its duration and intensity and the lag phase depending on physico-chemical properties of molecules.

Following these bibliographical elements, experiments are proposed to estimate the integrative capacities of the passive sampling. Polar Organic Compound integrative Sampler (POCIS) will be tested under several scenarii for the estimation of integrative capabilities of polar pesticides concentrations which present different rates of sampling.

Key words (thematic and geographical area):

Passive sampling, short- term fluctuations of concentration, integrative abilities



Intégration des pics de pollution par les échantillonneurs passifs : synthèse bibliographique

Rapport intermédiaire

BRGM/RP-64400-FR
Février 2015



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Intégration des pics de pollution par les échantillonneurs passifs : synthèse bibliographique

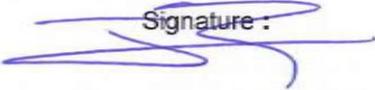
Rapport intermédiaire

BRGM/RP-64400-FR

Février 2015

Étude réalisée dans le cadre du projet de Service public du BRGM

C. Berho, A. Togola

<p>Vérificateur :</p> <p>Nom : J-P. Ghestem</p> <p>Date : 16/02/2015</p> <p>Signature :</p> 
--

<p>Approbateur :</p> <p>Nom : H. Gaboriau</p> <p>Directeur de LAB</p> <p>Date : 16/04/2015</p> <p>Signature :</p> 
--

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



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Mots-clés : Échantillonneurs passifs, Intégration, Pic pollution, Mesure quantitative.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Berho C., Togola A. (2015) – Intégration des pics de pollution par les échantillonneurs passifs : synthèse bibliographique, rapport intermédiaire, BRGM/RP-64400-FR, 26 p., 10 fig., 1 tab.

Synthèse

L'échantillonnage passif a été largement appliqué pour le suivi de la qualité des eaux naturelles depuis plusieurs années (Stuer-Lauridsen *et al.*, 2005 ; Kot-Wasik *et al.*, 2007 ; Söderström *et al.*, 2009). Les avantages de cette approche sont décrits dans de nombreuses publications : la préconcentration *in situ* et les capacités intégratives sur plusieurs semaines améliorent la détection de contaminants et la représentativité de l'échantillonnage. Elle permet le calcul d'une concentration moyenne dans l'eau intégrée sur le temps d'exposition (C-TWA) (Vrana *et al.*, 2005). D'autre part, l'échantillonnage passif est considéré comme un outil complémentaire pour le suivi de la qualité de l'eau dans le contexte de la Directive Cadre sur l'Eau, que ce soit pour le suivi de tendances des niveaux de pollution, pour l'identification de nouveaux polluants ou des sources de pollution ou pour l'évaluation de fluctuations à long terme des concentrations (Allan *et al.*, 2006, Graveline *et al.*, 2010 ; guidance CIS).

Pendant la capacité d'intégration des échantillonneurs passifs face à des fluctuations de concentration en polluant à court terme reste relativement mal connue.

Dans le cadre du programme d'activité d'AQUAREF 2014-2015 (convention de partenariat ONEMA-BRGM 2013-2015), le BRGM se propose d'évaluer dans quelle mesure les échantillonneurs passifs sont capables d'intégrer des fluctuations rapides de niveaux de contamination.

Ce rapport intermédiaire rédigé dans le cadre du programme d'AQUAREF 2014 (THÈME G – Méthodes et technologies innovantes de prélèvement et d'analyse) a pour objectif de réaliser une synthèse bibliographique sur les capacités intégratives des échantillonneurs passifs face à des fluctuations rapides de concentrations en polluants. Cette synthèse montre la rareté des travaux sur le sujet. Très peu d'études mettent en œuvre des pics de pollution en conditions contrôlées pour permettre de réellement déterminer le comportement des échantillonneurs passifs face à ces variations rapides et ponctuelles de concentration.

Différents paramètres semblent influencer la prise en compte de pics de pollution par les échantillonneurs passifs : positionnement du pic de pollution dans la période d'exposition, durée et intensité du pic de pollution, phase de latence elle-même dépendante des propriétés physico chimiques de molécules.

Suite à ces éléments bibliographiques, des expérimentations sont proposées afin d'évaluer les capacités intégratives des échantillonneurs passifs. Ces tests, proposés avec le Polar Organic Compound integrative Sampler (POCIS) mettront en jeu différents scénarii pour des pesticides polaires présentant des taux d'échantillonnage différents.

Sommaire

1	Introduction.....	7
2	Références bibliographiques sur les capacités intégratives des échantillonneurs passifs	9
2.1	COMPOSÉS ORGANIQUES HYDROPHOBES / SEMI PERMÉABLE MEMBRANE DEVICE (SPMD).....	9
2.2	MÉTAUX/DGT & CHEMCATCHER®.....	10
2.3	PESTICIDES/ CHEMCATCHER®, POCIS ET SBSE <i>IN SITU</i>	12
2.4	PHOSPHORE/ÉCHANTILLONNEUR PASSIF PHOSPHORE	18
2.5	CONCLUSIONS ET DISCUSSIONS.....	19
3	Protocole expérimental pour évaluer les capacités intégratives du POCIS	23
3.1	OBJECTIF DES EXPÉRIMENTATIONS PROPOSÉES	23
3.2	DESCRIPTION DES EXPÉRIMENTATIONS PROPOSÉES	23
4	Conclusion	25
5	Bibliographie.....	27

Liste des illustrations

Figure 1 :	Évolution de la concentration en cadmium au cours de l'expérimentation (Figure issue de Allan <i>et al.</i> , 2007)	11
Figure 2 :	Comparaison des concentrations moyennes TWA mesurées à l'aide de DGT (OP : gel à pores ouverts ; RP : gel à pores restrictifs) et du Chemcatcher® avec les concentrations en Cd (○), Cu (□), Ni (Δ), Pb (∇) and Zn (◇) sur la fraction totale (symbole noir), fraction filtrée à 0,45 μm (symbole gris) et fraction ultrafiltrée à 5 kDa (symbole blanc) (Figure issue de Allan <i>et al.</i> , 2007).....	11
Figure 3 :	Cuivre dissous (— —), zinc dissous (— —) et mesures de Cu et Zn à l'aide de DGT (—————) sur différentes périodes pendant des événements pluvieux (Figure issue de Meylan <i>et al.</i> , 2004).....	12
Figure 4:	Concentrations moyennes dans l'eau estimées à partir des masses accumulées sur les échantillonneurs avec membranes (histogrammes blancs), échantillonneurs une face (histogrammes rayés) et échantillonneurs double face (histogrammes noirs) et concentrations moyennes dans l'eau mesurées dans les échantillons ponctuels (lignes horizontales) pour tous les composés (a) à 3 jours et (b) à 28 jours. Teb = Tebuthiuron, Hex = Hexazinone, Sim = Simazine, Atr = Atrazine, Diu = Diuron, and Ame = Ametryne (Figure issue de Shaw and Muller,2009)	14
Figure 5:	Relation entre la concentration moyenne estimée à l'aide des disques SDB et la concentration EDS (Figure issue de Fernandez <i>et al.</i> , 2014).....	15
Figure 6 :	Concentrations moyennes (C-TWA) en DET, terbuthylazine et isoproturon calculées à partir des POCIS et des concentrations moyennes mesurées sur des prélèvements d'eau (Figure issue de Mazzella <i>et al.</i> , 2008)	16
Figure 7 :	Concentration en métolachlore dans l'eau (Cw) et concentration moyenne estimée à l'aide des POCIS (C-TWA) en ng/L en fonction de la durée d'exposition des POCIS (Figure adaptée de Ibrahim <i>et al.</i> , 2013)	17
Figure 8 :	Concentrations moyennes en phosphore (sous forme de phosphates PO ₄ ³⁻) « Filterable Reactive Phosphorus (FRP) » mesurées dans les échantillons d'eau ponctuels et estimées à partir des échantillonneurs passifs en mg/L (Figure extraite de O-Brien <i>et al.</i> , 2011) ; (A) pic de débit 5 fois plus important que le débit initial ; (B) pic de concentration 20 fois plus important que le bruit de fond et (C) : conditions (A)+(B)	19
Figure 9 :	Dispositif expérimental	24

Liste des tableaux

Tableau 1 :	Synthèse des différentes publications	20
-------------	---	----

1 Introduction

L'échantillonnage passif a été largement appliqué pour le suivi de la qualité des eaux naturelles depuis plusieurs années (Stuer-Lauridsen *et al.*, 2005 ; Kot-Wasik *et al.*, 2007 ; Söderström *et al.*, 2009). Les avantages de cette approche sont décrits dans de nombreuses publications : la préconcentration *in situ* et les capacités intégratives sur plusieurs semaines améliorent la détection de contaminants et la représentativité de l'échantillonnage. Elle permet le calcul d'une concentration moyenne dans l'eau intégrée sur le temps d'exposition (C-TWA) (Vrana *et al.*, 2005). D'autre part, l'échantillonnage passif est considéré comme un outil complémentaire pour le suivi de la qualité de l'eau dans le contexte de la Directive Cadre sur l'Eau, que ce soit pour le suivi de tendances des niveaux de pollution, pour l'identification de nouveaux polluants ou des sources de pollution ou pour l'évaluation de fluctuations à long terme des concentrations (Allan *et al.*, 2006, Graveline *et al.*, 2010 ; guidance CIS).

Cependant la capacité d'intégration des échantillonneurs passifs face à des fluctuations de concentration en polluant à court terme (quelques heures à quelques jours) reste relativement mal connue. Le temps de demi-vie d'un composé dans l'échantillonneur passif ($t_{1/2}$) est généralement utilisé pour définir le temps maximal pendant lequel l'accumulation dans l'échantillonneur est toujours linéaire avec le temps. Pour les durées inférieures au temps de demi-vie d'un composé, les échantillonneurs passifs sont alors capables de fournir une information intégrée dans le temps en considérant que les concentrations dans l'eau sont relativement constantes.

De plus, une période de latence qui peut s'étendre de quelques heures à quelques jours avant l'accumulation des composés dans la phase a été observée pour des échantillonneurs passifs munis d'une membrane de diffusion (Kingston, 2000, Persson *et al.*, 2001, Shaw *et al.*, 2009, et Vermeirssen *et al.*, 2009, Morin *et al.*, 2013, Camilleri *et al.*, 2013). Dans ce cas, l'accumulation des composés a lieu après cette période correspondant à la diffusion de composés à travers cette membrane. Ainsi, des incertitudes persistent sur la capacité d'échantillonneurs passifs à prendre en compte les variations rapides de concentrations en polluants comme les pics de pollution (Schäfer *et al.*, 2008). Il est difficile de savoir si l'accumulation de composés dans l'échantillonneur résulte de la capture d'un pic de pollution ou de niveaux de pollution moins intenses mais de durée plus importante.

Dans le cadre du programme d'activité d'AQUAREF 2014-2015 (convention de ONEMA-BRGM 2013-2015), le BRGM se propose d'évaluer dans quelle mesure les échantillonneurs passifs sont capables d'intégrer des fluctuations rapides de niveaux de contamination.

Ce rapport intermédiaire rédigé dans le cadre du programme d'AQUAREF 2014 (THÈME G – Méthodes et technologies innovantes de prélèvement et d'analyse) a pour objectif de réaliser une synthèse bibliographique sur les capacités intégratives des échantillonneurs passifs face à des fluctuations rapides de concentrations en polluants. Suite à ces éléments bibliographiques, des expérimentations sont proposées afin d'évaluer les capacités intégratives des échantillonneurs passifs. Ces tests, seront réalisés en 2015 par le BRGM avec le Polar Organic Compound integrative Sampler (POCIS) et mettront en jeu différents scénarii pour des pesticides polaires présentant des taux d'échantillonnage différents. D'autres tests seront proposés en 2015 par l'IRSTEA sur la SBSE *in situ*.

2 Références bibliographiques sur les capacités intégratives des échantillonneurs passifs

Cette partie présente les travaux disponibles dans la littérature concernant les capacités intégratives des échantillonneurs passifs. Le lecteur est invité à consulter la documentation disponible sur le site web d'AQUAREF (www.aquaref.fr) concernant les caractéristiques et les modes de fonctionnement des différents échantillonneurs passifs pour le suivi de micropolluants :

- fiche méthode AQUAREF ME 01 - application de la DGT pour la quantification des métaux dissous labiles dans l'eau ;
- fiche méthode AQUAREF ME 02 - application de la SPMD pour la quantification des contaminants organiques hydrophobes dissous dans l'eau ;
- fiche méthode AQUAREF ME03 - application du POCIS pour l'échantillonnage des herbicides dans les eaux de surface : approche quantitative avec l'utilisation d'un composé de référence et de performance ;
- rapport AQUAREF « Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE ».

Les éléments bibliographiques sont présentés par type d'échantillonneur et de familles chimiques. Des figures issues de certaines publications sont insérées lorsqu'elles illustrent bien les conclusions quant aux capacités intégratives des outils testés.

2.1 COMPOSÉS ORGANIQUES HYDROPHOBES / SEMI PERMÉABLE MEMBRANE DEVICE (SPMD)

Seules deux publications ont été recensées sur le comportement des SPMD face à des pics de pollution.

Roger (1997) a étudié le comportement des SPMD face à un pic de méthyl-naphtalène C14. Deux scénarii d'une durée de 24 h chacun ont été mis en œuvre :

- une première exposition à une concentration de référence (5 µg/L) pendant 1 h suivie d'un pic de pollution d'une durée de 1 h (50 fois la concentration de référence) puis un retour à la concentration de référence pendant 22 h (scénario 1) ;
- un deuxième scénario d'exposition à la concentration de référence pendant 22 h suivie du pic de pollution pendant 1 h et un retour à la concentration de référence pendant 1 h (scénario 2).

La comparaison entre les quantités accumulées dans les SPMD pour les deux scénarii a démontré que la SPMD sous-estimerait les concentrations pour le scénario 1. Ceci est probablement dû à la rétrodiffusion des contaminants de la phase lipidique vers l'eau du fait de la baisse de la concentration dans l'eau. Par conséquent, la quantification de fluctuations de concentrations avec les SPMD serait difficile.

Gale (1998) a utilisé un modèle trois compartiments (eau, membrane en polyéthylène, trioléine) pour modéliser l'accumulation de trois composés organiques d'hydrophobicité variable (naphtalène, phénanthrène, PCB-52 par ordre d'hydrophobicité croissante) dans les

SPMD et étudier l'influence des fluctuations de concentration sur l'estimation des concentrations moyennes dans l'eau (C-TWA) par les SPMD. Le scénario simulé, d'une durée de 28 jours est le suivant : un niveau de concentration « bruit de fond » (1 ng/L) suivi au dixième jour d'une augmentation de la concentration (10 fois le bruit de fond) d'une durée de 2 jours avant retour à un niveau de concentration « bruit de fond ». Les concentrations en naphthalène dans l'eau après le pic de pollution ne sont pas convenablement intégrées, ceci étant dû à la rétrodiffusion du naphthalène de la SPMD vers l'eau puisque la concentration dans l'eau a diminué. Ceci est en accord avec les résultats observés par Roger (1997). Concernant le phénanthrène, les concentrations dans l'eau sont bien intégrées du fait d'une faible rétrodiffusion du SPMD vers l'eau. Pour le PCB 52, les variations de concentration sont parfaitement intégrées du fait du positionnement du pic de pollution en milieu du scénario et de la durée de pic inférieure au temps de demi-vie de PCB 52. Le modèle développé suggère donc que la SPMD est un outil intégrateur seulement dans la région linéaire de la courbe d'accumulation pour des concentrations dans l'eau relativement constantes. Dans le cas de fluctuations de concentration, les capacités intégratives sont démontrées pour des durées inférieures au temps de demi-vie du composé.

Ces publications ont étudié le comportement de la SPMD face à 3 types de scénario d'exposition qui placent le pic de pollution en début, en fin ou au milieu de la période d'exposition. Ces travaux mettent bien en évidence que le comportement des SPMD dépend du composé considéré, de la durée du pic de pollution et du positionnement du pic de pollution dans la durée d'exposition. Dans la SPMD, l'accumulation est linéaire pour des durées inférieures au temps de demi-vie, puis la vitesse d'accumulation décroît pour atteindre un équilibre entre le milieu et la SPMD. Pour des composés faiblement hydrophobes tel que le naphthalène, l'équilibre est rapidement atteint lors du pic de pollution, la baisse du niveau de la concentration dans l'eau entraîne alors la rétrodiffusion du composé. À l'inverse pour le PCB 52, très hydrophobe, l'équilibre n'est pas atteint ce qui permet l'intégration des fluctuations de concentration pour ce composé.

2.2 MÉTAUX/DGT & CHEMCATCHER®

Allan et *al.*, (2007) ont étudié le comportement de DGT et Chemcatchers® face à de fortes fluctuations en concentrations de plusieurs éléments métalliques (Cd, Pb, Cu, Ni, Zn) induites par dopage d'une eau de rivière dans le cadre d'une expérimentation de 5 jours. Au cours de l'expérimentation, deux pics de pollution correspondant à une augmentation maximale de la concentration en métal total dans l'eau variant de 70 à 140 µg/L et ayant une durée de 1,5 à 2 jours sont simulés. Sur les 5 jours, la concentration en métal dans l'eau varie entre 2 et 63 fois par rapport au bruit de fond. La Figure 1 présente les variations de concentrations en cadmium dans l'eau à titre d'exemple. Les concentrations dans l'eau augmentent graduellement 12 h après l'immersion des DGT et Chemcatcher®. Les DGT (DGT pores ouverts et pores restrictifs) sont déployés sur toute la durée de l'expérimentation alors que les Chemcatchers® sont déployés sur les 3 derniers jours.

Afin de comparer les résultats obtenus à l'aide de l'échantillonnage passif, un échantillonnage ponctuel est réalisé 16 fois pendant la durée de l'expérimentation pour suivre la concentration en métal dans l'eau sur différentes fractions (échantillon brut, filtré à 0,45 µm et 5 kDa).

La Figure 1 compare les concentrations moyennes (C-TWA) estimées à l'aide des DGT et des chemcatchers® avec les concentrations moyennes mesurées dans les échantillons d'eau. Dans la plupart des cas, les concentrations moyennes estimées à l'aide des DGT (pores ouverts) et des chemcatchers® sont en adéquation avec les concentrations moyennes mesurées dans les échantillons d'eau filtrés (0,45 µm et 5 kDa).

Cette étude conclut que ces deux outils permettent d'intégrer de façon quantitative des pics de pollutions de courte durée et que des travaux sont à engager pour améliorer les données de calibration. Cependant, elle indique également que le scénario d'exposition est l'un des multiples scénarii possibles.

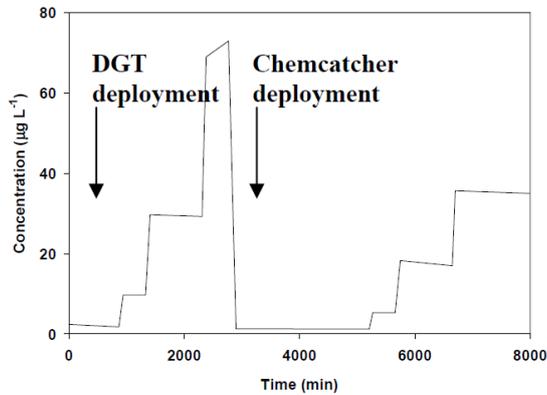


Figure 1 : Évolution de la concentration en cadmium au cours de l'expérience (Figure issue de Allan et al., 2007).

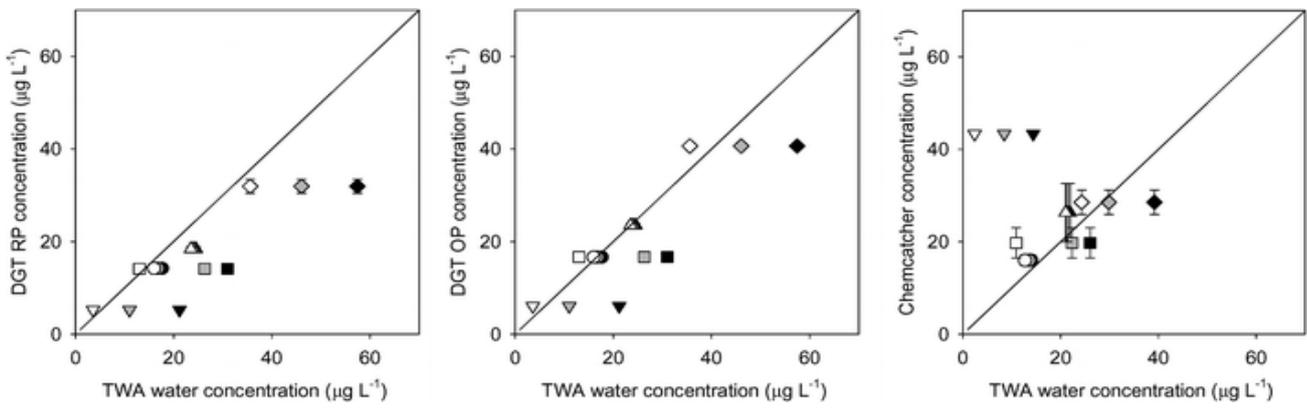


Figure 2 : Comparaison des concentrations moyennes TWA mesurées à l'aide de DGT (OP : gel à pores ouverts ; RP : gel à pores restrictifs) et du Chemcatcher® avec les concentrations en Cd (○), Cu (□), Ni (Δ), Pb (▽) and Zn (◇) sur la fraction totale (symbole noir), fraction filtrée à 0,45 µm (symbole gris) et fraction ultrafiltrée à 5 kDa (symbole blanc) (Figure issue de Allan et al., 2007).

Meylan *et al.*, (2004) ont également testé l'outil dans une rivière soumise à des variations rapides de concentrations en métaux dissous. Il conclut que la DGT permet de prendre en compte les variations de concentrations en cuivre et zinc en montrant une bonne adéquation entre les concentrations moyennes estimées par les DGT et les mesures réalisées sur des échantillons d'eau (Figure 3). La publication ne détaille pas le protocole mis en œuvre pour le suivi des concentrations.

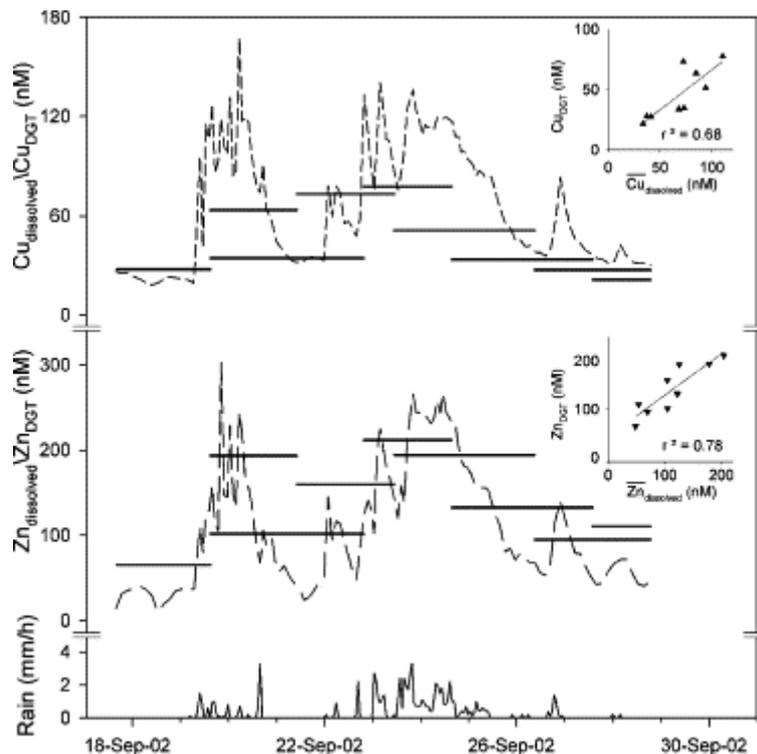


Figure 3 : cuivre dissous (---), zinc dissous (— —) et mesures de Cu et Zn à l'aide de DGT(————) sur différentes périodes pendant des événements pluvieux. (figure issue de Meylan et al., 2004).

2.3 PESTICIDES/ CHEMCATCHER®, POCIS ET SBSE *IN SITU*

Le Chemcatcher® « polaire » et le POCIS sont utilisés pour l'échantillonnage de molécules polaires ($2 \leq \log K_{ow} \leq 4$). L'application de la SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) *in situ* en tant qu'échantillonneur passif est relativement nouvelle. La SBSE *in situ* testée pour l'échantillonnage de pesticides moyennement hydrophobes à hydrophobes ($3 \leq \log K_{ow} \leq 8$) a montré des résultats intéressants et prometteurs (Assoumani *et al.*, 2013).

Il existe peu d'étude concernant l'applicabilité des échantillonneurs passifs pour l'intégration d'événements épisodiques de pesticides. La majorité des publications qui existent sur le sujet traitent du comportement du Chemcatcher® (Schäfer *et al.*, 2008 ; Shaw and Mueller, 2009, Stephens *et al.*, 2009 ; Fernandez 2014). Lorsque le chemcatcher® est muni d'une membrane, l'accumulation des composés se fait après un laps de temps correspondant à la diffusion des composés à travers cette membrane. Du fait de ce temps de latence, des incertitudes persistent concernant la capacité des échantillonneurs à prendre en compte des variations rapides de concentration. C'est pourquoi plusieurs auteurs ont fait le choix d'utiliser également le Chemcatcher® sans membrane de diffusion (seul le disque Empore en tant que phase réceptrice est utilisé) afin d'augmenter l'accumulation de pesticides sur des courtes périodes (Schäfer *et al.*, 2008 ; Shaw and Muller, 2009 ; Stephens *et al.*, 2009 ; Fernandez *et al.*, 2014).

Stephen *et al.*, (2009) ont déployé des disques Empore SDB-RPS (disque en styrène divinylbenzène sulfoné pour extraction en phase inverse) avec et sans membrane pendant 3, 7 et 10 jours après un événement pluvieux en parallèle d'un échantillonnage ponctuel automatisé dans une rivière. L'objectif est de déterminer l'efficacité de ces outils pour le monitoring de variations de concentrations en diuron, simazine et atrazine, induites par un

phénomène de crue. Les concentrations dans l'eau sont suivies grâce à l'analyse de 19 échantillons composites (issus de 62 échantillons ponctuels prélevés de façon automatique après l'évènement pluvieux) pendant une dizaine de jours. Les auteurs concluent que les outils proposés permettent de suivre des variations de concentration en diuron et atrazine associées à des évènements pluvieux et recommandent une durée de déploiement d'une semaine maximum pour les disques sans membranes. Il faut préciser que l'augmentation de la concentration en simazine et diuron observée dans le milieu est très légère sur les dix jours (augmentation de 50 % environ) et que les auteurs ne comparent pas précisément les concentrations moyennes estimées à l'aide des échantillonneurs passifs avec les concentrations moyennes mesurées dans l'eau.

Shaw and Mueller, (2009) ont mis en place des expérimentations afin d'étudier l'impact d'un pic de concentration en différents pesticides sur les performances intégratives de disques Empore SDB-RPS. Pour cela, différentes configurations sont testées : des disques Empore SDB-RPS dont une seule face est exposée, des disques Empore SDB-RPS où deux faces sont exposées et enfin des disques Empore SDB-RPS munis d'une membrane de diffusion en polyéthersulfone. Les disques sont mis en rotation et exposés dans une chambre en acier inoxydable de 1 500 L à une eau dopée en pesticides. La durée totale de l'expérimentation est de 28 jours, avec au bout de 5 jours, un pic de concentration durant 3 jours, d'une intensité 10 fois plus importante que la concentration initiale. Les échantillonneurs sont exposés pendant différentes durées d'exposition au cours de l'expérimentation et notamment sur la durée totale de l'expérimentation (28 jours) et pendant les 3 jours correspondant au pic de concentration. Des échantillons d'eau sont prélevés ponctuellement toutes les 48 h dans la chambre afin de suivre les concentrations dans l'eau.

Les résultats obtenus sont présentés Figure 4. Les disques Empore une face et deux faces déployés sur les 3 jours correspondant au pic de pollution fournissent une bonne estimation de la concentration dans l'eau alors que les disques Empore munis d'une membrane, sous-estiment d'environ un facteur 2 la concentration dans l'eau lors du pic de pollution. En revanche, les disques une face et deux faces déployés sur les 28 jours fournissent une estimation de la concentration moyenne dans l'eau 2 à 3 fois inférieures alors que les disques munis d'une membrane permettent d'estimer la concentration moyenne dans l'eau avec un facteur de 0,7 à 1,2. Ces résultats montrent que les outils sans membrane permettent d'intégrer des concentrations sur des durées courtes (3 jours) alors que les outils munis de membrane permettent d'intégrer des concentrations sur des durées plus longues (28 jours).

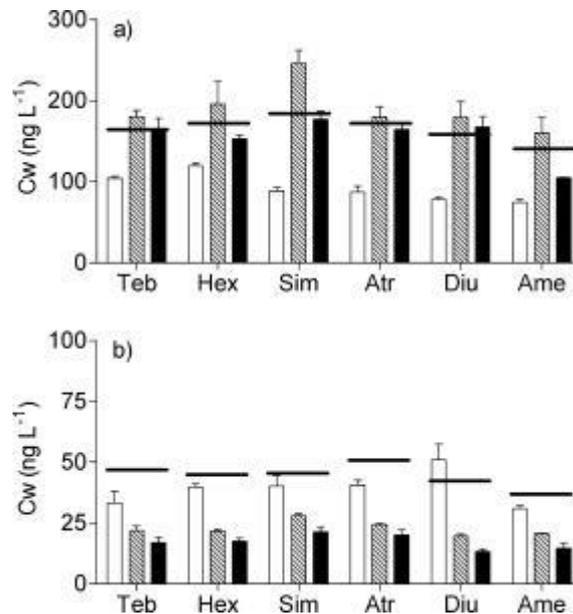


Figure 4: Concentrations moyennes dans l'eau estimées à partir des masses accumulées sur les échantillonneurs avec membranes (histogrammes blancs), échantillonneurs une face (histogrammes rayés) et échantillonneurs double face (histogrammes noirs) et concentrations moyennes dans l'eau mesurées dans les échantillons ponctuels (lignes horizontales) pour tous les composés (a) à 3 jours et (b) à 28 jours. Teb = Tebuthiuron, Hex = Hexazinone, Sim = Simazine, Atr = Atrazine, Diu = Diuron, and Ame = Ametryne (Figure issue de Shaw and Muller 2009).

Schäfer *et al.* (2008) ont testé l'applicabilité du Chemcatcher® (disque Empore SDB XC en phase réceptrice) sur une dizaine de jours (avec et sans membrane) pour la détection d'un pic de thiaclopride ayant une durée de 24 h. Les chemcatchers® sont exposés pendant 10 jours selon deux types d'exposition positionnant le pic de pollution soit au début soit à la fin de la période : l'exposition 1 commence 9 jours avant le pic de pollution à 100 µg/L de thiaclopride et l'exposition 2 commence un jour avant le pic de pollution. Trois prélèvements d'eau ponctuels sont réalisés à 2, 4 et 11 jours après le pic de pollution pour suivre la diminution de la concentration en thiaclopride dans l'eau. Les résultats montrent que les chemcatchers® sans membrane exposés lors de l'exposition 1 présente un biofilm à leur surface ce qui entraîne un taux d'échantillonnage 4 fois inférieur à celui des disques exposés lors de l'exposition 2. Bien qu'aucun biofilm ne soit observé pour les chemcatchers® munis de membrane, le taux d'échantillonnage est aussi plus faible lors de l'exposition 1 que lors de l'exposition 2. Ceci est probablement dû à la phase de latence induite par la membrane qui explique la non prise en compte du pic de pollution survenu le dernier jour dans le cas de l'exposition 1. Suite à ces essais, les auteurs concluent que l'échantillonnage passif sous-estime très probablement des pics de pollution lorsque les outils sont munis de membrane ou lorsque du biofouling se produit.

Enfin, Fernandez *et al.* (2014) ont également utilisé des Chemcatcher® (disque Empore SDB-RPS) sans membrane de diffusion pour suivre 15 fongicides et 4 insecticides dans 17 cours d'eau sur un vignoble allemand pendant 4 épisodes de pluie. Les échantillonneurs sont déployés un à deux jours avant les prévisions d'évènements pluvieux et retirés 2 jours après. Les concentrations moyennes estimées ont été comparées à des mesures dans l'eau réalisées sur des échantillons obtenus par échantillonnage ponctuel asservi au niveau du cours d'eau (EDS Event Driven water Sampling) (23 échantillons au total).

Les concentrations dans l'eau mesurées sur les échantillons ponctuels sont corrélées aux concentrations moyennes (C-TWA) (Figure 5). Elles sont supérieures d'un facteur moyen de 2,6 aux concentrations moyennes (C-TWA) avec une grande variabilité selon les composés (de 0,58 à 11,82). L'étude conclut que les Chemcatcher® sans membrane permettent de prendre en compte des expositions épisodiques en pesticides polaires.

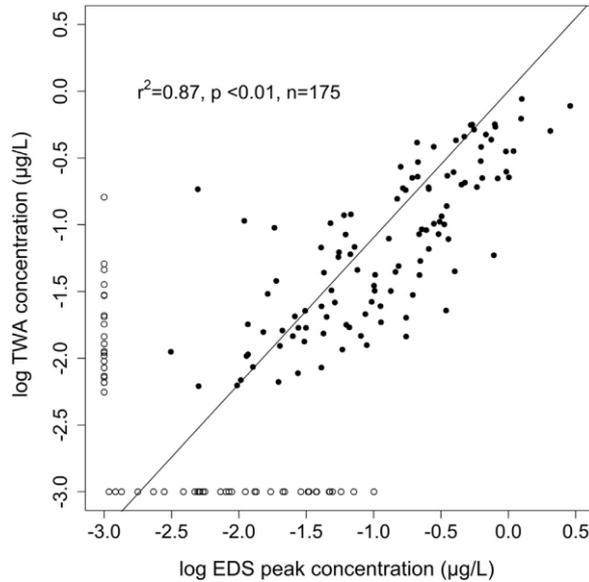


Figure 5 : Relation entre la concentration moyenne estimée à l'aide des disques SDB et la concentration EDS (Figure issue de Fernandez et al., 2014).

L'ensemble de ces publications met en évidence que le Chemcatcher® sans membrane semble plus approprié pour la capture d'évènements courts. Cependant, l'absence de membrane entraîne le développement rapide de biofilm, ce qui diminue l'accumulation des composés. La membrane de diffusion, quant à elle, limite l'accumulation des composés mais augmente la durée pour laquelle l'échantillonneur fonctionne de façon linéaire ce qui permet une estimation de la concentration moyenne (C-TWA) sur une plus longue durée (Stephens *et al*; 2009).

Mazzella *et al.* (2008) ont étudié le comportement des POCIS lors de pics de pollution en herbicides (déséthylterbuthylazine, terbuthylazine et isoproturon). Les POCIS ont été exposés à de l'eau naturelle dans un mésocosme pendant 9 jours. La concentration résiduelle en herbicides est inférieure à la limite de quantification de la méthode analytique. Un pic de pollution à 24 µg/L pendant les 3 premiers jours a été convenablement intégré par les POCIS déployés sur les 9 jours d'expérimentation. En effet, la Figure 6 montre que les concentrations moyennes obtenues avec les POCIS sur 9 jours (POCIS TWA concentrations) sont proches des concentrations moyennes mesurées dans l'eau (SPE TWA concentrations).

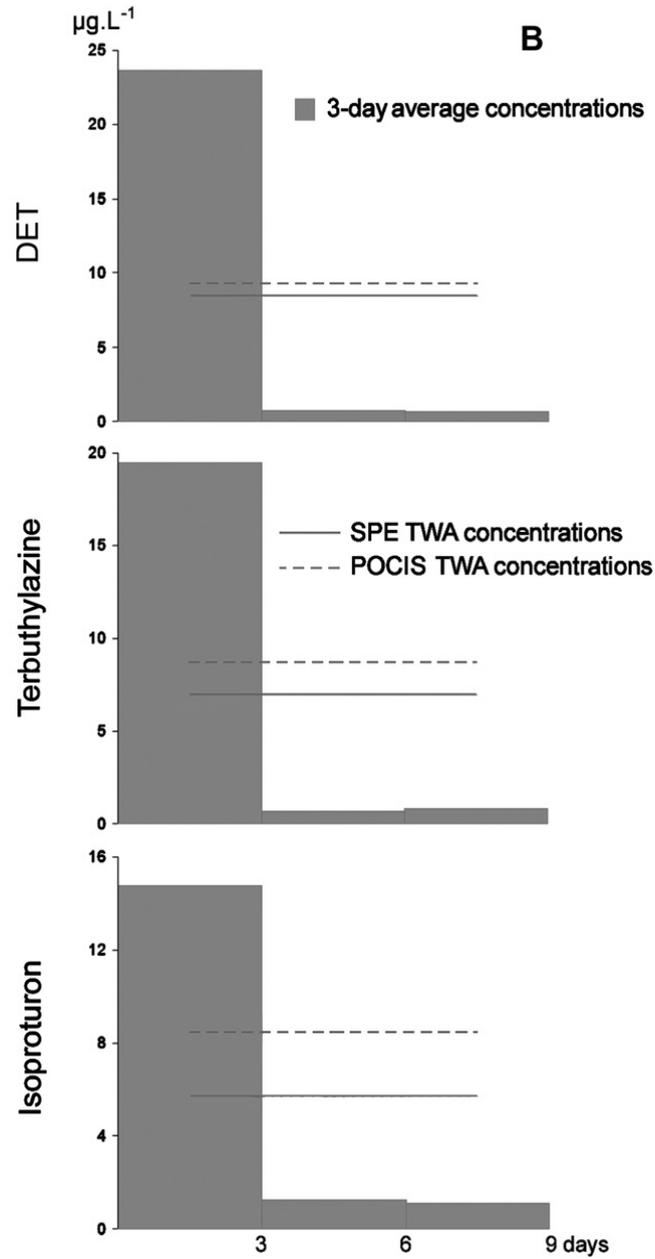


Figure 6 : Concentrations moyennes (C-TWA) en DET, terbutylazine et isoproturon calculées à partir des POCIS et des concentrations moyennes mesurées sur des prélèvements d'eau (Figure issue de Mazzella et al., 2008)

Ibrahim *et al.* (2013) ont également déployé des POCIS en eau de surface pour le suivi de pesticides polaires pendant différentes durées d'exposition : 7, 10, 14, 17 et 21 jours. Cinq jours après le déploiement, la concentration en métolachlore dans l'eau est passée de 2,7 à 27 ng/L pendant environ 5 jours avant de redescendre à 10 ng/L pour le reste de l'expérimentation. Les résultats ont montré que les POCIS déployés sur les différentes durées ont intégré le pic de pollution en métolachlore (Figure 7).

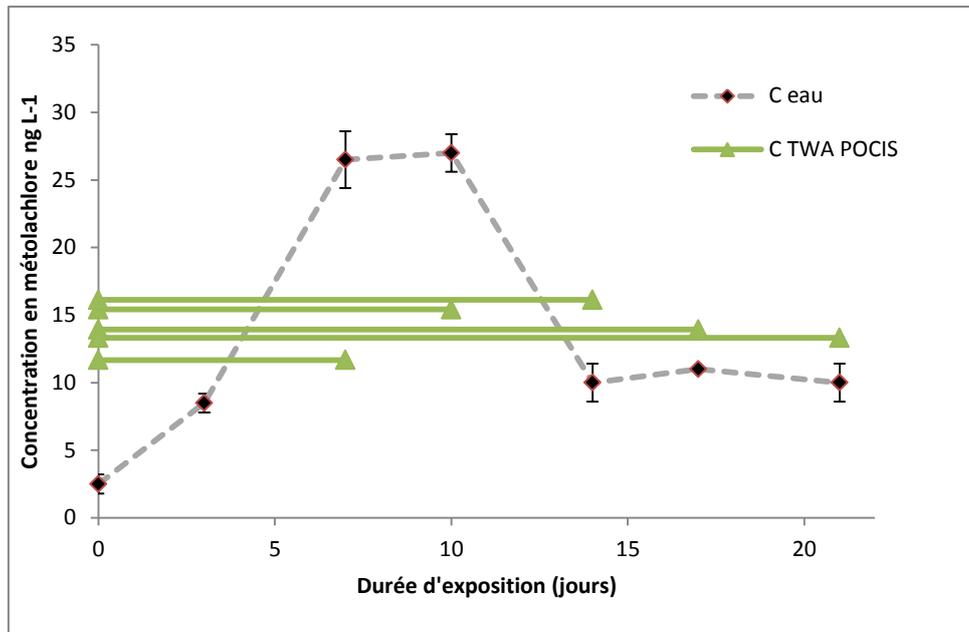


Figure 7 : Concentration en métolachlore dans l'eau (C_w) et concentration moyenne estimée à l'aide des POCIS ($C-TWA$) en ng/L en fonction de la durée d'exposition des POCIS (Figure adaptée de Ibrahim *et al.*, 2013).

Ce résultat montre l'importance de la durée du pic de pollution par rapport à la durée totale d'exposition pour sa prise en compte par l'échantillonneur passif. En effet, pour cet évènement d'une durée d'environ 5 jours, le POCIS exposé sur la durée maximale de 20 jours estime une concentration de 13 ng/L (contre une référence à 11 ng/L avant le pic de pollution). En revanche, le POCIS exposé pendant 14 jours incluant les 5 jours de « pic » estime une valeur maximale de 16 ng/L.

Enfin, Assoumani *et al.* (2013) ont testé la SBSE *in situ* (le barreau SBSE est plongé directement dans le milieu) déployée lors de deux expositions de deux semaines pour le suivi de 19 pesticides. La concentration dans l'eau est mesurée sur des échantillons obtenus grâce à échantillonnage automatisé asservi au temps. Les concentrations moyennes mesurées dans l'eau sont comparables lors des 2 périodes d'exposition. En revanche, sur les SBSE déployés lors de la deuxième exposition, des quantités de 1,5 à 11 fois supérieures en certains composés ont été mesurées par rapport à celles quantifiées lors de la première exposition. Bien que l'échantillonnage des eaux n'a pas mis en évidence une augmentation de la concentration dans l'eau, les auteurs supposent que cette augmentation est très probablement due à un pic de pollution lié à un phénomène de crue d'une durée de cinq heures et positionné au douzième jour (le débit ayant augmenté de 200 fois). En effet, Rabiet *et al.*, (2010) a montré que les crues entraînaient une remobilisation des pesticides.

La SBSE *in situ* permettrait donc d'intégrer un pic de concentration en différents pesticides résultant d'une crue d'une durée de 5 h. En effet la SBSE ne présentant pas de membrane, son temps de réponse semble particulièrement adapté pour le monitoring de composés qui présentent des variations de concentrations rapides, sous réserve que des taux d'échantillonnage soient disponibles pour le calcul des concentrations moyennes équivalentes dans l'eau. Il serait nécessaire de prendre aussi en compte l'influence du débit sur le taux d'échantillonnage : en période de crue, l'augmentation des concentrations en polluants sera associée à une augmentation des débits. Or, à concentration équivalente, on peut s'attendre à un taux d'échantillonnage plus important en lien avec l'augmentation du débit.

Un échantillonnage asservi au débit aurait pu permettre de mesurer et de confirmer une augmentation de la concentration en pesticides lors de cette période de crue dans le milieu.

2.4 PHOSPHORE/ÉCHANTILLONNEUR PASSIF PHOSPHORE

La description de cet échantillonneur passif n'est pas présente dans les documents de référence cités en introduction du chapitre. Le lecteur est invité à se référer à la publication de O-Brien et al., (2011), s'il souhaite plus d'information sur la description de l'outil.

O-Brien *et al.*, (2011) ont testé le comportement d'un échantillonneur passif pour le phosphore (échantillonneur passif composé d'une suspension de ferrihydrite en tant que phase réceptrice et d'une membrane de diffusion) face à des pics de débit et/ou des pics de concentrations. C'est la seule publication qui associe une expérimentation qui teste l'influence d'un pic de pollution combiné à un pic de débit.

Trois expérimentations d'une durée de 21 jours chacune ont été mise en place (Figure 8) : une expérimentation avec un pic de débit (A) 5 fois plus important que le débit initial, une expérimentation avec un pic de concentration 20 fois plus important que la concentration de référence (B), et une expérimentation (C) avec les deux conditions précédentes (A) et (B), ces événements étant positionnés entre le 6^{ème} et le 8^{ème} jour. L'échantillonneur passif est calibré en tenant compte des conditions de débit des expérimentations à l'aide d'un système indirect d'estimation du débit (PFM) décrit dans la publication pour estimer des concentrations moyennes dans l'eau. Les échantillonneurs passifs sont déployés pour couvrir différentes durées d'exposition au cours de l'expérimentation.

La comparaison des concentrations moyennes estimées à l'aide de l'échantillonnage passif avec les concentrations mesurées dans l'eau montre que :

- une bonne adéquation est observée entre les concentrations moyennes estimés par échantillonnage passif sur les 21 jours par rapport à la concentration moyenne dans l'eau, et ce pour les expérimentations A (surestimation de 6 % par rapport à la concentration dans l'eau) et B (sous-estimation de 2 %). Ceci montre que l'échantillonneur passif permet de prendre en compte une augmentation de débit ou de concentration survenue entre le 6^{ème} et le 8^{ème} jour. En revanche, pour l'expérimentation C, une surestimation de 32 % est observée par rapport à la concentration moyenne dans l'eau ;
- la concentration moyenne en phosphore estimée à l'aide de l'échantillonnage passif sur la période 6-8 jours est inférieure à la concentration mesurée dans l'eau pour les expérimentations en conditions B et C. Ceci confirme qu'il existe bien une période de latence entre l'augmentation de la concentration dans l'eau et la prise en compte par l'échantillonneur passif ;

- pour la condition A, la comparaison entre les concentrations mesurées dans l'eau et estimées avec les échantillonneurs passifs montre une différence moyenne de 30 %. Une différence plus importante est observée pour les conditions B et (différence moyenne de 45 % et 49 % respectivement).

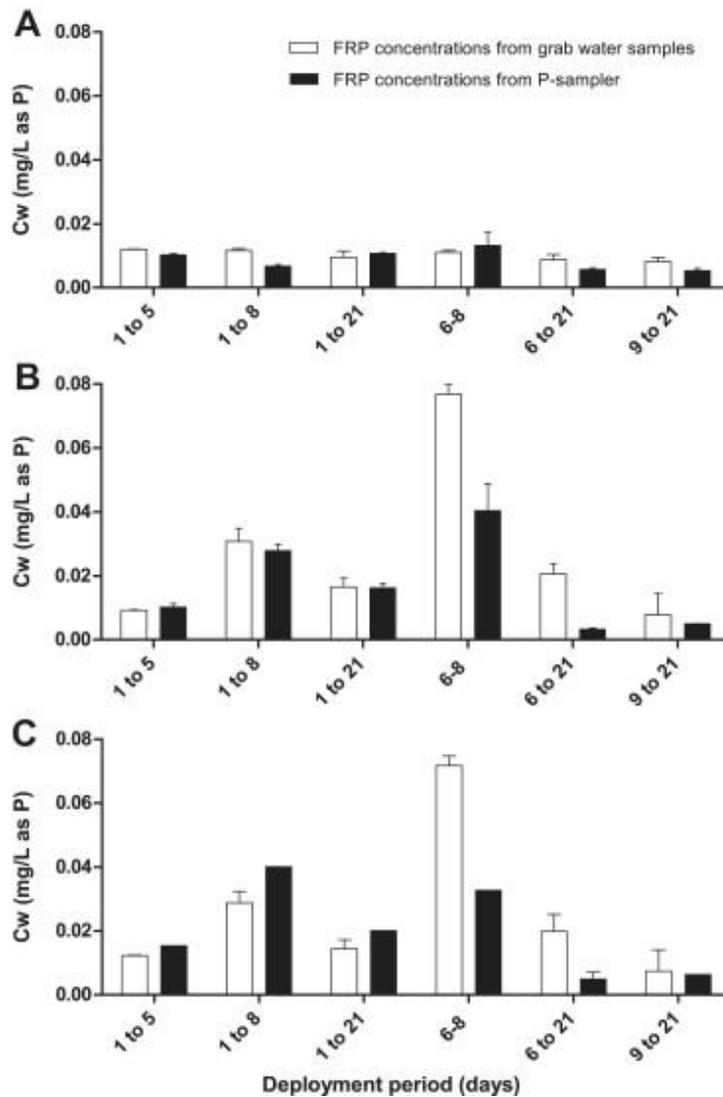


Figure 8 : Concentrations moyennes en phosphore (sous forme de phosphates PO_4^{3-}) « Filterable Reactive Phosphorus (FRP) » mesurées dans les échantillons d'eau ponctuels et estimées à partir des échantillonneurs passifs en mg/L (Figure extraite de O'Brien et al., 2011) ; (A) pic de débit 5 fois plus important que le débit initial ; (B) pic de concentration 20 fois plus important que le bruit de fond et (C) : conditions (A)+(B).

2.5 CONCLUSIONS ET DISCUSSIONS

En conclusion, il existe très peu de travaux qui évaluent les performances de l'échantillonnage passif en présence de pics de pollution alors que la capacité intégrative est l'un des principaux avantages mis en avant pour l'utilisation de ces outils. Le tableau 1 synthétise les différents travaux issus de publications précédentes.

Tableau 1 : Synthèse des différentes publications

Outil	Composés	Caractéristiques du pic de pollution	Durée d'exposition des outils	Approche utilisée	Résultats	Conclusion	Référence
SPMD	Méthylnaphtalène C14	1h à une concentration de référence, 1h de pic (intensité x 50), 22h à la concentration de référence (scenario 1); 22h à la concentration de référence, 1h de pic (intensité x 50), et 1 h à la concentration de référence (scenario 2)	24 h	Comparaison des quantités accumulées dans les SPMD pour les 2 scénarii	Quantité moindre accumulée dans le scénario 1 due à la rétrodiffusion du composé	Fluctuations de concentrations difficiles à quantifier avec les SPMD	Roger, 1997
SPMD	Naphtalène, phénanthrène, PCB 52	9 jours à une concentration de référence 2 jours (intensité x10) puis retour à la concentration de référence	28 jours	Modélisation comparaison des TWA avec concentrations moyennes dans l'eau	Concentration en naphtalène non intégrée après le pic (rétrodiffusion) Concentration en phénanthrène bien intégrée (faible rétrodiffusion) Concentration en PCB 52 parfaitement intégrée (équilibre non atteint)	Différences observées selon l'hydrophobicité du composé. Intégration du pic lorsque l'équilibre n'est pas atteint	Gale, 1998
DGT	Cd, Pb, Cu, Ni, Zn	Diverses variations de la concentration dans l'eau entre 2 et 63 fois de la concentration initiale ; 2 pics de pollution d'une durée de 1.5 à 2 jours	5 jours	Comparaison des TWA avec les Cm dans l'eau filtrée	Bonne adéquation entre les TWA (DGT pores ouverts) et les Cm dans l'eau filtrée	Intégration de pics de courte durée par les DGT	Allan et al., 2007
Chemcatcher	Cd, Cu, Ni, Zn	Variation de la concentration dans l'eau entre 2 et 63 fois la concentration initiale : 2 pics de pollution d'une durée de 1.5 à 2 jours	3 jours	Comparaison des TWA avec les Cm dans l'eau filtrée	Bonne adéquation entre les TWA et les Cm dans l'eau filtrée	Intégration de pics de courte durée par le chem-catcher	Allan et al., 2007
Disques Empore SDB-RPS avec/sans membrane	Herbicides (Tebuthiuron atrazine, simazine, hexazinone, diuron, ametryne)	5 jours de concentration initiale, 3 jours de pic (intensité x10) et retour à la concentration initiale	28 jours ; 3 jours (lors du pic de pollution)	Comparaison des TWA avec les Cm	Bonne adéquation entre les TWA (disques sans membrane) sur les 3 jours de pic et les Cm dans l'eau Sous-estimation de la concentration dans l'eau par les disques empores déployés sans membrane sur les 28 jours Bonne adéquation entre les TWA (disques avec membrane) sur 28 jours et les Cm dans l'eau	Concentration intégrée sur des périodes courtes par les disques sans membrane ; Intégration sur des périodes longues par les disques avec membrane	Shaw and Muller, 2009

Outil	Composés	Caractéristiques du pic de pollution	Durée d'exposition des outils	Approche utilisée	Résultats	Conclusion	Référence
Disques Empores SDB-RPS sans membrane	19 pesticides	Augmentation des concentrations en pesticides dans les eaux au cours d'épisodes de pluie	4 jours au cours de l'épisode pluvieux	Comparaison des TWA avec les Cm	Corrélation entre les TWA et les Cm	Prise en compte d'expositions épisodiques en pesticides par les disques sans membrane	Fernandez et al., 2014
Disques Empores (SDB-XC) avec et sans membrane	Thiaclopride	Pic de pollution de 24h (100µg/L) à début (exposition 1) ou à la fin de l'exposition (exposition 2)	10 jours	Comparaison des taux d'échantillonnage et calculés à partir de la masse accumulée et de la concentration moyenne mesurée dans l'eau	Phénomène de biofouling observé sur les disques sans membrane (exposition 1) qui explique abaisse le taux d'échantillonnage Taux d'échantillonnage plus faible sur les disques avec membrane lors de l'exposition 1 : non prise en compte du pic positionné en fin d'exposition	Phase de latence probablement responsable de la non-prise en compte du pic de pollution positionné en fin d'exposition Sous-estimation probable de pics de pollution pour des outils avec membrane ou en cas de biofouling	Schäfer et al., 2008
POCIS	Herbicides (DET, terbutylazine isoproturon)	pic de pollution de 24 µg/L de 3jours en début d'exposition	9 jours	Comparaison des TWA avec les Cm	Bonne adéquation entre les TWA et les Cm	Intégration du pic de pollution	Mazzella et al., 2008
POCIS	Métolachlore	Pic de pollution (intensité x10) entre le 5ème et le 10ème jour	7, 10, 14, 17, 21 jours à partir du début du déploiement	Comparaison des TWA avec les Cm	Bonne adéquation entre les TWA et les Cm	Intégration du pic de pollution Intégration du pic de pollution	Ibrahim et al., 2013
SBSE	19 pesticides	Pas de pic de concentration mis en évidence dans l'eau	2 expositions de 2 semaines	Comparaison des quantités accumulées sur la SBSE lors des 2 expositions	Quantités accumulées plus importantes lors de la deuxième exposition, probablement dues à un phénomène de crue de 5h observée au 12 ^{ème} jour Cependant augmentation de la concentration dans l'eau non observée par les mesures	Capacités intégratives de pic de concentration par la SBSE supposée	Assoumani et al., 2013
Echantillonneur passif phosphore	phosphore	Pic de débit (x5) (A) Pic de pollution (x20) (B) Pic de débit & pollution (C) Pics positionnés entre le 6 ^{ème} et 8 ^{ème} jour	21 jours 1-5j, 1-8j, 6-8j, 6-21j ; 9-21j	Comparaison des TWA avec les Cm	Bonne adéquation entre les TWA sur 21 jours et Cm pour (A) et (B) TWA supérieure de 32% en moyenne à la Cm pour (C) TWA entre le 6 ^{ème} et 8 ^{ème} jour inférieure à la Cm	Intégration sur 21 jours d'un pic de débit ou de concentration	O'Brien et al., 2011

TWA : concentration moyenne intégrée sur le temps d'exposition dans l'eau estimée à partir des échantillonneurs passifs

Cm : concentration moyenne dans l'eau

La prise en compte ou non d'un pic de pollution est un phénomène complexe qui dépend de nombreux paramètres interdépendants tels que les propriétés physico-chimiques du composé, la durée, l'intensité du pic de pollution et son positionnement dans la période d'exposition. En effet, les propriétés physico-chimiques peuvent influencer la durée de latence ainsi que la durée d'atteinte à l'équilibre lors d'un pic de pollution. Des temps de latence ont en effet été observés pour des échantillonneurs passifs munis de membrane, ce qui peut expliquer la non-prise en compte ou la prise en compte partielle de pics de pollution. De plus, Hawker (2010) qui a modélisé le comportement de l'échantillonneur passif considéré comme un seul compartiment émet l'hypothèse de l'existence systématique d'une phase de latence composé-dépendante lors d'une exposition à un pic de pollution. Une meilleure compréhension de la durée existante entre l'apparition du pic dans l'eau et sa détection dans l'échantillonneur passif est donc nécessaire. Afin de pallier à ces phénomènes de latence, des échantillonneurs passifs sans membrane sont proposés par quelques auteurs pour la capture d'événements courts. L'absence de membrane réduit cependant la durée d'utilisation quantitative des échantillonneurs passifs (par diminution de la phase linéaire) et ne protège pas la phase du phénomène de biofouling.

La durée du pic par rapport au temps de latence et l'intensité du pic semblent également avoir leur importance. Selon son positionnement à l'intérieur de la période d'exposition, le pic peut ne pas être intégré. D'autre part, si la durée et l'intensité du pic entraînent l'atteinte à l'équilibre, une baisse de la concentration dans le milieu pourrait induire une rétrodiffusion des composés de l'échantillonneur vers le milieu. En revanche, si l'échantillonneur est retiré tout de suite après le pic de pollution, on peut s'attendre à une intégration du pic de pollution sous réserve que la durée d'exposition soit supérieure à la phase de latence.

Enfin, il n'existe que très peu d'études concernant le comportement du POCIS, échantillonneur passif le plus utilisé pour le monitoring de composés polaires.

3 Protocole expérimental pour évaluer les capacités intégratives du POCIS

Suite aux éléments bibliographiques présentés dans le chapitre précédent, ce chapitre a pour objectif de présenter de façon générale le plan d'expérimentation permettant d'évaluer les capacités intégratives de l'échantillonneur passif POCIS face à des pics de pollution. Le rapport final donnera plus de détails sur le protocole final mis en œuvre.

3.1 OBJECTIF DES EXPÉRIMENTATIONS PROPOSÉES

L'objectif des expérimentations proposées est d'évaluer les capacités intégratives du POCIS face à des pics de pollution, c'est-à-dire la réactivité de l'outil face à des variations de concentrations. Le POCIS (avec une phase réceptrice en OASIS HLB) a été choisi car il constitue l'échantillonneur passif le plus utilisé pour le suivi des substances polaires dans les eaux. La configuration avec membrane est conservée, puisque c'est la configuration exclusivement utilisée. Les molécules choisies sont des pesticides polaires (coefficient de partage octanol/eau entre 3 et 5) pour lesquelles des taux d'échantillonnage ont déjà été évalués par le BRGM. Les essais proposés ont pour objectif de :

- préciser l'impact de l'intensité, la durée et le positionnement de pics de pollution sur leur intégration par les échantillonneurs passifs au travers de différents scénarii ;
- évaluer l'impact de la nature des molécules sur la prise en compte des pics de pollution. Pour cela, des molécules présentant des profils d'accumulation différents (avec et sans phase de latence, faible et fort taux d'échantillonnage) sont choisies afin d'évaluer l'influence de différents temps de latence sur la prise en compte de pics de pollution.

3.2 DESCRIPTION DES EXPÉRIMENTATIONS PROPOSÉES

Le système expérimental mis en œuvre est présenté en Figure 9. Les POCIS fixés sur un carrousel sont immergés dans le milieu à échantillonner (eau) présente dans le tank en acier. Celui-ci est alimenté en continu par une eau en provenance de la cuve d'alimentation grâce à une pompe péristaltique. Un moteur permet de mettre le carrousel en rotation. Une pompe HPLC permet également d'éliminer le trop plein. Ce système permet le renouvellement de l'eau afin de modifier les concentrations d'exposition mais également la modification de la vitesse dans le système.

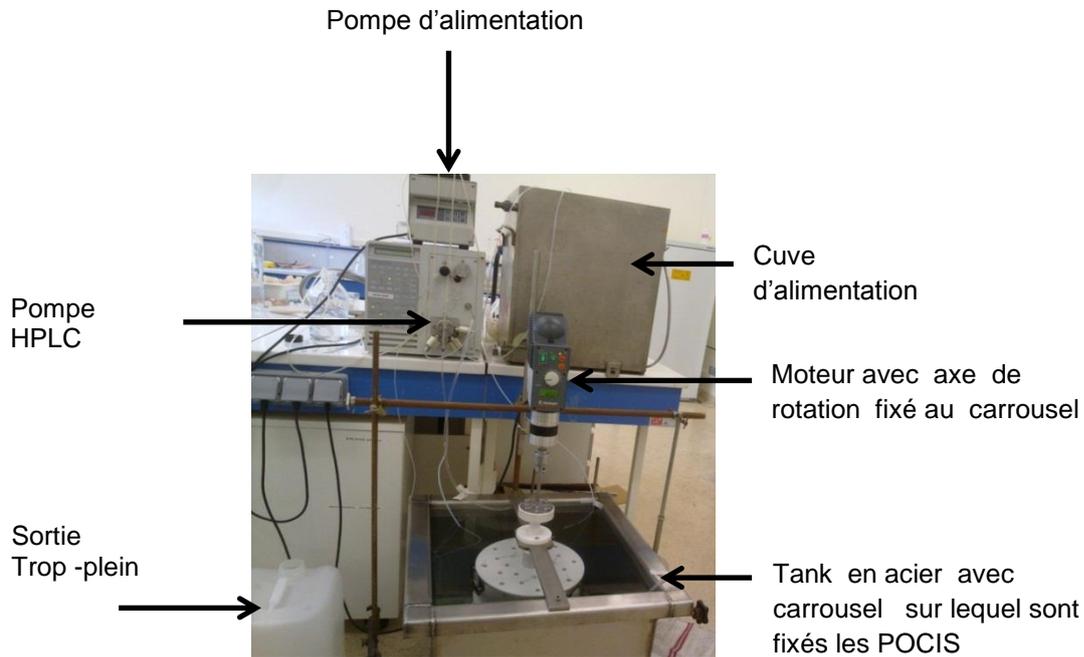


Figure 9 : Dispositif expérimental.

Les différentes expérimentations envisagées auront une durée de 15 jours (durée d'exposition classiquement utilisées lors des campagnes de déploiement). Les POCIS seront exposés à une concentration moyenne dans l'eau maintenue constante. Différentes fluctuations de concentrations sont étudiées en faisant varier la durée et/ou l'intensité du (ou des) pic(s) de pollution. Des POCIS seront exposés sur toute la durée de chaque expérimentation (15 jours) mais également sur des durées plus courtes à titre de comparaison. L'effet du positionnement du pic de pollution dans le temps (début, milieu ou fin de la période d'exposition) sera également évalué.

L'effet d'un changement brutal de flux (cas d'une crue) pourrait également être étudié. L'expérimentation pourra se faire à concentration constante, en augmentant ponctuellement la vitesse de rotation du système.

4 Conclusion

Ce rapport a permis de rassembler les éléments bibliographiques disponibles sur les capacités intégratives des échantillonneurs passifs face à des fluctuations rapides de concentrations dans l'eau. Les travaux qui mettent en jeu des scénarii contrôlés de pics de pollution et/ou qui comparent précisément les concentrations moyennes estimées à l'aide des échantillonneurs passifs avec des concentrations moyennes mesurées dans l'eau sont très peu nombreux. D'autre part, les études ne traitent qu'un nombre limité de scénarii d'exposition.

Différents paramètres semblent influencer la prise en compte de pics de pollution par les échantillonneurs passifs : l'un des principaux est la phase de latence induite par la membrane elle-même dépendante des propriétés physico-chimiques de molécules, le positionnement du pic de pollution dans la période d'exposition, la durée et l'intensité du pic de pollution. De nombreux auteurs préconisent l'utilisation d'outils sans membrane de diffusion afin de s'affranchir de ce phénomène de latence et permettre la capture d'évènements courts. Cependant, cette configuration réduit la période d'utilisation des échantillonneurs passifs.

Afin de compléter ces études, des expérimentations seront menées au cours de l'année 2015. L'outil choisi est le Polar Organic Compound Integrative Sampler (POCIS) étant donné qu'il constitue le principal outil utilisé pour l'échantillonnage de substances polaires et qu'une seule publication concernant la prise en compte de pic de pollution en conditions contrôlées n'a été recensée.

Ces expérimentations ont pour objectif d'étudier le comportement de cet échantillonneur passif face à différents types de scénarii de pics de pollution. Ces scénarii permettront de mettre en évidence, l'influence du positionnement, de la durée ainsi que de l'intensité du pic de pollution sur la prise en compte de ce dernier. Des molécules présentant des comportements différents en terme d'accumulation seront choisies afin d'évaluer également l'influence de ce critère sur les capacités intégratives des POCIS.

5 Bibliographie

COMMON IMPLEMENTATION STRATEGY FOR THE WATER FRAMEWORK DIRECTIVE (2009) - (2000/60/EC) : Guidance on surface water chemical monitoring under the water framework directive, Guidance Document N° 19.

Allan I.J., Knutsson J., Guigues N., Mills G.A., Fouillac A-M., Greenwood R., (2008) - Chemcatcher® and DGT passive sampling devices for regulatory monitoring of trace metals in surface water. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 821–829.

Allan I.J., Vrana B., Greenwood R., Mills G.A., Roig B., Gonzalez C., (2006) - A “toolbox” for biological and chemical monitoring requirements for the European Union’s Water Framework Directive. *Talanta* 69, 302-322.

Fernandez D., Vermeirssen E, Bandow N., Katherine Munoz K., Schafer R. (2014) - Calibration and field application of passive sampling for episodic exposure to polar organic pesticides in streams. *Environmental Pollution* 194, 196-202.

Gale R.W., (1998) - Three-Compartment Model for Contaminant Accumulation by Semipermeable Membrane Devices. *Environmental Science & Technology* 32, 2292-2300.

Graveline N., Maton L., Lückge H., Rouillar J., Strosser P., Palkaniete K., Rinaudo J-D., Taverne D., Interwies E., (2010) - An operational perspective on potential uses and constraints of emerging tools for monitoring water quality. *Trends in Analytical Chemistry* 29, 378-384.

Greenwood R., Mills G.A., Vrana B., Allan I., Aguilar-Martínez R., Morrison G., (2007) - Chapter 9 Monitoring of priority pollutants in water using chemcatcher® passive sampling devices, in : Greenwood, R., Mills, G.A., Vrana, B. (Eds.). *Comprehensive Analytical Chemistry Passive : Sampling Techniques in Environmental Monitoring*. Elsevier Science, Amsterdam, pp. 199-229.

Hawker D.W., (2010) - Modeling the response of passive samplers to varying ambient fluid concentrations of organic contaminants. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29, 591-596.

Ibrahim I, Togola A, Gonzalez C., (2013) - *In situ* calibration of POCIS for the sampling of polar pesticides and metabolites in surface water. *Talanta* 116, 495-500.

Kingston J.K., Greenwood R., Mills G.A., Morrison G.M., Persson L.B., (2000) - 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* 2, 487- 495.

Kot-Wasik A, Zabiegala B, Urbanowicz M, Dominiak E, Wasik A, Namiesnik J., (2007) - Advances in passive sampling in environmental studies. *Analytica Chimica Acta* 602, 141-163.

Mazzella N., Debenest T., Delmas F., (2008) - Comparison between the polar organic chemical integrative sampler and the solid-phase extraction for estimating herbicide time-weighted average concentrations during a microcosm experiment. *Chemosphere* 73, 545-550.

Meylan S., Odzak N., Behra R., Sigg L., (2004) - Speciation of copper and zinc in natural freshwater : comparison of voltammetric measurements, diffusive gradients in thin films (DGT) and chemical equilibrium models. *Analytica Chimica Acta* 510, 91-100.

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

Persson L., Morrison G., Friemann J., Kingston J., Mills G., Greenwood R., (2001) - Diffusional behaviour of metals in a passive sampling system for monitoring aquatic pollution. *Journal of Environmental Monitoring* 3, 639-645.

Rogers H. R., (1997) - Influence of suspended solids and back diffusion on organic contaminant uptake by semi-permeable membranes (SPMDs). *Chemosphere* 35, 1651-1657.

Schäfer R.B., Paschke A., Liess M., (2008) - Aquatic passive sampling of a short-term thiacloprid pulse with the Chemcatcher®: Impact of biofouling and use of a diffusion-limiting membrane on the sampling rate. *Journal of Chromatography A* 1203, 1-6.

Shaw M., Mueller J.F., (2009) - Time Integrative Passive Sampling: How Well Do Chemcatchers® Integrate Fluctuating Pollutant Concentrations ? *Environmental Science & Technology* 43, 1443-1448.

Shaw M., Negri A., Fabricius K., Mueller J.F., (2009) - Predicting water toxicity : Pairing passive sampling with bioassays on the Great Barrier Reef. *Aquatic Toxicology* 95, 108-116.

Söderström H., Lindberg R-H., Fick J., (2009) - Strategies for monitoring the emerging polar organic contaminants in water with emphasis on integrative passive sampling. *Journal of Chromatography A* 1216, 623–630.

Stephens B.S., Kapernick A., Eaglesham G., Mueller J., (2005) - Aquatic passive sampling of herbicides on naked particle loaded membranes, accelerated measurement and empirical estimation of kinetic parameters. *Environmental Science and Technology* 39, 8891-8897.

Stuer-Lauridsen F., (2005) - Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. *Environmental Pollution* 136, 503-524.

Vermeirssen E., Bramaz N., Hollender J., Singer H., Escher B., (2009) - Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides - evaluation of three Chemcatcher® configurations. *Water Research* 43, 903-914.

Vrana B., Allan I.J., Greenwood R., Mills G.A., Dominiak E., Svensson K., Knutsson J., Morrison G., (2005) - Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends in Analytical Chemistry* 24, 845-868.



Centre scientifique et technique
Direction des laboratoires
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr