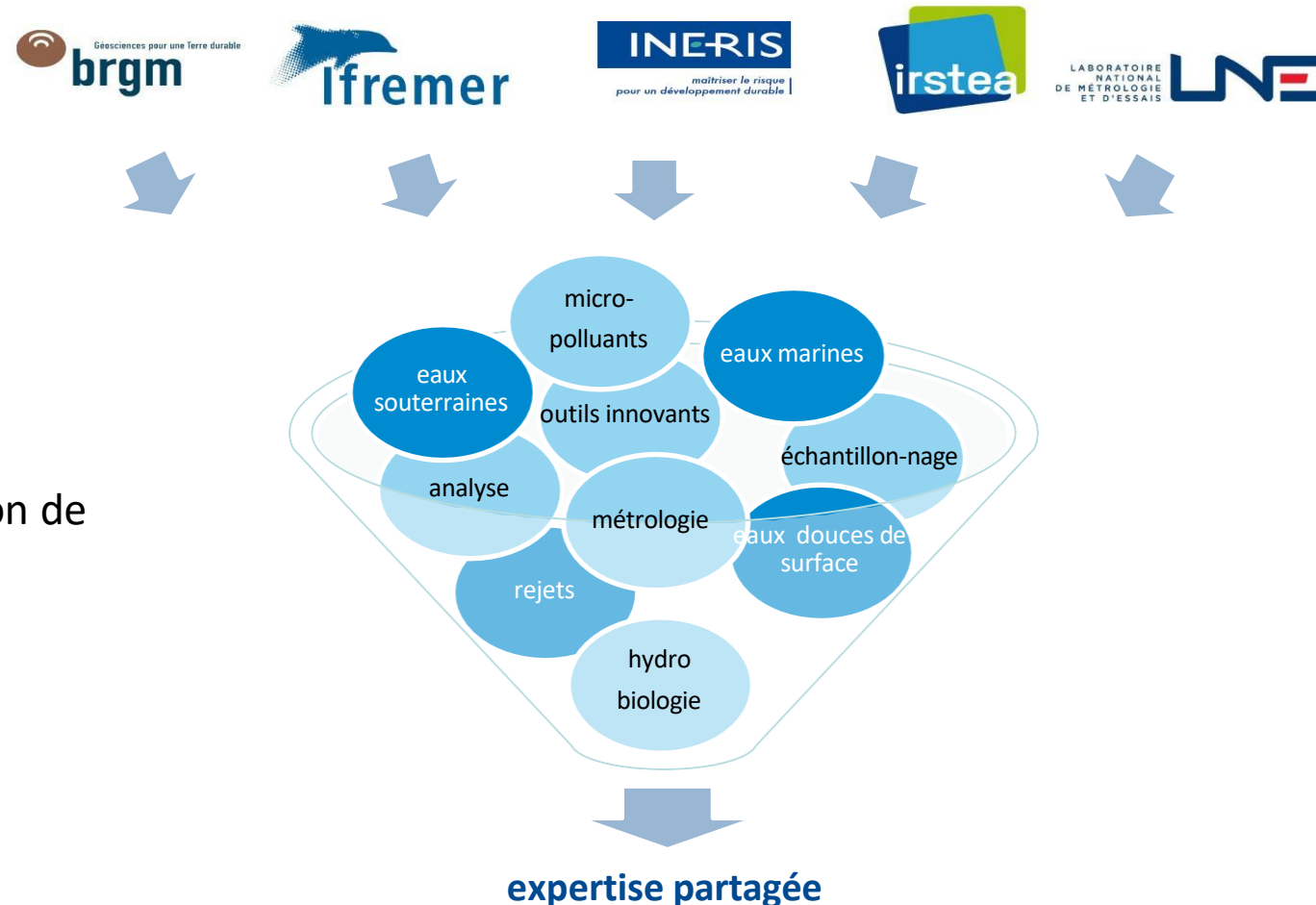


DEPLOYER IN SITU L'ECHANTILLONNAGE INTEGRATIF PASSIF

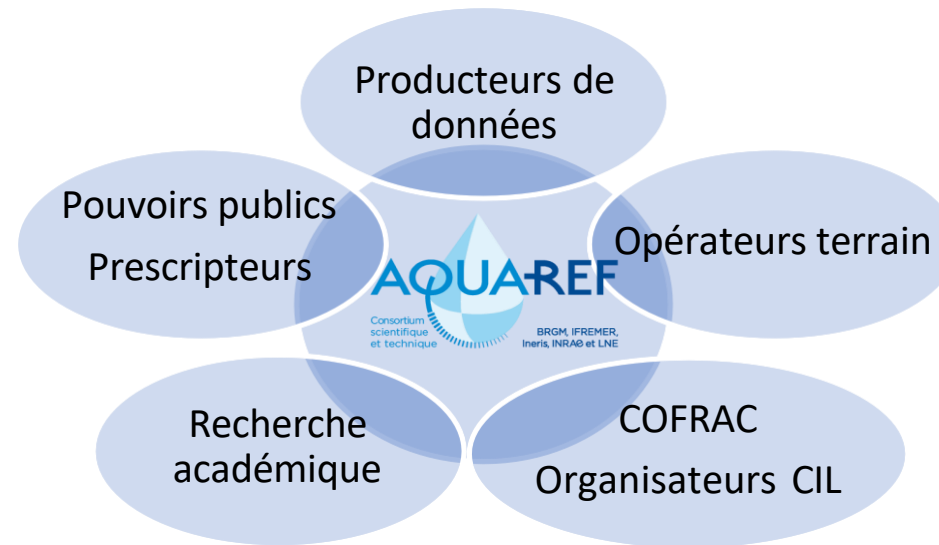
Application à la surveillance DCE des eaux de surface

- **Consortium scientifique et technique, laboratoire « sans murs » créé en 2007**
- Expertise au service de la pertinence et de la qualité de la donnée de surveillance chimique et biologique, dans le cadre des programmes de surveillance, en appui de la politique nationale
 - Élaborer des méthodes relatives aux processus de mesure, de prélèvement et d'analyse
 - Constituer une force de proposition pour l'anticipation de la surveillance
 - Représenter la France dans des groupes d'experts européens (dont normalisation)
- Soutien du MTES et de l'AFB

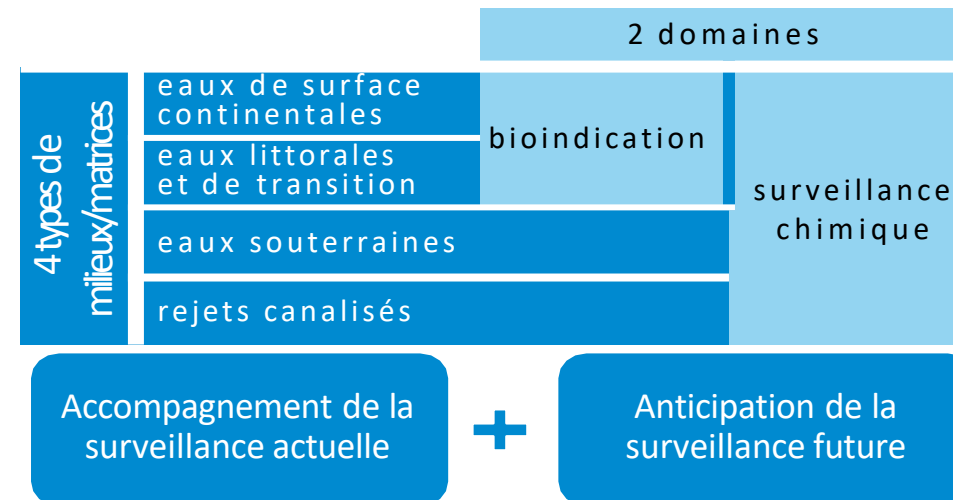


- **Élaborer des guides relatifs aux processus de mesure, de prélèvement et d'analyse afin de fiabiliser la qualité des données de surveillance**
- Constituer une force de proposition pour l'anticipation de la surveillance
- Représenter la France dans les groupes d'experts techniques européens

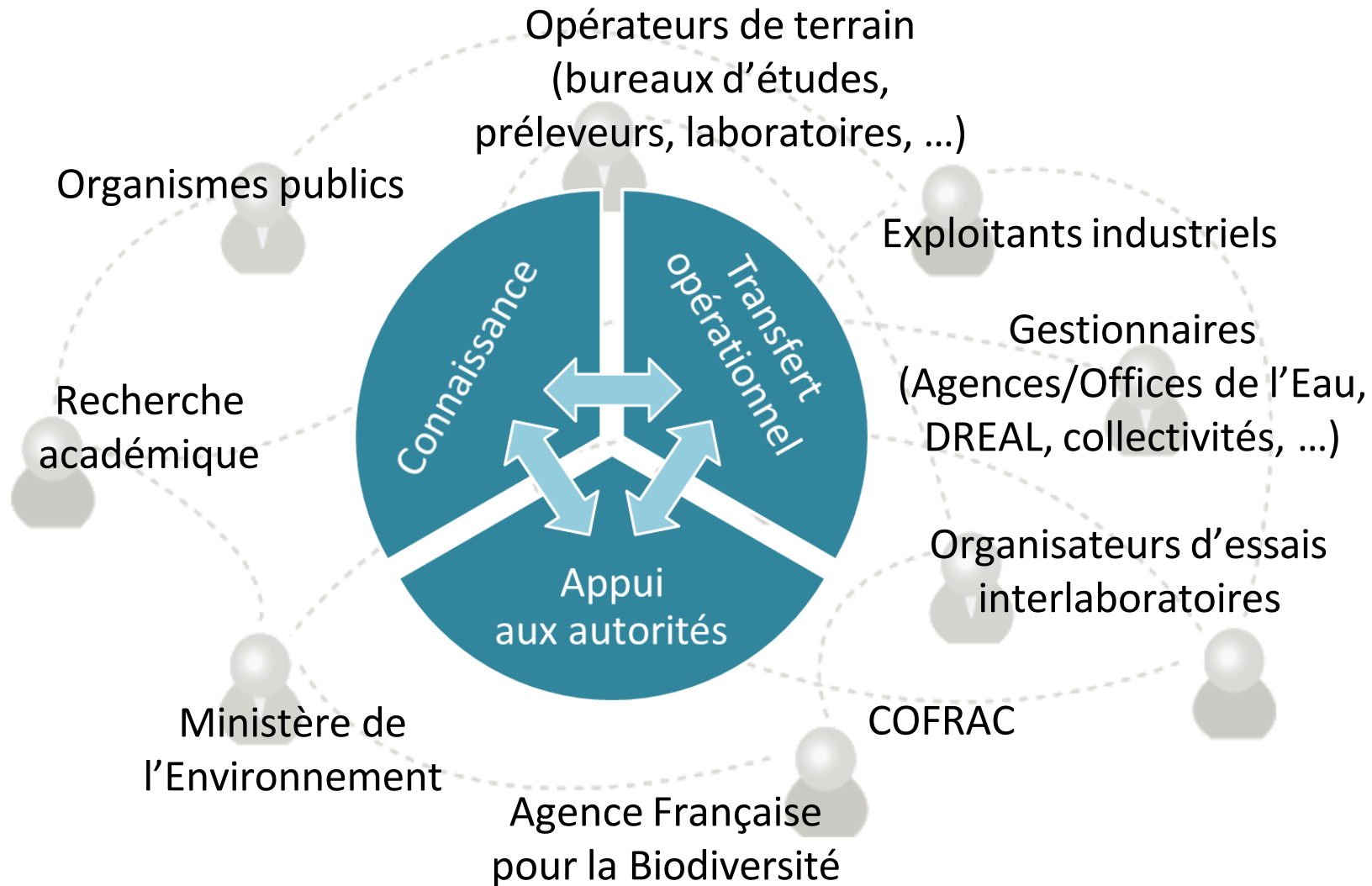
Un rôle d'interface entre les acteurs de la surveillance

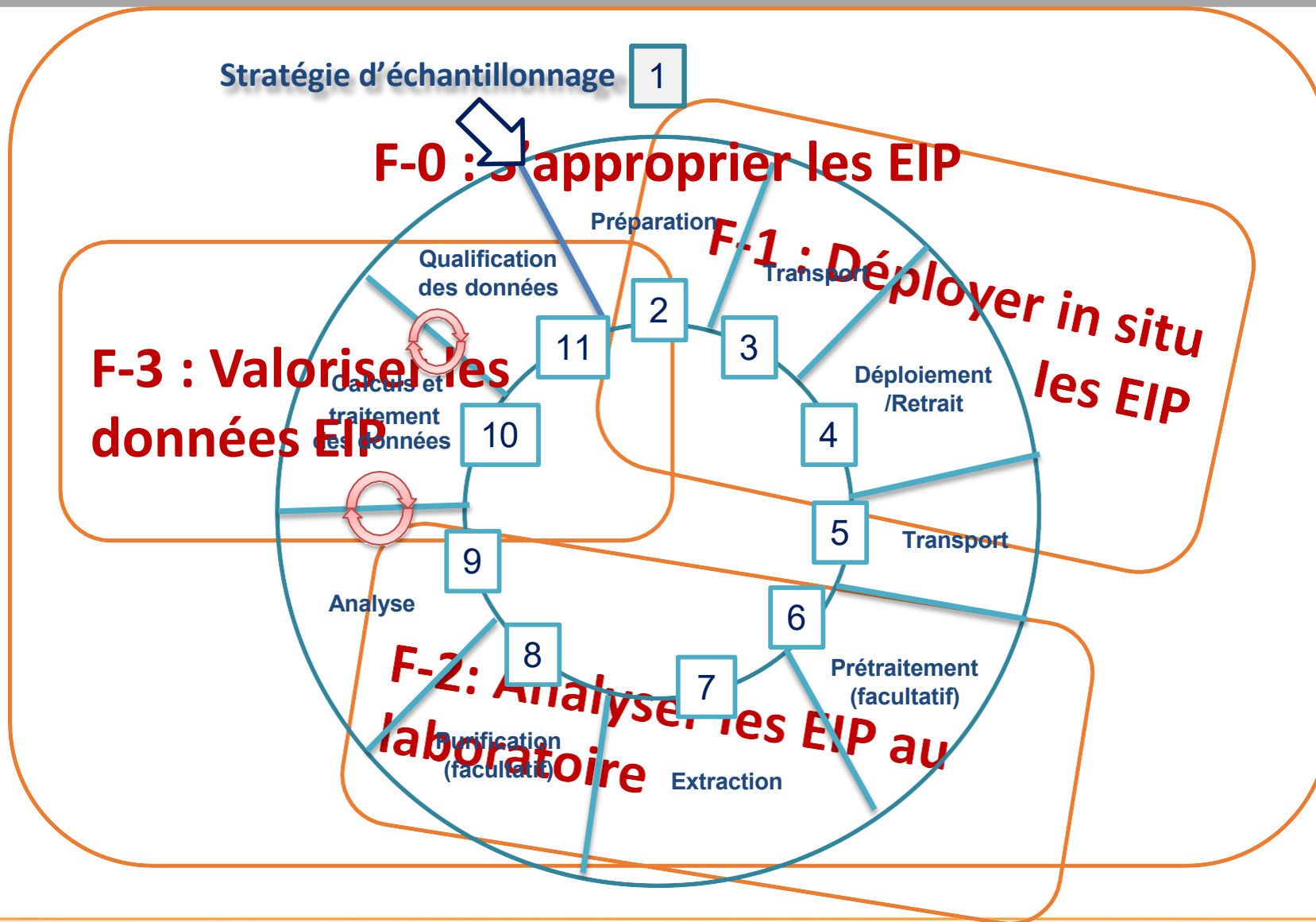


5 établissements complémentaires



Des activités à l'interface entre les acteurs de la surveillance





Objectifs de la journée:

- Connaitre les principes généraux de l'échantillonnage intégratif passif
- Connaître les différentes étapes d'une campagne de prélèvements EIP
- Déployer des EIP in situ
- Etre capable d'émettre un avis critique sur la pertinence du déploiement à la station et des données issues des mesures *in situ* et sur site

➡ **Alternance de théorie et d'exercices pratiques**

LA SURVEILLANCE DES MILIEUX AQUATIQUES : LES EIP POUR SURVEILLER LA CONTAMINATION CHIMIQUE DES MILIEUX

DIRECTIVE 2013/39/UE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau

« (18) *De nouvelles méthodes de surveillance, telles que l'échantillonnage passif et d'autres outils, semblent prometteuses et il convient dès lors de les développer.* »

CIRCA n°19 : GUIDANCE ON SURFACE WATER CHEMICAL MONITORING UNDER THE WATER FRAMEWORK DIRECTIVE

“it is desirable to introduce other techniques for improving the quality of the assessment and to benefit from resource saving developments, as they become available.”

- ➡ **Besoin d'améliorer la surveillance des eaux avec ces nouveaux outils**
- ➡ **Besoin d'accompagner leur transfert vers les opérationnels**

Aquaref en charge depuis octobre 2013 pour :

- > Démontrer l'intérêt du recours aux EIP par rapport à la surveillance réglementaire actuelle
- > Evaluer la faisabilité + définir les conditions de leur mise en œuvre
- > Anticiper le transfert vers les opérateurs de la surveillance

➡ Cette démonstration *in situ* de la pertinence des EIP pour la surveillance des substances avec une **NQEeau** a bénéficié de la dynamique mise en place avec le **Réseau de Surveillance Prospective**

👉 Pertinence des EIP pour mieux évaluer les dynamiques temporelles de la contamination des masses d'eau, par rapport à l'échantillonnage ponctuel d'eau

- ➔ Evaluer la **représentativité temporelle**
- ➔ Quantifier et comparer les incertitudes sur les **concentrations moyennes annuelles**
- ➔ Discuter le nombre annuel de campagnes de mesures avec EIP nécessaires et les périodes à cibler
- ➔ Donner des **recommandations sur les aspects opérationnels et logistiques**

→ Campagnes sur **3 sites** (>> LQ) :

- Blanquefort (Jalle) : avril 2017 → mai 2018
- Givors (Gier) : mai 2017 → mai 2018
- Poitiers (Clain) : juin 2017 → juin 2018



→ Plan d'échantillonnage :

- EIP : Un **duplicat** exposé pour chaque EIP pendant **15j** → 24 duplicats successifs sur un an
- Echantillon ponctuel d'eau : **un prélevé** tout les **15j** -> 24 échantillons sur un an

→ Les 64 substances :

- **Réglementées** (parmi état chimique, état écologique, SPAS, Watch List)
- **Concentrations >> LQ** (substances hydrophiles et métaux)

👉 Comparer et discuter les niveaux de contamination obtenus avec nos échantillons ponctuels d'eau, nos EIP et aussi par le RCS

- ➔ Etude des gains sur les **LQ** + des **fréquences de quantification** (quantité d'information)
- ➔ Etudier les gradients de concentration + discrimination/classement de sites + identification des sites contaminés (qualité de l'information)

Suivi pour un large panel de sites - Principe

→ Campagnes : de Novembre 2017 à Mai 2018 , **1 campagne par site**

→ Plan d'échantillonnage :

- EIP : Un **duplicat** exposé pendant **15j** pour chaque EIP
- Echantillon ponctuel d'eau : un éch. collecté à **J1** et **J15**



→ Sur 20 sites contrastés : 3 sites de **référence**, 2 sites **marins** et 3 sites dans les **DROM**, dont certains sites Watch List

→ Les 108 substances : hydrophiles + hydrophobes + métaux

- **Réglementées** (parmi état chimique, état écologique, SPAS, Watch List)
- **Chlordécone** limitée aux sites en **DROM**



Les EIP sélectionnés par famille de substances

POCIS®

**Polar Organic Compound Integrative
sampler**

-> Pour les hydrophiles



Membrane silicone

-> pour les hydrophobes



DGT®

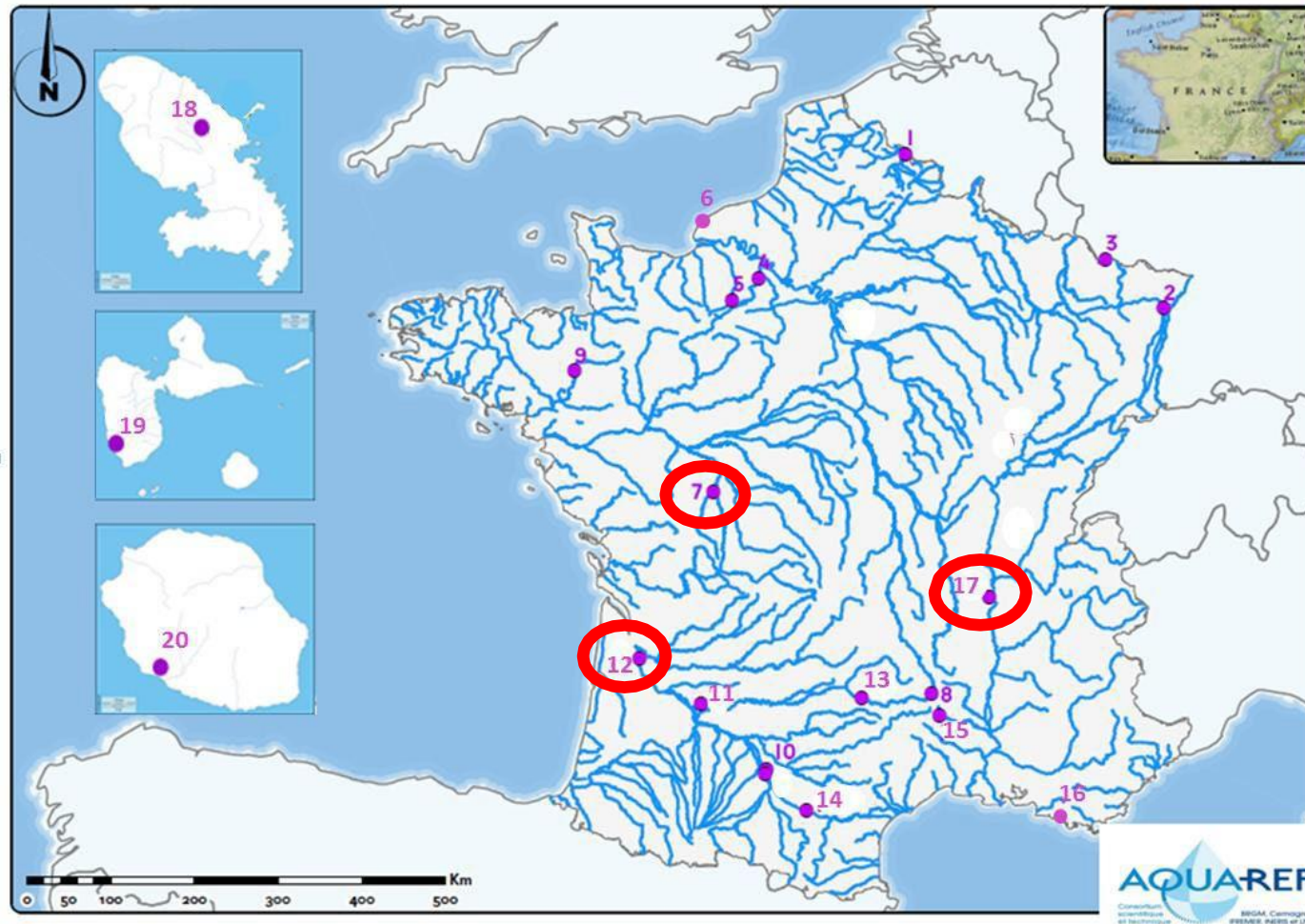
**Diffusive gradients
in thin films**

-> Pour les métaux



Gel diffusif





- ● **Temporel**
Avril 2017- Juin 2018
- **Multi-sites**
Novembre 2017 - Juin 2018

PRINCIPAUX RESULTATS

Les **POCIS** pour échantillonner les substances organiques hydrophiles

Quels outils et pour quels contaminants ?

Deux outils utilisés :



contaminants
organiques hydrophiles

POCIS-PHARM



Spécifique glyphosate
et AMPA

POCIS-MIP

**Suivi d'un large panel de 51
contaminants organiques**

Substances Pertinentes A Surveiller (SPAS)

DCE « état chimique »

Alachlore, atrazine,
chlorfenvinphos,
chlorpyrifos ,
dichlorvos, diuron,
isoproturon, simazine
et terbutryne

DCE « état écologique »

AMPA, azoxystrobine,
boscalid, chlordécone,
chlortoluron, cyprodinil,
glyphosate, imidaclopride,
linuron, métazachlore,
oxadiazon et tébuconazole

Watch list

Azithromycine,
diclofénac,
érythromycine,
clarithromycine,
estrone, 17-alpha-
ethinylestradiol et
17-bêta-estradiol

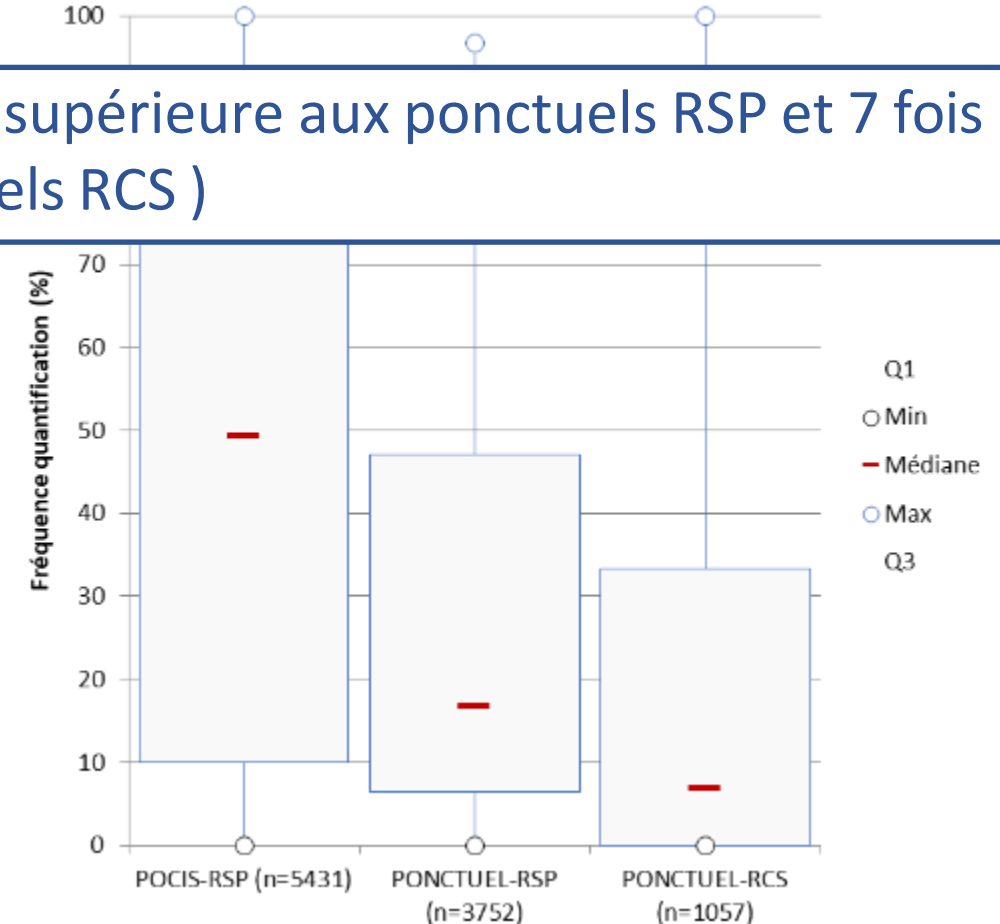
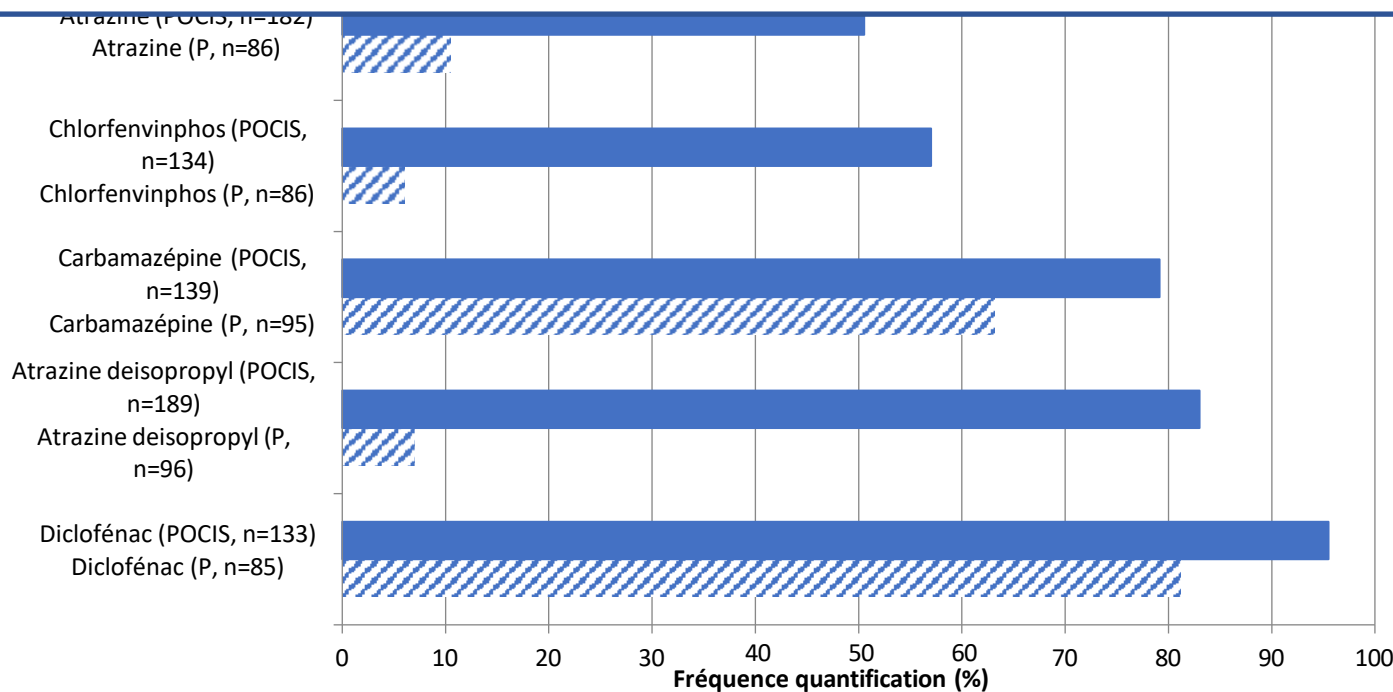
Acétochlore, acide fénofibrique, atrazine
déisopropyl, atrazine desethyl,
carbamazépine, carbamazépine-epoxyde,
carbendazime, cyclophosphamide, diazépam,
diméhanamide, diméthoate, epoxiconazole,
ketoprofène, metformine, métolachlore,
ofloxacine, oxazépam, paracétamol,
pirimicarbe, prochloraz, propyzamide,
sulfaméthoxazole et terbutylazine

Est-ce que la fréquence de quantification FQ augmente avec un POCIS par rapport à un ponctuel d'eau (P) ?



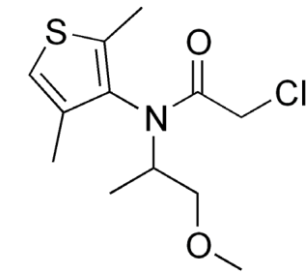
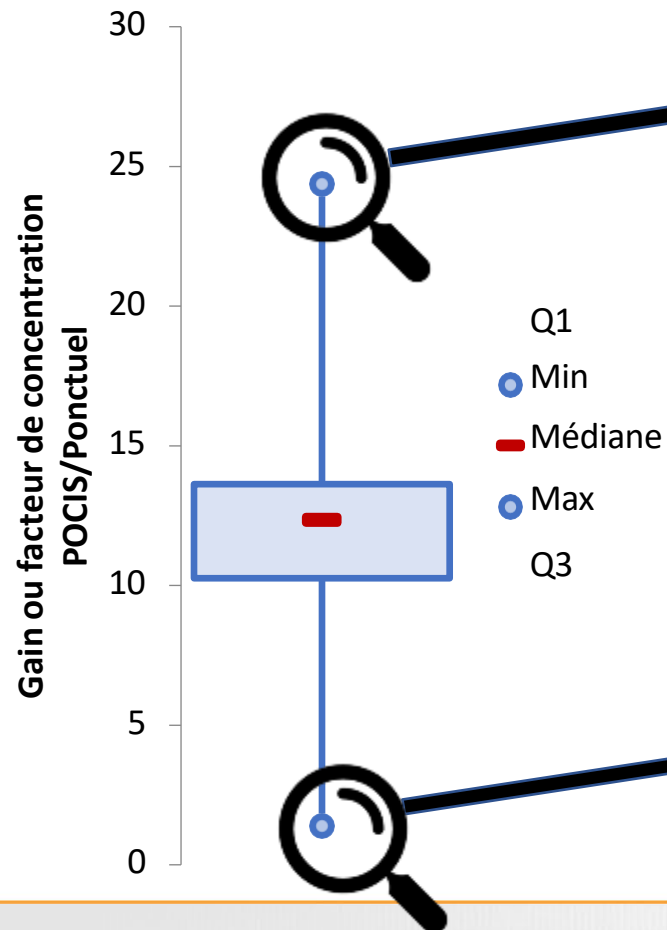
Bilan des fréquences de quantification de l'ensemble des contaminants dans les échantillons ponctuels, POCIS et RCS

➤ Pour 47 contaminants FQ POCIS > FQ ponctuel (3 fois supérieure aux ponctuels RSP et 7 fois supérieure aux ponctuels RCS)



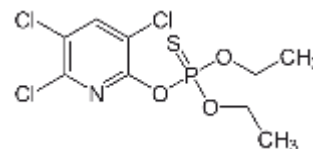
De combien les POCIS permettent-ils d'abaisser les limites de quantification ?

Bilan des gains sur l'ensemble des contaminants (14 jours d'exposition) :



Diméthénamide

LQ Ponctuel = 6 ng/L
LQ POCIS = 0,2 ng/L



Ethylchlorpyrifos

LQ Ponctuel = 5 ng/L
LQ POCIS = 3,6 ng/L

**Facteur de concentration
ou gain sur la LQ**

Rs

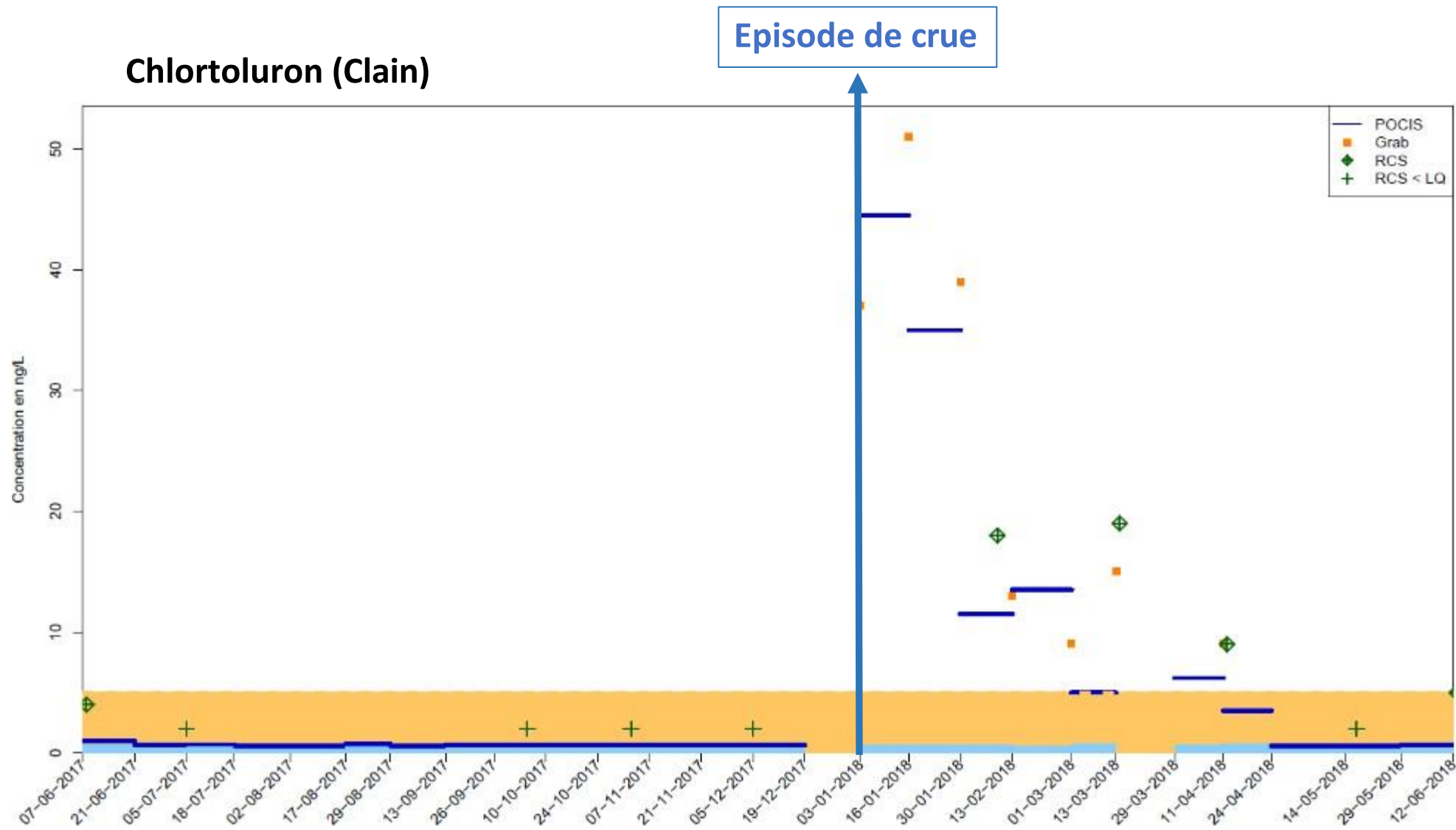


Le Gain médian
sur la LQ en ng/L
est de 9 pour 14
jours d'exposition



Quel est l'apport des POCIS sur le suivi des dynamiques temporelles ?

Chlortoluron (Clain)



Ponctuel RSP



Ponctuel RCS



POCIS

Les ponctuels permettent d'appréhender l'évolution de la contamination du chlortoluron mis en avant avec les POCIS

Faisabilité in situ

- Excellent taux de récupération des outils lors des campagnes (98 %)
- Simplification des opérations de transport et stockage

Limites de quantification

- Gain important sur la LQ avec l'outil POCIS (enjeu du milieu marin)
- Fréquence de quantification 3 fois plus élevée avec POCIS qu'avec ponctuel

Tendance temporelle – échantillonnage intégratif

- Représentativité temporelle de l'outil POCIS comparaison avec les NQE plus robuste

Fiabilité de la mesure

- Bonne répétabilité de l'échantillonnage in situ
- Blanc terrain généralement non contaminé
- Conversion en ng/L fiabilisée grâce à une base de données Rs construite pour cette étude

Des besoins métrologiques

- Pour certaines substances (calibration, Rs)

Les **DGT** pour échantillonner les métaux

Quels outils et contaminants ont été testés ?

Suivi d'un large panel de contaminants inorganiques (21)

Substances
prioritaires « DCE »

Cd, Ni, Pb

Substances « Etat écologique »

As, Cu, Zn, Cr,

Substances Pertinentes A Surveiller (SPAS)

Sb, Al, Fe, Mn, Ba, Be, Co, Sn, Mo, Se, Tl, Ti, U, V

Deux outils sélectionnés



DGT-Chelex

*Métaux chargés
positivement ($\text{Cd}^{2+} \dots$)*



DGT-Ferrihydrite

*Métaux chargés
négativement ($\text{HAsO}_4^{2-} \dots$)*

*Une seule méthode appliquée
Elution HNO_3 1M + dosage ICP-MS*

1

Blancs non quantifiés dans DGT = déclinaison de la LQ analytique

Eaux continentales



LQ ponctuel

Cd = 10 ng/L

Pb = 50 ng/L

As = 50 ng/L

Eaux marines / littorales



LQ ponctuel*

Cd = 100 ng/L

Pb = 500 ng/L

As = 500 ng/L

LQ DGT

Pour 14 jours d'exposition



Cd = 0,4 ng/L

Pb = 2 ng/L

As = 5 ng/L

m = masse piégée sur outil

Δg = épaisseur du gel (0,09 cm)

t = temps (**14 jours**)

A = surface de l'outil (3,14 cm²)

D = coefficient de diffusion (à 25°C)

**Gain LQ
10 à 28 fois**



**Gain LQ
100 à 280 fois**



*Dégradation LQ (dilution 10x pour s'affranchir des effets de la matrice salée) – pas de prise en compte ici de méthodes lourdes de complexation/extraction

2

Blancs quantifiés dans DGT = détermination d'une LQ prenant en compte les blancs



**Bruit de fond : DGT Chelex
Al, Cr, Mn, Co, Ni, Zn et Ba**

Eaux continentales

LQ ponctuel

Cr = 100 ng/L

Zn = 1000 ng/L

Ni = 100 ng/L



Eaux marines / littorales

LQ ponctuel*

Cr = 1000 ng/L

Zn = 10 000 ng/L

Ni = 1000 ng/L



LQ DGT

Pour 14 jours d'exposition



Cr = 30 ng/L

Zn = 800 ng/L

Ni = 40 ng/L

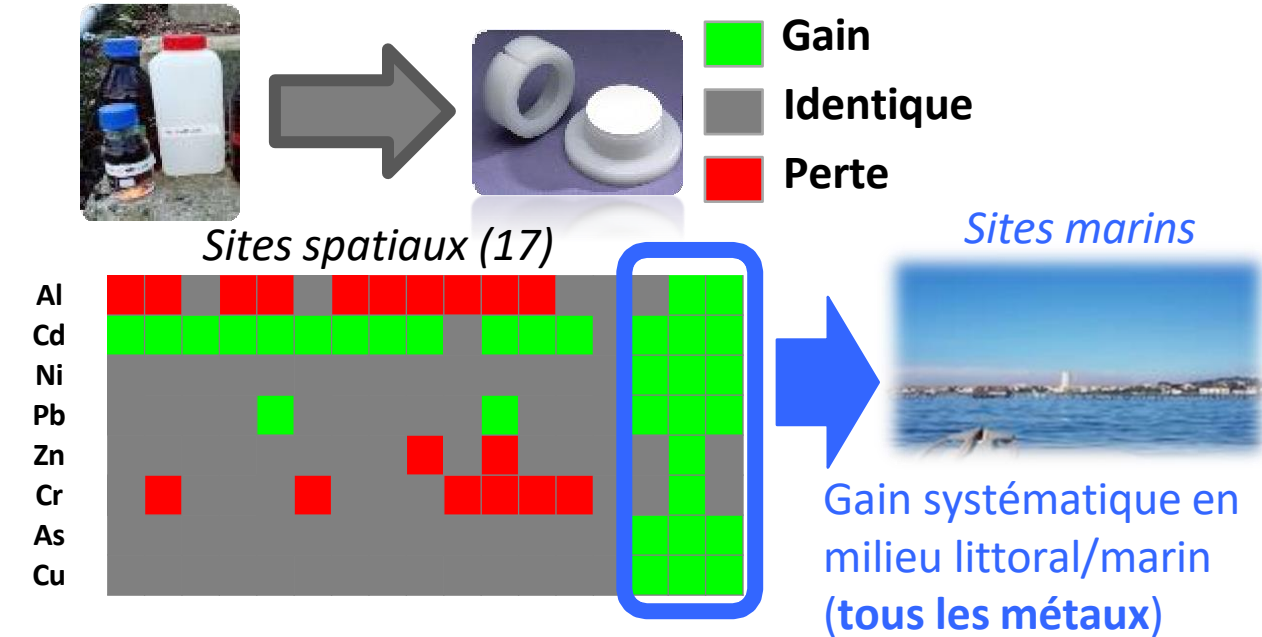
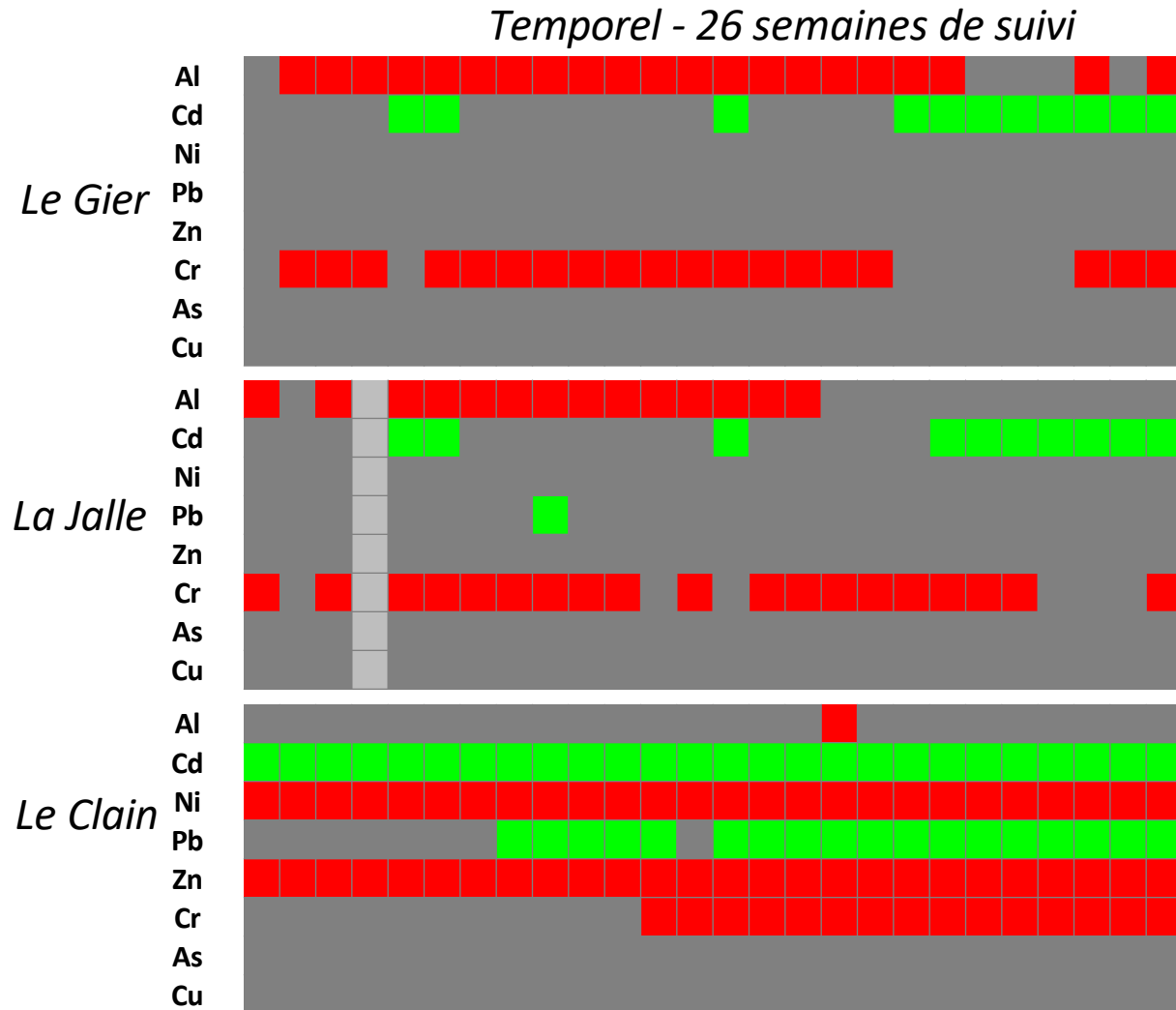
**Gain LQ
< 0 à 4 fois**



**Gain LQ
3 à 40 fois**



**Dégradation LQ (dilution 10x pour s'affranchir des effets de la matrice salée)*



- Gain de signal pour **Cd** et **Pb** dans les milieux avec de faibles niveaux
- Perte d'information pour les éléments présentant un bruit de fond dans l'outil (**Al, Zn, Cr**)

Peu de pertes d'outils lors des campagnes

- Taux de récupération de 95%

Réplicats

- Pas indispensable de déployer des réplicats

Limites de quantification

- LQ des laboratoires adaptées aux exigences réglementaires actuelles
- LQ améliorées avec peu de gain en terme de fréquence de quantification (As, Cu...)
- Gains limités pour éléments présents dans l'outil (Al, Zn, Co...)
- Amélioration des LQ pour les eaux de mer et facilité d'analyse

Des besoins métrologiques

- Pour certains éléments
- Rendements d'extraction et coefficients de diffusion

Dynamiques temporelles

- Faible variation des concentrations sur une année (pour 3 sites suivis)
- Tendances temporelles DGT similaire ou contrastée selon site/élément

Fraction échantillonnée par la DGT

- Selon l'élément considéré, $C_{DGT} = 10$ à 100 % de la concentration dissoute totale
- Concentration DGT-Cu est plus proche d'une concentration disponible (BLM) pour les organismes aquatiques que la concentration dissoute totale

Position Aquaref

Quelle plus value de l'outil DGT pour la surveillance réglementaire actuelle ?

Littoral/eaux de Mer : gain en sensibilité

- Simplification des opérations d'échantillonnage, conditionnement, stabilisation échantillons ponctuels in situ
- Simplification des étapes longues et contraignantes d'extraction-pré-concentrations de gros volumes (salle blanche)



Continental : plus value limitée

Fraction DGT plus pertinente pour un diagnostic environnemental ?



Les **membranes silicone** pour échantillonner les substances organiques hydrophobes

Membrane silicone

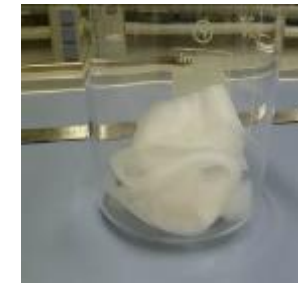
$$3 \leq \log K_{ow}$$



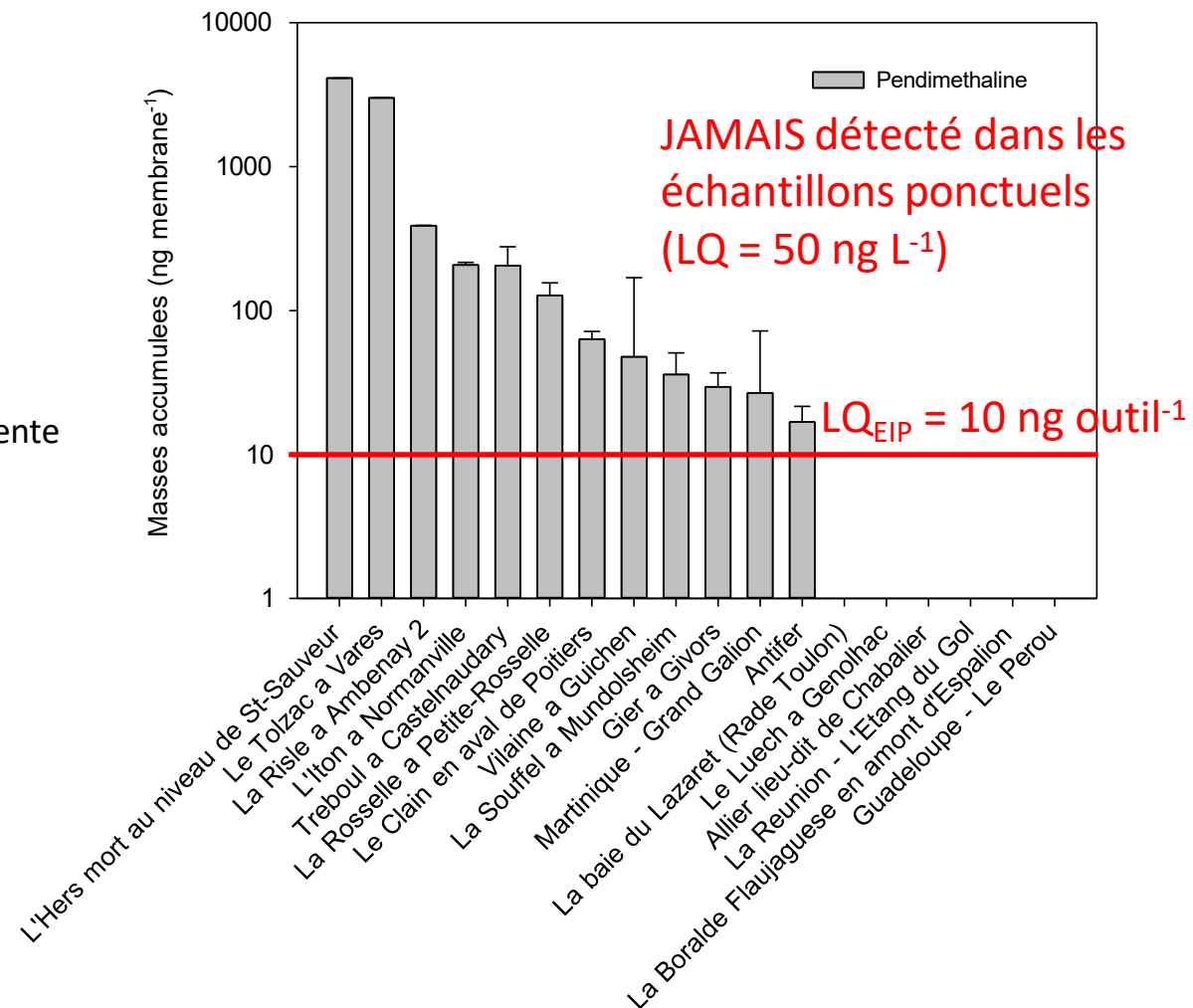
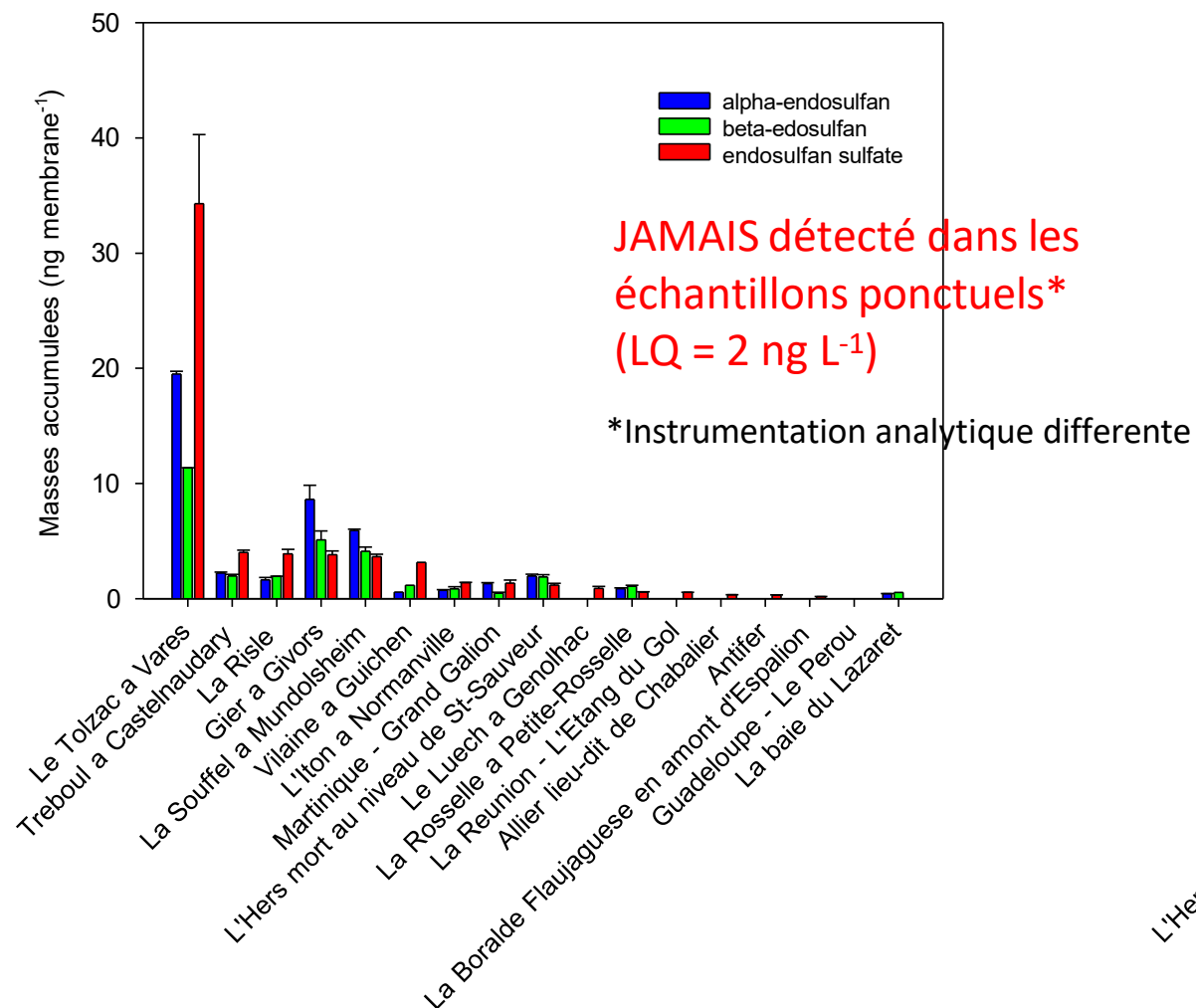
- > **Pesticides organophosphorés, organochlorés**
(chlorfenvinphos, DDTs, endosulfan, heptachlore, ...)
- > **Autres pesticides encore approuvés**
(Diflufénicanil, pendiméthaline)
- > **Organométalliques** (composés du tributylétain)

L'accumulation dépend :

- **Des paramètres intrinsèques:**
l'affinité de la molécule pour la membrane silicone (coefficient de partage polymère-eau, K_{pw})
- **Des conditions environnementales :**
Calibration *in situ* avec R_s obtenus via les PRCs

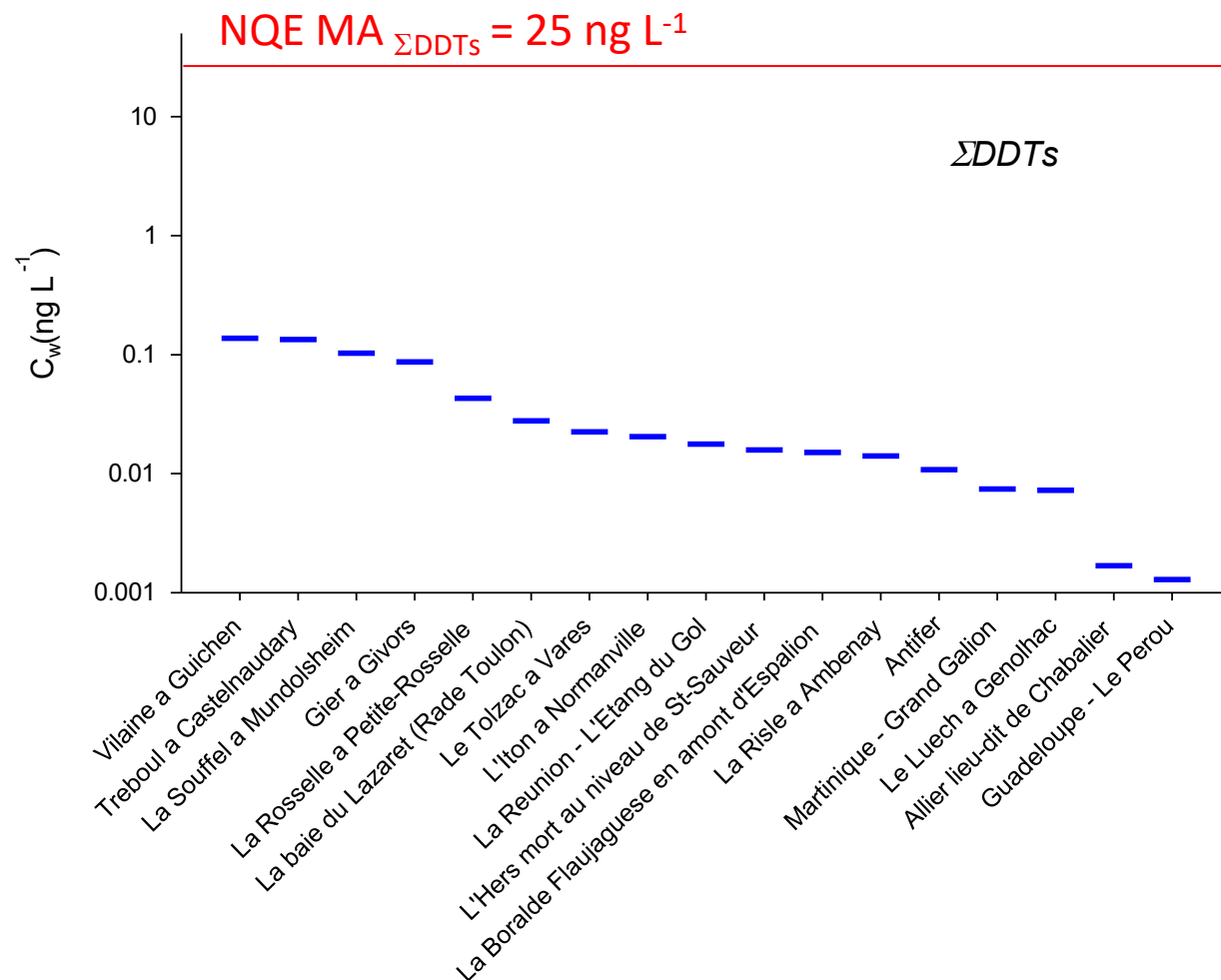


Photos: ifremer



Concentrations dissoutes en DDT selon les sites

- Calcul de la somme des DDTs (*p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDD, *o,p'*-DDT et *p,p'*-DDT)
- Les DDTs non détectés dans les échantillons ponctuels (LQ = 2 ng L⁻¹)
- La somme des concentrations des DDTs inférieure au NQE-MA_{Eaux douces} sur tous les sites



Concentrations dissoutes en TBT selon les sites

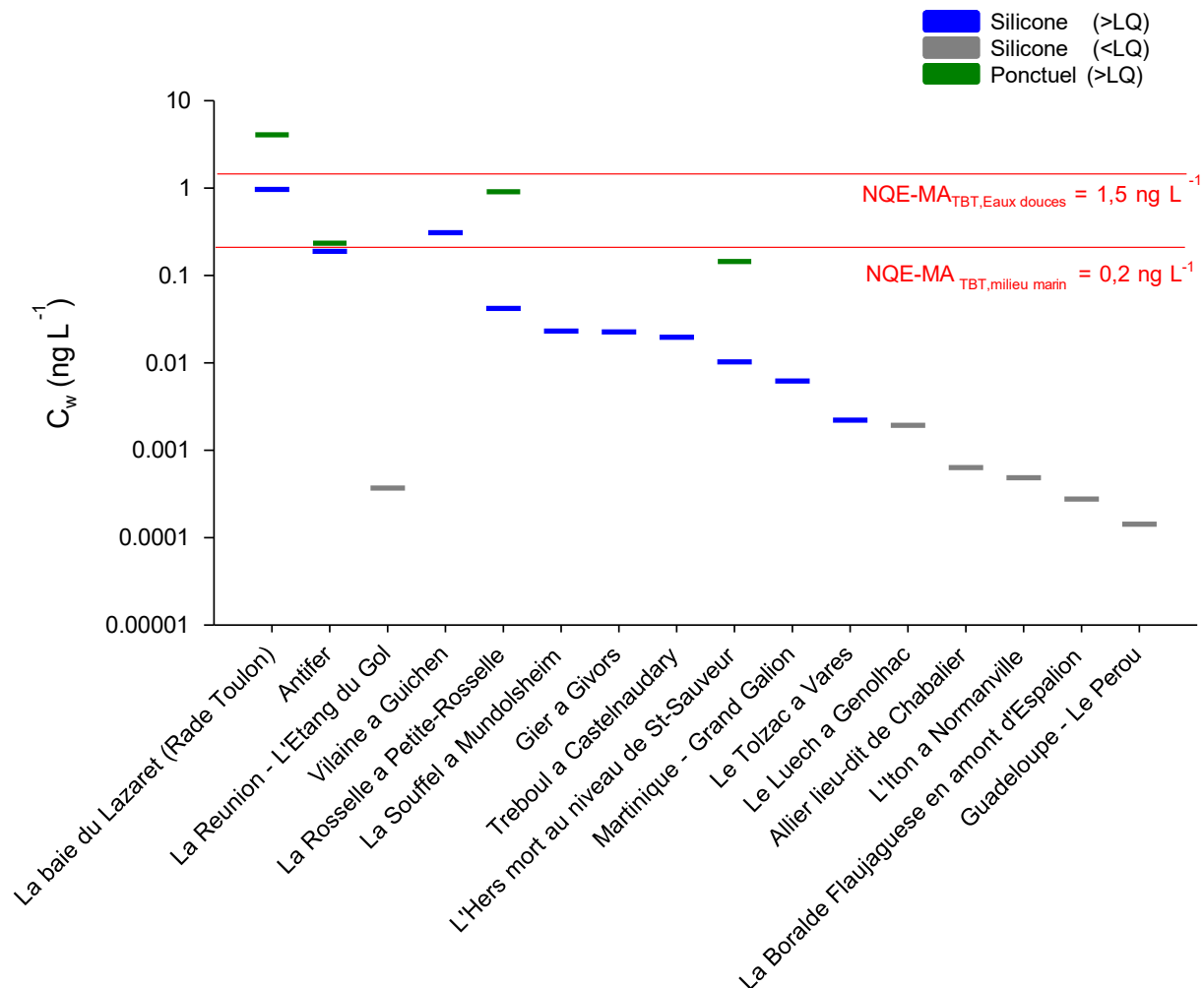
Gain très important sur LQ par les EIP :

- LQs EIP < 0.015-2 pg L⁻¹
- TBT < LQ dans le Luech, l'Allier, l'Iton, l'étang du Gol, la Boralde et le Pérou

LQ_{ponctuel} = 0.24 ng L⁻¹

Concentrations de TBT > NQE-MA_{marin} dans la Baie du Lazaret et Antifer

Aucun dépassement NQE-MA_{eau douce}



Faisabilité *in situ*

- Excellent taux de récupération des outils lors des campagnes
- Facilité de transport et stockage

Limites de quantification

- Gain important sur la LQ
- Limites de quantification généralement de 100 à 1000 fois inférieures aux NQE_{eaux}

Tendance spatiale – échantillonnage intégratif

- Représentativité temporelle de l'outil membrane silicone
- Comparaison avec les NQE plus robuste
- Capacité de classement des sites suivant leurs niveaux de contamination

Fiabilité de la mesure

- Blanc terrain généralement non contaminé ou non problématique
- Importantes quantités de contaminants accumulées

Des besoins métrologiques

- Mesure de coefficients de partage silicone-eau pour certaines substances

Estimation des Concentrations Moyennes Annuelles à l'aide des EIP:

- De part le principe, plus cohérente avec l'idée de moyenne annuelle
- Caractère intégratif (↘ LQ): diminution de l'impact de substitution des valeurs <LQ par rapport au ponctuel notamment pour les micropolluants organiques
- Des incertitudes relatives sur la CMA généralement équivalentes ou inférieures à celles obtenues par le ponctuel
- CMA moins impactées par la fréquence d'échantillonnage par rapport au ponctuel
- Particulièrement vérifié pour des systèmes/paramètres avec des dynamiques de contamination importante et micropolluants organiques



EIP : outils pour améliorer le niveau de confiance dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau notamment pour les micropolluants organiques



<https://professionnels.ofb.fr/fr/home>



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

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

Juin 2020 – rapport final

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

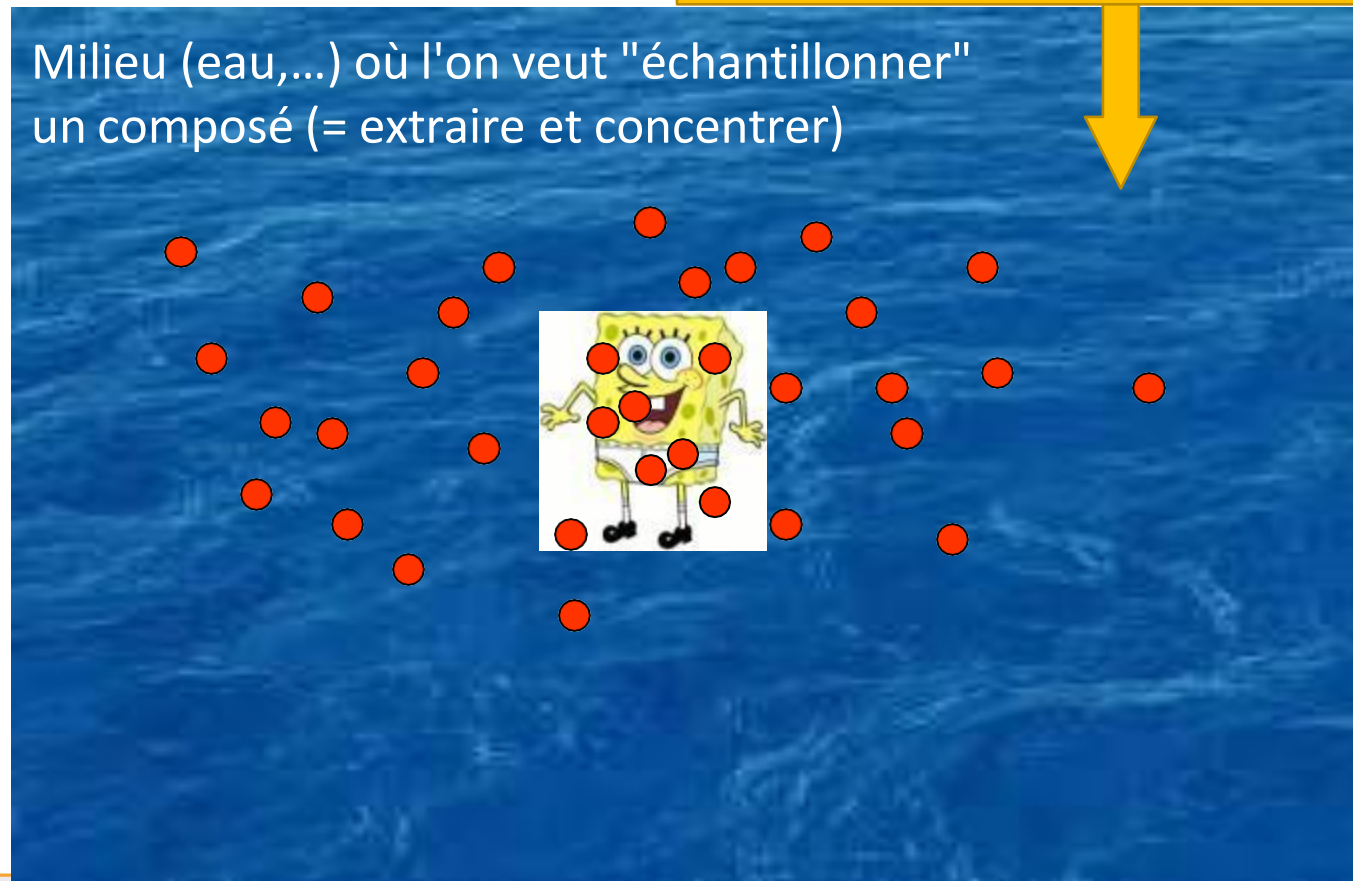


Les grands principes théoriques

"un énorme pouvoir de concentration..."

Phase (liquide ou solide) pour laquelle le composé que l'on veut échantillonner a beaucoup d'affinité

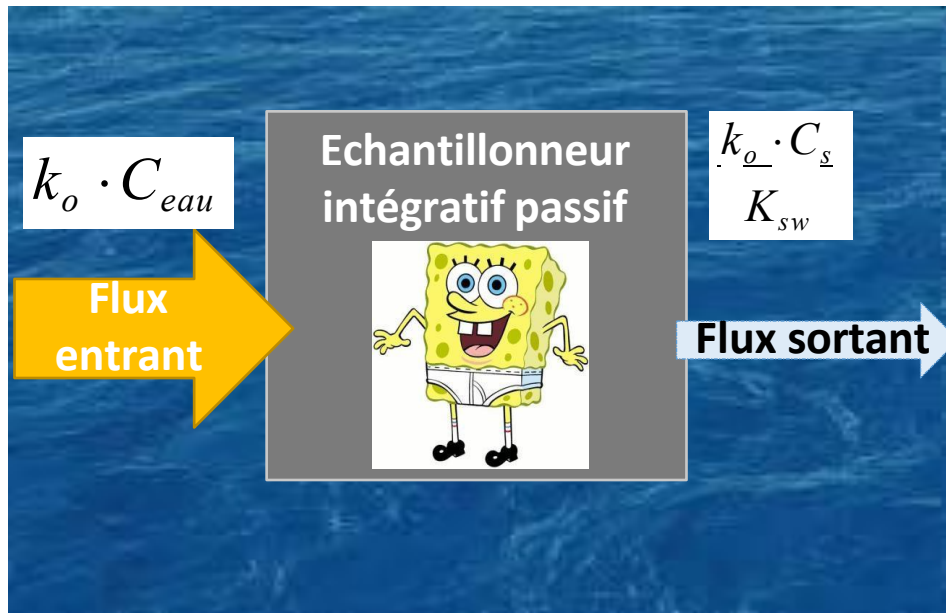
Milieu (eau,...) où l'on veut "échantillonner" un composé (= extraire et concentrer)



"un énorme pouvoir de concentration..."

$$K_{sw} = \frac{C_s}{C_{eau}}$$

- Constante de distribution échantillonneur passif-eau
- Plus elle est élevée, plus l'affinité (et donc pouvoir de concentration) sera élevée



$$J \cdot A = k_o \cdot A \cdot \left(C_w - \frac{N_s}{M_s \cdot K_{sw}} \right)$$

↓
 R_s

J flux ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$)

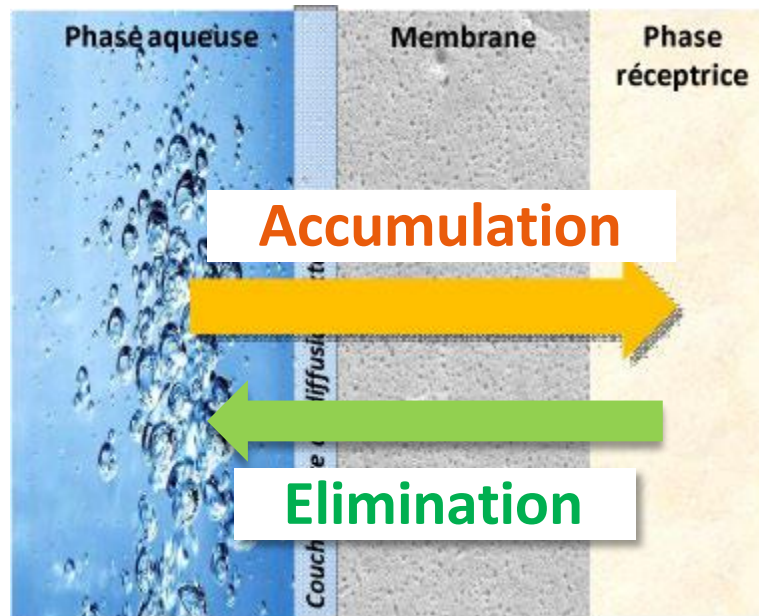
k_o transfert de masse global ($\text{cm} \cdot \text{j}^{-1}$)

A surface d'échange (cm^2)

R_s représente le volume d'eau extrait par l'EIP par unité de temps ($\text{L} \cdot \text{j}^{-1}$)

Qu'est-ce qu'un échantillonneur intégratif passif (EIP)

- Outils, généralement de petite dimension, qui permettent d'obtenir une **concentration en contaminant «intégrée» dans le temps**, c'est-à-dire **moyennée sur la durée d'exposition**
- Ils sont exposés dans le milieu à échantillonner de quelques jours à quelques mois puis analysés en laboratoire.



- Aussi communément appelés «**échantillonneurs passifs**» car l'échantillonnage se fait par diffusion chimique passive, i.e. **sans apport d'énergie**

➤ Application la plus simple "qualitative":

⇒ Identifier la présence ou pas (pour une LD/LQ donnée) d'une substance ≈ screening



Absence d'une substance dans un EIP ne veut pas nécessairement dire que la substance n'est pas présente dans le milieu

⇒ **nécessite de connaître l'affinité substance / EIP**

➤ Application simple "semi-quantitative"

➡ "classer" des milieux du plus au moins "contaminé"



Nécessite une bonne connaissance des milieux et des conditions de mise en œuvre EIP comparables

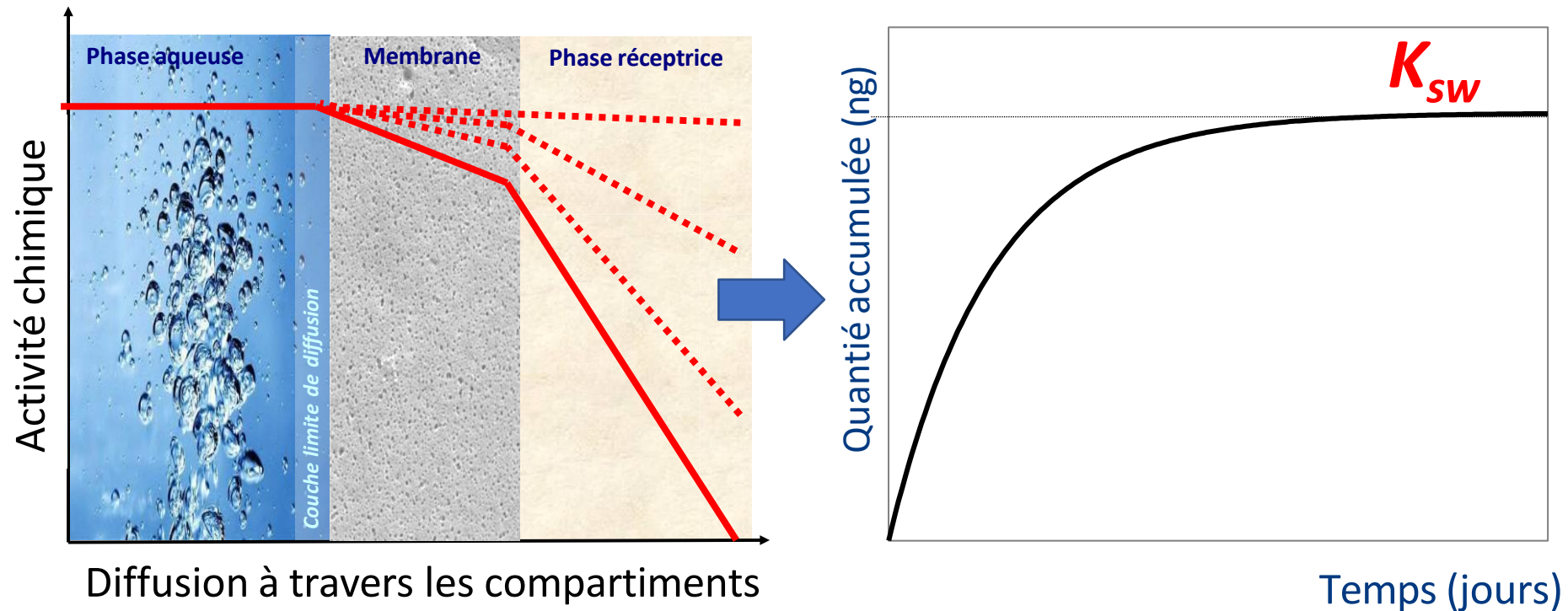
- **Application la plus complexe “quantitative” :**
 ↳ estimer des concentrations dans des milieux différents



Il faut étalonner le "thermomètre"

Grande variété d'échantillonneurs (contaminants, principe, mise en œuvre)

Modèles cinétiques et accumulation dans les outils



Diffusion à travers les compartiments

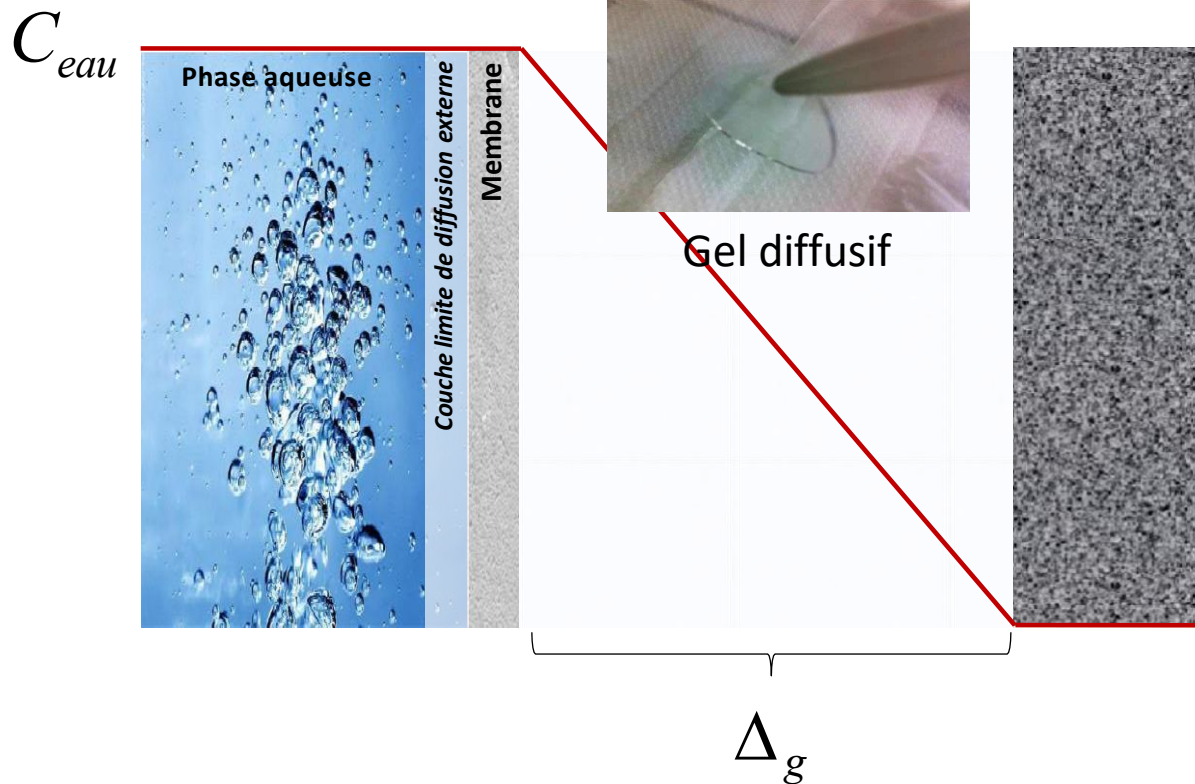
Temps (jours)

- Le «moteur» du transfert du milieu environnemental vers le milieu récepteur est la différence d'activité chimique des substances entre les deux compartiments
- Cela se traduit par une cinétique avec l'atteinte progressive d'un équilibre K_{sw}

LES PRINCIPAUX EIP

DGT®

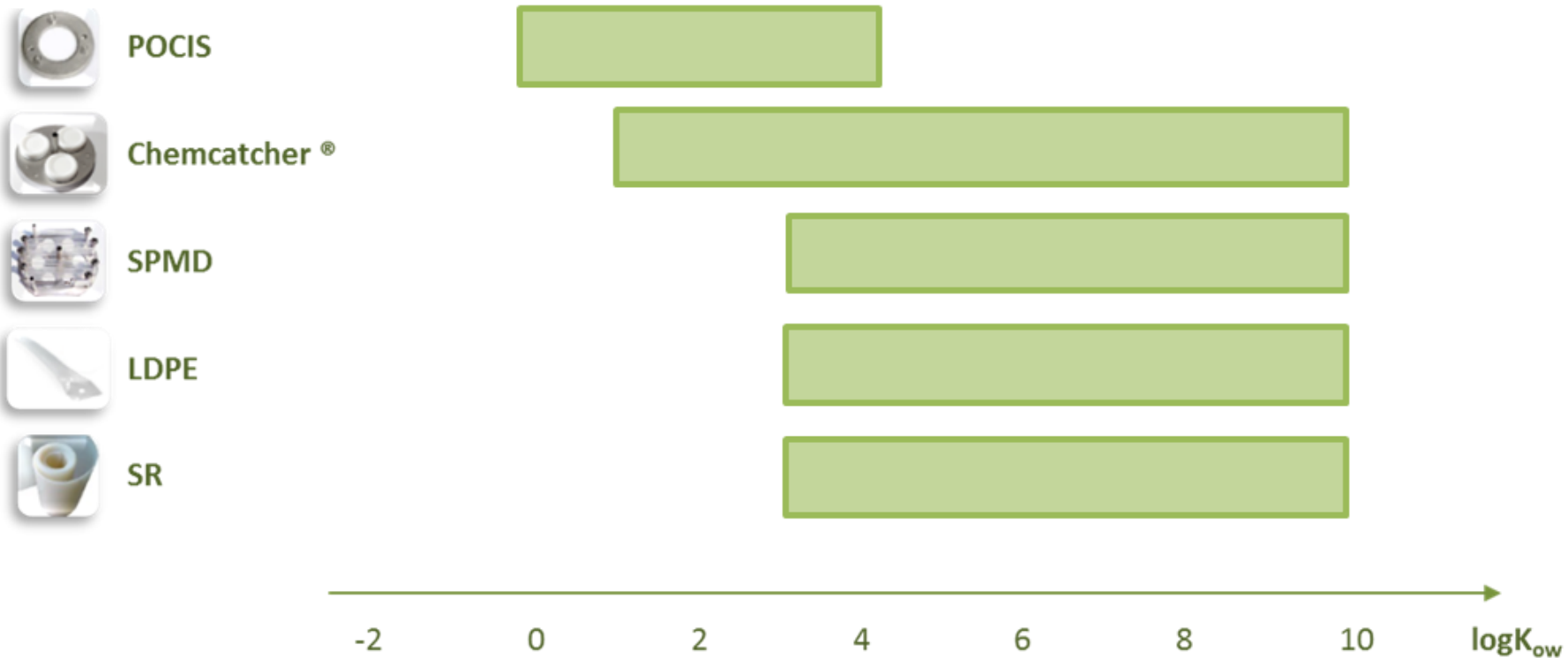
Diffusive gradients in thin films



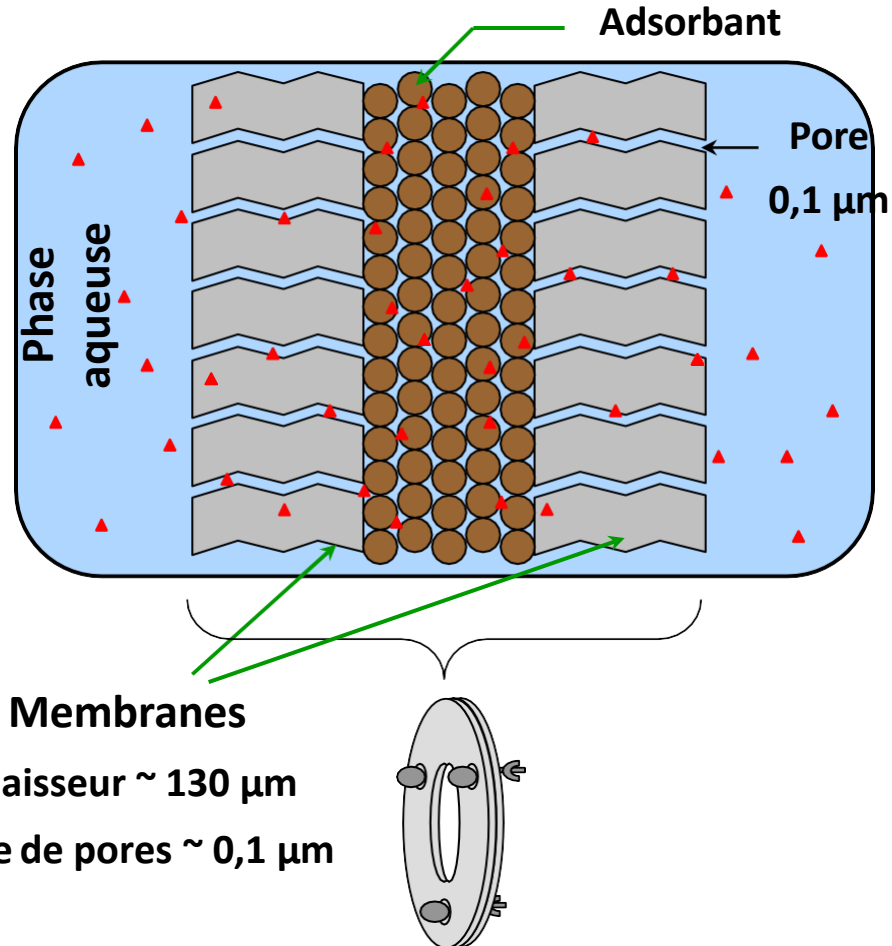
$$C_{eau} = \frac{N_{s(t)} \cdot \Delta g}{D_g \cdot A \cdot t}$$

C_{eau} concentration dissoute dans l'eau
 $N_{s(t)}$ quantité accumulée après durée t
 Δ_g épaisseur gel diffusif
 D_g constante de diffusion métal dans le gel
 A surface d'échange/aire exposée

Domaines d'application et classes de substances



Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)



- Développé par US Geological Survey
- Utilisés dans les programmes de surveillance par US E.P.A et en Europe (GB,...)

Semi-permable membrane device (SPMD) :

Système biphasique

- ✓ Dispositif développé par l'USGS (Huckins et al., 1993)
- ✓ Fragilité pour manipulation et exposition « in situ »
- ✓ Complexité des modèles cinétiques du fait de la conception biphasique de l'outil (membrane polyéthylène renfermant de la trioléine), purification/élimination de la trioléine,...)



➔ Développement de systèmes monophasiques

Type membrane polyéthylène ou silicone

- ✓ Facilité de manipulation, de préparation
- ✓ Modèles cinétiques plus simples et plus robustes
- ✓ Non commercialement disponible mais le plus utilisé/étudié par les équipes de recherche en Europe



POCIS

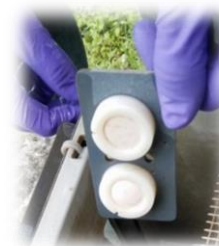
$$0 \leq \log Kow \leq 4$$



- > **Pesticides polaires** (*atrazine, isoproturon, terbutryne, ...*)
- > **Hormones** (*estrone, 17-alpha-ethinylestradiol, 17-bêta-estradiol, ...*)
- > **Pharmaceutiques** (*diclofénac, sulfaméthoxazole, kétoprofène, ...*)
- > **Alkylphénols** (*nonylphénols, octylphénols, ...*)
- > **Organophosphorés** (*diméthoate, ...*)

...

DGT



- > **Métaux et métalloïdes** (*cadmium, plomb, nickel, chrome, cuivre, zinc ...*)
- > **Arsenic (DGT spécifique)**
- > **Mercure**

Membrane silicone

$$3 \leq \log Kow \leq 10$$

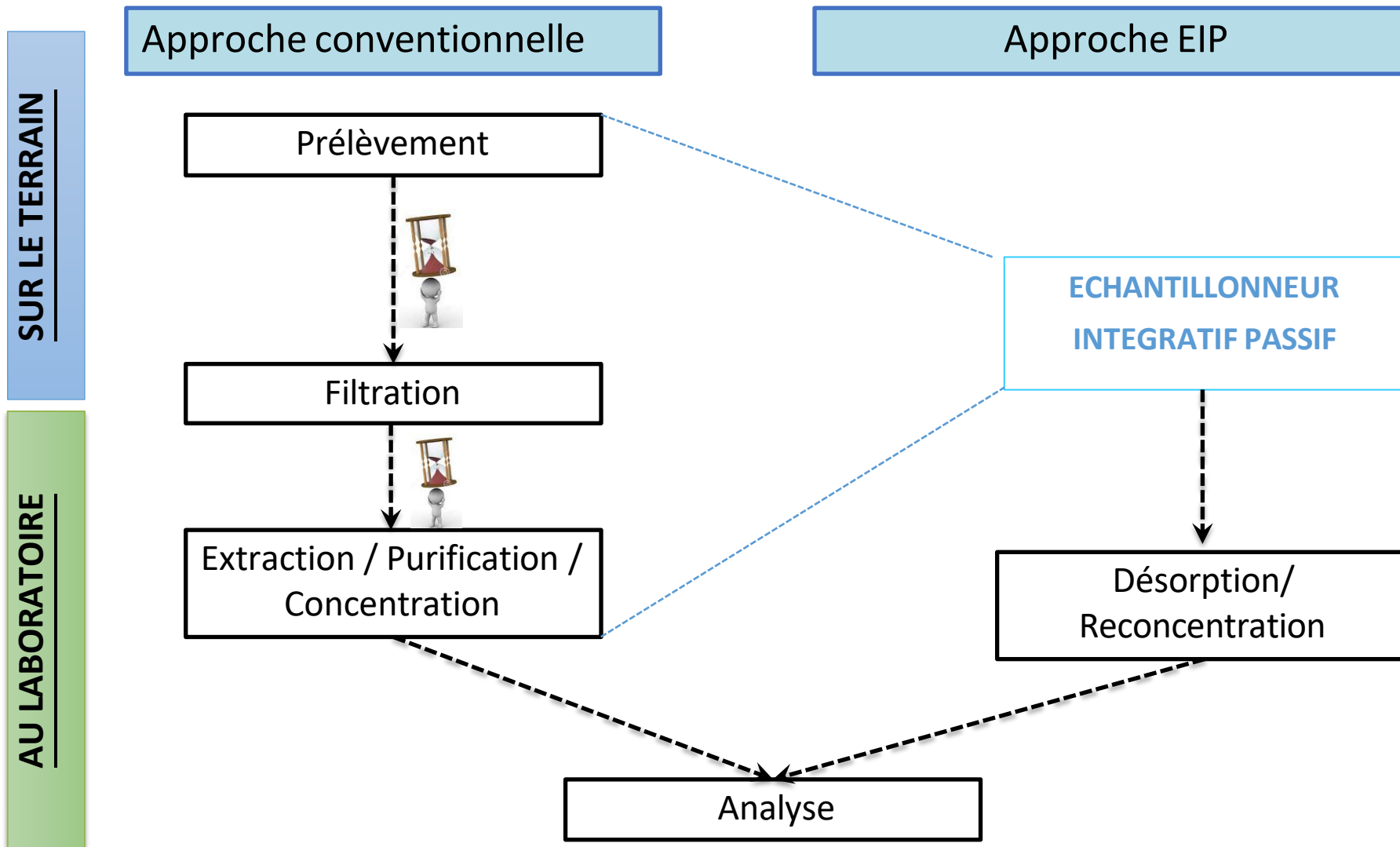


- > **Pesticides organophosphorés, organochlorés** (*chlorfenvinphos, DDT, endosulfan, heptachlore, ...*)
- > **Organométalliques** (*composés du tributylétain*)
- > **HAPs** (*anthracène, fluoranthène, naphtalène, ...*)
- > **PCBs** (*polychlorobiphényle 101, 118, 138, ...*)

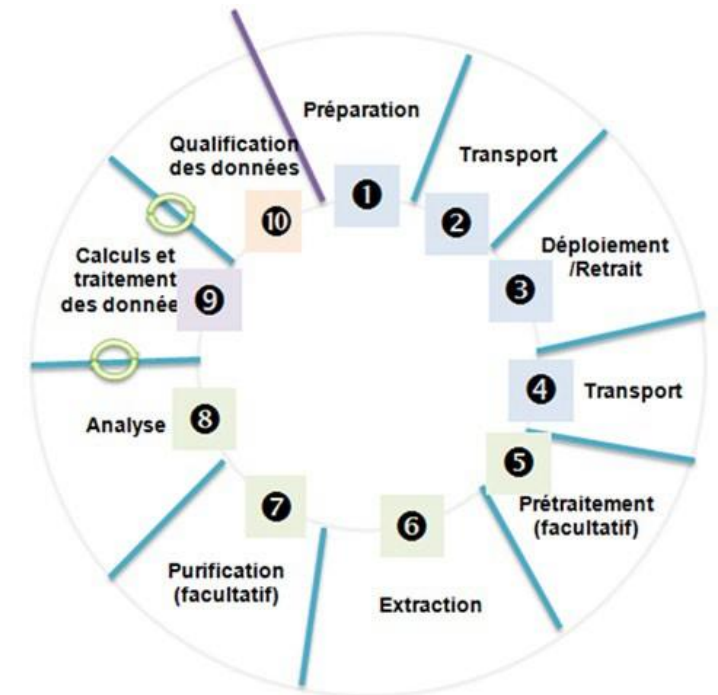
...

La chaîne de mesure EIP

Approche conventionnelle vs EIP mesure pour la de la contamination chimique



- Organisation légèrement différente des mesures par échantillonnage ponctuel
 - ✓ Le résultat nécessite des données issues :
 - ✓ Du laboratoire : quantité dans l'outil
 - ✓ Du terrain : période d'exposition, température, ...
- Nécessité d'une coordination, communication, renforcée entre les différents acteurs
 - ✓ notamment dans une période de démarrage de ce type de surveillance
- Proche dans l'organisation de chaines de mesure pour la surveillance de l'air



Phases terrain: déploiement, transport

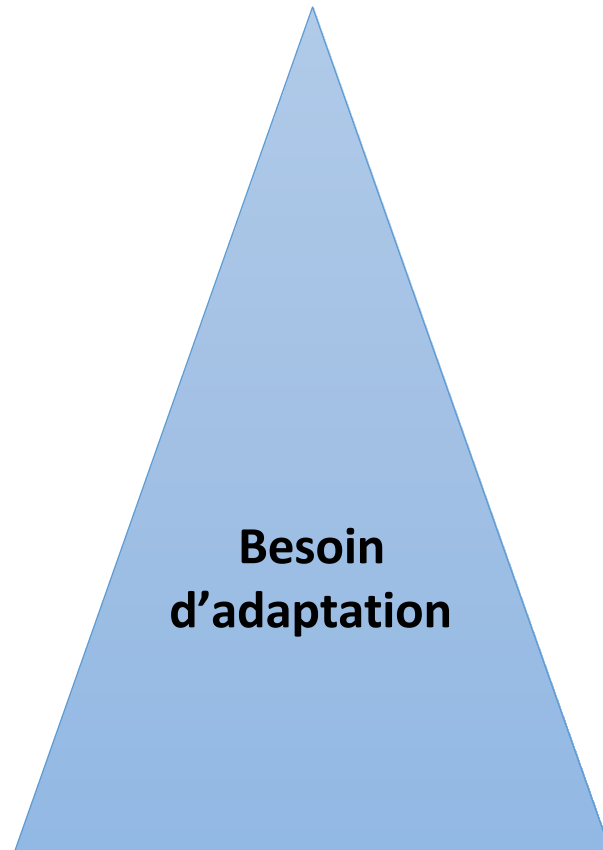
- **Déploiement terrain: un maillon très important de la chaine de mesure EIP**
 - ⇒ **Conditionne l'exploitabilité et la qualité des données**
- **Repérage des sites choisis pour la pose des EIP : un impératif**
 - Sécurité vis-à-vis du vandalisme, pertes, ...
 - Facilité d'accès pour la pose et la récupération
 - Conditions hydrodynamiques (débit et hauteur d'eau suffisants, veille sur les évènements climatiques tels que les crues et les tempêtes, les conditions de marée...)
 - ⇒ **Adaptabilité/Flexibilité/Réactivité**
- **Pour le reste, se conformer aux guides et normes échantillonnage**

- La première idée :
 - ➡ durée déploiement ➡ ➡ accumulation dans l'EIP
- **Mais**, plus on ➡ durée déploiement :
 - ✓ ➡ Risque de perte, vandalisme
 - ✓ ➡ Impact biofouling, milieu
 - ✓ ➡ Risque atteinte de l'équilibre, perte de PRCs
- Durée optimale par outil
 - ✓ DGT : 1 à 3 semaines
 - ✓ POCIS : 1 à 3 semaines (selon données d'étalonnage et la substance)
 - ✓ Membranes : 2 à 3 semaines (selon données d'étalonnage et la substance)
- Impact du milieu : EL/ESO ➡ durée plus longue pour abaisser les LQ et moins d'impact négatif attention en eaux littorales fooling

FAIRE des COMPROMIS ➡ ≈ 2 semaines

Phases en laboratoire: avant et après déploiement, transport

- Adaptation pour les laboratoires variables selon les EIP considérés et les substances
- Pas de normes spécifiques



➤ POCIS

- ✓ Principe de l'extraction en phase solide déjà maîtrisé par les laboratoires
- ✓ Analyse conventionnelle pour les laboratoires
- ✓ Vigilance sur les effets matriciels et l'usage d'étalons internes

➤ DGT

- ✓ Principe de l'analyse déjà maîtrisé dans les laboratoires (ICP/MS)
- ✓ Extraction simple mais peu pratiquée

➤ Membranes

- ✓ Nécessitera le plus d'adaptation par les laboratoires
- ✓ Nécessite des étapes de préparation avant déploiement complexes
- ✓ Processus d'extraction et de purifications longs et fastidieux,
- ✓ Vigilance : PRC vs Etalons internes

De la mesure dans l'outil à l'estimation de la concentration milieu

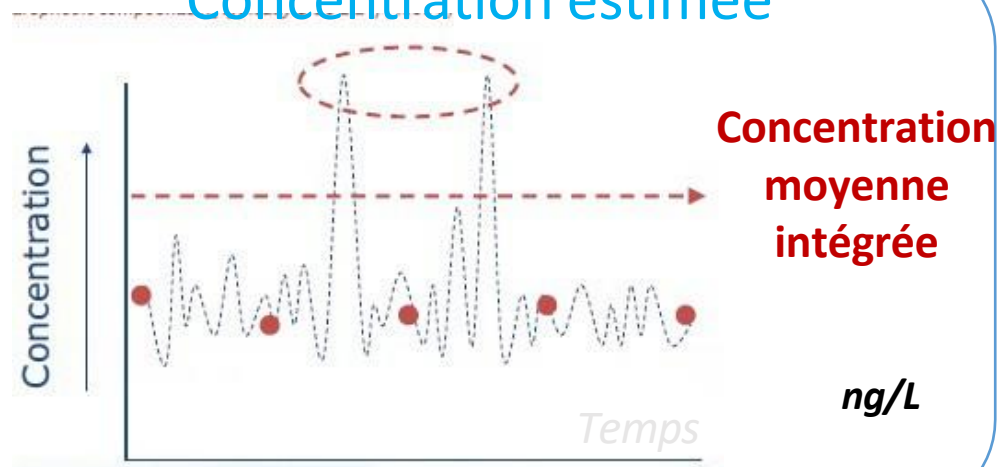
Mesure EIP



Quantité/ EIP

EQUATION / CALCUL

Concentration estimée



➤ Pré-requis

- Suppose accumulation intégrative de la substance sur la durée de déploiement
- Dans ces conditions, **le volume d'eau « échantillonné » pour une substance donnée par unité de temps est indépendant de la concentration de cette même substance dans l'eau.**

➤ Etalonnage:

- Spécifique à l'outil et à la molécule
- Méthodes d'obtention variables selon les outils
- Impacté par des variables environnementales telles que la température de l'eau et les conditions hydrodynamiques.

➤ Certains outils peuvent utiliser des composés de référence et de performance (PRCs) pour prendre en compte les fluctuations des conditions environnementales

Vers un système harmonisé et structuré pour garantir l'exploitabilité des données EIP

NOTE METHODOLOGIQUE

Collecte et échange des données relatives à la surveillance de milieux aquatiques via l'utilisation d'échantillonneurs intégratifs passifs (EIP)

Titre : Note Sandre – Collecte et échange des données relatives à la surveillance de milieux aquatiques via l'utilisation d'échantillonneurs intégratifs passifs

Créateur : Système d'Information sur l'Eau - Office International de l'Eau / Sandre

Contributeurs : AQUAREF

Auteur : Secrétariat technique du Sandre

Date : 20/11/2019

Type : Texte

Version : 1

Format : PDF

Identifiant :

Langue : fra

Couverture spatiale : France métropolitaine

Couverture temporelle :

Droits d'usage : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/fr>

Cette note traite de la codification, de définition et d'échanges informatisés de données conduisant à la bancarisation de l'information quantitative exprimée en quantité de substance dans l'outil (EIP)

Cette note ne traite pas de la codification, de définition et d'échanges informatisés de données conduisant à la bancarisation de l'information quantitative exprimée en concentration d'une substance dans le milieu. Ce deuxième aspect qui se rapproche des schémas préexistants devra cependant être précisé afin de garantir la traçabilité et l'exploitabilité des données bancarisées dans le futur.

Identification du support d'investigation

Codes support SANDRE des EIP-POCIS

SANDRE			Spécifications			
Code Support		Définition	Nature de la Phase	Nature de la Membrane	Diamètre de pores de la Membrane (µm)	Ratio surface / quantité de phase
86	POCIS-HLB	Echantillonneur intégratif passif de type POCIS constitué de membranes en polyethersulfone (PES) de diamètre de pore 0,1 µm, d'une phase adsorbante de type Hydrophilic-Lipophilic Balance HLB (granulométrie 60 µm) et de rapport « surface de la membrane sur quantité de phase adsorbante » compris $200 \pm 15\% \text{ cm}^2/\text{g}$.	HLB (granulométrie 60µm)	PES	0,1	$200 \pm 15\% \text{ cm}^2/\text{g}$
87	POCIS-Gly	Echantillonneur intégratif passif de type POCIS constitué de membranes en polyethersulfone (PES) de diamètre de pore 0,1 µm, d'une phase adsorbante de type polymère à empreinte moléculaire spécifique du glyphosate [1506] et de son métabolite AMPA [1907] et de rapport « surface de la membrane sur quantité de phase adsorbante » compris entre 220-230 cm^2/g .	MIP-Glyphosate	PES	0,1	220-230 cm^2/g
88	POCIS-TRIP	Echantillonneur intégratif passif de type POCIS constitué de membranes en polyethersulfone PES de diamètre de pore 0,1µm, d'une phase adsorbante composée d'un mélange de 3 phases : Isolute ENV +, polystyrène divinylbenzène et Ambersorb 1500 carbone dispersé sur Biobeads S-X3 (80/20 en poids) et de rapport « surface de la membrane sur quantité de phase adsorbante » compris entre 220-230 cm^2/g	Isolute ENV +, polystyrène divinylbenzène et Ambersorb 1500 carbone dispersé sur Biobeads S-X3 (80/20 en poids)	PES	0,1	220-230 cm^2/g

Identification du support d'investigation

Codes support SANDRE des EIP-DGT

SANDRE			Spécifications			
Code Support		Définition	Nature et épaisseur du gel diffusif	Nature de la membrane	Couche liante	Surface cm²
89	DGT-CHELEX-OP	Echantillonneur intégratif passif constitué d'une membrane en Polyethersulfone (diamètre de pore 0,45 µm), d'un gel diffusif non restrictif (ou « open pore ») en Agarose Polyacrylamide de 0,8 mm d'épaisseur et d'une résine réceptrice de type Chelex 100®, caractérisé par une surface de contact de 3,14 cm2	Agarose crosslinked polyacrylamide 0,8 mm, non restrictif	PES 0,45µm	chelex	3,14 cm²
90	DGT-OXFE-OP	Echantillonneur intégratif passif de type DGT constitué d'une membrane en Polyethersulfone (diamètre de pore 0,45µm), d'un gel diffusif non restrictif (ou « open-pore ») en Agarose Polyacrylamide de 0,8 mm d'épaisseur et d'une résine réceptrice de type oxyde de fer, caractérisé par une surface de contact de 3,14 cm2	Agarose crosslinked polyacrylamide 0,8 mm, non restrictif	PES 0,45µm	oxyde de fer	3,14 cm²
91	DGT-TM-OP	Echantillonneur intégratif passif de type DGT constitué d'une membrane en Polyethersulfone (diamètre 0,45µm), d'un gel diffusif non restrictif (ou open-pore) en Agarose de 0,8 mm d'épaisseur, et d'une résine réceptrice de type gel de silice fonctionnalisé au 3 Mercaptopropyl, caractérisé par une surface de contact de 3.14 cm2	Agarose crosslinked polyacrylamide 0,8 mm, non restrictif	PES 0,45µm	3 Mercaptopropyl	3,14 cm³

Identification du support d'investigation

Codes support SANDRE des EIP-hydrophobes

SANDRE			Spécifications				
Code Support		Définition	Nature de la membrane	Epaisseur membrane	Nature absorbant	Longueur/Surface	Rapport massique lipide / membrane
92	MEMB-SIL-M823	Echantillonneur intégratif passif de type membrane silicone en polydimethylsiloxane (PDMS) de référence SSP-M823®, d'épaisseur 250 µM	Membranes en polydimethylsiloxane (PDMS) de référence SSP-M823®	250 µm	Non pertinent	80-100cm / 300 cm²	non pertinent
93	MEMB-SPMD	Echantillonneur intégratif passif de type Semi Permeable Membrane Device (SPMD) constitué de 2 membranes en polyéthylène basse densité, sans additif, de diamètre de pore 10 Å et d'une phase absorbante en trioléine, caractérisé par un rapport « surface de la membrane sur le volume SPMD »: 460 cm2/ml de trioléine et un rapport massique trioléine/membrane d'environ 0,2.	polyéthylène basse densité	80µm	trioléine	80-100cm/ 460 cm2.ml ⁻¹ de trioléine	0,2
94	MEMB-LDPE	Echantillonneur intégratif passif de type membrane polyéthylène basse densité (low density polyethylene) sans additif et d'épaisseur moyenne de 80 µm.	Polyéthylène	80µm	Non pertinent		Non pertinent

Fraction analysée

Fraction	Définition	Code Sandre
Phase réceptrice de l'EIP -POCIS-HLB	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type POCIS-HLB	318
Phase réceptrice de l'EIP -POCIS-GLY	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type POCIS-GLY	319
Phase réceptrice de l'EIP -POCIS-TRIP	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type POCIS-TRIP	320
Phase réceptrice de l'EIP -DGT-CHELEX-OP	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type DGT-CHELEX-OP	321
Phase réceptrice de l'EIP -DGT-OXFE-OP	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type DGT-OXFE-OP	322
Phase réceptrice de l'EIP -DGT-TM-OP	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type DGT-TM-OP	323
Phase réceptrice de l'EIP -MEMB-SIL-M823	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type MEMB-SIL-M823	324
Phase réceptrice de l'EIP -MEMB-SPMD	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type MEMB-SPMD	325
Phase réceptrice de l'EIP -MEMB-LDPE	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type MEMB-LDPE	326

- ***Gestion des réplicats***

Plusieurs supports EIP peuvent être déployés simultanément dans le milieu aquatique à échantillonner : on parle alors de réplicats. Sachant qu'il peut y avoir plusieurs réplicats et pour permettre plus facilement le rapprochement des résultats d'analyses, il convient de définir un **attribut commémoratif (code 45)** rattaché à la notion de prélèvement qui permet de véhiculer et bancariser l'identifiant de chaque réplicat.

Paramètres analysés : PRC

Nom du paramètre	Définition du paramètre	Code Sandre	Nom du paramètre	Définition du paramètre	Code Sandre
PRC-PCB 10	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 10 (composé de formule chimique C12 H8 Cl2) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8529	PRC-PCB 29	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 29 (composé de formule chimique C12 H7 Cl3) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8555
PRC-PCB 104	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 104 (composé de formule chimique C12 H5 Cl5) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8550	PRC-PCB 55	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 55 (composé de formule chimique C12 H6 Cl4) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8556
PRC-PCB 112	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 112 (composé de formule chimique C12 H5 Cl5) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8551	PRC-PCB 78	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 78 (composé de formule chimique C12 H6 Cl4) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8557
PRC-PCB 14	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 14 (composé de formule chimique C12 H8 Cl2) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8552	PRC-alpha Endosulfan d4	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant à alpha-Endosulfan d4 (composé de formule chimique C9H6Cl6O3S marqué au deutérium) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8558
PRC-PCB 145	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 145 (composé de formule chimique C12 H4 Cl6) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8553	PRC-beta Endosulfan d4	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant à beta-Endosulfan d4 (composé de formule chimique C9H6Cl6O3S marqué au deutérium) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8559
PRC-PCB 204	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 204 (composé de formule chimique C12 H2 Cl8) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8554	PRC- pp'DDT d8	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au para-para'DDT (composé de formule chimique C14H9Cl5 marqué au deutérium) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8560

Données à échanger et bancariser dans le cadre des EIP	Données définies dans le standard EDILABO	Commentaires	Données à échanger et bancariser dans le cadre des EIP	Données définies dans le standard EDILABO	Commentaires
Données relatives aux prélèvements			Données relatives aux échantillons		
Lieu de prélèvement	Code de la station de prélèvement	Il doit s'agir de stations de prélèvement de la qualité des eaux superficielles continentales NB : Des points de prélèvement rattachés aux différents supports DOIVENT être créés	Données relatives aux analyses		
	Code la localisation de prélèvement		Nom de la méthode d’analyse	Méthode d'analyse	Code Sandre de la méthode d’analyse Exemple : 451 : GC/MS 640 : HPLC/MS
Date de prélèvement	Date de prélèvement		Code Sandre du paramètre	Paramètre mesuré	Ex : 8555 PRC-PCB 29
Support prélevé	Code du support prélevé	Ex : Code 86 : « POCIS-HLB » http://id.eaufrance.fr/sup/86			
Méthode de prélèvement	Méthode de prélèvement	« Qualité de l'eau --Échantillonnage -- Partie 23: Lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface » code sandre : 1109 http://id.eaufrance.fr/met/1109			
Code du réplikat	Commémoratif associé à PRELEVEMENT	http://id.eaufrance.fr/cmm/45			
Blanc du système de prélèvement	Commémoratif associé à PRELEVEMENT	http://id.eaufrance.fr/cmm/17 code 17 Valeurs possibles : 1 : NON 2 : OUI			

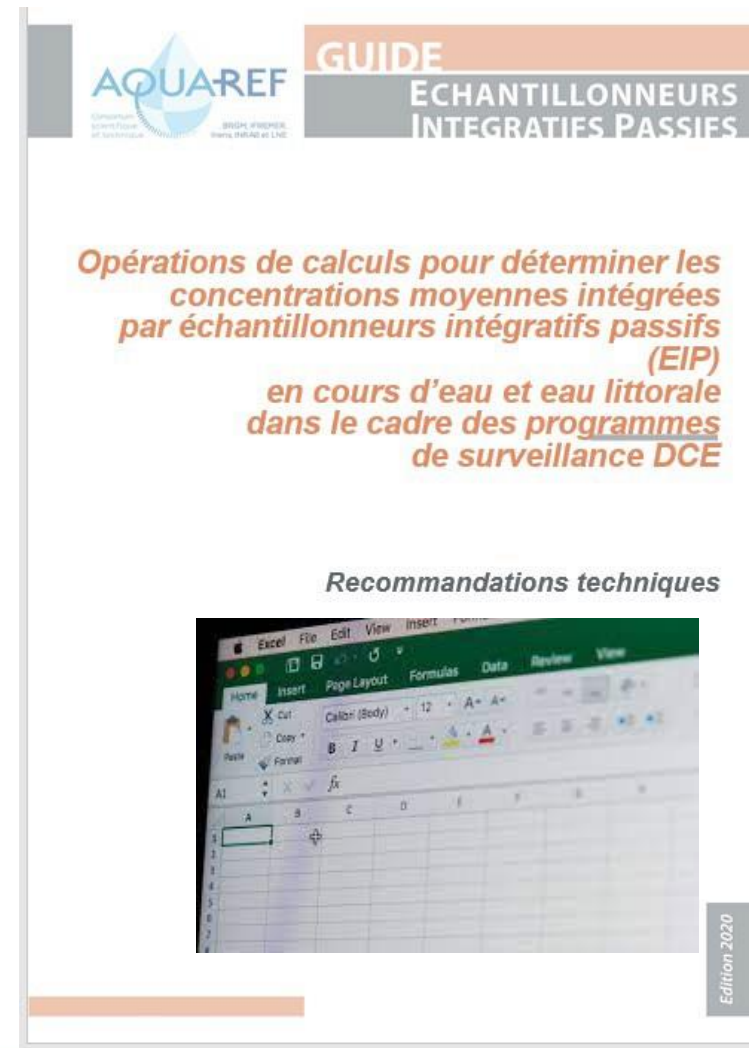
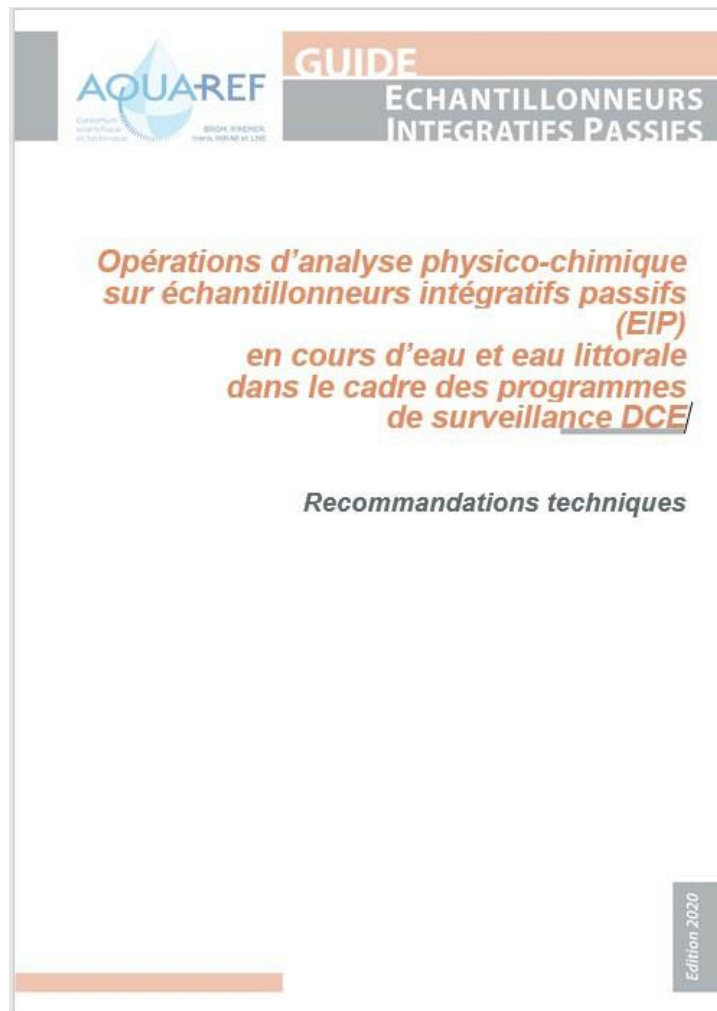
Une codification, définition et échanges informatisés de données conduisant à la bancarisation de l'information quantitative exprimée en concentration d'une substance dans le milieu encore à construire

➤ ISO 5667-23:2011 : Qualité de l'eau -- Échantillonnage -- Partie 23: Lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface

- ✓ Document très général
- ✓ Divergence sur certains points avec positions AQUAREF
- ✓ Peu utilisé ou consulté
- ✓ Date de 2011

➤ Pr FD T90-012 : Qualité de l'eau Dosage des métaux : Méthode pour la mesure de concentration en métaux après échantillonnage passif par gradient diffusif en couche mince

- ✓ Couvre échantillonnage+analyse+expression des résultats



Des modalités d'accréditation des laboratoires encore à construire

PHASES TERRAIN : repérage, déploiement, retrait, transport,...

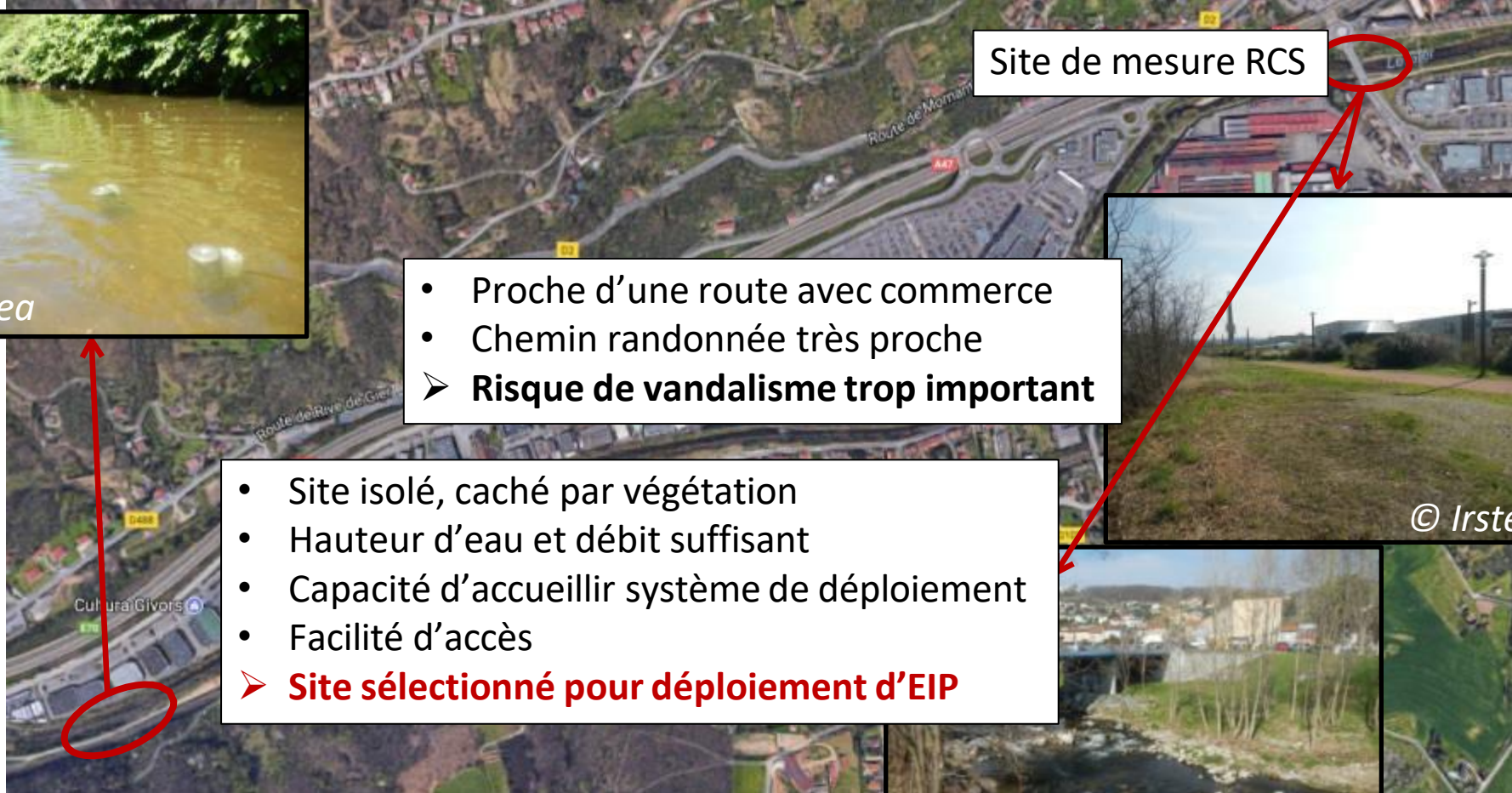
Pré-visite sur site

- Doit être un minium sécurisé afin d'éviter au maximum le risque de vandalisme
- L'accès au site doit être facile et possible tout au long de l'année
- Hauteur d'eau et débit minimum nécessaires tout au long de l'année, afin de pouvoir exposer les systèmes au-dessus du sédiment en étant continuellement immergés
- Les systèmes de déploiement doivent pouvoir être déployés depuis les berges en cas de navigation sur le site
- Aucun dragage ne doit être envisagé au cours de la période des campagnes.
- Doit avoir la capacité d'accueillir l'ensemble des systèmes de déploiement



Repérage d'un site : Etude de cas

Exemple du Gier à Givors



Conditionnement et gestion du matériel avant déploiement

Exemple de "Kit Echantillonneurs passifs" prêt à l'emploi



Cage



Bout

Bouées

DGT BOX
(triplicat)

Eau "ultra pure"

Gants Nitriles



Exemple de "Kit Echantillonneurs passifs" prêt à l'emploi



Tenue de sécurité



Les bonnes pratiques de prélèvement s'appliquent

Préparation des matériels avant campagne de déploiement

Exemple de mouillage "standard" (pour 1 station) :

- 2 Bouts: 1 mouillage POCIS/Membranes SR + 1 mouillage DGT, (longueur à déterminer en fonction du site)
- 4 NOKALONS (Bouées): 1 petit vert + 1 moyen jaune pour mouillage POCIS/Membranes SR ; 2 petits verts pour mouillage DGT. A modifier en fonction du site (hydrodynamique...)
- Bout fin pour la mise en place des Nokalons
- Si nécessaire (pour faciliter restitution des mouillages relevés par mégarde) plaques de marquage des mouillages
- Le type de lest utilisé (parpaings, chaînes, fixation sur corps mort...) sera adapté et fourni par chaque équipe en fonction des spécificités locales, par ex.: "sacs-filet" pour gros galets ramassés sur place; parpaings; "corps-morts" fabriqués en béton, grosses chaînes métalliques (incompatibles avec la technique DGT)....



le matériel, notamment les mouillages, doit être adapté en fonction des sites et des contraintes locales (nombre et type de bouées...). c.f. précédemment

Mouillage "standard" (pour 1 station)

➤ **Pour DGT :**

- ✓ Support DGT (triplicat) conditionnés et emballée
- ✓ Sacs de type plastique (pour placer boîte DGT après mise à l'eau et récupération)

➤ **Pour POCIS :**

- ✓ La "cage" à POCIS conditionnée et emballée dans de l'aluminium contenant les POCIS montée sur leur holder (de 1 à n POCIS)
- ✓ Sacs de type plastique (pour placer la cage après récupération)

➤ **Pour Membranes SR:**

- ✓ La "cage" à membranes (identique POCIS) conditionnée et emballée dans de l'aluminium contenant les membranes (1 à n réplcats)
- ✓ Sacs de type plastique (pour placer la cage après récupération)



le matériel doit être adapté en fonction des sites et des contraintes locales (nombre et type de bouées...). c.f. précédemment

Divers :

- Pissette eau "ultrapure" (rinçage DGT et POCIS après récupération)
- Gants nitrile NON POUDRES
- Glacières et blocs eutectiques
- Sonde température/conductivité/salinité/ *pH*
- Montre
- Marqueurs
- Sacs plastiques
- Cahier terrain
- Fiche terrain
- GPS pour localisation du site de pose s'il n'est pas "référencé"

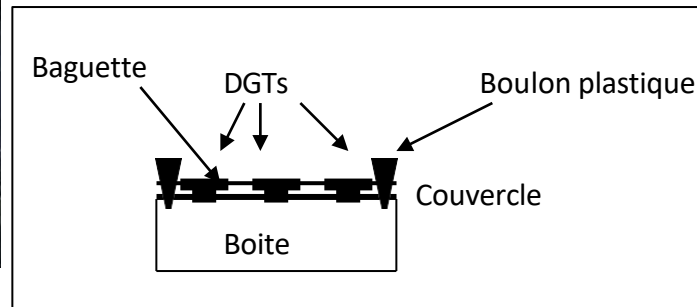
En option: autres paramètres, appareil photo (des photos de l'état du système et de la surface des échantillonneurs après la récupération peuvent être utiles), courantomètre

Préparation des EIP avant campagne de déploiement

- Les consignes de stockage doivent être fournies par le laboratoire
- Se conformer aux spécificités de stockage recommandées par les fabricants .
- En l'absence de consignes spécifiques :
 - ✓ Les DGT doivent être placés au réfrigérateur (4 °C) dans leur contenant d'origine.
Attention risque de séchage de la résine
 - ✓ Les POCIS doivent être placés au congélateur (-20 °C) sauf POCIS glyphosate (4 °C)
 - ✓ Les Membranes (SR) doivent être placées au congélateur (-20 °C)
- Afin d'éviter les risques de contamination croisées, il est recommandé de stocker :
 - ✓ les EIP avant déploiement dans des espaces distincts des EIP exposés ou autres échantillons
 - ✓ stocker les dispositifs dans leurs contenants

- **Recommandation : préparer en laboratoire, avant d'aller sur le terrain 24 à 48 heures avant déploiement terrain**
- Pour un site : temps de préparation environ 5-10 min

"DGT box"



© Irstea

- Si cela n'a pas été fait avant l'expédition, devront être "montés" sur les boîtes support prévues à cet effet. Le montage devra se faire dans un endroit "propre", sur un sac plastique, avec des gants nitrile non poudrés.
- Placer la boîte dans 2 sacs plastique. Le double sac doit être ensuite refermé et l'ensemble doit être conservé au réfrigérateur jusqu'au départ sur le terrain.

- **Recommandation : préparer en laboratoire, avant d'aller sur le terrain 24 à 48 heures avant déploiement terrain**
- Pour un site : temps de préparation environ 5-10 min



- Les disques POCIS, le support des disques et les cages POCIS sont livrés non assemblés.

- ✓ Se mettre dans un endroit "propre", sur du papier aluminium, avec des gants nitrile non poudrés
- ✓ Monter les POCIS sur le support (3 par support).

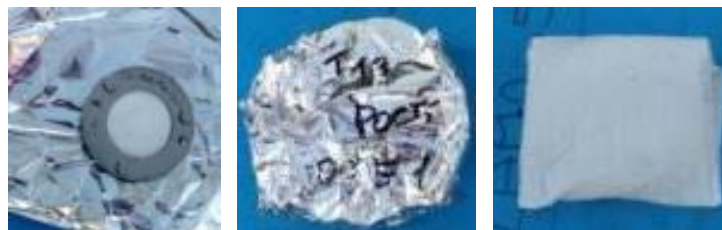
- ✓ Mettre le support dans la cage

- ✓ Emballer la cage dans de l'aluminium et stocker à -20°C ou à 4°C pour moins de 48h en attente de déploiement

*Garder papier aluminium, enveloppes "papier bulle",
emballage pour conditionner les POCIS pour le retour*



© Irstea



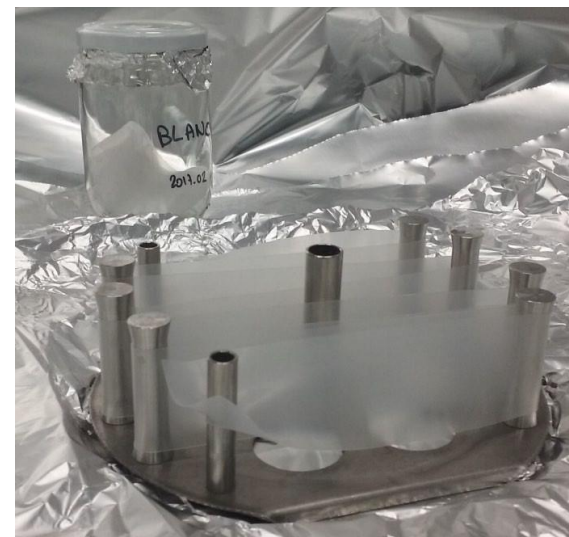
- Recommandation : préparer en laboratoire, avant d'aller sur le terrain, 24 h avant déploiement terrain

Pour un site : temps de préparation environ 30 min (3 membranes)

- Recommandation : les étapes de conditionnement des membranes, dopage en PRC, etc. doivent être réalisées par le laboratoire en charge des analyses



- Il est impératif de réaliser un **témoin/blanc de montage** pendant l'installation des membranes sur le support d'exposition.



© Ifremer

Précautions à prendre

- Manipuler avec des gants nitrile non poudrés
- Manipuler si possible sous une hotte aspirante
- Manipuler sur une surface propre et recouvrir la paillasse d'aluminium calciné
- Eviter d'exposer les membranes trop longtemps à l'air libre et à la lumière
- Eviter de toucher directement les membranes avec les gants. (utiliser les pinces pour placer la membrane sur support).

MATERIEL NECESSAIRE

- ✓ Gants nitrile non poudrés
- ✓ Grandes feuilles aluminium calciné pour mettre sur paillasse labo
- ✓ Collier de serrage (Serflex ®) pour fermer dispositif de déploiement
- ✓ Pinces à bouts ronds pyrolisées (mise en place des membranes)

Montage (1/2)

- Mettre des gants nitrile.
- Mettre une feuille d'aluminium calciné sur la pailleasse.
- Prendre dans le congélateur les X membranes dont membrane témoin
- Prendre un panier inox.
- Ouvrir le sac contenant le dispositif de déploiement et ouvrir délicatement l'aluminium autour du panier pour retirer le couvercle ainsi que les supports à l'intérieur. Les poser sur l'aluminium calciné.
- Ouvrir le pot de stockage de la membrane, noté XX-T0 contenant la membrane témoin (laisser le pot ouvert pendant la mise en place de toutes les membranes sur leur support).
- Sortir une membrane XX-A de son pot avec des pinces et installer la membrane sur le support à l'aide des pinces à bouts ronds



Attention à ne pas déchirer la membrane.

Montage (2/2)

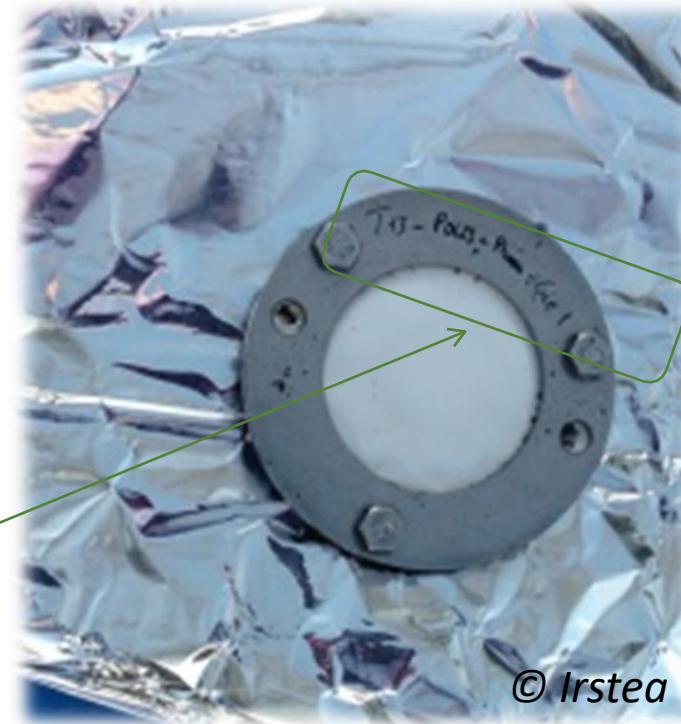
- Mettre la membrane sur son support dans le panier.
- Reprendre étapes précédentes pour l'installation des autres membranes (B, C)
- Remettre le couvercle du panier et le visser au maximum. Positionner l'anneau du couvercle avec l'anneau supérieur du panier.
- Remettre l'aluminium autour du panier
- Refermer le pot de la membrane témoin XX-T0
- Mettre un collier de serrage (Serflex ®) ou autre dispositif autour des deux anneaux pour fixer l'ensemble.
- Placer le panier emballé dans de l'aluminium dans un sac plastique et refermer le sac.
- **Stocker au congélateur (-20°C) le panier et la membrane témoin en attendant la phase d'exposition sur le terrain (< 1 –2 jours).**

Déploiement / Mise à l'eau

➤ Vérifier que les EIP sont codés

Les EIP exposés doivent pouvoir être identifiés lors du retrait du milieu et lors de la réception des laboratoires d'analyse

➤ Le codage des échantillons défini pour un projet doit apparaître sur l'armature de l'EIP



Différentes possibilités de mouillage (en fonction des sites, de la logistique, des conditions hydrodynamiques...)

- Préparation d'un mouillage "standard adapté" à la mise en place dans des sites sans difficultés particulières (hydrodynamique forte, vandalisme...)
- En fonction des sites et des possibilités logistiques (plongeurs par exemple) d'autres solutions peuvent être envisagées
- Corps mort pérenne sur lequel pourront être fixés les échantillonneurs (pose et récupération par plongeurs),
- Bouée en subsurface (visible depuis le bateau) localisée précisément au GPS (récupération à la gaffe) dans les sites "calmes" peu profonds et peu turbides, mouillage à proximité de balises existantes...

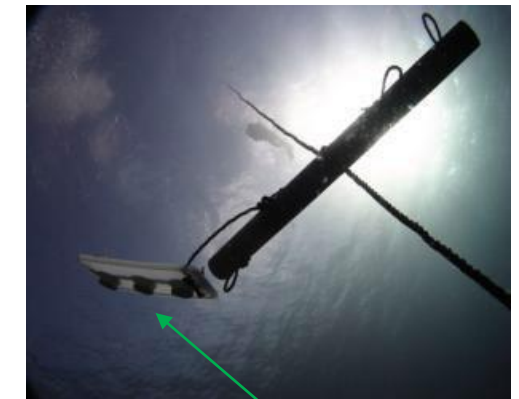
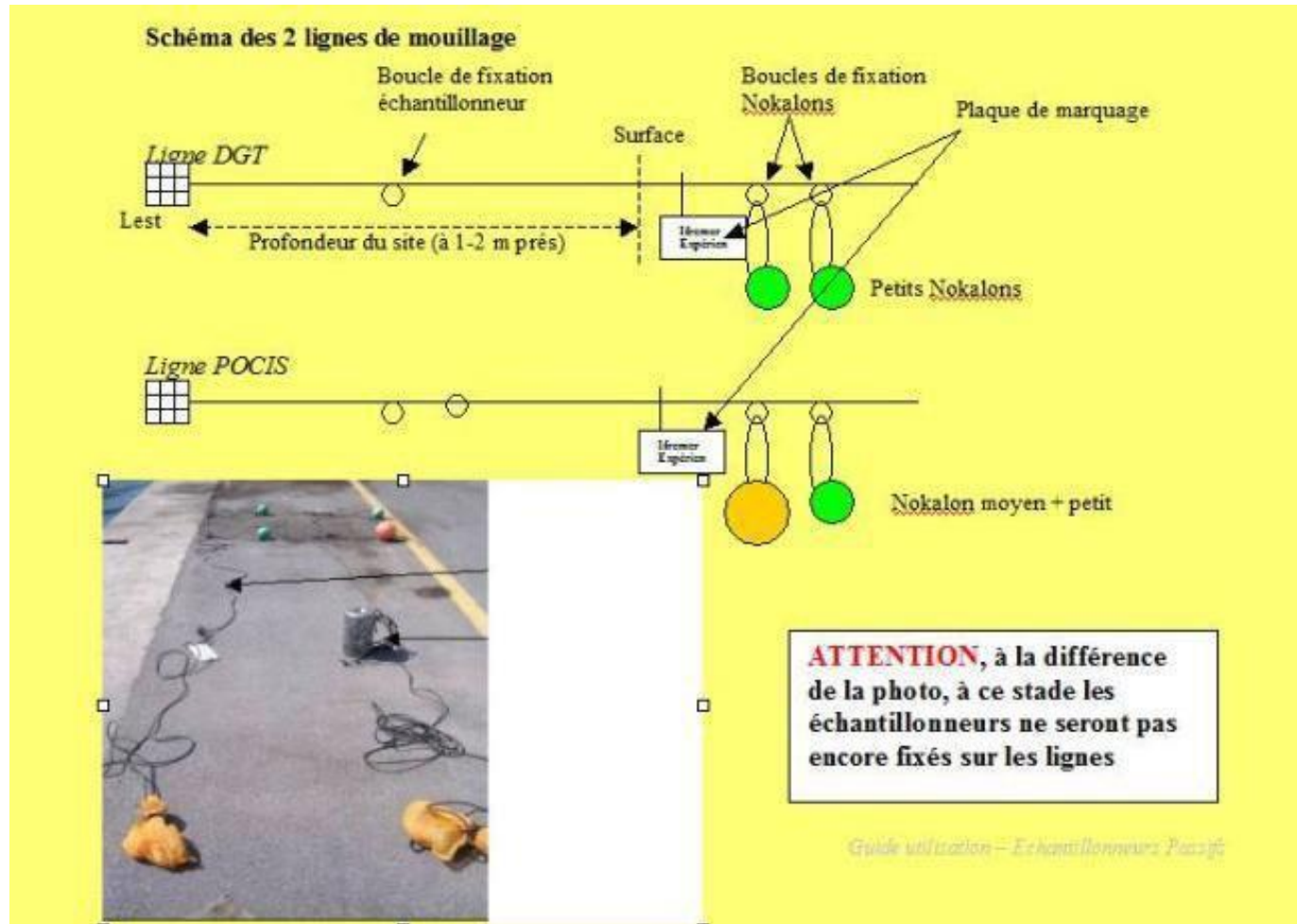
Exemple de préparation de lests légers et "écologiques" (cas de sites où l'hydrodynamique est faible)

- Remplir les sacs-filet (doublés) avec des cailloux ou parpaings (quelques kilos). *Si nécessaire, rajouter un sac-filet lesté (dans le cas des sites où la dynamique peut être très forte)*



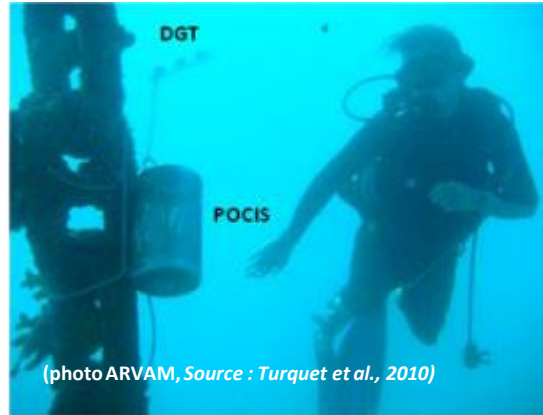
- Dans le cas où il s'agit d'un site dont on n'est pas sûr de la profondeur, se servir du bout lesté pour "sonder" la colonne d'eau, repérer "à vu d'œil" la surface, faire une boucle pour la marquer et mesurer (prévoir un mètre ou "calibrer" sa largeur de bras) la longueur entre le lest et la boucle
- Faire une boucle à la profondeur où sera placé l'échantillonneur (à déterminer en fonction de la problématique)

Illustration de lignes mouillage « standards »



Dispositif DGT déployé

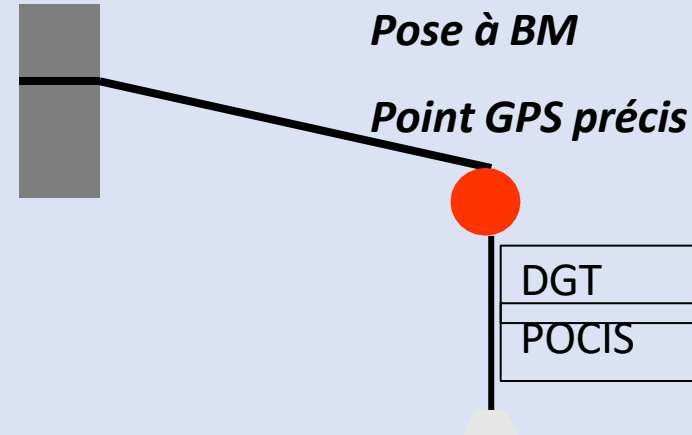
Illustration de lignes mouillage adaptées à des contraintes terrain



Point fixe= balise, poteau, pile de pont...

Pose à BM

Point GPS précis



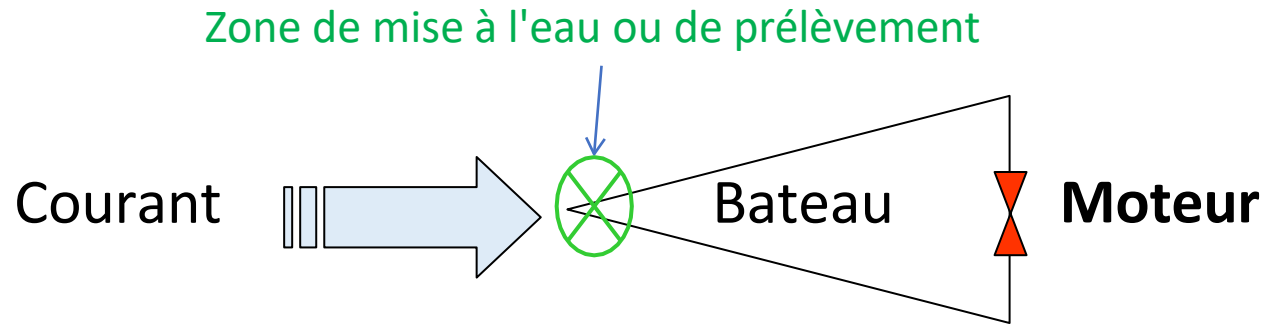
➤ **Pour les stations "mer ouverte", embouchures, estuaires, lacs :** Cas de profondeurs importantes et de conditions hydrodynamiques fortes

- ✓ Adapter les mouillages: corps morts plus lourds (50kg); plusieurs bouées de type DCP (rigide 27 cm de diamètre) pour éviter que le mouillage ne "plonge" quand le courant est très fort
- ✓ Placer en sub-surface pour limiter les risques de vandalisme, ce qui requiert un positionnement précis, l'intervention de plongeurs ou gaffe (eaux claires)... pour la récupération

➤ **Pour les stations "faible profondeur" (lagunes, rivières...) :**

- ✓ Les conditions hydrodynamiques sont souvent moins contraignantes et l'usage de corps morts et de bouées n'est pas toujours nécessaire
- ✓ Fixer à des éléments naturels (rochers, coraux morts ...)
- ✓ La principale difficulté peut être liée à la grande fréquentation de ces sites par les baigneurs et pêcheurs. Dans certains sites très peu profonds la pose et la récupération peuvent se faire en "palmes-masque-tuba"

- En milieu marin et continental (grands cours d'eaux, lacs, etc.) : recours possibles à des bateaux, canoë, etc.



- *Se conformer aux bonnes pratiques terrain et prélèvement*
- *Toutes les opérations doivent se faire moteur coupé, éviter toute source de contamination (huile, carburant, fumées, ne pas fumer...),*
- *Les mises à l'eau et prélèvement d'eau doivent se faire "loin" de la coque (ne pas toucher la coque) et "dans le courant" pour éviter le panache de contamination du bateau.*

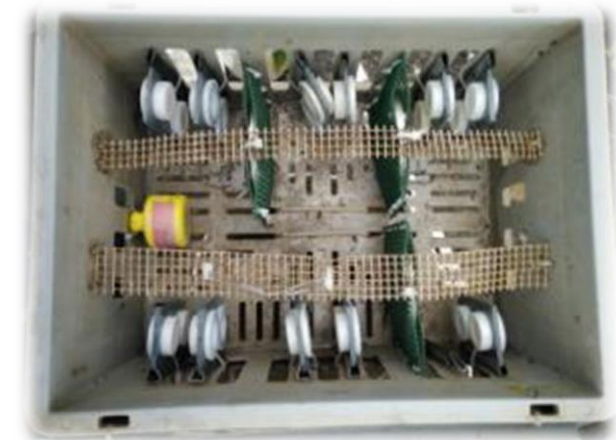


© Irstea

*Manipulation en aval du
courant*



*Système de déploiement
sur bouée*



© Irstea

*Système d'exposition de type
« cagette »*

Exemple de déploiement de POCIS

Mise en place de triplicat POCIS dans système d'exposition de type « cage »



© Irstea

Mise en place de la cage en rivière, sur un système de déploiement de type « pieu »



© Irstea



© ISSeP



Mise en place de POCIS dans système d'exposition de type « cagette »

© Irstea

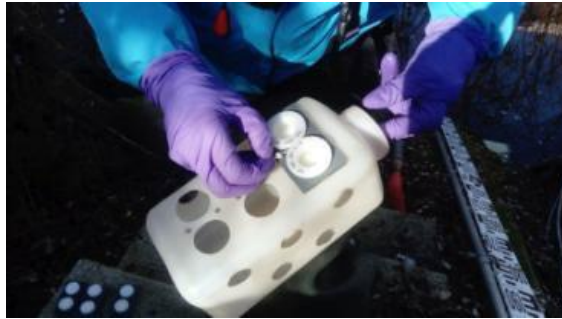
Mise en place de la cagette en rivière, avec un système d'accroche par corde sur la berge



© Irstea

Exemple de déploiement de DGT

Mise en place de duplicat DGT dans système d'exposition non métallique (bouteille en plastique)



© Irstea

Mise en place de la cagette en rivière, avec un système d'accroche par corde sur la berge



© Irstea

Mise en place de DGT dans système d'exposition de type « cagette »



© Irstea

S'adapter aux conditions rencontrées sur site

➤ Le déploiement en petit cours d'eau est généralement réalisé en accrochant les cagettes à la berge et en la lestant avec des rochers



© Irstea

Fixation des cordes à la berge pour maintenir la cagette exposée dans le cours d'eau



© Irstea

Déploiement de cagettes fixées avec des cordes à des racines présentes sur la berge



© Irstea

Déploiement de cagette fixée avec des cordes à des pitons enfoncés dans la roche

S'adapter aux conditions rencontrées sur site

- Il faut savoir adapter le système de déploiement selon le type de cours d'eau en taille (débit, profondeur d'eau)



© Irstea

Grand cours d'eau (Rhône à Ternay), système de bouée et ligne de mouillage, bateau obligatoire ou système de ponton flottant pour arrimer les systèmes d'exposition



© Irstea

Petit cours d'eau (Gier à Givors), exposition en milieu de cours d'eau avec système de pieu pour fixer les cages

S'adapter aux conditions rencontrées sur site

- Exemple de système adapté pour une crue ou une chasse de barrage pour faire face à une montée des eaux prévue



© Irstea



© Irstea

Système de bras métallique pour faire coulisser la corde et cage pour une récupération facile

S'adapter aux conditions rencontrées sur site



©ISSeP



©ISSeP

Fixation des EIP sur une chaîne pour exposition en piézomètre



Installation des EIP dans un puits



- Le choix de la profondeur d'immersion de l'échantillonneur doit être fait en fonction de la typologie du site
- **En milieu marin:** Pour une comparabilité de sites différents, il est conseillé de placer les dispositifs à la même profondeur par rapport au fond (à 2m par ex. si l'on veut évaluer "l'effet sédiments")
- **En rivière,** autant que possible, 30 cm en dessous de la surface (attention risque d'émersion ,)



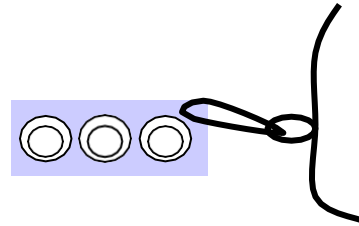
En milieu marin : pouvoir avoir une mesure de la température à la profondeur d'immersion de l'EIP

Fixation pour DGT et cages (POCIS et Membranes)

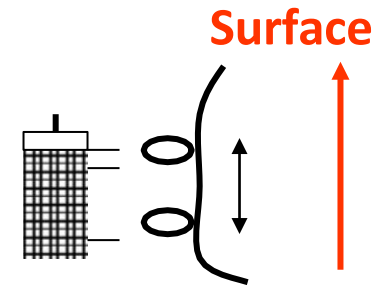
- Deux lignes : 1 pour les métaux (DGT) et 1 pour les composés organiques (POCIS/Membranes)



BOUCLE



DGTs sur support



Cage POCIS ou Membrane

- **En milieu continental : Ligne «métaux» en amont des lignes «organiques» (cages métalliques)**

- Dans le cas de la ligne POCIS/Membranes, du fait du poids des cages, il faudra placer un Nokalon supplémentaire au dessus du dispositif pour assurer la flottabilité de l'ensemble et éviter que la cage soit au contact des sédiments

- *A noter: les cages POCIS et Membranes peuvent être placées sur la même ligne.*

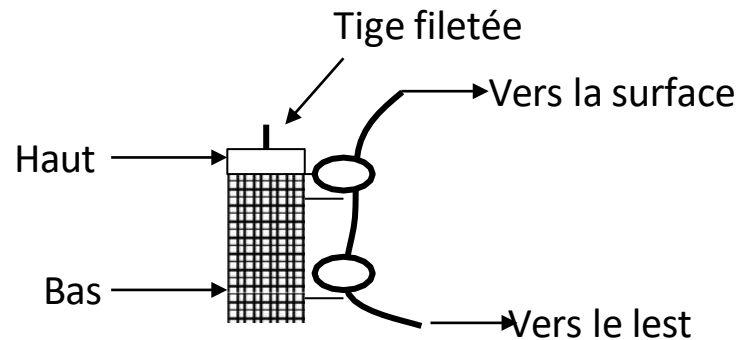


Fixation pour DGT et cages (POCIS et Membranes)

- Les échantillonneurs DGT et POCIS seront fixés aux lignes prévues "au dernier moment", juste avant l'opération de mise à l'eau.
- Fixer le système DGT (sans le sortir des sacs). Laisser en attente dans le sac plastique ouvert.



- Fixer les cages POCIS et Membranes. Attention, fixer en tenant compte de la partie haute et de la partie basse de la "cage"



➤ DGT : Identifier les différents types de DGT



DGT® oxyde de fer

DGT® Chelex

➤ Marquer les supports pour faciliter leur identification



- Déballer la "cage" POCIS sans la sortir du sac plastique.
- Au dernier moment, sortir la "cage" du sac plastique et mettre à l'eau le mouillage

➤ Blanc terrain

Exposé lors du dépôt /retrait des outils
Prise en compte des contaminations du site

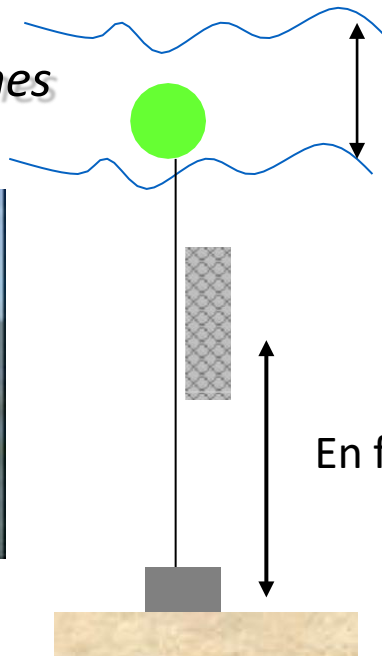


➤ **Transporter sur site dans une glacière (au frais et à l'abri de la lumière) : le panier et la membrane SR témoin XX-T0**

Sur site :

- Mettre des gants nitrile
- Sortir le pot contenant la membrane témoin XX- T0. Enlever le couvercle au moment de l'exposition du panier. Mettre le couvercle et l'aluminium dans le sac plastique
- Sortir le panier du sac plastique
- Juste avant la mise à l'eau, retirer l'aluminium autour du panier (il faut éviter au maximum le contact du panier avec l'air et l'exposition à la lumière)
- Une fois le panier mis à l'eau, refermer le pot contenant la membrane témoin XX- T0 et le remettre dans la glacière
- **Transporter la membrane SR témoin jusqu'au labo dans une glacière (au frais et à l'abri de la lumière) et la stocker au congélateur en attendant la phase de récupération des échantillonneurs**

POCIS/Membranes



En fonction de la sécurité du site

En fonction de la profondeur du site



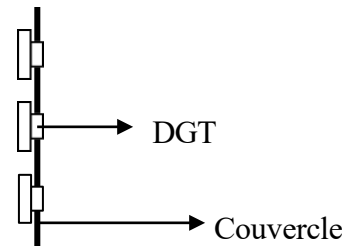
Relever l'heure et la noter sur la fiche terrain



Mesurer les paramètres physico-chimiques de l'eau et les noter sur la fiche terrain

Récupération /Retrait milieu

- Rincer rapidement les DGT (surtout la face "ouverte du DGT") et la face interne du support (=couvercle de la boîte). **NE TENIR QUE LE SUPPORT DES DGT.**
- 2 possibilités : rinçage avec l'eau du milieu ou rinçage avec Eau MilliQ



© Irstea

- Détacher le support DGT du mouillage.
- Remettre le support DGT (DGT vers l'intérieur de la boîte) sur la boîte (*sans la sortir des sacs*), la fermer. Puis refermer les 2 sacs plastique.



Relever l'heure et la noter sur la fiche terrain

Mesurer les paramètres physico-chimiques de l'eau et les noter sur la fiche terrain



© Irstea

- Marquer sur le sac plastique le code station qui devra correspondre à celui qui sera indiqué sur la fiche terrain (les 3 premières lettres par exemple)



© Irstea

- Placer le système DGT double emballé dans la glacière avec des blocs eutectiques



Remplir les fiches terrain



- Marquer sur le sac plastique le code station (par exemple les 3 premières lettres) qui devra correspondre à celui qui sera indiqué sur la fiche terrain
- Mettre dans la glacière (en attendant conditionnement pour retour) dès que possible



© Irstea



© Irstea



© Irstea



Relever l'heure et la noter sur la fiche terrain



Mesurer les paramètres physicochimiques de l'eau et les noter sur la fiche terrain

- Transporter la membrane témoin XX-T0 sur site dans une glacière (au frais et à l'abri de la lumière) + aluminium pour envelopper le panier après récupération

Sur site :

- Mettre des gants nitrile
- Sortir le pot contenant la membrane témoin XX-T0. Enlever le couvercle et laisser le pot ouvert pendant la récupération du panier.
- Sortir le panier de l'eau et l'entourer d'aluminium
- Refermer le pot de la membrane témoin et le ranger dans glacière
- Mettre le panier dans un grand sac plastique.
- **Transporter le panier et la membrane témoin jusqu'au labo dans une glacière (au frais et à l'abri de la lumière)**



Relever l'heure et la noter sur la fiche terrain



Mesurer les paramètres physicochimiques de l'eau et les noter sur la fiche terrain

Au laboratoire, sous hotte

- Mettre des gants nitrile
- Mettre une feuille d'aluminium calcinée sur la paille.
- Prendre le panier, couper le collier (Serflex®) au cutter et ouvrir le couvercle
- Sortir le pot contenant la membrane témoin XX-T0. Enlever le couvercle et laisser le pot ouvert pendant le conditionnement de toutes les membranes
- Prendre un support membrane et le mettre sur l'aluminium calciné
- Prendre le pot de la membrane correspondante. Retirer délicatement la membrane à l'aide des pinces, plier la membrane et la mettre dans son pot
- Reprendre étapes précédentes pour la récupération des autres membranes
- Refermer le pot de la membrane témoin
- ***Stocker les membranes au congélateur (-20°C) dans un grand sac plastique annoté du nom du site***

Selon le niveau du cours d'eau il est nécessaire d'utiliser un bateau ou simplement des waders ou cuissardes pour retirer les échantillonneurs



© Irstea



*Retrait d'une cagette
en cuissarde (Ardèche)*

© Irstea



© Irstea

*Retrait de DGT exposés
dans un grand cours
d'eau à l'aide d'un bateau*



© Irstea

EIP retirés après 14 jours d'exposition dans une rivière

➤ De retour au laboratoire, dans un endroit "propre" (à faire dès que possible, sinon DGT au réfrigérateur, POCIS/membranes au congélateur).

➤ **Les différentes possibilités:**

- 1 Envoyer directement les EIPs sur leurs supports au laboratoire d'analyse
- 2 Récupérer les EIPs et les envoyer au laboratoire d'analyse

➤ **Respecter les consignes et les conditions (Température, temps, etc.) fournies par le laboratoire d'analyse**

↪ **Coordination avec le laboratoire d'analyse** ⇨ **très critique**

Métadonnées Terrain

Elle permet de renseigner les conditions d'exposition des EIP:

- ✓ Caractéristiques du site de déploiement (conditions météo, situation hydrologique, limpidité de l'eau, etc.)
- ✓ Mesures *in situ* effectuées (pH, température eau et air, conductivité, vitesse de courant, concentration oxygène dissous, etc.)
- ✓ Identifications des problèmes rencontrés (disparition d'un EIP, mesure *in situ* non réalisable, etc.)

Cette fiche doit être complétée lors de chaque campagne et associée aux EIP exposés

⇒ Indispensable à la qualification de l'exposition, estimation des concentrations dans le milieu et l'exploitation des données

 FICHE TERRAIN ECHANTILLONNAGE EIP COURS D'EAU (1/2)						
LOCALISATION DE LA STATION						
Code Station : _____		Département : _____				
Coordonnées Géographiques : X : _____		Y : _____		Référentiel : Lambert 93 ☐ WG64 ☐		
Commune : _____		Lieu dit : _____				
Cours d'eau : _____		Usage : _____				
SCHEMA/PHOTOS DU LIEU D'ECHANTILLONNAGE						
ORGANISME DES OPERATIONS D'ECHANTILLONNAGE						
Nom de l'organisme : _____		Téléphone : _____				
		Déploiement EIP		Retrait EIP		
Nom des opérateurs						
Date						
Heure (début/fin)		début : _____ fin : _____		début : _____ fin : _____		
EIP - PHASE TERRAIN						
Port de gants nitriles à usage unique ☐ Oui ☐ Non						
		Déploiement EIP			Retrait EIP	
		DGT	POCIS	SR	DGT	POCIS SR
Type d'EIP (ex : DGT Chelex ou OxFe, POCIS HLB ou Gly, ...)						
Nombre EIP						
Nombre de réplicats						
Profondeur de l'exposition des EIP (m)						
Blanc terrain (oui/non)						
Commentaires (état membranes, biofouling, perte...)						
TRANSPORT DES EIP						
		Avant déploiement			Après retrait	
		Glacière	Véhicule réfrigéré	Température °C	Glacière	Véhicule réfrigéré Température °C
DGT						
POCIS						
SR						
IDENTIFICATION DU LABORATOIRE D'ANALYSES						
Organisme : _____		Téléphone : _____				
NOM ET VISA DU PRELEVEUR						

 FICHE TERRAIN ECHANTILLONNAGE EIP COURS D'EAU (2/2)				
CARACTERISATION DU SITE D'ECHANTILLONNAGE				
<i>Pour chaque critère (libellé court du Sandre), indiquer dans la case le numéro de classification Sandre observé lors du prélèvement en vous référant à la liste des valeurs possibles de la page l'échelle sandre</i>				
	Déploiement EIP		Retrait EIP	
Paramètres	numéro sandre	Commentaires	numéro sandre	Commentaires
Conditions météorologiques				
Présence d'un seuil				
Situation hydrologique apparente				
Aspect des abords				
Irisation sur l'eau				
Mousse de détergents à la surface				
Présence de produits ligneux ou herbacés frais				
Présence de boues organiques flottantes				
Autres Corps				
Teinte de l'eau				
Coloration apparente de l'eau				
Limpidité de l'eau				
Odeur				
Ombre				
Profondeur de l'eau (m) ou valeur échelle limnétrique				
Vitesse du courant estimée (cm/s)		V < 0,05 (N1) 0,05 ? V < 0,25 (N3) 0,25 ? V < 0,75 (N5) 0,75 ? V (N6)		V < 0,05 (N1) 0,05 ? V < 0,25 (N3) 0,25 ? V < 0,75 (N5) 0,75 ? V (N6)
MESURES IN SITU				
Paramètres		Déploiement		Retrait
Température de l'eau	°C			
pH	Unité pH			
Conductivité à 25°C	µS/cm			
Oxygène dissous	mg/L			
Taux de saturation en oxygène	%			
Turbidité	NTU			
OBSERVATIONS STATION PENDANT DEPLOIEMENT ET RETRAIT DES EIP				
<i>Difficultés, remarques concernant les valeurs obtenues in situ, la station de mesure (exemples: casse d'électrode, crue débordante, débordement du lit mineur, travaux sur berge, activités nautiques, présence d'animaux, rivière à sec)</i>				

[illegible][illegible]

Mise à l'eau

Etape 1 : Observer ➔ Décision go/no go

Etape 2 : Sortir l'ensemble du matériel terrain

Etape 3 : Réaliser les mesures in situ

Etape 4 : Réaliser les prélèvements ponctuels si besoin

Etape 5 : Préparer/ Déployer les EIP

Etape 6 : Vérifier la complétude de la fiche terrain

Retrait

Etape 1 : Sortir l'ensemble du matériel

Etape 2 : Observer

Etape 3 : Réaliser les mesures in situ

Etape 4 : Réaliser les prélèvements ponctuels si besoin

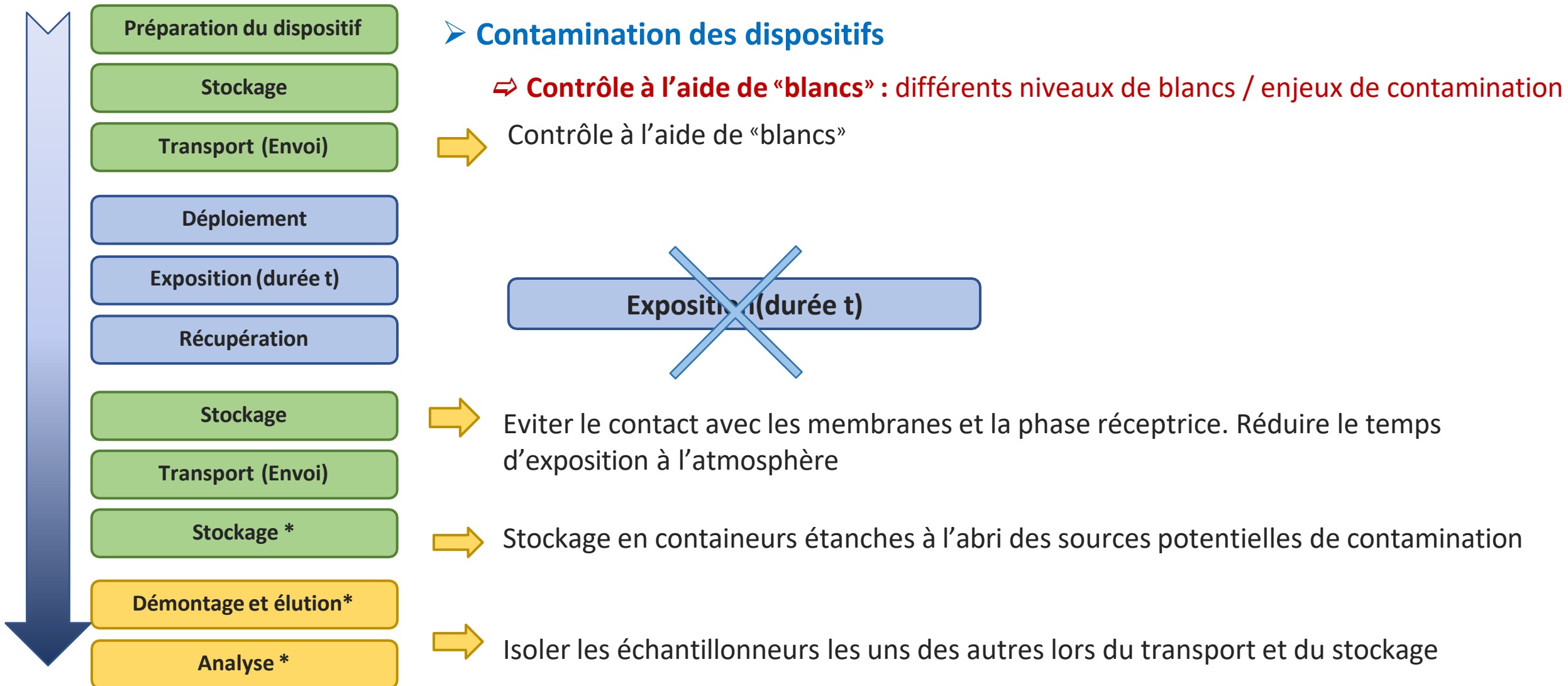
Etape 5 : Retirer les EIP

Etape 6 : Vérifier la complétude de la fiche terrain

Contrôles qualité

- **Enjeux communs à ceux de l'analyse conventionnelle**
 - ⇒ Conditionne l'exploitabilité et la qualité des données
- Mettre en place les bonnes pratiques au niveau prélèvement et analyse laboratoire telles que définies dans les normes ou les guides AQUAREF
- Outils QC : Blancs, Réplicats, Contrôles positifs, Contrôles externes de la qualité
 - ⇒ Certains points spécifiques EIP
 - ↪ A dimensionner selon
 - ✓ Risques substance/EIP
 - ✓ Objectifs de l'étude
 - ↪ A intégrer dès la conception initiale de l'étude

- AQUAREF recommande de dissocier le plan de réalisation des contrôles qualité dans la phase de première mise en œuvre de surveillance par EIP de celui qui pourra être mis en œuvre dès lors que l'assurance de la bonne maîtrise par l'ensemble des acteurs de la chaîne de mesure sera démontrée.
- Dans la phase de première mise en œuvre AQUAREF recommande de consacrer un effort particulier à la mise en œuvre de contrôles qualité sous la forme de blancs terrain et de réplicats de déploiement sur un nombre de stations de mesures représentatives des différents contextes pouvant être rencontrés.
- Si des problèmes importants sont identifiés, le pilote en interaction avec le laboratoire et le préleveur devra proposer des axes d'amélioration. Selon les résultats observés, le pilote en accord avec le demandeur pourra proposer un allègement de ce plan QC.



Les recommandations AQUAREF sont les suivantes :

- DGT et POCIS : Pas d'obligation de réaliser des blancs terrain. La réalisation de blancs terrain peut être utile dans certains cas pour les DGT et les POCIS (substances potentiellement présentes dans l'air ou pour lesquelles de contaminations peuvent être apportées par les opérateurs).
- SR : Des blancs terrain sont à réaliser régulièrement au cours de la campagne. Ils serviront de contrôle qualité globaux pour la campagne et permettront de montrer la maîtrise de l'outil. Cette recommandation spécifique aux SR est liée au fait que ces outils s'intéressent fréquemment à des substances ubiquistes, à de très faibles niveaux de concentration et parfois à des substances volatiles

➤ Variabilité/maîtrise des processus

⇒ **Contrôle à l'aide de «répliquats»** : différents niveaux de répliquats / enjeux

Préparation du dispositif *

Stockage *

Transport (Envoi) *

Déploiement

Exposition (durée t)

Récupération

Répliquats systématiques : à minima double, idéalement 3

Stockage

Transport (Envoi)

Stockage *

Démontage et élution*

Répliquats = CQ laboratoire sur des témoins positifs

Analyse *

- AQUAREF ne recommande pas le déploiement systématique en répliquats pour l'ensemble des EIP.
- Pour les DGT, AQUAREF recommande l'analyse de duplicats à minima au regard des risques de contaminations forts pour certains éléments.

- Préleveur : un maillon encore plus important de la chaîne de mesure EIP vs Ponctuel
- Rôle clé de la prévisite ➡ Maximiser les chances de succès des opérations
- Coordination avec le laboratoire d'analyse = très critique
- Vigilance sur les risques de contamination
- Faire évoluer les pratiques terrain: points spécifiques EIP vs Ponctuel: organisation, anticipation, transport, préparation avant campagnes
- Traçabilité documentaire de l'ensemble des opérations terrain est encore plus importante que pour les prélèvements ponctuels

Site internet www.aquaref.fr

- programme de travail
- plus de 250 documents accessibles

AQUAREF
Laboratoire national de référence
pour la surveillance des milieux aquatiques

Accueil Consortium **Activités** Espace documentaire Liens utiles Textes de référence

Evénements

« mars 2015 »

lun	mar	mer	jeu	ven	sam	dim
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30	31					

Espace réservé

Nom d'utilisateur : *

Mot de passe : *

☐ Créer un nouveau compte
☐ Demander un nouveau mot de passe

Navigation

☐ Agenda
☐ Dernières contributions
☐ Nous contacter
☐ Plan du site

Recherche

☐ Recherche
☐ Recherche thématique
☐ Rechercher une réunion

LES INFOS

AQUAREF

- Accédez en ligne au programme AQUAREF 2014
- AQUAREF : Bilan 2013
- Séminaire AQUAREF du 19 juin 2013 : présentations disponibles ici
- Liste des micropolluants recherchés dans le cadre de l'étude exploratoire 2012 : en savoir plus

Europe

- > Aout 2013 : Directive 2013/39/EU amendant les Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC : substances et NQE
- > rapport du JRC sur l'analyse des substances prioritaires

Formations

- Formation 2015 sur "Les opérations d'échantillonnage en eau souterraine dans le cadre de la surveillance au titre de la DCE" : en savoir plus

A PROPOS D'AQUAREF

AQUAREF, laboratoire national de référence pour la surveillance de la nécessité de renforcer l'expertise française dans le domaine aquatiques à partir de la mise en réseau des compétences et cinq établissements publics directement concernés : BRGM, IFREMER, INERIS, INRAE et LNE.

[En savoir plus](#)

Evénements à venir

- Aucun événement à venir disponible

Fiches substances validées

Nom	Code Sandre
4-(1,1',3,3'-tétraméthylbutyl)-phénol	1959
4-nonylphénol	5474
Alachlore	1101

1 2 3 4 5 6 7 8 9 ...

Un espace dédié aux EIP :
Guides
Calculateurs
Liste des constantes OK
Liste substances/EIP OK