

EXPLOITER/ INTERPRETER LES DONNEES ECHANTILLONNAGE INTEGRATIF PASSIF EIP

OBJECTIFS GENERAUX

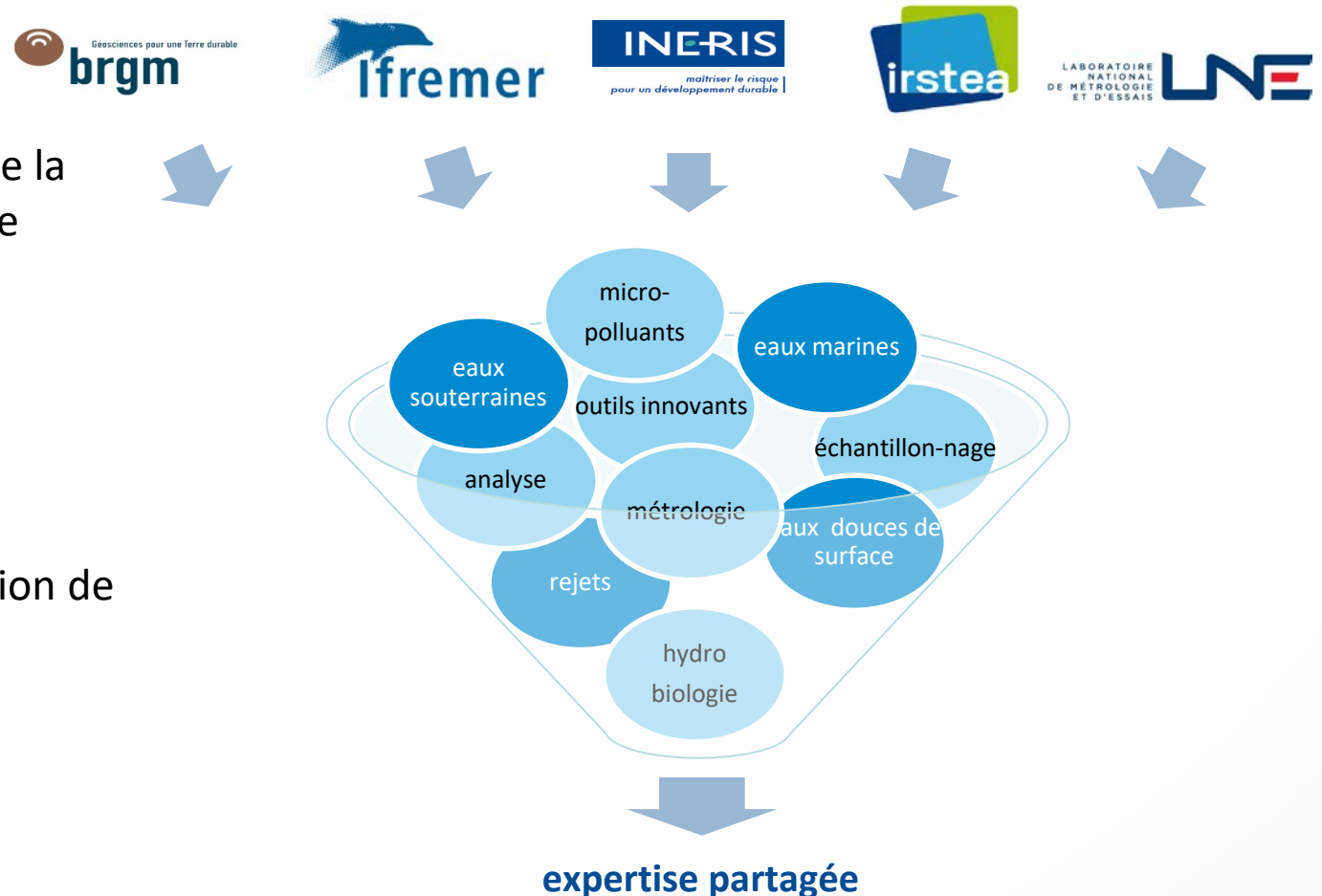
Préparer l'ensemble des opérateurs impliqués dans
la surveillance à la mise en œuvre EIP

Construire les formations de demain

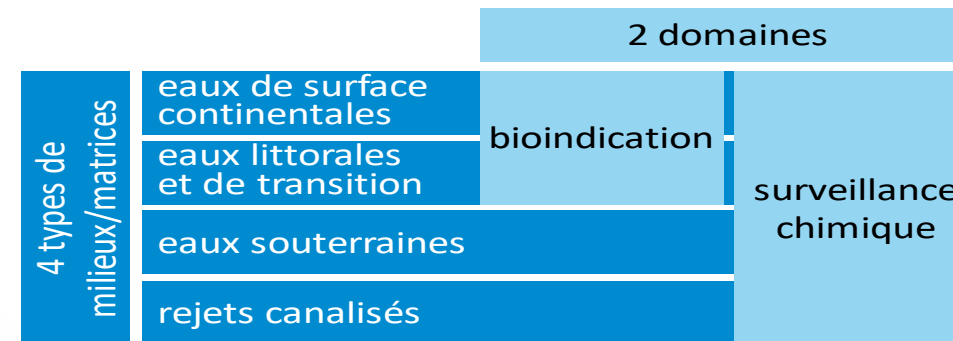
- Jean-Philippe GHESTEM _ BRGM
- Jean-Louis GONZALEZ _ IFREMER
- Sophie LARDY-FONTAN _ LNE
- Baptiste MATHON _ Irstea
- Anne TOGOLA _ BRGM
- Ian ALLAN _ IFREMER-NIVA
- Aymeric DABRIN _ Irstea

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



5 établissements complémentaires



Accompagnement de la surveillance actuelle



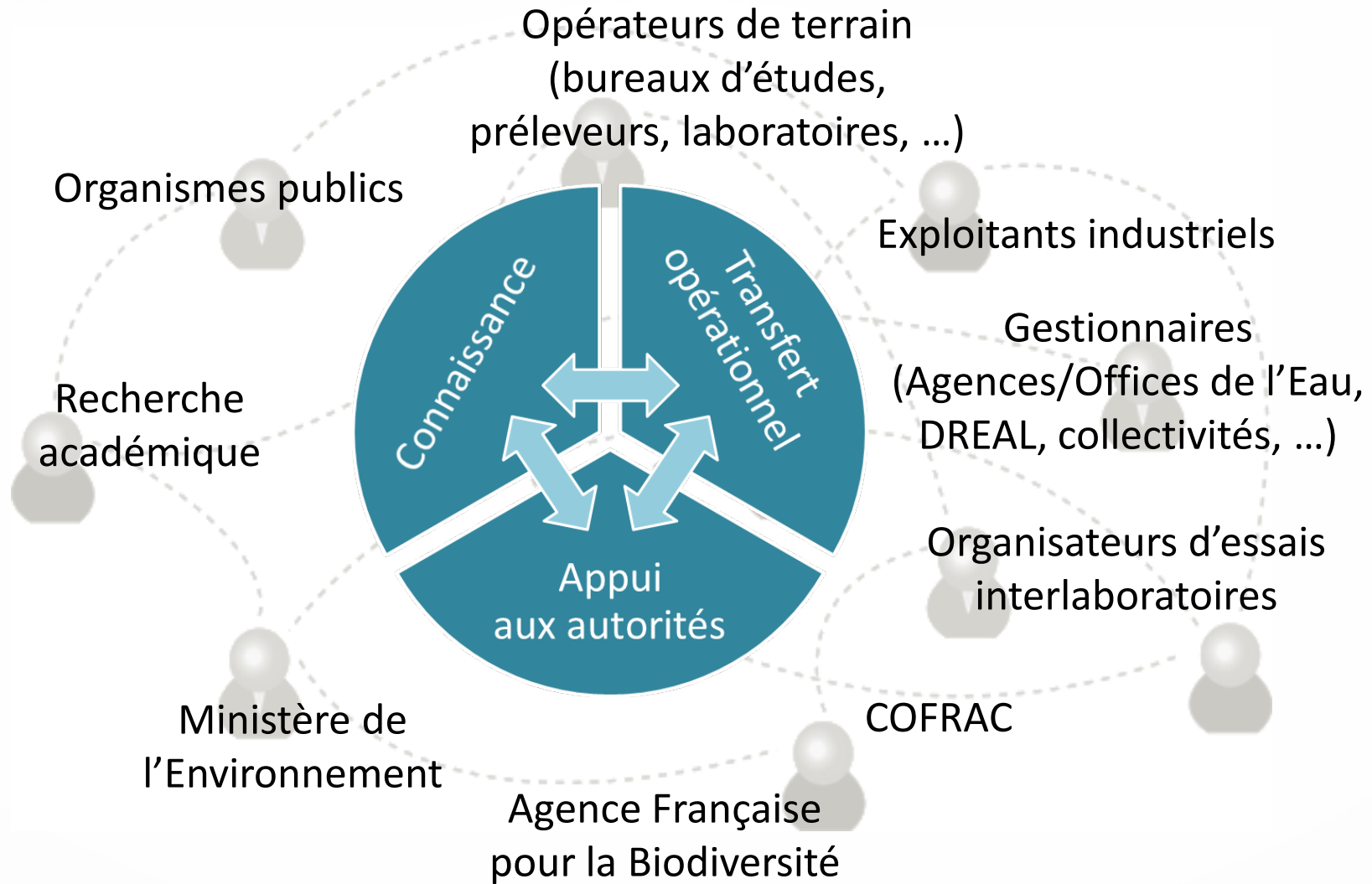
Anticipation de la surveillance future

Recherche et développement

Validation opérationnelle

Transfert

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



Evaluation de la pertinence des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance réglementaire des milieux aquatiques

1^{ère} action : Démontrer in situ l'intérêt de déployer des EIP pour la surveillance dans les milieux aquatiques de substances réglementées (avec NQE_{eau}) ;

2^{ème} action : Organiser les principes d'une surveillance EIP de la qualité chimique des masses d'eau notamment en sensibilisant les acteurs de la surveillance aux EIP classiques.

☞ Cette démonstration *in situ* bénéficie aujourd'hui de la dynamique de mise en place du réseau de surveillance prospective

F-0 : S'approprier les EIP

OBJECTIFS DE SURVEILLANCE

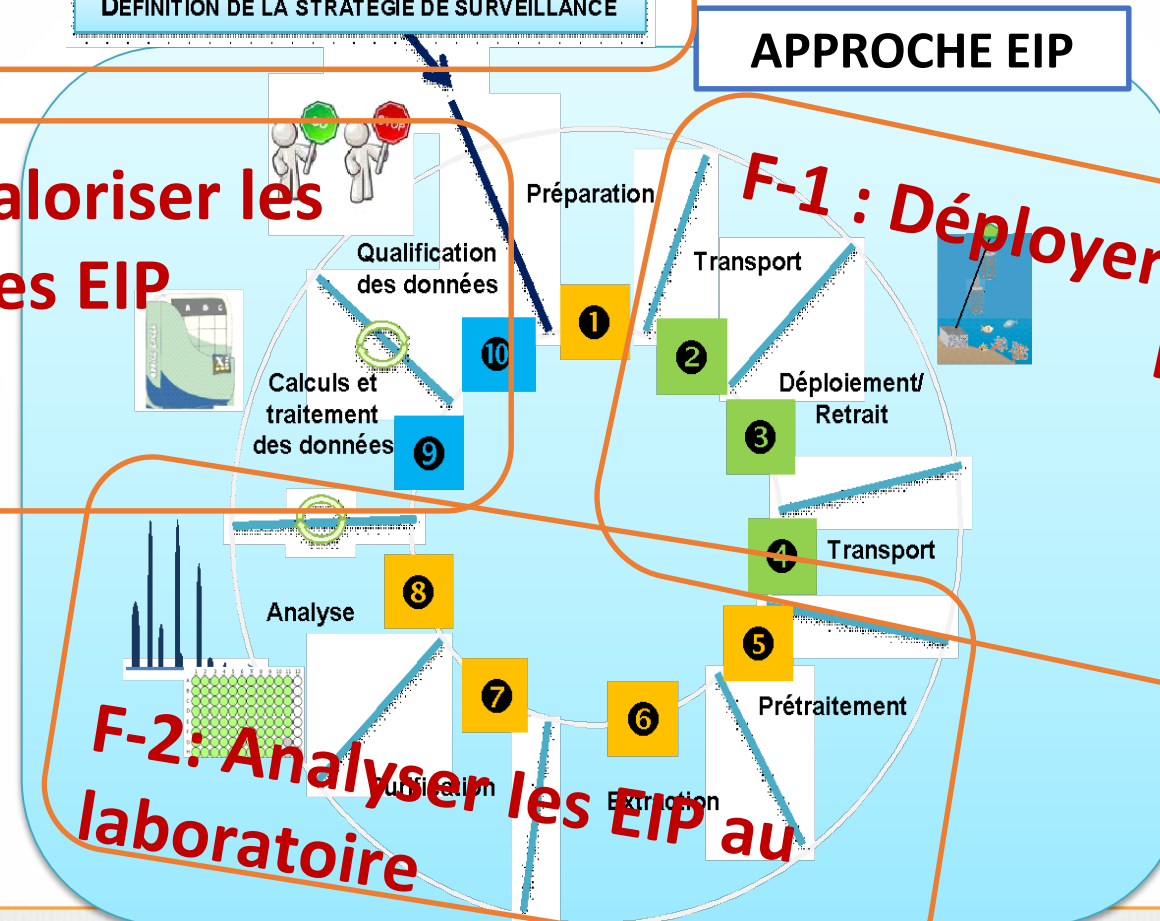
DÉFINITION DE LA STRATÉGIE DE SURVEILLANCE

APPROCHE EIP

F-3 : Valoriser les données EIP

F-1 : Déployer in situ les EIP

F-2 : Analyser les EIP au laboratoire



- Emettre un avis critique sur la pertinence des données EIP et des contrôles qualité associés
- Estimer les concentrations moyennes intégrées à l'aide d'EIP

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

Bien noter que :

- ☐ “Formation pilote”
- ☐ Votre retour est souhaité

Petite synthèse : EIP pour surveillance

➤ Un enjeu de «connaissance»

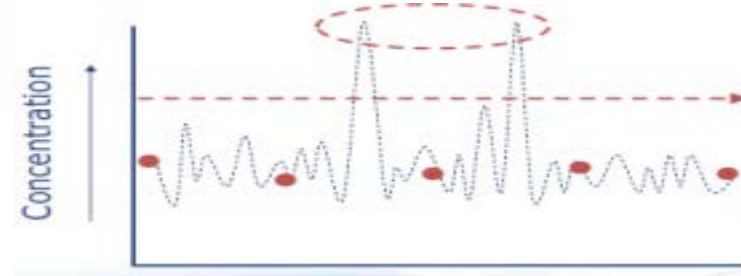
- ✓ Evaluer « au plus vrai » la qualité des masses d'eaux, l'Etat Chimique
- ✓ Obtenir un échantillonnage plus représentatif (dans le temps)
- ✓ Fréquences de détection/substances majoritaires (cartographier les pressions)
- ✓ Suivi de tendance, amélioration de la qualité après mise en œuvre de mesures correctives

➤ Un enjeu du rapportage de l'Etat Chimique et Ecologique

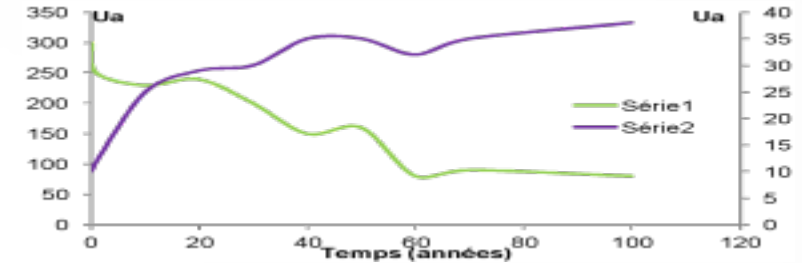
- ✓ Atteindre les limites de quantification (LQ) acceptables (suivant les exigences de la directive européenne 2009/90/CE, dite «QAQC»)
 - ➔ Capacité à répondre aux exigences réglementaires relatives aux Normes de Qualité Environnementale (NQE moyenne annuelle)?
- ✓ NQE concentration maximale admissible non applicable avec les échantillonneurs passifs



Supports alternatifs de surveillance de la qualité des milieux



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



Evaluation de tendances (échelle de temps moyenne)

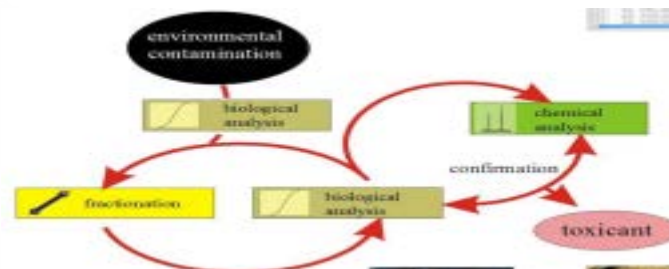
EIP

○ composés organiques

● composés inorganiques



**Screening
Analyse prospective**

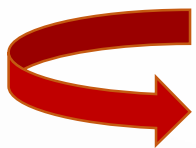


Evaluation des risques



**Specimen Banking
Analyse rétrospective**

- ❑ Echantillonnage dans des endroits éloignés
- ❑ Evite l'échantillonnage de grands volumes d'eau ⇔ ↘ coûts pour le transport et le stockage
- ❑ ↘ LQ/LD ⇔ si présence avérée :
 - Développement d'approche analytique spécifique
 - Nouveau support de surveillance : biote
- ❑ ↗ stabilité des composés ⇔ stockage prolongé dans des conditions contrôlées, analyse en batch, banque d'échantillons
- ❑ ↗ qualité de l'information : diminution de l'influence contamination blanc, meilleure représentativité



Amélioration qualité surveillance

- ☐ Evaluer la présence ou l'absence de substances en conjonction avec le contrôle d'enquête
- ☐ Suivi en tendance
- ☐ Identification des sources de pollution : sources intermittentes ou extrêmement faibles

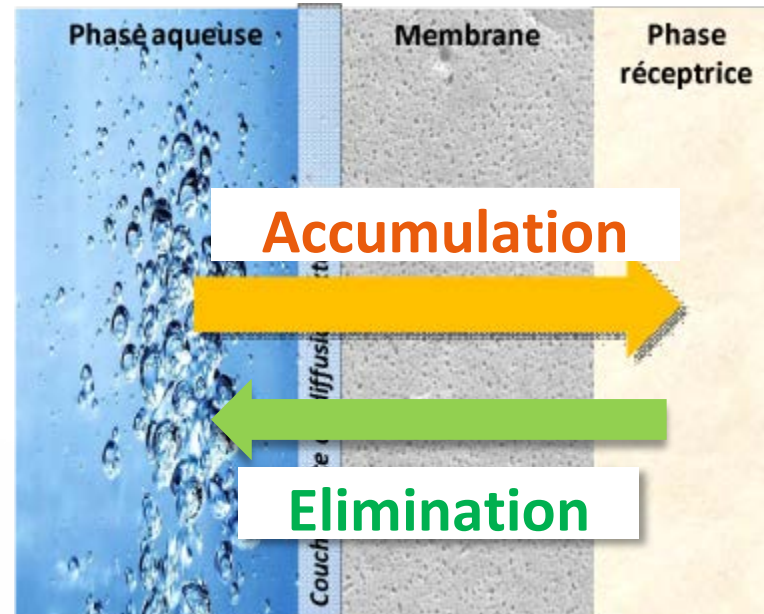


Informations complémentaires permettant d'améliorer les programmes de mesures (POM) mis en œuvre dans les plans de gestion des bassins hydrographiques

- ☐ Confusion au sujet de la pléthore de méthodes et de formats d'EIP qui sont de plus en plus présents dans la littérature
- ☐ Peu d'EIP commercialement disponibles
- ☐ Absence de consensus sur:
 - ✓ Accréditation (et agrément)
 - ✓ Bancarisation (SANDRE, etc.)
 - ✓ Guide technique pour la sélection de PSM et la normalisation norme ISO 5667-23 (2011)
- ☐ Expérience limitée dans l'utilisation et l'analyse des EIP par les laboratoires de routine
- ☐ Incertitude sur le coût par rapport aux bénéfices de leur utilisation dans des contextes de prise de décisions réglementaires
- ☐ Manque de compréhension des avantages limites des EIP par rapport aux méthodes traditionnelles d'analyse par les donneurs d'ordre /décideurs
- ☐ **DCE : eau totale pour les contaminants organiques
< 0,45 µm métaux**

Les grands principes théoriques de l'échantillonnage intégratif passif

- 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**

POCIS

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



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

DGT



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

Membrane silicone

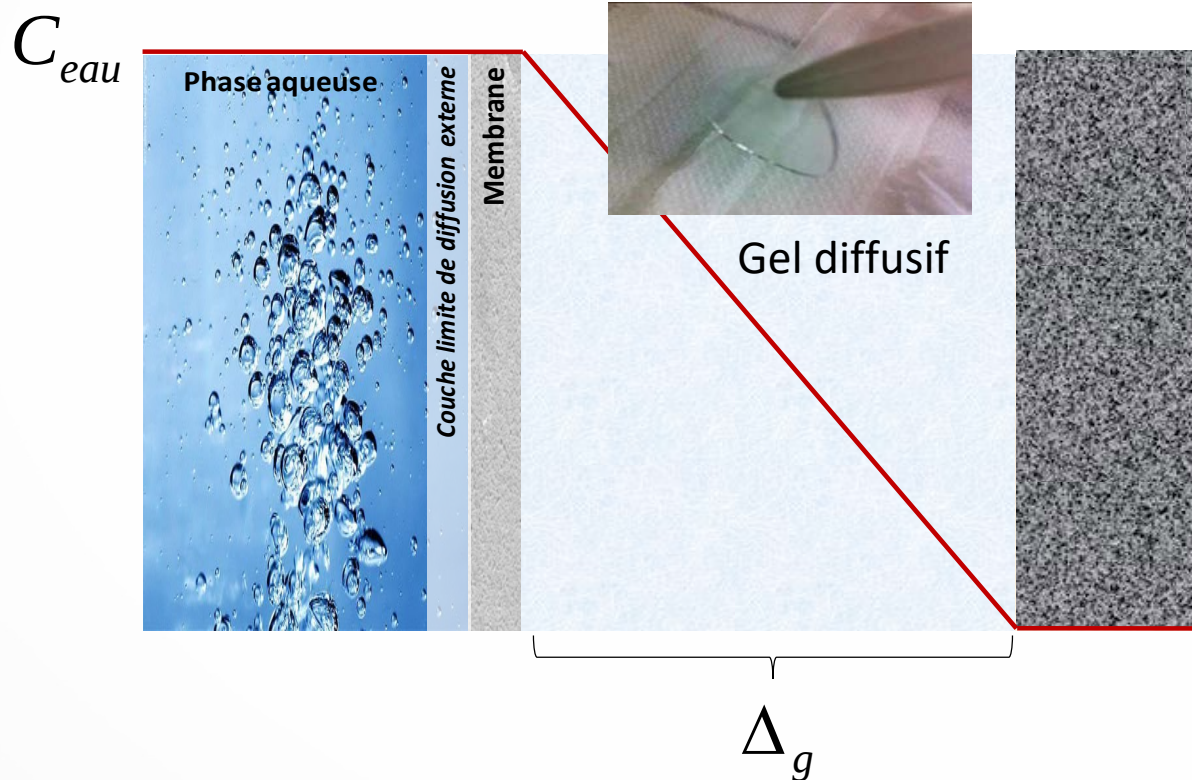
$$3 \leq \log Kow \leq 10$$



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

DGT®

Diffusive gradients in thin films

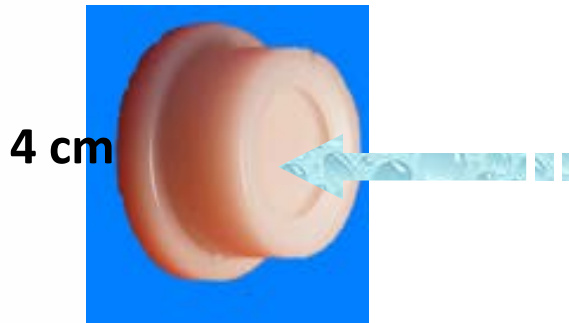


$$C_{eau} = \frac{M_{s(t)} \cdot \Delta_g}{D_g \cdot A \cdot t}$$

C_{eau} concentration dissoute dans l'eau
 $M_{s(t)}$ 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

DGT®

Diffusive gradients in thin films



Diffusion des éléments (fraction «labile»)
Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn...
Hg
As

- Différents DGT : phases réceptrices spécifiques aux différents éléments
- 2 types de gel de porosité différentes mais le plus générique est open pore

Zhang & Davison, Anal Chem (1995)

DGT®

Diffusive gradients in thin films

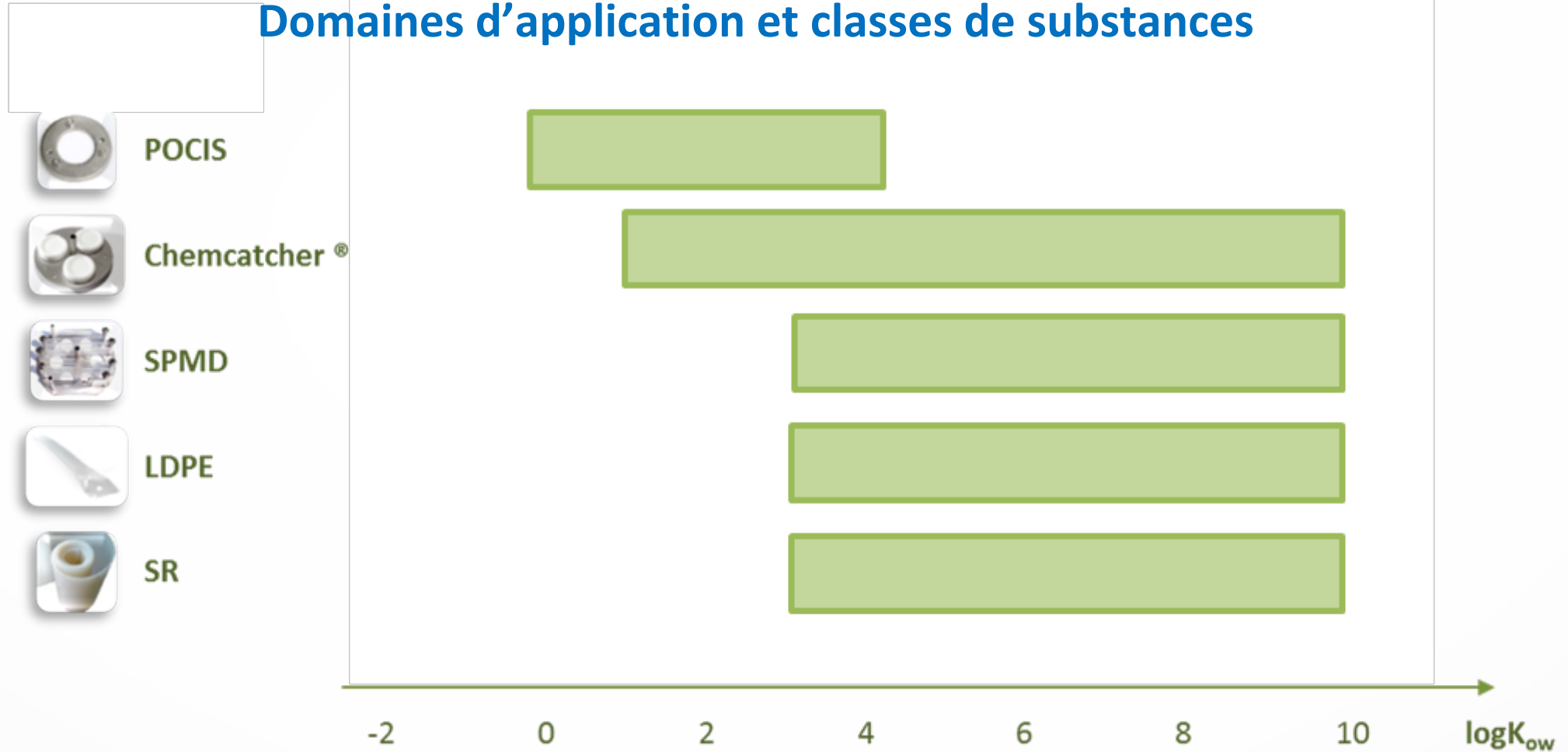
Avantages

- Commercialement disponibles
- Procédures standardisées, fichiers de calculs, constantes disponibles
- Modèle simple et robuste, outil quantitatif

Limites

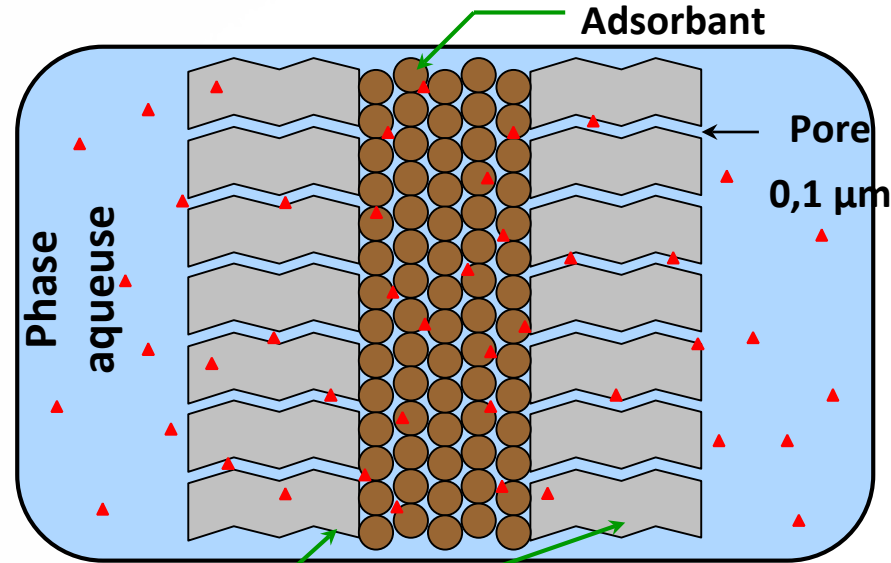
- Différentes configurations :
 - ✓ Au niveau de la porosité (impact fraction échantillonnée)
 - ✓ Au niveau de la phase réceptrice (spécifique cations, mercure, arsenic...)
- Constantes disponibles pour un nombre restreint d'éléments
- Fraction échantillonnée non DCE compatible (fraction «labile»)

Domaines d'application et classes de substances

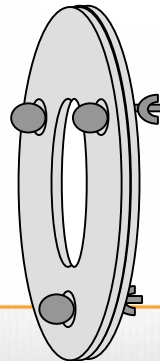


Développé par US Geological Survey

Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)



Membranes
Épaisseur ~ 130 µm
Taille de pores ~ 0,1 µm



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

Alvarez et al., ETC (2004)

POCIS®

Polar Organic Chemical Integrative Sampler

✓ Dispositifs commercialement disponibles (“PHARM”, “PEST”, “Glyphosate”)



➤ Limites

✓ Procédures “standardisées,” fichiers de calculs, constantes ⇨ plus ou moins disponibles

✓ Modèles cinétiques et domaine d’application définis de façon empirique à ce stade (et cinétique composé-dépendante)

✓ Outils encore considérés comme semi-quantitatifs

✓ Fraction échantillonnée non strictement DCE compatible (≈ Substances hydrophiles, principalement présentes en phase dissoute)

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**

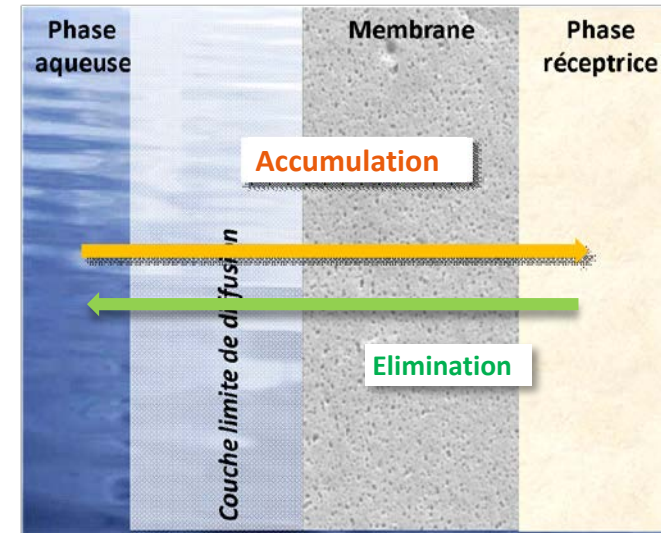
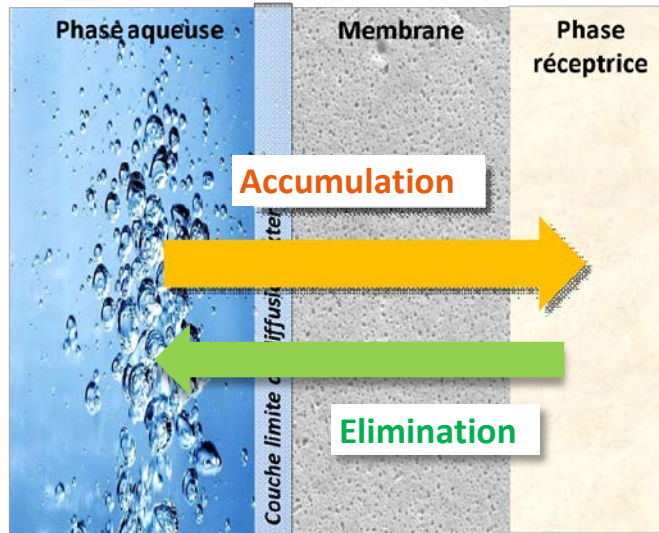
Type membrane polyéthylène ou silicone

- ✓ 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

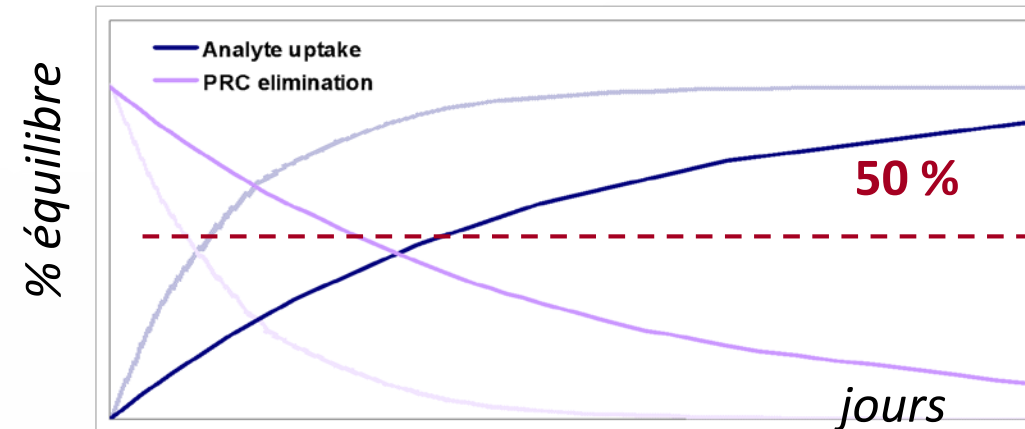


	SPMD	Membrane silicone
Avantages	✓ Commercialement disponibles ✓ Procédures “standardisées”, fichiers de calculs, constantes disponibles ✓ Déployés depuis 20 ans par l’EPA	✓ Manipulation aisée ✓ Modèles cinétiques robustes, constantes disponibles ✓ Existence de CIL
Limites	✓ Fiabilité des modèles cinétiques remise en cause ✓ Fragilité pour manipulation et exposition « in situ » ✓ “Sélectivité” du polyéthylène ✓ Etapes de purifications complexes ✓ Fraction échantillonnée non DCE compatible	✓ Variabilité des matériaux (nombreux fournisseurs) ✓ Constantes disponibles pour un nombre restreint de substances ✓ Préparation avant déploiement complexe ✓ Procédures et fichiers de calculs à “standardiser “ ✓ Fraction échantillonnée non DCE compatible

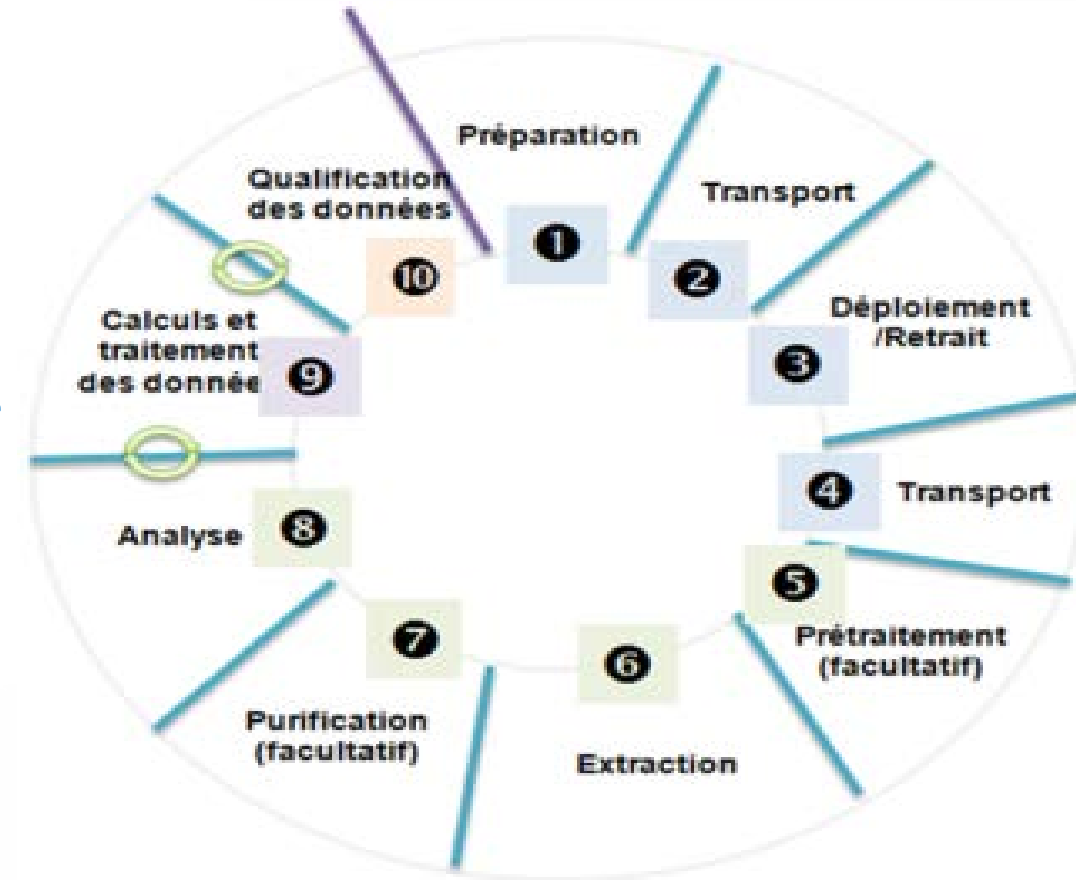
APPROCHE PRC : PERFORMANCE REFERENCE COMPOUND



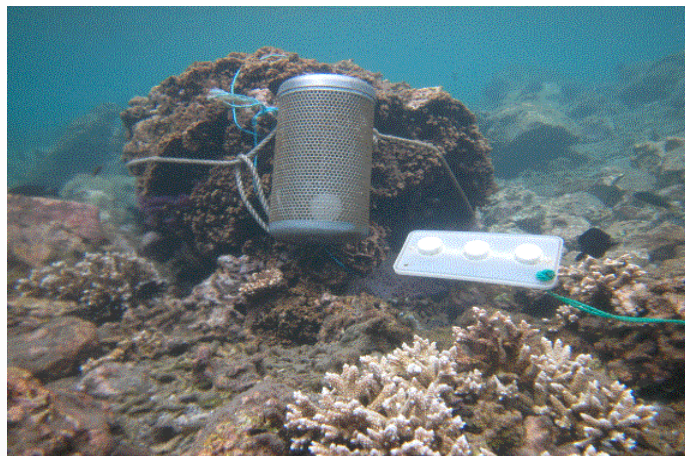
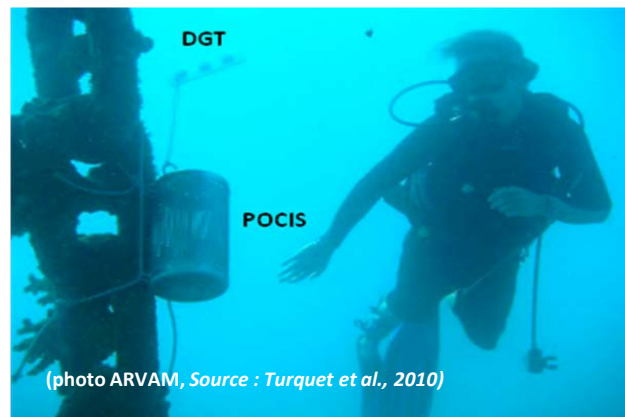
- PRC ≈ étalons internes de la phase d'échantillonnage, absents du milieu et "analogues" aux composés accumulés
- ⇒ Le taux d'élimination va permettre de recalculer R_s *in situ*



- 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 la chaine de mesure pour la surveillance de l'air



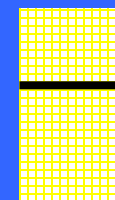
Quelques illustrations de déploiement en milieu marin



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

Pose à BM

Point GPS précis



DGT
POCIS

Quelques illustrations de déploiement en milieu continental

Eaux de surface



© Irstea



© Irstea



© Irstea

Eaux souterraines



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

➤ POCIS

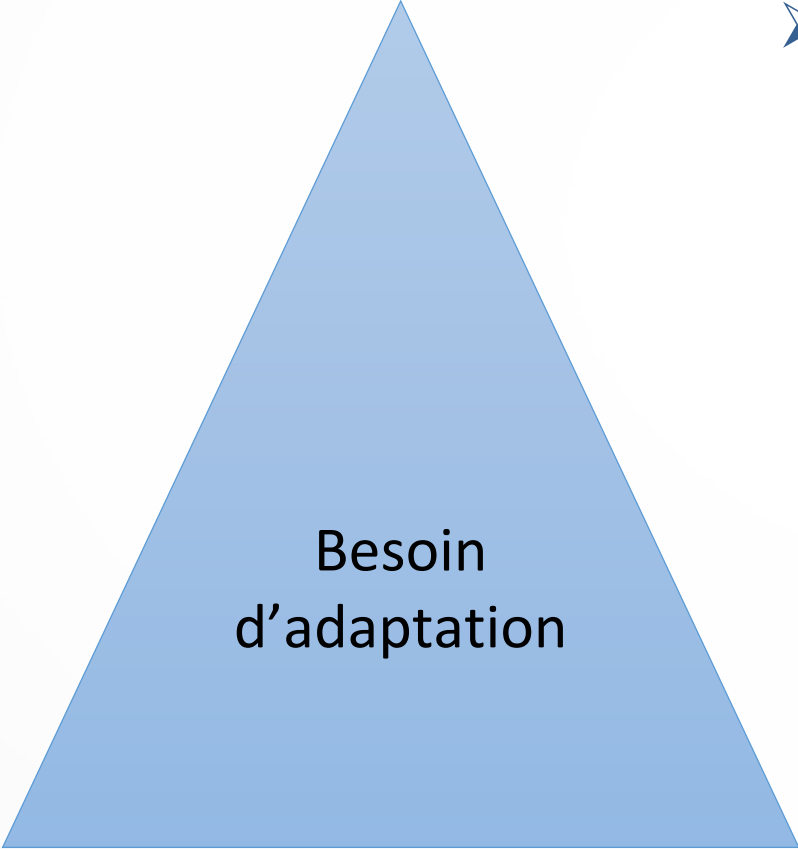
- ✓ Principe de l'extraction en phase solide déjà maîtrisé par les laboratoires
- ✓ Analyse conventionnelle pour les laboratoires
- ✓ Vigilance sur les effets matriciels et l'usage d'étalons internes

➤ 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



Besoin
d'adaptation

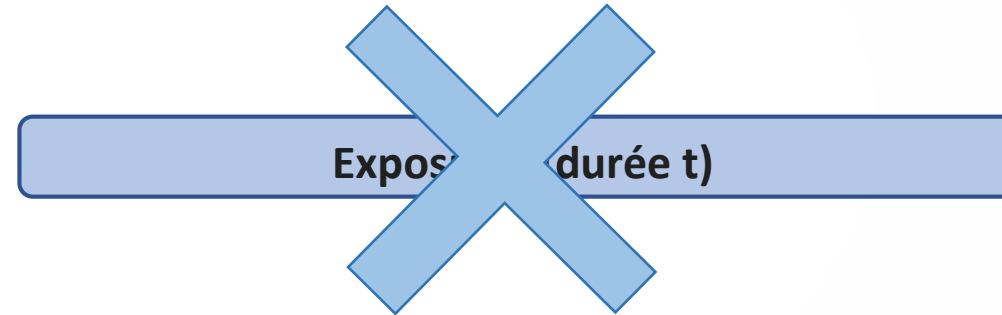
Contrôles qualité

- **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

➤ Contamination des dispositifs

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

➡ Contrôle à l'aide de «blancs»



➡ Eviter le contact avec les membranes et la phase réceptrice. Réduire le temps d'exposition à l'atmosphère

➡ Stockage en containers étanches à l'abri des sources potentielles de contamination

➡ Isoler les échantillonneurs les uns des autres lors du transport et du stockage

Préparation du dispositif

Stockage

Transport (Envoi)

Déploiement

Exposition (durée t)

Récupération

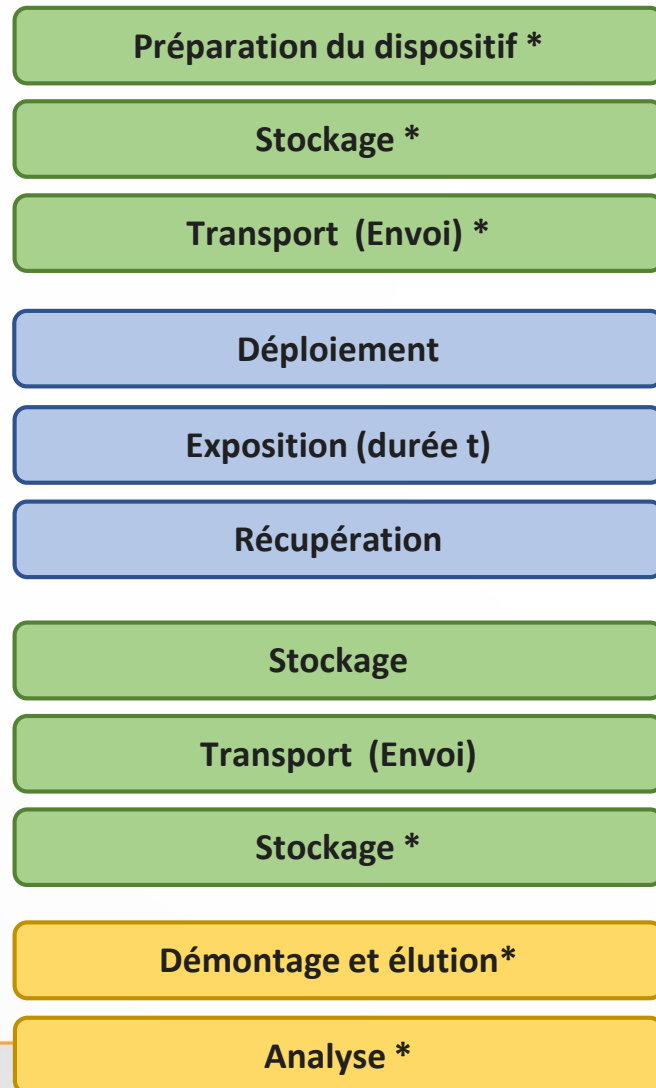
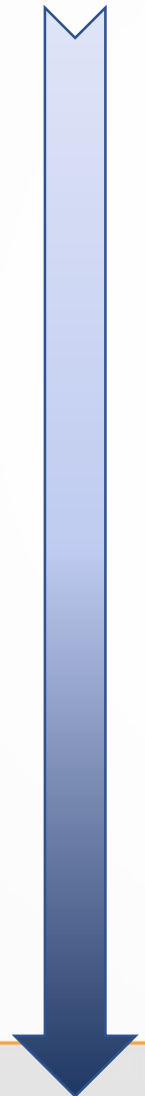
Stockage

Transport (Envoi)

Stockage *

Démontage et élution*

Analyse *



➤ Variabilité/maîtrise des processus

⇒ **Contrôle à l'aide de "répliquats"** : différents niveaux de replicats / enjeux

Répliquats systématiques : à minima double, idéalement 3

Répliquats : points à affiner suite au REX exercice de démonstration national

Répliquats = CQ laboratoire sur des témoins positifs

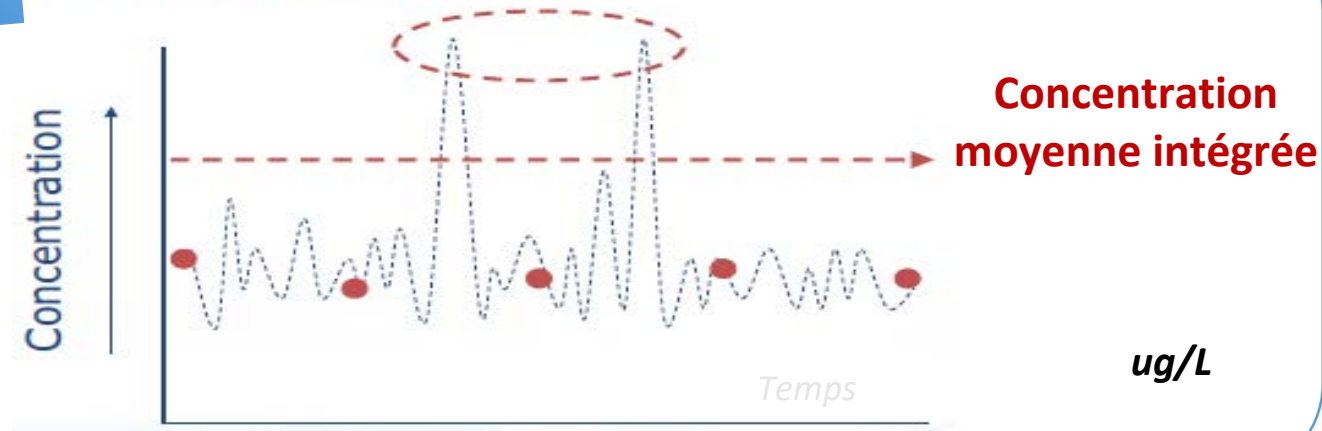
De la mesure dans l'outil à l'estimation de la concentration milieu



Quantité/ EIP

EQUATION / CALCUL

Concentration milieu estimée



➤ Pré-requis

- ✓ Suppose une accumulation de la substance unidirectionnelle, linéaire, intégrative pendant l'ensemble de la période de déploiement
- ✓ Dans la phase linéaire d'accumulation, 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

➤ Pour chaque substance :

- ✓ En général, un paramètre d'étalonnage spécifique au type d'outil et au site
 - ➔ Obtenu de différentes manières, en fonction du type d'EIP, des conditions d'échantillonnage et de déploiement
- ✓ Une valeur spécifique à la substance en fonction de ses propriétés physicochimiques et des variables environnementales telles que la température de l'eau et les conditions hydrodynamiques

➤ Certains outils peuvent utiliser des composés de référence de performance (PRCs) pour corriger le coefficient global de transfert de masse pour les fluctuations des conditions environnementales

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

- Des discussions en cours avec le SANDRE pour définir les formats d'échanges de données
- Une réflexion nationale sur les données à bancariser



Scénarii d'échange au format XML EDILABO actuel en avril 2019 et testés dans le cadre de l'exercice RSP

- Des discussions en cours avec le COFRAC
- Une réflexion nationale sur les besoins d'accréditation en lien avec besoins de la surveillance



Rédaction d'une proposition GTA par AQUAUREF

➤ **Norme 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

➤ **« Méthode pour la mesure de concentration en métaux après échantillonnage passif par gradient diffusif en couche mince – résine de type chélatante »** lancement des actions en normalisation T91F, T91G et T 91E

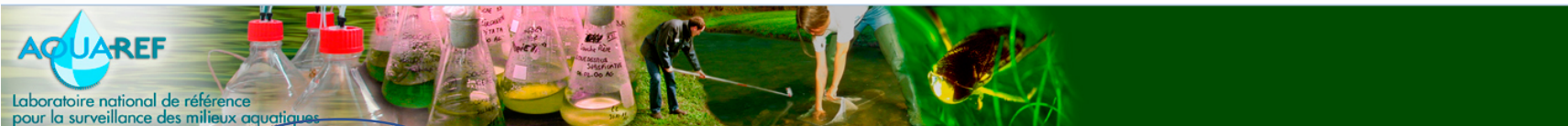
⇒ norme échantillonnage+analyse+expression des résultats

➤ **En 2019 , dans le cadre du RSP-EIP, AQUAREF produira**

- Lignes directrices et recommandations pour les opérationnels (2018-2019) : REX des campagnes RSP-EIP
- Guides de bonnes pratiques



- ✓ Révision des normes existantes
- ✓ Propositions de Fascicules Documentaires



AQUAREF
Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques

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

Evènements

« mars 2015 »

lun	mar	mer	jeu	ven	sam	dim
	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 de cinq établissements publics directement concernés : BRGM, IF

[En savoir plus](#)

Evènements 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 ...

- programme de travail

- plus de 250 documents accessibles

Site internet www.aquaref.fr

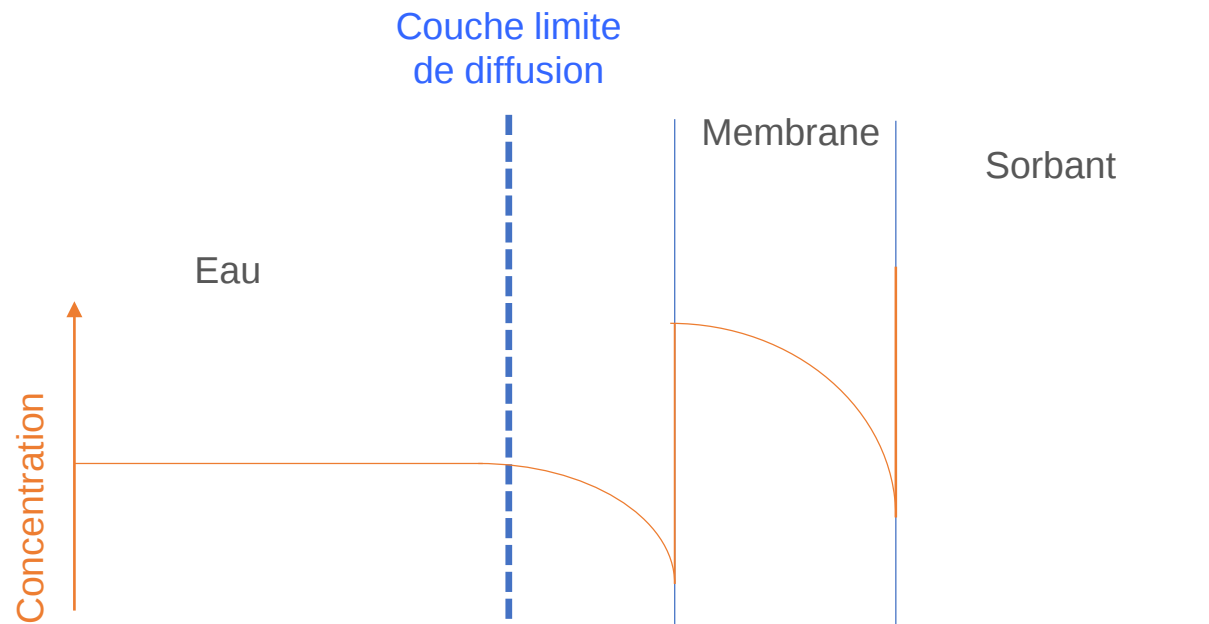
Calcul pour les Membranes silicone (SR)

- En règle générale, les membranes silicone sont utilisées pour les molécules hydrophobes ($\log K_{ow} > 3$)
- Principe basé sur l'utilisation de polymères ayant la capacité d'absorber les composés d'intérêt
- Les composés ont une plus grande solubilité dans le polymère que dans l'eau
- Cette affinité est explicitée par le coefficient de partage polymère-eau (K_{pw}):

$$K_{pw} = S_{\text{Polymère}} / S_{\text{eau}} \quad (S = \text{solubilité})$$

Processus de **sorption** et **diffusion** qui contrôlent l'accumulation

Vision conceptuelle



Le mode de fonctionnement des outils étant basé sur l'absorption et la diffusion, il est possible de **modéliser** l'accumulation, afin d'identifier les facteurs physiques, mesurables (expérimentalement) permettant le calcul de concentration, des ng/g dans les membranes au ng/L dans l'eau

1^{ère} loi de diffusion de Fick:

Le flux d'une substance (J) entre deux points est proportionnel au gradient de concentration entre ces deux points:

$$J = k\Delta C$$

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

Avec :

J = flux de matière

D = coefficient de diffusion

dC/dx = gradient de concentration

k = coefficient de transfert de masse

- Le taux d'accumulation R_s est proportionnel à k_o *tel que*

$$R_s = A k_o$$

k_o = Le coefficient de transfert de masse global ($m s^{-1}$)

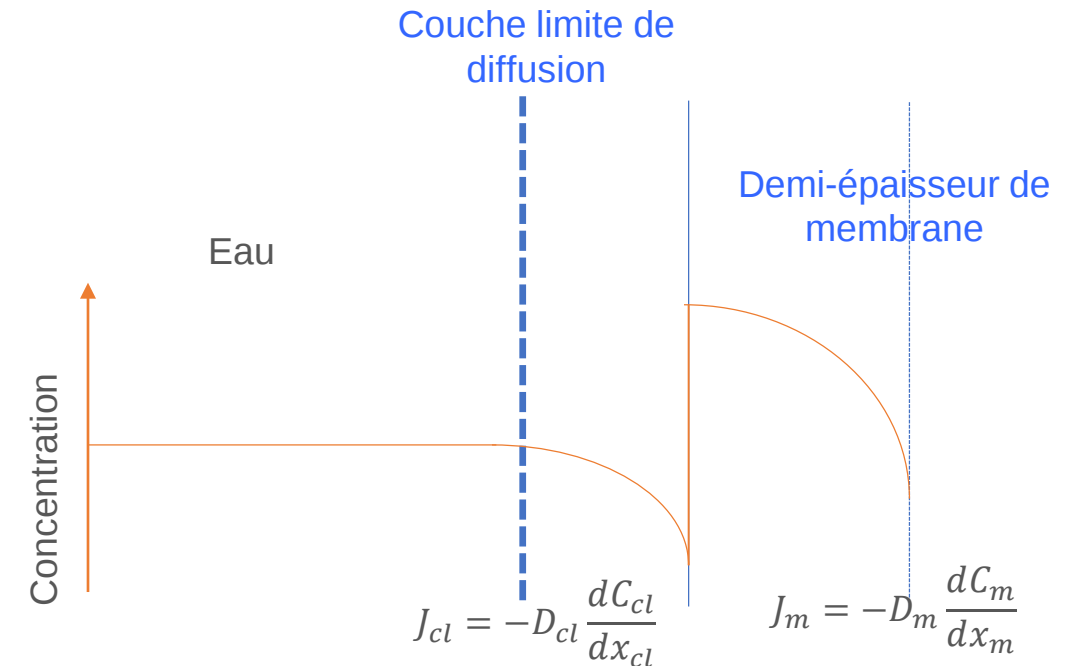
- Modèle additif de résistances au transfert de masse pendant l'accumulation :

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{K_{mw} k_m}$$

Où:
 k_{mw} = coefficient de transfert de masse dans la membrane
 k_w = coefficient de transfert de masse dans la couche limite de diffusion

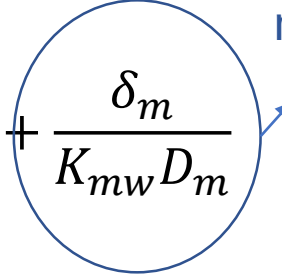
$$\frac{1}{k_o} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_m}{K_{mw} D_m}$$

L'étalonnage de l'échantillonneur consiste à mesurer K_{mw}/K_{pw} et D_m/D_p



- Lorsque la résistance au transfert de masse dans le polymère est non-négligeable

→ Modélisation et mathématiques compliquées

$$\frac{1}{k_o} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_m}{K_{mw} D_m}$$


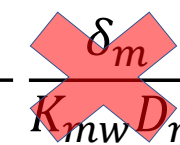
Quand ce terme est non-négligeable

- Lorsque la résistance au transfert de masse dans le polymère est négligeable

→ Transport à l'extérieur de la membrane (diffusion dans la couche limite..) est prépondérant

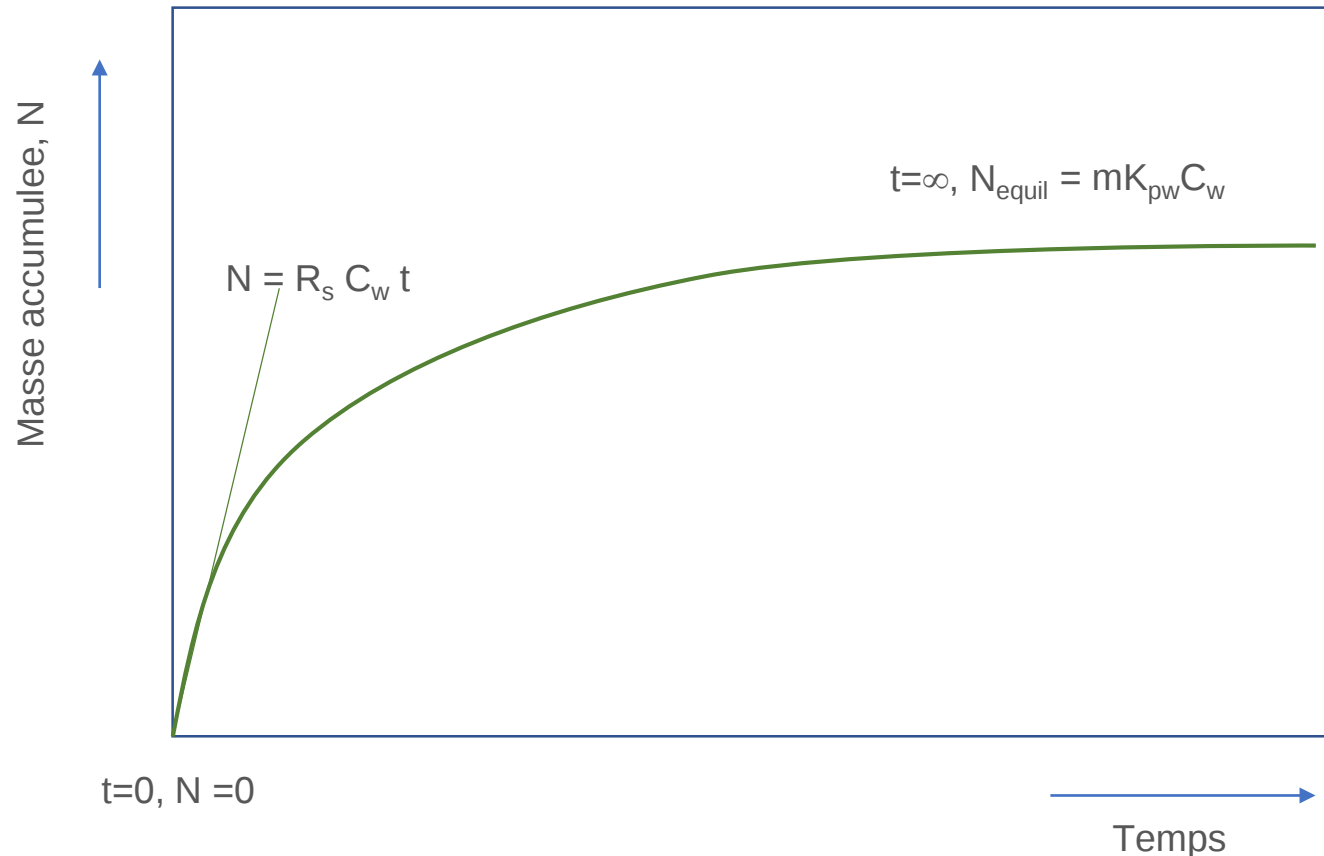
$$\frac{\delta_w}{D_w} \gg \frac{\delta_m}{K_{mw} D_m}$$

→ Mathématiques relativement plus simples

$$\frac{1}{k_o} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_m}{K_{mw} D_m}$$


terme négligeable

Accumulation de contaminants dans le temps



Cinétique d'accumulation de 1^{er} ordre:

$$N = N_{equil}(1 - \exp(-k_e t))$$

Avec le taux d'accumulation R_s calculé à partir de k_e la constante de 1^{er} ordre:

$$R_s = mK_{pw}k_e$$

Où

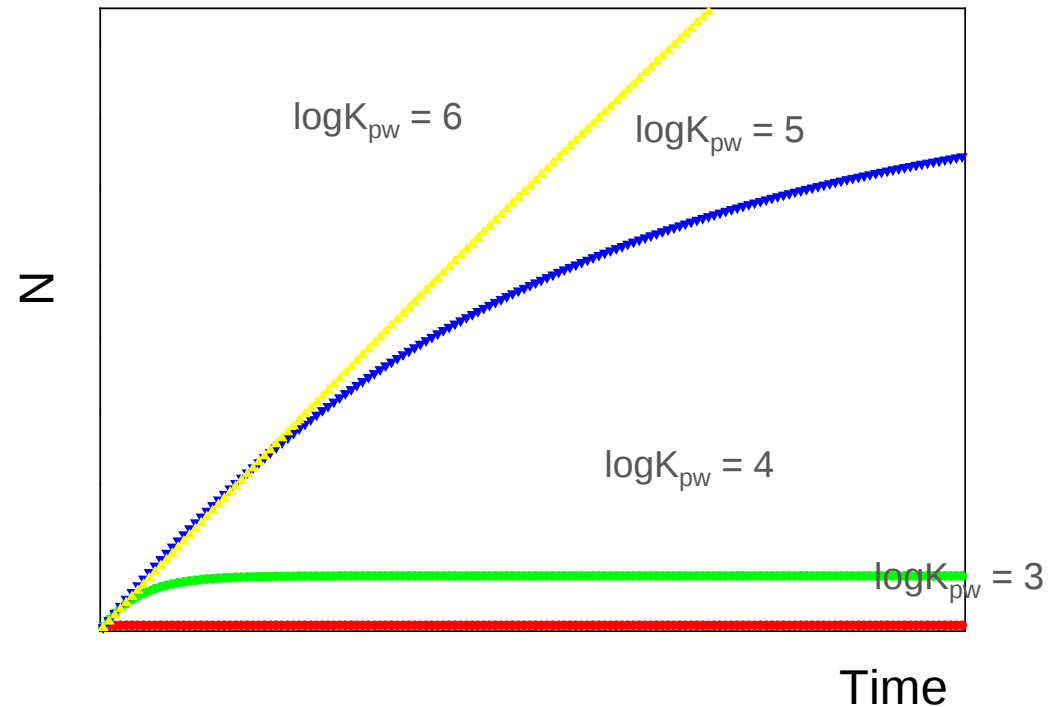
N = masse de composé accumulée

N_{equil} = masse de composé accumulée à l'équilibre

t = temps

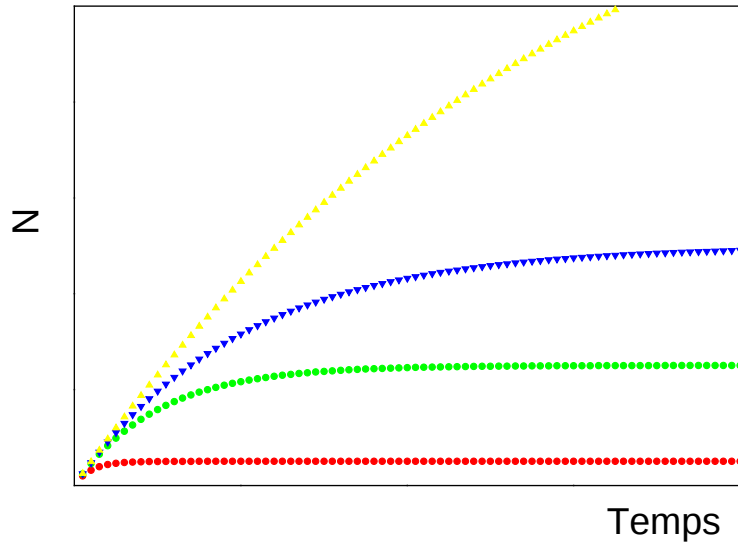
m = masse de l'EIP

Relation entre accumulation d'un composé dans le temps et valeur du $\log K_{pw}$ pour une concentration constante du composé dans l'eau



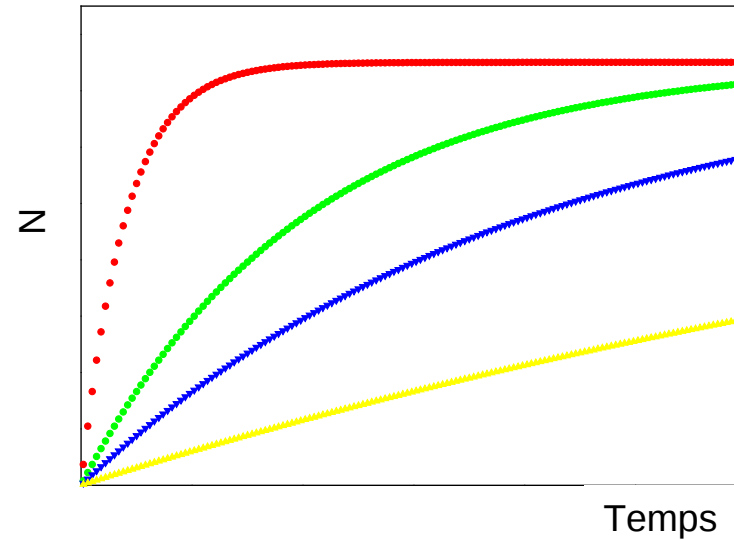
Spécifique à un couple « composé/polymère »

Influence de la géométrie de la membrane silicone



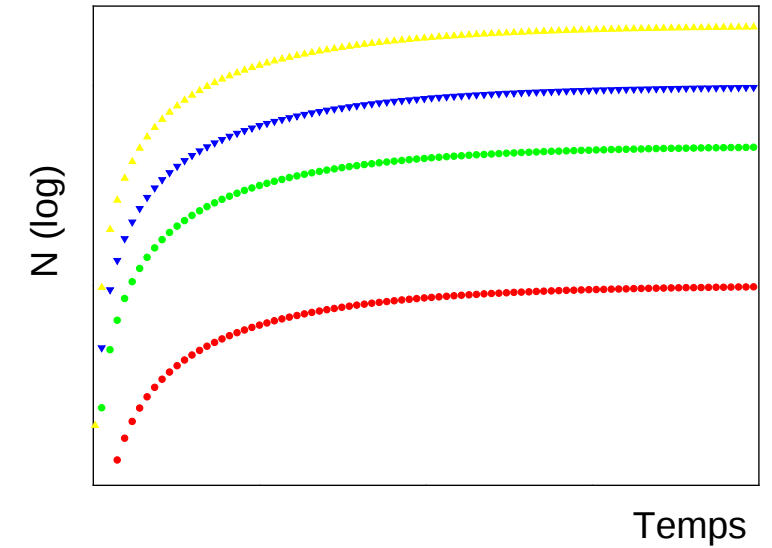
Si épaisseur $\nearrow$
(surface constante)

$R_s = \text{cste}$
 t_{equil} et $N_{\text{equil}} \nearrow$



Si surface $\nearrow$
(volume constant)

$R_s \nearrow$
 $t_{\text{equil}} \searrow$
 $N_{\text{equil}} = \text{cste}$



Si surface $\nearrow$
(ratio masse/surface constant)

R_s et $N_{\text{equil}} \nearrow$
 $t_{\text{equil}} = \text{cste}$



Importance de bien définir le type, la configuration et le format des membranes silicone car les valeurs obtenues sur un outil ne sont pas facilement transférables

AQUAREF a choisi d'utiliser pour l'exercice de démonstration une membrane silicone de Specialty Silicone Products Inc., la SSP-M823

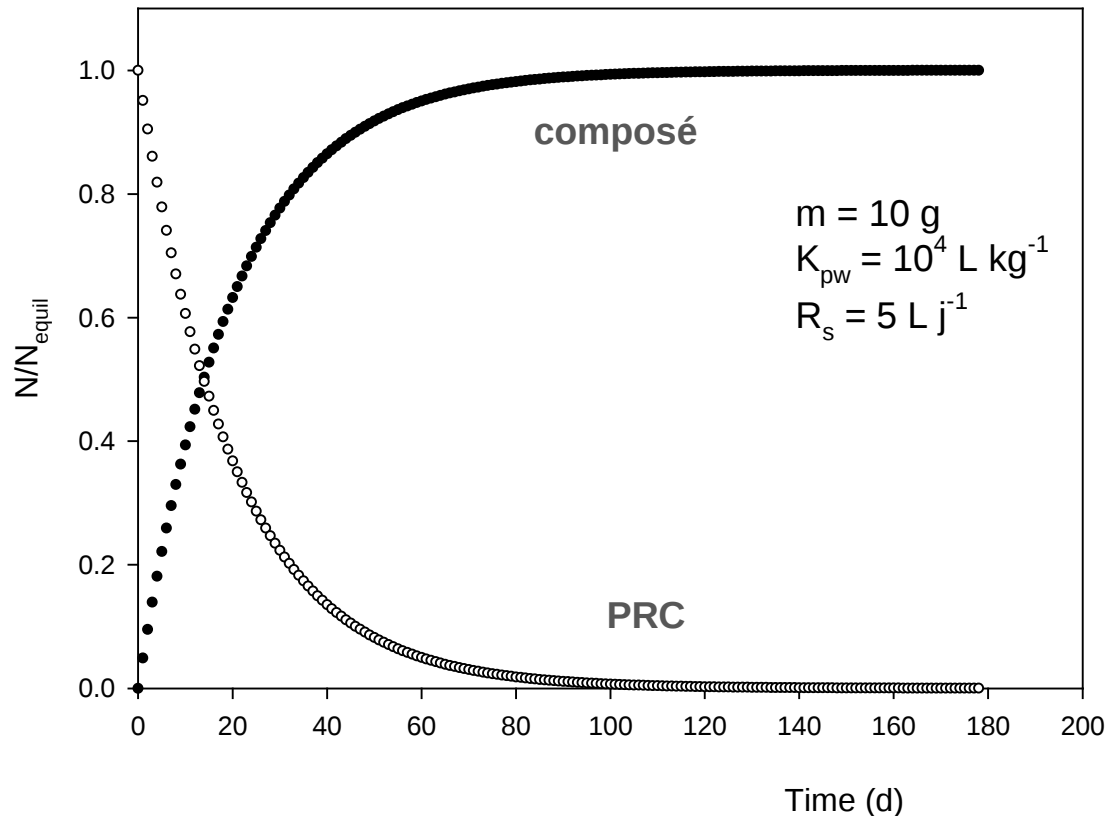
Polydimethylsiloxane (PDMS)



Découpage de bandes de 1m de long, 3 cm de largeur et avec une épaisseur de 250 μm pour un poids nominal de 10 g

PRC: Performance Reference Compounds

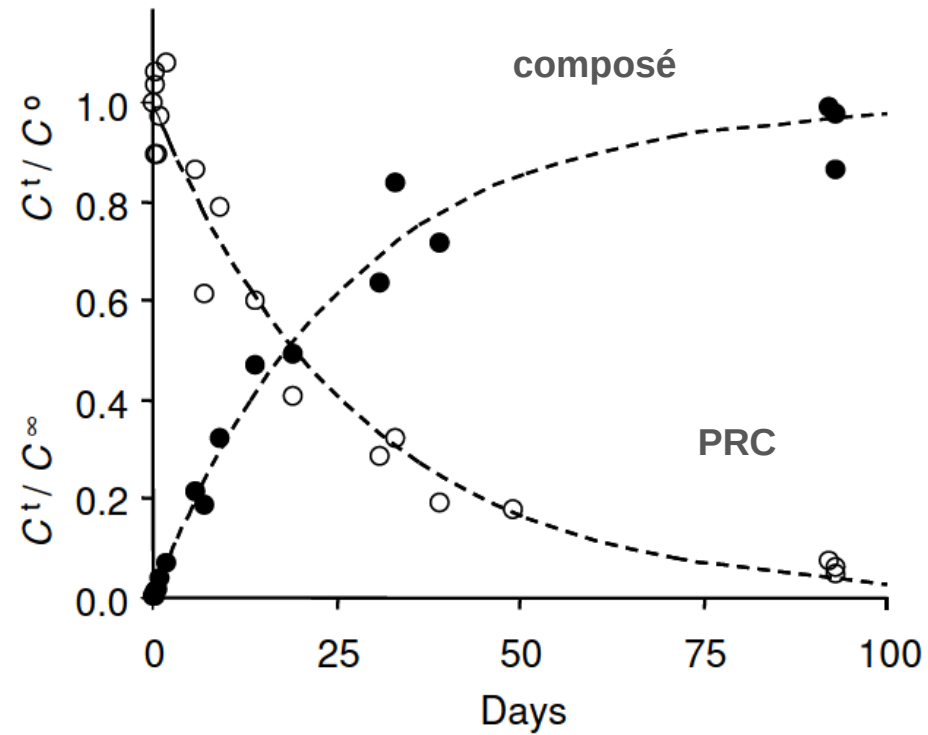
- Des composés non-présents dans l'environnement, dopés dans les échantillonneurs avant leur déploiement
- Echange isotropique: La dissipation de composés dopés dans les échantillons suit les même processus que l'accumulation des molécules d'intérêt : les cinétiques de dissipation de PRC permettent d'obtenir de l'information sur les cinétiques d'accumulation *in situ*
- Souvent des isotopes (deutérés ou ^{13}C) des molécules d'intérêt
- Des molécules suffisamment persistantes pour être certain que leur disparition ne soit liée qu'à l'échange avec l'eau et non à d'autres phénomènes (bio ou photo-dégradation...)



La dissipation du PRC est comparable à l'accumulation de la molécule d'intérêt

→ Permet d'évaluer le degré d'équilibre atteint lors de l'accumulation

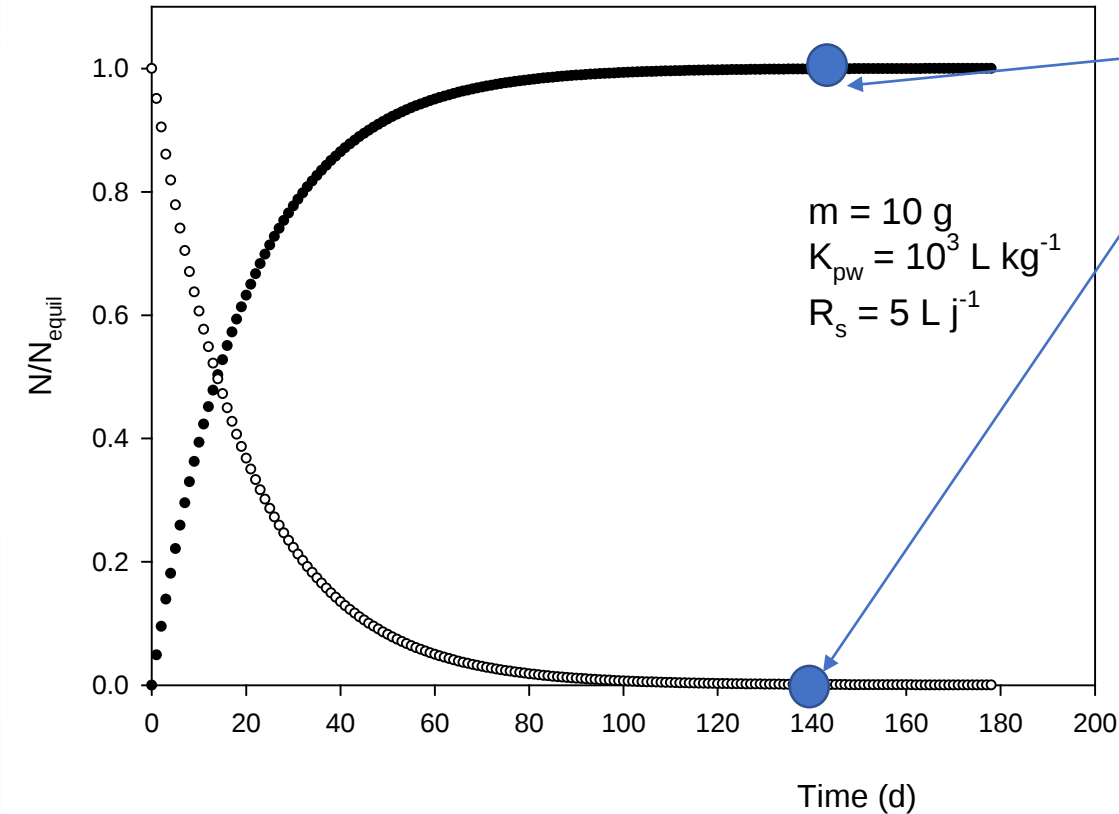
Cas hypothétique où le PRC est l'analogue deutéré de la molécule d'intérêt avec des K_{pw} pratiquement identiques



Exemple expérimental pour le chrysène et le chrysène- d_{12} lors d'un étalonnage en laboratoire*

*Taken from Rusina (2009) Magnifying passive sampling aspects. PhD Thesis

Cas hypothétique où le PRC est l'analogue deutéré de notre molécule avec des K_{pw} pratiquement identiques
Cas « à l'équilibre »



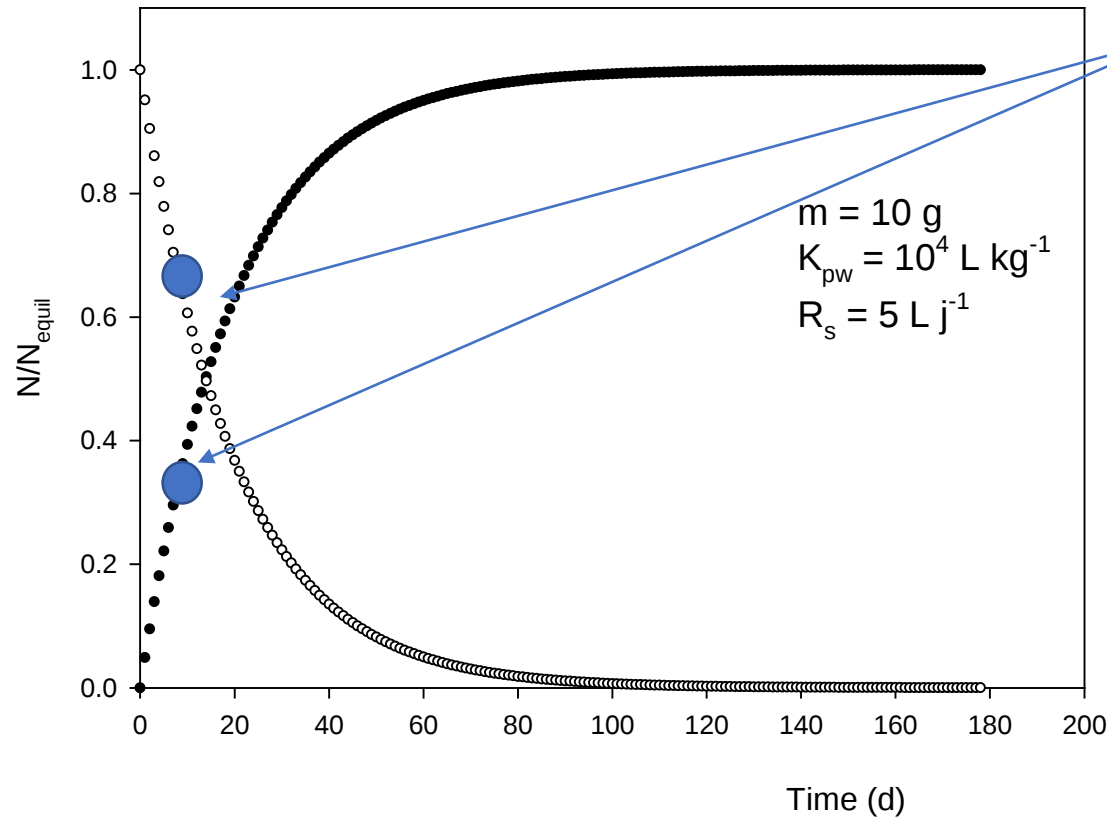
La dissipation (presque) complète du PRC nous indique que nous échantillonnons à l'équilibre

Le calcul d'une concentration moyenne intégrée représentative de la période entière de déploiement n'est pas réalisable

La concentration dans l'eau pour les derniers jours de déploiement peut donc être calculée:

$$C_w = \frac{N_{equil}}{mK_{pw}}$$

Cas hypothétique où le PRC est l'analogue deutéré de notre molécule avec des K_{pw} pratiquement identiques
Cas « dans la zone d'accumulation linéaire »



La dissipation du PRC nous indique que nous échantillonnons de manière linéaire/intégrative:

Calcul de la constante de dissipation (1^{er} ordre), k_e :

$$k_e = - \ln \frac{N_t}{N_0} / t$$

Et le R_s :

$$R_s = m K_{pw} k_e$$

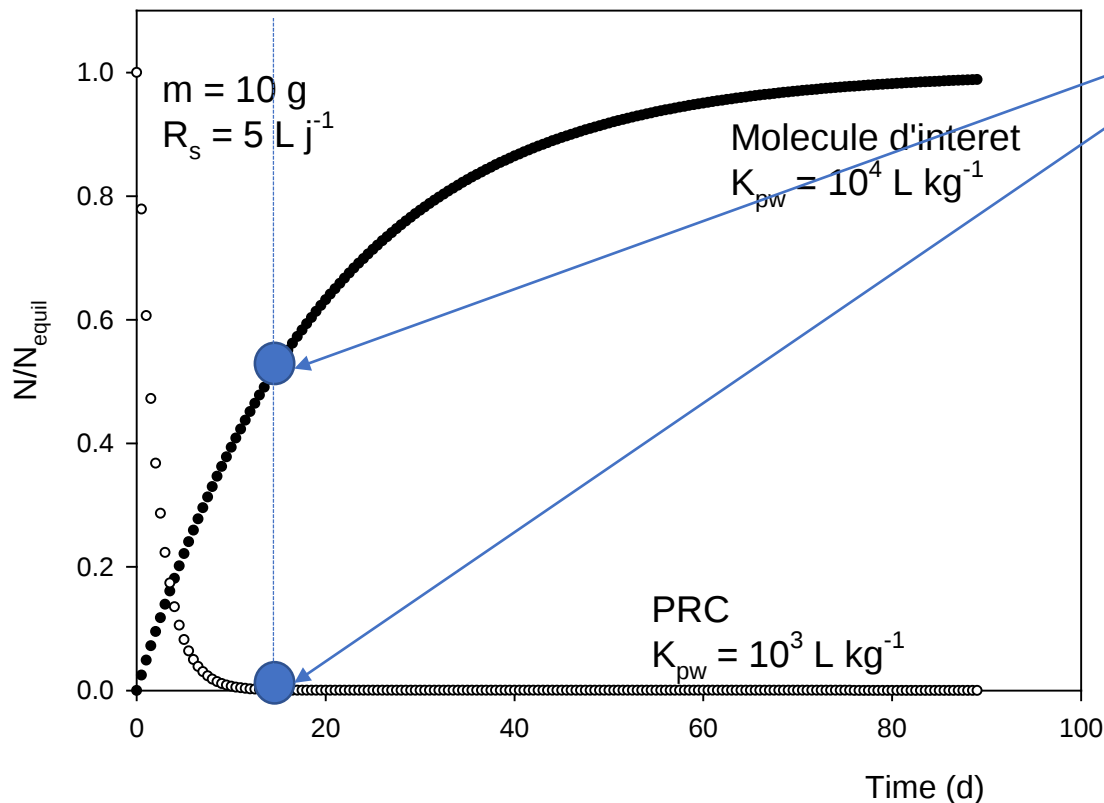
La concentration « intégrée » dans l'eau peut donc être calculée:

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

Au-delà de la théorie et du cas simple , le nombre de PRC utilisable est limité

→ Un PRC adéquat pour chaque substance de l'étude n'est pas forcément disponible

Différence de comportement PRC/composé d'intérêt



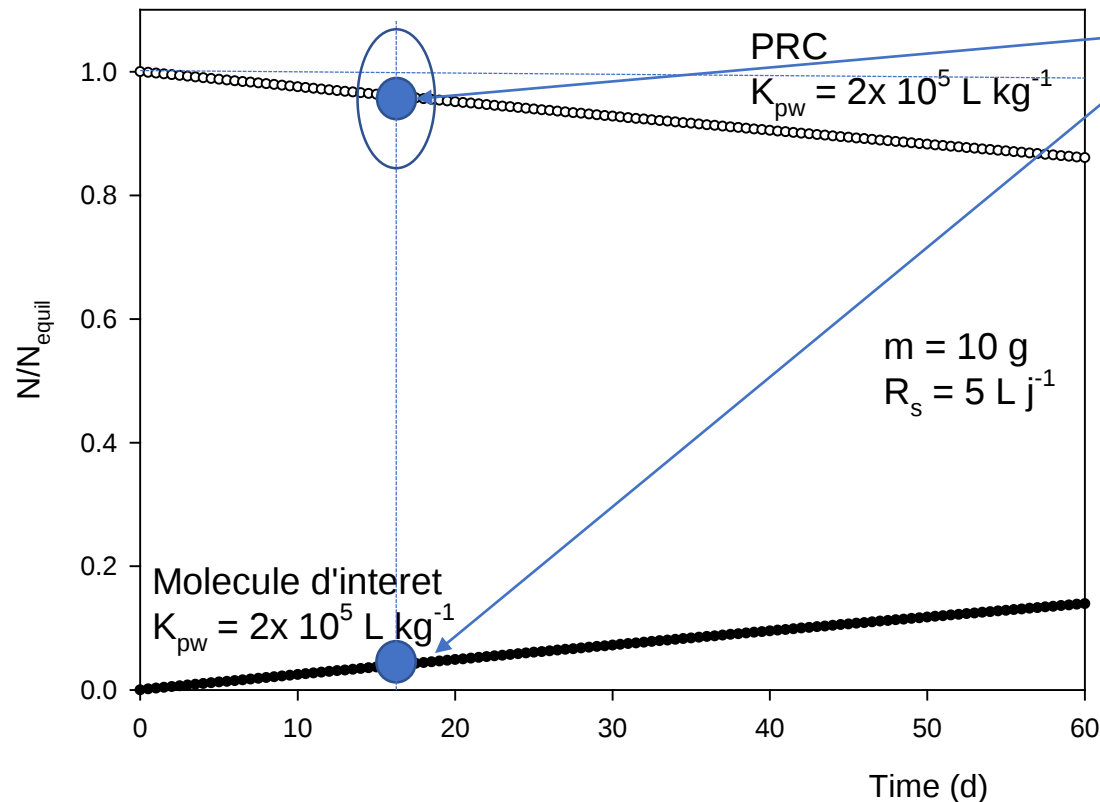
La dissipation complète du PRC ne nous permet pas de déterminer un k_e alors que l'accumulation de notre molécule d'intérêt n'a pas atteint l'équilibre

Le calcul de concentration dans l'eau en utilisant les données PRC n'est pas possible!

Au-delà de la théorie et du cas simple, le nombre de PRC utilisable est limité (isotopes et coûts)

→ Un PRC adéquat pour chaque substance de l'étude n'est pas forcément disponible

Dissipation trop faible du PRC



Dans le cas d'un composé et de son PRC très hydrophobes et/ou d'une exposition trop courte:

La dissipation minimale du PRC, difficile à distinguer du $t=0$ ne permet pas de déterminer un k_e ou R_s

Le calcul de concentration dans l'eau en utilisant les données PRC n'est pas possible!

Besoin d'une solution de PRC applicable dans la plupart des cas possibles d'exposition d'EIP

- Expositions variant de quelques jours à plusieurs mois
- Des déploiements dans des eaux calmes (lacs, lagunes) à très agitées (rivières, estuaires...)

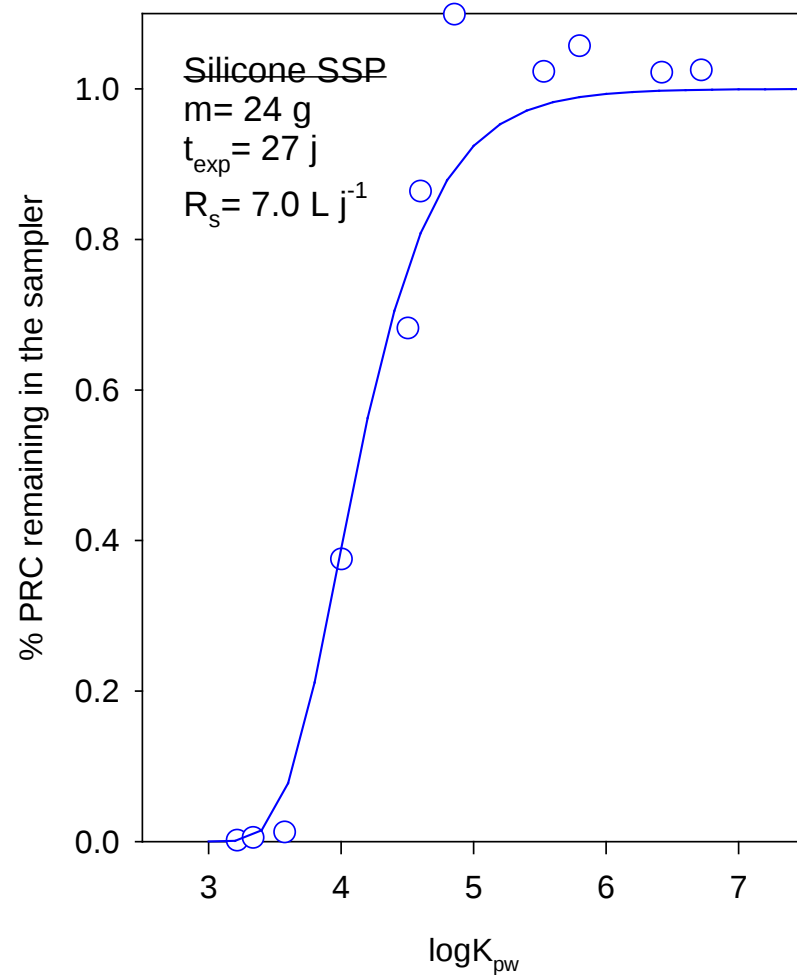
⇒ Utilisation de plusieurs PRCs

- S'étalant sur une gamme d'hydrophobicité assez large
- Prenant en compte d'autres contraintes: analyses communes (même classe de composés, type PCBs) ...

⇒ Modélisation pour prédire le R_s de molécules n'ayant pas de PRC pertinents

- $R_s = f(\log K_{pw})$
- $R_s = f(\text{Poids Moléculaire})$...

Déploiement dans le lagon de Faro (Portugal)
PRC: HAP deutérés et fluoroPCB Modèle de Rusina *et al.*, 2010



% perte variable selon les coefficients de partage K_{pw}

⇒ Intérêt d'utiliser des PRC présentant des propriétés variées et représentatives des composés d'intérêt

- La modélisation est basée sur des résultats empiriques (étalonnage)
- Ex: Deux étalonnages en réservoir avec deux niveaux de turbulence de l'eau
- Excellente relation entre $\log k_e$ et $\log K_{pw}$:
Pente de $\log R_s = f(\log K_{pw})$ relativement constante:

$$\log R_s = -0.08 \log K_{pw} + \beta_{sil}$$

$$\text{Ou } R_s = \beta_{sil} K_{pw}^{-0.08}$$

Avec β_{sil} , une constante spécifique à chaque déploiement à ajuster grâce aux PRCs

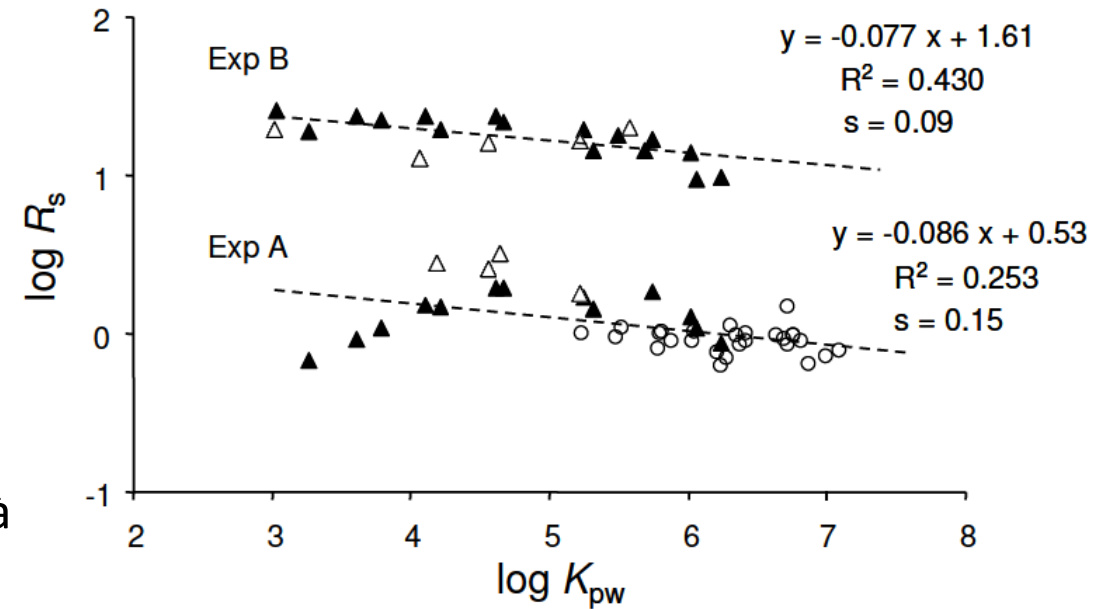
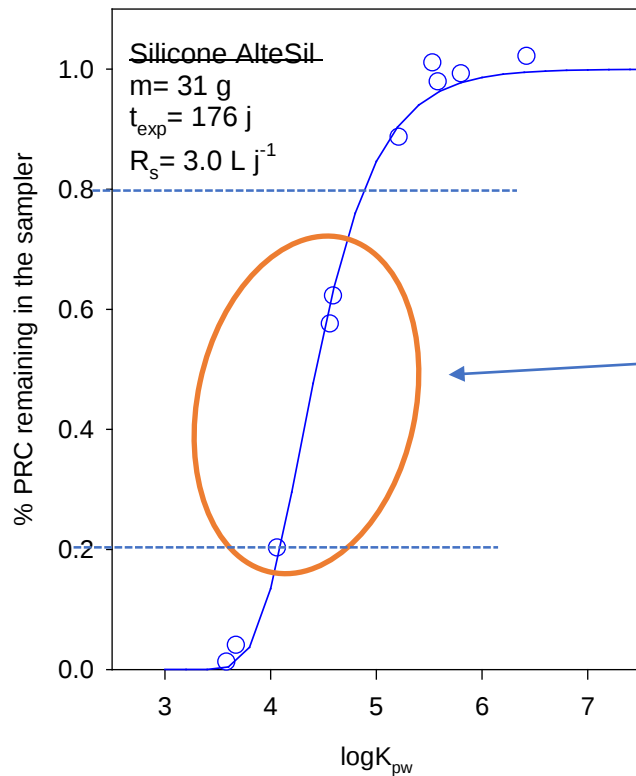


Figure 5.4 Plot of $\log R_s$ versus $\log K_{pw}$ for the experiments A and B. Filled triangles are PAHs, open triangles are deuterated PAHs used as PRCs and open circles are PCBs.

Modèle de Rusina et al., 2010

Comment prendre en compte l'information basée sur l'utilisation de plusieurs PRC?

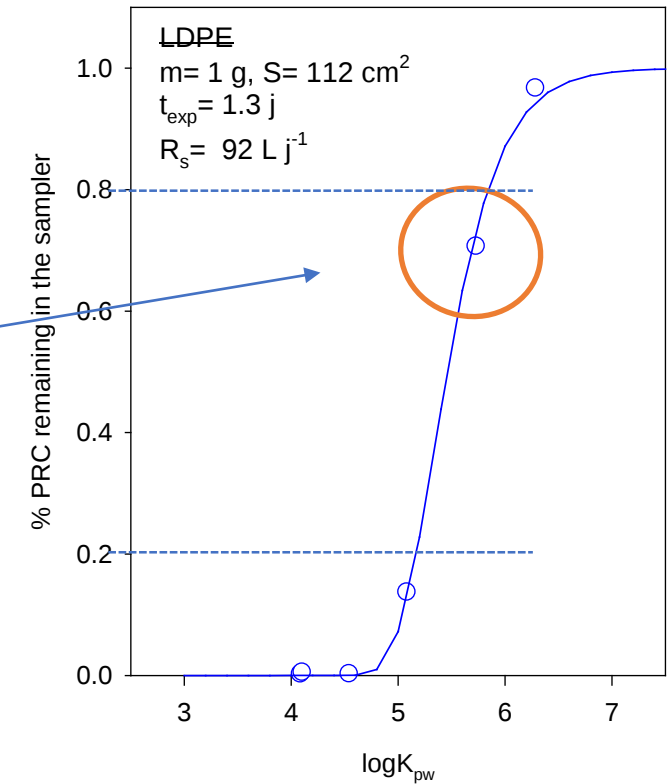
Arbitrairement, la méthode « 20:80 »: prise en compte de tous les PRCs avec une dissipation comprise entre 20 et 80 % de N_0



Fjord – Oslo (Norvège)

3 PRC applicables

1 PRC applicable
seulement



Danube (JDS3, Slovaquie)

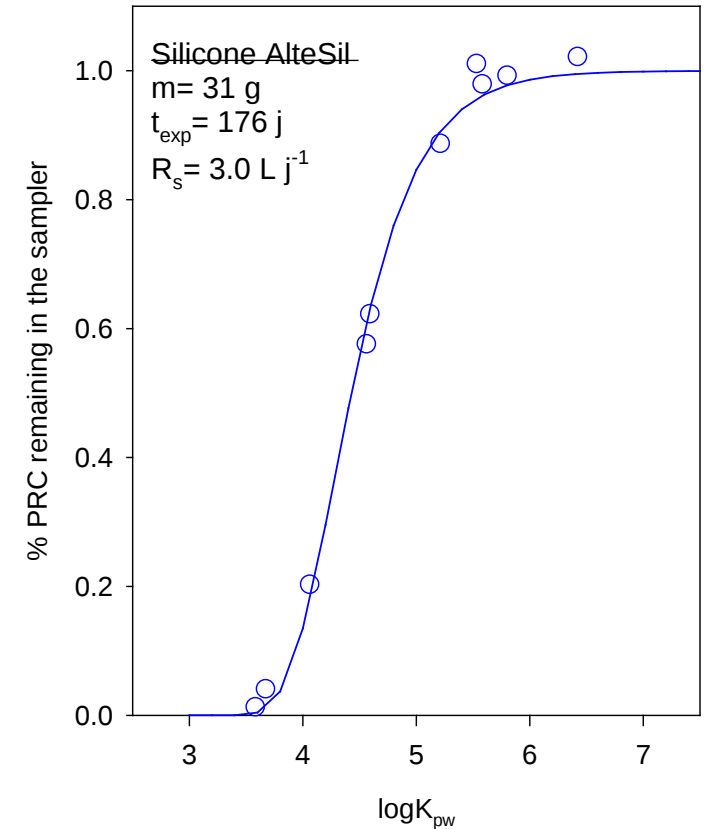
La méthode «NLS»* (Nonlinear Least-Square method)

- Approche qui s'applique à toutes les situations de dissipation de PRC et qui utilise donc toutes les données de dissipation
- La fraction de PRC retenue dans l'échantillonneur après exposition, f , est une fonction continue de R_s :
- Le R_s est lui-même lié au paramètre ajustable β_{sil} :

$$f = \frac{N_t}{N_0} = \exp\left(-\frac{R_s t}{m K_{pw}}\right)$$

- On utilise ensuite Excel, sigmaplot, R etc... pour déterminer β_{sil} afin d'ajuster la courbe de dissipation aux données terrain PRC

$$R_s = \beta_{sil} K_{pw}^{-0.08}$$



*Booij and Smedes, 2010

Rivière Drammen (Norvège)

Silicone AlteSil™

Surface = 1000 cm²

Masse de l'EIP = 35 g

70 jours de déploiement

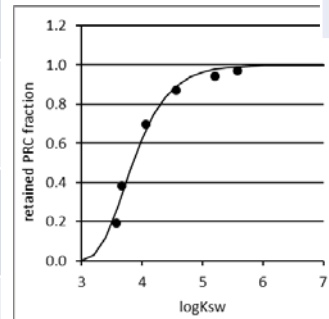
PRC	logK _{pw}	f _{retained}
ACE-d10	3.58	0.19
FLUE-d10	3.67	0.38
PHE-d10	4.06	0.69
FLUOR-d10	4.56	0.87
CHRY-d12	5.21	0.94
BeP-d12	5.58	0.97

Composés	logK _{pw}	n _{ACC} (ng)
Fluoranthène	4.62	280
BaP	5.69	140
HCB	5.06	12.0
CB52	5.80	1.8

- Application de la NLS avec Excel (add- on Solver)
- Calcul de β_{sil} et R_s spécifiques à cet EIP et à ce déploiement

PRC	$\log K_{pw}$	$F_{retenue}$
ACE-d10	3.58	0.19
FLUE-d10	3.67	0.38
PHE-d10	4.06	0.69
FLUOR-d10	4.56	0.87
CHRY-d12	5.21	0.94
BeP-d12	5.58	0.97

$$f = \frac{N_t}{N_0} = \exp\left(-\frac{R_s t}{m K_{pw}}\right)$$



Paramètres optimisés	Valeur	Erreur standard
estimated β_{sil}	5.0	+/- 0.23
R_s at $\log K_{pw}=5$	2.0	+/- 0.09

$$R_s = \beta_{sil} K_{pw}^{-0.08}$$

Composés	$\log K_{pw}$	R_s (L/j)
Fluoranthene	4.62	2.13
BaP	5.69	1.75
HCB	5.06	1.97
CB52	5.80	1.71

Exemple d'application du modèle « NLS »

- Tous les éléments sont alors réunis pour le calcul de la concentration dans l'eau

Composés	logK _{pw}	R _s (L/j)	n _{ACC} (ng)
Fluoranthène	4.62	2.13	280
BaP	5.69	1.75	140
HCB	5.06	1.97	12.0
CB52	5.80	1.71	1.8

$$C_w = \frac{n_{acc}}{K_{pw} m (1 - e^{\frac{-R_s t}{K_{pw} m}})}$$

Composés	C _w (ng/L)
Fluoranthène	2.0
BaP	1.1
HCB	0.089
CB52	0.015

Ex pour le fluoranthène:

$$C_w = \frac{280}{0.035 \times 10^{4.62} \times (1 - \exp(\frac{-2.13 \times 70}{10^{4.62} \times 0.035}))} = 2.0 \text{ ng/L}$$

A considérer:

- L'analyse
 - Ne pas multiplier le nombre d'analyses inutiles et ne pas impacter les analyses existantes
- Les caractéristiques des composés et leur résistance à la dégradation
 - Les pertes doivent absolument être liées aux échanges avec l'eau et non un résultat de bio ou photo dégradation
- La connaissance des coefficients de partage polymère-eau, K_{pw}
- Des PRC dans une gamme de $\log K_{pw}$ permettant le calcul dans tous les cas de déploiement
- Exemples de suites de PRCs:
 - | RECETOX/Quasimeme: PCBs 1,2, 3, 10, 14, 30, 50, 55, 78, 104, 145 et 204
 - | NIVA entre autres: acenaphtène- d_{10} , fluorène- d_{10} , phenanthrène- d_{10} , fluoranthène- d_{10} , chrysène- d_{12} , benzo[e]pyrène- d_{12} , fluoroPCB 3, 28, 52, 105 et 156
 - | Etude démonstration AQUAREF: PCBs 10, 14, 29, 55, 78, 104, 112, 145 et 204, 2H α -Endosulfan, 2H β -Endosulfan, p,p' -DDT- d_8

L'applicabilité aux substances prioritaires de la DCE (MAJ 2018)

Substance	logK _{ow}	Disponibilité de K _{pw} [*]	Applicabilité
Alachlore	3.37	n	P
Chlorfenvinphos	4.15	n	P
Chlorpyrifos	4.66	n	P
Di(2-ethylhexyl)phthalate	7.45	O	P
Fluoranthène	5.16	O	R
Naphthalène	3.3	O	R
Octylphénols	5.28	n	P
Trichlorobenzènes	4.13	O	P
Trifluraline	5.31	n	P
Anthracène	4.45	O	R
PBDE28	5.88	n	R
PBDE47	6.77	n	R
PBDE99	7.66	n	R
PBDE100	7.66	n	R
PBDE153	8.55	n	R
PBDE154	8.55	n	R
C10-13-chloroalcanes	5	n	P
Endosulfan	3.5	n	P
Hexachlorobenzène	5.73	O	R
Hexachlorobutadiène	4.72	O	R

Substance	logK _{ow}	Disponibilité de K _{pw} [*]	Applicabilité
Hexachlorocyclohexane	3.21	O	R
Nonylphénols	5.99	O	P
Pentachlorobenzène	5.18	O	R
Benzo[b]fluoranthène	6.11	O	R
Benzo[k]fluoranthène	6.11	O	R
Benzo[ghi]perylène	6.22	O	R
Indéno[1,2,3-cd]pyrène	6.87	O	R
Benzo[a]pyrène	6.13	O	R
Aldrine	6.5	n	P
Dieldrine	4.55	n	P
Endrine	4.55	n	P
Isodrine	6.75	n	P
p,p'-DDT	6.91	O	R
o,p'-DDT	6.91	O	R
p,p'-DDD	6.22	O	R
p,p'-DDE	6.96	O	R
Tributylétain	4.7	O	P
Dicofol	4.3	n	P
Quinoxylène	4.7	n	P
Dioxines	5-9	n	P
PCBs	5.8	O	R

Légende:

o: oui; n: non; P: possible; R: utilisé régulièrement; * pour silicone SSP et/ou AlteSil

Les essais inter laboratoires QUASIMEME (2014-

Exercice « Passive sampling development » DE-13:

- Membranes silicone à extraire et analyser pour des composés d'intérêt et des PRC
- Exercice de calcul de concentration à partir de données de base de membranes silicone

Table 3 Ranked Z scores for all determinands with assigned values

Exercise No. 3 Round 2015_2
Group DE13 Year 2015
Total Number of laboratories 13

Labcode	NObs	Possible	Labcode	NObs	Actual %
	Z <2	% Z <2		Submitted	% Z <2
Q131	35	85	Q131	36	97
Q3782	35	85	Q758	33	97
Q980_A	34	83	Q3782	37	95
Q3318	34	83	Q980_A	36	94
Q980_B	33	80	Q104	32	94
Q758	32	78	Q980_B	36	92
Q104	30	73	Q3795	28	86
Q979	27	66	Q3318	41	83
Q114	24	59	Q114	32	75
Q153	24	59	Q979	36	75
Q3795	24	59	Q153	38	63
Q3792_B	14	34	Q3792_B	31	45
Q3792_A	12	29	Q3792_A	27	44

Matrix/ Determinand	Assigned Value	Units	Total Error%	NObs Numerical	NObs LCV	Median Value	Basis for AV	Skewness	Model mean	Model Between Lab CV%	Model percentage in PMF1
Exposed PS											
hexachlorobutadiene	26.5	ng/g		4	2	26.5	NDA	1.14	25.79	6.98	44.6
hexachlorobenzene	7.09	ng/g	25.2	9	2	6.77	NDA	0.79	7.088	51.5	53.9
PCB 28	4.81	ng/g	25.3	13	0	4.13	NDA	0.23	4.810	79.9	83.9
PCB 52	9.44	ng/g	25.2	13	0	10.9	NDA	1.37	9.444	41.3	63.8
PCB 101	8.57	ng/g	25.2	13	0	8.97	NDA	1.75	8.570	26.2	63.5
PCB 118	3.06	ng/g	25.5	12	0	3.24	NDA	2.05	3.056	33.8	72.5
PCB 138	4.47	ng/g	25.3	13	0	4.63	NDA	2.38	4.465	30.5	70.5
PCB 153	4.08	ng/g	25.4	12	0	4.21	NDA	1.65	4.084	45.3	72.6
PCB 180	0.91	ng/g	26.7	11	1	0.93	NDA	1.58	0.906	40.8	70.6
acenaphthene	16.3	ng/g	25.3	11	2	16.9	NDA	0.55	16.30	23.8	69.1
acenaphthylene	3.16	ng/g	26.6	12	0	3.00	NDA	0.83	3.157	35.6	73.7
fluorene	8.41	ng/g	25.6	11	2	8.17	NDA	2.36	8.410	35.2	58.5
phenanthrene	23.3	ng/g	25.2	13	0	22.8	NDA	-1.29	23.33	17.2	67.8
anthracene	6.45	ng/g	25.8	13	0	6.24	NDA	0.72	6.451	56.2	77.6
fluoranthene	101	ng/g	25.0	13	0	99.1	NDA	-0.97	100.8	18.0	70.0
pyrene	107	ng/g	25.0	13	0	102	NDA	-0.97	107.0	11.3	59.7
benzo[a]anthracene	48.7	ng/g	25.1	12	0	48.1	NDA	-0.73	48.69	8.78	63.8
chrysene	31.9	ng/g	25.2	7	0	32.2	NDA	1.46	31.88	3.24	55.6
chrysene + triphenylene	64.2	ng/g	25.0	6	0	62.7	NDA	-0.07	64.24	10.5	77.7
benzo[b]fluoranthene	25.7	ng/g	25.1	7	0	24.9	NDA	0.17	25.70	50.5	84.0
benzo[k]fluoranthene	10.5	ng/g	25.2	7	0	9.50	NDA	0.23	10.54	36.6	78.9
benzo[b]+[j]fluoranthene	31.8	ng/g	25.1	4	0	31.8	NDA	0.06	31.83	24.5	80.0
benzo[b]+[k]fluoranthene		ng/g		2	0						
benzo[b]+[j]+[k]fluoranthene	32.6	ng/g	25.1	8	0	33.7	NDA	0.31	32.59	43.9	82.3
benzo[a]pyrene	10.6	ng/g	25.2	12	0	10.7	NDA	-0.34	10.57	10.9	59.7
benzo[ghi]perylene	4.27	ng/g	25.6	12	1	4.41	NDA	-0.68	4.269	27.5	71.0
indeno[1,2,3-cd]pyrene	3.06	ng/g	25.8	13	0	3.02	NDA	-0.26	3.056	32.6	86.9
dibenzo[a,h]anthracene	1.52	ng/g	26.6	11	2	1.59	NDA	0.65	1.523	29.0	53.8
BDE 28	0.08	ng/g	31.1	9	1	0.09	NDA	1.70	0.082	35.6	65.9
BDE 47	0.70	ng/g	25.7	11	0	0.71	NDA	1.67	0.699	8.01	60.6
BDE 99	0.24	ng/g	27.1	11	0	0.25	NDA	0.77	0.236	16.4	57.0
BDE 100	0.11	ng/g	29.7	10	1	0.11	NDA	1.51	0.107	26.6	64.0
BDE 153	0.95	ng/g	25.5	9	2	1.02	NDA	1.27	0.953	18.4	46.7
BDE 154	0.02	ng/g	54.1	5	3	0.02	NDA	1.48	0.017	11.0	70.0

Calcul – Outil DGT (Diffusive Gradient in Thin films)

Mesure « Labo »

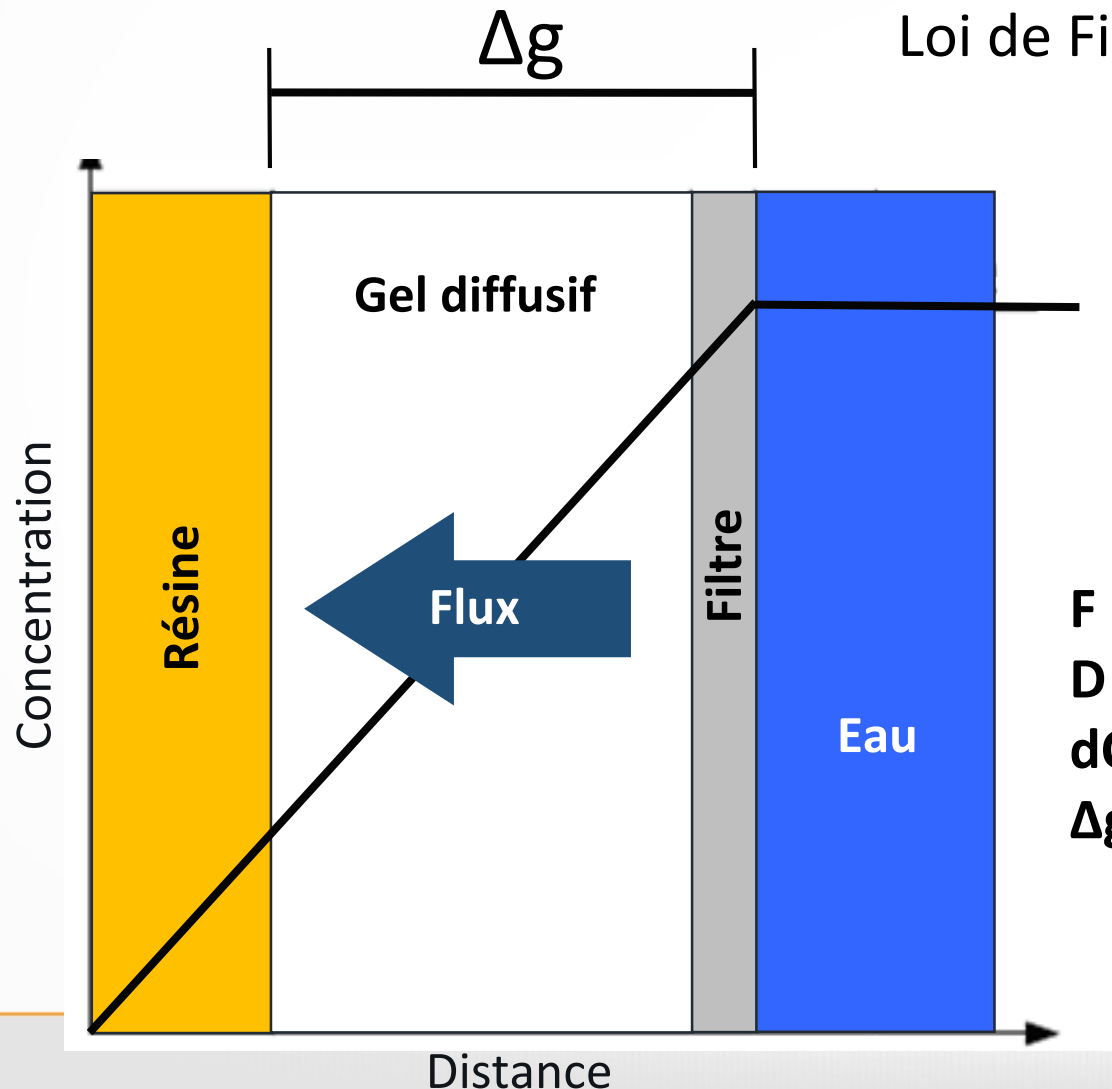
- En lien avec la phase « analytique » autour de l'outil DGT.
- Prise en compte des paramètres permettant de donner une masse dans l'outil.
- Volume élution, volume résine, dilution, facteur d'élution.

Masse métal = **ng/outil**

Calcul «Pilote/entrepreneur principal»

- Permet de passer d'une masse piégée à une concentration dans le milieu.
- Prise en compte des paramètres contrôlant la masse piégée dans l'outil.
- Epaisseur du gel diffusif/filtre, temps d'exposition dans le milieu, surface d'échange de l'outil, température du milieu (coefficient de diffusion)

Concentration intégrée dans le milieu =
µg/L



Loi de Fick : diffusion des métaux du milieu vers la résine

$$F = D \frac{dC}{\Delta g}$$

F (ng/cm²/s) D (cm²/s) dC (μg/L) Δg (cm)

F = Flux de métal

D = Coefficient de diffusion du métal dans l'hydrogel

dC = Gradient de Concentration entre le milieu et la résine

Δg = Distance entre milieu et résine, épaisseur gel + filtre

Détermination de la concentration dans le milieu

Si la résine n'est pas saturée, on considère que la concentration de la résine est un puit : concentration est « nulle »

$$F = D \frac{dC}{\Delta g}$$

F (ng/cm²/s) D (cm²/s) dC (μg/L) Δg (cm)

Concentration dans le milieu est donc égale à :

$$\Rightarrow C = \frac{F \cdot \Delta g}{D} \quad (1)$$

Aussi, le flux est égal à un flux d'une quantité de métal à travers une surface et pour un temps donné :

$$\Rightarrow F = \frac{m}{A t} \quad (2)$$

F (cm²) m (ng) A (cm²) t (s)

$$(1) + (2) \Rightarrow C = \frac{m \Delta g}{D A t}$$

C = concentration en métal dans le milieu

F = Flux de métal

D = Coefficient de diffusion du métal dans l'hydrogel

Δg = Distance entre milieu et résine, épaisseur gel + filtre

m = masse de métal piégé par la résine

A = surface d'échange de la DGT

t = temps d'exposition

Détermination de la concentration dans le milieu



Mesure « Labo »

Calcul «Pilote/entrepreneur principal»

$$C = \frac{m \Delta g}{D A t}$$

Déterminé de façon analytique :

- Volume d'élution + volume résine
- Facteur d'élution
- Dilution avant analyse

$$m = \frac{C_{\text{éluat}} \cdot \text{dilution} \cdot (\text{Volume élution} + \text{volume résine})}{\text{Facteur élution}}$$

Détermination de la concentration dans le milieu

Mesure « Labo »

$$C = \frac{m \Delta g}{D A t}$$

Calcul
«Pilote/entrepreneur principal»

Informations relatives à l'outil utilisé et aux conditions d'exposition :

Données relatives à l'outil

- Epaisseur du gel diffusif + filtre (Δg) : indiquée sur les boites (**~0,90 mm**)
- Surface d'échange de l'outil (A) : standard, égale à **3,14 cm²**

Données relatives à l'exposition de l'outil

- Temps d'exposition (t) : **7 à 14 jours, 604800 à 1 209 600 secondes**
- Coefficient de diffusion du métal (D) : dépendant de la **température du milieu** d'exposition (idéalement moyenne enregistrée lors de la période de déploiement)

T°C	Ag	Al	AsV	Cd	Co	CrIII	CrVI	Cu	Fe	Hg?	Mn
1	6.58	2.22	2.57	2.84	2.77	2.36	3.97	2.91	2.85	3.73	2.73
2	6.83	2.30	2.66	2.95	2.88	2.45	4.12	3.02	2.96	3.87	2.83
3	7.09	2.39	2.76	3.06	2.98	2.54	4.27	3.13	3.07	4.02	2.94
4	7.35	2.48	2.87	3.17	3.09	2.63	4.43	3.25	3.18	4.17	3.05
5	7.62	2.56	2.97	3.29	3.21	2.73	4.59	3.36	3.30	4.32	3.16
6	7.89	2.66	3.08	3.41	3.32	2.82	4.75	3.48	3.42	4.47	3.27
7	8.17	2.75	3.18	3.53	3.44	2.92	4.92	3.61	3.54	4.63	3.39
8	8.45	2.85	3.30	3.65	3.56	3.02	5.09	3.73	3.66	4.79	3.50
9	8.74	2.94	3.41	3.77	3.68	3.13	5.27	3.86	3.78	4.96	3.62
10	9.04	3.04	3.52	3.90	3.80	3.23	5.44	3.99	3.91	5.12	3.75
11	9.34	3.14	3.64	4.03	3.93	3.34	5.62	4.12	4.04	5.29	3.87
12	9.64	3.25	3.76	4.16	4.06	3.45	5.81	4.26	4.17	5.47	4.00
13	9.95	3.35	3.88	4.30	4.19	3.56	6.00	4.39	4.31	5.64	4.13
14	10.27	3.46	4.00	4.43	4.32	3.67	6.19	4.53	4.45	5.82	4.26
15	10.59	3.57	4.13	4.57	4.46	3.79	6.38	4.67	4.58	6.00	4.39
16	10.92	3.68	4.26	4.71	4.60	3.91	6.58	4.82	4.73	6.19	4.53
17	11.25	3.79	4.39	4.86	4.74	4.03	6.78	4.97	4.87	6.38	4.66
18	11.59	3.90	4.52	5.00	4.88	4.15	6.98	5.12	5.02	6.57	4.80
19	11.93	4.02	4.65	5.15	5.02	4.27	7.19	5.27	5.17	6.76	4.95
20	12.28	4.14	4.79	5.30	5.17	4.39	7.40	5.42	5.32	6.96	5.09
21	12.64	4.26	4.93	5.46	5.32	4.52	7.61	5.58	5.47	7.16	5.24
22	13.00	4.38	5.07	5.61	5.47	4.65	7.83	5.74	5.63	7.37	5.39
23	13.36	4.50	5.21	5.77	5.63	4.78	8.05	5.90	5.79	7.58	5.54
24	13.73	4.63	5.35	5.93	5.78	4.91	8.28	6.06	5.95	7.79	5.69
25	14.11	4.75	5.50	6.09	5.94	5.05	8.50	6.23	6.11	8.00	5.85

Coefficient de diffusion (cm^2/s) pour T°C donnée

Données obtenues en laboratoire en conditions contrôlées :

- cinétiques d'accumulation
- cellule de diffusion

$$C = \frac{m \Delta g}{D A t}$$

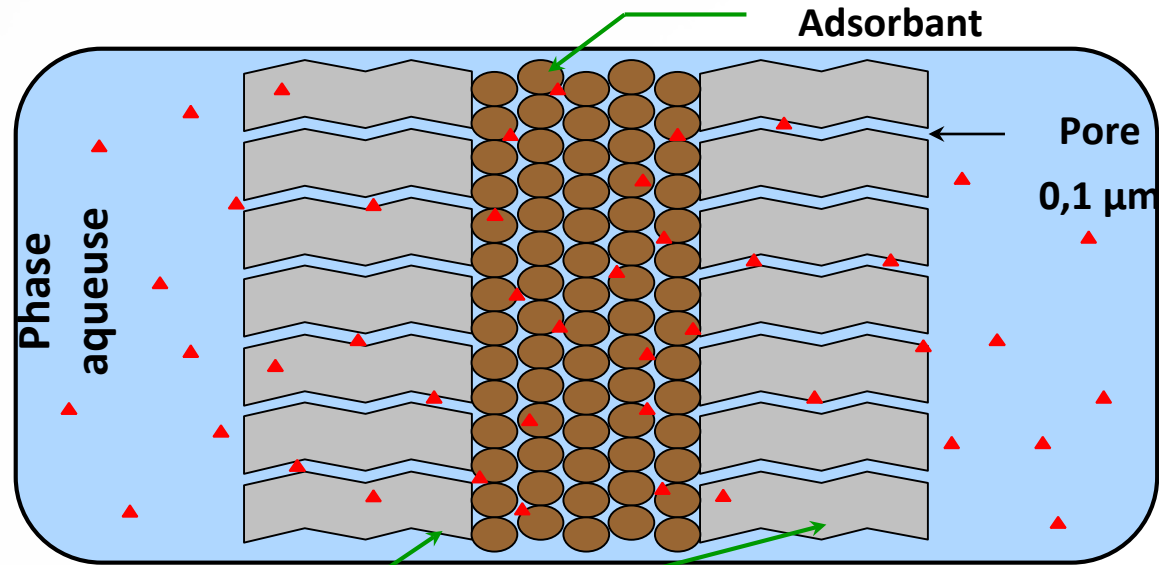
$$C = \frac{100 \text{ ng} \cdot 0,090 \text{ cm}}{5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^2/\text{s} \cdot 3,14 \text{ cm}^2 \cdot 604800 \text{ s}}$$

$$C = \frac{100 \text{ ng} \cdot 0,090 \text{ cm}}{5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^2/\text{s} \cdot 3,14 \text{ cm}^2 \cdot 604800 \text{ s}}$$

$$C = \frac{\text{ng} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^4} = \text{ng}/\text{cm}^3 = \text{ng}/\text{mL} = \mu\text{g}/\text{L}$$

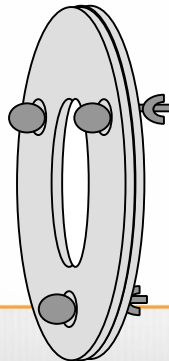
Calcul – Outil POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler)

Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)



Développé par US Geological Survey

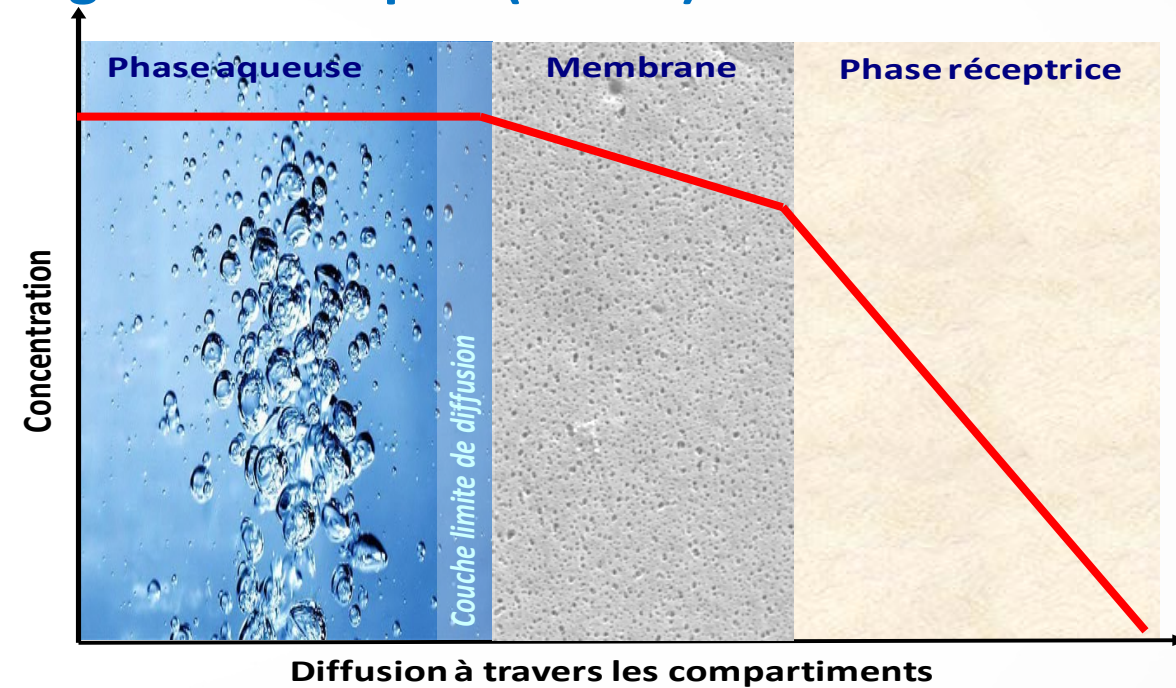
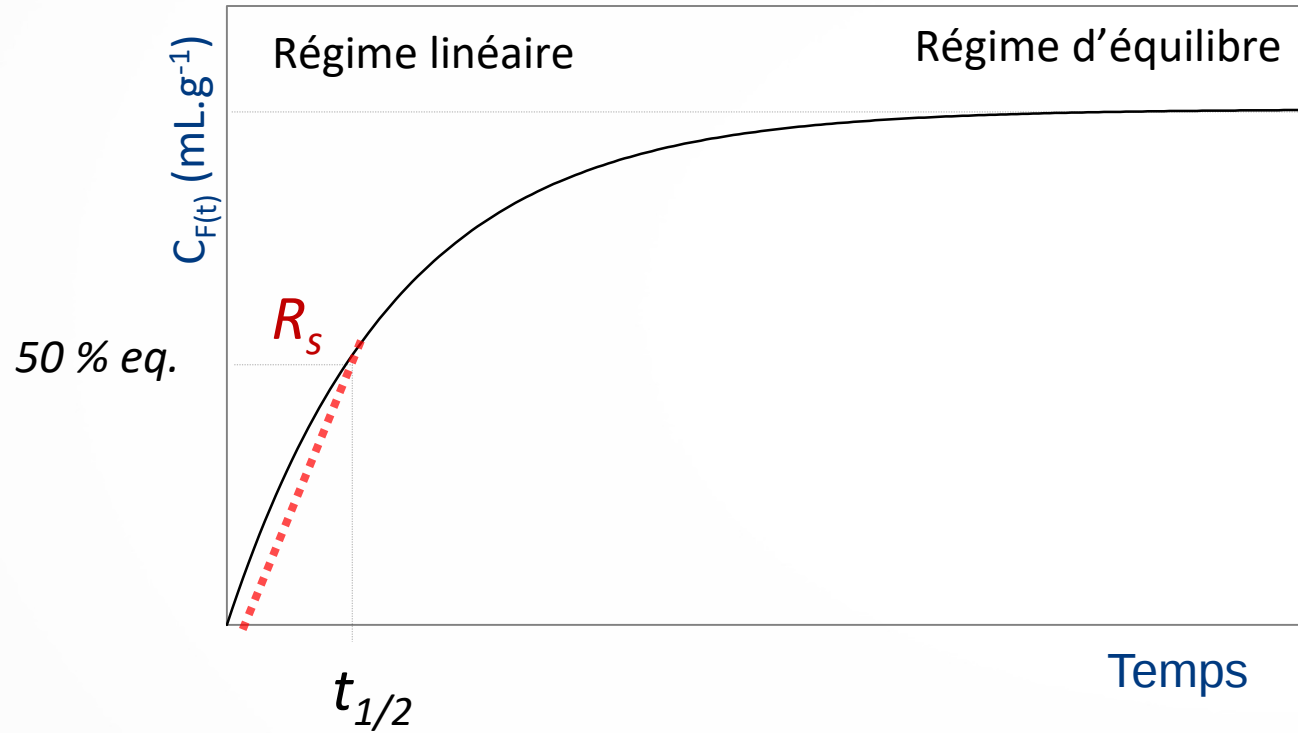
Membranes
Épaisseur ~ 130 µm
Taille de pores ~ 0,1 µm



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

Alvarez et al., ETC (2004)

Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)



$$N_{s(t)} = C_{eau} \cdot R_s \cdot t$$

C_{eau} concentration dissoute dans l'eau
 R_s taux d'échantillonnage (mL.j^{-1})

POCIS



Application 1^{ère} loi de Fick sous condition d'accumulation linéaire

$$R_s = f(\text{hydrodynamisme}, T^{\circ}\text{C})$$

Utilisation de R_s obligatoirement déterminés préalablement en laboratoire
Méthodologies pour corriger l'hydrodynamisme à perfectionner

➤ Facteurs physico-chimiques :

- Matières en suspension
- Matière organique
- Force ionique
- pH
- *Photodégradation : peu étudiée mais peut affecter les composés accumulés dans les EIP sur la durée d'exposition*

➤ Facteurs physiques :

- Vitesse de circulation de l'eau/hydrodynamisme
- Température
- Biofouling



Calcul des concentrations dans la phase dissoute

$$C_{eau} = \frac{M_s(t)}{R_s \cdot t}$$

C_{eau} concentration dissoute dans l'eau (ng.L⁻¹)

R_s taux d'échantillonnage (L.j⁻¹)

t durée d'exposition dans le milieu (jours)

$M_s(t)$ quantité accumulée après la durée t (ng)

Masse de polluant accumulée sur la phase adsorbante, déterminée par le laboratoire d'analyses

A déterminer expérimentalement en conditions contrôlées de laboratoire ou prendre une donnée issue de la littérature se rapprochant des conditions d'exposition « molécule dépendant » et « site dépendant »

- Nécessité d'avoir les informations sur les conditions d'exposition : pas utilisées pour le calcul mais permettent de choisir le R_s :
- Conditions hydrodynamiques (vitesse, courant)
 - Température

Les différents systèmes utilisés pour l'étalonnage

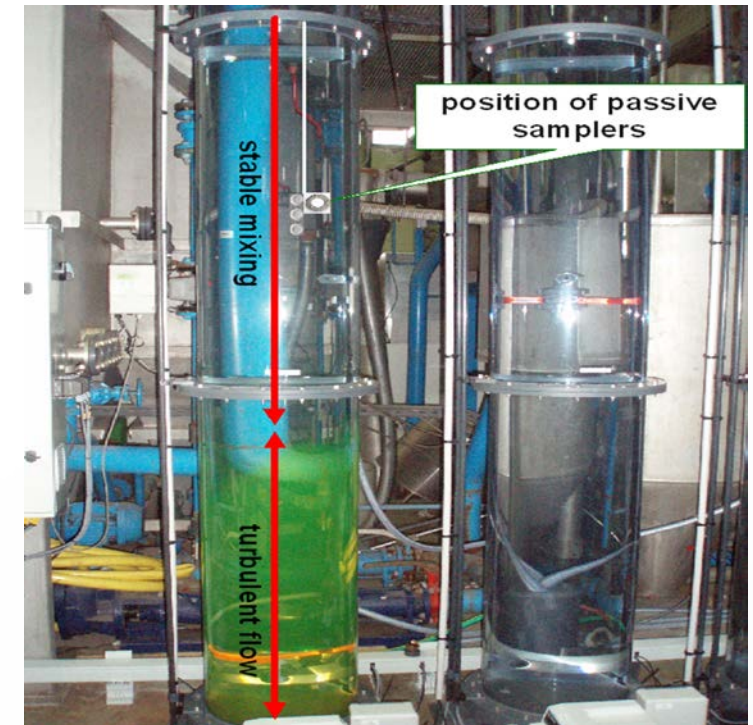
Méthodes d'étalonnage	Conditions à contrôler/mesurer	Remarques
Système fermé		Volumes larges (50 L minimum) à ajuster en fonction du taux d'échantillonnage et le nombre de POCIS immergés. Les analytes doivent être stables (peu adsorbables/dégradables).
Système fermé avec renouvellement de l'eau	- Suivi régulier des concentrations - Température - Obscurité - Type d'agitation, estimation ou mesure vitesse de courant	Les faibles volumes sont envisageables (bécher de 3 à 5 L avec 1 POCIS par bécher) mais les renouvellements doivent être quotidiens dans ce cas. Le seul suivi des concentrations dans l'eau, puis la déduction des R_s, ne sont pas recommandés. Un dosage des analytes accumulés dans l'adsorbant est nécessaire.
Système ouvert avec flux continu	- Physico-chimie : COD pH Conductivité	Système indispensable pour les composés peu stables et/ou fortement adsorbables (e.g. insecticides organochlorés, certains organophosphorés,...). L'emploi de larges volumes (50 L minimum) et le débit d'introduction des analytes, soit le taux de renouvellement quotidien du volume total, doivent être à ajuster en fonction du taux d'échantillonnage et le nombre de POCIS immergés, ainsi que la durée de demi-vie (perte par adsorption, hydrolyse, évaporation) des analytes.

Référence : Mazzella N., C. Berho, V. Fauvelle, N. Morin, A. Togola, C. Miège(2014).
Etalonnage des échantillonneurs passifs du type POCIS pour des pesticides polaires. Essai d'intercomparaison et recommandations pour l'harmonisation des données d'étalonnage. Aquaref-Irstea 40p

Principe d’une très faible circulation des eaux (de l’ordre du m/j)

Difficulté de reproduire en laboratoire ces conditions : exemple de pilote

- Vitesse testée 1 et 4m/j sans grande différence
- Délai d’atteinte de l’équilibre très longue $T_{1/2} > 30$ j
- Conditions de température en ESO stable ! (12-15°C en métropole)
- Expérimentation à 20-22°C
- Impact de la température $\Rightarrow$ déjà étudié : peu impactant pour qq °C de variabilité



Projet ANR ORIGAMI, Berho et al

ELEMENTS DE CONCLUSION

- Complexité des calculs à mettre en œuvre pour certains outils
 - $SR > POCIS > DGT$
- Le retour d'expérience de l'exercice de démonstration AQUAREF permettra de préciser et éventuellement simplifier certaines méthodes de calculs
- Réflexion sur la mise à disposition à venir par AQUAREF d'outils de calcul automatisés et validés et de tables/abaque de constantes pour les calculs (K_{pw} pour SR, Fe pour DGT, Rs pour POCIS)