



RAPPORT

Programme AQUAREF 2009

UNE VISION METROLOGIQUE SUR LES APPROCHES INTEGRATIVES DE SUIVI DE L'ENVIRONNEMENT :

Etat de l'art et perspectives

Rédacteurs : Sophie LARDY-FONTAN, Béatrice LALERE

Date : Février 2010

**La reproduction de ce document n'est autorisée que sous sa forme intégrale.
Il comporte 20 pages**

Laboratoire national de métrologie et d'essais

Établissement public à caractère industriel et commercial • Siège social : 1, rue Gaston Boissier - 75724 Paris Cedex 15 • Tél. : 01 40 43 37 00
Fax : 01 40 43 37 37 • E-mail : info@lne.fr • Internet : www.lne.fr • Siret : 313 320 244 00012 • NAF : 7120B • TVA : FR 92 313 320 244
CRCA PARIS C.AFF.RENNES - IBAN : FR76 1820 6002 8058 3819 5600 104 - BIC : AGRIFRPP882

UNE VISION METROLOGIQUE SUR LES APPROCHES INTEGRATIVES DE SUIVI DE L'ENVIRONNEMENT : Etat de l'art et perspectives

Titre : UNE VISION METROLOGIQUE SUR LES APPROCHES INTEGRATIVES DE SUIVI DE L'ENVIRONNEMENT : Etat de l'art et perspectives

Auteur : Laboratoire National de métrologie et d'Essais (LNE)

Sujet (mots-clés) : échantillonneurs passifs, métrologie, comparabilité des données, traçabilité

Résumé : Les fondements de la DCE reposent sur la mise en oeuvre de programmes conventionnels de surveillance de paramètres qualitatifs et quantitatifs. L'évaluation, sans ambiguïté, de la qualité chimique des eaux repose sur la capacité à assurer la comparabilité des données (comparabilité des données générées au sein d'un même laboratoire, comparabilité des données générées par les différents laboratoires mandatés dans les pays membres de l'Union européenne, comparabilité des données générées dans le temps). Ainsi, l'efficacité des programmes de surveillance dépendra de la capacité des laboratoires à mesurer l'état chimique des masses d'eau et leur évolution. Les données analytiques vont donc constituer les fondements du système européen d'évaluation. Afin de satisfaire aux nouvelles exigences de surveillance du milieu et de l'évaluation des risques, il est apparu nécessaire de mettre en oeuvre des outils d'échantillonnages puissants et plus représentatifs de l'exposition réelle dans le milieu. De ce constat est née l'idée de développer des outils d'échantillonnage dits passifs.

La première action du travail mis en oeuvre par le LNE a été de réaliser un travail de synthèse bibliographique axé sur la métrologie avec pour objectifs d'identifier les limitations, les manquements et les verrous liés aux deux phases de développement et de validation des échantillonneurs passifs (étapes nécessaires à leur mise en oeuvre dans le cadre des programmes de surveillance). Une seconde action d'analyse a permis au LNE d'identifier et de proposer des moyens et/ou des approches métrologiques à envisager afin de progresser dans la validation de ces outils émergents et dans la qualité, la traçabilité et la comparabilité des données de mesure.

Diffuseur : AQUAREF

Contributeurs :

Date de publication : 2010-02-

Type : Texte

Format : .pdf

Identifiant :

Langue : FR

Couverture géographique :

Couverture temporelle :

Droits d'usage : domaine public

URL :

RESUME

Les fondements de la DCE reposent sur la mise en œuvre de programmes conventionnels de surveillance de paramètres qualitatifs et quantitatifs. L'évaluation, sans ambiguïté, de la qualité chimique des eaux repose sur la capacité à assurer la comparabilité des données (comparabilité des données générées au sein d'un même laboratoire, comparabilité des données générées par les différents laboratoires mandatés dans les pays membres de l'Union Européenne, comparabilité des données générées dans le temps).

Ainsi, l'efficacité des programmes de surveillance dépendra de la capacité des laboratoires à mesurer l'état chimique des masses d'eau et leur évolution.

Les données analytiques vont donc constituer les fondements du système européen d'évaluation.

Afin de satisfaire aux nouvelles exigences de surveillance du milieu et de l'évaluation des risques, il est apparu nécessaire de mettre en œuvre des outils d'échantillonnages puissants et plus représentatifs de l'exposition réelle dans le milieu. De ce constat est née l'idée de développer des outils d'échantillonnage dits passifs.

La première action du travail mis en œuvre par le LNE a été de réaliser un travail de synthèse bibliographique axé sur la métrologie avec pour objectifs d'identifier les limitations, les manquements et les verrous liés aux deux phases de développement et de validation des échantillonneurs passifs (étapes nécessaires à leur mise en œuvre dans le cadre des programmes de surveillance).

Une seconde action d'analyse a permis au LNE d'identifier et de proposer des moyens et/ou des approches métrologiques à envisager afin de progresser dans la validation de ces outils émergents et dans la qualité, la traçabilité et la comparabilité des données de mesure (Table1).

Suite du rapport page suivante

Table 1: Etat de l'art, besoins d'amélioration et perspectives de travail concernant la validation des outils d'échantillonnage intégratif

Etape de développement		Actions / Propositions Aquaref	Actions/ Propositions LNE
En Laboratoire	<p>⇒ Hétérogénéité des dispositifs de déploiements en laboratoire;</p> <p>⇒ Hétérogénéité des conditions de déploiements</p> <p>⇒ Hétérogénéité dans les méthodes de calcul des différentes constantes spécifiques aux couples analyte-échantillonneur</p>	<p>⇒ Proposition de porter ce travail auprès des comités de normalisation afin d'harmoniser les méthodologies de développement des échantillonneurs et de rationaliser les coûts de développement</p> <p>⇒ Bancarisation des données disponibles afin de rationaliser les développements</p>	<p>⇒ Réfléchir à la faisabilité de la mise en place de stratégies de raccordements afin d'assurer l'exactitude et la comparabilité des données de laboratoire, notamment des constantes spécifiques aux couples analyte-outil.</p> <p>⇒ Réfléchir à la problématique des calculs d'incertitudes : sources et niveaux d'incertitudes, pour les différentes constantes déterminées en laboratoire ou dans des conditions contrôles</p>
	En milieu naturel	<p>⇒ Hétérogénéité des pratiques de déploiements dans les milieux naturels : conditions opérationnelles (réplicats ;</p> <p>⇒ Hétérogénéité dans les méthodes de calcul des concentrations dérivées des outils d'échantillonnage passifs</p>	<p>⇒ Organisation d'un exercice d'inter-comparaison sur site afin d'évaluer/comparer les données de mesure issus des outils à un stade de développement avancé.</p> <p>⇒ Proposition d'harmonisation des pratiques de déploiement par la rédaction de guides, de supports interactifs, etc...</p> <p>⇒ Réflexion sur les possibilités et les modalités pour une mise en œuvre à large échelle (formation; transferts techniques et opérationnels)</p> <p>⇒ Réflexion socio-économique sur les coûts et enjeux liés à la mise en place à grande échelle de ce type d'approche</p>

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du partenariat LNE - ONEMA 2009, au titre de l'action 4.3 (ex 5.3) "Développement d'outils innovants de prélèvements et d'analyse" du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2009.

Suite du rapport page suivante

SOMMAIRE

I	.Introduction et objectifs de l'étude.....	6
I.1	Introduction	6
I.2	Echantillonnage passif : généralités.....	6
I.3	Rappel des objectifs du travail :	6
II	.Eléments de contexte : généralités sur la distribution des composés dans l'environnement.....	7
III	.Limites intrinsèques aux échantillonneurs : fractions échantillonnées	8
III.1	Cas des métaux et composés inorganiques	8
III.2	Cas des composés organiques.....	9
IV	.Limites liées aux démarches de caractérisation des échantillonneurs passifs	10
IV.1	Stabilité des analytes dans les échantillonneurs passifs.....	10
IV.2	Répétabilité des outils d'échantillonnage passifs	11
IV.3	Validation des taux de récupération	12
IV.4	Démarches de calibration des outils d'échantillonnage passifs en laboratoire....	12
IV.5	Démarches de « validation » des outils d'échantillonnage passifs in situ	14
IV.6	Problématique des PRCs.....	15
IV.7	Quelques mots généraux pour conclure	15
V	.Concepts métrologiques dans les démarches de validation des échantillonneurs passifs	16
	ANNEXE.....	18
	BIBLIOGRAPHIE.....	19
	LISTE DES FIGURE.....	20
	LISTE DES TABLEAUX.....	20

I. Introduction et objectifs de l'étude

I.1 Introduction

Les techniques d'échantillonnage traditionnelles (prélèvements ponctuels) et de biomonitoring sont limitées pour fournir des approches par des évaluations holistiques pour les raisons suivantes :

- le manque de capacité à échantillonner de manière intégrative dans le temps,
- la difficulté d'assurer la représentativité de l'échantillon,
- les techniques de biomonitoring sont dépendantes des conditions physico-chimiques du milieu (notamment en terme de survie des espèces exposées) et des changements physiologiques propres à chaque espèce,
- les résultats fournis sont dépendants de l'organisme biologique sélectionné (capacités de bioaccumulation, de biotransformation, phénomènes de résistance).

A ces considérations s'ajoutent également les limites analytiques autant en termes de spécificité que de limites de quantification. Afin de satisfaire aux nouvelles exigences de surveillance du milieu et de l'évaluation des risques, il est apparu nécessaire de mettre en œuvre des outils d'échantillonnages puissants et représentatifs de l'exposition réelle dans le milieu. De ce constat est née l'idée de développer des outils d'échantillonnage passifs ou intégratifs (présentant la capacité d'intégrer l'information).¹⁻³

I.2 Echantillonnage passif : généralités

L'échantillonnage passif peut être défini comme un mode d'échantillonnage où le flux de molécules du milieu échantillonné vers la phase stationnaire accumulatrice est libre et gouverné par une différence de potentiel chimique entre ces deux phases. Le temps nécessaire à l'atteinte de cet équilibre est dépendant de l'affinité de la phase collectrice pour le contaminant d'intérêt et de la concentration du contaminant dans le milieu échantillonné. L'un des principaux avantages/intérêts de ces outils est leur capacité à intégrer (dans une période de temps définie) les dynamiques du milieu. Leurs autres avantages sont liés à leur capacité d'accumulation (de manière quasi universelle dès lors que l'on combine une gamme d'outils), ils peuvent conduire à la mise en évidence de molécules qui n'avaient pas été détectées par les approches classiques, ces outils sont pressentis pour devenir de puissants outils de screening¹. En outre, d'un point de vue analytique, les premières approches laissaient penser qu'ils pourraient représenter des matrices plus simples (par comparaison à des matrices aqueuses complexes ou autres matrices biologiques) pour le chimiste analyticien (meilleure limite de quantification, moindres effets matriciels, meilleure robustesse). Enfin, et cet aspect est loin d'être négligeable, ils sont susceptibles d'engendrer des coûts de surveillance de l'environnement moindres que ceux actuellement engagés ("affordable cost").

I.3 Rappel des objectifs du travail :

Le travail proposé en 2009 par le LNE fera, *in fine*, partie intégrante d'une action élargie "état des lieux des connaissances sur les possibilités offertes par les échantillonneurs passifs" menée par les autres membres du consortium AQUAREF et qui sera finalisée en 2010. En l'occurrence, certains aspects théoriques et fondamentaux (définitions, principes des échanges, etc...) liés aux échantillonneurs passifs ou autres outils d'échantillonnage innovants ne seront pas abordés dans le présent travail.

¹ Screening : identification de polluants présents dans l'environnement

En effet, ce rapport de synthèse est axé sur les aspects métrologiques liés aux outils d'échantillonnage innovants. Dans un premier temps, il a pour objectifs d'identifier les limitations, les manquements et les verrous liés aux deux phases de développement (en laboratoire et *in situ*) et de validation des échantillonneurs passifs. Dans un deuxième temps, ce travail a pour objectifs d'identifier les points sur lesquels des apports métrologiques pourraient être envisagés.

II .Eléments de contexte : généralités sur la distribution des composés dans l'environnement

Avant d'aller plus en avant dans ce travail, il est souhaitable de faire quelques rappels sur la distribution des molécules dans l'environnement aquatique.

Les contaminants dans l'environnement aquatique, se distribuent dans l'environnement entre la phase dissoute, la phase colloïdale et les matières en suspension jusqu'à atteindre un équilibre dynamique. Ce phénomène, appelé partition, est conditionné par un certain nombre de paramètres : propriétés intrinsèques de la molécule ou du métal, propriétés intrinsèques du milieu, etc.... (Figure 1).

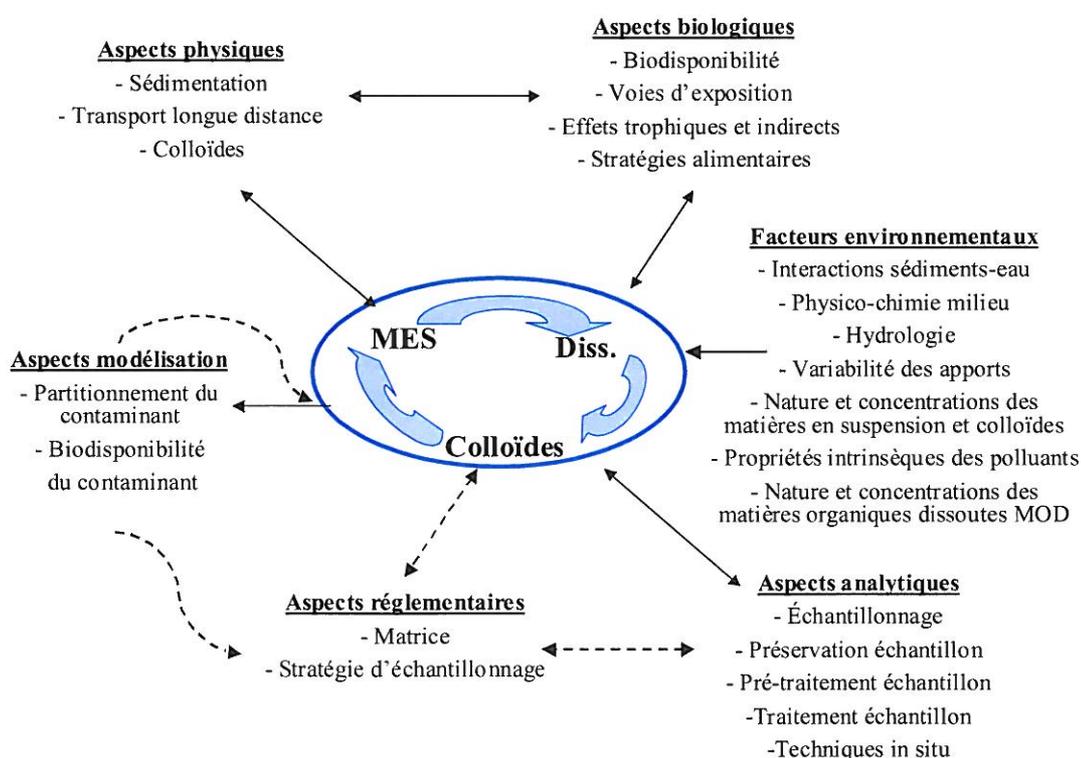


Figure 1 : Partition des contaminants dans l'environnement. Eléments contributifs et perspectives d'évolution des connaissances ⁴.

Concernant les contaminants organiques, la phase aqueuse "totale" (dissous + colloïdes + matières en suspension MES) est indiquée comme matrice de référence pour les niveaux de qualité environnementale NQE fixés par la directive-fille (2008/56/CE), sans considération des propriétés physico-chimiques des molécules ; notamment l'influence du caractère d'hydrophobie sur la distribution entre les différentes phases du milieu. Mais d'un point de vue fondamental, certaines connaissances acquises laissent supposer que dès lors que la molécule présente un coefficient de partage octanol-eau log Kow inférieur à 10^4 , l'analyse de la phase dissoute serait préférable alors que l'analyse des phases

solides serait indispensable dès lors que la molécule présente un log Kow supérieur à 10^4 . Cependant, il est nécessaire de rappeler que la distribution des substances organiques peut être également dictée par d'autres types d'interactions que les interactions hydrophobes. En effet, un certain nombre de molécules polaires présentent des valeurs de pKa voisines de valeurs de pH environnementalement réalistes, ce qui pourrait conditionner des changements de formes : ionisées / non ionisées de certains composés et ainsi influencer leur affinité pour les différentes composantes des compartiments aquatiques. D'autres types d'interactions pourraient entrer en jeu notamment des interactions de type électrostatiques. S'agissant des molécules organiques, les processus de partition sont loin d'être connus, notamment dans des milieux complexes tels que les estuaires.

Concernant les métaux traces, les normes de qualité environnementale NQE ont été exprimées pour de l'eau filtrée à $0,45 \mu\text{m}$. Ce choix a été guidé parce cela correspond à la fraction la plus biodisponible des métaux. Un certain nombre d'experts considère que cela va à l'encontre des nouvelles connaissances acquises sur la biogéochimie des métaux et recommandent d'ailleurs de suivre les fractions dissoutes et les fractions sorbées sur les MES⁵. Un certain nombre de travaux ont également mis en avant que la considération seule de la fraction inférieure à $0,45 \mu\text{m}$ ne permettait pas d'apprécier le devenir de ces éléments et que la fraction colloïdale (bien qu'intégrée, pour une partie, dans la fraction "dissoute" < à $0,45 \mu\text{m}$) jouait un rôle crucial. Et ce d'autant plus que la fraction associée aux colloïdes apparaît importante et extrêmement variable. Les mêmes constatations ont également été observées pour certaines molécules organiques (hydrocarbures aromatiques polycycliques, perturbateurs endocriniens) pour lesquelles la fraction associée aux colloïdes pourrait varier entre 0 % et 100 %.

Des efforts de recherche importants pour comprendre le devenir (présence et distribution) des contaminants dans l'environnement sont plus que jamais indispensables. Cette connaissance est fondamentale pour évaluer la biodisponibilité des contaminants qui conditionne les effets qu'ils seront susceptibles d'engendrer sur les organismes du milieu. Une meilleure évaluation de cette partition apparaît également comme nécessaire à une meilleure compréhension des techniques d'échantillonnage passif.

III.Limites intrinsèques aux échantillonneurs : fractions échantillonnées

Il est couramment admis que les échantillonneurs passifs accumulent une partie de la fraction biodisponible des contaminants. Ce consensus est cependant de plus en plus contesté au sein de la communauté scientifique⁶ au fur et à mesure que les développements sur ce type d'outils apportent de nouvelles informations. Greenwood⁶ précise que les fractions sorbées sur les matières en suspension ou carbone organique dissout ne sont pas mesurées soit à cause d'une exclusion par la couche limite de diffusion soit d'une faible affinité pour la phase réceptrice. Cependant, un certain nombre d'observations viennent pondérer ces affirmations.

III.1 Cas des métaux et composés inorganiques

L'échantillonneur DGT, gradient de diffusion en couche mince – Diffusive Gradient in Thin Film, est conçue pour permettre aux métaux dissous de diffuser à partir des eaux naturelles à travers un hydrogel et de former ensuite un complexe avec une résine pour laquelle les cations métalliques ont beaucoup d'affinité. La fraction de métal labile comprend l'ion métallique libre plus les complexes "petits" organiques et inorganiques dissous pouvant se dissocier (labiles) pendant le laps de temps nécessaire pour la diffusion à travers l'hydrogel (cf. Annexe pour les définitions). Cela implique que si l'on

compare ces fractions intégrées (libre+labile) par l'outil et celles qui le sont par des approches ponctuelles (analyse après filtration à 0,45 µm), une divergence existe. Ainsi, il apparaît qu'en l'état actuel, ces approches ne puissent se substituer à la surveillance actuelle afin de répondre à la DCE.

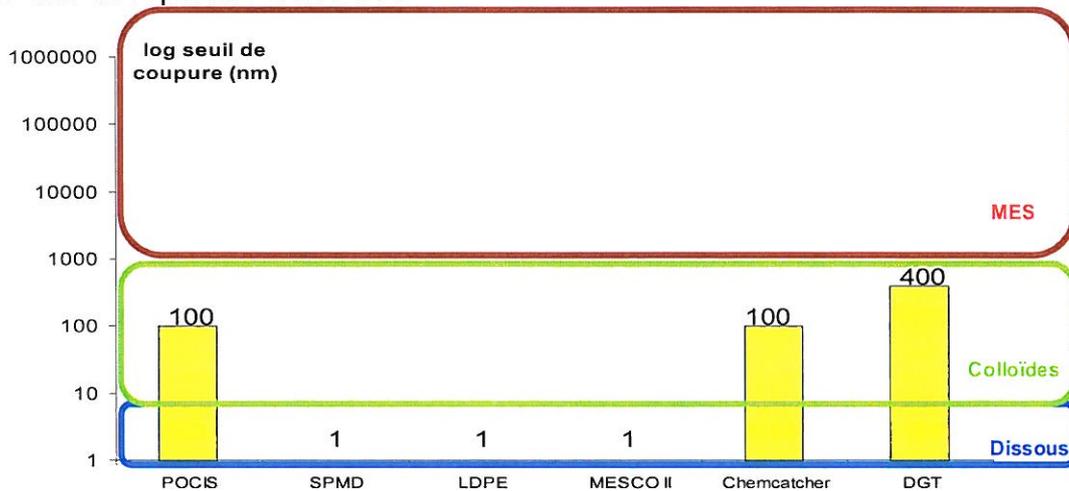


Figure 2 : Seuil de coupures des différents échantillonneurs passifs représentatifs.

Le schéma présente les seuils de coupure théoriques de différents outils d'échantillonnage passif (nm) ainsi que les seuils de fractionnement (diamètre de pores de la membrane qui englobe la phase adsorbante) des différents compartiments de l'environnement (dissout, colloïdes et matières en suspension)^{7, 8}.

III.2 Cas des composés organiques

Pour les molécules organiques, de nombreux questionnements persistent concernant les échantillonneurs passifs. Si la théorie d'échantillonnage des fractions dissoutes semble être incontournable pour les outils de type SPMD, LDPE et MESCO (au regard de leurs seuils de coupure Figure 2), il n'en demeure pas moins que certaines questions restent posées pour des outils tels que les Chemcatcher® ou les POCIS. Ceci s'avère confortée par un certain nombre d'observations *in situ*. La Figure 3 illustre les questionnements qui peuvent persister sur la fraction réellement échantillonnée par ce type d'échantillonneur. La Figure 3a présente une POCIS ouverte, après 30 jours de déploiement dans un effluent de station d'épuration. Elle met en évidence la charge organique de la phase adsorbante. Ce qui met en évidence qu'une fraction des matières organiques (naturelles ou anthropiques) sont à même de franchir la membrane. Ces fractions sont susceptibles d'exercer une forte affinité pour un certain nombre de polluants organiques ; la biodisponibilité de ces «complexes» n'est pas connue. En outre, il est important de garder à l'esprit que dans les milieux naturels, la présence de matières organiques est susceptible d'affecter la stabilité des analytes en présence (rôle protecteur ou inducteurs de phénomènes de dégradation). Il n'existe pas, à notre connaissance, d'études ayant évaluées ces phénomènes au niveau des échantillonneurs passifs exposées dans les milieux environnementaux. La Figure 3b présente trois éluats (issus du protocole d'extraction des POCIS) obtenus à partir de POCIS exposées dans différents milieux (témoin positif, eaux de surface et eaux d'effluent de station d'épuration). Elle souligne le fait que l'analyse de ce type d'échantillon par des techniques chromatographiques conventionnelles demeure un véritable challenge analytique. Et, en conséquence, la question de la fraction organique échantillonnée par ce type d'outil reste posée et représente une limitation forte pour la comparaison des données de mesure entre échantillonneurs ou entre échantillonneurs et techniques conventionnelles.

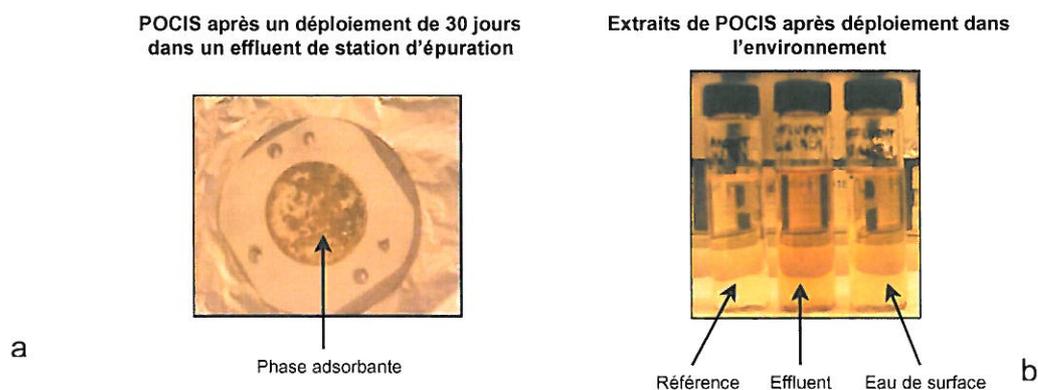


Figure 3 : Echantillonneurs passifs de type POCIS après déploiement dans les milieux naturels (source LPTC).

IV .Limites liées aux démarches de caractérisation des échantillonneurs passifs

Lorsqu'une étude bibliographique des conditions opératoires de caractérisation des différents outils d'échantillonnage passif est conduite, il apparaît qu'un certain nombre de paramètres de validation de méthodes n'est pas renseigné et est susceptible d'altérer la qualité et la comparabilité des données de mesure. Certains de ces points clés seront abordés dans le paragraphe suivant.

IV.1 Stabilité des analytes dans les échantillonneurs passifs

IV.1.1 En laboratoire

Gunold⁹ rapporte une étude de stabilité de 12 pesticides dans la phase adsorbante (SDB-XC[®]) de Chemcatcher[®] stockée pendant 21 jours à 4°C. Les auteurs notent qu'à l'exception du linuron et du carbofurane pour lesquels les taux de récupération diminuent de près de 50 % au cours de l'étude, la stabilité des composés dans la phase est validée. Ces premières observations confirment que les phénomènes de dégradation sont spécifiques à chaque molécule et que ce paramètre doit être déterminé dans la démarche de développement et de validation des échantillonneurs passifs. Dans une autre étude, Lacorte¹⁰ a étudié la stabilité des étalons, "Performance Reference Compounds PRC" (HAP et PCB marqués) dans des outils de type SBSE, après exposition, à 4°C pendant 4 mois. Même si l'étude comporte des biais expérimentaux notables, elle met en évidence des taux de récupération compris entre 47 % et 97 % pour les PCB marqués et entre 42% et 121 % pour les HAP marqués. Les auteurs concluent que les conditions de stockage conduisent à des pertes de molécules et qu'il suffit de corriger les données par le taux de récupération pour compenser cette perte. Cette approche apparaît très discutable puisque seuls quelques composés étalons sont utilisés pour quantifier un nombre important d'analytes, or, comme le montre l'étude, les phénomènes de dégradation apparaissent comme spécifiques. Cela illustre une nouvelle fois **la nécessité d'évaluer la stabilité des analytes, qu'ils soient utilisés en tant que traceurs ou bien qu'ils soient ciblés par l'étude, au sein de l'outil passif que ce soit au cours de la période de déploiement ou bien après retrait et stockage.**

IV.1.2 In situ

Komarova¹¹ rapporte une étude sur les phénomènes de photo dégradation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans des SPMD déployées *in situ*. Ce travail met en évidence des phénomènes de dégradation importants, d'autant plus élevés

lorsque les taux de matières en suspension MES sont faibles et le débit est faible. Les auteurs suggèrent que l'utilisation de PRC pourrait ne pas être suffisante pour compenser les phénomènes de dégradation qui sont spécifiques de l'analyte considéré. Ceci corrobore les observations qui avaient été conduites par Bartkow ¹².

Ces paramètres sont bien souvent ignorées lors des étapes de validation des outils d'échantillonnage passifs bien qu'ils soient déterminants et cela quel que soit l'objectif visé par l'étude :

- Etude de screening, notamment lorsqu'elles mettent en évidence la présence de sous produits de dégradation. En effet, il est raisonnable de s'interroger sur l'origine de ces molécules : présentes ou non initialement dans le milieu échantillonné?. De même, si des phénomènes de dégradation (partielle ou totale) se déroulent au sein de l'outil, les capacités de ce dernier à se substituer à des approches conventionnelles pour mettre en évidence la présence de substances dont les niveaux de présence dans les milieux sont inférieurs aux capacités analytiques actuelles ne pourrait elle pas être remise en cause ?
- Etude quantitative, notamment si des phénomènes de dégradation sont susceptibles de se dérouler au fur et à mesure que l'outil accumule les composés présents dans les milieux et ce d'autant plus si le recours à des traceurs est limité. L'implication sur la capacité de ce type d'outil à fournir des données quantitatives fiables doit en conséquence être posée.

Concernant les phénomènes de dégradation, des études de stabilité, en laboratoire, devraient permettre de renseigner ces phénomènes (comme cela doit être entrepris dans tout processus de validation de méthodes analytiques). Il est plus qu'évident que leur non-connaissance (non maîtrise) peut avoir un effet sur la qualité des données de mesures. **L'évaluation des phénomènes de dégradation *in situ* apparaît plus complexe à mettre en œuvre. Il apparaît nécessaire de réfléchir à une stratégie de caractérisation de ces phénomènes (stabilité, respect de l'intégrité, etc....) dans le cadre de la mise en place de ce type d'outils** pour la conduite de programme de monitoring à grande échelle. Dans le cadre de l'essai inter laboratoires organisé par le consortium SQUAREF en 2010, un nombre important d'informations sera collecté auprès de l'ensemble des participants à l'essai. Leur exploitation permettra d'une part d'acquérir une vision objective des pratiques et usages mis en œuvre au sein de laboratoires « experts » et d'autre part de conduire une première évaluation de leurs impacts sur la qualité des données de mesure subséquentes.

IV.2 Répétabilité des outils d'échantillonnage passifs

A la suite de cet état de l'art bibliographique, il est notable que la grande majorité des études de caractérisation des outils d'échantillonnage passifs réalisent des déploiements (en laboratoire ou *in situ*) en réplicats (n = 2, 3, 5); il est cependant regrettable d'observer que cette donnée de répétabilité, pourtant si riche d'informations, est bien souvent masquée par la seule considération de moyennes. Lorsqu'elle est disponible celle-ci est extrêmement variable. Harman ¹³ mentionne des coefficients de variation moins importants pour les outils de type SPMD que pour les POCIS dont les CV étaient inférieurs à 30 %. Gunold ⁹ dans son étude de calibration de Chemcatcher rapporte une augmentation de la dispersion avec l'augmentation de la vitesse. Komarova cite une variabilité maximale de 35 % entre SPMD déployés dans un même milieu et spécifient que la dispersion des données est régio-spécifique. Ces observations sont en accord avec des travaux antérieurs (Schafer ^{14, 15}; Alvarez ^{16, 17}) qui rapportent des dispersions pouvant atteindre 150 %. Au contraire, Togola ¹⁸, Allan ¹⁹ observent des variabilités beaucoup plus faibles de l'ordre de 20 %.

La connaissance de la répétabilité des outils d'échantillonnage *in situ* est primordiale dès lors que leur application dans des programmes de monitoring est envisagée tout aussi bien dans une optique de fiabilisation de la qualité des données que dans une optique de rationalisation des coûts de la surveillance environnementale. Certaines réserves peuvent également être émises concernant la validité de ces évaluations ; en effet **la contribution analytique dans cette estimation de la répétabilité est généralement non renseignée. Or comme cela a été récemment mis en évidence par des comparaisons inter laboratoires, la contribution de la part instrumentale est loin d'être négligeable (problème d'étalonnage de l'instrument).**

IV.3 Validation des taux de récupération

La connaissance et la maîtrise des taux de récupération² sont des critères de performances indispensables à la validation de tout processus analytique. Force est de constater que, regardant les échantillonneurs passifs, leur renseignement est **assez hétérogène** (Table 2).

Table 2 : Taux de récupération annoncés par différents travaux sur les échantillonneurs passifs

Outil	Etude	Classe de molécules	Taux de récupération
SPMD	Wang ²⁰	HAP_PRC	40 % à 100 %
	Komarova ¹¹	HAP	non renseigné
	Roach ²¹	PCDD-PCDF/PCB_PRC	48 % à 102 %
	Sower ²²	HAP	35 % à 95 %
POCIS	Zhang ²³	Perturbateurs endocriniens	80 % à 87 %
	Bartelt Hunt ²⁴	Substances pharmaceutiques	123 % ± 30 %
	Togola ¹⁸	Substances pharmaceutiques	66 à 111%
Empore Disk	Vrana ⁷	HAP_PRC	95% à 100 %
	Shaw ²⁵	Simazine d5	81 % ± 11 %
Chemcatcher	Shaw ²⁶	Simazine d5	63 % à 109 %
DGT	Davison ²⁷	Métaux	80 % à 90%
	Zhang ²⁸	Métaux	80 % à 90%

IV.4 Démarches de calibration des outils d'échantillonnage passifs en laboratoire

La première étape de validation des échantillonneurs passifs réside dans leur déploiement en laboratoire en conditions contrôlées mais néanmoins représentatives des milieux naturels. Même s'il apparaît évident qu'un mimétisme avec des conditions environnementales ne peut être atteint, il est cependant regrettable **d'observer un manque d'harmonisation des conditions opératoires de laboratoire** dont il est, en l'état actuel, **difficile d'évaluer le poids dans la détermination des constantes Rs**. On pourra ainsi noter les points suivants :

IV.4.1 Typologie d'eau utilisée

Les premières études ont bien souvent été réalisées en utilisant des eaux de laboratoire, qui sont par nature déionisées. La représentativité de ce milieu d'exposition par rapport à

² Comme tout protocole analytique, la détermination d'un certain nombre de critères de performances de la méthode doit être conduite afin de valider l'outil. La détermination du taux de récupération correspond, ici, à l'efficacité des solvants employés à éluer les substances (sélectionnées) sorbées au niveau de la phase adsorbante de l'outil.

des conditions environnementales “normales” apparaît comme très limitée et ce d’autant plus si l’on s’intéresse à des molécules ionisables comme c’est le cas de nombreux pesticides polaires ou bien encore de certaines substances pharmaceutiques. En conséquence, une évolution des pratiques opératoires ressort au travers des publications les plus récentes avec un recours des eaux de robinet qui apparaissent “mimer” des eaux naturelles de manière plus fidèle^{17, 18, 23, 29-31}. Quels effets sur les Rs ?

IV.4.2 Méthodologies de déploiement

Les laboratoires ont développé, pour la plupart d’entre eux, des dispositifs d’exposition “home made” permettant un déploiement dans des conditions non statiques (le plus souvent des systèmes rotatifs)^{17, 18, 23, 29-31}. L’hétérogénéité des systèmes rend délicate la comparabilité des valeurs de Rs puisque la vitesse, dont on sait qu’elle est un des paramètres les plus impactants^{17, 18, 23, 29-31}, est bien souvent renseignée en nombre de tours effectués par unité de temps et non pas exprimée en unité du système international $m.s^{-1}$. Ainsi, il est presque impossible d’associer, pour un paramètre donné, une valeur de Rs à une vitesse. De la même manière, comment comparer des valeurs de Rs qui ont été déterminées dans des conditions opératoires où seul le milieu d’exposition est agité (cas d’exposition dans des bécards avec agitation par barreau aimanté) à des valeurs de Rs déterminées dans des conditions opératoires où le système de déploiement agite le milieu d’exposition (Figure 4).

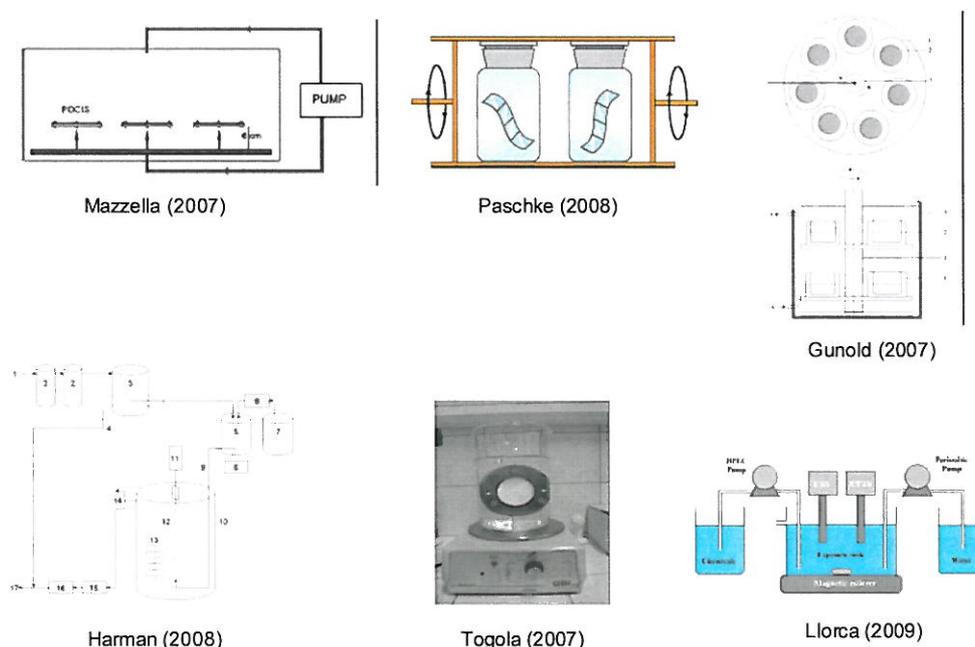


Figure 4 : Mise en évidence de l’hétérogénéité des dispositifs mis en œuvre pour déterminer les constantes Rs.

Il apparaît primordial de réfléchir à des méthodologies de détermination des constantes Rs harmonisées que ce soit au niveau des conditions instrumentales aussi bien que des conditions d’exposition afin de progresser dans la comparabilité des données, notamment des constantes Rs. En 2010, les membres du consortium AQUAREF, notamment les membres du comité d’organisation de l’essai inter laboratoires,

conduiront une réflexion sur la pertinence de porter ce sujet au niveau des comités de normalisation français.

IV.4.3 Outils intégrateurs "Home made"

L'offre commerciale est pour l'instant limitée ce qui a conduit un certain nombre de laboratoires de recherche à **construire leurs propres outils passifs**. Là encore, une étude de la bibliographie met en évidence une **certaine hétérogénéité des pratiques**. Pour illustration, le propos se focalisera sur les SPMD. La SPMD commerciale et "standard" a pour dimensions : 91,4 cm de longueur, 2,5 cm de largeur; 70-95 µm d'épaisseur de la membrane et contenant 1 mL de trioléine (pureté : 99 %). Si la majorité des études se cantonnent à cette typologie (Harman¹³; Roach²¹; Komarova¹¹), il est notable de rapporter ici les travaux de Richardson³² sur une SPMD contenant 0,5 mL de trioléine et de dimensions (longueur non mentionnée, 5cm de largeur et 0,05 mm d'épaisseur) ; ou bien encore, les travaux de Wang²⁰ qui rapportent quant à eux l'usage d'une membrane LDPE (29 cm de longueur, 2,5 cm de largeur et 65 µm d'épaisseur) remplie par 700 µL de trioléine. **Quels impacts sur les données de mesure ?**

IV.5 Démarches de « validation » des outils d'échantillonnage passifs in situ

La « validation » des échantillonneurs passifs se fait généralement en deux étapes : une première étape en laboratoire qui permet de déterminer les constantes cinétiques de l'outil pour chacune des molécules ciblées et une deuxième étape *in situ* qui consiste à confronter les constantes déterminées en laboratoire à des conditions naturelles.

Au cours de cette deuxième étape, l'(es) échantillonneur(s) passif(s) est (sont) déployé(s) dans le milieu pendant une période de temps représentative. En parallèle, des échantillonnages ponctuels ou moyennés sont réalisés par des approches classiques. La validation des outils passifs résulte de la comparaison des moyennes des concentrations mesurées par les approches classiques sur la période (exprimée comme une concentration en contaminants dans la fraction dissoute mais avec un seuil de coupure extrêmement variable de 0,2 à 1 µm ou une concentration en contaminants dans la fraction totale) à la concentration intégrée moyenne dérivée de l'échantillonneur passif. Comme se propose de le mettre en évidence le Table 3 et comme le souligne un certain nombre d'auteurs, **il est essentiel de garder à l'esprit que ces données ne renseignent pas les mêmes fractions du milieu**. Pour illustration, Stephens³³ compare les concentrations estimées à partir d'un Chemcatcher® (dont le seuil de coupure de la membrane est de 0,2 µm) à des concentrations dans la phase aqueuse après filtration à 0,2 µm ; ce qui montre une bonne concordance des 2 approches. Au contraire, Pashke³⁴ compare les concentrations estimées à partir de MESCO/LDPE (dont le seuil de coupure de la membrane est de 10 Å) à des concentrations dans la phase aqueuse brute (phase dissoute et matières en suspension). Les études n'ont pas poussé plus loin les interprétations de ces études. En raison du manque d'informations métrologiques sur ces données de mesure, il apparaît délicat d'en extrapoler les implications dans le présent rapport.

Plus généralement, il peut également être mentionné ici qu'étant donné que la partition des contaminants dans l'environnement n'est pas toujours connue (et/ou renseignable), on ne peut exclure que ce biais affecte l'évaluation des outils d'échantillonnage passif dans leur capacité à se substituer aux approches conventionnelles. Dans une publication de 2007, Vrana³⁵ concluait à un besoin d'équipement et d'instruments capables de fournir des informations sur les concentrations en molécules dissoutes libres présentes dans les

milieux aquatiques, à un coût acceptable ; tout ceci pour “valider de manière plus fine” ces nouvelles approches.

Table 3 : Approche mise en œuvre dans les démarches de validation *in situ* des échantillonneurs passifs

	stephens 2009	Arditsoglou 2008	Togola 2007	Paschke 2007	Vermeissen 2007	Vrana 2007	Zhang 2008
Seuil de coupure fraction dissoute par approche conventionnelle	total			✓			
	0,2µm	✓					
	0,45µm						
	0,7µm		✓	✓		✓	✓
	1µm					✓	
outil de comparaison	Chemcatcher	POCIS	POCIS	Mesco, LDPE	Chemcatcher	Chemcatcher	POCIS

D'après 18, 23, 29, 33-36.

Le Table 3 présente la fraction aqueuse prise en compte pour la comparaison et le type d'outil évalué.

IV.6 Problématique des PRCs

Pour rappel, un PRC composé de référence ou traceur interne, est une molécule (le plus souvent marquée au deutérium ou au carbone 13) dont la cinétique de désorption de l'outil est proportionnelle à la cinétique d'accumulation des analytes ciblées. Il est couramment admis que leur mise en œuvre permet de compenser les biais de détermination des constantes de Rs en laboratoire lors d'exposition en milieu naturel (lisse les effets de la physico-chimie du milieu et de la vitesse, etc...).

Il est nécessaire de rappeler que la théorie PRC est encore très discutée au sein de la communauté scientifique notamment dans son applicabilité à l'ensemble des outils d'échantillonnage passifs ; notamment les outils tels que les POCIS ou les Chemcatcher® polaires.

Le recours à ce type d'approche représente une contribution importante pour atteindre une meilleure robustesse des données fournies par les approches intégratives ; cependant, comme c'est le cas pour l'étalonnage interne dans les méthodes de quantification classiques, un certain nombre de pré-requis doivent être gardés à l'esprit et faire l'objet de démarches de validation. Un certain nombre d'outils sont commercialement disponibles sous une forme supplémentée (contenant les PRC), il est crucial de garder à l'esprit que **les concentrations en PRC ne sont pas certifiées et qu'il appartient à chaque utilisateur de déterminer cette concentration. La question de l'homogénéité intra-lot et inter-lots peut ici être soulevée.**

IV.7 Quelques mots généraux pour conclure

Le travail de synthèse réalisé a permis de mettre au jour l'état d'avancement des travaux de caractérisation des échantillonneurs passifs. Ce travail met en avant de nombreux verrous, qui font apparaître une inadéquation entre ce que les approches intégratives de surveillance de l'environnement sont à l'heure actuelle en mesure de satisfaire et les attentes de la DCE ; il ne faut cependant pas oublier que ces approches “intégratives” sont encore à un stade émergent. Ce travail de synthèse n'a pas pour volonté de mettre un veto à l'applicabilité des approches intégratives dans les programmes de monitoring. Il souhaite juste attirer l'attention sur le fait qu'il faut attendre que la connaissance et la maîtrise de ces outils progressent et qu'ils atteignent une certaine maturité. Dans cette optique, la considération d'approches métrologiques est indispensable.

V. Concepts métrologiques dans les démarches de validation des échantillonneurs passifs

En amont	Recours à des étalons de haute pureté	Caractérisation- Harmonisation des outils	Etudes de stabilité avant déploiement des outils à PRC
Déploiement	Etudes de stabilité des analytes durant les déploiements	Réplicats (n>???)	Effets déploiements
Après déploiement	Etudes de stabilité stockage	Robustesse des méthodologies de traitement des outils	Étalonnage des instruments de mesure
Usage des données de mesure	Choix des constantes appliquées	Choix des méthodes de calcul	Prise en compte de la dispersion

A quelles données les comparer ??

Figure 5 : Concepts métrologiques simples à implanter dans les démarches de caractérisation des échantillonneurs passifs.

La Figure 5 résume certains principes sur lesquels une action pourrait être conduite afin d'améliorer la qualité des données fournies par les échantillonneurs passifs, depuis les étapes préparatoires jusqu'à l'analyse finale des données issues de ces outils.

■ Au sens métrologique élargi, il apparaît qu'un certain nombre de paramètres clés, et qui ont été soulevés précédemment dans le document, au processus de caractérisation des échantillonneurs passifs peuvent être améliorés. Ils sont énoncés et discutés ci-dessous :

- Le recours à des étalons de haute pureté ;
- La conduite d'études de stabilité.

Le maintien de l'intégrité des analytes au cours de l'ensemble du processus de mesure est un pré-requis à la conduite d'analyses et cela quel qu'en soit l'objectif (données qualitatives et quantitatives). S'agissant des échantillonneurs passifs, un nécessaire effort doit être entrepris afin de satisfaire à cette exigence que ce soit en laboratoire ou *in situ* ;

- L'évaluation des méthodologies de traitement (protocoles de préparation, protocoles de conservation, stabilisation, etc...) des échantillonneurs passifs avant, pendant et après déploiement et leur impact sur la qualité des données de mesure ;

- La conduite d'une réflexion sur le nombre de réplicats minimum à la conduite d'études de surveillance.

En effet, au regard de la grande dispersion des données rapportées par certaines études, il apparaît judicieux de réfléchir sur ce paramètre dont la maîtrise est nécessaire à la garantie de niveaux d'incertitudes réalistes.

Comme cela a déjà été évoqué précédemment par ce document, le besoin d'une harmonisation pertinente des pratiques est manifeste.

■ Au sens métrologique le plus strict, le recours à des solutions de référence certifiées ainsi qu'à des matériaux de référence certifiés (MRC : échantillonneurs

intégratifs avec traceurs certifiés) assurant un raccordement métrologique des données de mesure ne peut être qu'encouragé. Ils participent à la fiabilisation des données de mesure (traçabilité) et à leur comparabilité. Il n'existe pas encore de MRC échantillonneurs passifs commercialement disponibles. En effet, le stade de maturité précoce de ces outils auquel s'ajoute le coût (étude de stabilité, étude d'homogénéité) de réalisation de tel matériau apparaissent comme deux freins majeurs pour les instituts nationaux de métrologie. En conséquence, la conduite d'exercices inter laboratoires pour ce type d'approches / outils ne peut qu'être encouragée.

En effet, même s'ils ne permettent pas d'en évaluer l'exactitude, ils permettront cependant d'en évaluer la fidélité. Et cela d'autant plus si un raccordement métrologique au cours de l'exercice est assuré : envoi de solutions de référence certifiées à l'ensemble des participants, prise en compte des incertitudes, etc....

En 2010, AQUAREF organise un essai interlaboratoires sur les échantillonneurs passifs. Cet exercice d'envergure permettra de mener un certain nombre d'évaluations d'ordre métrologique.

■ En conséquence, le LNE se propose de conduire, en 2010 (et au travers des actions AQUAREF):

- un travail d'évaluation des niveaux d'incertitudes des mesures fournies par les échantillonneurs passifs. Le travail s'orientera sur la détermination des différentes sources d'incertitudes et l'évaluation de leur contribution dans l'incertitude globale. Ce travail devrait permettre de mettre en avant les points prioritaires sur lesquels devront se focaliser les efforts de recherche et les efforts métrologiques,
- un travail d'évaluation des besoins de matériaux de référence, matériaux de référence certifiés nécessaires à un transfert des échantillonneurs passifs vers les organismes en charge des suivis des milieux DCE afin d'assurer la fiabilité (et notamment l'exactitude), la traçabilité et donc la comparabilité des mesures établies à l'aide des échantillonneurs passifs.

Paris, le 18 mai 2010

La Responsable du
Pôle Chimie et Biologie



Sophie VASLIN-REIMANN

ANNEXE 1 : Spéciation des métaux

Dans l'environnement et les écosystèmes aquatiques en particulier, les métaux se trouvent sous différentes formes : dissoute, particulaire, libre ou labile et ce sont des opérations de mesure qui permettent de les différencier. Il est généralement admis que la filtration (0,45µm) conduit à la séparation des formes dissoutes et particulaires. Au sein de la fraction dite dissoute, certains outils et notamment les échantillonneurs de type DGT permettent d'isoler la fraction dite labile de la fraction dite libre.

C'est la distribution des métaux qui conditionnent leur biodisponibilité et donc leur toxicité. A titre d'exemple, il est à considérer que pour le phytoplancton c'est la concentration en ions métalliques libre dissous qui détermine la toxicité alors que pour d'autres organismes vivants ce sont les ions libres dissous mais aussi certains complexes en solution (complexes labiles) qui sont toxiques (certains métaux liés aux composantes solides présentent également un potentiel toxique).

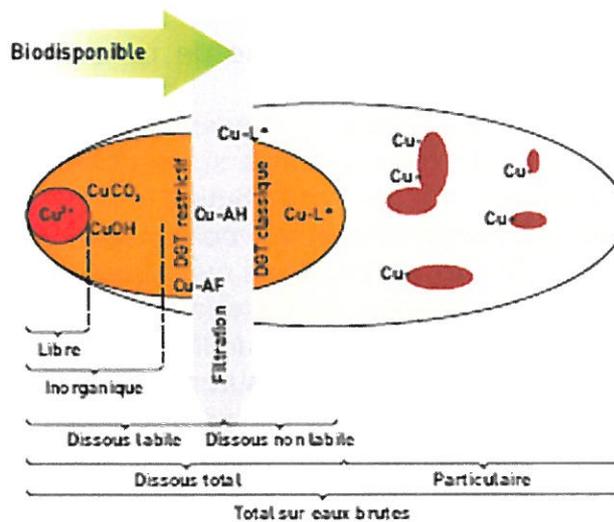


Figure 1 : Spéciation des métaux (exemple du cuivre) dans l'environnement (d'après fascicule n°7, PIREN Seine).

Fraction biodisponible : fraction d'un échantillon constituée des formes métalliques susceptibles d'agir sur les organismes vivants (plantes, animaux et hommes) ; si certaines fractions particulaires peuvent être assimilées par des organismes aquatiques (par exemple les invertébrés benthiques), les fractions dissoutes sont généralement les plus toxiques et donc participent majoritairement aux fractions biodisponibles.

Fraction dissoute : fraction d'un échantillon d'eau traversant un filtre de 0,45 µm de diamètre de pores.

Fraction labile : partie de la fraction dissoute constituée des formes métalliques cationiques (ion libre) ou faiblement liées à des ions minéraux ou des molécules organiques.

Métal libre : forme cationique, non complexée, d'un élément métallique généralement considérée comme représentative de sa toxicité.

Bibliographie

- (1) Allan, I. J.; Vrana, B.; Greenwood, R.; Mills, G. A.; Knutsson, J.; Holmberg, A.; Guigues, N.; Fouillac, A. M.; Laschi, S. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **2006**, *25*, 704-715.
- (2) Greenwood, R.; Mills, G. A.; Roig, B. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **2007**, *26*, 263-267.
- (3) Seethapathy, S.; G \ddot{A} recki, T.; Li, X. *Journal of Chromatography A* **2008**, *1184*, 234-253.
- (4) Vignati, D. A. L.; Valsecchi, S.; Polesello, S.; Patrolecco, L.; Dominik, J. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2009**, *28*, 159-169.
- (5) Coquery, M.; Morin, A.; Bécue, A.; Lepot, B. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2005**, *24*, 117-127.
- (6) Greenwood, R.; Mills, G. A.; Vrana, B. *Journal of Chromatography A* **2009**, *1216*, 631-639.
- (7) Vrana, B.; Allan, I. J.; Greenwood, R.; Mills, G. A.; Dominiak, E.; Svensson, K.; Knutsson, J.; Morrison, G. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **2005**, *24*, 845-868.
- (8) Allan, I. J.; Vrana, B.; Greenwood, R.; Mills, G. A.; Roig, B.; Gonzalez, C. *Talanta* **2006**, *69*, 302-322.
- (9) Gunold, R.; Schafer, R. B.; Paschke, A.; Schurmann, G.; Liess, M. *Environmental Pollution* **2008**, *155*, 52-60.
- (10) Lacorte, S.; Quintana, J.; Tauler, R.; Ventura, F.; Tovar-S \ddot{A} ınchez, A.; Duarte, C. M. *Journal of Chromatography A* **2009**, *1216*, 8581-8589.
- (11) Komarova, T. V.; Bartkow, M. E.; Rutishauser, S.; Carter, S.; Mueller, J. F. *Environmental Pollution* **2009**, *157*, 731-736.
- (12) Bartkow, M. E.; Huckins, J. N.; Mu \ddot{u} ller, J. F. *Atmospheric Environment* **2004**, *38*, 5983-5990.
- (13) Harman, C.; Thomas, K. V.; Tollefsen, K. E.; Meier, S.; B \ddot{A} yum, O.; Grung, M. *Marine Pollution Bulletin* **2009**.
- (14) Schafer, R. B.; Paschke, A.; Vrana, B.; Mueller, R.; Liess, M. *Water Research* **2008**, *42*, 2707-2717.
- (15) Schafer, R. B.; Paschke, A.; Liess, M. *Journal of Chromatography A* **2008**, *1203*, 1-6.
- (16) Alvarez, D. A.; Stackelberg, P. E.; Petty, J. D.; Huckins, J. N.; Furlong, E. T.; Zaugg, S. D.; Meyer, M. T. *Chemosphere* **2005**, *61*, 610-622.
- (17) Alvarez, D. A.; Petty, J. D.; Huckins, J. N.; Jones-Lepp, T. L.; Getting, D. T.; Goddard, J. P.; Manahan, S. E. *Environmental Toxicology and Chemistry* **2004**, *23*, 1640-1648.
- (18) Togola, A.; Budzinski, H. *Analytical Chemistry* **2007**, *79*, 6734-6741.
- (19) Allan, I. J.; Booij, K.; Paschke, A.; Vrana, B.; Mills, G. A.; Greenwood, R. *Environmental Science and Technology* **2009**, *43*, 5383-5390.
- (20) Wang, J.; Bi, Y.; Pfister, G.; Henkelmann, B.; Zhu, K.; Schramm, K. W. *Chemosphere* **2009**, *75*, 1119-1127.
- (21) Roach, A. C.; Muller, R.; Komarova, T.; Symons, R.; Stevenson, G. J.; Mueller, J. F. *Chemosphere* **2009**, *75*, 1243-1251.
- (22) Sower, G. J.; Anderson, K. A. 2007.
- (23) Zhang, Z.; Hibberd, A.; Zhou, J. L. *Analytica Chimica Acta* **2008**, *607*, 37-44.
- (24) Bartelt-Hunt, S. L.; Snow, D. D.; Damon, T.; Shockley, J.; Hoagland, K. *Environmental Pollution* **2009**, *157*, 786-791.
- (25) Shaw, M.; Eaglesham, G.; Mueller, J. F. *Chemosphere* **2009**, *75*, 1-7.

- (26) Shaw, M.; Furnas, M. J.; Fabricius, K.; Haynes, D.; Carter, S.; Eaglesham, G.; Mueller, J. F. *Marine Pollution Bulletin* **2009**.
- (27) Davison, W.; Fones, G. R.; Grime, G. W. *Nature* **1997**, 387, 885-888.
- (28) Zhang, H.; Davison, W. *Analytical Chemistry* **1995**, 67, 3391-3400.
- (29) Arditsoglou, A.; Voutsas, D. *Environmental Pollution* **2008**, 156, 316-324.
- (30) Mazzella, N.; Dubernet, J. F.; Delmas, F. *Journal of Chromatography A* **2007**, 1154, 42-51.
- (31) Vrana, B.; Paschke, A.; Popp, P. *Environmental Pollution* **2006**, 144, 296-307.
- (32) Richardson, B. J.; De Luca Abbott, S. B.; McClellan, K. E.; Zheng, G. J.; Lam, P. K. S. *Marine Pollution Bulletin* **2008**, 56, 1663-1667.
- (33) Stephens, B. S.; Kapernick, A. P.; Eaglesham, G.; Mueller, J. F. *Marine Pollution Bulletin* **2009**, 58, 1116-1122.
- (34) Paschke, A.; Brulmmer, J.; Schulzmann, G. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2007**, 387, 1417-1421.
- (35) Vrana, B.; Mills, G. A.; Kotterman, M.; Leonards, P.; Booij, K.; Greenwood, R. *Environmental Pollution* **2007**, 145, 895-904.
- (36) Vermeirssen, E. L. M.; Asmin, J.; Escher, B. I.; Kwon, J. H.; Steimen, I.; Hollender, J. *Journal of Environmental Monitoring* **2008**, 10, 119-128.

Liste des figures

Figure 1 : Partition des contaminants dans l'environnement. Eléments contributifs et perspectives d'évolution des connaissances ⁴	7
Figure 2 : Seuil de coupures des différents échantillonneurs passifs représentatifs.	9
Figure 3 : Echantillonneurs passifs de type POCIS après déploiement dans les milieux naturels (source LPTC).	10
Figure 4 : Mise en évidence de l'hétérogénéité des dispositifs mis en œuvre pour déterminer les constantes Rs.....	13
Figure 5 : Concepts métrologiques simples à implanter dans les démarches de caractérisation des échantillonneurs passifs.	16

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Taux de récupération annoncés par différents travaux sur les échantillonneurs passifs	12
Tableau 2 : Approche mise en œuvre dans les démarches de validation <i>in situ</i> des échantillonneurs passifs	15