



Les échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance des eaux (RSP-Lot E)

L'outil POCIS

INRAE : B Mathon, M Ferréol, A Yari, A Moreira, N Mazzella, C Miège

BRGM : A Togola, M El Mossaoui

LNE : S Lardy-Fontan

OFB: PF Staub



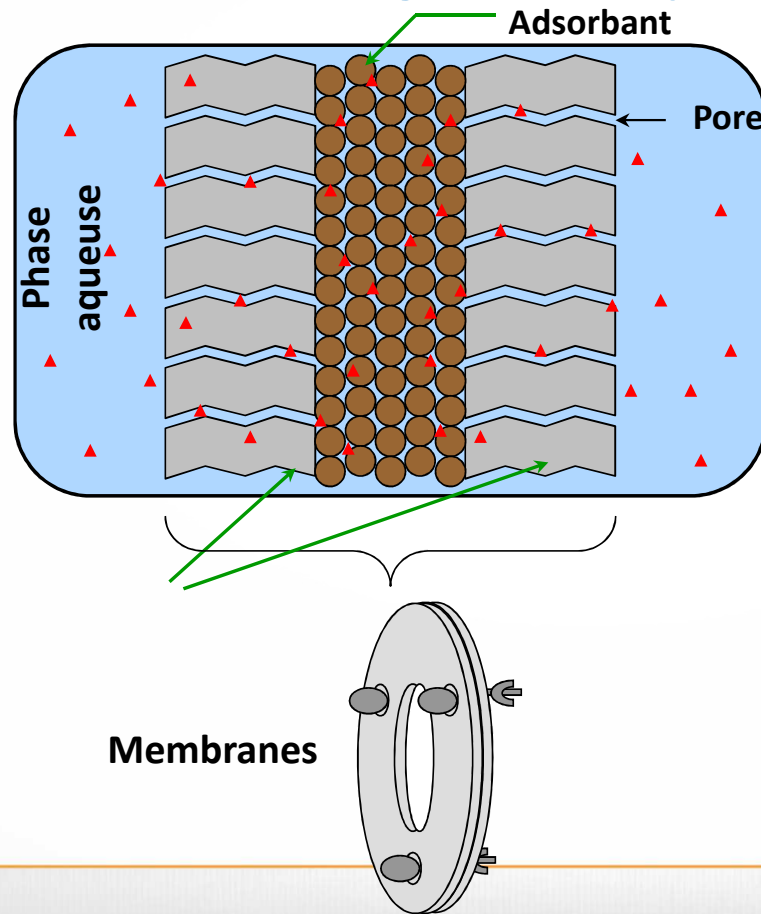
Colloque final 23 mars 2021

Comment le contaminant s'accumule sur le POCIS ?

Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)

Développé par US Geological Survey

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



Performance de l'outil

- Taux d'échantillonnage Rs
 - données bibliographiques

Facteurs influents - outil

- Membrane: surface, type, taille de pores
- Type de phase
- Masse de phase

Facteurs influents - exposition

- Durée d'exposition
- Biofouling, vitesse de courant, température : impactent le taux d'échantillonnage



Quels outils et pour quels contaminants ?

Deux outils utilisés :



contaminants organiques hydrophiles

POCIS-PHARM



Spécifique glyphosate et AMPA

POCIS-MIP

Suivi d'un large panel de 51 contaminants organiques

Substances Pertinentes A Surveiller (SPAS)

DCE « état chimique »

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

DCE « état écologique »

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

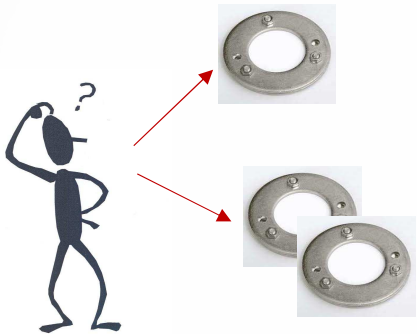
Watch list

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

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

Faut-il prévoir des répliquats de POCIS exposés in situ ?

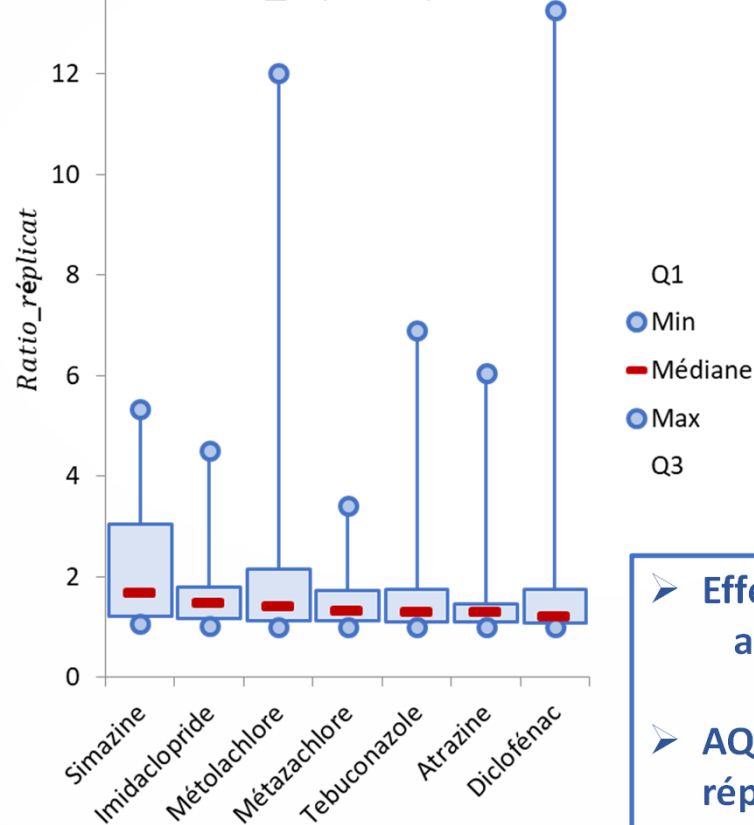
722 POCIS exposés :
➤ **98% de récupération**



$$\text{Ratio_réplicat} = \frac{C_{\text{réplicat 1}}}{C_{\text{réplicat 2}}}$$

➤ $C_{\text{réplicat}} > 5 \times \text{LQ}$

Exemples de répartition de l'ensemble des ratio_réplicat pour 7 contaminants



- **$\text{Ratio_réplicat} = 1,35 \pm 0,6$**
- **Bonne répétabilité** des POCIS pour 47 contaminants ;
 $\text{Ratio_réplicat} > 2$ pour dichlorvos, 17-bêta-Estradiol, alachlore et diméthenamide
- Variabilité importante pour deux campagnes: 2/121

- Effet substances et effet conditions d'exposition à approfondir
- **AQUAREF n'a pas mis en évidence la nécessité de répliquats, à adapter si site sensible**

Quels risques de contamination des POCIS ?

■ Gestion des Blancs Terrain (BT)

« Contenant de référence qui accompagne les opérations de prélèvement de polluant afin de déterminer si une contamination est survenue lors de l'échantillonnage ou pendant le transport. »

➤ POCIS

- 34 BT déployés pour un total de 51 contaminants organiques (pharmaceutiques, hormones, pesticides)
- Evaluation de la contamination d'un BT :
 - Un BT est contaminé si $[C]_{BT} > [LQ]$
 - Cette contamination est significative si $[C]_{BT} > \overline{[POCIS \text{ exposé}]} / 10$

➤ 32 BT sans aucune contamination significative

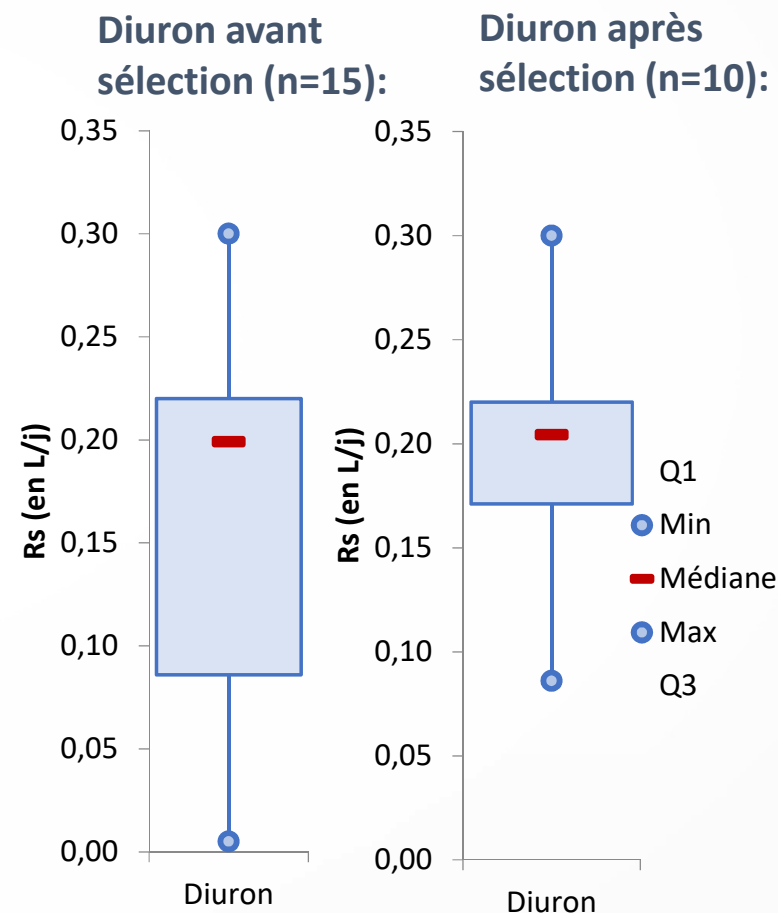
- 2 cas de contamination significative : **Grand Galion** (chlordécone) et **Luech** (17-bêta-Estradiol, diclofénac, carbamazépine, Carbamazépine-époxyde, kétoprofène, boscalid)



- Préconisation : pas d'obligation mais à adapter au contexte du site

Calcul de la concentration dans l'eau : quelles constantes ? POCIS -> Rs et domaine de linéarité

- Taux d'échantillonnage (R_s)
- Recensement des R_s et constitution d'une **base de données**
- **Sélection des valeurs de R_s** avec les conditions expérimentales associées **représentatives des conditions de l'exercice de démonstration**
 - Combinaison de **critères de fiabilité** (nombre de données, coefficient de variation, linéarité)



Calcul de la concentration dans l'eau : quelles constantes ? POCIS -> Rs et domaine de linéarité

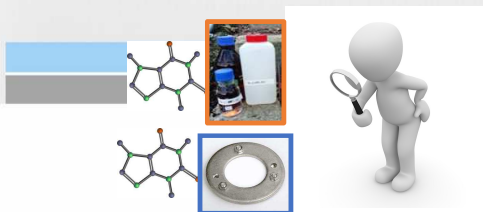
Extrait du tableau bilan des données Rs utilisées pour l'étude :

Contaminants compilés dans la base de données	Rs médian (L/j)	CV (%)	Nombre données	Linéarité	Commentaire
Atrazine	0,24	23	13		-
Diuron	0,20	30	10		-
Dichlorvos	0,01	22	4		Rs median fiable mais pas de mesure de Rs avec une durée d'étalonnage > 7j
Metformine	-	-	-		S'accumule difficilement sur phase HLB (Carpinteiro et al., 2016), non exploitable à ce stade

En conclusion:

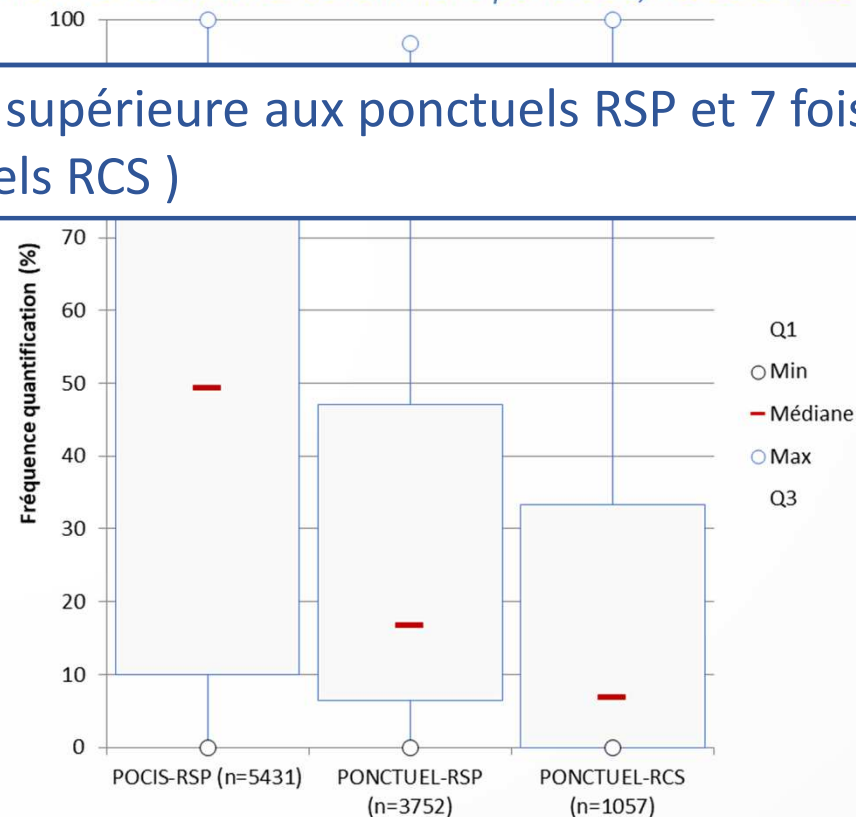
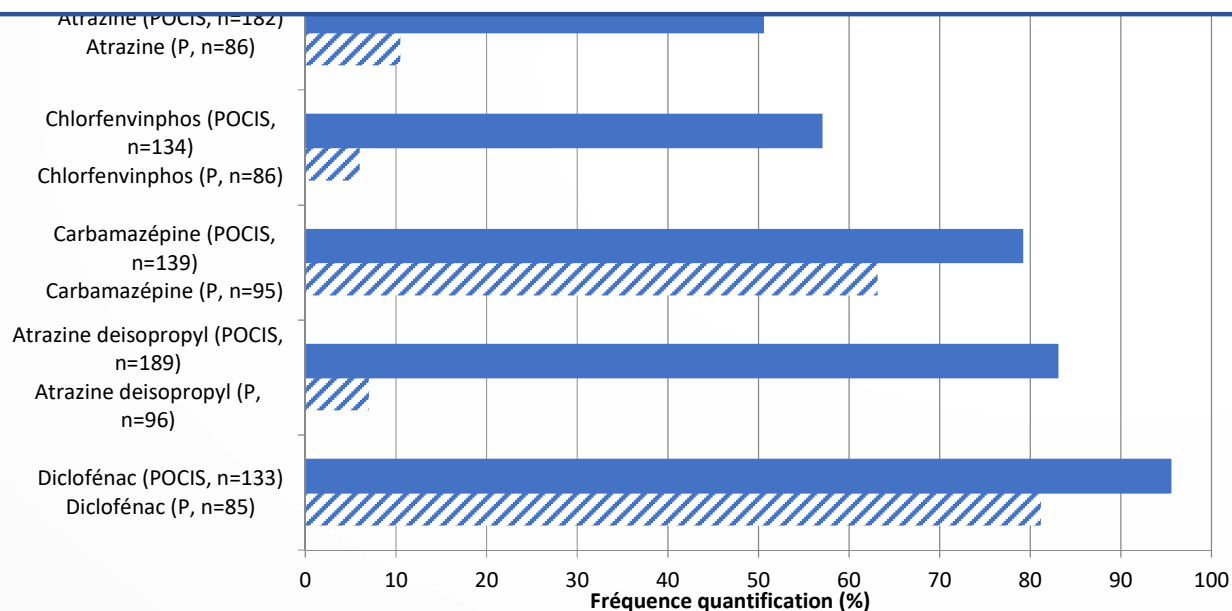
- 25 contaminants avec Rs fiable permettant la conversion en ng/L
- 24 contaminants dont l'accumulation sur 14 jours n'est pas démontrée ou CV > 100 %
- 2 contaminants avec aucun Rs pertinent ou dont l'accumulation est difficile
 - Metformine, Paracétamol

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



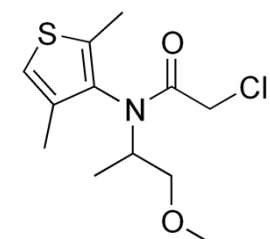
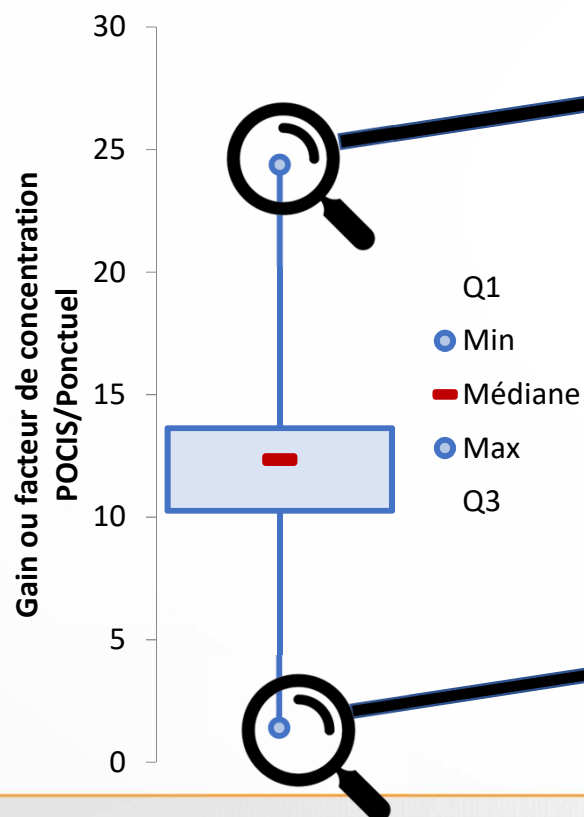
Bilan des fréquences de quantification de l'ensemble des contaminants dans les échantillons ponctuels, POCIS et RCS

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



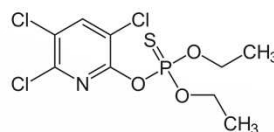
De combien les POCIS permettent-ils d'abaisser les limites de quantification ?

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



Diméthénamide

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



Ethylchlorpyrifos

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

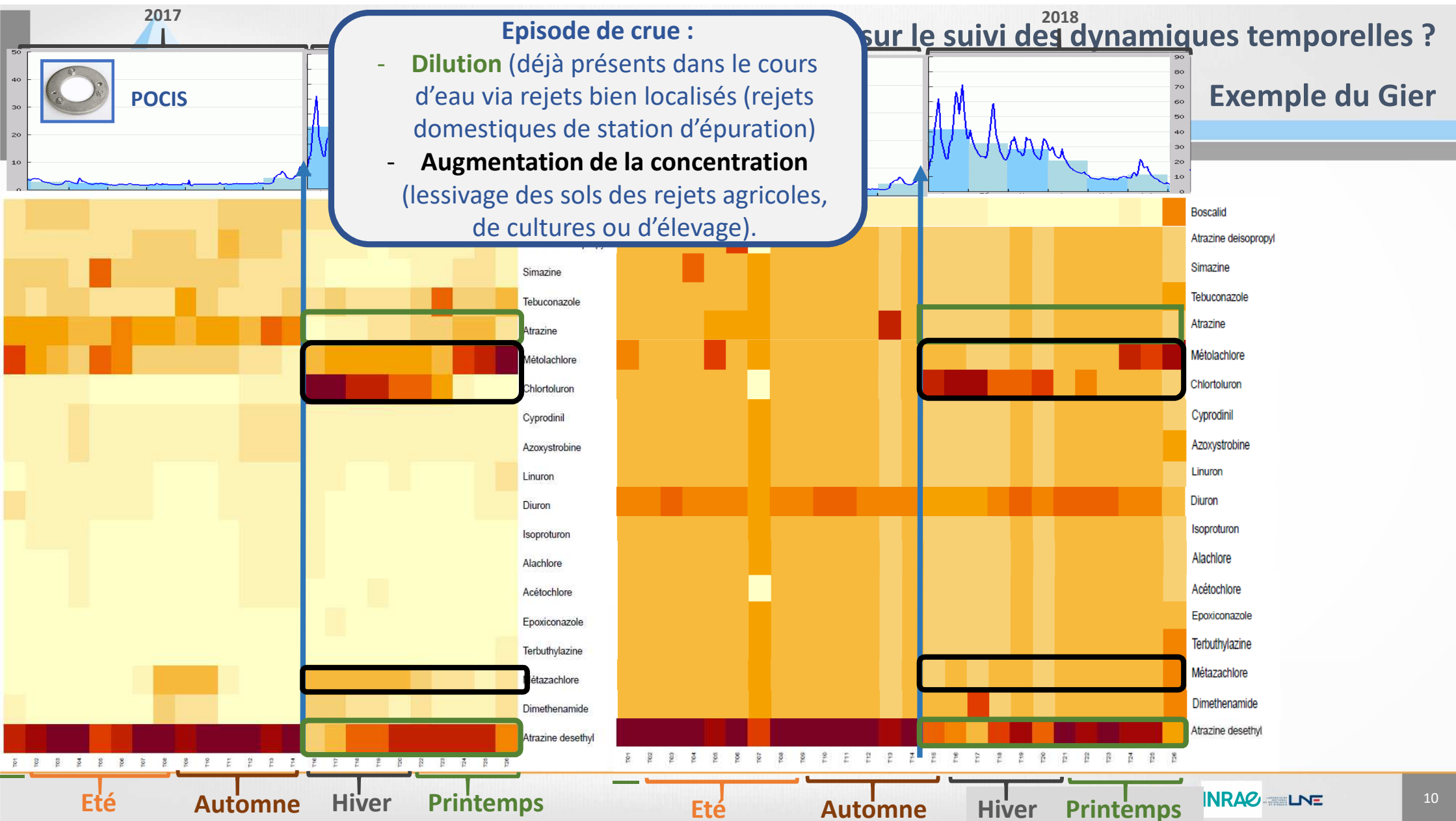
Facteur de concentration ou gain sur la LQ

Rs



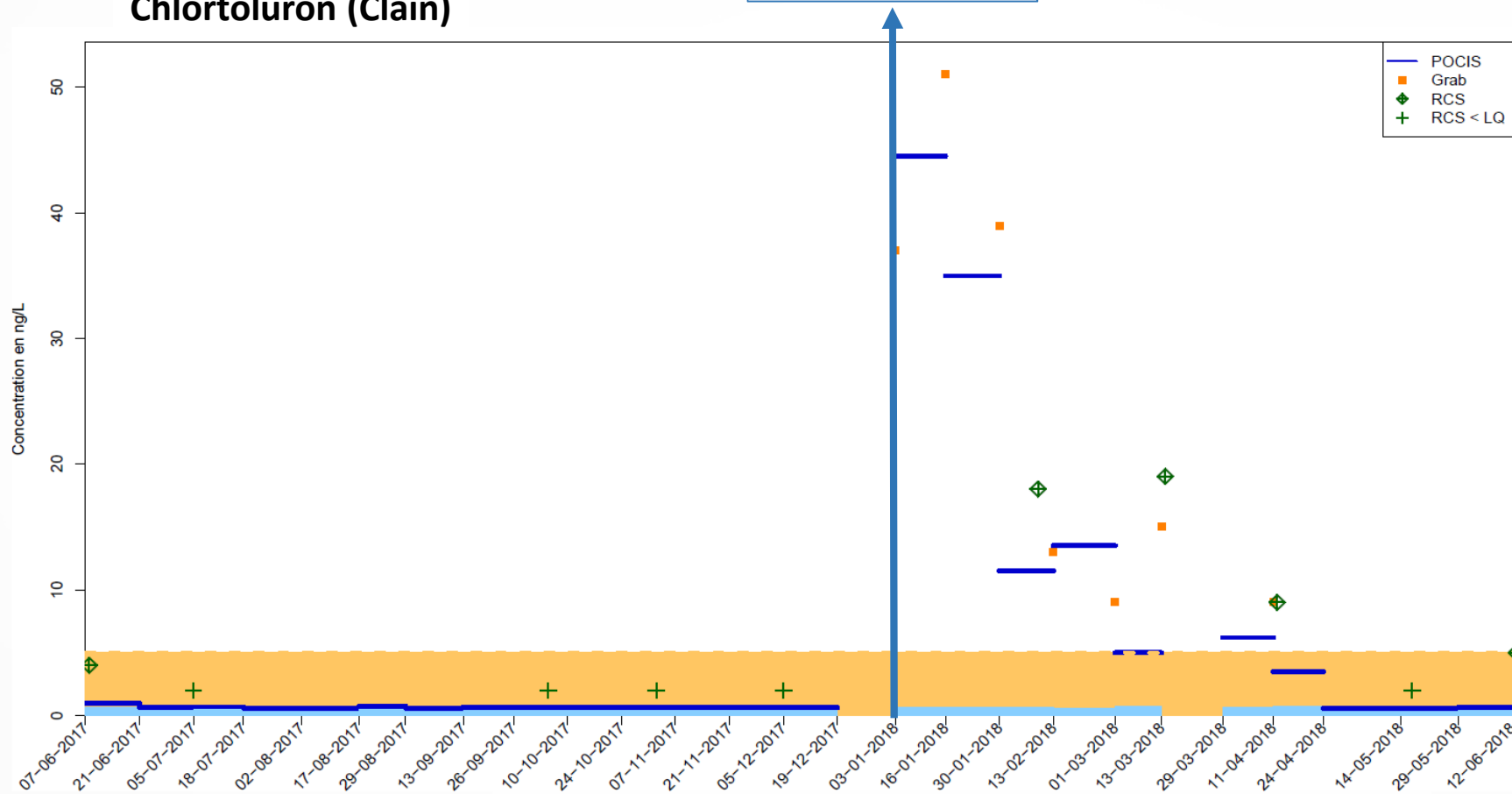
Le Gain médian sur la LQ en ng/L est de 9 pour 14 jours d'exposition





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

Chlortoluron (Clain)



Ponctuel RSP



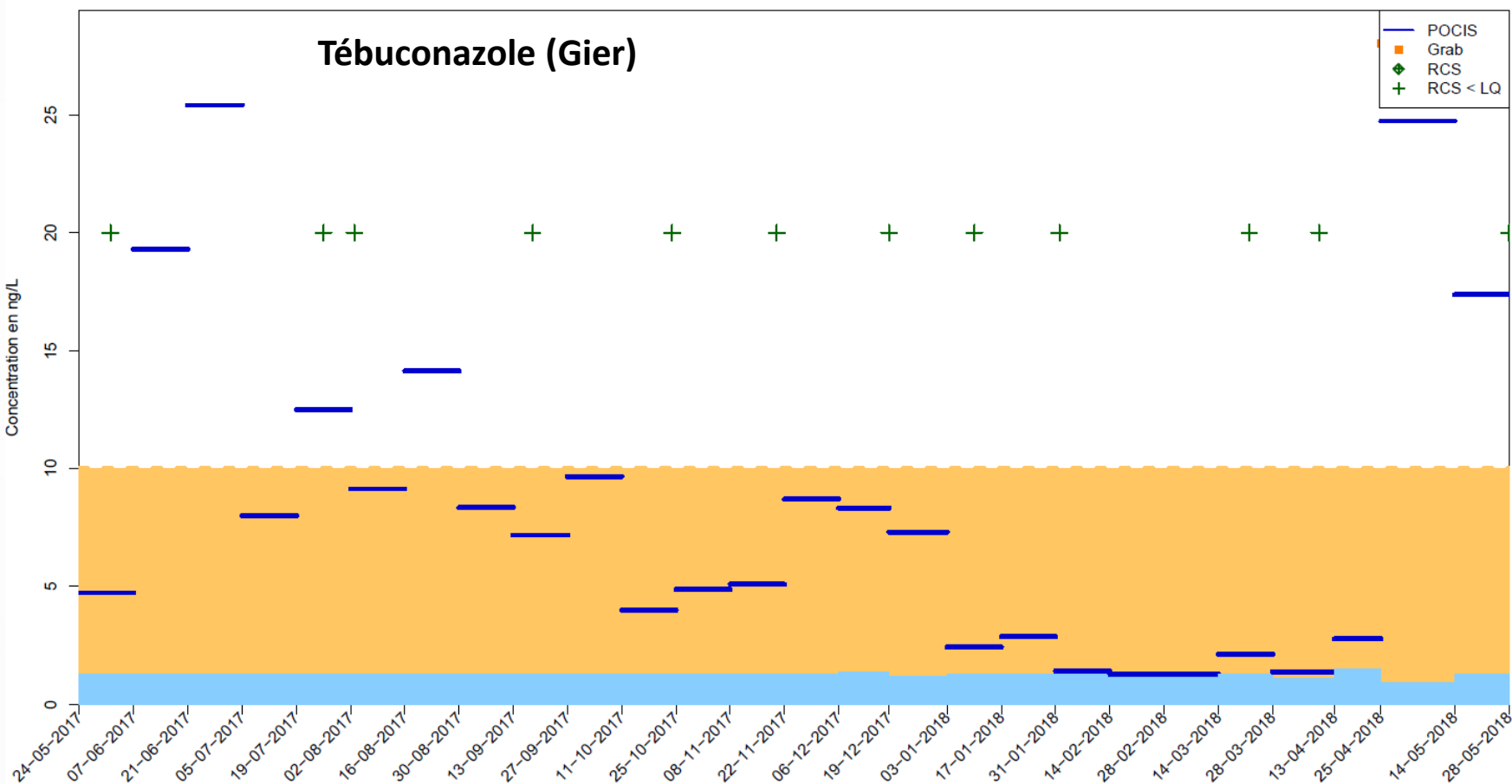
Ponctuel RCS



POCIS

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

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



Ponctuel RSP



Ponctuel RCS



POCIS

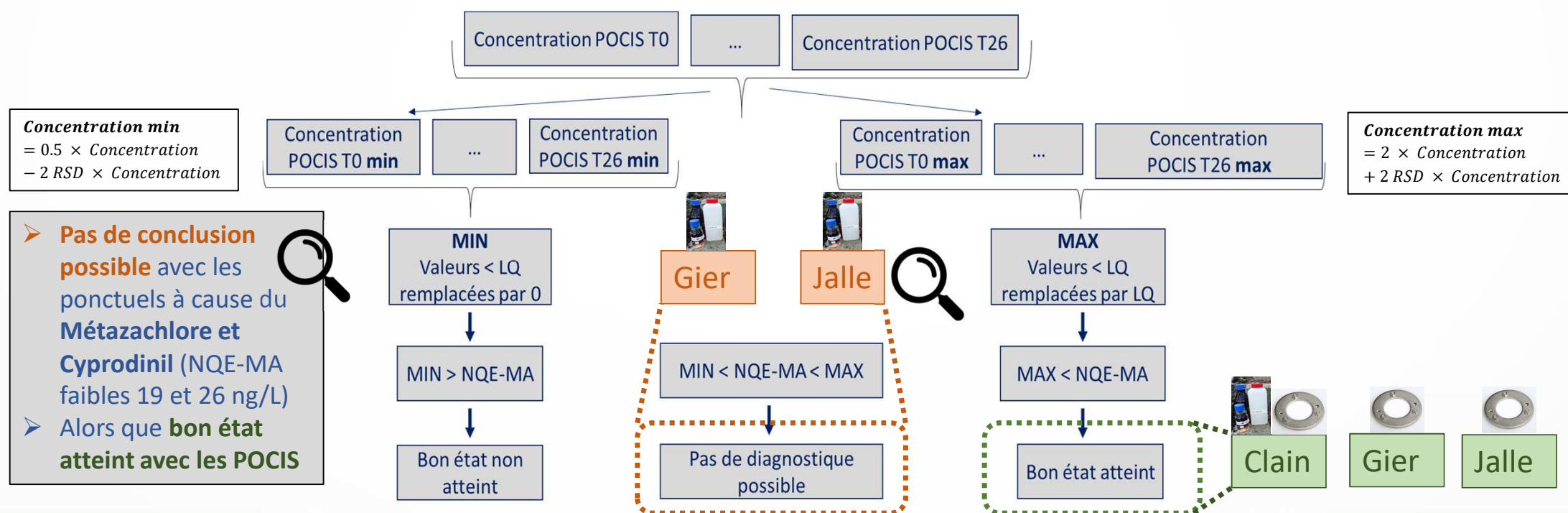
Impossible de suivre l'évolution de la contamination du tébuconazole avec les ponctuels (<LQ) contrairement aux POCIS

Comparaison des concentrations POCIS et ponctuel avec les NQE-MA sur le Gier, la Jalle et le Clain

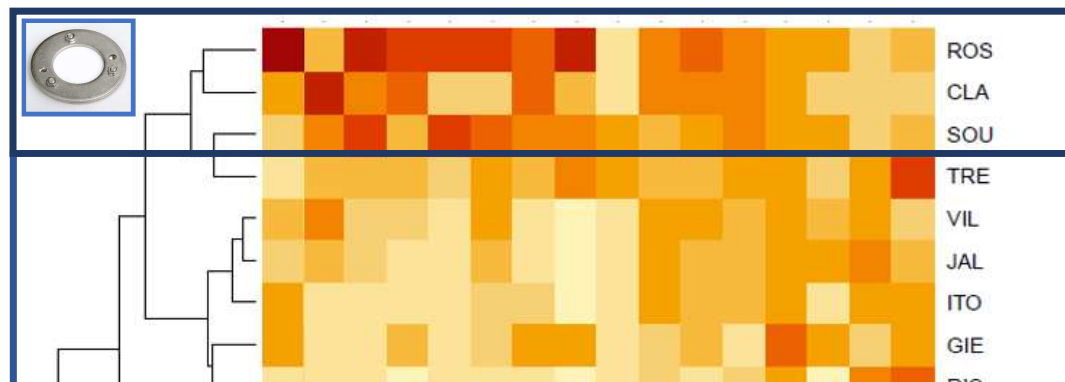
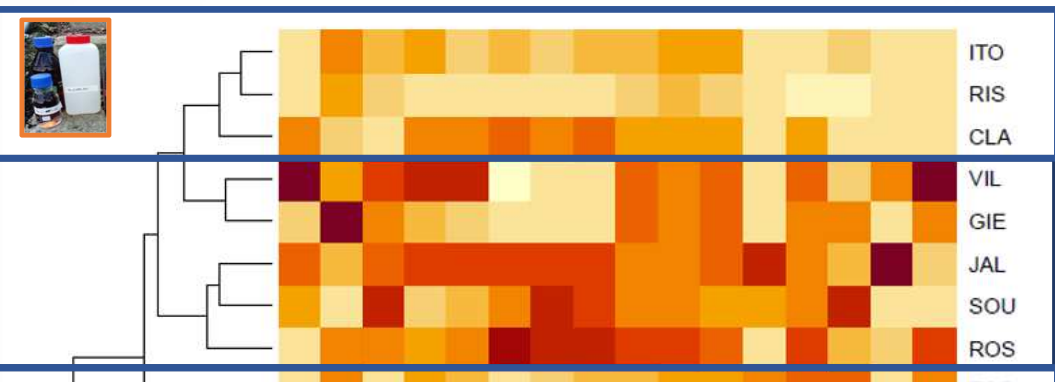
Diagnostic réalisé à partir de **17 contaminants** avec une **NQE-MA** :

➤ Conclusion **Ponctuel = POCIS** pour **15 contaminants**

l'environnement. La norme de qualité environnementale, intervient dans la détermination de l'état chimique »



Classement des sites selon les pressions chimiques



Sites les plus contaminés (urbains) :

➤ ROS et SOU validés par les 2 méthodes

➤ Fortes concentrations ponctuel T0 dégradent JAL, VIL et GIE, intégration temporelle avec POCIS

Sites avec contaminations modérées (urbains / agricoles) :

➤ Contamination spécifique par contaminant à étudier au cas par cas

Exemple: - Métolachlore sur TOL et HER, confirmée avec POCIS

- Imidaclopride sur TRE avec forte concentration du ponctuel Tf, intégration temporelle avec POCIS

Cyclophosphamide
Diazepam
Ketoprofen
Carbamazépine-époxyde
Sulfaméthoxazole
Azithromycine
Erythromycine
Clarithromycine
Oxazepam
Diclofénac
Carbamazépine
Métolachlore
AMPA
Glyphosate
Imidaclopride
Linuron

Diazepam
Cyclophosphamide
Erythromycine
Carbamazépine-époxyde
Clarithromycine
Ketoprofen
Sulfaméthoxazole
Azithromycine
Métolachlore
Oxazepam
Carbamazépine
Diclofénac
AMPA
Linuron
Imidaclopride
Glyphosate

Faisabilité in situ

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

Limites de quantification

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

Tendance temporelle – échantillonnage intégratif

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

Fiabilité de la mesure

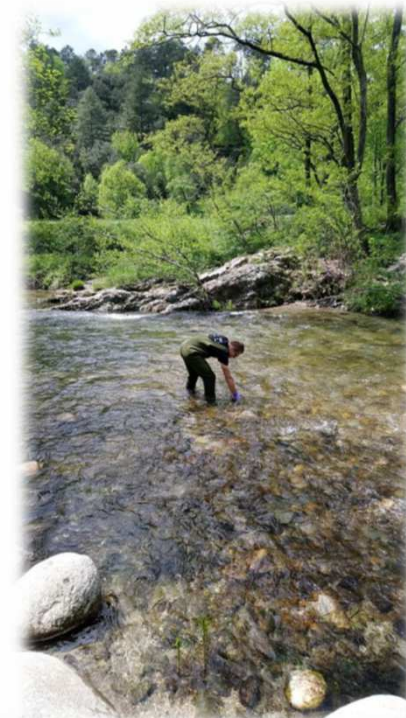
- Bonne répétabilité de l'échantillonnage in situ
- Blanc terrain généralement non contaminé
- Conversion en ng/L fiabilisée grâce à une base de données Rs construite pour cette étude

Des besoins métrologiques

- Pour certaines substances (calibration, Rs)



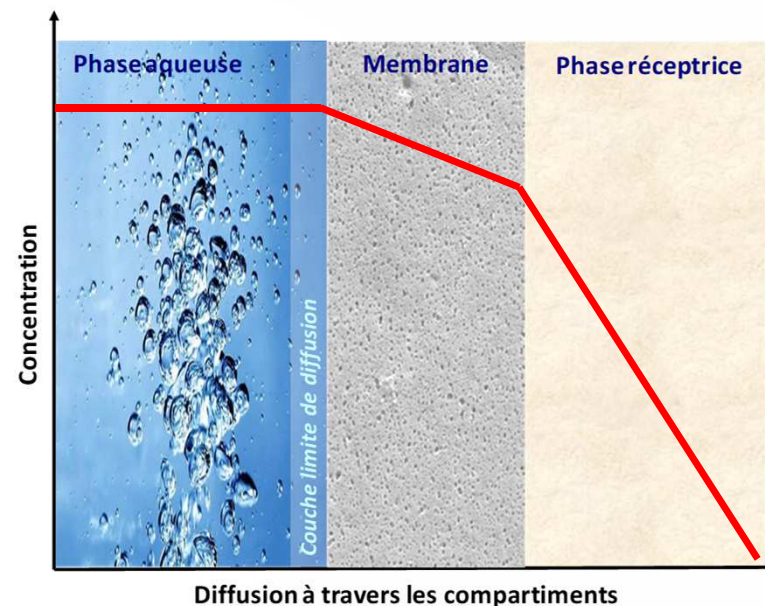
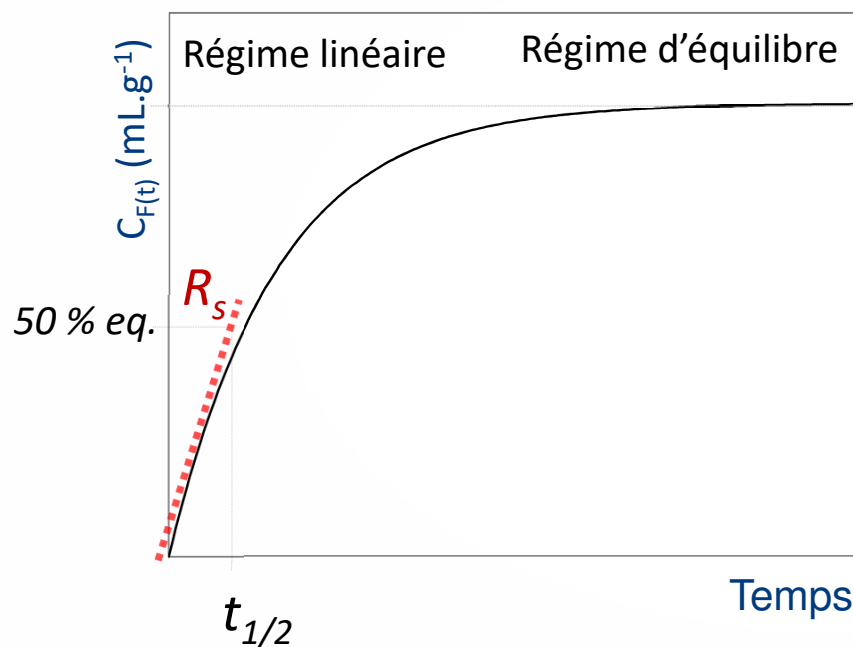
Merci de votre attention !



Colloque final 23 mars 2021

Calcul de la concentration dans l'eau : quelles constantes ? POCIS -> R_s

Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)



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

$N_s(t)$ masse de polluant accumulée dans le POCIS (ng)

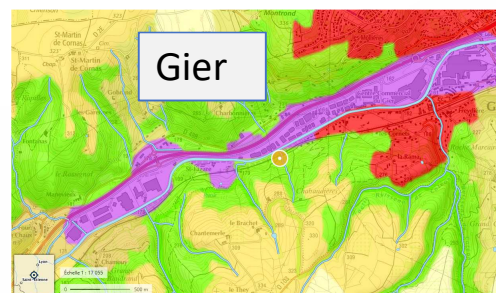
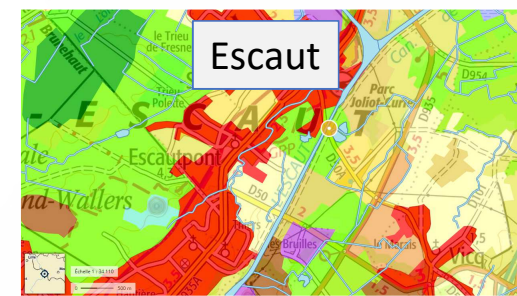
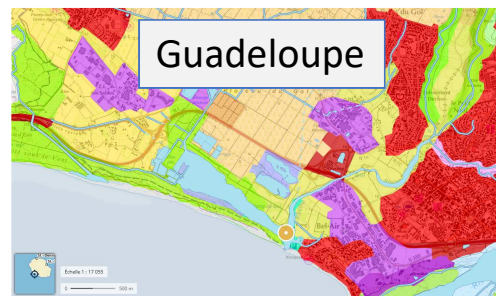
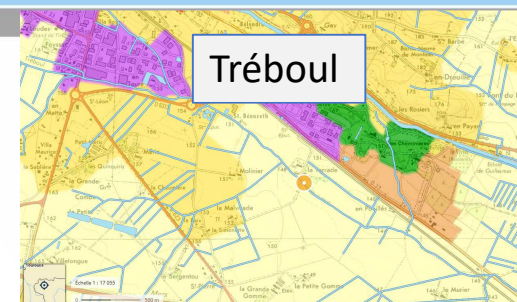
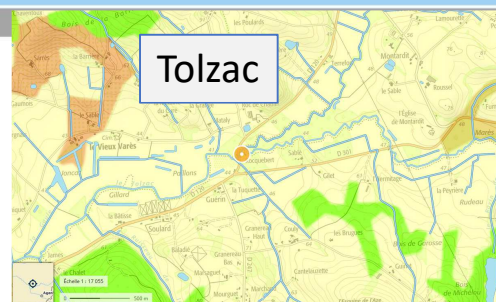
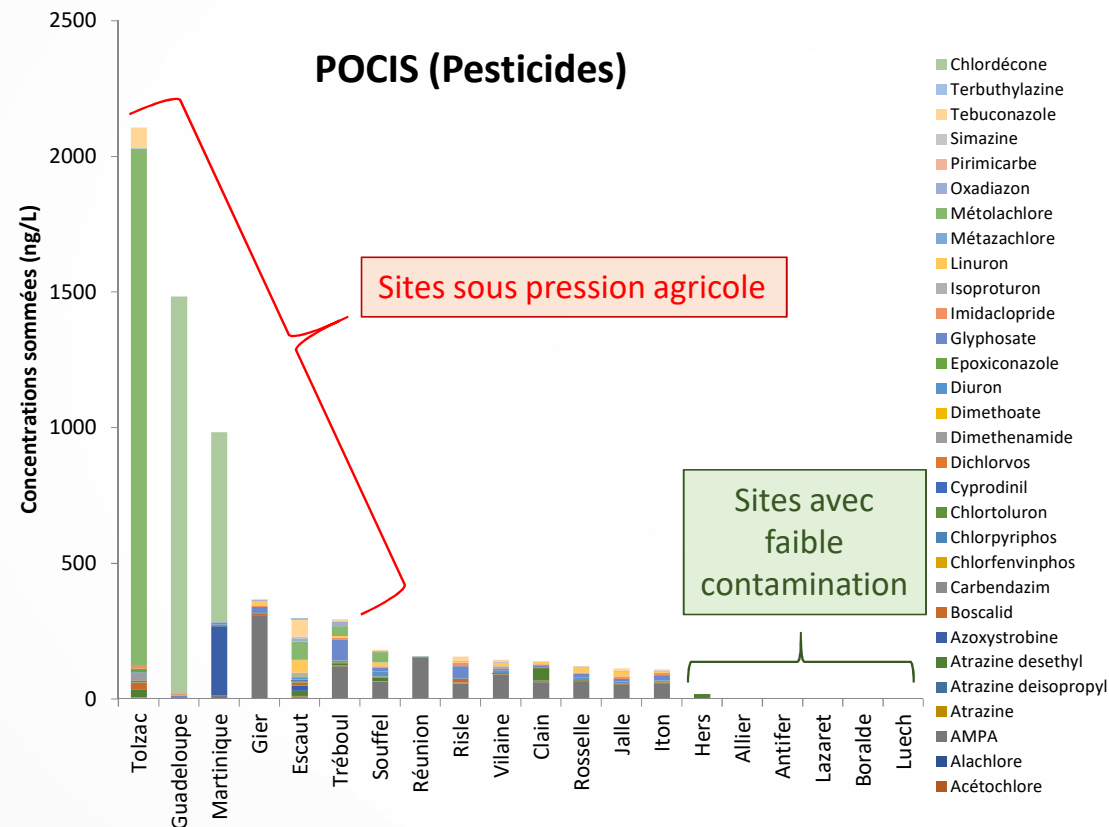
C_{eau} concentration dissoute dans l'eau (ng.L⁻¹)

R_s taux d'échantillonnage (L.j⁻¹)

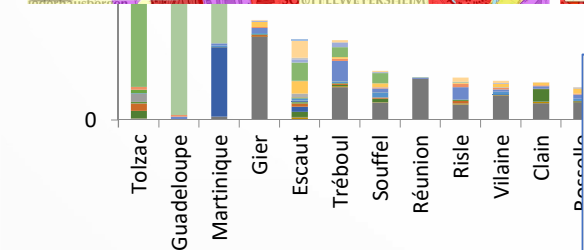
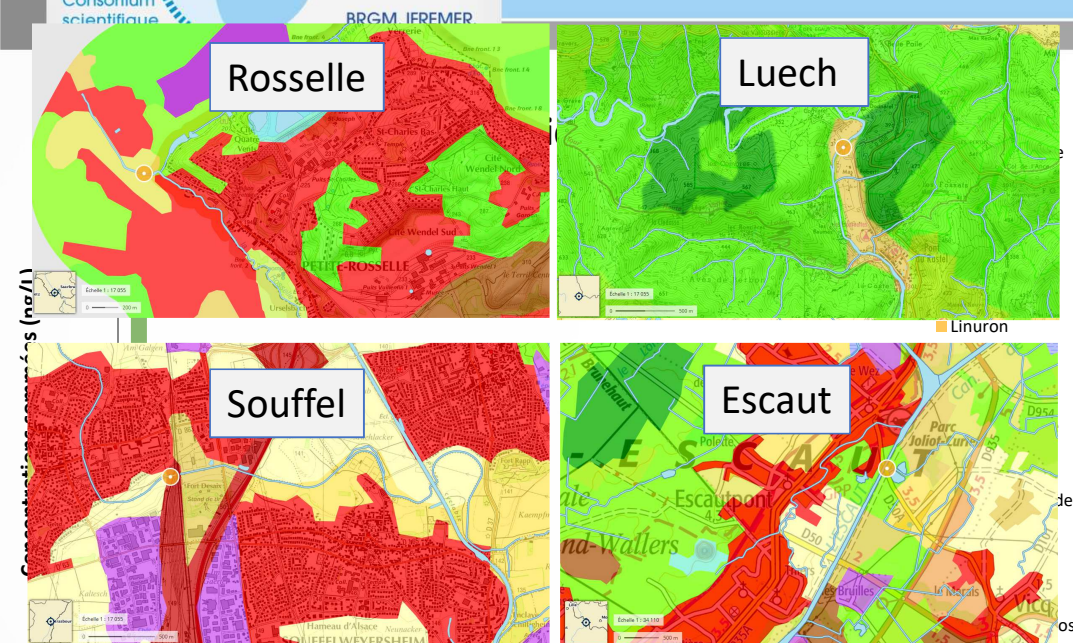
t Durée d'exposition (j)

Le POCIS, un outil de caractérisation de la contamination des milieux ?

POCIS (Pesticides)



Le POCIS, un outil de caractérisation de la contamination des milieux ?



Les pistes d'amélioration de la surveillance de l'état chimique seraient d'adapter les listes de contaminants à suivre selon l'occupation des sols aux environs des sites et d'adapter les périodes de prélèvements aux usages et à l'hydrologie des rivières dans les bassins versants (crue versus étiage)

