

Intégration des pics de pollution par les échantillonneurs passifs

Méthodes et technologies innovantes

A. Togola, C. Berho
Février 2016

Programme scientifique et technique
Année 2015

Document final

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du thème G du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2015.

Auteur (s) :

Anne TOGOLA
BRGM
a.togola@brgm.fr

Catherine BERHO
BRGM
c.berho@brgm.fr

Vérification du document :

Béatrice Lalère
LNE
Beatrice.Lalere@lne.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub

Etablissement: Jean-Philippe Ghestem, BRGM

Référence du document : Togola Anne, Catherine Berho - Intégration des pics de pollution par les échantillonneurs passifs - Rapport AQUAREF 2015 - 28p.

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

SOMMAIRE

1. Introduction	7
1.1. CADRE DE L'ETUDE	7
2. Conditions expérimentales	9
2.1. CHOIX DES COMPOSES ETUDIES ET SYSTEME EXPERIMENTAL	9
2.2. EXPERIMENTATION 1 : EFFET D'UNE VARIATION DE DEBIT	10
2.3. EXPERIMENTATION 2 : EFFET D'UNE VARIATION DE CONCENTRATION	11
2.4. SUIVI DES EXPERIMENTATIONS	12
3. Résultats	13
3.1. EFFET DU PRECONDITIONNEMENT DES POCIS	13
3.2. EFFET DE LA VITESSE LORS DE L'EXPOSITION	13
3.3. EFFET DU CHANGEMENT DE CONCENTRATION LORS DE L'EXPOSITION	15
4. Conclusion	18

LISTE DES ILLUSTRATIONS

Illustration 1 - 3 scenarii d'exposition de triplicat de POCIS pour évaluer la prise en compte d'un pic de pollution.	8
Illustration 2 - Système d'exposition des POCIS	10
Illustration 3 - Conditions d'exposition des POCIS, expérimentation 1	11
Illustration 4 - Conditions d'exposition des POCIS, expérimentation 1	12
Illustration 5 - Résultats du préconditionnement des POCIS avant exposition (n=3, moyenne \pm déviation standard)	13
Illustration 6 - Résultats de la variation de vitesse pendant l'exposition des POCIS (n=3, moyenne \pm déviation standard)	14
Illustration 7 - Résultats de la durée d'exposition sur l'accumulation dans les POCIS (n=3)	15
Illustration 8 - Résultats du positionnement du pic de concentration sur l'accumulation dans les POCIS G et H, (n=3)	16
Illustration 9 - Résultats du positionnement du pic de concentration sur l'accumulation dans les POCIS (F, G et H ; n=3)	17

RESUMÉ

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

Un premier rapport rédigé dans le cadre du programme d'AQUAREF 2014 (THEME G - Méthodes et technologies innovantes de prélèvement et d'analyse) a permis de rassembler les éléments bibliographiques disponibles sur les capacités intégratives des échantillonneurs passifs face à des fluctuations rapides de concentrations dans l'eau. Les travaux qui mettent en jeu des scénarii contrôlés de pics de pollution et/ou qui comparent précisément les concentrations moyennes estimées à l'aide des échantillonneurs passifs avec des concentrations moyennes mesurées dans l'eau sont très peu nombreux. D'autre part, les études ne traitent qu'un nombre limité de scénarii d'exposition (2 à 3 par étude au maximum).

Différents paramètres semblent influencer la prise en compte de pics de pollution par les échantillonneurs passifs : la phase de latence induite par la membrane, le positionnement du pic de pollution dans la période d'exposition, la durée et l'intensité du pic de pollution. Afin de compléter ces études, des expérimentations, sur une sélection de pesticides ayant déjà fait l'objet de plusieurs études, ont été menées en 2015 sur l'outil POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) . La prise en compte lors de l'accumulation par le POCIS d'une variation de concentration et d'une variation de vitesse de circulation a été évaluée. Ces premiers résultats montrent que la variation du courant est visible sur le POCIS à partir d'un certain seuil, même sur une courte durée d'exposition.

La variation de concentration est bien prise en compte par le POCIS. De plus, le positionnement de ce changement de conditions (au début, au milieu ou en fin d'exposition) n'affecte pas la qualité du résultat, ce qui démontre bien la capacité du POCIS à prendre en compte des événements ponctuels, dans le cadre des conditions expérimentales testées.

Mots clés (thématique et géographique) :

Echantillonnage passif ; POCIS ; pics de pollution ; pesticides

ABSTRACTS

The objective of this work was the qualification of the behavior of passive sampler (POCIS tools) during pollution peaks in laboratory conditions. During flood event both phenomena : increase in flood and increase in

These first experimentations seems to highlight that during flood event

Under AQUAREF 2014-2015 program of activities (ONEMA-BRGM Partnership 2013-2015), BRGM evaluates in which way the passive samplers are able to integrate rapid fluctuations in contamination levels.

A first report written in 2014 program was focused on bibliographic elements Different parameters seemed to influence the integration by POCIS devices: the lag phase induced by the membrane, the positioning of the pollution peak during the exposure period, the duration and intensity of the pollution peak.

Results highlight that POCIS device are reactive for a 4 days events concerning change in concentration levels. No difference between compounds with contrasted Kow has been highlighted.

Changes in water velocity impact hardly accumulation and by this way the time weighted average concentration calculated. Further experiments should be undertaken to confirm these preliminary results.

Key words (thematic and geographical area) :

POCIS, sampling rate, pollution event, passive sampler, pesticides

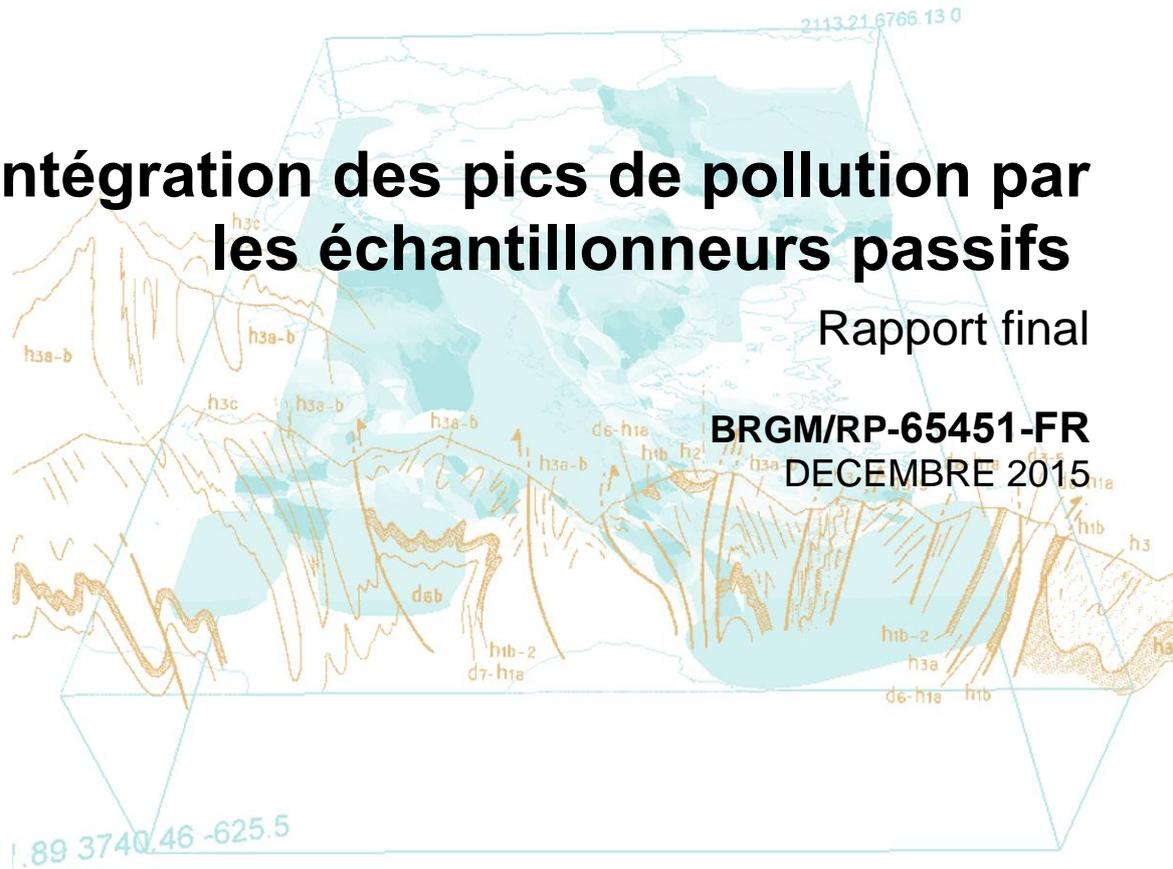


Intégration des pics de pollution par les échantillonneurs passifs

Rapport final

BRGM/RP-65451-FR

DECEMBRE 2015



Intégration des pics de pollution par les échantillonneurs passifs

Rapport final

BRGM/RP-65451-FR
Février 2016

Étude réalisée dans le cadre de la convention ONEMA-BRGM 2013-2015

Togola Anne, Berho Catherine

Vérificateur :

Nom : Coralie Soulier

Fonction : ingénieure

Date : 29/01/2016

Signature :

Approbateur :

Nom : H Gaboriau

Fonction Directeur des Laboratoires

Date : 04/02/2016

Signature :

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

RESUME

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

Un premier rapport rédigé dans le cadre du programme d'AQUAREF 2014 (THEME G – Méthodes et technologies innovantes de prélèvement et d'analyse) a permis de rassembler les éléments bibliographiques disponibles sur les capacités intégratives des échantillonneurs passifs face à des fluctuations rapides de concentrations dans l'eau. Les travaux qui mettent en jeu des scénarii contrôlés de pics de pollution et/ou qui comparent précisément les concentrations moyennes estimées à l'aide des échantillonneurs passifs avec des concentrations moyennes mesurées dans l'eau sont très peu nombreux. D'autre part, les études ne traitent qu'un nombre limité de scénarii d'exposition (2 à 3 par étude au maximum).

Différents paramètres influencent la prise en compte de pics de pollution par les échantillonneurs passifs : la phase de latence induite par la membrane, le positionnement du pic de pollution dans la période d'exposition, la durée et l'intensité du pic de pollution.

Afin de compléter ces études, des expérimentations, sur une sélection de pesticides ayant déjà fait l'objet de plusieurs études, ont été menées en 2015 sur l'outil POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler). La prise en compte lors de l'accumulation par le POCIS d'une variation de concentration et d'une variation de vitesse de circulation a été évaluée. Ces premiers résultats montrent que la variation du courant est visible sur le POCIS à partir d'un certain seuil, même sur une courte durée d'exposition.

La variation de concentration est bien prise en compte par le POCIS. De plus, le positionnement de ce changement de conditions (au début, au milieu ou en fin d'exposition) n'affecte pas la qualité du résultat, ce qui démontre bien la capacité du POCIS à prendre en compte des événements ponctuels, dans le cadre des conditions expérimentales testées.

Mots-clés :

Echantillonnage passif ; POCIS ; pics de pollution ; pesticides

Couverture géographique :

Niveau de lecture :

CORRESPONDANTS ONEMA : STAUB Pierre Francois

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

Togola Anne, Berho Catherine. (2015) – Intégration des pics de pollution par les échantillonneurs passifs. Rapport final. BRGM/RP-65451-FR, p 22., 9 ill.,

Sommaire

1. Introduction	7
1.1. CADRE DE L'ETUDE.....	7
2. Conditions expérimentales.....	9
2.1. CHOIX DES COMPOSES ETUDIES ET SYSTEME EXPERIMENTAL.....	9
2.2. EXPERIMENTATION 1 : EFFET D'UNE VARIATION DE DEBIT.....	10
2.3. EXPERIMENTATION 2 : EFFET D'UNE VARIATION DE CONCENTRATION	11
2.4. SUIVI DES EXPERIMENTATIONS.....	12
3. Résultats.....	13
3.1. EFFET DU PRECONDITIONNEMENT DES POCIS	13
3.2. EFFET DE LA VITESSE LORS DE L'EXPOSITION.....	13
3.3. EFFET DU CHANGEMENT DE CONCENTRATION LORS DE L'EXPOSITION	15
4. Conclusion.....	18

Liste des illustrations

Illustration 1 : 3 scenarii d'exposition de triplicat de POCIS pour évaluer la prise en compte d'un pic de pollution.	8
Illustration 2 - Système d'exposition des POCIS.....	10
Illustration 3 - Conditions d'exposition des POCIS, expérimentation 1.....	11
Illustration 4 - Conditions d'exposition des POCIS, expérimentation 1.....	12
Illustration 5 – Résultats du préconditionnement des POCIS avant exposition (n=3, moyenne \pm déviation standard)	13
Illustration 6 – Résultats de la variation de vitesse pendant l'exposition des POCIS (n=3, moyenne \pm déviation standard)	14
Illustration 7 – Résultats de la durée d'exposition sur l'accumulation dans les POCIS (n=3).....	15
Illustration 8 – Résultats du positionnement du pic de concentration sur l'accumulation dans les POCIS G et H, (n=3)	16
Illustration 9 – Résultats du positionnement du pic de concentration sur l'accumulation dans les POCIS (F, G et H ; n=3)	17

1. Introduction

1.1. CADRE DE L'ETUDE

Dans le cadre du programme d'activité d'AQUAREF 2014, le BRGM a évalué, d'un point de vue bibliographique, dans quelle mesure les échantillonneurs passifs sont capables d'intégrer des fluctuations rapides de niveaux de contamination.

Ce premier rapport a permis de rassembler les quelques éléments bibliographiques disponibles sur les capacités intégratives des échantillonneurs passifs face à des fluctuations rapides de concentrations dans l'eau. Les travaux qui mettent en jeu des scénarii contrôlés de pics de pollution et/ou qui comparent précisément les concentrations moyennes estimées à l'aide des échantillonneurs passifs avec des concentrations moyennes mesurées dans l'eau sont très peu nombreux et concernent un nombre limité de scénarii d'exposition (souvent basés sur la variation de concentration dans l'eau).

Différents paramètres semblent influencer la prise en compte de pics de pollution par les échantillonneurs passifs : la phase de latence induite par la membrane, le positionnement du pic de pollution dans la période d'exposition, la durée et l'intensité du pic de pollution.

Afin de compléter ces études, des expérimentations ont été menées, sur une sélection de pesticides ayant déjà fait l'objet de plusieurs études, en 2015 avec l'outil POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) et pour amener des éléments de réponses à 3 problématiques.

La question principale porte sur la réactivité de l'échantillonneur passif face à un phénomène soudain tel le phénomène de crue. Celui-ci peut avoir deux conséquences, simultanées ou non : d'un côté une augmentation du débit (qui devrait entraîner une augmentation du taux d'échantillonnage et donc celle de l'accumulation dans l'échantillonneur à concentration constante) et de l'autre une augmentation de la concentration dans l'eau (qui devrait entraîner une augmentation de la quantité accumulée à débit constant) par le lessivage des sols. Pour répondre à ces questions, deux expérimentations sont menées en parallèle: une visant à simuler l'effet d'une augmentation ponctuelle de débit à concentration constante (expérimentation A), une visant à simuler une augmentation de concentration dans le milieu à vitesse constante (expérimentations B).

La seconde question porte sur l'impact du positionnement du pic de pollution au cours de l'exposition et de ce fait son intégration sur le POCIS. Théoriquement, en absence de désorption, ce facteur ne devrait pas avoir d'effet (tant que la période de latence n'est pas atteinte). L'utilisation de PRC (composés de référence et de performance) qui ont la capacité de se désorber du support semble remettre en cause cette hypothèse (Mazzella et al. 2010) . Pour essayer de répondre à cette problématique, des POCIS seront exposés durant les expérimentations à des pics d'intensité et de durée similaire, mais à des périodes différentes tout en conservant une durée d'exposition totale similaire (Illustration 1)

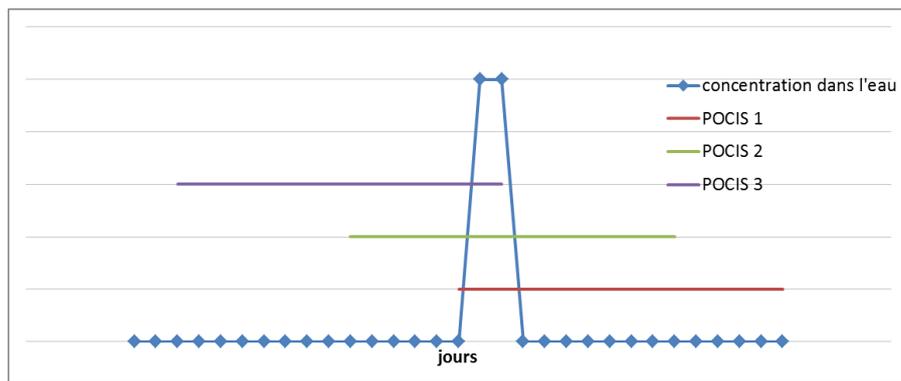


Illustration 1 : 3 scenarii d'exposition de triplicat de POCIS pour évaluer la prise en compte d'un pic de pollution.

La troisième question concerne l'effet du préconditionnement des POCIS sur la prise en compte des pics de pollutions et donc sur leur capacité d'accumulation comme par exemple l'humidification préalable des POCIS. Pour mettre en évidence ce phénomène et son impact potentiel sur l'accumulation, en complément de l'expérimentation présentée ci-dessus, des jeux de POCIS seront préconditionnés pendant 5 jours dans de l'eau non agitée avant leur immersion dans le bac d'exposition.

2. Conditions expérimentales

2.1. CHOIX DES COMPOSES ETUDIES ET SYSTEME EXPERIMENTAL

Les composés sélectionnés sont des pesticides régulièrement suivis dans les campagnes environnementales, pour lesquels des données de « calibration » (d'étalonnage) ont déjà été acquises au laboratoire du BRGM, dans différentes conditions.

Différentes classes chimiques sont représentées, avec une gamme de coefficient de partage octanol/eau (log Kow) (Tableau 1). couvrant le domaine d'échantillonnage des POCIS et différents comportements en termes d'accumulation Le flusilazole par exemple présente un temps de latence avant l'accumulation linéaire, le monuron présente une phase linéaire réduite (5 jours). Les autres composés présentent des phases linéaires de l'ordre de 15 jours.

log Kow	Composés	Classe chimique	log Kow	Composés	Classe chimique
0,83	Metamitron	triazine	2,63	Isoproturon-1 CH ₃	urée métabolite
1,15	DIA	triazine métabolite	2,87	Isoproturon	urée
1,51	DEA	triazine métabolite	2,9	Cyproconazole	triazole
1,64	Metoxuron	urée	2,93	Propazine	triazine
1,7	Metalaxyl	amide	3,13	Métolachlor	chloroacetamide
1,7	Metribuzine	triazine	3,21	Terbuthylazine	triazine
1,94	Monuron	urée	3,44	Epoxiconazole	triazole
2,13	Metazachlore	chloroacetamide	3,52	Alachlore	chloroacétamide
2,18	Simazine	triazine	3,56	Tétraconazole	triazole
2,22	Cyanazine	triazine	3,7	Tébuconazole	triazole
2,3	DET	triazine métabolite	3,72	Penconazole	triazole
2,32	Azaconazole	triazole	3,72	Propiconazole	triazole
2,5	Azoxystrobine	stobiruline	3,75	Fluzilazole	triazole
2,54	Isoproturon-2CH ₃	urée métabolite	3,85	Metconazole	triazole
2,61	Atrazine	triazine	3,9	Hexaconazole	triazole
2,61	Sebutylazine	triazine			

Tableau 1 – Liste des pesticides utilisés dans les expérimentations.

Le système expérimental (Illustration 2), utilisé au BRGM pour les différentes « calibrations » (étalonnages), a déjà été décrit précédemment dans le rapport BRGM/RP-64400-FR. C'est un système permettant un renouvellement continu de l'eau d'exposition afin d'obtenir des concentrations d'exposition stables. Le système de fixation sur un arbre des POCIS permet de contrôler la vitesse de rotation des échantillonneurs.

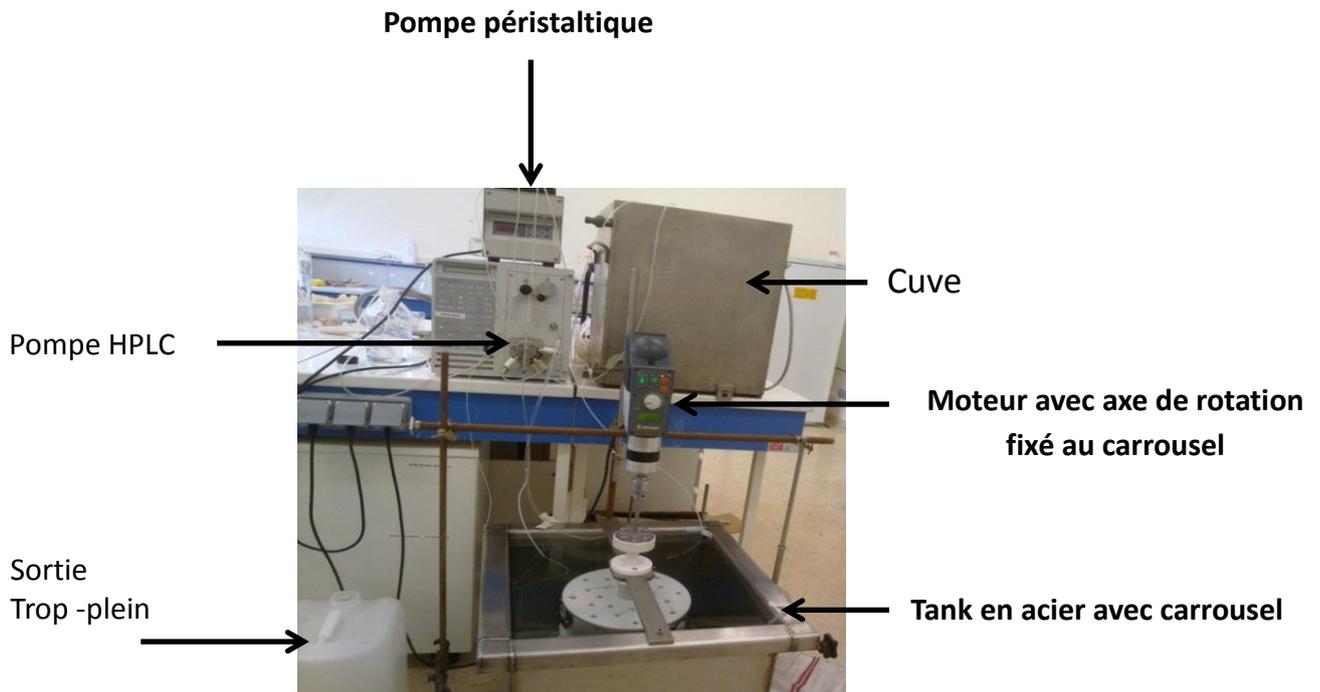


Illustration 2 - Système d'exposition des POCIS

La concentration des pesticides dans le milieu est mesurée régulièrement tout au long de l'expérimentation, et les POCIS, exposés en triplicat, sont dosés en fin d'exposition.

2.2. EXPERIMENTATION 1 : EFFET D'UNE VARIATION DE DEBIT

Cette expérimentation se déroule sur 28 jours, à concentration constante (100 ng/L).

Une vitesse de référence de 4 tr/min (équivalent à 0,115 m/s) (condition A) a été mise en œuvre. Elle correspond à celles choisies lors des « calibrations » (étalonnages) précédemment effectuées au BRGM.

Des augmentations de cette vitesse de référence ont été mises en œuvre sur deux périodes : de l'ordre de 5 fois (nommée v5) et 2 fois (nommée v2). Les conditions d'exposition des différents triplicats de POCIS sont présentées dans l'illustration 3. La vitesse v5 a été appliquée pendant 2 jours (condition C) et la vitesse v2 pendant 5 jours (condition D). Ainsi, si l'augmentation de l'accumulation est proportionnelle en fonction de la vitesse une absence de différences entre les deux jeux de POCIS devrait être observée.

En parallèle de ces 3 conditions de vitesse (POCIS A, C, D) l'effet d'un préconditionnement du POCIS (5 jours dans de l'eau sans dopage) a été évalué (POCIS B) (Illustration 3). Pour cette expérience les POCIS non préconditionnés sont considérés comme référence.

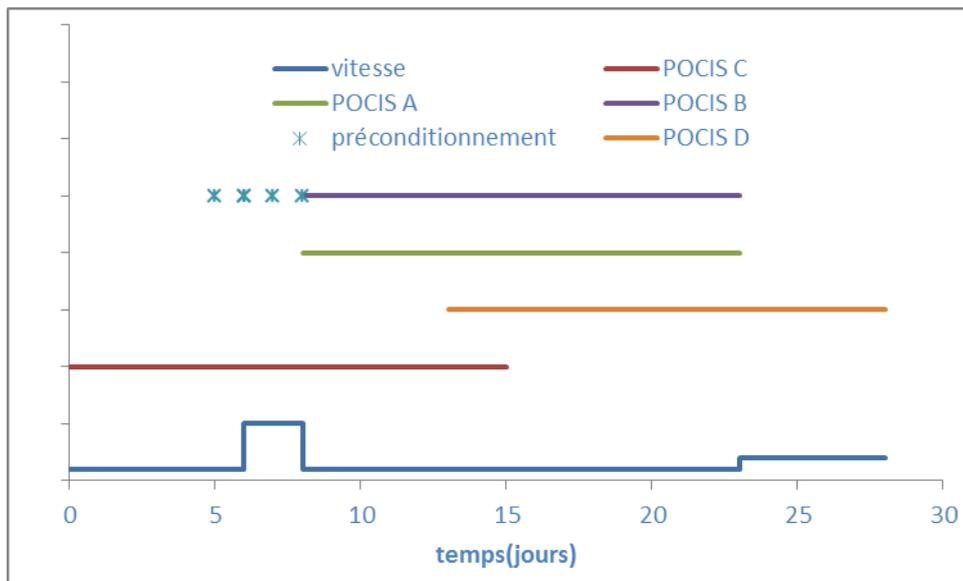


Illustration 3 - Conditions d'exposition des POCIS, expérimentation 1

2.3. EXPERIMENTATION 2 : EFFET D'UNE VARIATION DE CONCENTRATION

Cette expérimentation se déroule sur 21 jours.

Une vitesse de référence de 4 tr/min (équivalent à 0,115 m/s) a été mise en œuvre et est restée constante durant toute la période d'exposition. Le facteur de variation est la concentration, elle passe de zéro à 400 ng/L au bout de 8 jours, reste stable pendant 4 jours, puis repasse à zéro jusqu'à la fin de l'exposition.

Les POCIS F, G et H sont exposés 12 jours au total comprenant les 4 jours de « pic de concentration » et 8 jours dans le milieu avec une concentration en pesticides nulle. Les périodes d'exposition des POCIS F, G et H sont différentes : les POCIS F sont exposés 4 jours avant et après le pic de concentration, les G, 8 jours avant le pic de concentration et les H 8 jours après (Illustration 4).

Les POCIS I sont exposés uniquement pendant le pic de concentration.

Les POCIS J sont exposés 4 jours avant et 4 jours pendant le pic de concentration. Les conditions d'exposition des différents triplicats de POCIS sont résumées dans l'illustration 4.

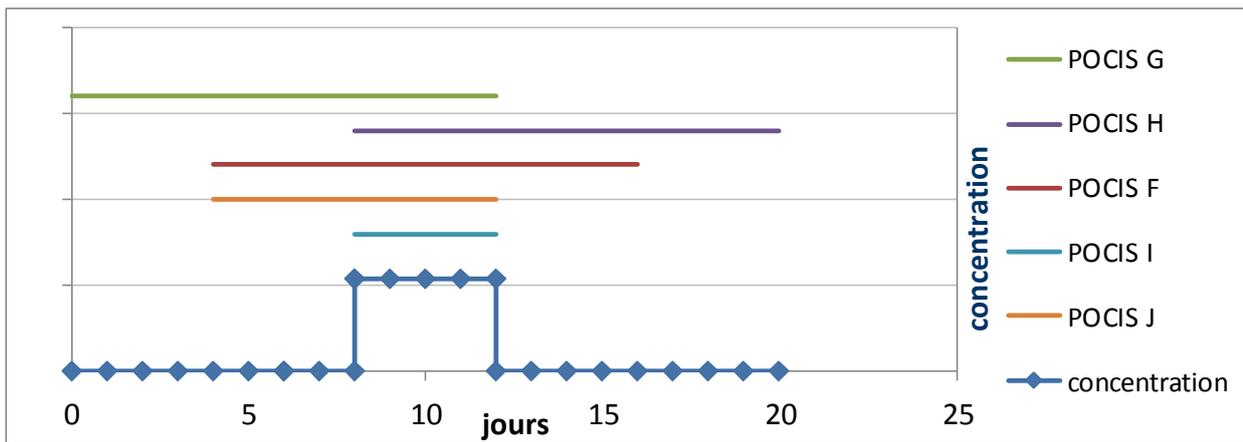


Illustration 4 - Conditions d'exposition des POCIS, expérimentation 1

2.4. SUIVI DES EXPERIMENTATIONS

La concentration dans l'eau est suivie régulièrement (6 points de mesures sur l'expérimentation 1 et 2 points de mesure sur l'expérimentation 2, pendant les 4 jours de contamination du système).

Afin de s'affranchir de la variation de la concentration dans l'eau, le facteur de concentration (CF), qui correspond à la concentration du composé dans le POCIS (C_s) divisé par la concentration du composé dans l'eau (C_w), est utilisé pour comparer les résultats obtenus lors des différents scénarii d'exposition. Il est exprimé en L/g.

$$CF = C_s/C_w$$

3. Résultats

3.1. EFFET DU PRECONDITIONNEMENT DES POCIS

L'essai visait à mettre en évidence un potentiel bénéfique du préconditionnement des POCIS avant exposition.

Comme le montre l'illustration 5, les différences de FC entre des POCIS préconditionnées et non préconditionnées ne sont pas significatives il n'y a donc aucun bénéfice à préconditionner les POCIS pour une durée d'exposition de 15 jours sur les composés sélectionnés.

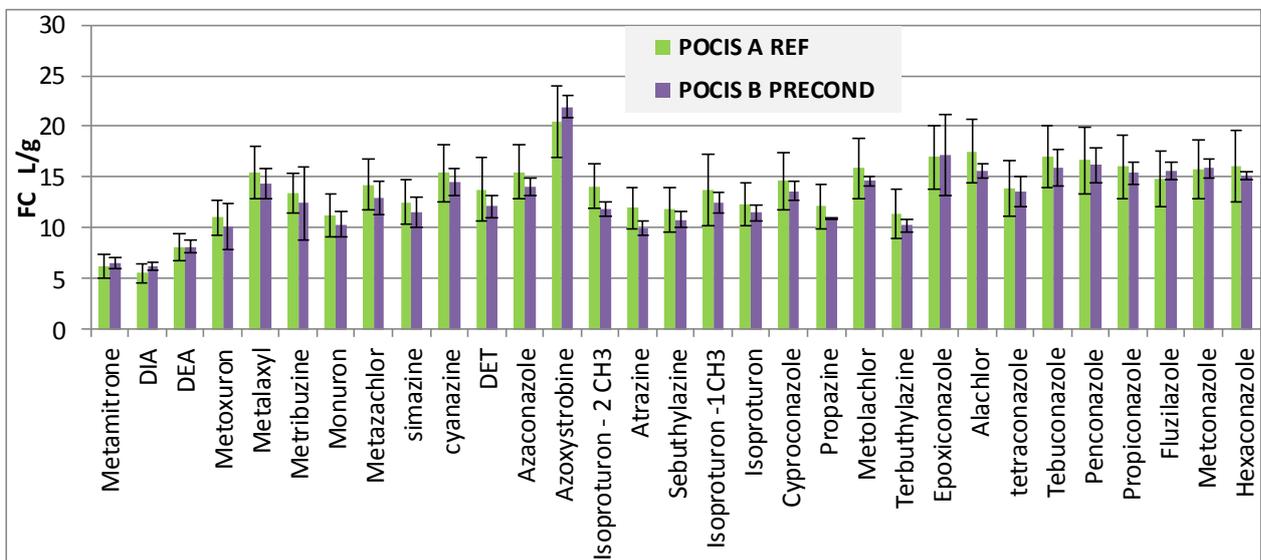


Illustration 5 – Résultats du préconditionnement des POCIS avant exposition (n=3, moyenne \pm déviation standard)

3.2. EFFET DE LA VITESSE LORS DE L'EXPOSITION

L'illustration 6 présente les résultats d'accumulation des POCIS ayant subi des vitesses de circulation différentes (POCIS A à vitesse constante, POCIS D 5 jours à v2, POCIS C 2 jours à v5) avec un classement des molécules par log de Kow croissant.

L'effet de l'augmentation d'un facteur 2 de la vitesse sur l'accumulation dans les POCIS pendant 5 jours (soit 1/3 du temps total d'exposition) n'est pas visible pour l'ensemble des molécules étudiées. Aucune différence significative ne peut être mise en évidence entre les POCIS A (référence) et les POCIS D.

Au contraire, pour les POCIS C (v5 ; 2 jours), une différence significative est visible, pour quasiment toutes les molécules.

Ce résultat confirme différents travaux focalisés sur l'effet de la circulation sur le taux d'échantillonnage, montrant que la relation entre accumulation (taux d'échantillonnage) et vitesse de circulation n'est pas linéaire (Berho C. et al. 2015, Ibrahim et al. 2013).

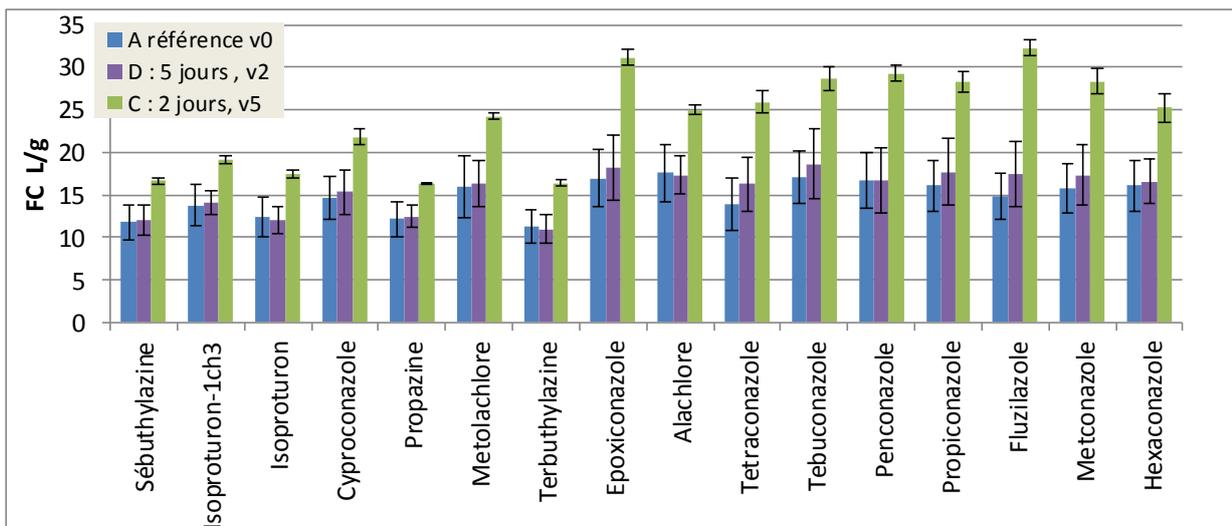
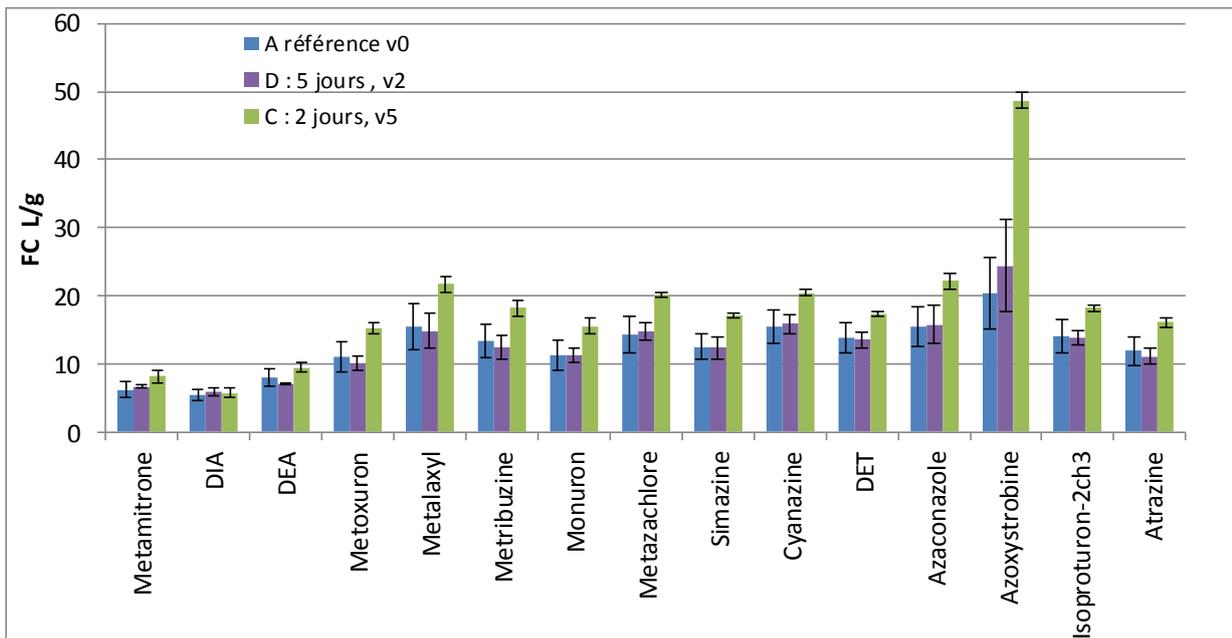


Illustration 6 – Résultats de la variation de vitesse pendant l'exposition des POCIS (n=3, moyenne ± déviation standard)

La concentration moyenne intégrée dans le milieu (C_{TWA}) est estimée à partir de la concentration du composé dans le POCIS (C_s) et dans l'eau (C_w), du taux d'échantillonnage (R_s) et du temps d'exposition. Le R_s exprimé en L/j est déterminé en laboratoire pour chaque molécule et peut être influencé par le débit.

De ce fait, dans le cas d'une utilisation des R_s déterminés en laboratoire, la concentration moyenne intégrée serait surestimée en cas d'augmentation importante du débit au cours de la période d'exposition pour la majorité des composés. L'amplitude des variations est comprise entre 30% et 120 % selon les composés pour les conditions d'exposition C.

3.3. EFFET DU CHANGEMENT DE CONCENTRATION LORS DE L'EXPOSITION

L'illustration 7 compare le facteur de concentration pour les conditions d'exposition H et I. La condition I correspond à un triplicat de POCIS exposé uniquement pendant les 4 jours du changement de concentration, tandis que les POCIS H sont restés dans le milieu après l'évènement pendant encore 8 jours.

Si un phénomène de latence avait été mis en évidence, la quantité accumulée dans les POCIS I serait inférieure à celle mesurée dans les POCIS H, ce qui correspondrait à une prise en compte partielle du pic de pollution : Une différence d'accumulation est visible pour quelques molécules (azoxystrobine, cyanazine, métamitron, métazachlor), mais pas forcément dans le sens attendu (accumulation plus importante dans I pour métamitron, azaconazole, isoproturon...) et sans logique avec la polarité de la molécule (on s'attend à ce qu'un phénomène de latence soit plus prononcé sur les molécules les plus apolaires). Ces premiers essais demandent donc à être confirmés avec de nouvelles expérimentations plus discriminantes.

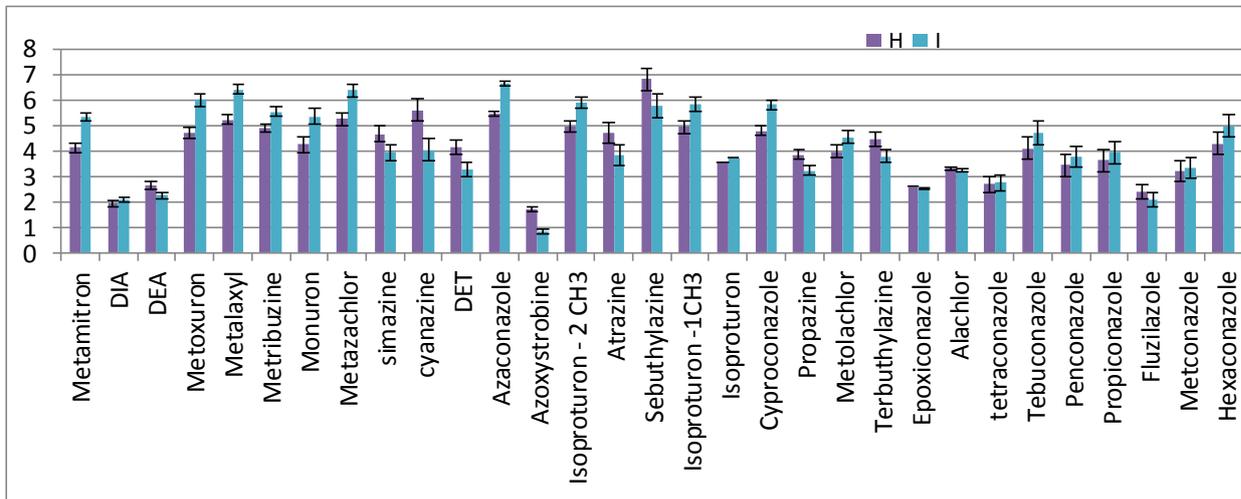


Illustration 7 – Résultats de la durée d'exposition sur l'accumulation dans les POCIS (n=3)

L'illustration 8 présente les résultats concernant le positionnement du pic de concentration sur l'accumulation mesurée.

Sur les 3 jeux de POCIS exposés aux mêmes conditions de concentration, le pic est situé respectivement en fin (G), milieu (F) ou début d'exposition (H). La condition F est la condition de référence puisque le pic se situant au milieu de la période d'exposition a forcément été pris en compte.

La condition H comparée à la condition F permet d'évaluer si les composés accumulés lors du pic de pollution en début d'exposition ont pu se désorber de l'échantillonneur.

La condition G comparée à la condition F ou la condition I comparée à la condition F permet d'évaluer si certaines molécules ne se sont pas totalement accumulées, le pic ayant lieu à la fin de la période d'exposition

D'après l'illustration 9, les variations d'accumulation ne sont pas significativement différentes entre les 2 conditions extrêmes (G et H, périodes de contamination en début et en fin d'exposition), ce qui nous permet de conclure que tout changement de concentration, même

ponctuel (4 jours sur les 12 jours d'exposition dans les conditions de l'essai) ne conduirait pas à une modification de la C_{TWA} quelle que soit la période sur laquelle cette modification a eu lieu.

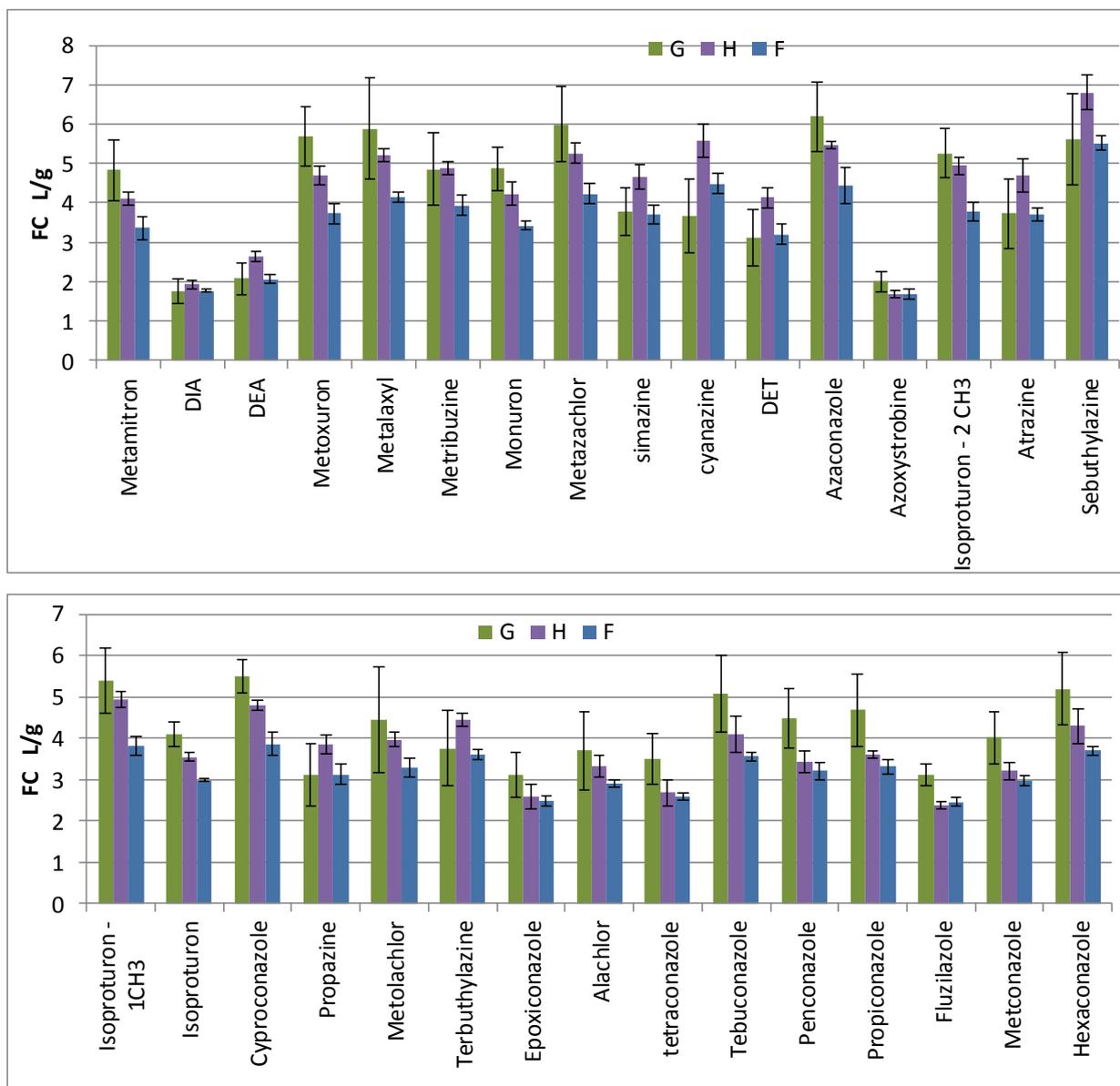


Illustration 8 – Résultats du positionnement du pic de concentration sur l'accumulation dans les POCIS F, G et H, (n=3)

Aucune désorption notable de composés n'a été mise en évidence (l'accumulation aurait été plus faible dans H que dans G), ce qui nous conforte dans la capacité des POCIS à prendre en compte un pic de pollution situé en début d'exposition.

Par contre, si l'on compare avec le jeu de POCIS F, se situant dans une exposition intermédiaire, le résultat obtenu est moins tranché. L'accumulation sur F semble moins importante sans que les conditions expérimentales puissent le justifier. Des variations importantes d'accumulation dans le triplicat exposés rendent les conclusions plus confuses, sans que les résultats soient significativement différents.

Ce point sur la variabilité d'accumulation (non justifié par des différences de quantité de phase dans l'échantillonneur ou un problème analytique spécifique) demanderait des essais complémentaires.

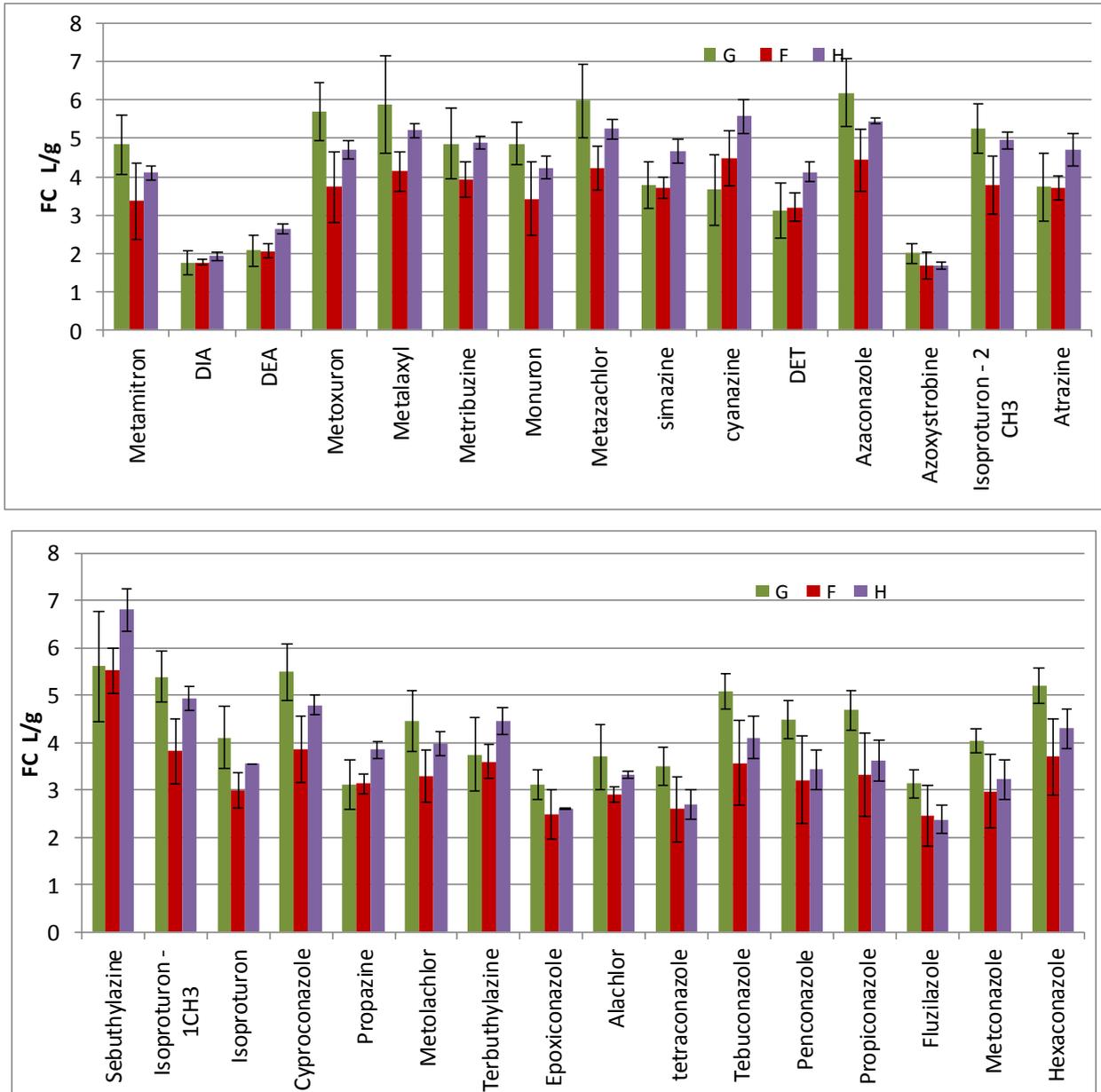


Illustration 9 – Résultats du positionnement du pic de concentration sur l'accumulation dans les POCIS (F, G et H ; n=3)

De plus, l'évènement évalué dans cet essai présente une durée assez longue (4 jours) et le résultat demanderait à être confirmé sur une période de variation plus courte (2 jours).

4. Conclusion

Les résultats de ces premiers essais ont abouti à différentes conclusions préliminaires, valables dans les conditions testées :

L'augmentation de la vitesse, selon son intensité, influence l'accumulation des composés dans les POCIS. La réactivité au changement de vitesse renforce le besoin d'un système de suivi du débit en continu ou d'un système de correction dans le POCIS ou en parallèle de l'exposition. Sans cela, la valeur de C_{TWA} qui serait calculée serait surestimée par rapport aux conditions réelles de l'hydrosystème.

D'un point de vue surveillance DCE, il est néanmoins nécessaire de considérer ces écarts significatifs, en regard de la variabilité de la composition des milieux et de son impact sur le calcul de la valeur moyenne annuelle menant à l'évaluation de l'état chimique. Les travaux envisagés dans le programme SQUAREF 2017-2018 devrait permettre d'estimer l'incertitude associée à la moyenne annuelle par l'approche conventionnelle et par l'approche « échantillonnage passif » et ainsi de pondérer l'impact des écarts de CTWA dus au changement de vitesse au cours de l'exposition.

La prise en compte d'un pic de pollution par les POCIS quel que soit la position du pic de contamination dans la période d'exposition et la non désorption des contaminants accumulés dans le POCIS permet d'envisager des déploiements à l'aveugle, sans attendre l'apparition du pic de crue sur des périodes de 15 jours comme fait couramment dans les différents suivis.

Des conditions expérimentales plus discriminantes devraient être mises en œuvre (notamment en choisissant des molécules plus apolaires), ce qui nécessite une réflexion sur le dispositif expérimental à utiliser.

Ces premiers essais préliminaires demandent à être complétés par des essais simulant des pics de plus faible durée (notamment pour la variation de concentration) pour mieux spécifier la réactivité du POCIS notamment pour des molécules connues pour présenter une phase de latence. En effet, l'essai réalisé ici (durée de 4 jours) montre une bonne prise en compte de modification du milieu qui reste à confirmer pour des durées plus courtes.

De plus une importante variabilité dans l'accumulation dans les échantillonneurs passifs a été observée dans certains triplicats. La cause de cette variabilité (ni analytique, ni liée à la quantité de phase dans les POCIS) doit être élucidée.

BIBLIOGRAPHIE

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

Berho C., Robert S., Togola A., Bruchet A. (2015): Calibration en pilote d'échantillonneurs passifs de type POCIS pour le suivi des pesticides dans les eaux souterraines. BRGM/RP-64952-FR. Rapport projet ANR ORIGAMI

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



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