

GUIDE POUR LA MISE EN ŒUVRE OPERATIONNELLE DES “SEMI PERMEABLE MEMBRANE DEVICE (SPMD)” DANS LES MILIEUX AQUATIQUES

Thème G Méthodes et technologies innovantes,
G1d : Transfert des outils vers l'opérationnel

S. LARDY-FONTAN, J.CABILLIC, N.GUIGUES
Avril 2015

Programme scientifique et technique
Année 2014

Document final

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2014 dans le cadre du partenariat ONEMA – AQUAREF 2014, au titre de l'action G- Technologies Innovantes

Auteur (s) :

Sophie Lardy-Fontan
LNE
sophie.lardy-fontan@lne.fr

Nathalie Guigues
LNE
nathalie.guigues@lne.fr

Julie Cabillic
LNE
julie.cabillic@lne.fr

Approbateur :

Sophie Vaslin-Reimann
Sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Vérification du document :

Bénédicte Lepot
INERIS
Benedicte.lepot@ineris.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François STAUB ; pierre-françois.staub@onema.fr

LNE: Sophie Vaslin-Reimann, sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Référence du document : S. Lardy-Fontan, J. Cabillic, N. Guigues– Guide pour la mise en œuvre opérationnelle des Semi Permeable Membrane Device (SPMD) dans les des milieux aquatiques – Rapport AQUAREF 2014 – 62 p.

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

SOMMAIRE

1. OBJECTIFS ET CHAMP D'APPLICATION	8
2. SPMD : GENERALITES, PRINCIPES.....	9
2.1 Généralités	9
2.2 Composés référence de performance	10
3. QUALIFICATIONS/RESPONSABILITES DU PERSONNEL.....	12
4. MODE OPERATOIRE DE DEPLOIEMENT	12
4.1 Planification du projet	12
4.2 Matériel et fournitures spécifiques nécessaire à la mise en œuvre des spmd sur le terrain	12
4.3 Sélection du site de déploiement.....	16
4.4 Préparation de l'équipement de terrain	18
4.5 Placer les membranes à l'intérieur des boîtiers	19
4.6 Récupération et envoi.....	22
5. MODE OPERATOIRE D'ANALYSE AU LABORATOIRE.....	24
5.1 Avant déploiement.....	24
Ajouts des PRC à la SPMD.....	24
5.2 Post déploiement	25
5.3 Validation des methodes	31
6. CONTROLE QUALITE.....	32
6.1 Définitions	34
6.2 Contrôle qualité sur le terrain	35
6.3 Contrôle Qualité de laboratoire	36
6.4 Interprétation des informations sur les contrôles qualité	37
7. MODE OPERATOIRE DE CALCUL ET EXPRESSION DES RESULTATS	37
7.1 Estimation des concentrations Cw à partir des mesures SPMD	37
7.2 Restitution et expression des résultats	39
8. BIBLIOGRAPHIE	40

Liste des annexes :

ANNEXE 1 DESCRIPTION ET REFERENCE SPMD ET SYSTEME DE DEPLOIEMENT	42
ANNEXE 2: CHECKLISTE TERRAIN	43
ANNEXE 3 FICHE TERRAIN	46
ANNEXE 4 CONTROLE QUALITE (RECOMMANDATIONS ECY)	53
ANNEXE 5 : FEUILLE DE CALCUL Cw AVEC PRC (TEMPLATE VERSION 5.1 USGS)	55
ANNEXE 6 FEUILLE DE CALCUL Cw SANS PRC (TEMPLATE VERSION 4.1 USGS).....	58
ANNEXE 7: VALEURS DE KOW POUR UNE LISTE DE SUBSTANCES USUELLEMENT CONSIDEREES POUR DES ETUDES SPMD.....	60

**TITRE GUIDE POUR LA MISE EN ŒUVRE OPERATIONNELLE DES SEMI PERMEABLE
MEMBRANE DEVICE SPMD DANS LES MILIEUX AQUATIQUES**

AUTEUR(s) S. LARDY-FONTAN, J.CABILLIC, N.GUIGUES

RESUME

Ce document a pour objet de proposer un schéma de mise en œuvre opérationnelle des outils innovants SPMD (Semi Permeable Membrane Device) dans le cadre de suivi de la contamination chimique des milieux aquatiques. Il en précise les points critiques de leur mise en œuvre.

Le présent guide couvre dans son champ d'application les activités suivantes :

- La planification de l'étude ;
- La planification et l'exécution du travail sur le terrain ;
- Le transport depuis le terrain vers le laboratoire ;
- La planification et l'exécution du travail au laboratoire ;
- Les calculs permettant de déterminer les concentrations en ug/L ;
- La restitution des informations et l'expression des données de mesure.

Mots clés (thématique et géographique) : SPMD, échantillonneurs intégratifs, déploiement terrain, QA/QC, méthode d'analyse, échantillonnage,

TITLE GUIDANCE FOR AN OPERATIONAL MONITORING OF AQUEOUS SYSTEM WITH SEMI PERMEABLE MEMBRANE DEVICE SPMD

AUTHOR(S) S. LARDY-FONTAN, J. CABILLIC, N. GUIGUES

ABSTRACTS

This document is intended to clarify the critical points to sustain the operational implementation of SPMD (Semi Permeable Membrane Device) in the context of French aquatic monitoring programs.

This guidance covers the following activities:

- The planning of the study;
- The planning and execution of field work;
- The transport from field to laboratory;
- The planning and execution of work at laboratory;
- The calculations to determine the concentrations in ug/L;
- The restitution of information and expression of measurement data.

Key words (thematic and geographical area): SPMD, QA/QC, analytical method, sampling, passive sampler, field deployment

AVANT PROPOS

Le présent document a été construit en considérant les guides et outils qui ont été mis en place par l'agence de surveillance de l'environnement américaine (EPA US) afin de soutenir la mise en œuvre, à grande échelle sur le territoire américain, des échantillonneurs SPMD. De plus, des échanges ont été conduits avec Keith Seiders de l'ECY (Washington State Department of Ecology). En effet, face aux difficultés rencontrées par le département de ECY pour garantir la qualité des données issues de déploiements SPMD, comme notamment les problèmes de contamination, d'effets opérateurs lors des étapes de calculs, etc., l'ECY a mis en place un panel de procédures et d'outils afin d'harmoniser les pratiques. L'intégralité de ces documents nous a été transmise.

En outre, Est-Lab qui est reconnu comme «laboratoire de référence » pour la préparation et l'analyse des SPMD aux Etats-Unis a également été contacté afin de recueillir les protocoles analytiques (SOP) qui sont mis en œuvre pour l'analyse des SPMD.

Enfin, afin de s'assurer que ce guide pouvait répondre aux besoins de laboratoires prestataires, ce document a été transmis à un laboratoire d'analyse et à un bureau d'étude vers qui un transfert des outils SPMD a d'hors et déjà été réalisé. Ce document a également été transmis à Emmanuelle Uher (Irstea Anthony), qui anime une formation pour le transfert d'échantillonneurs (SPMD et DGT) à destination d'utilisateurs non experts, afin de recueillir son avis sur la pertinence de ce document.

1. OBJECTIFS ET CHAMP D'APPLICATION

Ce document a pour objet de préciser les points critiques à la mise en œuvre opérationnelle des outils innovants SPMD (Semi Permeable Membrane Device) dans le cadre de suivi de la contamination chimique des milieux aquatiques.

Le présent guide couvre dans son champ d'application les activités suivantes (Figure 1):

- La planification de l'étude (définition de la stratégie) ;
- La planification et l'exécution du travail sur le terrain (1, 2, et 3) ;
- Le transport et la prise en charge des outils au laboratoire (4, 5, 6, 7 et 8) ;
- Les calculs et expressions/restitutions/gestion des informations et des données recueillies dans le cadre du projet (9 et 10).

Les recommandations et éléments exposés dans ce guide sont à considérer lors de la mise en œuvre d'outils de type SPMD dans le cadre de suivi de la contamination chimique des milieux aquatiques en France.

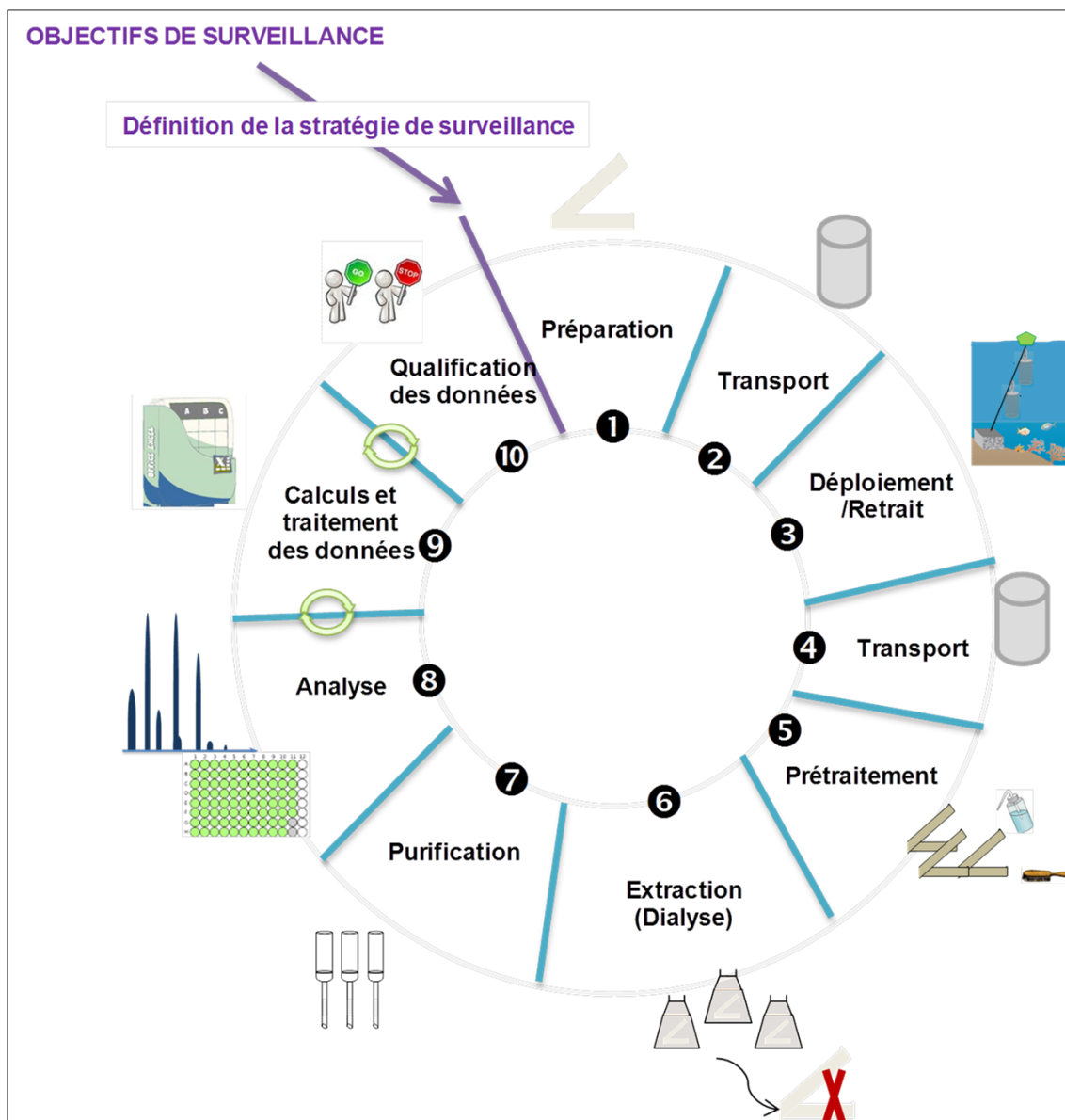


Figure 1 : Illustration du processus de mise en œuvre SPMD « SPMD clock ». (D'après Devita et al.)

2. SPMD : GENERALITES, PRINCIPES

2.1 GENERALITES

Les SPMD sont des dispositifs d'échantillonnage intégratifs utilisés pour concentrer un grand nombre de produits chimiques organiques hydrophobes.

Théoriquement, ils peuvent échantillonner n'importe quel composé organique non-ionique présentant un $\log K_{ow} > 0$. Cependant, il s'avère que la SPMD est compatible avec des substances chimiques dont le $\log K_{ow}$ est supérieur à 2,5.

Le principe d'accumulation dans la SPMD est la diffusion passive des composés à travers les membranes non poreuses en polyéthylène basse densité avant qu'ils ne soient piégés dans la trioléine

Ainsi, la capacité des SPMD à concentrer des contaminants organiques est un avantage considérable:

- pour la matrice aqueuse : par rapport aux techniques d'échantillonnage de l'eau dites conventionnelles, les SPMD sont déployées pendant environ 28 jours et prennent donc mieux en compte la variabilité temporelle que les autres techniques d'échantillonnage à court terme comme l'échantillonnage ponctuel ou l'échantillonnage moyenné (asservi au temps ou au volume).
- pour la matrice biote : les SPMD concentrent la forme dissoute d'un contaminant qui est reconnue comme étant la forme dite « biodisponible ».

Les SPMD se présentent sous la forme de produits standardisés. Le schéma de la Figure 2 en présente une illustration et les spécifications sont données dans la Figure 3.

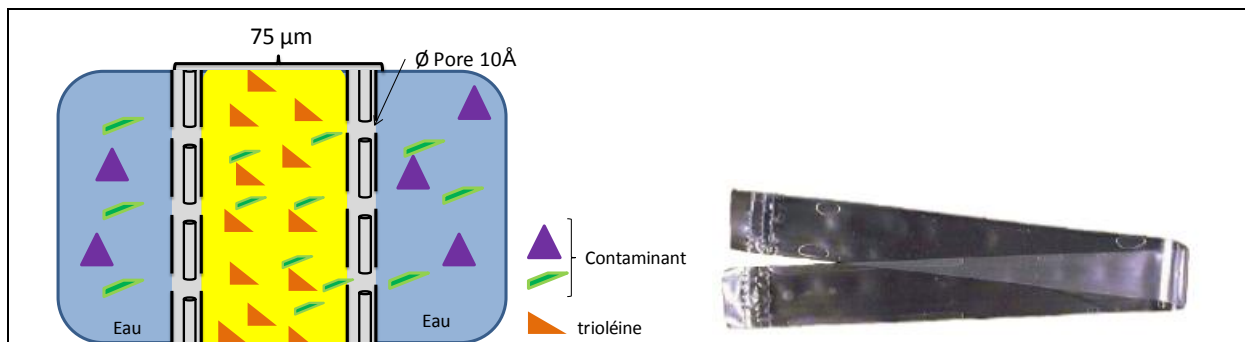


Figure 2 : Illustration schématique d'une SPMD (D'après USGS)

SPMD "standard"	
▪	Longueur : 91,4 cm
▪	Largeur : 2,5 cm
▪	Epaisseur de la membrane : 70-95 µm
▪	Diamètres de pores : 10 Å
▪	Tubing : polyéthylène basse densité, sans additif
▪	Trioléine : 99% pureté (1,0 ml pour une SPMD standard de longueur 91,4cm)
▪	Rapport surface de la membrane sur le volume SPMD : $\approx 90\text{cm}^2/\text{ml}$ (ou $\approx 460\text{cm}^2/\text{ml}$ de trioléine)
▪	Rapport lipide/membrane : ratio massique $\approx 0,2$
▪	Masse SPMD: 4,4 à 4,6 g

Figure 3 : Caractéristiques des SPMD « standard »

Les SPMD sont des outils commercialement disponibles auprès de deux fournisseurs (Exposmeter et Est-lab).

Une fois les contaminants concentrés par les SPMD, les concentrations dissoutes ambiantes de chaque contaminant sont estimées grâce aux données auxiliaires et aux modèles mis au point par l'USGS (Huckins et al., 2002). Quel que soit le modèle considéré, le calcul de la concentration des contaminants dans l'eau moyennée sur la durée d'exposition, à partir de la

quantité de contaminant accumulée dans l'échantillonneur, nécessite la connaissance pour chaque contaminant du taux d'échantillonnage (R_s) et du coefficient de partition entre l'eau et l'échantillonneur (K_{sw}). Ce taux d'échantillonnage R_s est déterminé en laboratoire dans des conditions de concentration, de température et d'agitation connues et constantes. In situ, pour s'affranchir des variations de température et d'agitation du milieu d'exposition, ce taux d'échantillonnage peut être corrigé par l'utilisation d'étalons internes nommés PRC (Performance Reference Compounds) (Huckins et al., 2002).

Les taux de récupération des composés de performance de référence (PRC), qui ont été ajoutés dans les SPMD avant leur déploiement, permettent de corriger les effets de la vitesse, de la turbulence et de la température de l'eau ainsi que de l'encrassement biologique sur les taux d'échantillonnage des SPMD.

Bien que les SPMD permettent de s'affranchir de certains problèmes rencontrés lors de l'échantillonnage et de la comparaison des résultats du biote (ex : âge et taille de l'organisme, niveau trophique, dépurabilité sélective des contaminants), les résultats établis à partir des SPMD sont sensibles à d'autres facteurs qui peuvent compromettre leur fiabilité et leur comparabilité. Parmi ces facteurs, il est noté : la contamination du système d'échantillonnage, le manque d'harmonisation et de normalisation des techniques employées sur le terrain ou en laboratoire, l'utilisation de différents paramètres pendant les expériences et le recours à différents laboratoires.

Les facteurs environnementaux tels que le débit d'eau, la température et l'accumulation d'un biofilm à la surface de la SPMD peuvent affecter les cinétiques auxquelles les molécules sont échantillonnées. Ils sont spécifiques au site et à la période de déploiement et peuvent affecter considérablement les concentrations d'eau estimées C_w . C'est aussi pour prendre en compte et corriger ces effets que l'approche dite PRC a été développée (Huckins et al., 2002a).

Des informations détaillées sur l'outil peuvent être trouvées dans le livrable AQUAREF « Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE » (Mazzella N., 2011).

2.2 COMPOSES REFERENCE DE PERFORMANCE

Un PRC est un produit chimique de fugacité modérée à élevée qui est ajouté à la SPMD lors de la fabrication. En mesurant la perte de PRC au cours du déploiement sur le terrain, des ajustements des taux d'échantillonnage théoriques ou expérimentaux des composés ciblés peuvent être réalisés pour refléter les taux d'échantillonnage réels. L'utilisation mathématique des données PRC sera présentée dans la section « Mode opératoire calculs/expression des résultats » (paragraphe 7).

Choix des PRC

Le processus de sélection d'un PRC répond au même enjeu que celui de la sélection d'un étalon interne dans une méthode d'analyse. Un PRC ne doit pas être naturellement présent dans l'environnement. Idéalement, des analogues marqués (deutérium ou carbone-13 (^{13}C)) des molécules ciblées par l'étude sont utilisés. Dans les cas où des analogues marqués ne sont pas disponibles ou sont trop coûteux, des composés chimiques non marqués peuvent être utilisés. Par exemple, les congénères de PCB 14, 29, et 50 sont souvent utilisés comme PRC, car ils ne sont pas présents dans l'environnement. Huckins et al. (2006) ont montré qu'il n'était pas nécessaire d'avoir un PRC pour chaque classe chimique ciblée.

En plus de l'ajout de PRC, il est également courant d'ajouter un traceur de photolyse. Ce traceur est caractérisé par sa faible fugacité et une dégradation lors d'une exposition à la lumière du soleil. Le dibenzo [a, h] anthracène-d14 est un HAP couramment utilisé pour cette

application. En effet, comme beaucoup de HAP et d'autres produits chimiques, il est sensible à l'exposition à la lumière du soleil (UVA et UVB).

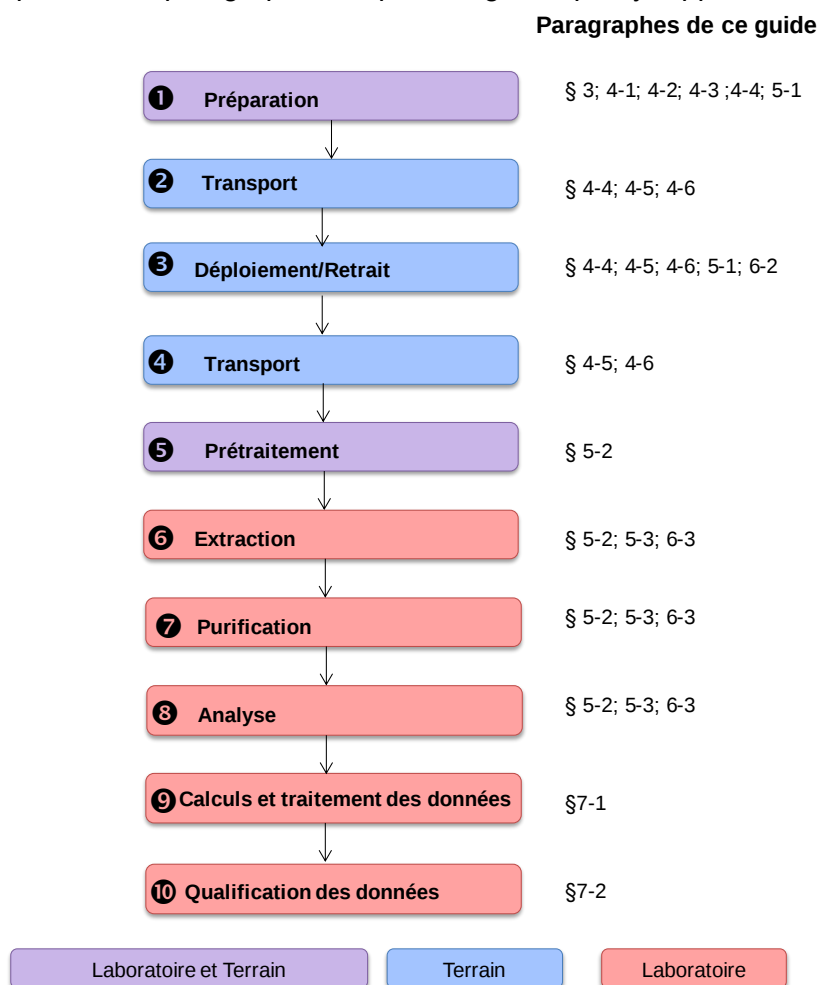
Pour que les données du PRC soient utilisables, une perte de 20% à 80% au cours de déploiement SPMD est recommandée de manière à s'affranchir de la variabilité intrinsèque de la méthode (Huckins et al, 2002). Le taux de perte d'un PRC est d'autant plus important que son log K_{ow} est faible. Pour des températures d'exposition et de débit accrus à travers la surface de la membrane, les taux de perte du PRC augmentent. Il est avantageux d'ajouter plusieurs PRC pour s'assurer qu'au moins un PRC aura une perte appropriée pour le calcul. Il est recommandé d'éviter de sélectionner des PRC présentant des log K_{ow} supérieurs à 5,5 - 6 car les taux de perte seront trop faibles sauf à des températures élevées ou pour des périodes de déploiements prolongées.

Il est absolument crucial d'assurer une bonne communication avec le laboratoire en charge de l'analyse dès l'étape de sélection des PRC. En effet, le laboratoire doit :

1/ être en mesure d'analyser les PRC avec les méthodes existantes ou être disposé à modifier ses méthodes,

2/ s'assurer qu'il n'y a pas d'interférence entre PRC et les substances chimiques de la méthode d'analyse mise en œuvre. En effet, certains produits chimiques choisis comme PRC - tel que par exemple le PCB congénère 29 - sont souvent utilisés par des laboratoires en tant qu'étalons internes et, par conséquent, ne peuvent pas être utilisés.

Le logigramme ci-dessous permet de rappeler la cascade d'actions liées à la mise en œuvre de SPMD et précise les paragraphes du présent guide qui s'y rapportent.



3. QUALIFICATIONS/RESPONSABILITES DU PERSONNEL

Tout le personnel impliqué dans des études mettant œuvre des SPMD doivent posséder une expérience de projets d'études impliquant des contaminants organiques. En effet, l'utilisation des SPMD est complexe et nécessite des compétences en gestion de projet, une certaine organisation, un calendrier précis, de la coordination et un contrôle qualité. Le personnel doit également connaître et maîtriser les méthodes d'analyse de composés organiques à l'état ultra-traces.

Le personnel de terrain ou de laboratoire mettant en œuvre les SPMD doit être qualifié et avoir pris connaissance de ce document ou de tout autre guide s'il existe.

4. MODE OPERATOIRE DE DEPLOIEMENT

4.1 PLANIFICATION DU PROJET

Introduction

La réussite de la mise en œuvre de la SPMD nécessite une planification à plusieurs niveaux :

Une reconnaissance des sites d'échantillonnage permettant de collecter toutes les informations nécessaires à la planification des travaux sur le terrain :

- Les essais sur le terrain doivent être documentés afin d'obtenir des résultats de mesures exploitables.
- La préparation pour le déploiement sur le terrain et la récupération des échantillons doivent être rigoureusement planifiées et exécutées.

Une coordination et une communication fortes entre les différents acteurs concernés (personnel des différents laboratoires et personnel sur le terrain). Les opérations de déploiement et d'analyses incluant le contrôle qualité doivent être définis avec rigueur (procédures) et tracées.

Déploiement sur site

Chaque site présente un panel de difficultés de mises en œuvre spécifiques.

Ainsi dans certains cas particuliers, une dérive importante par rapport aux conditions générales exposées dans ce document pourra être admise sous réserve d'une documentation argumentée.

4.2 MATERIEL ET FOURNITURES SPECIFIQUES NECESSAIRE A LA MISE EN ŒUVRE DES SPMD SUR LE TERRAIN

Les matériels d'échantillonnage nécessaires à la mise en œuvre SPMD peuvent provenir de différents fournisseurs. Il convient au responsable du projet de coordonner la collecte, la préparation et la distribution des fournitures et de l'équipement aux équipes de terrain.

Il existe à ce jour deux configurations de mise en œuvre de SPMD pour des études environnementales : le recours à des outils commerciaux ou le recours à des outils totalement ou partiellement réalisés par le laboratoire.

Une attention particulière doit être portée à la nature et à la qualité des matériaux utilisées considérant les contraintes d'une exposition (immersion) pendant une période de temps importante dans des conditions environnementales contrastées.

Le déploiement des outils sur le terrain nécessite une adaptation importante à la configuration du site et aux contraintes liées au déploiement in situ pendant une période de temps pouvant atteindre plusieurs semaines.

Des références techniques de systèmes de déploiement commercialement disponibles sont fournies en l'Annexe 1.

Selon les contraintes de terrain rencontrées, diverses configurations de supports de déploiements des systèmes SPMD existent :

- Si le fond du plan d'eau est ferme et ne présente pas de risque d'envasement, le dispositif d'échantillonnage peut être directement posé sur le lit du cours d'eau et attaché par câble au rivage. Si les courants sont forts, il est fortement recommandé de l'attacher à un bloc de béton.
- Si l'envasement est une réelle préoccupation, surélever le dispositif avec un bloc de béton ou un autre objet afin qu'il ne touche pas le fond de l'eau.
- Les barrages, les docks ou d'autres structures représentent des endroits pratiques pour fixer un dispositif d'échantillonnage. Attacher un poids s'il peut y avoir des courants suffisamment forts pour soulever le boîtier.
- Pour des déploiements à distance des rives du cours d'eau ou de structures, le dispositif d'échantillonnage peut être placé à la profondeur voulue entre une bouée et un point d'ancrage. S'assurer de la prise en compte de la sécurité des baigneurs, des pratiquants de sports nautiques et des embarcations. Prendre également en compte la possibilité de perte ou de dommage au dispositif d'échantillonnage dus au vandalisme, au trafic maritime et aux débris flottants

Des illustrations sont fournies dans les Figure 4 à Figure 7 .





Figure 4 : Exemples de systèmes d'attache (Photos d'après USGS)



Figure 5 : Exemples de système d'accrochage/d'arrimage en eau profonde (Photos d'après USGS, IRSTEA, IFREMER)



Figure 6 : Exemples de système d'accrochage/d'arrimage en eau peu profonde (Photos d'après USGS)



Figure 7 : Exemples de système de déploiement dans des milieux protégés (Photos d'après IRSTEA)

4.3 SELECTION D'UNE ZONE DE DEPLOIEMENT SUR LE SITE

Il est recommandé de planifier une visite de reconnaissance du site où seront déployées les SPMD afin de vérifier qu'il présente peu de risques à la fois pour les outils et les opérateurs et qu'il soit compatible avec les contraintes de mise en œuvre des SPMD.

Il est recommandé d'obtenir des informations concernant le site : l'accès au site, les conditions locales, l'hydrologie, la sécurité du site et toute autre information qui améliorerait les chances de réussite des travaux de mise en œuvre des échantillonneurs.

Sur chaque site, déterminer dans la colonne d'eau l'endroit et la façon de placer (ou fixer) le système de déploiement pour SPMD en gardant en tête les éléments suivants :

- Déploiement des SPMD à un endroit et d'une manière qui soient représentatifs de la station en évitant les eaux stagnantes.
- Positionnement des dispositifs d'échantillonnage à un endroit où ils seront bien cachés mais facilement récupérables. Les cacher peut s'avérer plus difficile si un dispositif d'ombrage est utilisé en raison de leur taille.
- Prise de relevés GPS, de notes de terrain adéquates et de photos pour décrire l'emplacement où le dispositif d'échantillonnage est placé.

Si un dispositif d'échantillonnage est installé sur une zone concernée par les marées, prédéterminer les niveaux de marées basse et haute pour la période d'échantillonnage afin de s'assurer que le dispositif d'échantillonnage sera toujours immergé.

Il est recommandé de prêter attention aux points critiques spécifiques suivants pour le déploiement des SPMD :

- **Hauteur d'eau**

L'un des points critiques à la sélection du site est la garantie d'une submersion du dispositif durant la totalité du déploiement. En effet si au cours du déploiement, l'outil est exposé à l'air, la possibilité de contamination par l'air ambiant et de pertes de composés sont fortes. A ceci s'ajoute l'impossibilité d'estimer la concentration moyenne intégrée dans la mesure où il sera impossible de connaître le temps réel d'immersion de l'outil au cours de la période de déploiement.

Il est préférable de terminer un déploiement de manière anticipée, plutôt que maintenir le dispositif et de ne pas pouvoir exploiter les données.

Les niveaux d'eau sont susceptibles de changer pour différentes raisons, comme des inondations, un ruissellement printanier, des prélèvements pour irrigation et une baisse du niveau de l'eau lors des changements de saisons. Les dispositifs d'échantillonnage doivent être placés à un endroit où ils seront toujours immergés. Il est possible de devoir fixer les câbles des dispositifs d'échantillonnage plus hauts sur la rive pour permettre la récupération à des niveaux d'eau plus élevés.

Il est recommandé pour des sites sur des ruisseaux peu profonds, d'augmenter la fréquence de visites sur sites.

Les données des enregistreurs de température peuvent servir d'indicateur de l'intégrité des SPMD. Elles sont essentielles à la détermination des taux d'échantillonnage si les données des PRC sont compromises.

- **Débit**

Il est recommandé d'éviter les déploiements dans des zones soumises à des débits très forts qui sont susceptibles d'endommager les SPMD et de sécuriser les étapes de déploiements pour des opérateurs de terrain.

Il est recommandé de déployer les outils SPMD dans des conditions débitmétriques proches de celles des conditions d'étalonnages dans le cas où aucun PRC n'est utilisé.

- **Orientation physique**

L'orientation spatiale des outils lors du déploiement dans le milieu n'est généralement pas adressée en considérant le caractère ouvert de ces systèmes. Cependant pour les cours d'eau à haut niveau de matières en suspension, ce point peut devenir problématique. Dans ces conditions, il est recommandé d'orienter le dispositif de déploiement de telle sorte que les plus petites ouvertures soient face à l'amont de manière à minimiser les dépôts de matières solides et les phénomènes de colmatage. Si les matières en suspension demeurent un problème, il est recommandé de positionner le dispositif de déploiement derrière un obstacle.

- **Vandalisme / pertes**

Le vandalisme et les pertes sont le principal problème lié au déploiement des SPMD lorsque celui-ci s'opère sur des sites d'accès non restreint.

Il est recommandé d'éviter les zones avec un trafic maritime/fluvial et des activités de pêche intenses.

Si, pour les besoins de l'étude, ces sites ne peuvent pas être évités, il est recommandé de prohiber si possible les déploiements lors des périodes de plus fortes activités/pressions. Il peut être recommandé de signaler/marker les dispositifs de déploiement. Les conditions de succès sont cependant très variables. En tout état de cause, il est recommandé de camoufler et protéger les dispositifs de déploiement autant que possible.

- **Gradient Vertical**

Dans certaines masses d'eaux, des gradients de concentrations importants, selon la profondeur et la saison (variations saisonnières de température, densité et d'apports aux systèmes), sont susceptibles de se dérouler. Aussi afin de mieux connaître la contamination de la colonne de l'eau, il est recommandé de positionner des systèmes de déploiement à différentes profondeurs.

- **Photodégradation**

Dans les milieux naturels aqueux, des phénomènes de photolyse directe et indirecte sont susceptibles de se dérouler. Il est connu qu'un certain nombre de micropolluants organiques est fortement photodégradable. C'est notamment le cas de certains HAP et PBDE.

Or, les dispositifs SPMD sont très sensibles à cette problématique. Le dispositif de déploiement n'offre qu'une très faible protection puisque les trous qui permettent la circulation de l'eau permettent également à une fraction non négligeable de lumière d'entrer dans le système.

Aussi, afin de limiter ces phénomènes, il est recommandé de placer des dispositifs dans des zones ombragées ou d'inclure au dispositif de déploiement un système d'ombrage (Figure 8). Cependant même avec ce type de dispositif, un ensoleillement indirect demeure. En outre, la mise en place de systèmes d'ombrage est délicate, voir impossible dans des milieux dynamiques.



Figure 8 : Illustration de système d'ombrage (photos d'après USGS, ECY)

- **Biofouling**

Le développement d'un film bactérien (biofilm) sur la surface de la SPMD est un phénomène connu. Des développements de macro-organismes sont susceptibles d'avoir lieu, dans et autour du système de déploiement, en particulier dans les eaux turbides et les eaux côtières.

Afin de limiter ce genre de phénomène, il peut être recommandé de changer le système de déploiement (certains systèmes peuvent être adaptés afin de limiter le phénomène : changement de la nature des matériaux de la cage de déploiement, prétraitement au sulfate de cuivre, etc.) ou d'augmenter la fréquence des visites de contrôle sur site. Le recours à des agents antifouling pour limiter ces phénomènes peut être envisagé, mais doit-être cantonné à des cas extrêmes.



Figure 9 : Illustration SPMD post déploiement : macro-déchets et macro-organismes

4.4 PREPARATION DE L'EQUIPEMENT DE TERRAIN

- Déposer l'ensemble des équipements dans des zones réservées. Utiliser une checkliste pour le terrain afin de s'assurer que tout le matériel nécessaire est présent. Un exemple est proposé en Annexe 2.

Un modèle de fiche terrain à compléter à chacune des étapes du processus terrain est proposé en Annexe 3.

- Vérifier et étalonner les autres équipements de contrôle et les sondes pour mesurer les paramètres supports : conductivité, température, oxygène dissous, pH, etc.
- Préparer les données de terrain et le carnet de notes pour la saisie des données en utilisant par exemple du papier Rite-in-the-Rain (papier qui convient par tous les temps). Les données terrain englobent les caractéristiques du site, les observations et les mesures pendant les phases de déploiement/récupération/contrôle des SPMD.

- Etiqueter et ranger dans un contenant hermétique les boîtes contenant les SPMD. Les étiquettes doivent pouvoir supporter l'humidité, le froid et la chaleur ou en être protégées. Après avoir apposé les étiquettes, ranger les boîtes dans un grand sac (par exemple de type Ziploc®) pour protéger les SPMD de la poussière et des moisissures. La moisissure a tendance à rouiller les bidons et à détruire les étiquettes.
- Ranger les boîtes contenant les SPMD dans des sacs permettant également de les conserver au sec et de les garder propres.

Les SPMD peuvent être préparés soit au laboratoire ou soit directement sur site.

Cas 1 : Préparation au laboratoire des SPMD

- Nettoyer et ranger les boîtiers pour SPMD et les dispositifs d'ombrage dans un sac hermétique. Les nettoyer en utilisant soit un nettoyeur à haute pression, soit un savon exfoliant à chaud (par exemple Liquinox), puis rincer à l'eau claire et à l'acétone d'une grande pureté. Laisser sécher avant de ranger dans le sac l'ensemble, en un seul bloc, pour le transport sur le terrain.
- Installer les membranes sur des porte-membranes «spider» (support araignée).
- Transporter les membranes SPMD installées dans un contenant hermétique et dans des enceintes réfrigérées ayant la capacité à maintenir une température interne de $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$.

Cas 2 : Préparation sur site des SPMD

- Transporter les membranes SPMD dans leur boîte d'origine dans des enceintes réfrigérées ayant la capacité à maintenir une température interne de $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$.
- Installer les membranes SPMD sur des porte-membranes « spider » (support araignée).

4.5 PLACER LES MEMBRANES A L'INTERIEUR DES CANISTERS

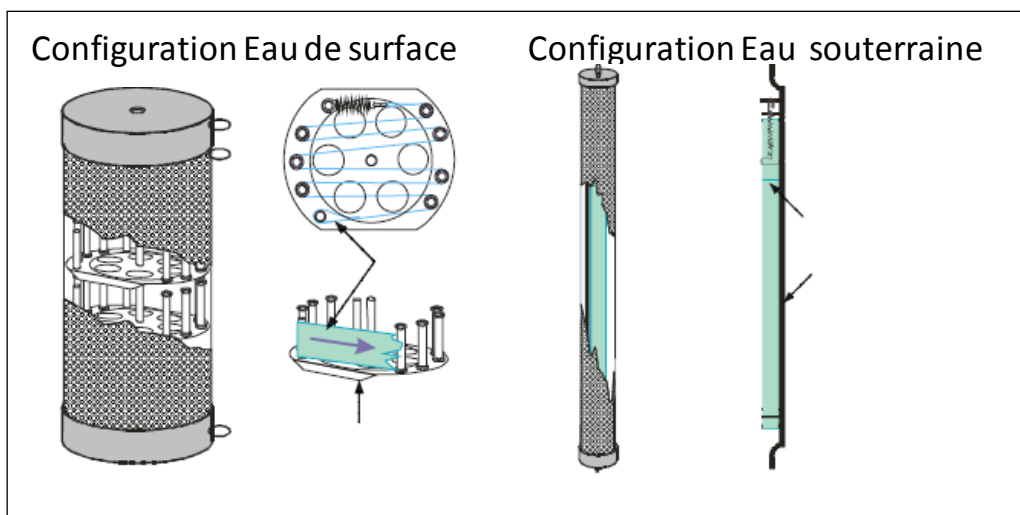


Figure 10 : Illustration schématique du positionnement des SPMD dans les canisters

Lors de cette étape, il est recommandé d'éviter ou de minimiser la contamination pendant le déploiement réel par des sources comme la poussière ou la graisse sur les mains, les fumées d'échappement, la poussière apportée par le vent, la fumée provenant de feux voisins et la fumée aéroportée ou la fumée de cigarette imprégnée sur les vêtements.

L'exposition à l'air pendant le déploiement et la récupération doivent être réduits au minimum en déterminant un plan d'action des membres de l'équipe pour une exécution rapide et efficace des étapes listées ci-dessous.

Le port des gants en nitrile sans talc est indispensable à chacune des étapes du processus.

- Préparer les boîtes contenant les membranes SPMD désignées pour le site d'échantillonnage.
- Préparer les autres éléments nécessaires au processus de déploiement comme le décapsuleur, les bagues d'écartement (si nécessaires), les attaches autobloquantes (par exemple Serflex[®], rilsan etc.), etc.
- Dévisser le couvercle du canister. Noter qu'il y a une tige enfilée au centre du dispositif. Les porte-membranes araignée glisseront le long de la tige.
- Desserrer le couvercle de la boîte contenant les SPMD en le forçant à se soulever à l'aide par exemple d'un décapsuleur (figure 11).



Figure 11 : Illustration du desserrage du couvercle de la boîte contenant la SPMD (décapsuleur dans la main droite, attache autobloquante dans la main gauche). (Illustration d'après ECY)

- Mettre en route le chronomètre pour le minutage du processus de déploiement dès que le couvercle est entièrement retiré de la boîte.
- Saisir le porte SPMD araignée par l'une ou l'autre des plaques de métal ou poteau central et le sortir de la boîte en faisant attention à ne pas endommager ou érafler la membrane. Éviter de toucher les membranes SPMD (figure 12).

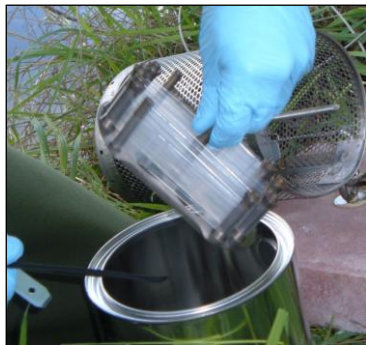


Figure 12 : Illustration de la sortie du spider avec membrane de la boîte de transport. (Illustration d'après ECY)

- Faire glisser le porte-membrane autour de la tige à filetage dans le canister (Figure 13). S'assurer que la tige à filetage remonte bien par la petite colonne au centre du porte-membrane (tube). Opérer un mouvement circulaire (ou léger tournoisement), ceci permet parfois de faire glisser le porte-membrane jusqu'au bas de la tige.



Figure 13 : Illustration membranes SPMD à l'intérieur d'un canister. (Illustration d'après ECY)

- Poursuivre le chargement des autres membranes (sur les porte-membrane araignées) dans le canister.
- Ajouter des bagues d'écartement si un nombre de membranes non suffisant est installé dans le canister afin de le remplir.
- Remettre le couvercle sur le canister. Faire attention à éviter l'enfilage de travers. Faire descendre le couvercle jusqu'à ce que le bord extérieur du couvercle couvre bien le dispositif. Relier l'anneau en U sur le couvercle à l'anneau en U sur le corps du dispositif. Insérer une attache autobloquante à travers ces anneaux de manière à ce que le couvercle ne puisse pas se dévisser au cours du déploiement.

- Déployer le canister dans l'eau.
- Arrêter le chronomètre lorsque les membranes sont sous l'eau. Dans les données de terrain, enregistrer l'heure à laquelle les SPMD ont été immergées dans l'eau et donc le temps pendant lequel ces SPMD ont été exposées à l'air.
- Finir d'ajuster le positionnement canister et le fixer une fois que les membranes sont immergées, et faire bien attention à maintenir les membranes sous l'eau.
- Refermer hermétiquement les boîtes SPMD et les ranger dans les contenants hermétiques.
- Vérifier que toutes les informations de terrain sont bien enregistrées.

4.6 RECUPERATION ET ENVOI

Récupération

Les étapes de récupération correspondent globalement à l'inverse du déploiement :

- Installer les équipements éventuels avant de retirer le dispositif de déploiement de l'eau. Ces équipements comprennent des gants en nitrile sans talc, des pinces coupantes, un décapsuleur, les boîtes pour les membranes, etc. Préparer tout autre outil nécessaire à la récupération de l'installation spécifique à chaque site.
- S'assurer que les boîtes SPMD sont étiquetées correctement avec le site d'échantillonnage, la date, le numéro d'échantillon et le nombre de membranes dans la boîte correspondant.
- Afin de réduire l'exposition à l'air, déterminer un plan d'action rapide et efficace pour les opérateurs de terrain selon les étapes listées ci-dessous :
- Porter les gants en nitrile sans talc et ne s'occuper que d'un échantillon à la fois pour desserrer les couvercles des boîtes avant de mettre en marche le chronomètre pour enregistrer le temps d'exposition à l'air pendant la récupération.
- Noter l'heure et commencer à chronométrer lorsque les membranes SPMD sortent de l'eau.
- Couper les attaches autobloquantes sur les anneaux en U du dispositif/couvercle et dévisser le couvercle du canister.

- Retirer les membranes du dispositif et les remettre dans les boîtes dans lesquelles elles avaient été rangées au préalable.

Si un biofouling important est présent à la surface de la membrane, rincer la SPMD dans l'eau du milieu avant de la remettre dans la boîte dans laquelle elle avait été rangée au préalable (C'est-à-dire dans la même boîte que celle dans laquelle elle était avant son déploiement).

- Procéder à ces étapes rapidement et éviter de toucher la membrane SPMD. Le spider doit être inséré en l'inclinant légèrement, ses côtés plats glissant le long de l'ouverture de la boîte.
- Remettre les couvercles sur les boîtes SPMD immédiatement.
- Arrêter le chronomètre lorsque les couvercles ont été replacés sur les boîtes. Refermer immédiatement et hermétiquement les boîtes en tapotant sur les couvercles avec un maillet en caoutchouc pour serrer au maximum.
- Noter dans les données de terrain le moment où les SPMD sortent de l'eau et la durée pendant laquelle elles ont été exposées à l'air.
- S'assurer que les boîtes SPMD sont étiquetées correctement, rangées dans des contenants hermétiques et placées dans des contenants réfrigérés ayant la capacité à maintenir une température interne de 5 ± 3 C.
- S'assurer que toutes les informations de terrain sont correctement enregistrées.
- Exposer le témoin de terrain (si utilisé sur le site) selon la même méthodologie que les SPMD déployées.
- Retirer tous les composants du système de déploiement sur site.
- Stocker les SPMD scellées dans un congélateur à $-20\pm 5^{\circ}\text{C}$ aussi vite que possible.

Envoi

Dès l'étape de conditionnement et pendant toute la durée de l'acheminement jusqu'au laboratoire d'analyses, les SPMD devront être placés à l'obscurité, dans une enceinte frigorifique propre.

L'enceinte devra avoir été réfrigérée préalablement à l'introduction des SPMD et être équipée du matériel nécessaire pour maintenir la température de l'enceinte frigorifique type carboglace. La température interne de l'enceinte devra être contrôlée et enregistrée au

départ et à chaque reconditionnement de l'enceinte. Plusieurs moyens peuvent être mis en œuvre : pastilles, thermomètre flacon, enregistreur.

Les fiches de terrain relatives aux opérations de déploiement seront déposées dans chaque glacière sous pochette plastique étanche afin d'éviter la détérioration de celles-ci par l'humidité, ou saisies sous forme électronique et transférées le soir même au laboratoire d'analyses.

Avant l'envoi des SPMD exposées, passer en revue toutes les données pour vérifier l'intégrité de chaque échantillon de SPMD. Pour les SPMD endommagées sur le terrain par exposition à l'air ou d'autres facteurs, déterminer s'il convient de continuer le traitement et l'analyse des SPMD en accord avec le responsable du projet. Les SPMD endommagés sont susceptibles de donner des résultats inexploitable ou qui n'auraient que peu de valeur. Le tableau ci-dessous résume les conditions de transport et de stockage qu'il convient de respecter.

Tableau 1 : Synthèse des conditions de stockage et transport SPMD

Etapes	Transport	Stockage
SPMD avant déploiement	Enceinte réfrigérée $5\pm 3^{\circ}\text{C}$ à l'aide de carboglace, 24-48heures	Congélation $-20\pm 5^{\circ}\text{C}$
Solutions de PRC (si le laboratoire préparant les solutions et le laboratoire opérant les dopages SPMD sont différents)	Enceinte réfrigérée $5\pm 3^{\circ}\text{C}$ à l'aide de carboglace, 24-48heures.	Congélation $-20\pm 5^{\circ}\text{C}$
SPMD post-déploiement	Enceinte réfrigérée $5\pm 3^{\circ}\text{C}$ à l'aide de carboglace, 24-48heures	Congélation $-20\pm 5^{\circ}\text{C}$
Extraits SPMD (si le laboratoire préparant les extraits SPMD et le laboratoire analysant les extraits SPMD sont différents)	Enceinte réfrigérée $5\pm 3^{\circ}\text{C}$, 24-48heures	Congélation $-20\pm 5^{\circ}\text{C}$

5. MODE OPERATOIRE D'ANALYSE AU LABORATOIRE

5.1 AVANT DEPLOIEMENT

Ajouts des PRC à la SPMD

Protocole IRSTEA :

- Percer la membrane à une extrémité.
- A l'aide d'une micro-seringue, introduire quantitativement la solution de PRC dans la trioléine de manière à obtenir la quantité de PRC adaptée à l'étude. La manipulation se fait sous hotte (Figure 14a).
- Refermer la membrane à cette extrémité en utilisant un soude-sac (Figure 14b).

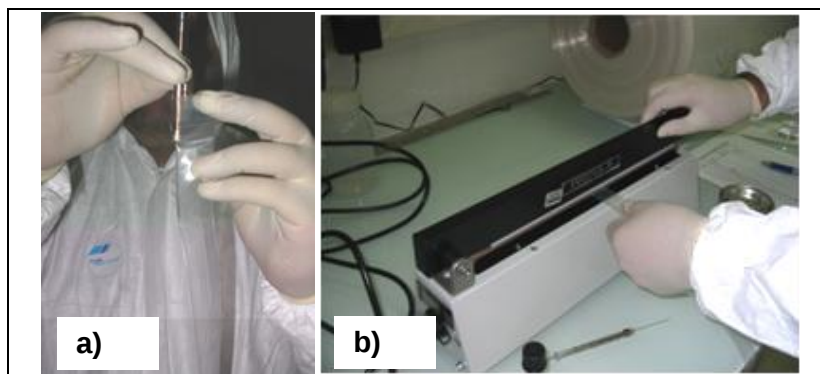


Figure 14 : Illustration de 2 étapes critiques de la procédure de dopage en PRC de la membrane SPMD (Source IRSTEA : Catherine Lorgeoux et Catherine Gourlay)

5.2 POST DEPLOIEMENT

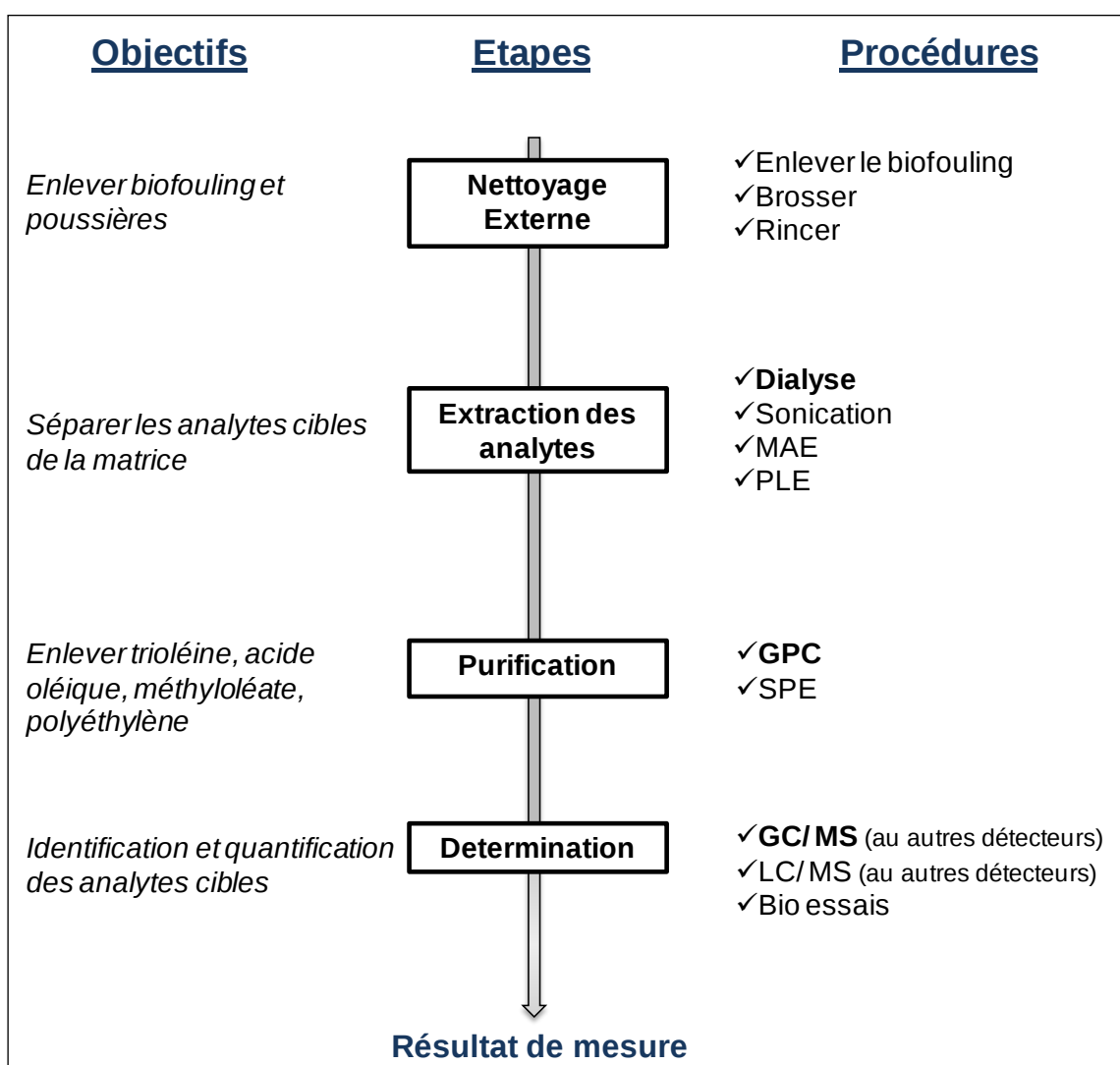


Figure 15 : Illustration schématique des différentes étapes de la procédure analytique des SPMD (d'après Esteve Turillas, 2007)

GENERALITES

Un contrôle des SPMD sera effectué dès réception lors de l'enregistrement par le laboratoire d'analyse. Ce contrôle portera sur l'intégrité des SPMD, la conformité des références, du nombre de SPMD, du délai entre la récupération des SPMD et la réception au laboratoire d'analyse et de la température de l'enceinte frigorifique. Ce contrôle devra être enregistré et tenu à disposition du responsable du projet.

Si la prise en charge des échantillons est décalée, les SPMD devront être placés dans une enceinte réfrigérée ($-20 \pm 5^{\circ}\text{C}$).

NETTOYAGE DE LA MEMBRANE

Cette étape a pour objectifs i) d'éliminer les contaminants traces qui pourraient être adsorbés à la surface externe de la membrane LDPE afin de ne pas biaiser les résultats de mesure ; ii) d'enlever le périphyton¹ qui s'est développé à la surface de la membrane LDPE et qui pourrait affecter l'efficacité du protocole d'extraction.

Différents protocoles de nettoyage peuvent être mis en œuvre selon les études. Des exemples sont donnés en annexe 4.

EXTRACTION

Les méthodes d'extraction des membranes SPMD sont les mêmes que celles qui sont couramment mises en œuvre pour l'analyse des matrices solides. Une synthèse est présentée dans le Tableau 2.

Parmi ces techniques, la dialyse est de loin l'approche la plus utilisée de part sa facilité de mise en œuvre et des méthodes basées sur ce principe sont présentées ci-après.

¹ Le périphyton est un mélange complexe d'algues, de cyanobactéries, de microbes hétérotrophes et de détritus qui est plus ou moins attaché à des surfaces immergées dans la plupart des écosystèmes aquatiques

Tableau 2 : Méthodes d'extraction SPMD. (D'après Esteve-Turillas, 2007)

Méthode	Volume typique de solvant (mL)	Temps d'extraction (heures)	Taux de récupération (%)	RSD (%)	Avantages	Inconvénients
Dialyse	100-900	6-48	>75%	<20%	• Facile ; • Pas d'instrumentation requise ; • Peu de coextraction de trioléine	• Lent ; • Beaucoup de consommation de solvants ; • Beaucoup de déchets générés ; • Risques de contamination
MAE	60-120	0,2-1	PCB 79% - 106% HAP 78% - 114% DDX 81% - 106% PBDE 72% - 81% PCN 96% - 103% PYR 61% - 102% PES 33% - 108%	PCB 10% - 15% HAP 5% - 16% DDX 8% - 13% PBDE < 15% PCN < 15% PYR 3% - 9% PES 2% - 15%	• Rapide ; • Faible consommation de solvant	• Instabilité des analytes ; • Risques de colmatage SPMD ; • Beaucoup de coextraction matricielle
PLE (ASE)	140	0,66	PCB 98% - 109% HAP 89% - 123% OCP 88% - 100 %	PCB 5% - 12% HAP 11% - 18% OCP 10% - 19%	• Rapide ; • Faible consommation de solvant	• Instabilité des analytes ; • Beaucoup de coextraction matricielle
Sonication	300	1	>75%	<20%	• Rapide ; • Faible consommation de solvant ; • Pas d'instrumentation requise	• Beaucoup de manipulation des échantillons ; • Risques de contamination ; • Beaucoup de coextraction matricielle

PCB : polychlorobiphényles ; HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques ; DDX : isomères du DDT+DDE+DDD ; OCP : pesticides organochlorés ; PBDE : polybromodiphényléthers ; PCN : naphthalènes polychlorés ; PYR : pyréthroides ; PES : pesticides ; BFR : retardateurs de flamme bromés

- **Protocoles de dialyse**

Méthode 1 : Protocole du CERC

- Placer la SPMD dans un bocal en verre ambré. Ajouter 165 mL d'hexane. Ajouter les étalons internes. Maintenir pendant 18 heures à température ambiante, à l'abri de la lumière.
- Récupérer le solvant d'extraction. Renouveler l'étape de dialyse une seconde fois dans les mêmes conditions.
- Réunir les deux extraits (2*165mL) d'hexane.

Méthode 2 : Protocole de EST-Lab

- Prendre un bocal en verre ambré propre muni d'un couvercle à vis. Étiqueter le bocal.
- Le volume de la bouteille ou du récipient doit être aussi faible que possible tout en laissant un espace de tête au-dessus du solvant de dialyse.
- Pour les SPMD standard, extraire avec un volume maximum de 125 mL. Vérifier que le solvant couvre l'ensemble de la SPMD. Noter la quantité de solvant utilisée.
- Placer la SPMD dans le récipient de manière que le bord se trouve à plat sur le fond.
- Utilisez des pinces rincées au solvant à placer dans un bocal si nécessaire.
- Verser le solvant avec précaution de sorte que la membrane ne soit pas déplacée et ne flotte pas sur le solvant. Un petit verre de montre peut être utilisé pour maintenir la SPMD immergée.
- Placer une feuille d'aluminium sur le bocal et visser le couvercle.
- Placer soigneusement dans un incubateur à 17,5°C pendant 18 heures.
- Étiqueter une seconde série de pots de dialyse et verser quantitativement le dialysat dans le pot vide.
- Procéder à une seconde dialyse avec la même quantité d'hexane dans le pot d'origine.
- Mettre les deux bocaux de nouveau dans l'incubateur à 17,5°C pendant une durée de 8 heures.
- Retirer la membrane SPMD à l'aide de pinces rincées au solvant, et les rincer avec de l'hexane dans le bocal de dialyse.
- Jeter la SPMD.
- Stocker les bocaux dans l'incubateur à 17,5°C jusqu'à l'étape de concentration.

Afin de fiabiliser la quantification, il est recommandé de mettre des étalons internes dès cette étape d'extraction. Pas d'ajout d'étalons internes dans cette méthode. A préciser qu'ils peuvent être ajoutés si besoin ou si pratique des laboratoires.

Méthode 3 : IRSTEAs pour les HAP/PCB (Fiche AQUAREF ME 02, disponible sur le site AQUAREF)

- Placer la SPMD dans 250 ml d'heptane.
- Ajouter les étalons internes dans le solvant d'extraction.
- Laisser 48 heures à température ambiante, à l'abri de la lumière, sur une table d'agitation

Remarque : Ces protocoles sont généralement suffisants pour obtenir des taux de recouvrement pour la majorité des composés notamment HAP, PCB, PBDE. Cependant pour certaines classes de molécules, il peut être nécessaire d'adapter le protocole. Par exemple, pour les pyréthroïdes, il est souvent mis en œuvre 3 dialyses de 24 heures.

CONCENTRATION DES DIALYSATS

- Regrouper les dialysats.
- Procéder à la concentration à l'aide de tout appareil compatible à cet usage et selon les procédures courantes du laboratoire par exemple Rotavapor®, Buchi®, flux d'azote,...

Selon les classes de molécules et les objectifs de l'étude, ajuster le volume final de reconcentration au volume nécessaire pour analyse.

FILTRATION DES EXTRAITS

- Insérer un petit morceau de coton préalablement nettoyé au solvant, dans une pipette Pasteur jetable.
- Pré-rincer cette colonne à plusieurs reprises avec du dichlorométhane.
- Transférer l'échantillon dans la pipette Pasteur et laisser s'écouler par gravimétrie.
- Rincer la fiole avec soin par trois fois avec un à deux ml de dichlorométhane
- N'utiliser qu'une colonne de filtre par échantillon.
- Selon les molécules ciblées, il peut être nécessaire de diviser l'extrait afin de faire subir à ces extraits une préparation spécifique de l'échantillon : purification selon la famille de composés considérée.

PURIFICATION

Les méthodes de purification qui peuvent être mises en œuvre sont les mêmes que celles utilisées fréquemment pour les analyses d'échantillons solides complexes riches en matière lipidique.

Il est ainsi possible de se référer à des méthodes normalisées, des méthodes EPA et également aux fiches méthodes et livrables (par exemple : Schiavone S. et al. 2009.) disponibles sur le site AQUAREF.

ANALYSE INSTRUMENTALE

Les méthodes d'analyse qui peuvent être mises en œuvre sont les mêmes que celles utilisées pour les analyses d'échantillons solides complexes riches en matière lipidique.

En règle générale, considérant le caractère hydrophobe des composés échantillonnés par SPMD, des couplages de chromatographie en phase gazeuse associée à des détecteurs de masse (GC/MS), principalement, ou des détecteurs à capture d'électrons (GC/ECD) sont utilisés.

Il convient de préciser qu'une grande attention doit être portée à la sélection des PRC si des couplages de type GC/ECD sont mis en œuvre (coélution des composés).

Il est ainsi possible de se référer à des méthodes normalisées, des méthodes EPA et également aux fiches méthodes et livrables Aquaref disponibles sur le site AQUAREF (par exemple : Schiavone S., 2009).

Des références et des exemples sont fournis dans le **Tableau 3**.

Tableau 3 : Exemple de méthodes de préparation et d'analyse de SPMD

Classe de composés	Matrice	Méthode de préparation	Référence Méthodologique
Pesticides	SPMD	Dialyse/CPG	EPA 3620C : Florisil cleanup EPA 3665A : Sulfuric acid/permanganate cleanup EPA 8081D : Organochlorine pesticides by gas chromatography NF EN 15741 2009 : Aliments des animaux - Détermination des pesticides organochlorés (OC) et des polychlorobiphényles (PCB) par GC/MS NF EN 15742 2009 : Aliments des animaux - Détermination des pesticides organochlorés (OC) et des polychlorobiphényles (PCB) par GC/ECD
PBDE	SPMD	Dialyse/CPG	EPA 8270D : Semivolatile Organic Compounds by GC/MS EPA 1614: Brominated Diphenyl Ethers in Water, Soil, Sediment, and Tissue by HRGC/HRMS
PAH	SPMD	Dialyse/CPG	EPA 3630B : Silica gel cleanup EPA 8270D : Semivolatile Organic Compounds by GC/MS NF ISO 28540 2011 Qualité de l'eau - Détermination de 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau - Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (CG-SM) NF EN ISO 15753 2006 : Corps gras d'origines animale et végétale - Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques
PCB	SPMD	Dialyse/CPG	EPA 1668A : Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids and Tissue by HRGC/HRMS NF EN 16215 2012 : Aliments des animaux - Dosage des dioxines, des PCB de type dioxine et des PCB indicateurs par GC/HRMS NF EN 15741 2009 : Aliments des animaux - Détermination des pesticides organochlorés (OC) et des polychlorobiphényles (PCB) par GC/MS NF EN 15742 2009 : Aliments des animaux - Détermination des pesticides organochlorés (OC) et des polychlorobiphényles (PCB) par GC/ECD

PCB	SPMD	Dialyse/CPG	<u>EPA 3620C</u> : Florisil cleanup <u>EPA 3665A</u> : Sulfuric acid/permanganate cleanup <u>EPA 8081B</u> : Organochlorine pesticides by gas chromatography <u>NF EN 16215 2012</u> : Aliments des animaux - Dosage des dioxines, des PCB de type dioxine et des PCB indicateurs par GC/HRMS <u>NF EN 15741 2009</u> : Aliments des animaux - Détermination des pesticides organochlorés (OC) et des polychlorobiphényles (PCB) par GC/MS <u>NF EN 15742 2009</u> : Aliments des animaux - Détermination des pesticides organochlorés (OC) et des polychlorobiphényles (PCB) par GC/ECD
Arochlor	SPMD	Dialyse/CPG	<u>EPA 3620C</u> : Florisil cleanup <u>EPA 3665A</u> : Sulfuric acid/permanganate cleanup <u>EPA 8082A</u> : Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Gas Chromatography
Dioxines / Furanes	SPMD	Dialyse/CPG	<u>EPA 1613B</u> : Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS <u>NF EN 16215 2012</u> : Aliments des animaux - Dosage des dioxines, des PCB de type dioxine et des PCB indicateurs par GC/HRMS

ETALONS ET TRACEURS INTERNES

Un ou plusieurs étalons/traceurs internes doivent être utilisés et introduits dans l'échantillon dès le début du protocole d'extraction. Cela constitue le moyen le plus rapide de diagnostiquer et éventuellement corriger des effets, liés à des pertes de matrice potentielles lors de l'extraction et de l'analyse de chaque échantillon.

L'emploi d'isotopes marqués en tant qu'étalons internes est recommandé pour tenir compte des pertes spécifiques d'analytes individuels et des effets de matrice, si la spectrométrie de masse est la technique de détection.

Les étalons d'injection sont ajoutés juste avant l'étape d'analyse. Ils fournissent des informations complémentaires sur l'analyse instrumentale, par exemple, sur la réponse du détecteur, et permettent de calculer le recouvrement des étalons internes.

Ces deux types d'étalons peuvent être utilisés pour la quantification.

Le cumul des étalons internes, traceurs d'extraction et étalons d'injection peut permettre de pallier aux difficultés analytiques lors de la mise en œuvre de méthodes multi-familles de substances et de fiabiliser la quantification.

Comme cela a déjà été exposé auparavant, il convient d'être vigilant afin de s'assurer que les étalons internes utilisés par le laboratoire n'aient pas également été choisis comme PRC.

5.3 VALIDATION DES METHODES

Afin de garantir la qualité des données de mesure, il est recommandé de s'assurer que :

➤ Le laboratoire d'analyse s'engage à réaliser les analyses qui lui sont demandées dans le respect des prescriptions des normes NF, EN ou ISO lorsqu'elles existent et

répondent aux performances analytiques définies. Les méthodes d'analyse utilisées par le laboratoire devront être (par ordre décroissant de priorité) :

☐ Des méthodes pour lesquelles le laboratoire est accrédité selon le référentiel NF EN ISO 17025 (ou référentiel équivalent – l'équivalence devra être précisément argumentée si cette option est choisie),

☐ Des méthodes validées pour le domaine d'application considéré (matrice et gamme de concentration) suivant les exigences de la norme NF EN ISO 17025 (ou référentiel équivalent – l'équivalence devra être précisément argumentée) ;

➤ Le référentiel technique de caractérisation de performances des méthodes est la norme NF T90-210 (2009) pour les dossiers de caractérisation établis après mars 2010. Pour les méthodes caractérisées avant cette date la norme XP T90-210(1998) est autorisée à titre transitoire jusqu'à l'actualisation des limites de quantification. Les incertitudes devront être établies suivant la norme XP T90-220 pour les méthodes caractérisées avant 2013, ou NF ISO 11352 pour les méthodes caractérisées à partir de 2013 ;

➤ Le laboratoire d'analyse garantit la validité des méthodes utilisées dans le domaine d'application considéré, l'incertitude de la mesure et la limite de quantification pour chaque paramètre ;

➤ Le laboratoire d'analyse présente une justification synthétique des performances des méthodes proposées notamment : linéarité, fidélité, justesse, spécificité, limite de quantification, étude de stabilité transport, études stabilité stockage, carte de contrôle des CQ ;

➤ Le laboratoire précise sa politique quant à la correction des résultats par le rendement d'extraction et les blancs de méthode ;

➤ Le laboratoire tient à disposition du responsable du projet la justification des méthodes utilisées pour tout ou partie des résultats, à tout moment au cours de l'exécution du contrat. Leur traçabilité documentaire et métrologique devra donc être assurée au sein du laboratoire d'analyse ;

➤ Le laboratoire signale au responsable du projet en préalable à la campagne d'analyse concernée, toute modification des méthodes d'analyse ou de leurs performances en cours de programme. Le commanditaire peut se réserver le droit de ne pas l'accepter.

Au moins une fois par campagne et si besoin par une procédure simplifiée, le laboratoire d'analyse s'engagera à vérifier analytiquement qu'il respecte toujours les performances analytiques déclarées en termes de limites de quantification, de niveaux d'incertitudes, de rendement d'extraction et de blancs de méthode (vérification si possible sur échantillon naturel avec mise en œuvre de l'ensemble de la méthode d'analyse, vérification des rendements...).

En cas de modification de ces performances, le laboratoire en avertira le responsable du projet.

6. CONTROLE QUALITE

Du fait que les SPMD concentrent des substances chimiques dans l'environnement, la contamination du système d'échantillonnage et d'analyse peut avoir lieu de manière

aléatoire que ce soit en laboratoire et sur le terrain (HAP, PCB, PBDE). Les résultats provenant des différents contrôles qualité (CQ) sur le terrain et en laboratoire peuvent permettre de déterminer les sources, l'ampleur et l'importance relative d'une telle contamination. Les modes opératoires analytiques classiques utilisés pour analyser les extraits de SPMD précisent en général comment traiter la contamination du système d'analyse. Toutefois, l'interprétation des données de contamination des échantillons témoin sur le terrain et en laboratoire dépend de l'utilisateur de ces données.

Il existe de nombreux types de contrôle de la qualité (CQ) des mesures. Dans le présent document, seuls les CQ spécifiques aux SPMD sont discutés.

L'objectif, l'utilisation et l'interprétation des CQ de terrain est souvent sujet à controverse dans le contexte des SPMD.

En effet, il est généralement considéré que les niveaux de contamination des blancs de terrain représentent la somme de tous les effets de contamination et de décontamination des différentes étapes de la mise en œuvre des SPMD.

Idéalement, les témoins (blancs) terrain sont déployés sur chaque station de déploiement.

Toutefois, le nombre réel de témoins (blancs) de terrain dépend de plusieurs facteurs, comme :

- Les objectifs de l'étude et les utilisations prévues des données : examen préalable vs conformité vs comparaison avec d'autres résultats d'études.
- Les composés ciblés : certains sont plus sujet à des contaminations que d'autres.
- Les méthodes analytiques utilisées : des méthodes plus sensibles sont susceptibles d'être davantage exposées à la contamination.
- La connaissance historique des analytes cibles et de la contamination.
- La qualité des données désirées.
- Le nombre et les caractéristiques des stations.
- Le budget du projet.

Les objectifs du projet doivent orienter la sélection du nombre et la localisation des CQ de terrain. Plusieurs aspects nécessitent d'être pris en compte : l'étendue spatiale de la zone d'étude, la typologie des différentes stations et les niveaux potentiels de contamination de l'air.

Plusieurs CQ de terrain sont nécessaires pour chaque série de déploiements afin de répondre à plusieurs besoins :

- Déterminer les critères et seuils de suppression ou correction de témoin des résultats d'échantillon.
- Contribuer à la détermination de la concentration la plus faible possible d'un composé dans l'eau.
- Déterminer la concentration initiale des PRC (à temps = 0) à partir desquels les taux d'échantillonnage spécifiques à chaque site peuvent être déterminés en lien avec la concentration finale de PRC.

Selon les objectifs et les besoins de l'étude, l'USGS recommande que le nombre de contrôles soit compris entre 10 et 50% du nombre total d'échantillons. Pour des raisons économiques, il n'est pas toujours possible de respecter ces recommandations. Cependant il est à souligner que le fait de ne pas mettre en place d'échantillons de contrôle est susceptible de compromettre, tout ou partiellement, l'interprétation des résultats.

Il est recommandé à minima de mettre en place les contrôles qualité suivants : blanc de fabrication, blanc terrain et dopage en matrice. L'annexe 5 présente les recommandations de l'ECY.

6.1 DEFINITIONS

A ce jour, il subsiste une grande irrégularité dans la désignation des différents témoins spécifiques aux SPMD et d'autres échantillons pour le contrôle qualité. Cela peut entraîner une certaine confusion et incompréhension lors de la communication des besoins du projet aux parties engagées. Vérifier qu'une description de chaque SPMD ou échantillon de contrôle qualité nommé est jointe à toute communication opérateurs engagés sur le projet.

Blancs

Les différents blancs associés aux SPMD peuvent inclure la fabrication, le site de déploiement, le transport, le laboratoire. En outre, il est utile qu'ils soient complétés par des blancs de réactifs, des blancs de l'instrument de mesure, des blancs spécifiques.

- **Blancs de fabrication**

Ces blancs de fabrication SPMD sont occasionnellement appelés blanc T0. Ils sont fabriqués en même temps que les échantillonneurs de terrain déployés et sont stockés sous une atmosphère inerte à -20 degrés Celsius (° C) jusqu'à ce qu'ils soient traités en même temps que les échantillonneurs de terrain. Les blancs de fabrication permettent de mettre en évidence les phénomènes d'interférences ou de contamination survenant à partir des composants de la SPMD, du stockage, du traitement et de l'analyse. Si des PRC sont utilisés avec les SPMD de terrain, les blancs de fabrication SPMD doivent les inclure.

- **Blancs de terrain**

Les blancs de terrain sont stockés dans des contenants hermétiques scellés dans des sacs en plastique et sont transportés vers les sites de déploiement dans des contenants isothermes. Pendant les opérations de déploiement et de récupération sur le terrain (c'est-à-dire le temps où les échantillonneurs passifs sont exposés à l'air), les couvercles des contenants sont ouverts permettant l'exposition à l'air ambiant. Les blancs de terrain SPMD représentent la contamination pendant le transport vers et à partir des sites d'étude, soit l'exposition aux contaminants de l'air durant les périodes de déploiement et de récupération, et de stockage, le traitement et l'analyse. Si des PRC sont utilisés avec les SPMD de terrain, les blancs de terrain doivent également être dopés avec des PRC.

- **Blancs de transport**

Les blancs de transport sont souvent confondus avec les blancs de terrain, mais il existe une différence spécifique. En effet, les blancs de transport n'étant jamais exposés à l'environnement, ils restent scellés dans leurs conteneurs de transport. Ainsi, ils représentent la contamination pendant le transport vers et depuis les sites d'étude. Si des PRC sont utilisés avec les SPMD de terrain, les blancs de transport doivent également être dopés avec des PRC.

- **Blancs de laboratoire = blanc méthode**

Les blancs de laboratoire sont des blancs SPMD qui sont fabriqués au moment de l'extraction des SPMD au laboratoire. Ce type de blanc représente toutes contaminations/interférences susceptibles d'être générées au cours des étapes de traitement et d'analyse des SPMD au laboratoire.

Dopages

Les dopages sont utilisés pour déterminer les taux de récupération des composés ciblés et les interférences susceptibles d'affecter la quantification des composés ciblés dans les SPMD. Les dopages se répartissent généralement en deux catégories

- **Dopage en matrice = Blanc de membrane**

Les dopages en matrice sont des SPMD préparées avec une quantité connue de composés ciblés, PRC ou autres composés. Ce type de dopage est effectué de manière à couvrir l'ensemble du processus de traitement de l'échantillon afin de déterminer le taux de récupération de la méthode et d'établir des cartes de contrôle.

- **Dopage de procédure**

Le dopage de procédure peut-être utilisé pour déterminer le rendement des composés cibles à une étape, plusieurs étapes ou l'ensemble du processus analytique. Ce type de dopage est réalisé en ajoutant une quantité connue des composés ciblés, PRC et étalons/traceurs internes dans un solvant approprié.

6.2 CONTROLE QUALITE SUR LE TERRAIN

Détermination de la concentration initiale en PRC

La valeur moyenne de plusieurs blancs de terrain ou plusieurs blancs DialyseT0 sont généralement utilisés pour fournir la concentration initiale des PRC, plutôt que d'utiliser la quantité dopée dans les SPMD au cours de la préparation.

L'utilisation de blancs de terrain pour fournir la concentration initiale pour les PRC est vivement encouragée par Huckins et al (2006).

De même, la moyenne des résultats de plusieurs blancs DialyseT0 peut également être utilisée pour estimer la concentration de PRC initiale (Alvarez 2012).

- **Exposition de blancs de terrain**

Les blancs de terrain doivent être représentatifs de la manière dont les échantillons sont manipulés, par conséquent la manipulation des blancs de terrain doit être similaire à celle des échantillons du projet. Généralement, les blancs de terrain sont exposés à l'air sur un site pour une période équivalente au temps moyen d'exposition des SPMD à l'air pendant le déploiement (environ 90 secondes), et de nouveau pendant la récupération (environ 90 secondes).

Le blanc de terrain est construit et manipulé de manière identique à un échantillon de terrain. Les membranes pour les blancs de terrain sont assemblées sur des porte-membranes araignée et placées dans des boîtes SPMD. Le nombre de membranes utilisées pour le blanc de terrain est le même que pour les échantillons de terrain. Les membranes sont sorties de leur boîte et placées sur un plateau recouvert de papier d'aluminium propre pendant le temps prévu, puis remises dans leur boîte. Les couvercles sont replacés sur les boîtes et ces dernières sont remises dans un contenant réfrigéré. Les membranes sont exposées à l'environnement d'échantillonnage (ex : l'air, la température, la lumière du soleil, le vent, la poussière) de la même manière que les échantillons de terrain.

Il faudra donc :

- Vérifier que chaque boîte est étiquetée.
- Congeler ($-20\pm 5^{\circ}\text{C}$) les boîtes dès que possible et les garder congelées entre chaque exposition.

Le chronométrage de la période d'exposition débute lorsque le couvercle est retiré de la

boîte et se poursuit jusqu'à ce que le couvercle soit remplacé sur la boîte.

- **Les répliquats de terrain**

Plusieurs SPMD peuvent être déployées dans une même cage, ceci afin de pouvoir estimer la fidélité des mesures réalisées au moyen de SPMD.

Il est aussi possible de déployer plusieurs SPMD sur différentes localisations (rive droite et rive gauche, à différentes profondeurs etc.) afin de caractériser la variabilité à la station des mesures, réalisées au moyen de SPMD.

- **Mesures et observations sur le terrain**

Les mesures prises sur le terrain, comme la température et la conductivité, doivent faire l'objet de modes opératoires décrits dans des procédures spécifiques incluant des contrôles qualité.

Les données de débit, de pluviométrie, etc. sont généralement obtenues auprès d'instances locales ou centrales soit sur des sites internet soit par communication personnelle.

Certaines observations faites sur le terrain ne font pas l'objet d'un mode opératoire de par leur nature subjective. Toutefois les données de terrain comprennent des informations descriptives pour des observations qui peuvent permettre aux équipes de terrain de faire leurs observations de manière plus précise et cohérente.

6.3 CONTROLE QUALITE DE LABORATOIRE

Différents échantillons de contrôle qualité sont mis en œuvre pour permettre l'évaluation de la contamination au cours des processus de traitement de SPMD avant déploiement et post déploiement.

Le blanc T0 Dialyse représente la contamination de fond au cours de la préparation des SPMD pour le terrain, le stockage, le traitement post-terrain, le dopage des membranes, l'extraction/purification et analyse instrumentale.

L'échantillon Jour J-0 est préparé juste avant la dialyse. Il contient généralement une membrane SPMD et sert de vérification pendant l'extraction et la dialyse. Cet échantillon J0 peut permettre de déterminer les sources et les niveaux de contamination.

Le blanc solvant peut servir à l'évaluation de la contamination du solvant utilisé dans les procédures d'extraction/purification. Ce témoin est simplement constitué du solvant utilisé pour l'extraction et la purification. Il est dopé avec des PRC et étalons/traceurs internes en même temps que le même dopage est réalisé sur les SPMD échantillon.

Le dopage en matrice peut contribuer à évaluer la contamination des membranes des échantillons lors de leur exposition au cours de la procédure de dopage. Le dopage en matrice consiste généralement en une seule membrane préparée et dopée avec des PRC et composés ciblés avec ajout des étalons/traceurs internes. Ce témoin reste stocké au laboratoire ($-20 \pm 5^{\circ}\text{C}$) au cours de la préparation et du dopage d'autres échantillons.

6.4 INTERPRETATION DES INFORMATIONS SUR LES CONTROLES QUALITE

Les contrôles qualité : blancs et dopages fournissent des informations indispensables pour qualifier les données de mesure et les interpréter.

Il n'existe pas de méthodes universellement acceptées pour savoir comment utiliser les résultats de ces contrôles

Au regard de la complexité que peut représenter l'interprétation des CQ dans le cadre des SPMD, il est indispensable qu'un personnel expérimenté soit en charge de cette étape.

7. MODE OPERATOIRE DE CALCUL ET EXPRESSION DES RESULTATS

Le laboratoire d'analyse fournira des données de mesure sous une forme brute en nanogramme ou microgramme par échantillon *par exemple* ng/SPMD ; µg/SPMD.

Sous cette forme très simplifiée, ces données peuvent être utilisées pour déterminer la présence ou l'absence d'un produit chimique sur la station considérée au cours de la période de déploiement.

Pour la grande majorité des produits chimiques échantillonnés par la SPMD, il est possible d'estimer la concentration moyenne pondérée dans le temps, sur le site au cours de la période de déploiement.

La méthodologie à suivre pour convertir ces données brutes dans l'échantillonneur en une concentration moyenne dans le milieu sera exposée ci-après.

7.1 ESTIMATION DES CONCENTRATIONS CW A PARTIR DES MESURES SPMD

Généralités

En utilisant des modèles développés par Huckins et al. (2006), les concentrations moyennes des composés cibles peuvent être déterminées à partir des données de perte des PRC, des taux d'échantillonnage (s'ils sont disponibles), et les quantités des composés cibles dans l'échantillon SPMD.

En régime intégratif, la concentration en composé cible (Cw) est déterminée selon l'équation (1)

$$C_w = \frac{N}{R_s t} \quad (1)$$

où

N est la quantité accumulée du produit chimique par l'échantillonneur (typiquement ng ou µg),

Rs est le taux d'échantillonnage (L/j), et

t est le temps d'exposition (j).

Pour les SPMD, des modèles de régression ont été créés afin d'estimer un Rs caractéristique de la période de déploiement. Ainsi la Cw est basée sur le log Kow du

composé ciblé, de la constante de désorption du PRC (k_e), le coefficient de partition SPMD-eau (K_{sw}) (Huckins et autres 2006).

Le k_e d'un PRC est déterminé à partir de la quantité de PRC ajouté à la SPMD (N_0) et la quantité de PRC restant à l'issue du déploiement (N) (équation 2) :

$$k_e = \frac{\ln \left(\frac{N_0}{N} \right)}{t} \quad (2)$$

Le $\log K_{sw}$ est déterminé à partir d'un modèle de régression comme indiqué dans l'équation 3 où le point d'intersection a_0 est déterminé comme étant -2.61 pour les PCB, les HAP, les pesticides non polaires et -3,20 pour les pesticides modérément polaires.

$$\log K_{sw} = a_0 + 2.321 \log K_{ow} - 0.1618 (\log K_{ow})^2 \quad (3)$$

Le R_s -PRC peut alors être calculée selon l'équation 4 où V_s est le volume de la SPMD (en L ou mL) :

$$R_{s-PRC} = V_s K_{sw} k_e \quad (4)$$

L'extrapolation de C_w à partir des valeurs mesurées de N est déterminée à partir d'un polynôme du troisième ordre (équation 5) :

$$\log \alpha_{(i/PRC)} = 0.0130 \log K_{ow}^3 - 0.3173 \log K_{ow}^2 + 2.244 \log K_{ow} \quad (5)$$

$$R_{si} = R_{s-PRC} \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_{PRC}} \right) \quad (6)$$

Le C_w d'un produit chimique dans l'eau peut alors être calculée par :

$$C_w = \frac{N}{V_s K_{sw} \left[1 - \exp \left(\frac{-R_s t}{V_s K_{sw}} \right) \right]} \quad (7)$$

Calculs

Pour simplifier le processus de réalisation de ces calculs, un ensemble de feuilles de calcul Microsoft Excel a été créé par l'USGS. Ces feuilles de calcul sont en libre accès sur le site de l'USGS.

Les utilisateurs doivent consulter le site Web de l'USGS pour obtenir les dernières mises à jour de ces feuilles de calcul.

Deux versions existent (au 31/12/2014) :

□ La version 5.1 utilise les modèles décrits ci-dessus avec les données d'un ou plusieurs PRC.

☐ Version 4.1 (2010) estime les concentrations de l'eau à partir des données SPMD quand aucun PRC n'a été utilisé.

Ces feuilles de calcul ont été conçues pour être simples d'utilisation et apporter des données supplémentaires relatives aux variables et aux modèles utilisés.

Des instructions précises sont données sur l'onglet «Instructions» et ont été traduites.

Une illustration et le mode d'utilisation sont présentés en annexes 6 et 7.

Une erreur fréquente lors de l'utilisation de ces calculateur est d'oublier de convertir les données de mesure en nanogramme (microgramme) par SPMD (ng (µg)/ SPMD).

La possibilité d'utiliser plusieurs PRC réduit la variabilité présente dans une seule mesure en utilisant une valeur moyenne pour déterminer le Rs in situ.

7.2 RESTITUTION ET EXPRESSION DES RESULTATS

Restitution et expression des résultats SPMD

Que les résultats soient rendus sous forme électronique et sous forme de bulletin papier, les informations suivantes, en respectant les codifications du SANDRE si possible, devront être transmises pour chaque paramètre dans le fichier de résultats :

- ☐ L'identification de l'échantillon ;
- ☐ Les périodes de déploiement : date et heure de début et de fin de déploiement ;
- ☐ La référence de l'échantillon au laboratoire ;
- ☐ La date et l'heure de réception des échantillons au laboratoire ;
- ☐ La température de l'enceinte à réception laboratoire (commémoratif 11) ;
- ☐ La date de mise en route du processus d'analyse (extraction, minéralisation) ;
- ☐ La méthode d'analyse ;
- ☐ Le statut vis-à-vis de l'accréditation, ainsi que le numéro de dossier d'accréditation (commémoratif 18) quand cela sera applicable;
- ☐ Les commentaires sur l'analyse (indiquer les difficultés analytiques rencontrées, interférences, etc.) ;
- ☐ Le résultat de l'analyse de l'échantillon donnée brute ;
- ☐ Le résultat de l'ensemble des contrôles qualités indispensables à l'exploitation des mesures des échantillons ;
- ☐ L'incertitude de mesure (avec un facteur d'élargissement k=2) ;
- ☐ L'unité du résultat ;
- ☐ Le code remarque ;
- ☐ La limite de quantification (exprimée dans la même unité que le résultat) ;
- ☐ Toute réserve émise au sujet de l'analyse ;
- ☐ La mention « Analyse confirmée », le cas échéant.

Restitution et expression des résultats Cw

Les informations suivantes, en respectant les codifications du SANDRE si possible, devront être transmises pour chaque paramètre dans le fichier de résultats :

- ☐ Procédure de qualification des données SPMD ;
- ☐ Le résultat de l'analyse de l'échantillon ;
- ☐ Politique de corrections des données par les contrôles qualité ;
- ☐ Version et numéro de version de la feuille de calcul ;

- ☐ Documenter les décisions d'utiliser ou non certains PRC (souvent basés sur le facteur d'incertitude R ou le pourcentage de récupération) : quels témoins sont utilisés, quels taux de pertes, PRC unique ou moyenne de PRC ;
- ☐ Documenter les valeurs de K_{ow} utilisées pour les calculs et leurs sources ;
- ☐ Documenter les constantes utilisées : K_u , K_e et R_s ainsi que leurs sources ;
- ☐ Les données complémentaires ayant été utilisées pour le calcul de l'estimation de la C_w ;
- ☐ L'incertitude analytique sur le résultat (avec un facteur d'élargissement $k=2$) ;
- ☐ L'unité du résultat ;
- ☐ Le code remarque ;
- ☐ Toute réserve émise au sujet de l'analyse.

8. BIBLIOGRAPHIE

Alvarez, D.A., 2012, Guidelines for the use of the semipermeable membrane device (SPMD) and the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in environmental monitoring studies: U.S. Geological Survey, Techniques and Methods 1–D4, 28 pages.

Huckins, J.N., J.D. Petty, and K. Booij. 2006. Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices. New York, Springer. (An introduction to passive samplers and a detailed description of SPMD technology.)

Seiders, K. and P. Sandvik, 2012. SOP for SPMD Data Management and Data Reduction. Version 1.0. Washington State Department of Ecology, Olympia, WA. http://www.ecy.wa.gov/programs/eap/qa/docs/ECY_EAP_SOP_EAP079.pdf

Seiders, K. and P. Sandvik, 2012. SOP for Conducting Studies Using SPMDs Washington State Department of Ecology, Olympia, WA. Version 1.0.

Mazzella N., M. Coquery, C. Miège, C. Berho, J.-P. Ghestem, A. Togola, J.-L. Gonzalez, C. Tixier, S. Lardy-Fontan (2011). Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. Irstea, 80 pages.

Gonzalez J.-L., Foan L., Togola A., Uher E., Guyomarch J., Munaron D., Tapie N. et Budzinski H. – Bilan des opérations "grande échelle" (utilisation DGT, POCIS, SBSE) : substances DCE et pharmaceutiques (Méditerranée et DOM) – Rapport AQUAREF 2012 – 41 pages.

Normes :

NF EN 15741 : 2009 Aliments des animaux Détermination des pesticides organochlorés (OC) et des polychlorobiphényles (PCB) par GC/MS. 25 pages

NF EN 15742 : 2009 Aliments des animaux : Détermination des pesticides organochlorés (OC) et des polychlorobiphényles (PCB) par GC/ECD. 23 pages.

NF ISO 28540 : 2011 Qualité de l'eau : Détermination de 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau. 35 pages.

NF EN ISO 15753 : 2011 Corps gras d'origines animale et végétale Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques. 7 pages

NF EN 16215 : 2012 Aliments des animaux Dosage des dioxines, des PCB de type dioxine et des PCB indicateurs par GC/HRMS. 53 pages.

USEPA METHOD 8081B : ORGANOCHLORINE PESTICIDES BY GAS CHROMATOGRAPHY. 57 pages.

USEPA METHOD 8270D SEMIVOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY (GC/MS)

USEPA METHOD 1614: BROMINATED DIPHENYL ETHERS IN WATER, SOIL, SEDIMENT, AND TISSUE BY HRGC/HRMS, EPA-821-R-07-005.

USEPA METHOD 1613 TETRA- THROUGH OCTA-CHLORINATED DIOXINS AND FURANS BY ISOTOPE DILUTION HRGC/HRMS. 89 pages

USEPA METHOD 1668, REVISION A: CHLORINATED BIPHENYL CONGENERS IN WATER, SOIL, SEDIMENT, AND TISSUE BY HRGC/HRMS (EPA 821-R-00-002). 133 pages.

USEPA METHOD 3620C FLORISIL CLEANUP. 27 pages.

USEPA METHOD 3630C SILICA GEL CLEANUP. 15 pages.

USEPA METHOD 3665A SULFURIC ACID/PERMANGANATE CLEANUP. 5 pages

Liste des abréviations

SPMD : Semi-Permeable Membrane Device

LDPE : Low Density PolyEthylene ou polyéthylène basse densité

Kow : Coefficient de partage eau/octanol

PRC : Performance Reference Compound

Cw : Concentration dans l'eau en composés disponibles pour l'accumulation (ng/L),

Cw : Concentration dans la SPMD (ng/L),

ku : Constante d'accumulation (j^{-1})

ke : Constante d'élimination (j^{-1}).

Rs : Taux d'échantillonnage (L/j)

K_{SW} : Coefficient de partition entre l'eau et l'échantillonneur

ANNEXE1 DESCRIPTION ET REFERENCE SPMD ET SYSTEME DE DEPLOIEMENT

Système de déploiement SPMD

Type de système de déploiement		Fournisseur possible	Dimensions	Capacité
Petit canister		Exposmeter EST Lab	H : 15 cm P : 16 cm	2 SPMD
Grand canister		Exposmeter EST Lab	H : 30 cm P : 16 cm	5 SPMD
Support Araignée -Spider		Exposmeter EST Lab	Ø : 15 cm H : 5 cm	1 SPMD
Canister configuration "puit"		Exposmeter EST Lab	H : 73 cm (70 cm) P : 4,5 cm	2 SPMD

ANNEXE 1: CHECKLISTE TERRAIN

ELEMENT GENERAUX

Bureautique/organisationnel

- ☐ Planning d'organisation : stratégie d'échantillonnage
- ☐ Réservation de véhicule
- ☐ Réservation d'hébergement
- ☐ Contacts et numéros de téléphone
- ☐ Stylos / crayons / marqueurs permanents à pointe fine
- ☐ Passes et clés d'accès si nécessaire
- ☐ Piles, batteries de rechange pour instruments (D, C, AA, AAA, 9V, autres)
- ☐ Plan de navigation, cartes, itinéraire, prévision météo
- ☐ Guides et procédures d'échantillonnage
- ☐ Carnet de terrain: se préparer à la saisie de données,
- ☐ Fiches terrain (cf. annexe 3)
- ☐ Manuels des instruments

Équipement personnel de terrain

- ☐ Équipement personnel de terrain (bottes, vêtements de pluie, sac, etc.)
- ☐ Couteau / outil multi-usage
- ☐ Gants de travail pour la manipulation du câble / marteau
- ☐ Projecteur
- ☐ Casque (obligatoire par certaines stations)
- ☐ Lunettes de sécurité (requis par certaines stations)
- ☐ Chaussures de sécurité (requis par certaines stations)
- ☐ Gilets de sauvetage (requis par certaines stations)

Équipement échantillonnage - généraux

- ☐ GPS portable
- ☐ Caisses de transport
- ☐ Système de mesure de la profondeur de l'eau
- ☐ Mètre
- ☐ Seau

- ☐ Glacières et blocs eutectiques
- ☐ Sacs par exemple Ziploc®,
- ☐ Gaffe, dispositif accrochage, perche d'extension bi-pied avec une corde, pelle, machette, sécateurs, (facultatif)

ÉQUIPEMENTS SPECIFIQUES SPMD

Équipements SPMD

- ☐ Boîtes étiquetées (boîtes de transport des SPMD)
- ☐ Supports de déploiement Canisters, spider
- ☐ Dispositifs d'ombrage
- ☐ Contrôle qualité de terrain (déploiement et de récupération)
- ☐ Papier aluminium
- ☐ Gants nitrile non poudrés
- ☐ Chronomètre
- ☐ Système de contrôle de l'immersion, par exemple de type Tidbits
- ☐ Pissette

Outillage

- ☐ Etampes (ferrules ovales 1/8 "; aluminium et cuivre)
- ☐ Ouvre boîte
- ☐ Petit maillet en caoutchouc
- ☐ Petit marteau
- ☐ Pinces coupantes et pinces régulières, coupe-câbles
- ☐ Connecteurs : liens rapides, mousquetons (résistant à la rouille)
- ☐ Attaches, par exemple Serflex® (petit et grand)
- ☐ Clés dont surtout la 7/16
- ☐ Entretoises (pour espacer les araignées)
- ☐ Pitons
- ☐ Ruban adhésif
- ☐ Ruban d'électricien
- ☐ Lestes galvanisés
- ☐ Clés et cadenas

Système de déploiement (selon configuration station)

- ☐ Lestes : plomb de pêche, bloc bétons
- ☐ Systèmes d'arrimage terrestre ou aquatique
- ☐ Câbles, boutes
- ☐ Manilles (pour chaîne ou un câble)
- ☐ Grappin et câbles
- ☐ Bouées de signalisation

D'autres objets peuvent compléter cette liste.

ANNEXE 2 FICHE TERRAIN



FICHE TERRAIN

ECHANTILLONNAGE PAR SPMD

(1/4)

ETAPE DU PROCESSUS

Entourer l'étape du processus:

Déploiement

Contrôle intermédiaire

Retrait

PRESTATAIRE DES OPERATIONS

Nom de l'organisme : _____ Nom du préleveur : _____

Téléphone : _____

IDENTIFICATION DU SITE

Code Station : _____ Coordonnées (Lambert 93): X : _____ Y : _____

Commune : _____ Cours d'eau : _____

Semaine : _____ Date : ____/____/20____ Heure : ____ h ____

SCHEMA DES LIEUX DE DEPLOIEMENT

PRE-TRAITEMENT ET CONDITIONNEMENT DES SPMD (à remplir au Déploiement)

Les SPMD ont-ils été préparés sur site ? ☐ Oui ☐ Non si non pour quand la préparation s'est elle déroulée :

IDENTIFICATION DU TRANSPORTEUR (A remplir au retrait)

Organisme : _____ Téléphone : _____

Nombre d'échantillons : _____ Heure de remise des échantillons au transporteur : ____ h ____

IDENTIFICATION DU PRESTATAIRE D'ANALYSES (A remplir au retrait)

Organisme : _____ Téléphone : _____

VISA DU PRELEVEUR (Obligatoire)



FICHE TERRAIN PROJET ECHANTILLONNAGE PAR SPMD (2/4)

CARACTERISATION DU SITE DE DEPLOIEMENT SPMD

Pour chaque critère (Libellé court du Sandre), indiquer dans la case le numéro de classification Sandre observé lors du prélèvement en vous référant à la liste des valeurs possibles de la page 4

METEO			
Présence d'un seuil		Type de prélèvement	
		Situation hydrologique apparente	
Aspect des abords			
Irisations sur l'eau		mousse de détergent à la surface	
		FEUILLES	
Présence de boues organiques flottantes		AUTR CORPS	si oui, préciser : _____
Teinte de l'eau		Coloration apparente de l'eau	
		Limpidité de l'eau	
Odeur			
Ombre			

RELEVÉ DES MESURES IN SITU

Pour chaque paramètre, indiquer le numéro interne de l'appareil utilisé (suivi métrologique), la date d'étalonnage et la valeur relevée pour chaque paramètre en précisant si la mesure a été effectuée in situ ou dans un seau

Paramètres	N° interne appareil	Date d'étalonnage	Contrôle sur site avant mesure	Valeur relevée	Unité
pH		____/____/____	☐ Oui ☐ Non	☐ in situ ☐ seau _____	Unité pH
Température de l'eau		____/____/____	☐ Oui ☐ Non	☐ in situ ☐ seau _____	°C
Conductivité à 25°C		____/____/____	☐ Oui ☐ Non	☐ in situ ☐ seau _____	µS/cm

Paramètres	N° interne appareil	Valeur relevée		Unité
Température de l'air		☐ in situ ☐ seau _____	_____	°C
Concentration ⇨ Oxygène dissous		☐ in situ ☐ seau _____	_____	mg/L O2
Saturation ⇨		☐ in situ ☐ seau _____	_____	%

Lecture de l'échelle (si présente) : _____ m

OBSERVATIONS CONCERNANT LE SITE DE DEPLOIEMENT

Difficultés, explications en cas de prélèvement non réalisable, remarques concernant les valeurs obtenues in situ, explications en cas de mesures non réalisées in situ ou sur site...



FICHE TERRAIN PROJET ECHANTILLONNAGE PAR SPMD (3/4)

Echantillons SPMD				
			compléter	
Identification, nombre de SMPD	D			
Profondeur de déploiement SPMD	D	C R		
Profondeur de déploiement de la partie supérieure du canister	D	C R		
Enregistreur de Température; <u>P</u> résent or <u>A</u> bsent	D	R		
Heure de déploiement, du contrôle intermédiaire, du retrait	D	C R		
Temps d'exposition des SPMD à l'air (Min:Sec ou Sec)	D	R		
Elimination de l'encrassement biologique (Oui or <u>N</u> on)		C R		
OBSERVATIONS CONCERNANT LES SPMD				
Description du biofouling, présence de macro-organismes, etc.		C R		
Contrôle qualité de terrain : blanc terrain				
Identification, Nombre de SPMD	D	R		
Temps d'exposition des SMPD à l'air (Min:Sec ou Sec)	D	R		
D Déploiement; C:Contrôle; R: retrait (entourer le temps de l'action)				



FICHE TERRAIN PROJET ECHANTILLONNAGE PAR SPMD (4/4)

Libellé court	Critères	Valeurs possibles
METEO	Conditions météorologiques pendant le prélèvement	1 = temps sec ensoleillé 2 = temps sec couvert 3 = temps humide 4 = pluie 5 = orage 6 = neige 7 = gel
Seuil	Présence d'un seuil	0 = inconnu 1 = en amont d'un seuil 2 = en aval d'un seuil 3 = absence de seuil 4 = prélèvement situé entre 2 seuils 5 = prélèvement sur un seuil 6 = un seuil à l'intérieur du point de prélèvement 7 = plusieurs seuils à l'intérieur du point de prélèvement
TYPEPREL	Type de prélèvement	0 = inconnu 1 = prélèvement effectué de la rive 2 = prélèvement effectué dans le courant 3 = prélèvement effectué depuis un pont 4 = prélèvement effectué depuis une embarcation
S.hyd.app.	Situation hydrologique apparente	0 = inconnu 1 = pas d'eau : cours d'eau complètement à sec 2 = trous d'eau, flaques : présence d'eau sans continuité hydraulique 3 = Basses eaux : chenal d'étiage bien dessiné ou émergence des bas de berges ou atterrissements importants 4 = Moyennes eaux 5 = Hautes eaux : lit plein ou presque 6 = Crue débordante : débordement du lit mineur
ASPECT	Aspect des abords	1 = propre 2 = sale
Irisations	Irisations sur l'eau	1 = oui 2 = non
MOUSSES	Présence de mousse de détergent à la surface	1 = oui 2 = non
FEUILLES	Présence de produits ligneux ou herbacés frais	1 = oui 2 = non
BOUES	Présence de boues organiques flottantes	1 = oui 2 = non
AUTR CORPS	Présence de tout corps ou produit ne faisant pas l'objet d'une observation spécifique	1 = oui 2 = non
Teinte	Teinte de l'eau	1 = incolore 2 = bleu 3 = bleu-vert 4 = vert 5 = vert-jaune 6 = jaune 7 = jaune-marron 8 = marron clair 9 = marron foncé 10 = gris 11 = noir 12 = blanc
Coloration	Coloration apparente de l'eau	1 = incolore 2 = légèrement coloré 3 = très coloré
limpidité	Limpidité de l'eau	1 = limpide 2 = légèrement trouble 3 = trouble
Odeur	Odeur	1 = sans 2 = légère 3 = forte
Ombre	Importance de l'ombrage aux alentours de la station de mesure	1 = absent 2 = faible 3 = important

ANNEXE 3 : EXEMPLES DE PROTOCOLES DE NETTOYAGE DE LA MEMBRANE SPMD

Méthode 1 : Protocole du CERC (Columbia Environmental Research Center)

- Placer chaque membrane dans un bécher en verre ambré avec 200mL d'hexane. Agiter pendant 20 à 30 secondes et éliminer l'hexane.
- Placer les membranes dans un récipient en acier inoxydable. Rincer à l'eau ultrapure et brosser délicatement la membrane.
- Examiner l'ensemble de la surface de la membrane pour vérifier son intégrité.
- Placer la SPMD dans un bécher en verre ambré rempli d'une solution à 1M de HCl pendant 30 secondes afin d'éliminer les résidus de sels minéraux. Rincer ensuite la SPMD avec de l'eau ultrapure afin d'éliminer les traces d'acides.
- Sécher la membrane par rinçage à l'acétone suivi d'un rinçage à l'isopropanol. Enfin laisser sécher à l'air ambiant pendant 5 minutes environ, à l'abri de la lumière.

Méthode 2 : protocole de Environmental Sampling Technologies EST-Lab

- Ouvrir la boîte de transport. Retirer délicatement les membranes, rincer les bandes avec de l'eau ultrapure de manière à éliminer les plus grosses particules.
- Inspecter soigneusement chaque SPMD afin de s'assurer de son intégrité. Si des trous sont observés, procéder à une soudure à l'aide d'un soude sac.
- Décrocher prudemment la membrane de son support. Vérifier à nouveau l'absence de trous et d'éraflures. Noter la taille des trous et la présence de traces d'eau sur la fiche de suivi des échantillons. Procéder à des joints thermiques aussi près que possible de part et d'autre des trous.
- Placer la SPMD dans un bac plat en acier inoxydable. Enlever toutes les algues de surface, les sédiments, les sels minéraux, et d'autres matériels en utilisant de l'eau ultrapure et un pinceau propre. Vérifier à nouveau l'absence de trous.
- Plonger la SPMD dans un bécher, rincé au préalable avec une solution d'1N d'acide chlorhydrique, contenant de l'hexane pendant environ 30 secondes et agiter.

- Rincer la SPMD avec de l'eau ultrapure pour éliminer les traces d'acide.
- Retirer les traces d'eau résiduelle à la surface de la SPMD en la passant entre deux doigts de la main.
- Rincer avec de l'acétone suivie par de l'isopropanol.
- Éliminer les traces de solvant en glissant la membrane entre l'index et le majeur.
- Laisser sécher à température ambiante, à l'abri de la lumière.

Méthode 3 : protocole IRSTEA

- Nettoyer la membrane à l'eau ultrapure pour retirer la totalité du biofilm.
- Sécher à l'aide d'un papier doux absorbant.

ANNEXE 4 CONTROLE QUALITE (recommandations ECY)

Types et Caractéristiques des Contrôles qualité								
Processus SPMD depuis la fabrication jusqu'à l'analyse finale ("X" montre les sources potentielles de contamination)		Types et noms des Contrôles qualité						
		Blanc	Blanc	Blanc	Contrôle	Contrôle	Blanc	Blanc
		Blanc Terrain	Blanc Dialyse T0	Blanc Méthode T0	Dopage de procédure	Dopage Membrane (Dopage Matrice)	Blanc T0	Blanc Dialyse non dopé
Pré-déploiement	Fabrication	X	X	X				
	Nombre de membranes déployées	n	n	n	n	n	n	n
	Dopage PRC	X	X	X				
	Stockage et transport	X	X	X				
Stockage et Transport	Stockage et transport	X						
	Exposition à l'air durant déploiement	X						
	Stockage et transport	X						
	Exposition à l'air durant retrait	X						
	Stockage et transport	X						
Post Déploiement	Fabrication				X	X	X	X

	Stockage	X	X	X	X	X	X	X
	Dopage PRC						X	
	Dopage analytes cibles	X	X	X			X	X
	Dopages en étalons internes	X	X	X			X	
	Dopage matrice					X		
	Extraction	X	X	X	X	X	X	X
	Purification	X	X	X	X	X	X	X
	Concentration	X	X	X	X	X	X	X
	Analyse instrumentale	X	X	X	X	X	X	X
	Niveau du besoin (Requis/Optionnel)	Requis	Requis	Requis	Requis	Requis	Optionnel	Optionnel

ANNEXE 5 : FEUILLE DE CALCUL CW AVEC PRC (TEMPLATE VERSION 5.1 USGS)

USGS
science for a changing world

Estimated Water Concentration Calculator From SPMD Data Using PRCs

To calculate the estimated water concentrations (C_w) from SPMD data, enter the appropriate information into the highlighted yellow cells.
The final Estimated Water Concentration values appear in the light blue highlighted cells.

All data should be entered as **mass of chemical per single SPMD** (i.e., ng/SPMD)

Exposure Time (d) = 30

Volume of SPMD (L) = 0.00495

SPMD volume can be calculated by methods on the "SPMD volume calculator" tab

If multiple PRCs were used, enter the initial amount of each PRC added to the SPMD (ng/SPMD @ $t=0$) and the amount of each PRC remaining following deployment (ng/SPMD).
Only enter data into cells for the number of PRCs used (i.e., PRC #1 if only one PRC is used).

PRC #1	PRC #2	PRC #3	PRC #4	PRC #5
PCB-14	PCB-29	PCB-50	Phenanthrene-d10	Pyrene-d10
Initial PRC concentration (A_i , ng/SPMD) =				
Final PRC concentration (A_f , ng/SPMD) =				
Log K_{ow} of PRC =	5.28	5.6	5.63	4.46
σ , for log K_{ow} determination =	-2.61	-2.61	-2.61	-2.61

($\sigma = -2.61$ for PCBs, PAHs, $\sigma = -2.00$ for organochlorine pesticides; $\sigma = -3.20$ for moderately polar pesticides)

Log K_{ow} (d¹) =

Log K_{ow} (mL/mL) =

Log K_{ow} (L/L) =

Log K_{ow} =

average $\sigma_{log K_{ow}}$ =

std. dev. $\sigma_{log K_{ow}}$ =

uncertainty factor ($1/\sigma$) =

SDIV#0!

SDIV#0!

SDIV#0!

Project / Site Name:

Organochlorine Pesticide	Log K_{ow}	σ	Log K_{ow}	Log K_{ow}	σ	Total Analyte per SPMD C_{SPMD} (ng/SPMD)	Estimated Water Concentration C_w (ng/L)
Triphenyltin chloride	5.31	-2.61	5.15	4.92	-2.61		SDIV#0!
Heptachlorocyclopentadiene (HCCP)	5.7	-2.61	5.37	4.99	-2.61		SDIV#0!
Heptachlorocyclopentadiene (HCCP)	5.8	-2.61	5.37	4.99	-2.61		SDIV#0!
Heptachlorocyclopentadiene (HCCP)	7.2	-2.61	5.71	4.96	-2.61		SDIV#0!
Heptachlorocyclopentadiene (HCCP)	3.9	-2.61	3.94	4.63	-2.61		SDIV#0!
Diazinon	3.3	-3.20	2.70	4.42	-3.20		SDIV#0!

Water concentration estimator | SPMD volume calculator | Instructions

Utilisation de la feuille de calcul Version 5.1

L'utilisateur doit entrer des données dans les cellules jaunes et les résultats sont donnés dans les cellules bleues.

Si vous disposez de plusieurs échantillons, l'onglet "estimateur de concentration de l'eau" peut être copié autant de fois que nécessaire

- Dans la cellule D14, entrer le nombre de jours de déploiement des SPMDs.
- Dans la cellule D16, entrer le volume de la SPMD (attention, en litres). Le volume de la SPMD peut être calculé en utilisant les équations l'onglet sur le "calculateur de volume SPMD"
- Une SPMD standard (1 ml de la trioléine, 91 cm de long, 2,54 cm de largeur) a un volume de 0,00495 L.
- Dans les cellules D22-E26, entrer les données des PRC. La feuille de calcul permet de saisir de 1 à 5 composés PRC.
 - Dans les cellules D22-E22, entrez les noms des PRC utilisés.
 - Dans les cellules D23-E23, entrer la concentration initiale de PRC. Cette valeur doit être déterminée à partir d'un SPMD dopé avec PRC dans le même temps que les SPMD déployées. Lorsque le choix de déployer des SPMD dopées commerciales est fait, il est indispensable de déterminer expérimentalement les concentrations en PRC dans le lot de SPMD.
 - Dans les cellules D24-E24, entrer la quantité finale de PRC mesurée dans la SPMD après le déploiement.
 - Dans les cellules D25-E25, saisir le log Kow du PRC.

- Dans les cellules D26-E26, entrer la valeur a_0 pour le PRC. Une valeur de -2.61 pour a_0 est utilisée pour les PCB, les HAP, et la plupart des produits chimiques non polaires avec un $\log K_{ow} > 4$. Une valeur de a_0 de -3.20 est généralement utilisée pour les pesticides modérément polaires avec des valeurs $\log K_{ow}$ entre 3 et 4.

Si la concentration initiale en PRC est inférieure à la concentration finale PRC, l'information "# nombre!" apparaît dans la cellule a_0 PRC. Si cela se produit, les données de ce PRC ne peuvent pas être utilisées et devront être supprimées de la feuille de calcul afin que d'autres données de PRC puissent être utilisées.

Dans la cellule K31 cellulaire, il existe un facteur R qui donne une estimation de la variance des données PRC utilisées. Il n'existe pas de critère consensuellement admis quant à l'acceptabilité de ce facteur. En règle générale, les valeurs sont comprises entre 1 et 2. Si une valeur plus grande est rencontrée elle est souvent liée à un PRC. Dans le cas, il peut être acceptable de supprimer les données de cette valeur aberrante de PRC et d'utiliser les PRC restants.

- Dans la cellule B34, saisir le nom de l'échantillon et des autres éléments descriptifs utiles.
- Dans les cellules I39 et plus, entrer les valeurs des mesures des composés ciblés ng de composé par SPMD.

Si l'échantillon a été divisé ou est un échantillon composite (plusieurs SPMD), appliquer le facteur de correction afin de convertir le résultat en ng/SPMD avant de saisir les données dans la feuille de calcul.

La concentration moyenne estimée en picogramme de produit chimique par litre d'eau (pg / L), s'affiche dans les cellules K39 et plus.

Modification de la feuille de calcul

Des précautions doivent être prises lors de la modification de la feuille de calcul étant donné que la plupart des cellules sont reliées les unes aux autres. Il sera alors nécessaire de les valider à nouveau.

Les listes de substances chimiques peuvent être modifiées par la suppression ou la copie de nouvelles lignes. Les produits chimiques énumérés dans cette version représentent les contaminants organiques couramment mesurés dans des dialysats SPMD.

Pour supprimer un produit chimique, faire un clic droit sur l'en-tête de ligne à côté du nom chimique et sélectionner supprimer.

Pour ajouter un produit chimique, copier une ligne contenant toutes les variables et les équations et les coller dans une ligne vide. Changer le nom chimique de la substance chimique nouvelle et saisir le K_{ow} .

L'annexe présente les valeurs de K_{ow} utilisées par l'USGS pour une liste de paramètres usuellement analysées par SPMD.

VARIABLE	DESCRIPTION	UNITS	CELL REFERENCE	EQUATION REFERENCE
$C_{W,i}$	concentration estimée dans l'eau	pg/L	K34	3.22
$C_{SPMD,i}$	Quantité de composé par SPMD	ng	I34	
V_{SPMD}	Volume de la SPMD	L	\$D\$11	
$K_{SW,i}$	$a_o + (2.321 * \log(K_{OW})) - (0.1618 * \log(K_{OW}))^2$	mL/mL	E34	3.28
a_o	constante		D34	3.28
$K_{OW,i}$	Coefficient de partage Octanol-eau	mL/mL	B34	
$R_{S,i}$	$10^{\log(a_i)} * 10^{\log(a_{oprc})}$ taux d'échantillonnage	L/d	G34	3.33
a_i	$(0.013 * \log(K_{OW}^3)) - (0.3173 * \log(K_{OW}^2)) + (2.244 * \log(K_{OW}))$		F34	3.35
a_{oprc}	$\log(R_{S-PRC}) - \log(a_{PRC})$		D\$27	3.34 & 3.35
R_{S-PRC}	$V_{SPMD} * (10^{\log(K_{SW-PRC}))} * K_{e-PRC}$	L/d	D\$25	3.2
a_{prc}	$(0.013 * \log(K_{OW-PRC}^3)) - (0.3173 * \log(K_{OW-PRC}^2)) + (2.244 * \log(K_{OW-PRC}))$		D\$26	3.35
K_{SW-PRC}	$a_o + (2.321 * \log(K_{OW-PRC})) - (0.1618 * \log(K_{OW-PRC}))^2$	mL/mL	D\$24	3.28
K_{OW-PRC}	Coefficient de partage octanol-eau du f PRC	mL/mL	D\$20	
K_{e-PRC}	$-\ln(N_{ET} / N_O) / E_T$	d ⁻¹	D\$23	3.24
N_{ET}	Quantité finale de PRC au temps E_T	ng	D\$19	
N_O	quantité initiale de PRC à temps zero	ng	D\$18	
E_T	Temps de déploiement	d	\$D\$9	
euler exponent	$e^{(-R_{S,i} * E_T / V_{SPMD} / 10^{\log(K_{SW,i}))})}$		K34	3.22

ANNEXE 6 FEUILLE DE CALCUL CW SANS PRC (TEMPLATE VERSION 4.1 USGS)

USGS
science for a changing world

Estimated Water Concentration Calculator From SPMD Data When Not Using PRCs

To calculate the estimated water concentrations (C_w) from SPMD data, enter the appropriate information into the highlighted yellow cells.

The final Estimated Water Concentration values appear in the light blue highlighted cells.

All data should be entered as **mass of chemical per single SPMD** (i.e., ng/SPMD)

Enter a temperature value (10, 18, or 26) in °C which most closely approximates the actual exposure water temperature.

Days Deployed = 30
Temperature (°C) = 26
Mass of SPMD (g) = 4.5 (NOTE: a standard 91 cm SPMD has a mass of 4.5 g)
Volume of Lipid (L) = 0.001 (NOTE: a standard 91 cm SPMD has a lipid volume of 0.001 L)
Volume of Membrane (L) = 0.0037 (NOTE: a standard 91 cm SPMD has a membrane volume of 0.0037 L)
Volume of SPMD (L) = 0.0047 (NOTE: a standard 91 cm SPMD has a total SPMD volume of 0.0047 L)
(NOTE: a standard 91 cm SPMD has lipid volume of 0.001L, membrane volume of 0.0037L, and a total volume of 0.0047L)

Estimated water concentrations can not be calculated for all compounds.

For compounds in which laboratory R_f values do not exist, the term **N/A** will appear in place of a numerical value, indicating the inability to estimate the water concentration.

Project Name: _____

Organochlorine Pesticides	Log K_{ow}	K_{ow}	Laboratory R_f (L/L)	Theoretical $t_{1/2}$	Total Analyte (ng/SPMD)	Estimated Water Conc. (pg/L)	Model Used
43 Heptachlorobenzene (HCB)	5.71	1.45E+05	7.5	62.3		0.0	Biostr
44 Polychlorobiphenyl (PCB)	5.69	1.05E+05	18.0	24.4		0.0	biostr

Water Concentration Estimator | SPMD volume calculator | Instructions

Utilisation de la feuille de calcul Version 4.1

Cette feuille de calcul utilise les modèles d'absorption de la SPMD originale basés sur une cinétique de premier ordre où les trois phases de l'absorption (linéaire/intégrative, curvilinéaire, et équilibre) sont calculées séparément.

Cette feuille doit être utilisée lorsque les PRC n'ont pas été intégrés dans la SPMD et est limitée à des composés pour lesquels le taux d'échantillonnage R_s ont été obtenus expérimentalement par l'USGS.

L'utilisateur doit entrer des données dans les cellules jaunes et les résultats sont donnés dans les cellules bleues.

Si vous disposez de plusieurs échantillons, l'onglet "estimateur de concentration de l'eau" peut être copié autant de fois que nécessaire.

- En cellule D18, entrer le nombre de jours de déploiés de la SPMD.
- Dans la cellule D20, pour la température de l'eau, sélectionner la température qui est la plus proche de la température moyenne de l'eau au cours du déploiement, il faut donc choisir entre 10, 18 ou 26 ° C.
- En fonction de la température réelle de l'eau et la température choisie pour le calcul, une légère sur ou sous-estimation de la concentration moyenne estimée sera obtenue.
- En cellule D22, entrer la masse de la SPMD en gramme. Une SPMD standard a une masse moyenne de 4,5 g.
- En cellule D24, entrer le volume de lipides de la SPMD. Une SPMD standard contient 1 ml (0,001 L) de lipides.
- Dans la cellule D26, entrer le volume de la membrane SPMD. Une SPMD standard a un volume de membrane de 0,0037 L

- En cellule D28, entrer le volume de la SPMD (en litres). Le volume de la SPMD peut être calculé en utilisant les équations sur l'onglet "calculateur de volume SPMD".

Une SPMD standard a un volume de 0,00495 L.

- Dans la cellule E37, saisir le nom de l'échantillon et des autres éléments descriptifs utiles.
- Dans les cellules I43 et plus, entrer les valeurs des mesures des composés ciblés ng de composé par SPMD.

Si l'échantillon a été divisé ou est un échantillon composite (plusieurs SPMD), appliquer le facteur de correction afin de convertir le résultat en ng / SPMD avant de saisir les données dans la feuille de calcul.

- la concentration moyenne estimée exprimée en picogramme de produit chimique par litre d'eau (pg/L) à est donnée dans les cellules K43 et plus

Modification de la feuille de calcul

Des précautions doivent être prises lors de la modification de la feuille de calcul étant donné que la plupart des cellules sont reliées les unes aux autres. Il sera alors nécessaire de les valider à nouveau.

Les listes de substances chimiques peuvent être modifiées par la suppression ou la copie de nouvelles lignes. Les produits chimiques énumérés dans cette version sont les contaminants organiques couramment mesurés dans des dialysats SPMD.

Pour supprimer un produit chimique, faire un clic droit sur l'en-tête de ligne à côté du nom chimique et sélectionner supprimer.

Pour ajouter un produit chimique, copier une ligne contenant toutes les variables et les équations et les coller dans une ligne vide.

Remarque : seuls les produits pour lesquels il existe des taux d'échantillonnage publiés et qui ont été mesurés expérimentalement peuvent être ajoutés à cette feuille de calcul. Il faut donc changer le nom chimique de la substance chimique nouvelle et saisir son log K_{ow} .

Dans la colonne E, les taux d'échantillonnage pour le nouveau produit chimique devront être ajoutés dans la formule de calcul conditionnelle (IF/THEN). La formule de calcul conditionnelle présente les Rs pour seulement 3 températures : 10°C, 18°C, et 26°C. Les taux d'échantillonnage correspondants sont indiqués en rouge. Si une pour une température donnée, il n'y a pas de données de calibration Rs, la marque N/A doit être saisie à la place.

=IF(\$D\$20=10,"N/A",IF(\$D\$20=18,"0.9",IF(\$D\$20=26,"0.5","Incorrect Temperature")))

ANNEXE 7: VALEURS DE K_{OW} POUR UNE LISTE DE SUBSTANCES USUELLEMENT CONSIDEREES POUR DES ETUDES SPMD

L'annexe présente les valeurs de K_{ow} utilisées par l'USGS pour une liste de paramètres usuellement analysées par SPMD.

Pesticides Organochlorés	Log K _{ow}		Pesticides Organochlorés	Log K _{ow}
Hexachlorobenzène (HCB)	5,7		Dieldrine	4,6
Pentachloroanisole (PCA)	5,5		o,p'-DDD	6,1
alpha-Benzène hexachloride (a-BHC)	3,9		Endrine	4,6
Diazinon	3,3		cis-Nonachlor	6,2
Lindane	3,71		o,p'-DDT	5,6
beta-Benzène hexachloride (b-BHC)	3,86		p,p'-DDD	5,8
Heptachlor	5,19		Endosulfan-II	3,5
delta-Benzène hexachloride (d-BHC)	4,12		p,p'-DDT	5,5
Dacthal	4,26		Endosulfan Sulfate	3,6
Chlorpyrifos	4,9		p,p'-Méthoxychlor	4,6
Oxychlordane	5,48		Mirex	6,9
Heptachlor Epoxide	4,51		Toxaphène	4,7
trans-Chlordane	5,38		Aldrine	6
trans-Nonachlor	6,35		Endrine cétone	5
o,p'-DDE	5,6		Endrine aldéhyde	4,8
cis-Chlordane	5,4		DDMU	5,5
Endosulfan	3,8		Chlordane	6,3
p,p'-DDE	6,1			

HAPs et assimilés	Log K _{ow}		HAPs et assimilés	Log K _{ow}
Naphthalène	3,5		2,3,5-triméthyl-naphthalène	4,9
Acénaphthylène	4,1		C1-fluorènes	5
Acénaphthène	4,2		C2-fluorènes	5,2
Fluorène	4,4		C3-fluorènes	5,5
Phénanthrène	4,5		1-méthylfluorène	5
Anthracène	4,5		dibenzothiophène	4,4
Fluoranthène	5,2		C1-dibenzothiophènes	4,8
Pyrène	5,3		C2-dibenzothiophènes	5,5
Benz[a]anthracène	5,9		C3-dibenzothiophènes	5,7
Chrysène	5,6		C1-phénanthrènes/anthracènes	5,1
Benzo[b]fluoranthène	5,8		C2-phénanthrènes/anthracènes	5,6
Benzo[k]fluoranthène	6,2		C3-phénanthrènes/anthracènes	5,9
Benzo[a]pyrène	6,4		C4-phénanthrènes/anthracènes	6,5
Indéno[1,2,3-cd]pyrène	6,8		1-méthylphénanthrène	5,1
Dibenzo[a,h]anthracène	6,5		C1-fluoranthènes/pyrènes	5,7
Benzo[g,h,i]perylene	6,9		C1-chrysènes	6,2
Biphényle	3,9		C2-chrysènes	6,5
Dibenzofurane	4,1		C3-chrysènes	6,8
C1-naphthalènes	3,9		C4-chrysènes	8
C2-naphthalènes	4,4		Benzo[e]pyrène	6,4
C3-naphthalènes	4,9		Coronène	7,6
C4-naphthalènes	5,3		2-Chloronaphthalène	3,8
1-méthyl-naphthalène	3,9		Carbazole	3,2
2-méthyl-naphthalène	3,9		Rétène	6,4
2,6-diméthyl-naphthalène	4,4			

Congénères PBDE	Log K _{ow}
BDE 47	6,2
BDE 49	6,2
BDE 66	6,3

BDE 71	6
BDE 99	6,8
BDE 100	6,6
BDE 138	7,6
BDE 153	7,2
BDE 154	7,4
BDE 183	7,7
BDE 184	8,3
BDE 191	8,4
BDE 209	10

PCB Congénères	Log K _{ow}	PCB Congénères	Log K _{ow}
Total PCB	6,38	PCB103	6,22
PCB1	4,46	PCB104	5,81
PCB2	4,69	PCB105	6,65
PCB3	4,69	PCB106	6,64
PCB4	4,65	PCB107, PCB124	6,72
PCB5	4,97	PCB107	6,71
PCB6	5,06	PCB108	6,71
PCB7	5,07	PCB109	6,48
PCB8	5,07	PCB110	6,48
PCB9	5,06	PCB111	6,76
PCB10	4,84	PCB112	6,45
PCB11	5,28	PCB113	6,54
PCB12, PCB13	5,26	PCB114	6,65
PCB12	5,22	PCB115	6,49
PCB13	5,29	PCB116	6,33
PCB14	5,28	PCB117	6,46
PCB15	5,3	PCB118	6,74
PCB16	5,16	PCB119	6,58
PCB17	5,25	PCB120	6,79
PCB18, PCB30	5,34	PCB121	6,64
PCB18	5,24	PCB122	6,64
PCB19	5,02	PCB123	6,74
PCB20, PCB28	5,62	PCB124	6,73
PCB20	5,57	PCB125	6,51
PCB21, PCB33	5,56	PCB126	6,89
PCB21	5,51	PCB127	6,95
PCB22	5,58	PCB128, PCB166	6,84
PCB23	5,57	PCB128	6,74
PCB24	5,35	PCB129, PCB138, PCB163	6,85
PCB25	5,67	PCB129	6,73
PCB26, PCB29	5,63	PCB130	6,8
PCB26	5,66	PCB131	6,58
PCB27	5,44	PCB132	6,58
PCB28	5,67	PCB133	6,86
PCB29	5,6	PCB134	6,55
PCB30	5,44	PCB135, PCB151	6,64
PCB31	5,67	PCB135	6,64
PCB32	5,44	PCB136	6,22
PCB33	5,6	PCB137	6,83
PCB34	5,66	PCB138	6,83
PCB35	5,82	PCB139, PCB140	6,67
PCB36	5,88	PCB139	6,67
PCB37	5,83	PCB140	6,67
PCB38	5,76	PCB141	6,82
PCB39	5,89	PCB142	6,51
PCB40, PCB71	5,82	PCB143	6,6
PCB40	5,66	PCB144	6,67
PCB41	5,69	PCB145	6,25
PCB42	5,76	PCB146	6,89
PCB43	5,75	PCB147, PCB149	6,66

PCB44, PCB47, PCB65	5,82	PCB147	6,64
PCB44	5,75	PCB148	6,73
PCB45	5,53	PCB149	6,67
PCB46	5,53	PCB150	6,32
PCB47	5,85	PCB151	6,64
PCB48	5,78	PCB152	6,22
PCB49, PCB69	5,95	PCB153, PCB168	7,02
PCB49	5,85	PCB153	6,92
PCB50, PCB53	5,63	PCB154	6,76
PCB50	5,63	PCB155	6,41
PCB51	5,63	PCB156, PCB157	7,18
PCB52	5,84	PCB156	7,18
PCB53	5,62	PCB157	7,18
PCB54	5,21	PCB158	7,02
PCB55	6,11	PCB159	7,24
PCB56	6,11	PCB160	6,93
PCB57	6,17	PCB161	7,08
PCB58	6,17	PCB162	7,24
PCB59, PCB62, PCB75	5,96	PCB163	6,99
PCB59	5,95	PCB164	7,02
PCB60	6,11	PCB165	7,05
PCB61, PCB70, PCB74, PCB76	6,14	PCB166	6,93
PCB61	6,04	PCB167	7,27
PCB62	5,89	PCB168	7,11
PCB63	6,17	PCB169	7,42
PCB64	5,95	PCB170	7,27
PCB65	5,86	PCB171, PCB173	7,07
PCB66	6,2	PCB171	7,11
PCB67	6,2	PCB172	7,33
PCB68	6,26	PCB173	7,02
PCB69	6,04	PCB174	7,11
PCB70	6,2	PCB175	7,17
PCB71	5,98	PCB176	6,76
PCB72	6,26	PCB177	7,08
PCB73	6,04	PCB178	7,14
PCB74	6,2	PCB179	6,73
PCB75	6,05	PCB180, PCB193	7,44
PCB76	6,13	PCB180	7,36
PCB77	6,36	PCB181	7,11
PCB78	6,35	PCB182	7,2
PCB79	6,42	PCB183	7,2
PCB80	6,48	PCB184	6,85
PCB81	6,36	PCB185	7,11
PCB82	6,2	PCB186	6,69
PCB83	6,26	PCB187	7,17
PCB84	6,04	PCB188	6,82
PCB85, PCB116	6,32	PCB189	7,71
PCB85	6,3	PCB190	7,46
PCB86, PCB87, PCB97, PCB108, PCB119, PCB125	6,44	PCB191	7,55
PCB86	6,23	PCB192	7,52
PCB87	6,29	PCB193	7,52
PCB88	6,07	PCB194	7,8
PCB89	6,07	PCB195	7,56
PCB90, PCB101, PCB113	6,43	PCB196	7,65
PCB90	6,36	PCB197	7,3
PCB91	6,13	PCB198, PCB199	7,41
PCB92	6,35	PCB198	7,62
PCB93, PCB100	6,14	PCB199	7,2
PCB93	6,04	PCB200	7,27
PCB94	6,13	PCB201	7,62
PCB95	6,13	PCB202	7,24
PCB96	5,71	PCB203	7,65
PCB97	6,29	PCB204	7,3

PCB98	6,13	PCB205	8
PCB99	6,39	PCB206	8,09
PCB100	6,23	PCB207	7,74
PCB101	6,38	PCB208	7,71
PCB102	6,16	PCB209	8,18

Congénères PCDD/PCDF	Log K_{ow}
2,3,7,8-Tetrachloro-dibenzo-p-dioxine	6,8
1,2,3,7,8-Pentachloro-dibenzo-p-dioxine	8,9
1,2,3,4,7,8-Hexachloro-dibenzo-p-dioxine	9,5
1,2,3,6,7,8-Hexachloro-dibenzo-p-dioxine	9,5
1,2,3,7,8,9-Hexachloro-dibenzo-p-dioxine	9,5
1,2,3,4,6,7,8-Heptachloro-dibenzo-p-dioxine	10,1
Octachloro-dibenzo-p-dioxine	9,6
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofurane	6,7
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofurane	7,4
2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofurane	7,4
1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzofurane	7,7
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane	7,7
2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane	7,7
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofurane	7,7
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofurane	8,3
Octachlorodibenzofurane	9,9