

Échantillonnage passif dans les sédiments pour une meilleure évaluation de la disponibilité des contaminants

C. Tixier, A. Togola, A. Dabrin, P. Sidoli

Février 2020

Document final

En partenariat avec



Avec le soutien de



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2016, dans le cadre du thème G « Valider et transférer des méthodes et technologies innovantes ».

Auteur (s) :
Céline Tixier
Ifremer
Celine.Tixier@ifremer.fr

Anne Togola
BRGM
a.togola@brgm.fr

Aymeric Dabrin
Inrae
Aymeric.dabrin@inrae.fr

Pauline Sidoli
BRGM
p.sidoli@brgm.fr

Vérification du document :

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

Les correspondants

OFB : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@ofb.gouv.fr

Ifremer : Céline Tixier, Celine.Tixier@ifremer.fr

Référence du document : Céline Tixier, Anne Togola, Aymeric Dabrin, Pauline Sidoli - Echantillonnage passif dans les sédiments pour une meilleure évaluation de la disponibilité des contaminants - Rapport AQUAREF 2016 - 32 p

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

1. INTRODUCTION GENERALE	7
2. CONTAMINANTS METALLIQUES	8
2.1 Introduction	8
2.2 Contexte	8
2.3 L'échantillonnage passif des métaux dans le sédiment.....	9
2.4 Les modèles pour interpréter la mesure	13
2.5 Avantages et limites des échantillonneurs passifs comparé à d'autres approches.....	13
2.6 Dans quelle mesure les échantillonneurs peuvent-ils prédire la biodisponibilité des contaminants ?	14
2.7 Conclusions et recommandations	15
3. CONTAMINANTS ORGANIQUES	16
3.1 Différentes approches - Différents matériaux	16
3.2 Application des EIP dans des sédiments/sols contaminés pour des études d'exposition	17
3.3 Application des EIP dans l'évaluation des risques :	20
3.4 Evaluation des risques pour les sols contaminés dans un cadre réglementaire : exemple des Pays-Bas	23
3.5 Besoins en recherches et recommandations	26
4. REFERENCES	27

ÉCHANTILLONNAGE PASSIF DANS LES SEDIMENTS POUR UNE MEILLEURE EVALUATION DE LA DISPONIBILITE DES CONTAMINANTS

CELINE TIXIER, ANNE TOGOLA, AYMERIC DABRIN ET PAULINE SIDOLI

RESUME

L'utilisation de l'échantillonnage passif en complément/remplacement de la mesure directe dans le sédiment est d'un intérêt croissant dans le cadre des programmes de surveillance pour une meilleure évaluation des risques. Cette technique permet de déterminer la concentration en contaminant dissous libre (C_{free}) qui est plus représentative de la disponibilité des contaminants sédimentaires (et donc, de l'exposition des organismes benthiques) que la concentration totale. Ainsi, la Société de Chimie et Toxicologie Environnementales (Society of Environmental Toxicology and Chemistry -SETAC) a organisé en 2012 à Costa Mesa en Californie (USA) un atelier technique sur le thème « Guidance on Passive Sampling methods to improve Management of Contaminated Sediments » qui s'est traduit par la parution en 2014 d'une série de 6 articles scientifiques dans le journal « Integrated Environmental Assessment and Management ». De même, le Conseil International pour l'Exploitation de la Mer (CIEM) a organisé en 2013 un atelier thématique sur l'utilisation des échantillonneurs passifs pour le suivi des contaminants en milieu marin qui s'est traduit par la parution en 2016 d'un article dans le journal « Environmental Science and Technology » (Booij *et al.*, 2016). Sur la base de divers documents existants, ce rapport vise à présenter de manière non exhaustive l'avancée de cette technique et son intérêt pour le suivi des contaminants métalliques et organiques dans les sédiments.

Mots clés (thématique et géographique) :

Echantillonnage passif ; sédiments ; contaminants métalliques ; contaminants organiques ; disponibilité

ABSTRACT

Passive sampling in sediment in addition/replacement of direct measurement is of growing interest in monitoring programs for a better risk assessment. This technique allows to determine the freely dissolved contaminant concentration (C_{free}), which is more representative of the availability of sediment contaminants (and therefore of the exposure of benthic organisms) than the total concentration. Therefore, the Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) organized in 2012 a technical workshop in Costa Mesa, California (USA) on "Guidance on Passive Sampling methods to improve Management of Contaminated Sediments", which resulted in the publication in 2014 of a series of 6 scientific articles in the journal "Integrated Environmental Assessment and Management". Similarly, the International Council for the Exploitation of the Sea (ICES) organized in 2013 a thematic workshop on the use of passive samplers for contaminant monitoring in the marine environment, which resulted in the publication in 2016 of an article in the journal "Environmental Science and Technology" (Booij *et al.* , 2016). On the basis of various existing documents, this report aims to present a non-exhaustive overview of the progress of this technique and its interest for metallic and organic contaminant monitoring in sediment.

Key words (thematic and geographical area)

Passive sampling; sediment; metallic contaminants; organic contaminants, availability

1. INTRODUCTION GENERALE

Le compartiment sédimentaire représente le récepteur naturel majeur pour de nombreux contaminants métalliques et organiques. Il se comporte à la fois comme puits et comme source de contamination pour l'ensemble de la chaîne trophique. En effet, les contaminants accumulés dans le sédiment sont associés à la phase particulaire de manière plus ou moins réversible. Une fraction de ces contaminants peut donc être remobilisée sous forme dissoute et devenir ainsi disponible pour divers processus tels que la bioaccumulation, les échanges diffusifs et la dégradation (Luoma, 1989 ; Luthy *et al.*, 2003). Les contaminants sédimentaires peuvent ainsi impacter directement les espèces benthiques mais également les espèces de plus haut niveau trophique suite à divers processus de bioaccumulation et de transfert le long de la chaîne trophique.

L'estimation du risque posé par les sédiments contaminés constitue donc un enjeu majeur pour une bonne évaluation de l'état écologique des eaux de surface et/ou marines. Les réglementations de la Directive Cadre sur l'eau (DCE, Directive 2000/60/CE) stipulent que la surveillance des substances organiques hydrophobes et des métaux de la DCE doit être régulièrement effectuée dans les sédiments afin d'une part, d'établir l'état des masses d'eau et, d'autre part, de suivre sur le long terme les concentrations de ces substances. De même, selon la Directive Cadre Stratégie Milieu Marin (DCSMM, Directive 2008/56/CE), l'évaluation du bon état dans l'environnement marin doit être menée dans la matrice la plus appropriée pour le suivi des contaminants DCSMM, à savoir le biote et/ou les sédiments pour les contaminants organiques hydrophobes et les métaux de la DCSMM.

De nombreux travaux ont montré que la détermination de la concentration totale en contaminants dans les sédiments n'était pas un bon indicateur de la disponibilité des contaminants et donc du risque posé par ces sédiments. En effet, la disponibilité des contaminants dépend directement de la nature/composition des sédiments, en particulier de la nature de la matière organique ou des argiles minérales. Elle est ainsi souvent évaluée par la détermination de la concentration en contaminants dissous libre (C_{free}) dans l'eau interstitielle. C_{free} peut en effet être directement reliée à l'activité chimique des contaminants qui régit tous les processus gouvernant le devenir des contaminants sédimentaires. Cependant la détermination directe de C_{free} est très difficile par les méthodes conventionnelles (besoin de collecter un volume important d'eaux interstitielles...).

Depuis une dizaine d'années, de nombreux travaux ont ainsi porté sur l'utilisation de l'échantillonnage passif dans les sédiments afin de déterminer la concentration en contaminant dissous libre (C_{free}) pour une meilleure évaluation de la disponibilité des contaminants sédimentaires. Ainsi, la Société de Chimie et Toxicologie Environnementales (Society of Environmental Toxicology and Chemistry -SETAC) a organisé en 2012 à Costa Mesa en Californie (USA) un atelier technique sur le thème « Guidance on Passive Sampling methods to improve Management of Contaminated Sediments » qui s'est traduit par la parution en 2014 d'une série de 6 articles scientifiques dans le journal « Integrated Environmental Assessment and Management ». De même, le Conseil International pour l'Exploitation de la Mer (CIEM) a organisé en 2013 un atelier thématique sur l'utilisation des échantillonneurs passifs pour le suivi des contaminants en milieu marin qui s'est

traduit par la parution en 2016 d'un article dans le journal « Environmental Science and Technology » (Booij *et al.*, 2016). Sur la base de divers documents existants, ce rapport vise à présenter de manière non exhaustive l'avancée de cette technique et son intérêt pour le suivi des contaminants métalliques et organiques dans les sédiments continentaux et marins.

2. CONTAMINANTS METALLIQUES

2.1 INTRODUCTION

Cette synthèse sur l'utilisation des échantillonneurs passifs dans les sédiments pour les contaminants inorganiques (métaux), s'appuie sur le manuscrit intitulé « Passive sampling methods for contaminated sediments: state of Science for metals » (Peijnenburg, Teasdale *et al.* 2014). Ce document recense les principaux outils utilisés pour l'échantillonnage passif des métaux dans le sédiment, décrit comment ces résultats peuvent être interprétés et comment cette mesure peut aider à prédire la biodisponibilité des contaminants métalliques dans ce compartiment.

2.2 CONTEXTE

Les contaminants inorganiques sont très réactifs dans l'environnement et sont liés à différentes phases porteuses des particules. Dans le sédiment, les métaux sont ainsi en équilibre entre la phase dissoute (eau interstitielle) et la phase solide. Or, seule une fraction des métaux présents dans le sédiment est susceptible d'interagir avec les organismes biologiques : à savoir les métaux présents dans l'eau interstitielle et les métaux liés à des phases porteuses réactives (Salomons and Forstner 1984). Cette fraction est ainsi désignée comme la fraction dite potentiellement biodisponible. Aussi, différents facteurs vont largement influencer l'équilibre des métaux dans le sédiment (oxygène, pH, ...) ou entrer en compétition avec les ligands biotiques (cations, carbone organique dissous) (Burton Jr 2010). Ainsi de façon générale, la fraction biodisponible des métaux du sédiment (Figure 1) va être fonction du « récepteur biologique », des conditions physicochimiques du sédiment (*e.g.* conditions redox) et de façon indirecte des organismes et de leur activité dans le sédiment (*e.g.* modification des conditions redox en lien avec la bioturbation) ; (Burton Jr 2010).

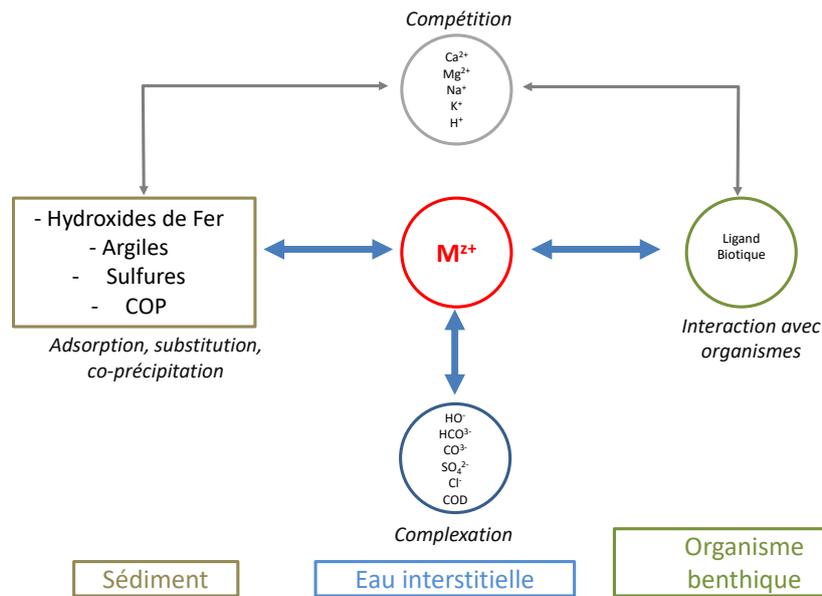


Figure 1 : Représentation schématique des processus gouvernant la biodisponibilité des métaux dans le sédiment, modifié d'après (Di Toro, McGrath *et al.* 2005).

Dans le sédiment et en fonction des organismes cibles, les métaux vont passer par différentes voies de transfert : les eaux à l'interface eau/sédiment, les eaux interstitielles mais également les particules qui peuvent être ingérées par certains organismes (Warren, Tessier *et al.* 1998). De plus, l'assimilation des métaux par les organismes sera conditionnée par différents mécanismes : diffusion, transport facilité, transport actif, endocytose, ... (Simkiss and Taylor 1989). Aussi, les organismes ont développé des mécanismes permettant d'exclure, de réguler, ou de séquestrer ces métaux. Pour cela, deux principales approches ont été largement développées pour prédire la biodisponibilité des contaminants : l'utilisation du Biotic Ligand Model (BLM) (Di Toro, Allen *et al.* 2001) et le modèle biodynamique (DYNBAM) (Luoma and Rainbow 2005). Depuis quelques années, un certain nombre de travaux se sont intéressés à l'utilisation des échantillonneurs passifs pour évaluer cette fraction biodisponible des métaux dans le compartiment sédimentaire. Dans ce document nous visons à présenter les différents types d'outils qui sont utilisés, quels sont leurs avantages et quels sont les verrous à ce jour.

2.3 L'ECHANTILLONNAGE PASSIF DES METAUX DANS LE SEDIMENT

Bien que d'énormes progrès aient été réalisés pour le développement d'échantillonneurs passifs et leur utilisation dans les eaux de surface, leur application dans le compartiment sédimentaire reste toutefois limitée. Ceci tient certainement (i) à la complexité de cette matrice, (ii) au fait que plusieurs outils sont utilisés sans véritablement mettre en avant leurs avantages comparativement aux méthodes analytiques conventionnelles et (iii) que peu d'études ont relié cette mesure avec la mesure biologique. A ce jour, 4 principaux outils sont utilisés pour évaluer la mesure des contaminants métalliques dans le sédiment : les peepers, la Diffusive Equilibration in Thin films (DET), la Diffusive Gradient in Thin films (DGT) et les feuilles de téflon. Un des points les plus importants lors de l'utilisation de ces outils dans le sédiment concerne la phase de déploiement. En effet, afin de

minimiser la déstabilisation des équilibres dans le sédiment, il est primordial de désoxygéner ces outils avant leur introduction dans le sédiment (eg. Dabrin *et al.*, 2012). Les différentes études ont porté sur des sédiments continentaux ou bien côtiers (Rathnayake Kankanamge *et al.*, 2017), du moment que les sédiments sont relativement fins pour introduire ces outils....

Les peepers

Les Peepers sont des échantillonneurs passifs qui ont été développés en 1976 (Hesslein 1976) et qui fonctionnent à l'équilibre par diffusion des éléments de l'eau interstitielle à travers une membrane vers un compartiment contenant de l'eau. Ces outils existent sous différents formats et consistent le plus souvent en un système en plastique (Plexiglas) dans lequel ont été creusés de petits puits (Figure 2). Ces puits sont remplis d'eau ultrapure et recouverts d'une membrane (diamètre de pores : 0,2 µm), le système étant sécurisé avec un couvercle. Ces outils sont insérés dans le sédiment et laissés de quelques jours à plusieurs semaines jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Le paramètre primordial pour cet outil est le design de l'outil, qui conditionne la profondeur effective de chaque cellule dans le sédiment et aussi le temps d'équilibre (une grande cellule demande un temps plus grand pour atteindre l'équilibre). Il convient de bien noter où se situe l'interface eau/sédiment et de rapidement récupérer les eaux de chaque puits. Le principal avantage est l'obtention de concentrations en métaux dissous en fonction de la profondeur, qui peuvent être directement comparées à des critères de qualité (Norme de Qualité Environnementale - NQE, Predicted No Effect Concentration -PNEC, ...), utilisés pour l'évaluation du risque. D'un point de vue analytique, les échantillons obtenus suivent le même protocole analytique que des échantillons d'eau (acidification à l'acide nitrique et analyse par ICP-MS par exemple).

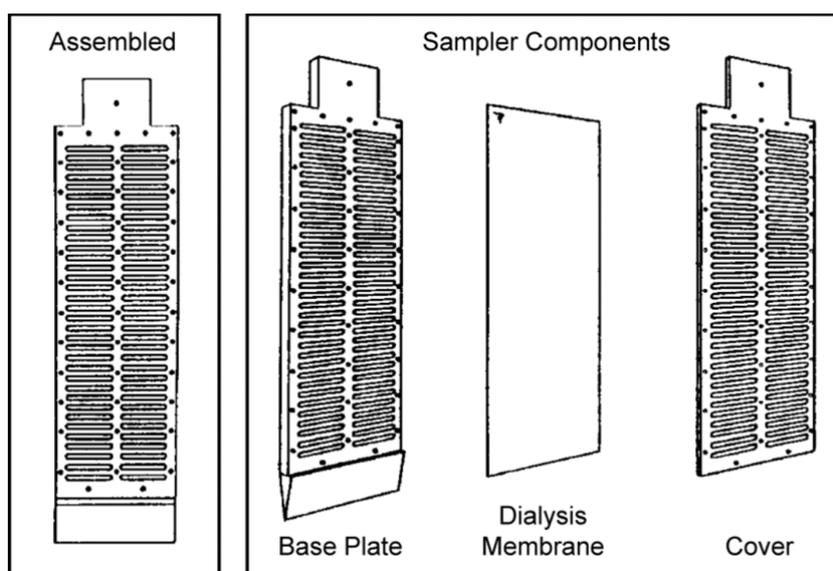


Figure 2 : Représentation schématique d'un Peepers assemblé et éclaté (U.S. E.P.A., 2001)

La Diffusive Equilibration in Thin films : DET

La technique DET (Davison, Grime *et al.* 1991) est également un outil fonctionnant à l'équilibre. Au lieu d'utiliser de l'eau comme milieu récepteur, c'est un hydrogel d'une épaisseur inférieure à 0,1 cm qui est utilisé. Cette configuration permet d'atteindre plus rapidement l'équilibre que les Peepers et d'obtenir une meilleure résolution, de l'ordre de quelques millimètres. Ces outils sont utilisés de deux manières : la première consiste à plonger l'hydrogel dans une solution de NaOH pour faire précipiter et fixer le fer et le manganèse pour limiter la diffusion latérale (Davison, Grime *et al.* 1991). Ensuite, la quantification se fait *via* l'utilisation de réactifs colorés et des techniques d'imagerie par densimétrie pour obtenir une représentation spatiale 2D des concentrations en fer et en manganèse (Bennett *et al.*, 2012). La seconde consiste à découper l'hydrogel avec une résolution de quelques millimètres et de procéder à une élution avec de l'acide nitrique et de doser par des techniques analytiques classiques (Pagès, Welsh *et al.* 2012) afin d'obtenir des profils 1D des concentrations. Cette étape d'élution (dilution) en fait un outil surtout adapté pour des contaminants inorganiques dont les concentrations sont de l'ordre de plusieurs $\mu\text{g/L}$ (*e.g.* Fe, Mn) contrairement à des éléments comme le cadmium pour lequel les concentrations sont de l'ordre de quelques ng/L .

La Diffusive Gradient in thin films : DGT

La technique DGT a été pour la première fois développée en 1994 (Davison and Zhang 1994) afin d'analyser le zinc dans les eaux de mer. Cette technique d'échantillonnage passif est différente des deux précédentes puisque cet outil fonctionne selon un régime cinétique. Cet outil utilise le même type d'hydrogel que celui utilisé dans les DET, qui va contrôler le transport des contaminants jusqu'à une phase réceptrice spécifique de l'élément d'intérêt. Comme tout outil utilisant un régime cinétique, il existe une relation linéaire entre l'accumulation de l'élément et le temps de déploiement, pour toute mesure n'atteignant pas la capacité maximum d'adsorption de la résine réceptrice ou qui ne génère pas une diminution des concentrations dans le milieu à l'interface de la DGT. Cet outil a été largement étudié et appliqué dans les eaux de surface avec des déploiements de 6 à 72 heures. La concentration intégrée dans temps est estimée selon la loi de Fick, qui est fonction de la masse accumulée dans l'outil, du temps de déploiement, de l'aire de diffusion, de l'épaisseur du gel et du coefficient de diffusion de l'élément étudié dans l'hydrogel. La détermination de la masse de l'élément dans la résine est obtenue après élution à l'acide nitrique et dosage par des techniques conventionnelles (*e.g.* ICP-MS) et après avoir corrigé du rendement d'extraction. De nombreuses études ont porté sur l'adaptation du gel et des résines réceptrices afin d'élargir le panel d'éléments analysables par cette technique (mercure, oxy-anions, ...). Bien que le concept soit très simple, l'interprétation des résultats obtenus est difficile puisque seules les espèces labiles vont diffuser au travers du gel pour se fixer à la résine réceptrice. Aussi, leur application dans le sédiment engendre assez rapidement un appauvrissement de la concentration de l'élément dans l'eau interstitielle à proximité de l'outil nécessitant de modéliser la réponse pour mieux comprendre la mesure obtenue. Cet outil a également été modifié de façon à l'insérer sur une certaine profondeur dans le sédiment (Figure 3) et obtenir des profils 2D

avec une résolution submillimétrique en utilisant des techniques de dosage adaptées (ablation laser-ICP-MS, (Motelica-Heino, Naylor *et al.* 2003)).



Figure 3 : Photo d'une sonde DGT insérée dans le sédiment (Lancaster)

Les feuilles téflons

Les techniques précédentes se focalisent sur la mesure des métaux présents dans l'eau interstitielle. Une méthode alternative visant à collecter les phases porteuses particulières qui se forment *in-situ* (e.g. précipitation authigéniques d'oxydes de fer) sur de fines feuilles de téflon a également été développée dans les années 90 (Belzile, De Vitre *et al.* 1989, Fortin, Leppard *et al.* 1993). Elle a pour but de rendre compte des métaux qui sont moins biodisponibles dans le sédiment en raison de leur co-précipitation avec les oxydes de fer, de manganèse et/ou de sulfures. Lorsque ces feuilles téflons sont insérées verticalement dans le sédiment, les oxydes de Fe et Mn authigéniques se déposent en bandes distinctes au niveau de l'interface oxygène-anoxique du sédiment. Les oxy-hydroxydes de Fe apparaissent comme une fine bande orange (hauteur de 0.5 cm et avec une épaisseur de 5-20 μm), alors que les oxy-hydroxydes de Mn présentent une couleur plus brune/diffuse au-dessus le dépôt de Fe. Dans quelques cas, une bande ou des spots de sulfures amorphes peuvent se déposer en-dessous du dépôt de Fe. Ces feuilles de téflon sont insérées manuellement dans le sédiment, et sont ensuite rincées avec l'eau de surface du site lors de leur retrait. Les bandes sont ensuite caractérisées par des techniques telles que la diffraction des rayons X ou par microscopie électronique en transmission (TEM) pour obtenir la composition élémentaire. Les quantités de matériel récupérées sont en générale assez faibles (500 μg d'oxy-hydroxydes de Fe par feuille). Ces approches ont notamment été appliquées pour le dosage des métaux associés tels qu'As, Mo ou Hg (Chappaz, Gobeil *et al.* 2008, Chappaz, Gobeil *et al.* 2010, Couture, Gobeil *et al.* 2010, Feyte, Gobeil *et al.* 2012). Cette approche a également été utilisée pour développer des constantes d'équilibre de sorption pour un certain nombre de métaux (As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) envers les oxy-hydroxydes de Fe et Mn diagenétiques (Tessier, Fortin *et al.* 1996), dans le but de prédire les concentrations métalliques dans les eaux interstitielles. Cependant, à ce jour, aucune étude ne s'est focalisée sur les relations entre ces concentrations métalliques et leur biodisponibilité.

2.4 LES MODELES POUR INTERPRETER LA MESURE

De récents développements ont été menés pour mieux comprendre la réponse des échantillonneurs passifs lors de leur déploiement dans le compartiment sédimentaire. Une fois insérés dans le sédiment, tous les échantillonneurs passifs créent un flux de l'élément vers l'outil qui perturbe l'équilibre qui était en place dans le sédiment. La réponse du sédiment à cette perturbation peut considérablement varier en fonction d'outils fonctionnant à l'équilibre, ceux fonctionnant sur un régime cinétique comme la DGT et aussi en fonction des propriétés du sédiment. Ainsi, les échantillonneurs fonctionnant à l'équilibre engendrent un flux initial important qui diminue au fur et à mesure que l'équilibre est atteint. Afin que les résultats puissent être interprétés, il faut que l'équilibre soit atteint à 90% , sachant que cet équilibre sera plus ou moins vite atteint en fonction du ratio entre le volume et la surface d'exposition de l'échantillonneur (entre 12 min et 15 h pour les DET et entre 23 h et 56 jours pour les peepers). Ce processus a été modélisé (Harper, Davison et al. 1998) pour les peepers et les DET en supposant 3 différents types de réponse de la phase particulaire envers l'eau interstitielle :

- Une recharge soutenue de la part de la phase particulaire
- De la diffusion seulement
- Une recharge partielle avec deux types de recharge (diffusion et recharge depuis la phase particulaire)

La recharge partielle est le régime le plus commun pour les métaux mais tous les exemples ont été observés. Cette recharge est notamment fonction de la profondeur (Naylor, Davison et al. 2006). Le principe de ces régimes de recharge intervient également pour les DGT, même si le régime cinétique maintient un flux plus élevé au cours du temps en raison de l'adsorption de l'élément sur une résine. Pour cet outil, une concentration dans l'eau interstitielle peut être estimée si la concentration dans l'eau interstitielle reste constante. Mais dans la plupart des cas, la décroissance de la concentration à l'interface suggère d'exprimer le résultat en termes de flux envers l'outil (Zhang and Davison 1995). Pour interpréter de façon quantitative les résultats, un modèle a été développé (DIFS, DGT-induced fluxes in sediment soils), en s'appuyant sur des paramètres d'équilibres et de cinétiques (Harper, Davison et al. 2000, Sochaczewski, Tych et al. 2007). La réponse DGT peut être évaluée au cours du temps en modélisant le changement de la concentration de l'élément dans l'eau interstitielle et dans les particules situées à l'interface de la DGT.

2.5 AVANTAGES ET LIMITES DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS COMPARES A D'AUTRES APPROCHES

Etant donné que la concentration en métaux dans la fraction dissoute des eaux de surface et les eaux interstitielles représente une mesure pertinente vis-à-vis de l'évaluation du risque, les échantillonneurs passifs peuvent fournir une estimation précise et reproductible de cette concentration dans les eaux à l'interface eau/sédiment ou dans les eaux interstitielles. Cependant ces outils représentent plusieurs avantages et inconvénients présentés ci-dessous.

Avantages :

- Limitation de la contamination de l'eau interstitielle (Peepers, DET)
- Amélioration des limites de détection (DGT)
- Obtention d'une mesure moyenne sur le temps d'équilibration (Peepers, DET)
- Exclusion des particules (DET/Peepers) ou des colloïdes (DGT)
- Spéciation possible par utilisation de différentes phases réceptrices (DGT)
- Possibilité de faire de la mesure 2D à haute résolution (DET et DGT)
- Possibilité de déployer dans des environnements différents (lac, estuaire, marin, région reculée, ...)

Limites :

- Les volumes récupérés sont très faibles.
- L'interprétation des résultats obtenus *via* les DGT est complexe puisqu'elle dépend de la phase particulière.
- Les mesures obtenues ne sont pas représentatives de la fraction biodisponible si ces résultats sont mis en regard d'organismes qui ingèrent du sédiment.
- Introduction potentielle d'oxygène dans le sédiment lors de leur déploiement.

2.6 DANS QUELLE MESURE LES ECHANTILLONNEURS PASSIFS PEUVENT-ILS PREDIRE LA BIODISPONIBILITE DES CONTAMINANTS ?

Un certain nombre d'études ont été menées sur à l'interface eau/sédiment (Pellet, Geffard *et al.* 2009), le sédiment (Dabrin, Durand *et al.* 2012), en laboratoire, en mésocosmes, avec des eaux naturellement contaminées ou préalablement dopées en métaux afin de relier la mesure obtenue par les échantillonneurs passifs et la bioaccumulation/effets écotoxicologiques d'organismes aquatiques.

Les Peepers et les DGT sont deux outils qui ne mesurent pas la même fraction métallique. Les Peepers permettent d'obtenir une mesure de la concentration totale métallique de l'eau interstitielle alors que la DGT mesure un flux de métaux « labiles ». Ainsi, si l'on se base sur le principe du BLM (Di Toro, Allen *et al.* 2001), le meilleur échantillonneur passif pour mesurer la biodisponibilité serait celui à même de mesurer la concentration en ion libre du métal ou seulement aux métaux inorganiques (ions libre et complexes inorganiques). Or la fraction qui sera échantillonnée dans cette fraction « labile » sera très différente d'un échantillonneur à un autre. D'un autre côté, la biodisponibilité des contaminants dépend également de l'espèce biologique d'intérêt. De plus, un outil comme la DGT va mesurer un flux métallique qui intègre une fraction issue de la phase particulaire (recharge en réponse à la déstabilisation de l'équilibre dans l'eau interstitielle). Ainsi, la comparaison avec des organismes n'ingérant pas de particules ne sera pas forcément pertinente. Aussi à ce jour, seules les mesures par échantillonnage passifs dans les eaux à l'interface eau/sédiment ont permis de mettre en évidence une correspondance avec la biodisponibilité. Peu d'études, ou des résultats moins pertinents ont pu mettre en avant le lien entre la mesure dans le sédiment et la bioaccumulation ou les effets écotoxicologiques. A ce jour, la donnée obtenue par les échantillonneurs passifs est complémentaire et permet de mieux interpréter les résultats de bioaccumulation conduits sur le sédiment. La compréhension de la fraction

échantillonnée par les échantillonneurs passifs apparaît comme cruciale pour évaluer les différentes voies d'exposition du biote (dissous, colloïdal, particulaire).

2.7 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Dans le sédiment, les échantillonneurs passifs ont montré leur intérêt pour évaluer le comportement géochimique des métaux à l'interface eau/sédiment. Des développements majeurs ont été réalisés pour obtenir des profils métalliques en deux dimensions et à des résolutions submillimétrique en limitant les artefacts de mesure comparé aux techniques conventionnelles (découpage du sédiment, centrifugation et/ou filtration). Il semble plus difficile en revanche d'évaluer la biodisponibilité des contaminants en mettant en lien cette mesure et la bioaccumulation/effet écotoxicologiques dans les organismes benthiques, et cela représente à l'heure actuelle un réel challenge. Des outils comme les Peepers sont prometteurs si la mesure est mise en relation avec des organismes principalement exposés à l'eau interstitielle. Ainsi, de façon identique à ce qui est fait dans les eaux de surface, il est alors possible d'appliquer un modèle (BLM) en utilisant la composition globale de l'eau, pour estimer la part des métaux biodisponibles dans l'eau interstitielle. Des outils mesurant des flux métalliques comme la DGT sont souvent cités dans la littérature comme des outils permettant de mesurer la biodisponibilité des métaux, mais peu d'exemples ont permis de réellement confirmer cela. La DGT représente toutefois une réelle polyvalence en raison de l'utilisation de différentes phases réceptrices qui permettraient d'abaisser la capacité d'accumulation de la résine, permettant ainsi de « mimer » la saturation observée lors de la bio-assimilation (en lien avec les ligands biotiques).

Afin d'optimiser les échantillonneurs passifs et de permettre une interprétation rationnelle des données obtenues dans des approches d'évaluation du risque, des travaux supplémentaires sont nécessaires. Pour une utilisation généralisée dans un cadre réglementaire, il est nécessaire de normaliser les outils et surtout de mener des études (déploiement large échelle, approches spatiale sur zone de dépôt, ...) permettant de prendre en compte les limites liées à leur déploiement in situ, dans les sédiments en place (granulométrie du sédiment, représentativité de la mesure, ...) Pour chaque outil, il est nécessaire de proposer des méthodes détaillées sur leur utilisation, leur calibration et détailler leurs limitations. A ce jour il faut multiplier les études couplant la mesure par échantillonnage passif dans le sédiment et la bioaccumulation dans différents organismes. De nouveaux échantillonneurs peuvent également être développés pour mimer les cinétiques de saturation qui s'effectuent dans les organismes biologiques. De plus, l'ensemble des études relatives à la biodisponibilité dans le sédiment traite le plus souvent de métaux comme Cd, Cu, Ni et Pb. Aussi, il serait nécessaire de développer ces approches pour d'autres métaux/métalloïdes comme Hg, Se ou As et notamment leur spéciation. En outre, il est primordial de faire le lien entre cette mesure et les différents modèles de spéciation pour évaluer les performances de chacune des deux approches.

3. CONTAMINANTS ORGANIQUES

L'évaluation des risques dans les sédiments est aujourd'hui basée sur la mesure de la concentration totale en contaminant (C_{tot}). Cependant, cette approche est largement critiquée car elle ne tient pas compte du concept de disponibilité des contaminants (Belfroid *et al.*, 1996 ; Reichenberg et Mayer, 2006 ; Brand *et al.*, 2013). Il est souvent préconisé de normaliser C_{tot} par la fraction de carbone organique (f_{ROC}) puisque la biodisponibilité de certains contaminants organiques (dont les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, HAP) diminue avec l'augmentation de la f_{ROC} (Verbruggen 2012 ; Swartjes *et al.*, 2012). Cette correction reste néanmoins trop approximative pour évaluer la biodisponibilité des contaminants, mais permet cependant de comparer les niveaux de contamination entre stations.

Comme pour les contaminants métalliques, C_{free} est un meilleur indicateur de la disponibilité des contaminants organiques sédimentaires que la concentration totale en contaminants. Etant données les difficultés liées à l'échantillonnage direct et à l'analyse des contaminants dans l'eau interstitielle, de nombreux travaux ont donc porté sur une estimation indirecte de C_{free} à partir d'un modèle de partage à l'équilibre en considérant différentes fractions de matière organique (carbone amorphe ou suie par exemple) pour expliquer la sorption des contaminants dans les sédiments (Cornelissen *et al.*, 2005; Koelmans *et al.*, 2006 ; Arp *et al.*, 2009 ; Koelmans *et al.*, 2009). Cependant, cette méthode implique une caractérisation fine de la composition du sédiment (teneur en différentes fractions) ainsi qu'une bonne connaissance des phénomènes de sorption sur les différentes fractions de matière organique. Or toutes ces caractérisations sont très difficiles à obtenir.

D'autres approches pour déterminer C_{free} , basées sur l'utilisation d'échantillonneurs passifs dans le sédiment, se sont donc développées au cours des dernières décennies et se sont révélées plus fiables pour évaluer l'exposition des organismes que l'estimation à partir de modèles de partage à l'équilibre. Comme indiqué précédemment, une série d'articles a ainsi été récemment publiée suite à un atelier organisé par la SETAC ainsi que suite à un atelier organisé dans le cadre du CIEM sur l'utilisation des échantillonneurs passifs pour le suivi des contaminants organiques hydrophobes en milieu marin. Après un bref rappel du contenu et des conclusions de ces articles, divers exemples récents issus de la littérature seront présentés afin d'illustrer le potentiel de l'échantillonnage passif pour le suivi des contaminants organiques sédimentaires. Pour finir, les besoins en recherches et des recommandations pour leur intégration potentielle dans la surveillance seront brièvement rappelés.

3.1 DIFFERENTES APPROCHES – DIFFERENTS MATERIAUX (Lydy *et al.* 2014 ; Booij *et al.*, 2016)

Deux types d'approches peuvent être employées : **échantillonnage passif *ex situ* ou *in situ***. Dans le premier cas, le sédiment collecté sur le terrain est exposé à l'échantillonneur passif en conditions contrôlées de laboratoire. Dans le deuxième cas, l'exposition a lieu *in*

situ. L'approche préférentiellement adoptée pour les expositions *ex situ* est de laisser les composés atteindre l'équilibre entre le sédiment et l'échantillonneur passif. C_{free} peut alors être directement calculée à partir du rapport de la concentration accumulée dans l'échantillonneur par le coefficient de partage échantillonneur-eau. Dans ce cas, il est cependant impératif de veiller à ce que la capacité de sorption de l'échantillonneur soit négligeable par rapport à celle du sédiment sinon la concentration déterminée ne reflèterait pas les conditions originelles d'équilibre entre le sédiment et l'eau interstitielle.

L'atteinte de l'équilibre dépend de divers facteurs comme les conditions d'agitation, le rapport entre la capacité de sorption de l'échantillonneur et celle du sédiment ou la teneur en eau de la suspension de sédiment (Smedes *et al.*, 2013). Par ailleurs, dans le cas d'une exposition sous agitation, l'accumulation des contaminants dans l'échantillonneur suit le même modèle cinétique de premier ordre que celui utilisé pour l'échantillonnage passif dans l'eau. Dans le cas d'une exposition *in situ*, le modèle cinétique d'accumulation peut être plus complexe : l'accumulation des contaminants dans l'échantillonneur dépend non seulement du transfert des contaminants de l'eau interstitielle vers l'échantillonneur mais aussi de la désorption des contaminants à partir du sédiment. L'utilisation de composés de référence de performances (PRC) ajoutés dans les échantillonneurs avant exposition peut permettre de mimer le comportement des composés d'intérêt et donc de calibrer les échanges cinétiques *in situ*.

Par ailleurs, **une grande variété de configurations et de matériaux** a été reportée dans la littérature (Apell and Gschwend 2016, Endo, Yabuld et al. 2017). On distingue deux types majeurs de configuration : le film ou la membrane de polymère et le revêtement en polymère (coating). Le film/membrane correspond à une phase homogène d'un polymère dont l'épaisseur et les dimensions peuvent être adaptées à diverses conditions d'exposition. Les revêtements en polymère peuvent également être d'épaisseur variable mais ils sont appliqués sur un support solide fixe tel qu'une fibre ou un pot en verre. La nature de la phase conditionnera l'affinité des contaminants (coefficient de partage) alors que le volume de la phase combiné avec le coefficient de partage conditionnera la capacité de sorption de l'échantillonneur. Parmi les phases polymères les plus utilisées, on peut citer le polyéthylène (PE), le polyoxyméthylène (POM) ou le polydiméthylsiloxane (silicone, PDMS).

Au regard de la diversité des outils et approches utilisées et en vue d'une harmonisation des pratiques, l'atelier organisé par SETAC a également produit un document guide pratique pour l'utilisation des techniques d'échantillonnage passif pour la détermination de C_{free} dans les sédiments (Ghosh *et al.*, 2014). Ce document présente des informations pratiques sur le choix de l'échantillonneur, l'utilisation *in situ versus ex-situ*, les phases d'expérimentation et d'étalonnage des échantillonneurs, les aspects de contrôle qualité...

3.2 APPLICATION DES EIP DANS DES SEDIMENTS/SOLS CONTAMINES POUR DES ETUDES D'EXPOSITION

L'application combinée des échantillonneurs passifs et des bioessais *in vitro* et *in vivo* a fait ses preuves dans différentes études portant sur les eaux des rivières, des estuaires, les

eaux usées et les eaux marines offshore (Escher *et al.*, 2006 ; Muller *et al.*, 2007 ; Harman *et al.*, 2010 ; Emelogu *et al.*, 2013). Parallèlement aux études menées dans l'eau, la caractérisation de la toxicité (globale) des sédiments présente de nombreux enjeux pour les scientifiques et les gestionnaires de l'eau, afin d'évaluer notamment l'effet toxique de composés chimiques non suivis dans les programmes de surveillance, d'identifier les sources de contaminants et de renforcer les connaissances sur le lien entre les contaminants et l'état écologique.

Deux exemples concrets d'application sont présentés dans la suite : une première étude sur l'évaluation de la bioaccessibilité des contaminants hydrophobes dans les sols (Arp *et al.*, 2014) et une seconde sur l'évaluation de la toxicité de sédiments marins (Vethaak *et al.*, 2017). Les approches présentées sont applicables aussi bien pour des études dans les sols ou les sédiments.

Biodisponibilité et Bioaccumulation de composés aromatiques polycycliques (Arp *et al.* 2014)

Dans cette étude, des échantillonneurs passifs de type polyoxyméthylène (POM) ont été exposés dans 21 sols historiquement contaminés afin de mesurer les concentrations bioaccessibles en composés aromatiques polycycliques (PAC) : 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), 11 dérivés oxygénés et 4 dérivés azotés de HAP. Les POM sont exposés au laboratoire dans les 21 sols prélevés pendant 28 jours afin d'atteindre l'équilibre (Hawthorne *et al.*, 2011 ; Josefsson *et al.*, 2015).

Parallèlement à ces mesures, les concentrations en PAC dans des vers de terre exposés à ces mêmes sols contaminés ont été mesurées. Ces concentrations ont été rapportées aux teneurs en lipides (C_{lipid}), le mécanisme prédominant de toxicité des HAP dans les vers de terre étant lié à leur accumulation dans les tissus lipidiques.

Les résultats montrent de bonnes corrélations entre les concentrations mesurées dans vers de terre (C_{lipid}) et les concentrations en contaminants dissous libres calculées à partir des concentrations accumulées dans les membranes en POM (C_{pw}) (Figure 4).

L'étude démontre donc le potentiel de l'échantillonnage passif avec des membranes en POM à prédire les concentrations bioaccumulables par les vers de terre et que cette méthode constitue une alternative pertinente aux essais de bioaccumulation classiquement menés avec du matériel biologique.

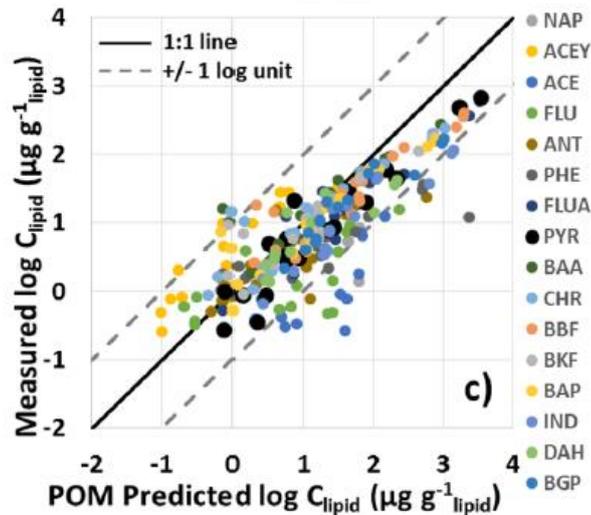


Figure 4 : Valeurs des concentrations en PAC dans les vers de terre mesurées expérimentalement exprimées en log ($\log C_{lipid}$) vs. valeurs des concentrations en PAC dans les vers de terre prédites à partir des concentrations accumulées par les échantillonneurs passifs POM exprimées en log. (NAP= naphthalène, ACEY= acénaphtylène, ACE= acénaphthène, FLU= fluorène, ANT= anthracène, PHE= phénanthrène, FLUA= fluoranthène, PYR= pyrène, BAA= benz(a)anthracène, CHR= chrysène, BBF= benzo(b)fluoranthène, BKF= benzo(k)fluoranthène, BAP= benzo(a)pyrène, IND= indéno(1,2,3-cd)pyrène, DAH= dibenz(a,h)anthracène, BGP= benzo(.,h,i)perylène)

Ecotoxicité de sédiments marins (Vethaak et al., 2017)

Dans cette étude, la toxicité des sédiments marins est évaluée au laboratoire aux travers de tests éco-toxicologiques couplés à l'utilisation *ex-situ* d'échantillonneurs passifs. Des échantillonneurs passifs de type membrane silicone ont ainsi été exposés sous agitation pendant 4 à 5 mois à trois sédiments collectés en zone portuaire, estuarienne et en milieu marin. A partir des concentrations accumulées dans les membranes silicones, les concentrations en polychlorobiphényles (PCB) et en Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) disponibles dans l'eau interstitielle ont été estimées (Smedes *et al.*, 2013). Parallèlement, des extractions totales des sédiments ont été menées pour collecter la concentration totale en contaminant dans les sédiments.

Les tests éco-toxicologiques sont réalisés sur 5 bioessais *in vitro* (DR-Luc bioassay, ER-Luc bioassay, AR-EcoScreen bioassay, T4-transthyretin (TTR) binding competition assay et *Vibrio fischeri* bioluminescence bioassay) sur 1 bioessai *in vivo* (embryo test et oursin) à partir des extraits totaux des sédiments ou des extraits issus des échantillonneurs passifs (eau interstitielle).

Bien que les concentrations en HAP disponibles soient significativement inférieures aux concentrations totales extraites dans les sédiments, les concentrations en PCB sont proches voire équivalentes selon les molécules. Les 5 bio-essais montrent un effet aussi bien des extraits totaux de sédiments que des extraits issus des échantillonneurs passifs. Pour expliquer cette même réponse écotoxicologique des deux types d'extraits testés, les auteurs invoquent deux hypothèses. La première serait liée à une perte de composés à effets écotoxiques lors de l'étape de purification des extraits totaux, étape qui n'a pas été mise en œuvre pour les extraits d'échantillonneurs passifs. La seconde serait que la concentration disponible aurait été sous-estimée en lien avec un phénomène d'appauvrissement du

sédiment dans les échantillonneurs passifs, pourtant supposé nul initialement. L'étude est par ailleurs limitée par le nombre de substances ciblées dans les deux types d'extraits, qui ne permet pas de trancher clairement sur la comparaison (des composés non mesurés mais présents ont pu influencer sur les tests écotoxicologiques).

Néanmoins, cette étude montre clairement l'intérêt d'utiliser les échantillonneurs passifs dans les études écotoxicologiques. Ils permettent d'accéder à la concentration disponible en contaminants et ainsi de dimensionner les expérimentations de toxicité pour un niveau d'exposition des organismes proches des concentrations du milieu.

3.3 APPLICATION DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS DANS L'EVALUATION DES RISQUES :

Les études qui suivent illustrent différents exemples dans lesquels les échantillonneurs passifs ont été utilisés pour évaluer le risque environnemental d'une contamination en composés organiques apolaires à partir de la mesure de la concentration dans l'eau poreuse.

Transfert diffusif de HAP à l'interface eau-sédiment (Belles *et al.*, 2017)

Les échantillonneurs passifs sont utilisés dans cette étude pour caractériser le transport diffusif de HAP à l'interface eau-sédiment dans un bassin d'orage dans le Nord de la France.

Des échantillonneurs passifs de type polyéthylène (PE) ont été installés *in situ* à l'interface eau-sédiment, sur deux localisations dans le bassin d'orage (sites A et B). Pour chaque site, deux échantillonneurs passifs ont été enfoncés dans les sédiments à 44 cm de profondeur permettant de collecter les gradients de concentrations en HAP dans l'eau interstitielle des sédiments entre 0 et 44 cm de profondeur et dans la colonne d'eau entre 0 et 13 cm au-dessus de l'interface eau-sédiment. Immédiatement après la période d'exposition de 21 jours, les échantillonneurs passifs ont été découpés tous les centimètres. Les concentrations le long du profil eau-sédiment (entre +13 et -44 cm) sont présentées dans la Figure 5.

La concentration en fluorène est constante dans la colonne de sédiment et dans la colonne d'eau. Un gradient de concentration est uniquement observé dans les 9 premiers centimètres de la colonne de sédiment. A l'inverse, dans les sédiments le fluoranthène et le pyrène présentent un gradient croissant de concentration allant avec la profondeur (de $3,2 \pm 0,1$ et $3,0 \pm 0,7$ ng/L, respectivement, à 10 cm de profondeur et jusqu'à $5,6 \pm 1,4$ et $6,4 \pm 0,4$ ng/L, respectivement, à 44 cm de profondeur). Au cours de la période d'échantillonnage, les plus fortes concentrations en fluorène, fluoranthène et pyrène sont observées dans les sédiments plutôt que dans la colonne d'eau.

Ces gradients de concentrations dans les sédiments ont été complétés par des mesures de diffusion de traceurs dans l'eau interstitielle des sédiments. A partir de ces traçages, un modèle de flux diffusif des concentrations en HAP dans les sédiments est présenté. Le flux diffusif depuis les couches de sédiments en profondeur vers la surface est très faible alors que pour les couches en surface, ce flux est beaucoup plus important. Par conséquent, les HAP stockées dans les premiers centimètres de sédiments sous l'interface eau-sédiment ont tendance à diffuser vers la colonne d'eau.

Grâce à la méthode proposée dans cette étude, le flux de HAP à l'interface eau-sédiment est mesuré directement à l'aide d'une série de points de concentration dans le milieu plutôt qu'à partir d'estimations de constantes (comme l'épaisseur de la couche diffusive par exemple). De ce fait, l'échantillonnage passif représente un outil innovant et une avancée majeure dans la caractérisation de la mobilité de polluants, en particulier pour le cas d'interface solide-liquide complexe à étudier.

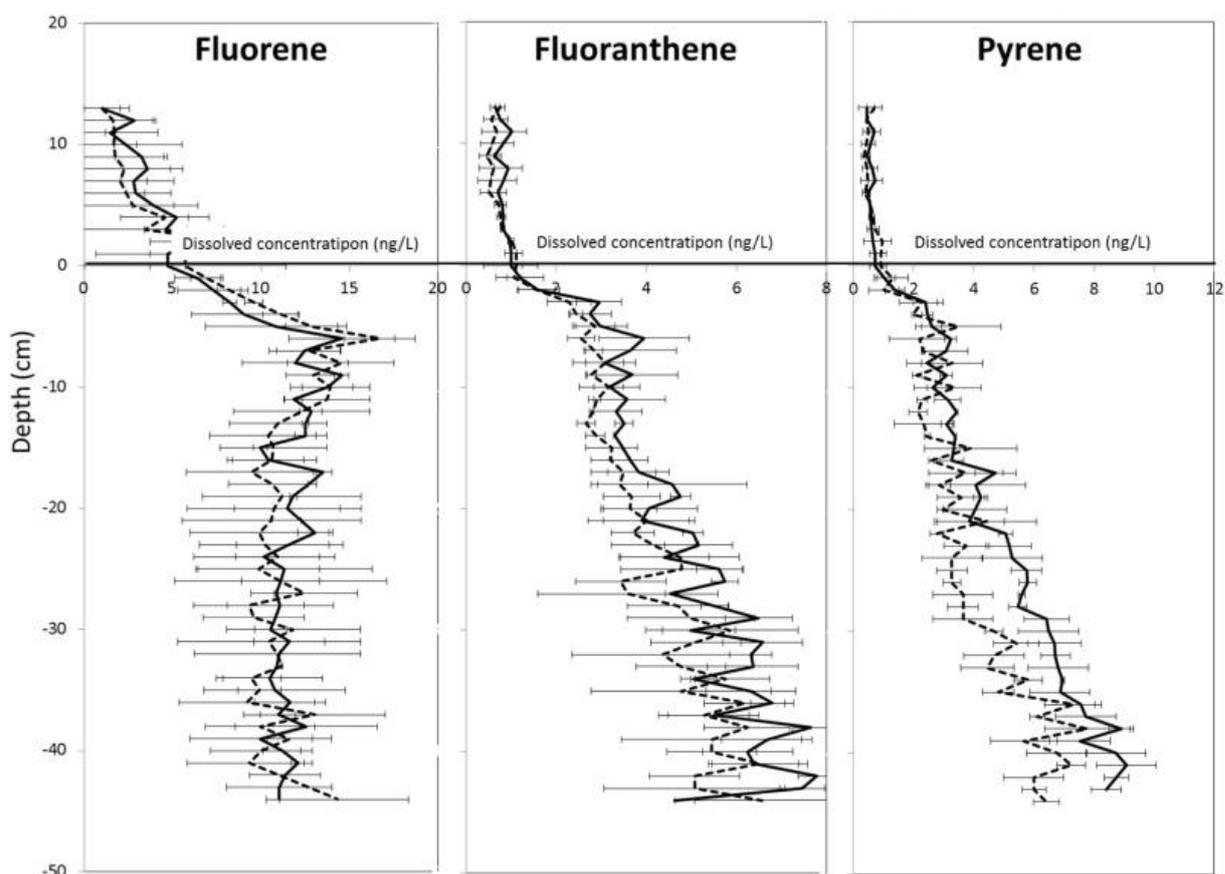


Figure 5 : Gradient de concentrations dissoutes en fluorène, fluoranthène et pyrène depuis la colonne d'eau jusqu'en profondeur dans les sédiments (+ 13 à - 44 cm). Les lignes pleines et en pointillés correspondent au gradient de concentration respectivement sur les sites A et B. Les barres d'erreur représentent l'écart à la moyenne des deux échantillonneurs passifs exposés sur chaque site.

Mobilité de composés organiques apolaires dans des sols contaminés (Enell *et al.*, 2016)

Les échantillonneurs passifs sont ici utilisés comme un outil d'évaluation du mode de transport des contaminants organiques apolaires (i.e. sous forme dissoute et/ou particulaire). Dans un sol historiquement contaminé, la mobilité de certains composés aromatiques polycycliques (HAP, HAP oxygénés, et composés aromatiques hétérocycliques contenant un azote), ainsi que leur distribution entre l'eau interstitielle, le carbone organique dissous et les colloïdes sont recherchés. Pour ce faire, sont combinés expérimentalement des essais de percolation en colonne (leaching) ainsi que des mesures par échantillonneurs passifs. Les tests de leaching permettent de mesurer les concentrations en composés organiques dissous et associés aux colloïdes et/ou aux particules en solution ($C_{pw,leach}$). Les échantillonneurs passifs permettent quant à eux une mesure de la

concentration en composés dissous uniquement ($C_{pw,free}$). Les échantillonneurs passifs sont exposés pendant 28 jours au laboratoire avec les différents échantillons de sols contaminés (10 sols).

A l'issue des expérimentations, le ratio $C_{pw,leach} / C_{pw,free}$ pour chaque composé renseigne sur les voies de transport dans les sols. Lorsque ce rapport est supérieur à 1, le transport du composé se fait à la fois sous forme dissoute et particulaire. Lorsque ce rapport est égal à 1, le transport est uniquement réalisé sous forme dissoute. Ce ratio $C_{pw,leach} / C_{pw,free}$ augmente avec l'augmentation du coefficient de partage octanol-eau, K_{ow} , des composés, c'est-à-dire avec la diminution de la solubilité dans l'eau (Figure 6). Plusieurs coefficients de distribution du contaminant sont ainsi calculés à partir des concentrations $C_{pw,leach}$ et $C_{pw,free}$: le coefficient de distribution entre la phase dissoute et la concentration totale en carbone organique dans les sols K_{TOC} , le coefficient de distribution entre la phase dissoute et la concentration en carbone organique particulaire, K_{POC} , et le coefficient de distribution entre la phase dissoute et la concentration en carbone organique dissous, K_{DOC} .

La combinaison des études de percolation avec les échantillonneurs passifs au laboratoire permet un apport d'informations sur le risque de transfert des composés aromatiques polycycliques, et sur des contaminants organiques apolaires plus généralement. En mesurant à la fois les concentrations $C_{pw,free}$ (avec les échantillonneurs passifs) et $C_{pw,leach}$ (avec les tests de leaching), l'évaluation des risques peut tenir compte à la fois de la biodisponibilité des PACs et du risque de contamination des eaux souterraines et de surface.

Pour ce type d'étude de transfert, les échantillonneurs passifs POM présentent de réels avantages :

- faible coût ;
- gain de temps par rapport à des études de leaching ;
- besoin limité en matériel (vials en verre, bande POM, agitateur) ;
- meilleure estimation du coefficient de partage eau/ carbone organique pour un composé (K_{DOC}) qu'avec le test de percolation car la concentration dissoute réelle est mesurée ;
- couplés avec des études de leaching, les POM permettent de discriminer la part du transport dissous et du transport particulaire

Néanmoins, l'utilisation seule des échantillonneurs passifs dans une étude de transfert ne permet d'établir qu'une vision initiale du risque et nécessite d'être affinée par des mesures *in situ* lysimétriques par exemple. Actuellement, son application comporte certaines limites, notamment concernant les conditions de saturation utilisées dans le test qui ne sont pas représentatives des conditions de teneur en eau dans la zone non saturée. D'autre part, ce test *ex-situ* modifie la structure du sol et modifie la surface exposée aux contaminants pour les processus de leaching et d'équilibre. De futurs travaux sont à développer pour mieux comprendre comment étendre ces tests *ex-situ* à des tests *in-situ*.

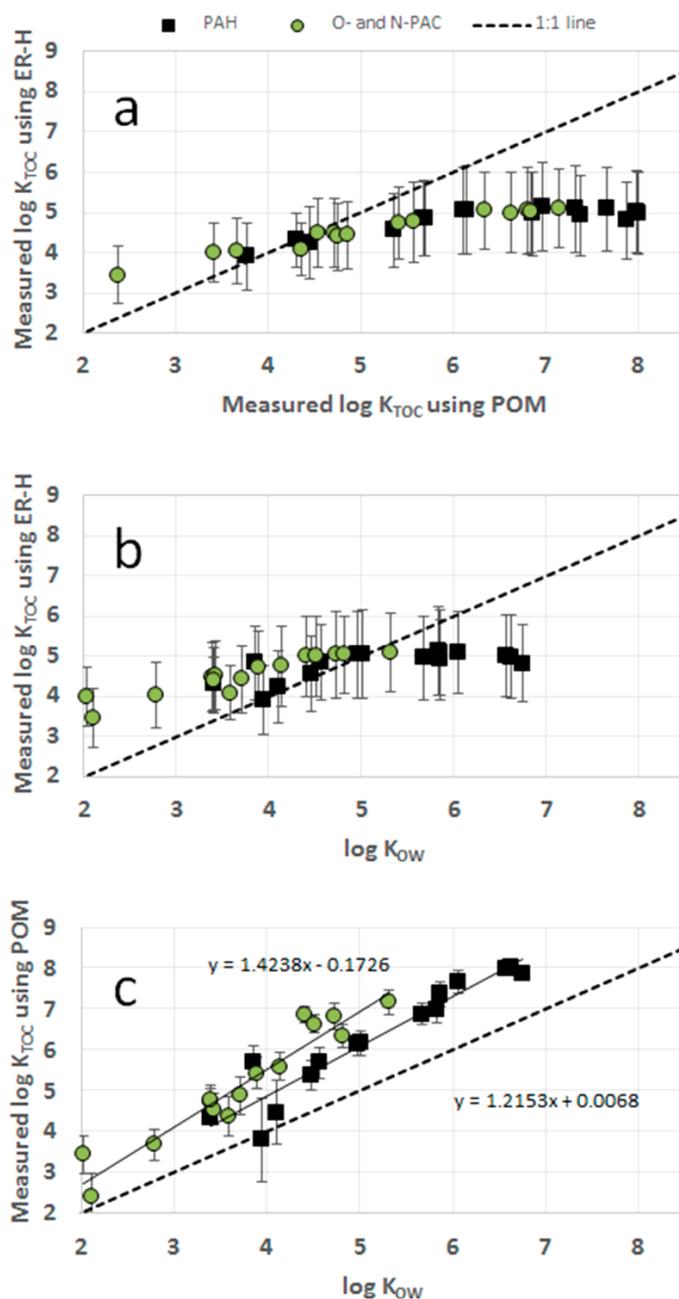


Figure 6 : a) Valeurs de log K_{TOC} calculées (L/kg_{TOC}) pour les composés aromatiques polycycliques en utilisation les concentrations C_{pw,leach} vs. celles dérivées des concentrations C_{pw,free} (POM), b) valeurs de log K_{TOC} dérivées des concentrations C_{pw,free} (POM) vs. les valeurs de logK_{OW}, et c) valeurs de log K_{TOC} dérivées des concentrations C_{pw,leach} vs. les valeurs de logK_{OW}. Les barres d'erreur représentent l'écart type autour des valeurs moyennes pour les tests de leaching (n=16) ou les échantillonnages passifs (POM, n=16)

3.4 ÉVALUATION DES RISQUES POUR LES SOLS CONTAMINÉS DANS UN CADRE REGLEMENTAIRE : EXEMPLE DES PAYS-BAS (Brand *et al.*, 2013)

Au Pays-Bas, l'évaluation des risques pour les sols contaminés est basée sur la détermination de la concentration totale en contaminant. Si cette mesure dépasse les normes de Qualité des Sols, le besoin de remédiation est évalué. Basé sur le fait que la

concentration totale en contaminant n'est pas un paramètre suffisamment précis dans l'évaluation des risques, les auteurs mettent en avant le besoin d'intégrer la notion de fraction biodisponible dans le cadre réglementaire. Cette fraction biodisponible est décrite selon deux approches ; une fraction directement disponible (« actually available ») qui représente la concentration en contaminants biodisponible dans les sols via la solution du sol, et une fraction potentiellement disponible (« potentially available ») qui représente la concentration en contaminants disponible à long terme adsorbée sur les particules de sol (Figure 7).

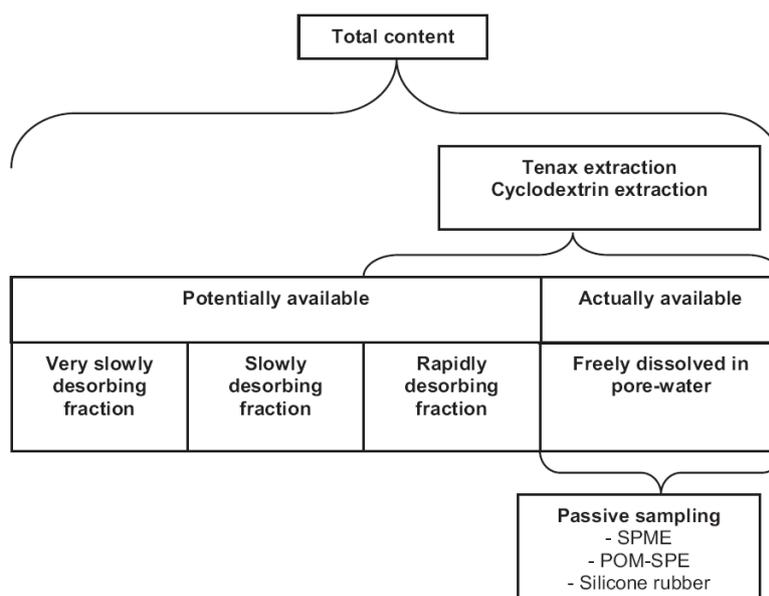


Figure 7 : Lien entre les méthodes analytiques et les concentrations mesurées dans les sols : concentrations potentiellement disponible et concentration directement disponibles.

Brand *et al.* 2009 ont recherché s'il existait des techniques analytiques disponibles capables de mesurer ce concept de biodisponibilité et qui seraient suffisamment développées pour être intégrés dans l'évaluation des risques des sols contaminés dans un cadre réglementaire. Les résultats de ces recherches ont été présentés dans un congrès réunissant différents experts sur la biodisponibilité et sur la réglementation des Pays-Bas. Au terme des échanges, les échantillonneurs passifs ont été retenus parmi les deux techniques analytiques appropriées (la seconde étant des phases sorbantes fortes utilisées avec des extractions Tenax ou cyclodextrine) qui répondent simultanément à différents critères, que sont :

- **une large gamme d'applicabilité** (c'est-à-dire applicable à plus d'un type d'organisme, à plus d'un type de sol, à plus d'un type de contaminant et possibilité de l'intégrer dans une procédure standardisée au laboratoire),
- **l'utilisation en routine,**
- **une valeur ajoutée par rapport à la concentration totale classiquement mesurée** (c'est-à-dire rapport entre le coût et la pertinence des informations apportées sur la disponibilité des contaminants),

- **la validation des effets toxiques à l'échelle de l'écosystème** (c'est-à-dire la nécessité que le lien entre la concentration mesurée et la concentration toxique ait été établie)
- **et l'applicabilité à des systèmes d'évaluation portant sur d'autres risques que ceux écotoxicologiques** comme par exemple la disponibilité chimique des contaminants dans le risque de transfert vers les souterraines.

Trois types d'échantillonneurs passifs ont été retenus, les SPME (Solid Phase Micro Extraction), les POM-SPE (Polyoxymethylene Solid Phase Extraction) et les bandes de silicone.

Un exemple d'application est présenté pour un site contaminé aux Pays-Bas pour lesquels les concentrations totales en contaminants dans les sols sont connues. Lorsque la réglementation est appliquée, c'est-à-dire en utilisant les valeurs totales en contaminants dans les sols, les deux sols nécessitent une remédiation (concentrations supérieures à la valeur seuil d'intervention de 100 µg/kg). A l'inverse, lorsque la valeur de concentration en contaminants utilisée est issue d'une extraction Tenax (extraction pendant 6h), et représente donc une concentration biodisponible, seul un des deux sites requiert un processus de remédiation. Les concentrations biodisponibles sont en effet inférieures aux concentrations totales (45 vs 150 µg/kg et 213 vs 230 µg/kg respectivement pour chacun des sols). Pour un des sites, la concentration biodisponible ne constitue seulement que 30 % de la concentration totale.

Les auteurs présentent alors une représentation schématique de la procédure à suivre dans le cadre de l'évaluation des risques pour les sols contaminés en considérant la biodisponibilité des contaminants (Figure 8).

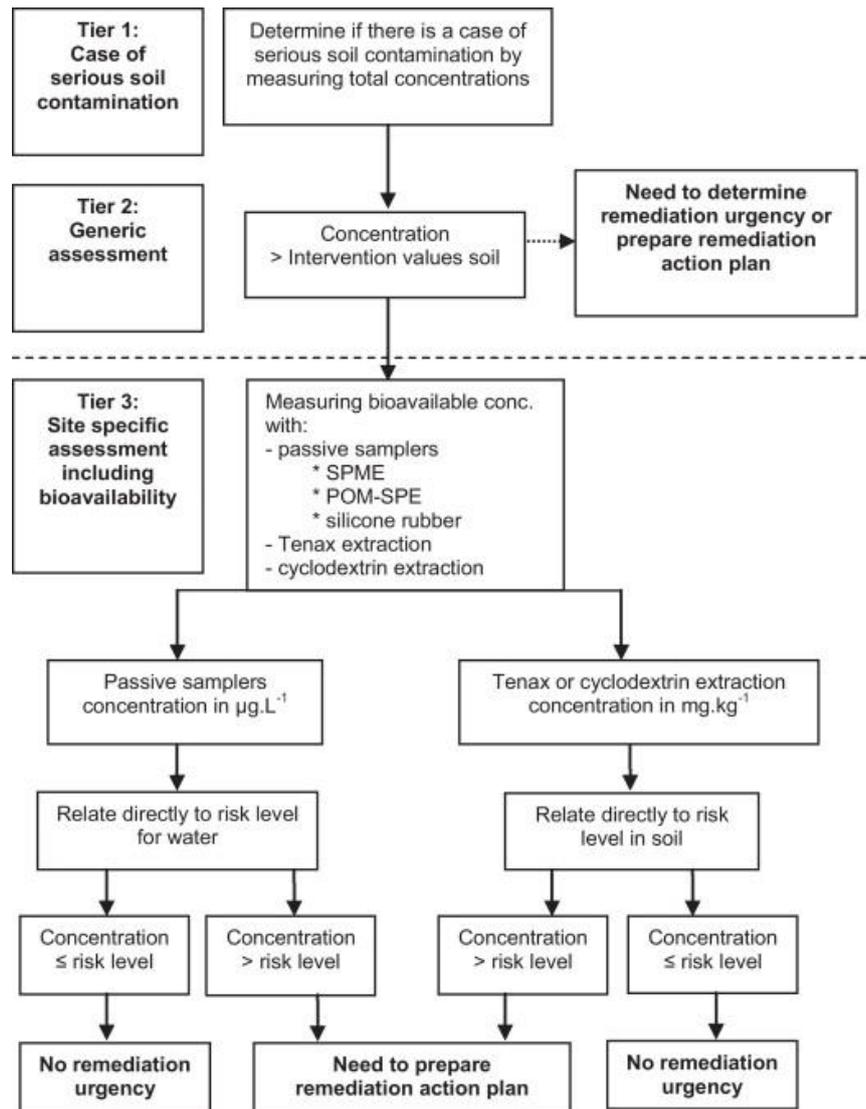


Figure 8 : Méthode pour prendre en compte la biodisponibilité dans l'évaluation réglementaire des sols contaminés dans l'évaluation réglementaire des sols contaminés

L'implémentation de la biodisponibilité dans l'évaluation des sols contaminés fait l'objet d'un groupe de travail au sein de l'Organisation Internationale pour la Standardisation (ISO), « Bioavailability » (ISO/TC190/SC7/WG8), qui vise à proposer des protocoles harmonisés pour l'utilisation des échantillonneurs passifs dans les sols et sédiments.

3.5 BESOINS EN RECHERCHES ET RECOMMANDATIONS (Greenberg *et al.*, 2014 ; Parketon *et al.* 2014 ; Ghosh *et al.* 2014 ; Booij *et al.*, 2016)

Tous ces travaux et ces ateliers illustrent bien le potentiel de l'échantillonnage passif pour le suivi des contaminants organiques dans les sédiments. Le principal frein à leur utilisation dans un cadre réglementaire vient du manque d'harmonisation des pratiques et de la disponibilité de paramètres d'étalonnage fiables tels que les coefficients de partage échantillonneur-eau pour un nombre varié de contaminants.

Cependant, la récente publication de plusieurs documents va sûrement conduire à de rapides progrès et apporter un élan nouveau dans la promotion et l'avancée de ces outils:

- un guide méthodologique pour l'établissement de ces coefficients de partage polymère-eau (Booij *et al.*, 2017)
- un guide méthodologique pour l'utilisation d'échantillonneur passif dans les sédiments (aspects pratiques sur le terrain, en laboratoire, et modes de calculs) (US-EPA 2017)
- les résultats d'un exercice d'intercomparaison à large échelle sur l'utilisation d'échantillonneurs passifs dans les sédiments (Jonker *et al.* 2018)

4. REFERENCES

Apell, J. N. and P. M. Gschwend (2016). "In situ passive sampling of sediments in the Lower Duwamish Waterway Superfund site: Replicability, comparison with ex situ measurements, and use of data." *Environmental Pollution*, 218: 95-101.

Arp, H.P.H., Breedveld, G.D., Cornelissen, G. (2009). Estimating the in situ sediment-porewater distribution of PAHs and chlorinated aromatic hydrocarbons in anthropogenic impacted sediments. *Environmental Science and Technology*, 43: 5576-85.

Arp, H.P.H., Lundstedt, S., Josefsson, S., Cornelissen, G., Enell, A., Allard, A.S., and Kleja D.B. (2014). Native Oxy-PAHs, N-PACs, and PAHs in Historically Contaminated Soils from Sweden, Belgium, and France: Their Soil-Porewater Partitioning Behavior, Bioaccumulation in *Enchytraeus crypticus*, and Bioavailability. *Environmental Science and Technology*, 48(19): 11187-11195.

Belfroid, A. C.; Sijm, D. T. H. M.; Gestel, C. A. M. V.(1996). Bioavailability and toxicokinetics of hydrophobic aromatic compounds in benthic and terrestrial invertebrates. *Environmental Revue*, 4 (4): 276-299.

Belles, A., Alary C., Criquet, J., Ivanovsky, A., Billon, G. (2017). Assessing the transport of PAH in the surficial sediment layer by passive sampler approach. *Science of the Total Environment*, 579: 72-81.

Belzile, N., R. R. De Vitre, et al. (1989). "In situ collection of diagenetic iron and manganese oxyhydroxides from natural sediments." *Nature*, 340 (6232): 376-377.

Bergknut, M.; Sehlin, E.; Lundstedt, S.; Andersson, P. L.; Haglund, P.; Tysklind, M. (2007). Comparison of techniques for estimating PAH bioavailability: Uptake in *Eisenia fetida*, passive samplers and leaching using various solvents and additives. *Environmental Pollution*, 145 (1): 154-160.

Booij, K., Robinson, C. D., Burgess, R. M., Mayer, P., Roberts, C. A., Ahrens, L., Allan, I. J., et al. (2016). Passive sampling in regulatory chemical monitoring of nonpolar organic compounds in the aquatic environment. *Environmental Science and Technology*, 50: 3-17.

- Booij K., Smedes F., Allan I.J. (2017). Guidelines for determining polymer-water and polymer-polymer partition coefficients of organic compounds. ICES Techniques in Marine Environmental Sciences. No. 61. 32 p.
- Brand, E., Peijnenburg, W.J.G.M., Groenenberg, B., Vink, J., Lijzen, J.P.A., Ten Hulscher, D., Jonker, M.T.O., Römkens, P., Roex, E. (2009). Towards implementation of bioavailability measurements in the Dutch regulatory framework. National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), Bilthoven, the Netherlands RIVM Report No. 701711 084.
- Brand, E., Lijzen, J., Peijnenburg, W., Swartjes, F. (2013). Possibilities of implementation of bioavailability methods for organic contaminants in the Dutch Soil Quality Assessment Framework. *Journal of Hazardous Materials*, 261: 833-839.
- Burton Jr, G. A. (2010). "Metal bioavailability and toxicity in sediments." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40 (9-10): 852-907.
- Chappaz, A., C. Gobeil, et al. (2008). "Sequestration mechanisms and anthropogenic inputs of rhenium in sediments from Eastern Canada lakes." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(24): 6027-6036.
- Chappaz, A., C. Gobeil, et al. (2010). "Controls on uranium distribution in lake sediments." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74 (1): 203-214.
- Cornelissen G, Gustafsson O, Bucheli TD, Jonker MTO, Koelmans AA, Van Noort PCM. (2005) Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation and biodegradation. *Environmental Science and Technology*;39: 6881–95.
- Couture, R. M., C. Gobeil, et al. (2010). "Arsenic, iron and sulfur co-diagenesis in lake sediments." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74 (4): 1238-1255.
- Dabrin, A., C. L. Durand, et al. (2012). "Coupling geochemical and biological approaches to assess the availability of cadmium in freshwater sediment." *Science of the Total Environment*, 424: 308-315.
- Davison, W., G. W. Grime, et al. (1991). "Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimetre resolution." *Nature*, 352 (6333): 323-325.
- Davison, W. and H. Zhang (1994). "In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels." *Nature*, 367 (6463): 546-548.
- Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. JO L 327 du 22.12.2000 p. 73.
- Directive 2008/56/CE du parlement européen et du conseil du 17 juin 2008 établissant un cadre d'action communautaire dans le domaine de la politique pour le milieu marin (directive-cadre « stratégie pour le milieu marin »). JO L 164 du 25.6.2008, p.19.

- Di Toro, D. M., H. E. Allen, et al. (2001). "Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical basis." *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20 (10): 2383-2396.
- Di Toro, D. M., J. A. McGrath, et al. (2005). "Predicting sediment metal toxicity using a sediment biotic ligand model: Methodology and initial application." *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (10): 2410-2427.
- Emelogu, E.S., Pollard, P., Dymond, P., Robinson, C.D., Webster, L., McKenzie, C., Dobson, J., Bresnan, E., Moffat, C.F. (2013). Occurrence and potential combined toxicity of dissolved organic contaminants in the Forth estuary and Firth of Forth, Scotland assessed using passive samplers and an algal toxicity test. *Science of the Total Environment*, 461: 230-239.
- Enell A., Lundstedt S., Arp H.P.H., Josefsson S., Cornelissen G., Wik O., and Kleja D.B. (2016). Combining Leaching and Passive Sampling To Measure the Mobility and Distribution between Porewater, DOC, and Colloids of Native Oxy-PAHs, N-PACs, and PAHs in Historically Contaminated Soil. *Environmental Science and Technology*, 50: 11797-11805.
- Escher, B. I., Quayle, P., Muller, R., Schreiber, U., Mueller, J. F. (2006). Passive sampling of herbicides combined with effect analysis in algae using a novel high-throughput phytotoxicity assay (Maxi-Imaging-PAM). *Journal of Environmental Monitoring*, 456-464.
- Feyte, S., C. Gobeil, *et al.* (2012). "Mercury dynamics in lake sediments." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 82: 92-112.
- Fortin, D., G. G. Leppard, *et al.* (1993). "Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57 (18): 4391-4404.
- Gomez-Eyles, J. L.; Jonker, M. T. O.; Hodson, M. E.; Collins, C. D. (2012) Passive samplers provide a better prediction of PAH bioaccumulation in earthworms and plant roots than exhaustive, mild solvent, and cyclodextrin extractions. *Environmental Science and Technology*, 46 (2): 962-969.
- Ghosh, U.; Driscoll, S. K.; Burgess, R. M.; Jonker, M. T. O.; Reible, D.; Gobas, F.; Choi, Y. J.; Apitz, S. E.; Maruya, K. A.; Gala, W. R.; Mortimer, M.; Beegan, C. (2014) Passive sampling methods for contaminated sediments: Practical guidance for selection, calibration, and implementation. *Integrated Environmental Assessment Management*, 10: 210-223.
- Greenberg, M. S.; Chapman, M. S.; Allan, I. J.; Anderson, K. A.; Apitz, S. E.; Beegan, C.; Bridges, T. S.; Brown, S. S.; Cargill IV, J. G.; McCulloch, M. C.; Menzie, C. A.; Shine, J. P.; Parkerton, T. F. (2014). Passive sampling methods for contaminated sediments: Risk assessment and management. *Integrated Environmental Assessment Management*, 10: 224-236.
- Harman, C., Farmen, E., Tollefsen, K.E., (2010). Monitoring North Sea oil production discharges using passive sampling devices coupled with in vitro bioassay techniques. *Journal of Environmental Monitoring*, 12: 1699-1708.

- Harper, M. P., W. Davison, *et al.* (1998). "Temporal, spatial, and resolution constraints for in situ sampling devices using diffusional equilibration: Dialysis and DET." *Environmental Science and Technology*, 31(11): 3110-3119.
- Harper, M. P., W. Davison, *et al.* (2000). "DIFS - A modelling and simulation tool for DGT induced trace metal remobilisation in sediments and soils." *Environmental Modelling and Software*, 15(1): 55-66.
- Hawthorne, S. B.; Jonker, M. T. O.; van der Heijden, S. A.; Grabanski, C. B.; Azzolina, N. A.; Miller, D. J. (2011). Measuring picogram per liter concentrations of freely dissolved parent and alkyl PAHs (PAH- 34), using passive sampling with polyoxymethylene. *Anal. Chem.*, 83 (17): 6754–6761.
- Hesslein, R. H. (1976). "An in situ sampler for close interval pore water studies." *Limnology and Oceanography*, 21(6): 912-914.
- Jonker, M. T. O.; van der Heijden, S. A.; Kreitinger, J. P.; Hawthorne, S. B. (2007). Predicting PAH bioaccumulation and toxicity in earthworms exposed to manufactured gas plant soils with solid-phase microextraction. *Environmental Science and Technology*, 41 (21): 7472–7478.
- Jonker M. T. O., van der Heijden S. A., Adelman D., Apell J. N., Burgess R. M., Choi Y., *et al.* (2018). Advancing the Use of Passive Sampling in Risk Assessment and Management of Sediments Contaminated with Hydrophobic Organic Chemicals: Results of an International Ex Situ Passive Sampling Interlaboratory Comparison. *Environmental Science and Technology*, 52: 3574–3582
- Josefsson, S., Arp, H. P. H., Kleja, D. B., Enell, A., Lundstedt, S., (2015). Determination of POM-water partition coefficients for oxy-PAHs and PAHs. *Chemosphere*, 119: 1268-1274.
- Koelmans, A.A., Jonker, M.T.O., Cornelissen, G, Bucheli, .TD, Van Noort, P.C.M., Gustafsson, O. (2006) Black carbon: the reverse of its dark side. *Chemosphere*, 63: 365-77.
- Koelmans, A.A, Kaag, K., Sneekes, A., Peeter, E.T.H.M. (2009). Triple domain in situ sorption modeling of organochlorine pesticides, polychlorobiphenyls, polyaromatic hydrocarbons, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and polychlorinated dibenzofurans in aquatic sediments. *Environmental Science and Technology*, 43:8847-53.
- Luoma, S. N. 1989. Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements? *Hydrobiologia* 176/177: 379-396.
- Luoma, S. N. and P. S. Rainbow (2005). "Why is metal bioaccumulation so variable? Biodynamics as a unifying concept." *Environmental Science and Technology* 39(7): 1921-1931.
- Luthy, R.G., Allen-King, R.M., Brown, D.S., Dzombak, D.A., Fendorf, S.E., Giesy, J.P., Hughes, J.B., Luoma, S.N., Malone, L.A., Menzie, C.A., Roberts, S.M., Ruby, M.V., Schulz, T.W., Smets, B.F., 2003. Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools, and Applications. The National Academie Press, Washington, D.C.

- Lydy, M.J., Landrum, P.F., Oen, A.M.P., Allinson, M., Smedes, F., Hardwood, A.D., Li, H., Maruya, K.A., Liu, J., (2014). Passive sampling methods for contaminated sediments: state of the science for organic contaminants. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 10(2): 167-178.
- Motelica-Heino, M., C. Naylor, *et al.* (2003). "Simultaneous release of metals and sulfide in lacustrine sediment." *Environmental Science and Technology*, 37(19): 4374-4381.
- Muller, R., Tang, J. Y. M., Thier, R. and Mueller, J. F. (2007) Combining passive sampling and toxicity testing for evaluation of mixtures of polar organic chemicals in sewage treatment plant effluent. *Journal of Environmental Monitoring*, 9(1), 104-109.
- Naylor, C., W. Davison, *et al.* (2006). "Potential kinetic availability of metals in sulphidic freshwater sediments." *Science of the Total Environment*, 357(1-3): 208-220.
- Pagès, A., D. T. Welsh, *et al.* (2012). "Diurnal shifts in co-distributions of sulfide and iron(II) and profiles of phosphate and ammonium in the rhizosphere of *Zostera capricorni*." *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 115: 282-290.
- Parkerton, T. F.; Maruya, K. A. (2014) Passive sampling in contaminated sediment assessment: building consensus to improve decision making. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 10, 163-166.
- Peijnenburg, W. J., P. R. Teasdale, *et al.* (2014). "Passive sampling methods for contaminated sediments: state of the science for metals." *Integrated environmental assessment and management*, 10(2): 179-196.
- Pellet, B., O. Geffard, *et al.* (2009). "A model predicting waterborne cadmium bioaccumulation in *gammarus pulex*: the effects of dissolved organic ligands, calcium, and temperature." *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(11): 2434-2442.
- Rathnayake Kankanamge, N., Bennett, W. W., Teasdale, P. R., Huang, J., and Welsh, D. T. (2017) Comparing in situ colorimetric DET and DGT techniques with ex situ core slicing and centrifugation for measuring ferrous iron and dissolved sulfide in coastal sediment pore waters, *Chemosphere*, 188: 119-129.
- Reichenberg, F., Mayer, P., (2006) Two complementary sides of bioavailability: accessibility and chemical activity of organic contaminants in sediments and soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25: 1239-1245.
- Salomons, W. *et al.* Forstner (1984). "Metals in the hydrocycle." *Metals in the hydrocycle*.
- Simkiss, K. *et al.* M. G. Taylor (1989). "Convergence of cellular systems of metal detoxification." *Marine Environmental Research*, 28(1-4): 211-214.
- Smedes, F., Alexander van Vliet, L., Booij, K. (2013) Multi-Ratio Equilibrium Passive Sampling Method to Estimate Accessible and Pore Water Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Sediment. *Environmental Science and Technology*, 47: 510-517.
- Sochaczewski, Ł., W. Tych, *et al.* (2007). "2D DGT induced fluxes in sediments and soils (2D DIFS)." *Environmental Modelling and Software*, 22(1): 14-23.

Swartjes, F. A.; Rutgers, M.; Lijzen, J. P. A.; Janssen, P. J. C. M.; Otte, P. F.; Wintersen, A.; Brand, E.; Posthuma, L. (2012). State of the art of contaminated site management in The Netherlands: Policy framework and risk assessment tools. *Science of the Total Environment*, 427–428 (0): 1–10.

Tessier, A., D. Fortin, et al. (1996). "Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(3): 387-404.

U.S. EPA/SERDP/ESTCP. (2017). Laboratory, Field, and Analytical Procedures for Using Passive Sampling in the Evaluation of Contaminated Sediments: User's Manual. EPA/600/R-16/357. Office of Research and Development, Washington, DC 20460

U.S. EPA. 2001. Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual. EPA 823-B-01-002. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.

Verbruggen, E. M. J. (2012). Environmental risk limits for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): For direct aquatic, benthic, and terrestrial toxicity; RIVM report 607711007/2012, p 339.

Vethaak, A.D., Hamers, T., Martinez-Gomez, C., Kamstra, J.H., de Weert, J., Leonards, P.E.G., Smedes, F. (2017). Toxicity profiling of marine surface sediments: A case study using rapid screening bioassays of exhaustive total extracts, elutriates and passive sampler extracts. *Marine Environmental Research*, 124: 81-91

Warren, L. A., A. Tessier, *et al.* (1998). "Modelling cadmium accumulation by benthic invertebrates in situ: The relative contributions of sediment and overlying water reservoirs to organism cadmium concentrations." *Limnology and Oceanography*, 43(7): 1442-1454.

Zhang, H. et W. Davison (1995). "Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution." *Analytical Chemistry*, 67(19): 3391-3400.