

Séminaire échantillonneurs passifs et méthodes alternatives de prélèvement

Actes et synthèse des discussions

6 février 2008

Nicolas Mazzella* et Marina Coquery**

Département Milieux Aquatiques, Qualité et Rejets

* UR REXB, 50 avenue de Verdun. 33612 Cestas Cedex

**UR QELY, 3bis Quai Chauveau, CP 220, 69336 Lyon Cedex 09

Septembre 2008

Table des matières

PROGRAMME DU MERCREDI 6 FEVRIER 2008	3
CONTEXTE	4
OBJECTIFS DU SEMINAIRE	4
DISCUSSIONS	4
RESUMES DES INTERVENTIONS	7
Utilisation de la SBSE (Stir bar sorptive extraction) associée à la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem pour la détermination de pesticides dans l'eau	8
Proposition d'un composé de référence et de performance afin d'améliorer quantitativement l'échantillonnage des herbicides dans les eaux au moyen de POCIS	9
Couplage capteurs passifs et biotests de toxicité pour la mise en évidence de composés présents en phase dissoute	11
Echantillonneurs passifs et intégratifs : intercomparaisons et validations	12
Suivi de la contamination chimique des masses d'eau : application des techniques d'échantillonnage passif (DGT, SBSE)	13
Utilisation de la DGT pour l'étude du comportement et de la biodisponibilité des métaux en sédiment	14
Echantillonneurs passifs en milieu marin : étude du comportement et surveillance des contaminants organiques hydrophobes.	15
Utilisation de membranes semi-perméable (SPMD) pour la mesure des contaminants organiques hydrophobes dans l'eau.....	17
LISTE DES PARTICIPANTS	19

Programme du mercredi 6 février 2008

9h30 Accueil

10h **Introduction**

Mazzella, N. (Cemagref, UR REBX)

10h15 **Utilisation de la SBSE (Stir bar sorptive extraction) associée à la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem pour la détermination de pesticides dans l'eau**

Yang, X., Margoum, C., Guillemain, C., Coquery, M. (Cemagref, UR QELY)

10h45 **Proposition d'un composé de référence et de performance afin d'améliorer quantitativement l'échantillonnage des herbicides dans les eaux au moyen de POCIS**

Mazzella, N., Lissalde, S., Méchin, B., Delest, B., Delmas, F. (Cemagref, UR REBX)

11h15 **Couplage capteurs passifs et bio-tests de toxicité pour la mise en évidence de composés présents en phase dissoute**

Budzinski, H., Lardy, S., LeMenach, K., Togola, A., Augagneur, S. (ISM-LPTC, Bordeaux 1)

11h45 **Echantillonneurs passifs et intégratifs : inter-comparaisons et validations**

Togola, A. (BRGM)

12h15 Discussion échantillonnage des substances hydrophiles et émergentes : Développements, applications et perspectives.

13h Déjeuner

14h15 **Suivi de la contamination chimique des masses d'eau : application des techniques d'échantillonnage passif (DGT, SBSE)**

Gonzalez J.-L., Guyomarch J., Vuillemin R., Masset J.-F. (Ifremer)

14h45 **Utilisation de la DGT pour l'étude du comportement et de la biodisponibilité des métaux en sédiment**

Roulier, J.-L., Coquery, M. (Cemagref, UR QELY)

15h15 **Echantillonneurs passifs en milieu marin : étude du comportement et surveillance des contaminants organiques hydrophobes**

Tixier, C., Tronczynski, J., Munsch C. (Ifremer)

16h **Utilisation de membranes semi-perméable (SPMD) pour la mesure des contaminants organiques hydrophobes dans l'eau**

Kuhn, E., Gourlay, C. (Cemagref, UR HBAN)

16h30 Discussion échantillonnage des métaux et des substances hydrophobes :

- Bioaccumulation et biodisponibilité.
- Intercalibration et application aux réseaux de surveillance ?

Contexte

Les techniques d'échantillonnage dites passives (échantillonneurs "passifs" ou "intégratifs") telles que les « Diffusive Gradient in Thin Film » (DGT), les « Semi-Permeable Membrane Devices » (SPMD) et, plus récemment, les « Polar Organic Chemical Integrative Sampler » (POCIS) ont été développées afin d'extraire directement *in situ* les contaminants à l'état de traces dans le milieu aquatique (eaux et sédiments). Ces techniques pré-concentrent les contaminants et aboutissent à un échantillonnage intégré dans le temps. Elles permettent ainsi de mieux caractériser l'exposition *in situ* des organismes. Certains dispositifs du type SPMD et DGT permettent de mimer la bioaccumulation et d'accéder, dans une certaine mesure, à la fraction biodisponible des contaminants. Ces techniques sont en fort développement depuis une quinzaine d'années avec la conception de nouveaux dispositifs et la meilleure compréhension des mécanismes impliqués dans l'échantillonnage passif.

Objectifs du séminaire

Ce séminaire aborde les aspects techniques et théoriques de l'échantillonnage passif : types de dispositifs, domaines d'application, limites et intérêts, développements méthodologiques, outils de screening, approches quantitatives et amélioration de la représentativité *in situ*, modélisation et compréhension des mécanismes, etc. Des applications environnementales *in situ* sont présentées (ex : couplage entre l'échantillonnage intégré et les bioessais, essais inter-laboratoires). Les présentations couvrent les principaux dispositifs (SPMD, DGT, POCIS et SBSE (Stir bar sorptive extraction)) avec un rappel des généralités (bref état de l'art) et l'exposé d'applications et de développements récents et innovants. Ce séminaire s'adresse aux chercheurs et étudiants ainsi qu'aux utilisateurs finaux (ex : réseaux de surveillance DCE). Il fait suite au premier séminaire sur « les échantillonneurs intégratifs de terrain appliqués aux contaminants organiques » organisé au Cemagref de Lyon le 23 novembre 2005. Ce séminaire a été organisé par le Cemagref et il s'inscrit dans le cadre du programme de travail d'AQUAREF¹. Il s'est tenu le 6 février 2008 au Cemagref de Bordeaux (Cestas) et 52 personnes ont participé.

Discussions

Déploiement *in situ*, représentativité et aspects quantitatifs

Le déploiement des échantillonneurs passifs sur des longues périodes en milieu marin provoque généralement, en plus du biofouling, la détérioration, voire la destruction des membranes. Ceci limite la durée d'exposition dans ce type de milieux (*présentations de Togola et al., et de Gonzalez et al.*).

Lors d'expositions plus courtes ou dans des eaux douces et peu turbides, la plupart des échantillonneurs passifs, et plus particulièrement les SPMD, les LDPE (low-density polyethylene) et les DGT, sont tout de même affectés par le biofouling. Concernant les SPMD et les LDPE, les composés de référence et de performance (PRC) permettent de corriger l'impact du biofouling sur les taux d'échantillonnage et d'améliorer les résultats quantitatifs (*présentations de Kuhn et Gourlay, et de Tixier et al.*). Toutefois la difficulté réside dans le choix des PRC adéquats afin de couvrir une gamme de log K_{ow} suffisamment étendue et représentative des composés

¹ Laboratoire national de référence des eaux et des milieux aquatiques ;

échantillonnés. A noter que les PRC ne permettent que l'amélioration de la justesse et non de la fidélité de la mesure.

D'un point de vue quantitatif, la comparaison entre les techniques classiques d'extraction et les échantillonneurs passifs est parfois délicate. En effet, les techniques de référence de préparation des échantillons (filtration, SPE, etc.) peuvent amener à isoler et à analyser des fractions différentes de celles échantillonnées par les dispositifs (seuils de coupure et affinité différents par exemple).

De plus, pour des composés hydrophobes, la biodisponibilité réelle des contaminants et la fraction échantillonnée par des dispositifs du type SPMD et LDPE ne sont pas toujours corrélées et dépendent de la matrice (teneurs en MES, en acides humiques, etc.). On emploie par exemple le terme SPMD-disponible pour décrire la fraction échantillonnée par ce type de dispositifs (*présentation de Kuhn et Gourlay*).

Les substances hydrophiles (résidus médicamenteux, hormones, pesticides) sont considérées comme étant essentiellement présentes dans la phase dissoute. Les POCIS, de par leur membrane hydrophile et microporeuse, échantillonnent cette phase et par extension la fraction biodisponible. Cependant, les travaux relatifs à la caractérisation de la fraction échantillonnée par ces dispositifs et le lien avec la biodisponibilité n'ont pas été abordés. Les POCIS ont un domaine d'application plus large que ce que l'on pensait initialement (donc pas seulement applicable pour les composés hydrophiles). Ils permettent de concentrer notablement certains composés et peuvent ainsi permettre d'identifier des composés non ciblés, par exemple des métabolites (*présentations de Mazzella et al., et Budzinski et al.*).

Enfin, l'approche basée sur les PRC est actuellement peu développée pour les échantillonneurs passifs renfermant un adsorbant (POCIS, Chemcatchers). Comme pour les SPMD, l'utilisation d'un ou plusieurs PRC est indispensable afin d'accéder à une estimation quantitative plus fiable des concentrations intégrées (*présentation de Mazzella et al.*). Il faut également noter une application prometteuse couplant la fraction échantillonnée par les POCIS avec des biotests (*présentation de Budzinski et al.*). Au lieu de rechercher une liste de composés prédéfinie à l'avance, cette approche permet d'isoler des substances selon leur activité ou mode d'action sur les organismes (par exemple les perturbateurs endocriniens) puis de les identifier.

Opérationnalité et pré-normalisation de certaines techniques

On peut dire qu'à l'heure actuelle ces outils permettent d'obtenir des informations semi-quantitatives sur les concentrations de certains contaminants dans les eaux douces, marines et eaux usées. Ils ne sont donc pas encore applicables pour la surveillance DCE (au sens « stricte ») mais peuvent être complémentaires des outils de surveillance classiques. Dans le cas de la mesure des pesticides dans les eaux de surface, des essais sont en cours pour comparer les concentrations évaluées par POCIS avec celles mesurées par des échantillonnages ponctuels ou hebdomadaires (*Cf. Mazzella et al.*) afin d'apporter des éléments sur la « validation » *in situ* de ces dispositifs. Dans le cas des substances pharmaceutiques, des essais en laboratoire pour vérifier l'effet des conditions du milieu (ex : vitesse de courant, température, salinité) ont montré que les variations de concentrations restaient dans une gamme raisonnable (facteur 5 au maximum) (*Cf. Budzinski et al.*).

Les applications des échantillonneurs passifs pour évaluer la contamination des sédiments sont plus rares et semble-t-il plus difficiles à interpréter (*présentations Roulier et al., et Tixier et al.*). Il serait pourtant important de démontrer l'applicabilité de tels outils pour avancer sur la connaissance des apports secondaires de contaminants à partir des sédiments (ex : métaux, PCB).

Il serait utile que les développeurs de ces techniques produisent des fiches de description par outil de mesure, avec la description du mode d'utilisation (mise en place concrète sur le terrain, durée d'exposition recommandée, etc.), de la validation effectuée, des molécules et type d'eaux

ciblées (domaine d'application), ainsi que des LQ et reproductibilité obtenues dans les conditions opératoires décrites. Ceci devrait être fait dans le cadre des travaux d'AQUAREF.

La normalisation est une étape essentielle afin rendre les échantillonneurs passifs opérationnels dans le cadre des réseaux de surveillance et le suivi continu de la qualité des milieux aquatiques. Une normalisation est en cours au niveau européen avec un projet basé sur le premier «Technical Guidance»-PAS 61 : 2006 (Grande-Bretagne) présenté par l'Université de Portsmouth au BSI (*présentation de Togola et al.*). Il s'agit d'un guide assez général sur les précautions à prendre lors de la préparation, du déploiement in situ et de la récupération des échantillonneurs passifs. Les aspects assurance et contrôle qualité sont explicités mais il n'y a aucune recommandation sur l'étalonnage et la validation des dispositifs. De plus, le document ne détaille pas le fonctionnement et les spécificités des principaux échantillonneurs passifs existants (DGT, SPMD, POCIS, Chemcatchers, Mesco et LDPE). Ce document devrait donc être complété pour être vraiment utile.

Une étude d'intercalibration relative aux LDPE en milieu marin (pour les HAP notamment) a été présentée par *Tixier et al.* Ce type d'exercice pourrait être étendu à d'autres dispositifs dans le cadre d'une pré-normalisation. Des essais sont prévus dans le cadre des activités de Quasimeme².

Le besoin d'organiser des essais d'intercomparaison en France a également été discuté : à organiser pour les couples contaminants/outils les plus avancés. L'idée de la mise en place d'une plateforme expérimentale commune pour les essais des dispositifs (dispositifs avec alimentation en continue) est aussi proposée, du fait du coût d'une telle structure.

² http://www.quasimeme.org/templates/dispatcher.asp?page_id=25222726

Résumés des interventions

Utilisation de la SBSE (Stir bar sorptive extraction) associée à la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem pour la détermination de pesticides dans l'eau

Yang X.^{a,b}, Margoum C.^a, Guillemain C.^a, Coquery M.^a

^a Cemagref, UR QELY, 3 bis quai Chauveau, 69336 Lyon Cedex 09, France

^b State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing University, 210093 Nanjing, China

La technique d'extraction sur barreau SBSE (Stir bar sorptive extraction) suivie d'une désorption liquide et d'une analyse par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (SBSE-LD-LC-MS/MS) a été utilisée pour la détermination de traces de treize pesticides ou métabolites (azoxystrobine, carbendazime, chlorpyrifos, diuron, dichloroaniline, 3-(3,4-dichlorophenyl)-1-méthylurée (DCMU), linuron, diméthomorphe, flufénoxuron, fénitrothion, isoproturon, spiroxamine et tébuconazole) dans des échantillons d'eau (phase dissoute).

L'étude d'optimisation de différents paramètres considérés comme prépondérants a été menée sur des échantillons d'eau dopés à 0,1 et 0,5 µg/L en chaque composé. Ainsi, des conditions optimales ont été définies : 3 h et 800 tr/min pour, respectivement, le temps et la vitesse d'extraction ; l'addition de 10% (M/V) de chlorure de sodium dans l'échantillon pour augmenter la force ionique du milieu ; aucun ajout de solvant organique (méthanol) pour modifier la polarité de l'échantillon et 15 min de désorption sous ultrasons dans un mélange acétonitrile/méthanol (50/50, V/V). Les taux de récupération des différents pesticides varient de 20 à 83,5% et sont plus faibles que les rendements théoriques estimés grâce aux valeurs des coefficients de partition octanol-eau (K_{ow}) de chaque composé. Néanmoins, les données de répétabilité (2,6 à 14,6 %) et de reproductibilité (0,1 à 7,3%) sont satisfaisantes, à l'exception du flufénoxuron pour lequel les variabilités en répétabilité (32,3 %) et en reproductibilité (11,6 %) sont élevées. La linéarité a été testée sur une gamme de concentrations comprises entre 0,01 et 10,0 µg/L ($r > 0.99$), de bonnes limites de quantification (1,8 à 41,7 ng/L) et de détection (0,5 à 12,5 ng/L) ont été obtenues pour tous les composés sauf pour le DCMU. Cette méthode validée a ensuite été appliquée à des échantillons naturels prélevés en rivière et les résultats obtenus par la SBSE ont ainsi pu être comparés avec ceux acquis suite à une extraction en phase solide (SPE).

Proposition d'un composé de référence et de performance afin d'améliorer quantitativement l'échantillonnage des herbicides dans les eaux au moyen de POCIS

Mazzella N., Lissalde S., Méchin B., Delest B., Delmas F.

CEMAGREF, UR REBX, 50 avenue de Verdun. 33612 Cestas Cedex

Concernant le cadre Européen, l'évaluation de l'état chimique des hydrosystèmes imposée par la mise en application de la DCE nécessite une estimation quantitative fiable des divers contaminants organiques dont les pesticides. Pour ce faire, deux approches sont envisageables : l'échantillonnage « actif », ponctuel ou automatisé, qui consiste à prélever sur le terrain un échantillon d'eau à un instant donné, ou l'échantillonnage « passif », reposant sur un dispositif installé dans les eaux, qui piège les contaminants en continu.

L'échantillonnage actif ponctuel est encore à l'heure actuelle la pratique appliquée en routine par les réseaux de surveillance (agences de l'eau, DDASS, etc.). Cette technique reste la plus opérationnelle car moins onéreuse et plus simple à mettre en œuvre au niveau de la logistique, elle présente toutefois un défaut majeur de représentativité temporelle puisqu'il s'agit d'une mesure instantanée valable uniquement lors du prélèvement des échantillons. Cette approche se révèle d'autant plus limitée qu'il a été démontré une forte variation de la dynamique des flux de pesticides dans les cours d'eau selon l'occupation culturale des sols, l'époque d'application des substances ou encore la liste des matières actives épandues. L'échantillonnage actif réalisé au moyen de dispositifs de prélèvement automatiques est nettement plus fiable. En revanche, cette technique implique le traitement d'un grand nombre d'échantillons, augmentant ainsi considérablement les durées et les coûts d'analyses, ce qui se révèle inadapté dans le cadre des suivis de routine.

Concernant nos travaux, nous avons envisagé l'utilisation d'échantillonneurs passifs du type « polar organic integrative sampler » (POCIS) ¹. Ces dispositifs peuvent à notre sens constituer un « bon » compromis grâce à leur simplicité d'utilisation et l'information quantitative qu'ils peuvent fournir sur la durée d'exposition. Cependant, la validité des concentrations estimées via l'échantillonnage passif des eaux naturelles nécessite préalablement des étapes d'étalonnage et de mise au point. L'étude des cinétiques d'accumulation et de désorption en laboratoire nous a permis de proposer la desisopropyl-atrazine en tant que composé de référence et de performance (PRC) ². Ce type d'approche, développée et appliquée auparavant avec les « semipermeable membrane devices » ³, a été appliqué dans le cadre d'une de nos études in situ sur le bassin versant du Ruiné. Les PRC sont des étalons internes que l'on ajoute dans l'adsorbant du POCIS avant son immersion et qui permettent d'améliorer l'information quantitative en corrigeant l'influence des conditions environnementales. En effet, les cinétiques d'échantillonnage sont affectées par la vitesse du courant, la température ou encore le biofouling. Ces paramètres sont contrôlés en conditions de laboratoire alors qu'ils sont très variables et souvent indéterminés sur le terrain. Ceci entraîne un biais analytique considérable qui peut fausser l'estimation des concentrations intégrées (surestimation d'environ 150 % des concentrations réelles lorsque la température de l'eau baisse de 10°C par exemple). Lors d'une campagne in situ réalisée en avril 2007, nous avons pu appliquer avec succès un PRC. Sans ce dernier, les concentrations de référence en atrazine, simazine, DIA, DEA et DET étaient fortement sous-estimées (de -65 à -80 %). Les mesures de référence ayant été déterminées au moyen d'un préleveur automatique. Cet écart a été essentiellement attribué à une différence entre la vitesse de courant sur le terrain (< 1 cm/s) et celle appliquée lors de l'étalonnage en laboratoire (2-3 cm/s). En utilisant le composé de référence et de performance, la différence entre les concentrations déterminées via les deux techniques n'était plus statistiquement significative (écart maximal de -25 % couvert par

l'incertitude analytique). Cette approche semble donc efficace pour un échantillonnage intégré assez long (22 jours durant cette expérimentation) des triazines et de leurs principaux métabolites.

La poursuite de nos travaux passe par l'utilisation et la validation de ce PRC afin d'échantillonner quantitativement et en continu d'autres pesticides (carbamates, phénylurées, chloroacétanilides et organophosphorés) sur différents présentant des conditions environnementales variées (vitesse du courant, turbidité, conductivité, pH, etc.).

Remerciement : Cette étude a été co-financée par l'Agence de l'eau Adour-Garonne.

1. D. A. Alvarez, J. D. Petty, J. N. Huckins, T. L. Jones-Lepp, D. T. Getting, J. P. Goddard and S. E. Manahan, *Environ. Toxicol. Chem.*, 2004, **23**, 1640-1648.
2. N. Mazzella, J.-F. Dubernet and F. Delmas, *J. Chromatogr. A*, 2007, **1154**, 42-51.
3. J. N. Huckins, J. D. Petty, J. A. Lebo, F. V. Almeida, K. Booij, D. A. Alvarez, W. L. Cranor, R. C. Clark and B. B. Mogensen, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**, 85-91.

Couplage capteurs passifs et biotests de toxicité pour la mise en évidence de composés présents en phase dissoute

Budzinski H.^a, Lardy S.^a, LeMenach K.^a, Togola A.^b, Augagneur S.^a, Murcia F.^a, Tapie N.^a, Ait-Aissa S.^c

^a Université de, Bordeaux, LPTC/ISM UMR 5255, I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence

^b BRGM, 3 avenue Claude-Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2

^c INERIS, Unité Evaluation des Risques Ecotoxicologiques, Parc Alata, BP2, 60550 Verneuil en Halatte

Le rejet de substances toxiques d'origines naturelles ou de synthèse constitue un facteur préoccupant de la dégradation de la qualité de l'environnement. Le milieu aquatique est particulièrement touché de par son rôle de réceptacle ultime des polluants. Cependant l'évaluation de la contamination du milieu aquatique reste délicate et nécessite une stratégie d'échantillonnage adaptée. Des études complètes de grande envergure sont souvent limitées par des méthodes de prélèvements fastidieuses et lourdes à mettre en oeuvre et également freinées par la complexité des méthodologies analytiques employées. Afin de palier ces inconvénients de nouveaux systèmes d'échantillonnage intégratifs ont été développés pour obtenir une image intégrée sur le temps de la contamination de la phase dissoute de la colonne d'eau ; parmi ces systèmes les POCIS (Polar Organic Contaminant Integrative Sampler) sont particulièrement adaptés pour capter les composés hydrophiles (Vrana *et al.*, 2005 ; Togola et Budzinski, 2007). Ces systèmes présentent l'avantage de pré-concentrer la contamination de la phase dissoute dans une matrice assez simple. Les POCIS ont notamment été utilisés pour évaluer la contamination du milieu aquatiques par les pesticides (Mazzella *et al.*, 2007).

Le but de cette étude est d'utiliser les POCIS comme outils d'échantillonnage intégratif pour évaluer les niveaux de concentration de substances cibles (pesticides notamment) et leur potentielle toxicité par différents biotests *in vitro* (lignées cellulaires avec gène rapporteur/marqueur couplé aux récepteurs des œstrogènes (ER), des androgènes (AR) ou de la dioxine (AhR)). Les POCIS après leur exposition dans le milieu ont été extraits par des solvants de polarité croissante. Les différentes fractions ont été caractérisées en terme de contamination chimique (pesticides organo-chlorés, phényl-urées, pesticides organophosphorés, pyréthrénoïdes, triazines mais également stéroïdes hormonaux, hydrocarbures aromatiques polycycliques, produits pharmaceutiques, alkylphénols) et testées quant à leur toxicité par différents biotests (activités oestrogénique, androgénique et anti-androgénique, activité de type dioxine).

Les échantillonneurs passifs du type POCIS se sont révélés très intéressants puisqu'ils ont permis grâce à leur capacité de concentration de mettre en évidence des pesticides de la famille des triazines et des phényl-urées, qui n'ont pas pu être détectés lors des prélèvements ponctuels. En parallèle, l'utilisation de biotests sur les extraits organiques des POCIS a démontré la présence de composés à activité oestrogénique et de type dioxine en quantités non négligeables. Le *premier couplage* (ou la confrontation) des analyses chimiques et biologiques laisse penser que les composés responsables de ces activités sont dans le premier cas les alkylphénols et les pesticides et dans le second cas les HAP. Ces premiers résultats montrent l'intérêt du couplage des échantillonneurs passifs du type POCIS avec des biotests qui permet d'une part d'évaluer la concentration de composés dont certains n'auraient pas été détectés par un prélèvement ponctuel et, d'autre part, de mettre en évidence leur toxicité potentielle

Remerciement : Cette étude a été financée par l'Agence de l'eau Adour-Garonne.

Vrana B, Mills GA Allan., I.J, Dominiak E, Svensson K, Knutsson J, Morrison G, Greenwood R, (2005) Trends Anal. Chem., 24:845-868.

Togola A, Budzinski H, (2007) Anal. Chem., 79: 6734-6741.

Mazzella N, Dubernet JF, Delmas F, (2007) J. Chromatogr. A, 1154: 42-51.

Echantillonneurs passifs et intégratifs : intercomparaisons et validations

Togola, A.

BRGM, 3 avenue Claude-Guillemin. BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2

Cette présentation résume et présente des résultats obtenus dans le cadre des programmes européens STAMPS (STandardized Aquatic Monitoring of priority pollutants using Passive Sampling) et SWIFT-WFD (Screening methods for Water data InFormaTion in support to the implementation of the Water Framework Directive). Les informations et les résultats concernant ces deux programmes se trouvent sur les sites suivants : <http://www.port.ac.uk/research/stamps/> et <http://www.swift-wfd.com/>.

Par ailleurs, la proposition de la mise en place d'une norme ISO relative aux échantillonneurs passifs est évoquée. Ce projet de norme est actuellement basé sur le premier «Technical Guidance»-PAS 61: 2006 (Grande-Bretagne) présenté par l'Université de Portsmouth au BSI (British standards).

Suivi de la contamination chimique des masses d'eau : application des techniques d'échantillonnage passif (DGT, SBSE)

Gonzalez J-L.^a, Guyomarch J.^b, Vuillemin R.^c, Masset J-F.^c

^a IFREMER, Centre de Méditerranée, Département Biogéochimie et Ecotoxicologie, BP 330 Zone Portuaire de Brégaillon. 83507 La Seyne sur Mer Cedex

^b CEDRE, 715 rue Alain Colas. 29218 Brest Cedex 2

^c IFREMER, Département Technologie des Systèmes Instrumentaux, Brest

La mise en place de la DCE va impliquer de mettre en oeuvre des programmes de surveillance de la qualité chimique de l'ensemble des masses d'eau basés principalement sur des mesures, à des fréquences plus ou moins importantes, de contaminants chimiques dans la colonne d'eau. De plus, l'augmentation importante du nombre de contaminants chimiques en milieu aquatique, notamment les substances "émergentes", ainsi que les modalités de surveillance des masses d'eaux fixées par la DCE, impliquent le développement d'approches et d'outils "faciles" à mettre en oeuvre sur le terrain et qui réduisent les coûts, et le temps, des opérations d'échantillonnage et d'analyse.

Le suivi en routine et à fréquence "élevée" de la contamination chimique des masses d'eau est limité par le fait que la plupart des contaminants chimiques sont présents à l'état de traces dans une matrice (notamment dans le cas de l'eau de mer). Ainsi, l'analyse de la plupart des contaminants en milieu aquatique implique : l'utilisation de techniques d'échantillonnage "ultra-propres"; la mise en oeuvre de méthodes d'extraction/concentration et d'analyse complexes. D'autre part, les approches "classiques" qui mesurent la concentration "totale" du contaminant (sous forme dissoute ou particulaire) donnent peu d'indications sur sa spéciation qui contrôle son devenir, sa biodisponibilité et sa toxicité.

Au cours des dernières décennies, différents systèmes d'échantillonnage passif ont été développés. Certains ont été conçus pour les éléments métalliques (DGT); d'autres sont utilisés pour les contaminants organiques hydrophobes (SPME, SPMD, SBSE) et pour les molécules polaires (SBSE, POCIS).

Ces systèmes présentent l'avantage de pouvoir extraire et concentrer *in situ* les contaminants présents dans la masse d'eau, ce qui permet de résoudre en même temps les problèmes analytiques liés à la mesure éléments traces dans une matrice complexe. De plus, l'opération d'extraction/concentration se faisant *in situ*, l'échantillonnage passif permet aussi une perturbation minimale de la spéciation du contaminant par rapport aux techniques "classiques" (prélèvement, filtration, extraction/concentration en laboratoire) ce qui permet une utilisation plus directe des données obtenues dans une optique "biodisponibilité et toxicité".

La plupart des dispositifs qui ont été développés nécessitent encore, notamment dans le cas des composés polaires, une validation des données produites, mais pour certains une automatisation de leur fonctionnement en milieu aquatique peut déjà être envisagée. Cette automatisation a pour objectifs de pouvoir faire, avec des systèmes autonomes, soit des mesures à plus haute fréquence, soit des mesures déclenchées sur alarme pour connaître l'impact d'événements "violents et rapides" (crues, tempêtes, remises en suspension des sédiments) sur la contamination du milieu.

Des « échantillonneurs » automatisés de type DGT et SBSE sont en cours de développement et de tests par des équipes de l'IFREMER. Des premiers essais en mer ont été réalisés.

Utilisation de la DGT pour l'étude du comportement et de la biodisponibilité des métaux en sédiment

Roulier J.-L., Coquery M.

Cemagref, UR QELY, 3 bis quai Chauveau, 69336 Lyon Cedex 09

L'utilisation de la DGT dans l'eau présente de nombreux avantages : mesure intégrative au cours du temps, analyse multi-élémentaire possible, à de très faibles niveaux de concentration. Le calcul des concentrations « labiles » captées par la DGT repose sur l'hypothèse d'un gradient de concentration entre le milieu et la résine Chelex, invariable durant le temps de mesure. Dans le sédiment, la concentration des métaux chute dans l'eau interstitielle au fur et à mesure que la DGT les capte. La concentration peut cependant être complètement ou partiellement soutenue selon la capacité de recharge de l'eau par du métal provenant des particules. L'échantillonneur permet ainsi de déterminer une mesure dynamique du flux métallique dans le sédiment, prenant en compte les métaux présents dans l'eau interstitielle et ceux provenant des particules sous l'action de la perturbation induite par la DGT. Des mesures de cinétique de capture des métaux par DGT, couplées au logiciel de modélisation DIFS permettent de déterminer les paramètres de l'échange particules-eau, aussi bien en capacité qu'en cinétique.

Cet outil a été utilisé avec succès, aussi bien dans du sédiment ramené au laboratoire que par implantation directe *in-situ*, où les formes labiles peuvent être déterminées sur une dizaine de cm de profondeur. Le pouvoir de prédiction de la biodisponibilité métallique par mesure DGT a été montré pour certains systèmes plante-sol. Des expérimentations conduites au Cemagref ont permis de coupler des mesures cinétiques DGT dans des sédiments de retenues hydroélectriques avec des mesures de bioaccumulation dans des chironomes mis en contact avec ces mêmes sédiments. Une relation entre la quantité de métal piégé par DGT et la quantité bioaccumulée a été montrée pour Cu et pour Pb (Roulier *et al*, 2008). Ces résultats sont à confirmer pour d'autres types d'organismes benthiques.

Roulier J.L. ; Tusseau-Vuillemin M.H. ; Coquery M. ; Geffard O. ; Garric J. (2008). Measurement of dynamic mobilization of trace metals in sediments using DGT and comparison with bioaccumulation in *Chironomus riparius*. First results of an experimental study (2008). *Chemosphere*, 70, 925-932.

Echantillonneurs passifs en milieu marin : étude du comportement et surveillance des contaminants organiques hydrophobes.

Tixier C., Tronczyński J., Léauté F., Héas-Moisan K., Furaud A., Olivier N., Guiot N., Truquet I., Charrier A., Munsch, C.

IFREMER, Département Biogéochimie et Ecotoxicologie, Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants Organiques, Rue de l'Île d'Yeu. BP 21105, 44311 Nantes Cedex 03

L'utilisation d'échantillonneurs passifs pour l'étude des contaminants organiques hydrophobes (COH) en milieu marin présente deux intérêts principaux. Premièrement, l'utilisation de ces outils, type membranes semi-perméables, permet d'accéder à la fraction en contaminants organiques dissous libres et donc, de renforcer nos connaissances sur la disponibilité de ces contaminants et les voies d'exposition des organismes vivants dans l'eau ou les sédiments. Deuxièmement, ces systèmes pourront à terme constituer de nouveaux outils performants pour la surveillance dans la colonne d'eau. En effet, l'utilisation d'échantillonneurs passifs permet de s'affranchir des difficultés liées à un échantillonnage dans la colonne d'eau et par ailleurs, de tout facteur biologique qui peut affecter la bioaccumulation chez un organisme bioindicateur.

Au cours de cet exposé, ont été abordés les principes, avantages et limites actuelles de l'utilisation d'échantillonneurs passifs de type membrane semi-perméable (SPMD, membrane en polyéthylène ou en silicone). Des exemples d'utilisation de ces outils en milieu marin ont également été présentés. Ainsi, dans le cadre d'un projet de recherche sur le devenir des COH à l'interface eau-sédiments, des membranes en polyéthylène basse densité ont été exposées « in situ » et en conditions contrôlées de laboratoire, afin d'étudier les échanges diffusifs à cet interface. Ces deux types d'exposition ont en effet permis d'accéder aux concentrations en contaminants organiques dissous libre dans l'eau interstitielle et à l'interface eau-sédiment. A partir du rapport de ces concentrations, il est possible d'évaluer l'état d'équilibre entre le compartiment sédimentaire et la colonne d'eau pour les divers contaminants organiques hydrophobes étudiés.

Un autre exemple a porté sur une étude pilote et d'intercalibration d'échantillonneurs passifs pour le suivi de contaminants organiques hydrophobes dans l'eau et les sédiments mise en œuvre dans le cadre des groupes de travail du CIEM (Conseil International pour l'Exploration de la Mer). Treize laboratoires européens ont participé à cette étude et les sites d'étude ont couvert toute la zone OSPAR. Le programme et l'organisation de cette étude ont donc été brièvement présentés, en détaillant plus spécifiquement la contribution de l'IFREMER. Cette étude avait pour but de valider l'utilisation d'échantillonneurs passifs de type membranes en silicone sur une grande échelle géographique et de réaliser un premier exercice d'intercomparaison analytique entre un laboratoire central (maîtrisant la technique) et chaque laboratoire participant. Les données obtenues sont cohérentes avec nos connaissances générales sur les sources et la chimie environnementale des contaminants étudiés. Cette étude a également mis en évidence le besoin de tel exercice afin, notamment, de diminuer la variabilité inter-laboratoire sur l'analyse chimique (identifiée comme source de la plus grande incertitude dans le cadre de cette exercice).

Utilisation de membranes semi-perméable (SPMD) pour la mesure des contaminants organiques hydrophobes dans l'eau

Kuhn E., Gourlay C.

CEMAGREF, UR HBAN, Parc de Tourvoie, BP 44, 92163 Antony Cedex

La communication présentée par Emmanuelle Kuhn et Catherine Gourlay au séminaire Aquaref du 6 février 2008 est une rapide synthèse des connaissances acquises et des travaux menés au Cemagref d'Antony sur les SPMD (Semi-Permeable Membrane Device). Ces échantillonneurs passifs intégratifs, développés dans les années 90 par James Huckins, sont spécifiques des contaminants hydrophobes.

Le principe des SPMD repose sur l'affinité des contaminants organiques hydrophobes présents dans l'eau pour la membrane en polyéthylène et le lipide (trioléine) constitutifs de la SPMD. Les contaminants organiques hydrophobes (et les HAP en particulier) sont accumulés sélectivement dans la SPMD, compte tenu de leur hydrophobicité. La porosité de la membrane (10 Å) limitant l'accès uniquement aux molécules de taille inférieure, permet un échantillonnage sélectif des formes « labiles », plutôt dissoute libres des contaminants, et confère au dispositif son caractère de « mimétisme biologique ». La dialyse et l'analyse de l'extrait (C_{SPMD}) permet de remonter à la concentration SPMD-disponible ($C_{SPMD-disp}$) dans l'eau moyennée dans le temps par le biais d'une relation de cinétique du premier ordre :

$$\bar{C}_{SPMD-disp} = \frac{C_{SPMD}}{K_{SPMD}(1 - \exp(-k_e t))}$$

Avec K_{SPMD} = constante d'équilibre indépendante des conditions expérimentales et k_e = constante d'élimination dépendante des conditions environnementales (exprimée en j^{-1}). Si la constante thermodynamique K_{SPMD} dépend uniquement du composé, la constante d'échange k_e dépend aussi des conditions d'expositions, en particulier de la température et des conditions hydrodynamiques. Ces conditions varient à chaque fois qu'un SPMD est déployée in situ, il est donc indispensable de pouvoir la mesurer pour chaque SPMD. Pour cela, une méthode basée sur l'utilisation de HAP deutérés comme composés de références qui sont introduits dans la SPMD en début d'exposition et se dissipent dans le milieu au cours de l'exposition est proposée.

Les SPMD sont régulièrement déployées in situ par les équipes du Cemagref de Antony. Les résultats obtenus lors d'une campagne menée sur le bassin de la Seine dans le cadre du programme PIREN-Seine entre 2003 et 2006 ont montré l'intérêt de l'échantillonnage par SPMD. L'étude a porté sur des points couvrant une large représentation de l'impact anthropique possible en allant du cours d'eau forestier à l'aval de Paris. De faibles teneurs en HAP de 5 à 6 cycles ont pu être mesurées, abaissant ainsi les limites de détection par rapport aux techniques directes classiques et un gradient de concentration a pu être observé sur l'ensemble des points échantillonnés. Nous avons également pu observer que la concentration SPMD-disponible est inférieure au total dissous, voire significativement différente dans le cas des HAP les plus lourds. La présence de matières organiques dissoutes qui fixent les contaminants hydrophobes explique cette diminution des concentrations SPMD-disponibles. Le déploiement des SPMD en station d'épuration a également été réalisé dans le cadre du projet Amperes en 2005 et 2006. La faisabilité et l'intérêt de l'échantillonnage passif dans ces conditions ont pu être démontrés. Le résultat majeur est que la fraction labile diminue beaucoup moins au cours du traitement que les autres fractions (particulaire et total dissous). Les constantes d'échange dépendent du contaminant. Les suivis en Seine ont montré que, pour les HA les plus légers, un équilibre était atteint en quelques jours entre le milieu et la SPMD alors que l'accumulation était linéaire sur plusieurs semaines pour les plus lourds. Le caractère intégratif de la SPMD est donc d'autant

meilleur que le contaminant est hydrophobe et accumulé de façon linéaire longtemps. La concentration estimée par SPMD est alors très proche d'une vraie concentration moyennée sur la durée d'exposition.

Enfin, l'échantillonnage par SPMD a été comparé au biodisponible par le biais d'un organisme modèle, la daphnie. L'accumulation dans les deux cas de benzo[a]pyrène en milieu inorganique et en présence de différents types de matières organiques dissoutes a été comparée, montrant d'une part que l'échantillonnage par SPMD n'est pas significativement différent de celui réalisé par la daphnie, et d'autre part que la cohérence des mesures croît avec le caractère humique de la matière organique.

Liste des participants

Nom	Etablissement	Adresse	E-mail
Barillon Bruno	SUEZ ENVIRONNEMENT	1 rue d Astorg. 75008 Paris	bruno.barillon@suez-env.com
Benoit Christelle	UT2A	Hélioparc Pau-Pyrénées, 2 ave du Pdt ANGOT, 64053 Pau Cedex 9	christelle.benoit@univ-pau.fr
Berho Catherine	BRGM – Service MMA	3 avenue Claude-Guillemain. BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2	c.berho@brgm.fr
Budzinski Hélène	ISM-LPTC (Bordeaux 1)	351 cours de la Libération. 33405 Talence	h.budzinski@ism.u-bordeaux1.fr
Buzier Rémy	GRESE (Université Limoges)	123 rue Albert Thomas. 87060 Limoges Cedex	remy.buzier@unilim.fr
Caupos Emilie	LCEE-ESIP (Université de Poitiers)	40 Avenue du Recteur Pineau. 86022 POITIERS Cedex	emilie.caupos@univ-poitiers.fr
Ciutat Aurélie	EcoLab-Laboratoire d'écologie fonctionnelle (UPS)	29 Rue Jeanne Marvig. BP 24349 31055 Toulouse cedex	aurelie.ciutat@cict.fr
Coquery Marina	Cemagref, UR QELY	3bis quai Chauveau. CP 220, 69336 Lyon cedex 09	marina.coquery@cemagref.fr
Delest Brigitte	Cemagref, UR REBX	50 avenue de Verdun. 33612 Cestas Cedex	brigitte.delest@cemagref.fr
Devault Damien	Cemagref, UR HBAN	Parc de Tourvoie. BP 44, 92163 Antony Cedex	damien.devault@cemagref.fr
Duchène Philippe	Cemagref	Parc de Tourvoie, BP 44, F 92163 Antony Cedex	philippe.duchene@cemagref.fr
Dumont Jean	UT2A	Hélioparc Pau-Pyrénées, 2 ave du Pdt ANGOT, 64053 Pau Cedex 9	jean.dumont@univ-pau.fr
Dupuy Séverine	EcoLab-Laboratoire d'écologie fonctionnelle (UPS)	Avenue de l'Agrobiopole. BP 32607, 31326 Castanet-Tolosan	severine.jean@ensat.fr
Durocher Jacky	Agence de l'eau Loire Bretagne	BP 6339 45063 ORLEANS	jacky.durocher@eau-loire-bretagne.fr
Gonzalez Jean-Louis	Ifremer	BP 330 Zone Portuaire de Brégaillon. 83507 La Seyne/mer Cedex	Jean.Louis.Gonzalez@ifremer.fr
Guibaud Gilles	LSEE (Université de Limoges)	123 rue Albert Thomas. 87060 Limoges Cedex	gilles.guibaud@unilim.fr
Guillemain Céline	Cemagref, UR QELY	3bis quai Chauveau. CP 220, 69336 Lyon cedex 09	celine.guillemain@cemagref.fr
Guyomarch Julien	CEDRE	715 rue Alain Colas. 29218 Brest Cedex 2	julien.guyomarch@cedre.fr
Huppert Jenny	Cemagref, UR REBX	50 avenue de Verdun. 33612 Cestas Cedex	jenny.huppert@cemagref.fr
Jacquet Romain	Cemagref, UR QELY	3bis quai Chauveau. CP 220, 69336 Lyon cedex 09	romain.jacquet@cemagref.fr
Julien Frédéric	EcoLab-Laboratoire d'écologie fonctionnelle (UPS)	29 Rue Jeanne Marvig. BP 24349 31055 Toulouse cedex	frederic.julien@cict.fr
Kuhn Emmanuelle	Cemagref, UR HBAN	Parc de Tourvoie. BP 44, 92163 Antony Cedex	emmanuelle.kuhn@cemagref.fr
Lachenal Jacques	LNE-CMSI	1 rue Gaston Boissier – 75724 PARIS CEDEX 15	jacques.lachenal@lne.fr
Lamoureux Mélina	Agence de l'eau Adour-garonne	Rue du professeur Lavignolle. 33049 Bordeaux Cedex	melina.lamoureux@eau-adour-garonne.fr
Lauga Béatrice	IPREM-EEM (UPPA)	IBEAS – UFR Sciences et Techniques BP 1155 F64013 Pau cedex	Beatrice.Lauga@univ-pau.fr
Lepot Bénédicte	INERIS	Parc Technologique ALATA. 60550 Verneuil-en-Halatte	benedicte.lepot@ineris.fr
Lissalde Sophie	Cemagref, UR REBX	50 avenue de Verdun. 33612 Cestas Cedex	Sophie.Lissalde@cemagref.fr

Malleret Laure	Europôle Environnement de l'Arbois (UPCAM)	Bat Villemin 13545 BP 80 Aix-en-Provence	laure.malleret@univ-cezanne.fr
Masson Mathieu	UMR CNRS 5805 EPOC (Bordeaux 1)	351 cours de la Libération. 33405 Talence	m.masson@epoc.u-bordeaux1.fr
Mazellier Patrick	LCEE-ESIP (Université de Poitiers)	40 Avenue du Recteur Pineau. 86022 POITIERS Cedex	patrick.mazellier@univ-poitiers.fr
Mazzella Nicolas	Cemagref, UR REBX	50 avenue de Verdun. 33612 Cestas Cedex	nicolas.mazzella@cemagref.fr
Mechin Brigitte	Cemagref, UR REBX	50 avenue de Verdun. 33612 Cestas Cedex	brigitte.mechin@cemagref.fr
Merlina Georges	ENSAT / EcoLab	Avenue de l'Agrobiopole. BP 32607, 31326 Castanet-Tolosan	merlina@ensat.fr
Miège Cécile	Cemagref, UR QELY	3bis quai Chauveau. CP 220, 69336 Lyon cedex 09	cecile.miege@cemagref.fr
Moreira Sylvia	Cemagref, UR REBX	50 avenue de Verdun. 33612 Cestas Cedex	sylvia.moreira@cemagref.fr
Motelica-Heino Mikael	Polytech Orléans	8 rue Léonard de Vinci. 45072 Orléans Cedex 2	mikael.motelica@univ-orleans.fr
Munaron Dominique	Ifremer	Avenue Jean Monnet. BP 171, 34203 SETE Cedex	dominique.munaron@ifremer.fr
Nhu-Trang Tran-Thi	Cemagref, UR REBX	50 avenue de Verdun. 33612 Cestas Cedex	NhuTrang.TranThi@cemagref.fr
Peenaert Eugène	A-M-P	Zi rue Ambroise Paré. 80320 Chaulnes	info@a-m-p.fr
Pinaly Hervé	IPREM-LCABIE (UPPA)	Hélioparc Pau-Pyrénées, 2 ave du Pdt ANGOT, 64053 Pau Cedex 9	herve.pinaly@univ-pau.fr
Rabiet Marion	GRESE (Université Limoges)	123 rue Albert Thomas. 87060 Limoges Cedex	marion.rabiet@unilim.fr
Roulier Jean-Louis	Cemagref, UR QELY	3bis quai Chauveau. CP 220, 69336 Lyon cedex 09	jean-louis.roulier@cemagref.fr
Seby Fabienne	UT2A	Hélioparc Pau-Pyrénées, 2 ave du Pdt ANGOT, 64053 Pau Cedex 9	fabienne.seby@univ-pau.fr
Simon Stéphane	LSEE (Université de Limoges)	123 rue Albert Thomas. 87060 Limoges Cedex	stephane.simon@unilim.fr
Tapie Nathalie	ISM-LPTC (Bordeaux 1)	351 cours de la Libération. 33405 Talence	n.tapie@ism.u-bordeaux1.fr
Thiebaut Philippe	Agence de l'eau Adour-garonne	90 rue du Férétra 31078 TOULOUSE CEDEX 4	philippe.thiebaut@eau-adour-garonne.fr
Tixier Céline	Ifremer	Rue de l'Ile d'Yeu. BP 21105, 44311 Nantes Cedex 03	Celine.Tixier@ifremer.fr
Togola Anne	BRGM	3 avenue Claude-Guillemain. BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2	a.togola@brgm.fr
Tronczynski Jacek	Ifremer	Rue de l'Ile d'Yeu. BP 21105, 44311 Nantes Cedex 03	Jacek.Tronczynski@ifremer.fr
Van Damme Paul	ISSeP-Cellule Qualité des Eaux	Rue du Chéra 200 B-4000 Liège	p.vandamme@issep.be
Vercraene Marion	IPREM-EEM (UPPA)	IBEAS - UFR Sciences et Techniques BP 1155 F64013 Pau cedex	marion.vercraene@univ-pau.fr
Yang Xi	Cemagref, UR QELY (adresse actuelle : Nanjing University)	State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing University, 210093 Nanjing, China	

Nombre de participants : 52

