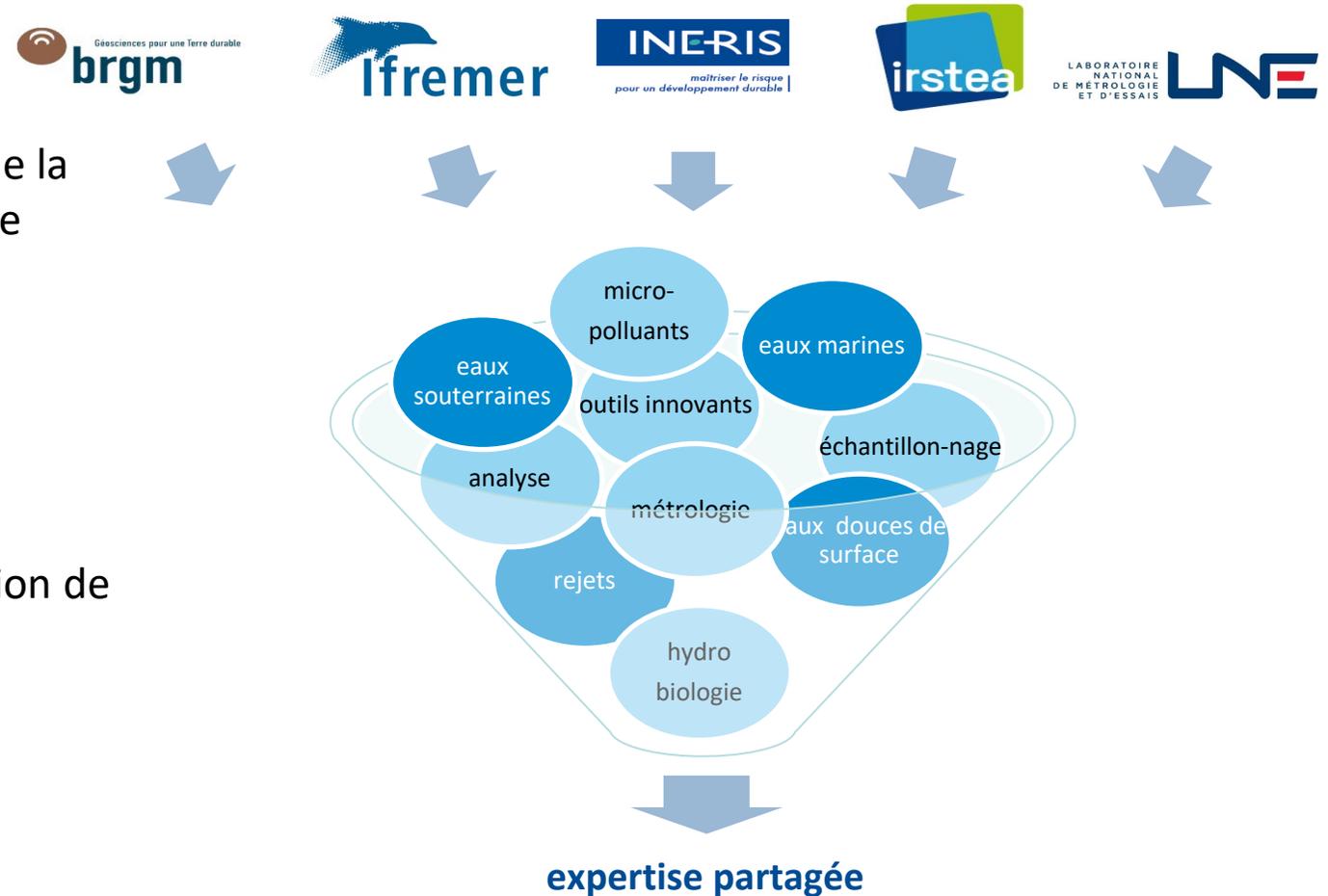


# S'APPROPRIER LES PRINCIPES DE L'ECHANTILLONNAGE INTEGRATIF PASSIF (EIP)

## Application à la surveillance DCE

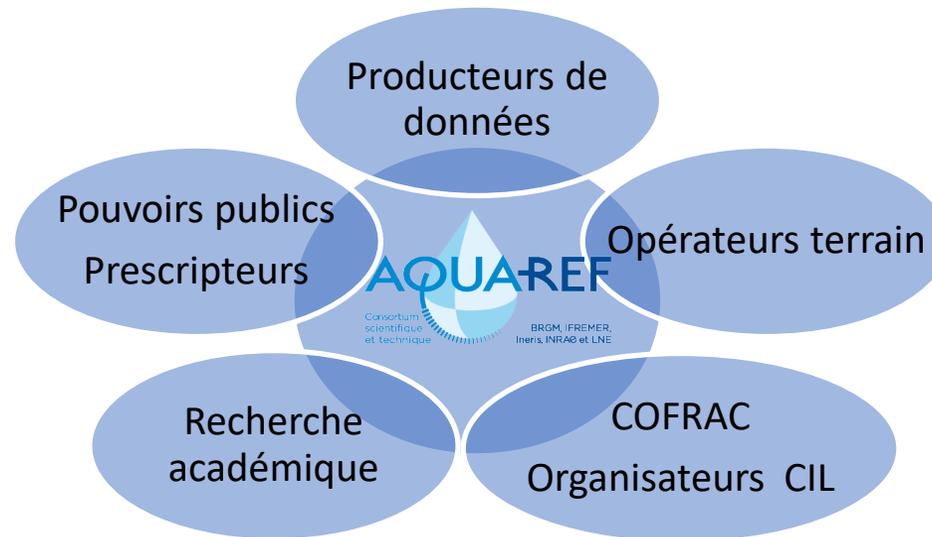
# AQUAREF, laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques

- Expertise au service de la pertinence et de la qualité de la donnée de surveillance chimique et biologique, dans le cadre des programmes de surveillance, en appui de la politique nationale
  - Élaborer des méthodes relatives aux processus de mesure, de prélèvement et d'analyse
  - Constituer une force de proposition pour l'anticipation de la surveillance
  - Représenter la France dans des groupes d'experts européens (dont normalisation)
- Soutien du MTES et de l'AFB

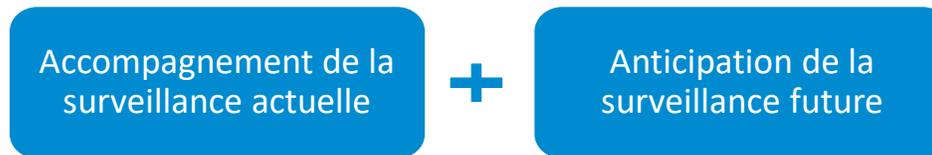
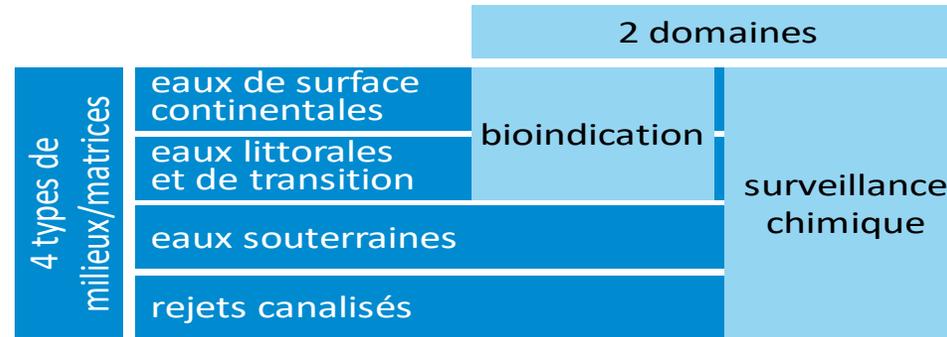
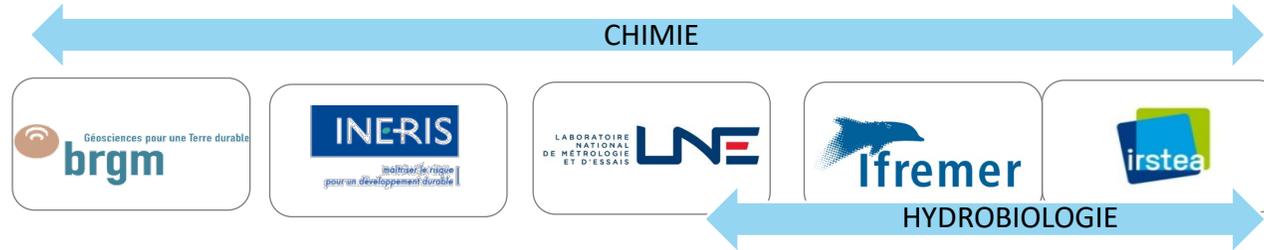


- **Élaborer des guides relatifs aux processus de mesure, de prélèvement et d'analyse afin de fiabiliser la qualité des données de surveillance**
- Constituer une force de proposition pour l'anticipation de la surveillance
- Représenter la France dans les groupes d'experts techniques européens

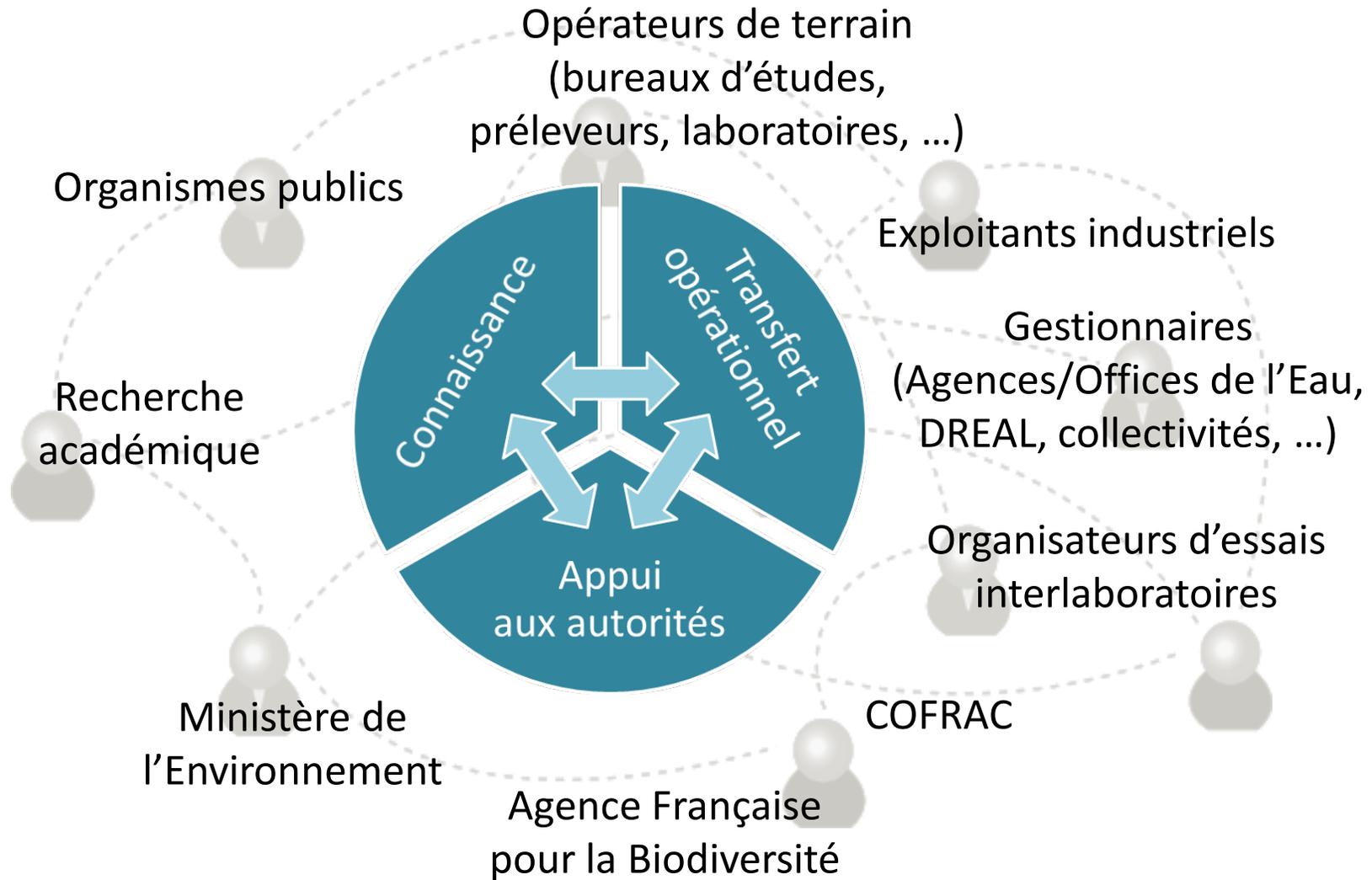
## Un rôle d'interface entre les acteurs de la surveillance

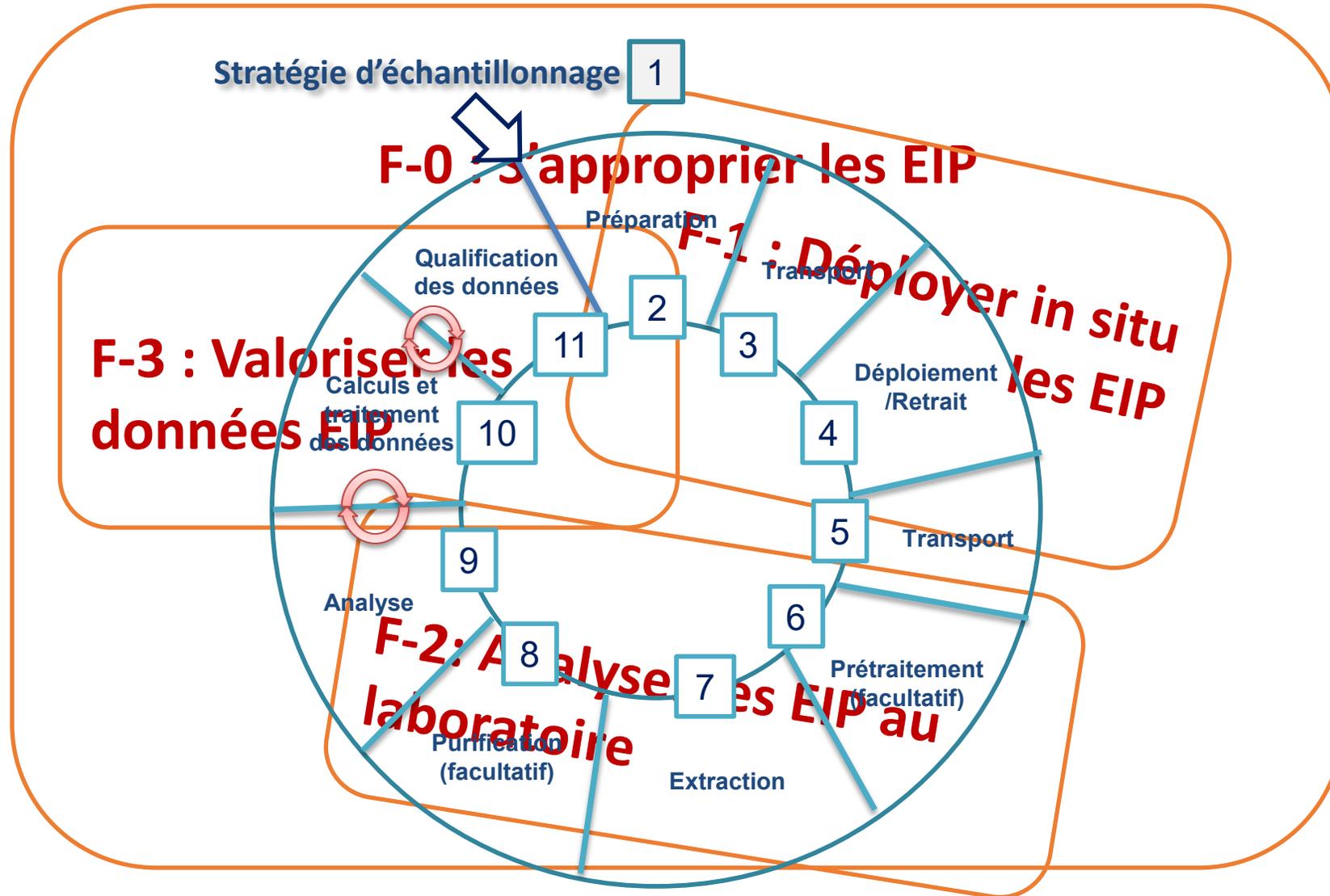


# 5 établissements complémentaires



# Des activités à l'interface entre les acteurs de la surveillance





## Objectifs de la journée:

- Connaître les grands principes théoriques de l'échantillonnage passif intégratif
- Avoir les clés pour élaborer une stratégie d'échantillonnage en fonction du besoin
- Etre en capacité de rédiger/évaluer un cahier des charges EIP

# LA SURVEILLANCE DES MILIEUX AQUATIQUES : LES EIP POUR SURVEILLER LA CONTAMINATION CHIMIQUE DES MILIEUX

**DIRECTIVE 2013/39/UE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau**

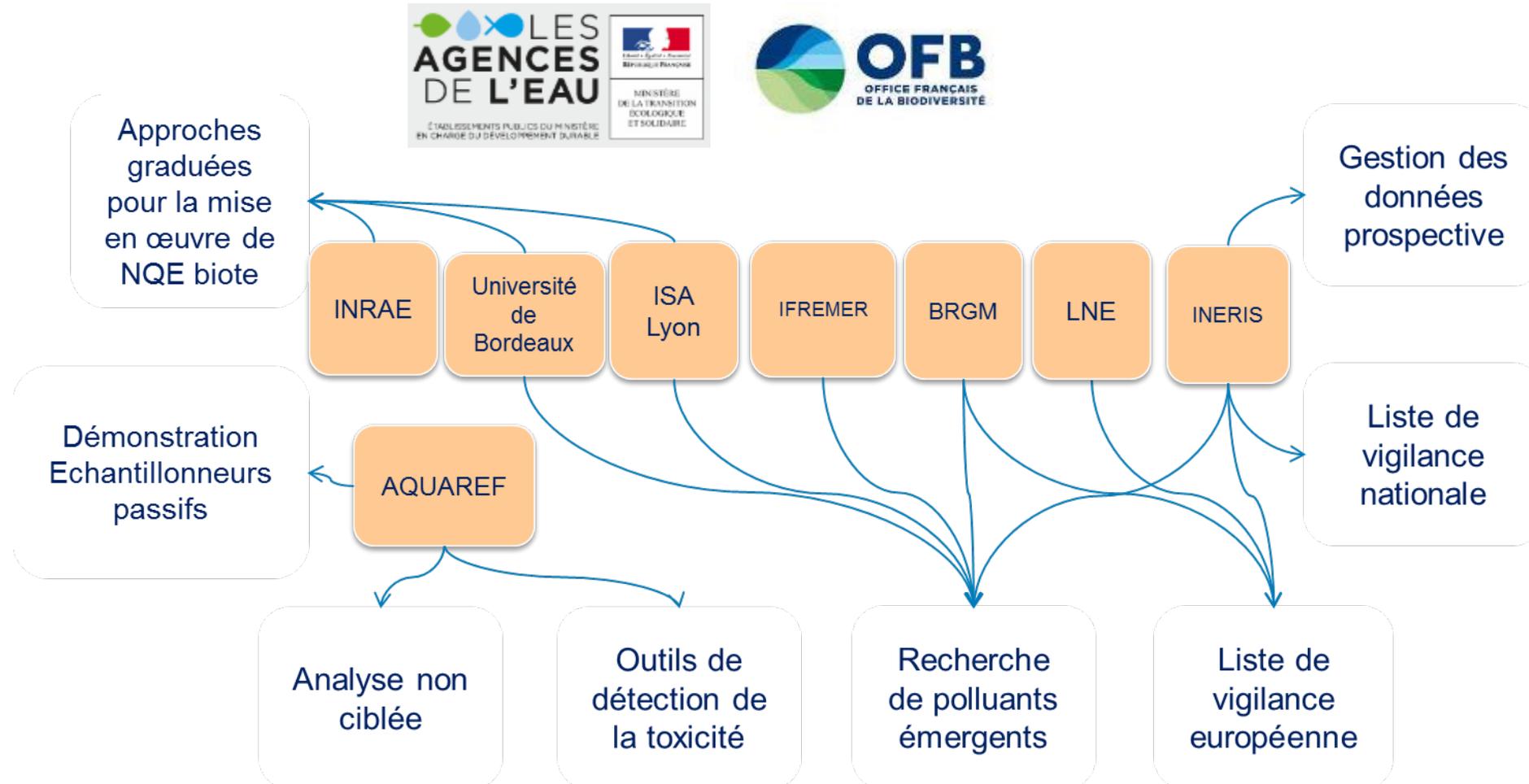
« (18) *De nouvelles méthodes de surveillance, telles que l'échantillonnage passif et d'autres outils, semblent prometteuses et il convient dès lors de les développer.* »

**CIRCA n°19 : GUIDANCE ON SURFACE WATER CHEMICAL MONITORING UNDER THE WATER FRAMEWORK DIRECTIVE**

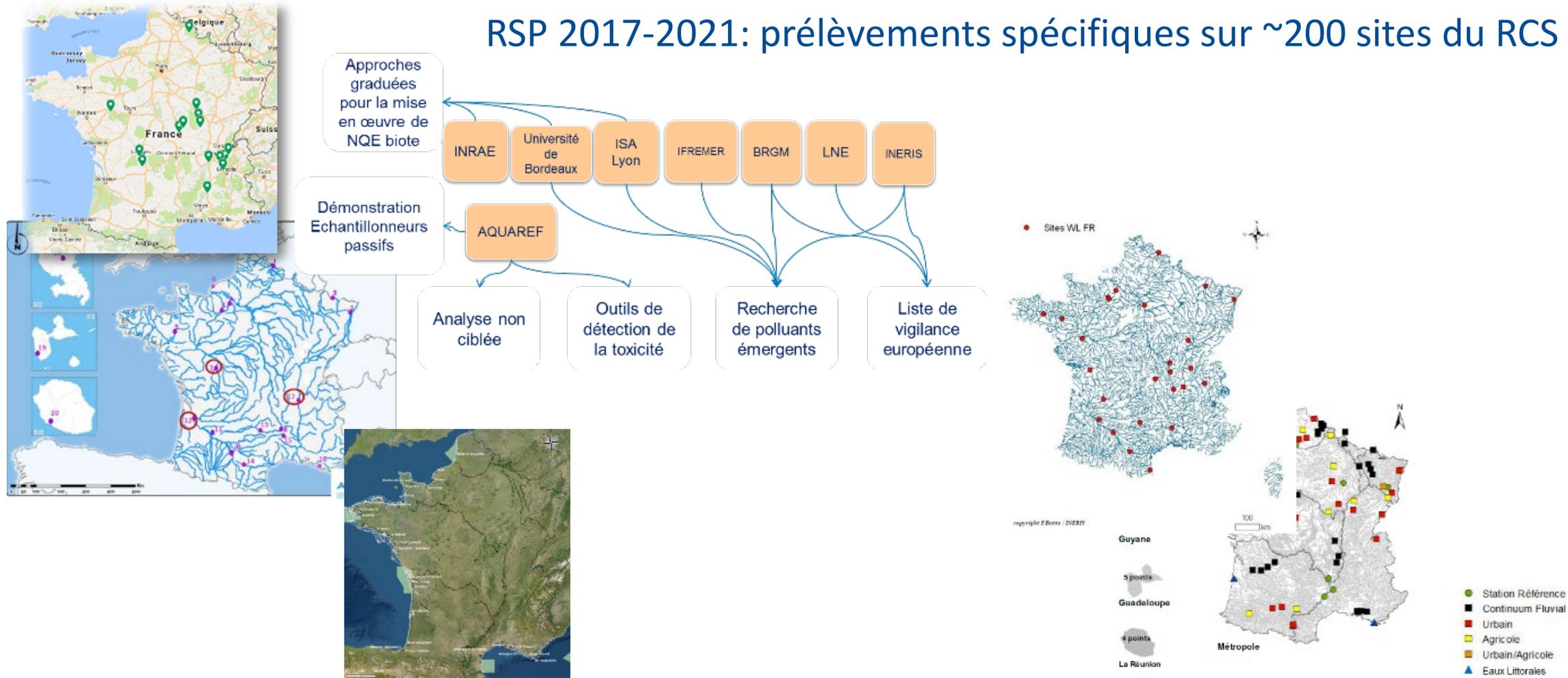
“it is desirable to introduce other techniques for improving the quality of the assessment and to benefit from resource saving developments, as they become available.”

- ☛ **Besoin d'améliorer la surveillance des eaux avec ces nouveaux outils**
- ☛ **Besoin d'accompagner leur transfert vers les opérationnels**

# Le Réseau de Surveillance Prospective (2016-20..)



## RSP 2017-2021: prélèvements spécifiques sur ~200 sites du RCS



## Des possibilités inédites d'exploitation croisée de divers outils d'échantillonnage et d'analyse

Méthodes d'échantillonnage		Analyses ciblées	Analyses non ciblées
Echantillonnage ponctuel		Contaminants émergents Liste de vigilance UE SPAS Polluants de l'état DCE	Criblage de contaminants suspects
Echantillonnage passif	POCIS	SPAS & Watch lists PSEE Subs. Prioritaires	Criblage de contaminants suspects
	DGT		
	Ruban de silicone		
Biote	Poissons	Polluants de l'état DCE	
	Gammares	Polluants de l'état DCE	
	Mollusques côtiers	Nouveaux POP (OSPAR) PSEE & Pesticides	Identification de composés chlorés

**Aquaref** en charge depuis octobre 2013 pour :

- > Démontrer l'intérêt du recours aux EIP par rapport à la surveillance réglementaire actuelle
- > Evaluer la faisabilité + définir les conditions de leur mise en œuvre
- > Anticiper le transfert vers les opérateurs de la surveillance

➔ Cette **démonstration *in situ*** de la pertinence des EIP pour la surveillance des substances avec une **NQEeau** a bénéficié de la dynamique mise en place avec le **Réseau de Surveillance Prospective**

👉 **Pertinence des EIP pour mieux évaluer les dynamiques temporelles de la contamination des masses d'eau, par rapport à l'échantillonnage ponctuel d'eau**

- ➔ Evaluer la **représentativité temporelle**
- ➔ Quantifier et comparer les incertitudes sur les **concentrations moyennes annuelles**
- ➔ Discuter le nombre annuel de campagnes de mesures avec EIP nécessaires et les périodes à cibler
- ➔ Donner des **recommandations sur les aspects opérationnels et logistiques**

## → Campagnes sur **3 sites** (>> LQ) :

- Blanquefort (Jalle) : avril 2017 → mai 2018
- Givors (Gier) : mai 2017 → mai 2018
- Poitiers (Clain) : juin 2017 → juin 2018



## → Plan d'échantillonnage :

- EIP : Un **duplicat** exposé pour chaque EIP pendant **15j** → 24 duplicats successifs sur un an
- Echantillon ponctuel d'eau : **un prélevé** tout les **15j** -> 24 échantillons sur un an

## → Les 64 substances :

- **Réglementées** (parmi état chimique, état écologique, SPAS, Watch List)
- **Concentrations >> LQ** (substances hydrophiles et métaux)

👉 Comparer et discuter les niveaux de contamination obtenus avec nos échantillons ponctuels d'eau, nos EIP et aussi par le RCS

➔ Etude des gains sur les LQ + des **fréquences de quantification** (quantité d'information)

➔ Etudier les gradients de concentration + discrimination/classement de sites + identification des sites contaminés (qualité de l'information)

→ Campagnes : de Novembre 2017 à Mai 2018 , **1 campagne par site**

→ Plan d'échantillonnage :

- EIP : Un **duplicat** exposé pendant **15j** pour chaque EIP
- Echantillon ponctuel d'eau : un éch. collecté à **J1** et **J15**

→ Sur 20 sites contrastés : 3 sites de **référence**, 2 sites **marins** et 3 sites dans les **DROM**, dont certains sites Watch List

→ Les 108 substances : hydrophiles + hydrophobes + métaux

- **Réglementées** (parmi état chimique, état écologique, SPAS, Watch List)
- **Chlordécone** limitée aux sites en **DROM**



## POCIS®

**Polar Organic Compound Integrative  
sampler**

-> Pour les hydrophiles



## Membrane silicone

-> pour les hydrophobes



## DGT®

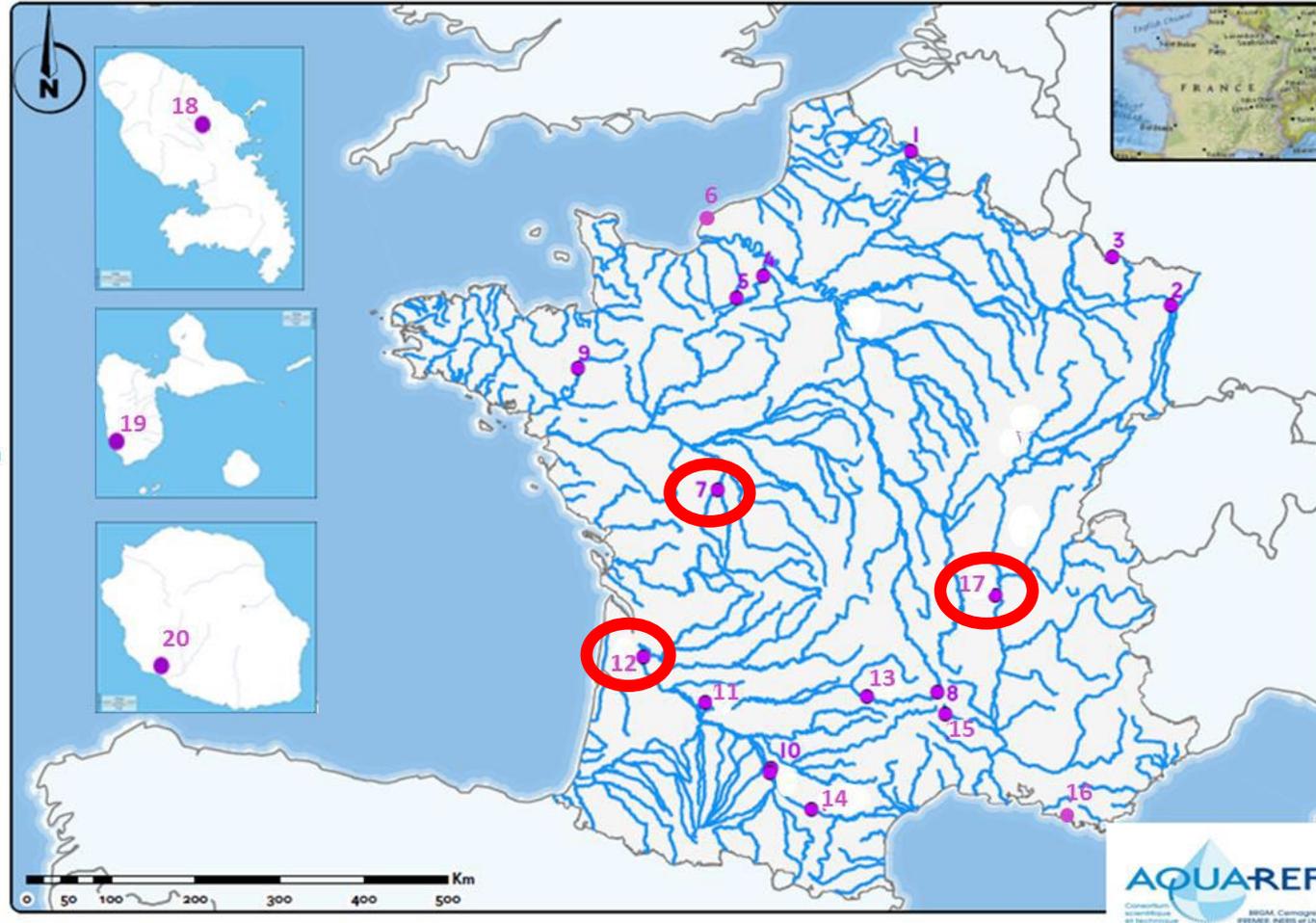
**Diffusive gradients  
in thin films**

-> Pour les métaux



Gel diffusif





- ● **Temporel**  
*Avril 2017- Juin 2018*
  
- **Multi-sites**  
*Novembre 2017 - Juin 2018*

# PRINCIPAUX RESULTATS

# Les **POCIS** pour échantillonner les substances organiques hydrophiles

## Deux outils utilisés :



contaminants organiques hydrophiles

POCIS-PHARM



Spécifique glyphosate et AMPA

POCIS-MIP

Suivi d'un large panel de 51 contaminants organiques

## Substances Pertinentes A Surveiller (SPAS)

### DCE « état chimique »

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

### DCE « état écologique »

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

### Watch list

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

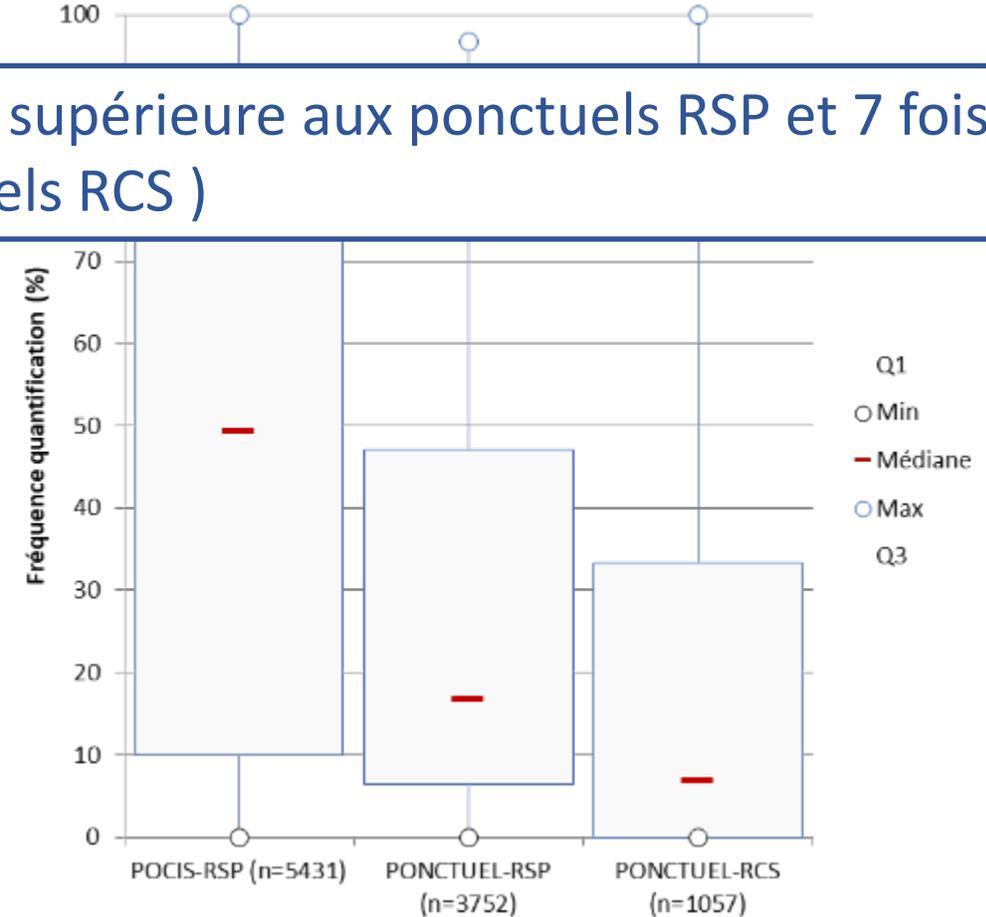
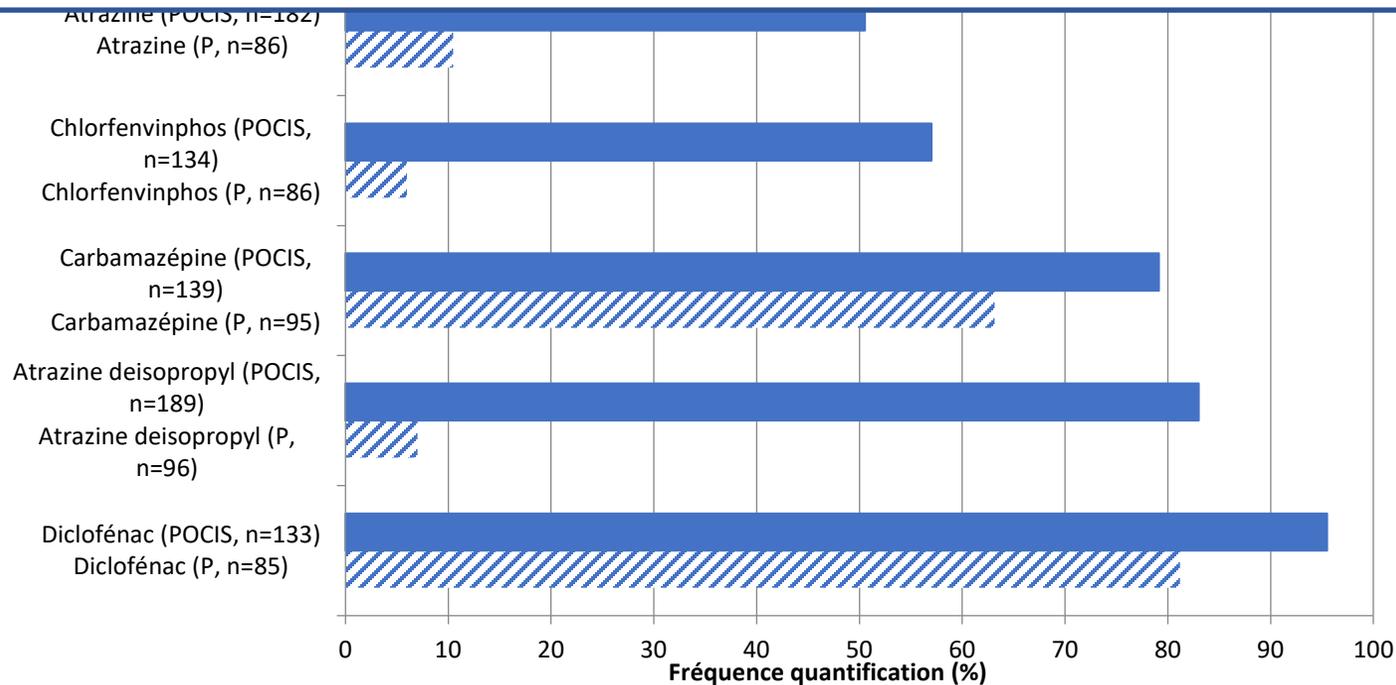
Acétochlore, acide fénofibrique, atrazine déisopropyl, atrazine desethyl, carbamazépine, carbamazépine-epoxyde, carbendazime, cyclophosphamide, diazépam, diméhanamide, diméthoate, epoxiconazole, ketoprofène, metformine, métolachlore, ofloxacine, oxazépam, paracétamol, pirimicarbe, prochloraz, propyzamide,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

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



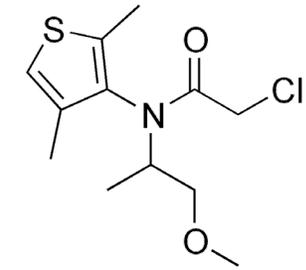
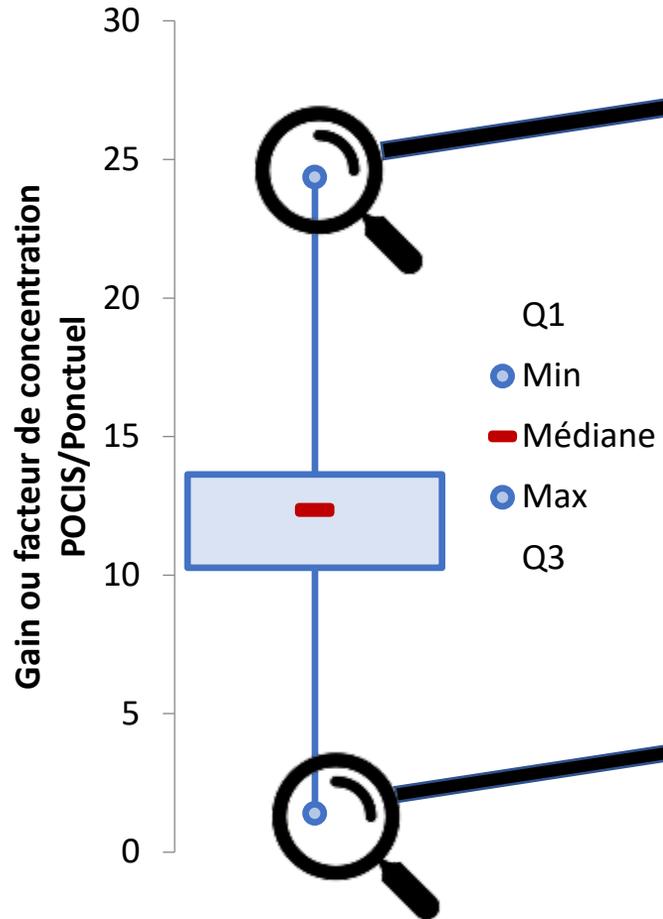
*Bilan des fréquences de quantification de l'ensemble des contaminants dans les échantillons ponctuels, POCIS et RCS*

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



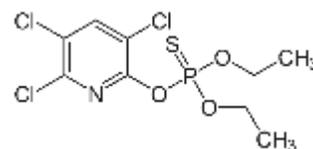
# De combien les POCIS permettent-ils d'abaisser les limites de quantification ?

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



**Diméthénamide**

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



**Ethylchlorpyrifos**

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

**Facteur de concentration ou gain sur la LQ**

**Rs**

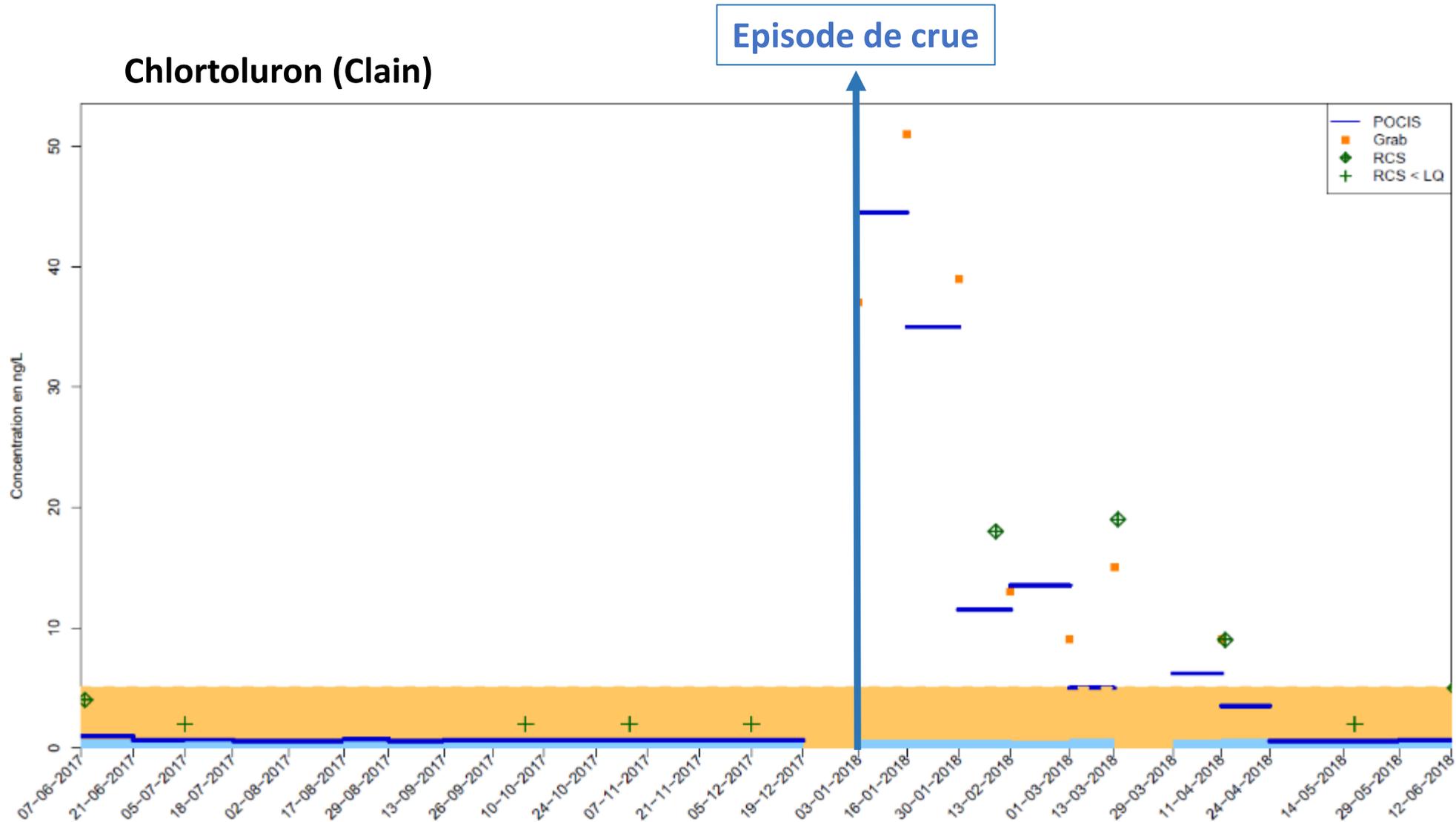


Le Gain médian sur la LQ en ng/L est de 9 pour 14 jours d'exposition



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

## Chlortoluron (Clain)



Ponctuel RSP



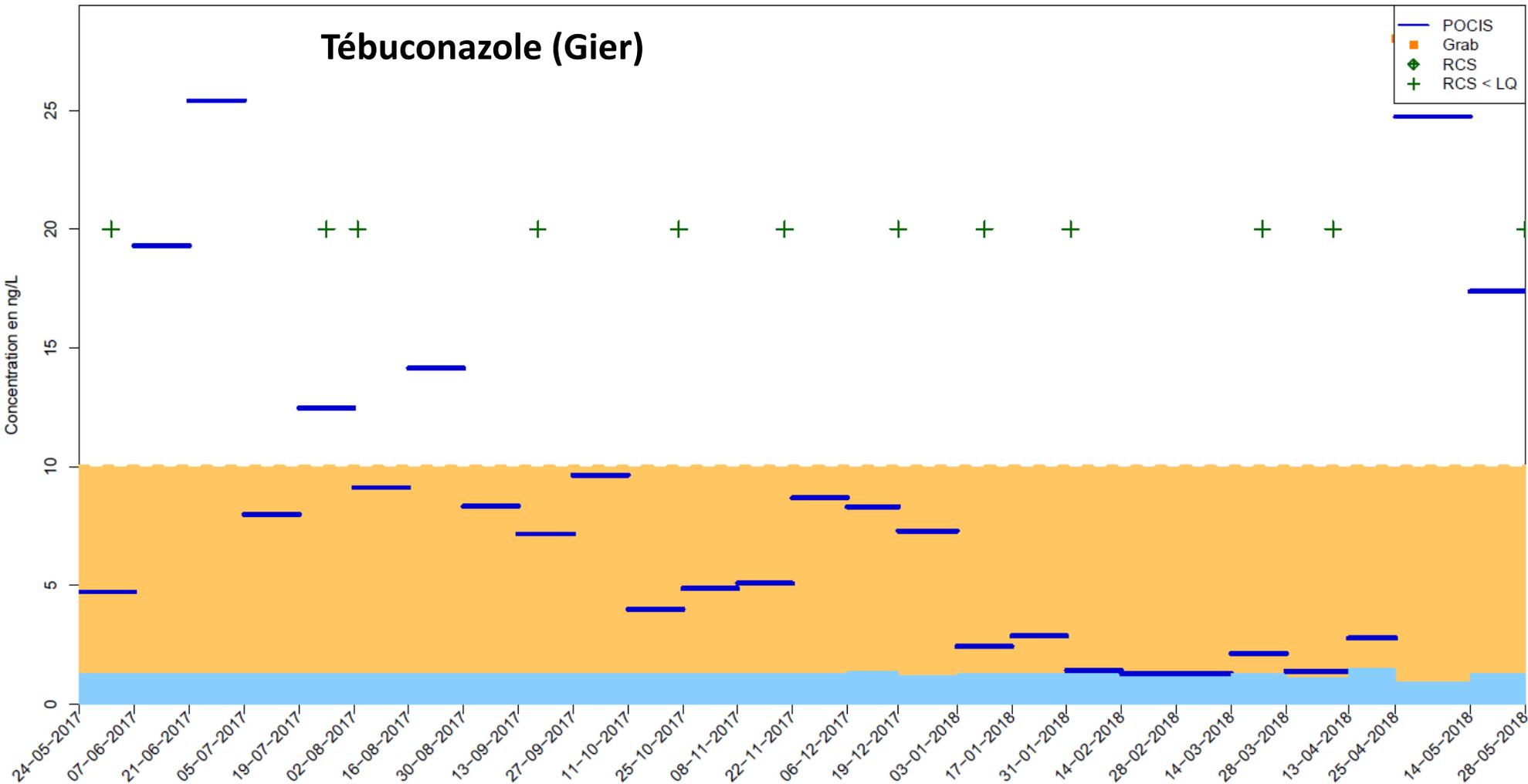
Ponctuel RCS



POCIS

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

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



Ponctuel RSP



Ponctuel RCS



POCIS

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

## Faisabilité in situ

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

## Limites de quantification

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

## Tendance temporelle – échantillonnage intégratif

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

## Fiabilité de la mesure

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

## Des besoins métrologiques

- Pour certaines substances (calibration, Rs)

# Les **DGT** pour échantillonner les métaux

# Quels outils et contaminants ont été testés ?

Suivi d'un large panel de contaminants inorganiques (21)

Substances prioritaires « DCE »

**Cd, Ni, Pb**

Substances « Etat écologique »

**As, Cu, Zn, Cr,**

Substances Pertinentes A Surveiller (SPAS)

**Sb, Al, Fe, Mn, Ba, Be, Co, Sn, Mo, Se, Tl, Ti, U, V**

Deux outils sélectionnés



DGT-Chelex

*Métaux chargés positivement ( $\text{Cd}^{2+}$ ...)*



DGT-Ferrihydrite

*Métaux chargés négativement ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ...)*

*Une seule méthode appliquée  
Elution  $\text{HNO}_3$  1M + dosage ICP-MS*

# Limite de quantification : DGT vs ponctuel

1

Blancs non quantifiés dans DGT = déclinaison de la LQ analytique

*Eaux continentales*



**LQ ponctuel**

Cd = 10 ng/L  
Pb = 50 ng/L  
As = 50 ng/L

*Eaux marines / littorales*



**LQ ponctuel\***

Cd = 100 ng/L  
Pb = 500 ng/L  
As = 500 ng/L

**LQ DGT**

*Pour 14 jours d'exposition*



Cd = 0,4 ng/L  
Pb = 2 ng/L  
As = 5 ng/L

m = masse piégée sur outil  
 $\Delta g$  = épaisseur du gel (0,09 cm)  
t = temps (**14 jours**)  
A = surface de l'outil (3,14 cm<sup>2</sup>)  
D = coefficient de diffusion (à 25°C)

**Gain LQ  
10 à 28 fois**



**Gain LQ  
100 à 280 fois**



\*Dégradation LQ (dilution 10x pour s'affranchir des effets de la matrice salée) – pas de prise en compte ici de méthodes lourdes de complexation/extraction

# Limite de quantification : DGT vs ponctuel

2

**Blancs quantifiés dans DGT = détermination d'une LQ prenant en compte les blancs**



**Bruit de fond : DGT Chelex  
Al, Cr, Mn, Co, Ni, Zn et Ba**

*Eaux continentales*



**LQ ponctuel**  
Cr = 100 ng/L  
Zn = 1000 ng/L  
Ni = 100 ng/L

*Eaux marines / littorales*



**LQ ponctuel\***  
Cr = 1000 ng/L  
Zn = 10 000 ng/L  
Ni = 1000 ng/L

**LQ DGT**  
Pour 14 jours d'exposition



Cr = 30 ng/L  
Zn = 800 ng/L  
Ni = 40 ng/L

**Gain LQ  
< 0 à 4 fois**



**Gain LQ  
3 à 40 fois**



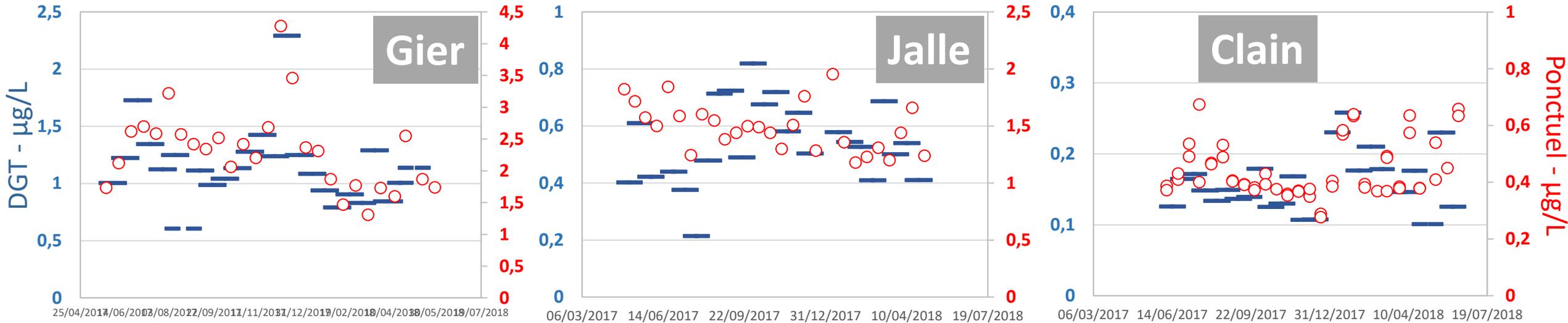
\*Dégradation LQ (dilution 10x pour s'affranchir des effets de la matrice salée)



# Dynamique temporelle des concentrations



Filtré 0,45 µm

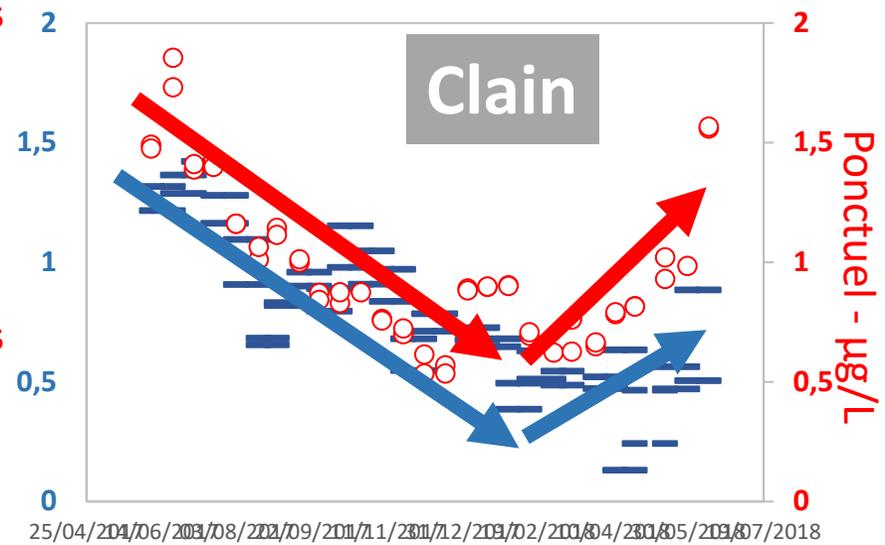
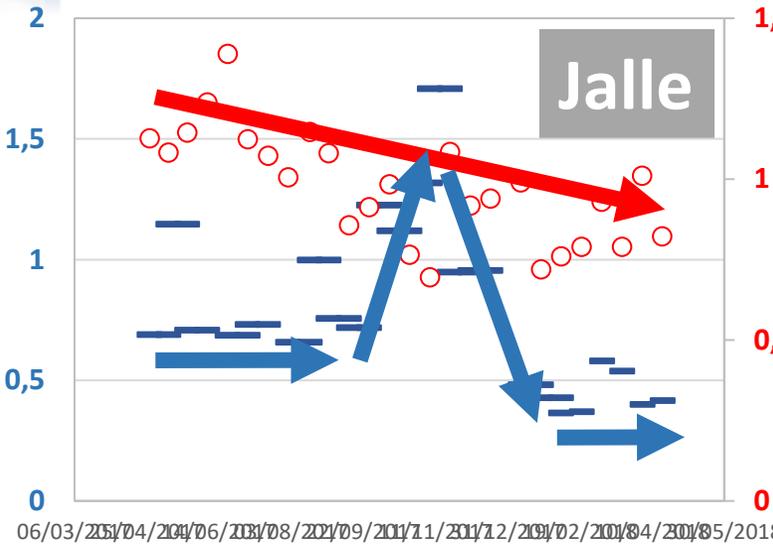
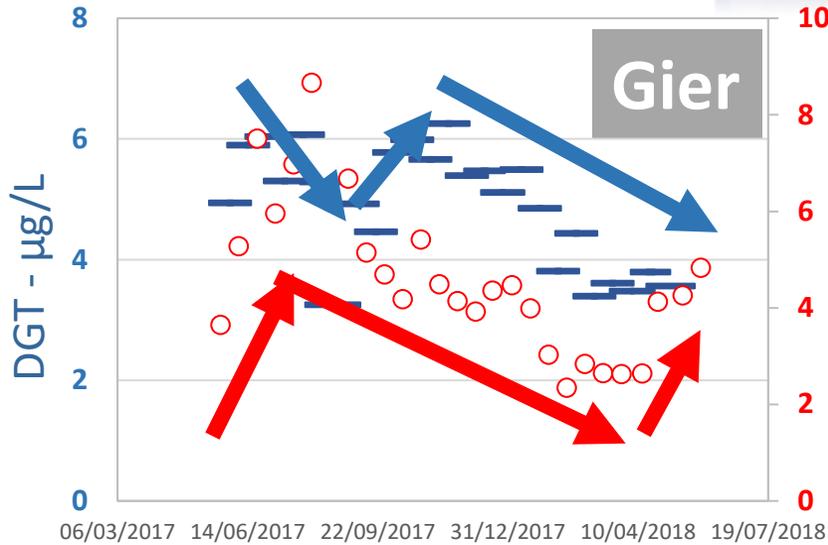


- Dynamiques temporelles relativement en adéquation entre DGT et ponctuel pour Ni

# Dynamique temporelle des concentrations



Filtré 0,45 µm



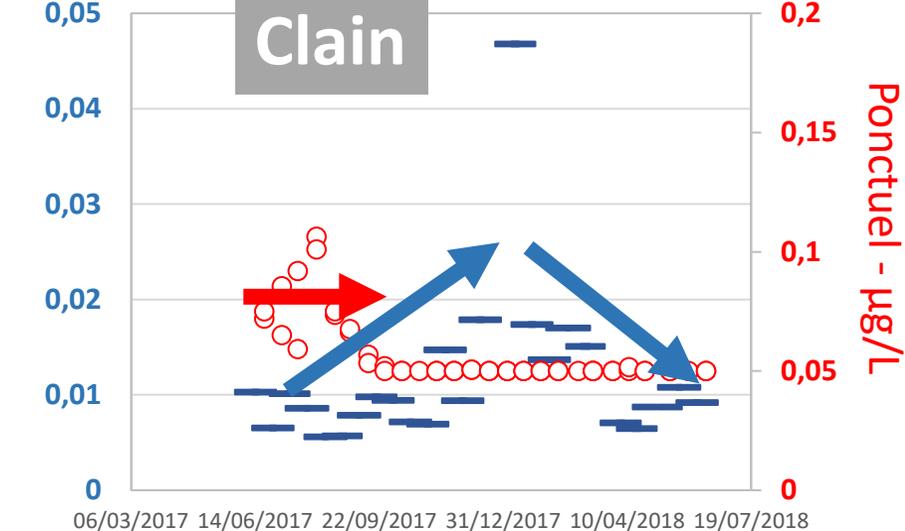
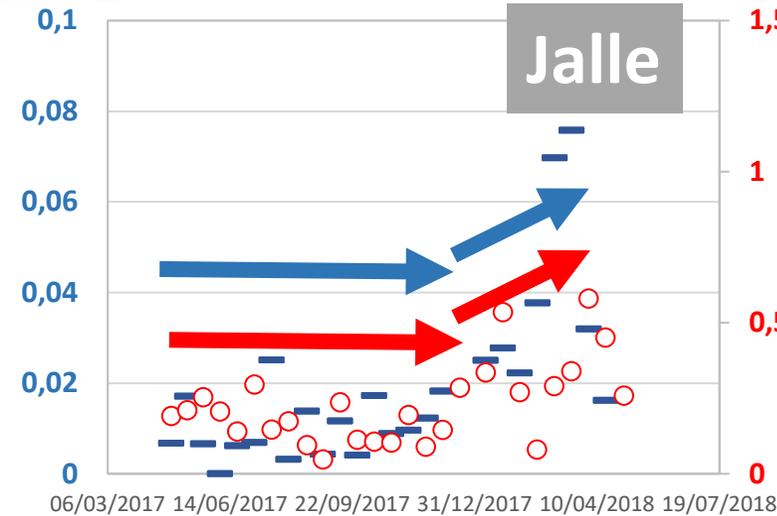
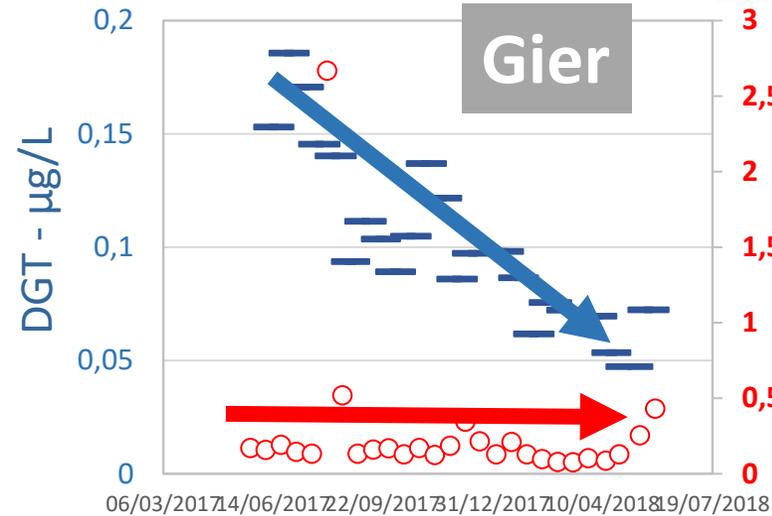
- Identification d'une dynamique différente entre ponctuel et DGT sur le site de la Jalle et Gier
- Dynamiques temporelles en adéquation entre DGT et ponctuel pour As (Clain)

# Dynamique temporelle des concentrations

Pb



Filtré 0,45 µm



- Identification d'une dynamique différente entre ponctuel et DGT sur le site du Gier
- Dynamique temporelles en adéquation entre DGT et ponctuel pour Pb (Jalle)
- Gain d'information sur le Clain (abaissement des LQ)

## Peu de pertes d'outils lors des campagnes

- Taux de récupération de 95%

## Réplicats

- Pas indispensable de déployer des réplicats

## Limites de quantification

- LQ des laboratoires adaptées aux exigences réglementaires actuelles
- LQ améliorées avec peu de gain en terme de fréquence de quantification (As, Cu...)
- Gains limités pour éléments présents dans l'outil (Al, Zn, Co...)
- Amélioration des LQ pour les eaux de mer et facilité d'analyse

## Des besoins métrologiques

- Pour certains éléments
- Rendements d'extraction et coefficients de diffusion

## Dynamiques temporelles

- Faible variation des concentrations sur une année (pour 3 sites suivis)
- Tendances temporelles DGT similaire ou contrastée selon site/élément

## Fraction échantillonnée par la DGT

- Selon l'élément considéré,  $C_{DGT} = 10$  à  $100$  % de la concentration dissoute totale
- Concentration DGT-Cu est plus proche d'une concentration disponible (BLM) pour les organismes aquatiques que la concentration dissoute totale

## Position Aquaref

Quelle plus value de l'outil DGT pour la surveillance réglementaire actuelle ?

### Littoral/eaux de Mer : gain en sensibilité

- Simplification des opérations d'échantillonnage, conditionnement, stabilisation échantillons ponctuels in situ
- Simplification des étapes longues et contraignantes d'extraction-pré-concentrations de gros volumes (salle blanche)



### Continental : plus value limitée

Fraction DGT plus pertinente pour un diagnostic environnemental ?



# Les **membranes silicone** pour échantillonner les substances organiques hydrophobes

## Membrane silicone

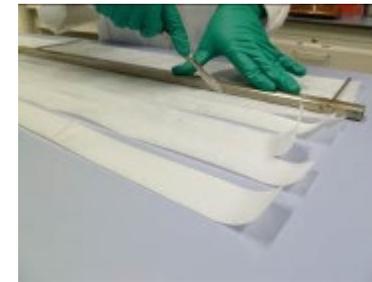
$$3 \leq \log K_{ow}$$



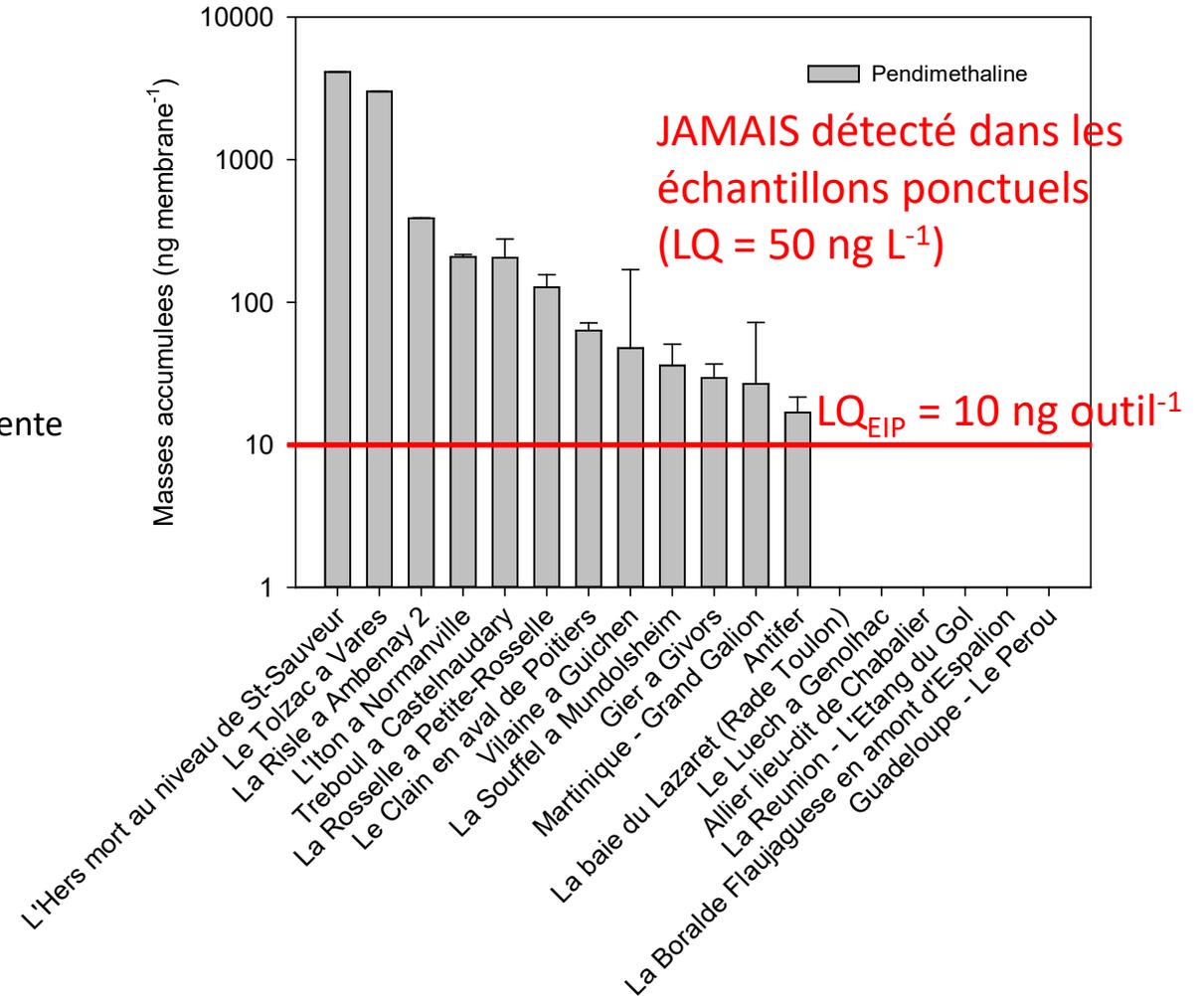
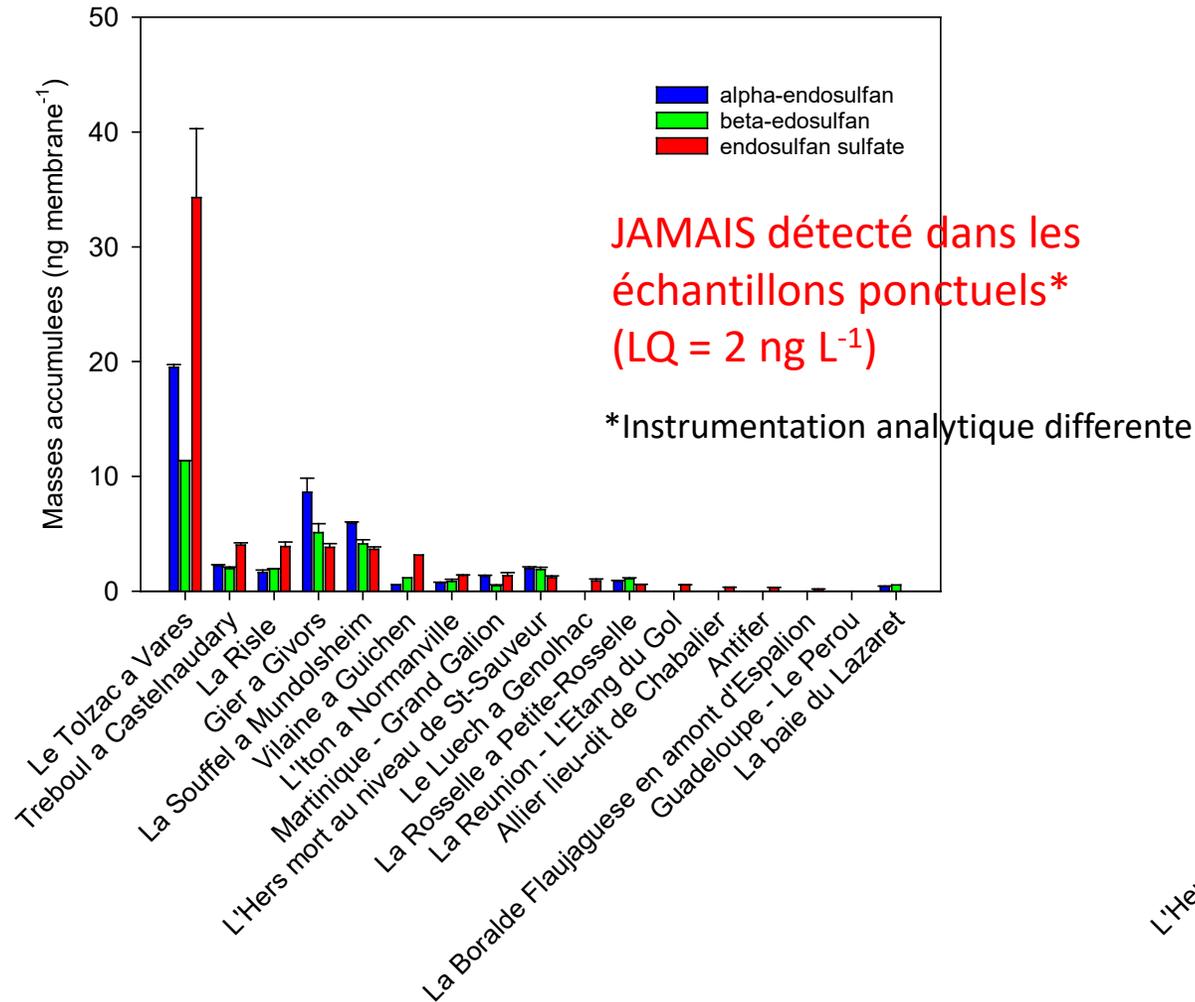
- > **Pesticides organophosphorés, organochlorés** (*chlorfenvinphos, DDTs, endosulfan, heptachlore, ...*)
- > **Autres pesticides encore approuvés** (*Diflufénicanil, pendiméthaline*)
- > **Organométalliques** (*composés du tributylétain*)

### L'accumulation dépend :

- **Des paramètres intrinsèques :**  
 l'affinité de la molécule pour la membrane silicone (coefficient de partage polymère-eau,  $K_{pw}$ )
- **Des conditions environnementales :**  
 Calibration *in situ* avec  $R_s$  obtenus via les PRCs

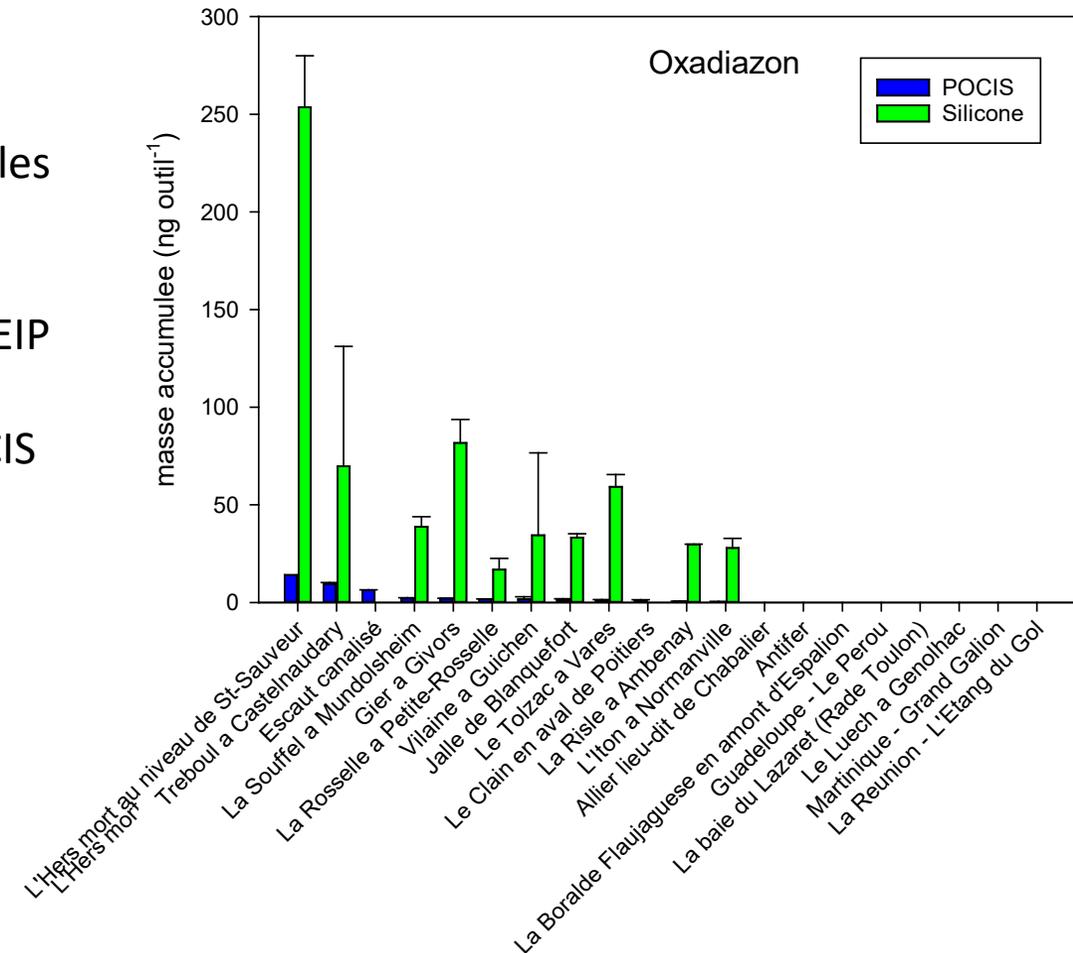


Photos: ifremer



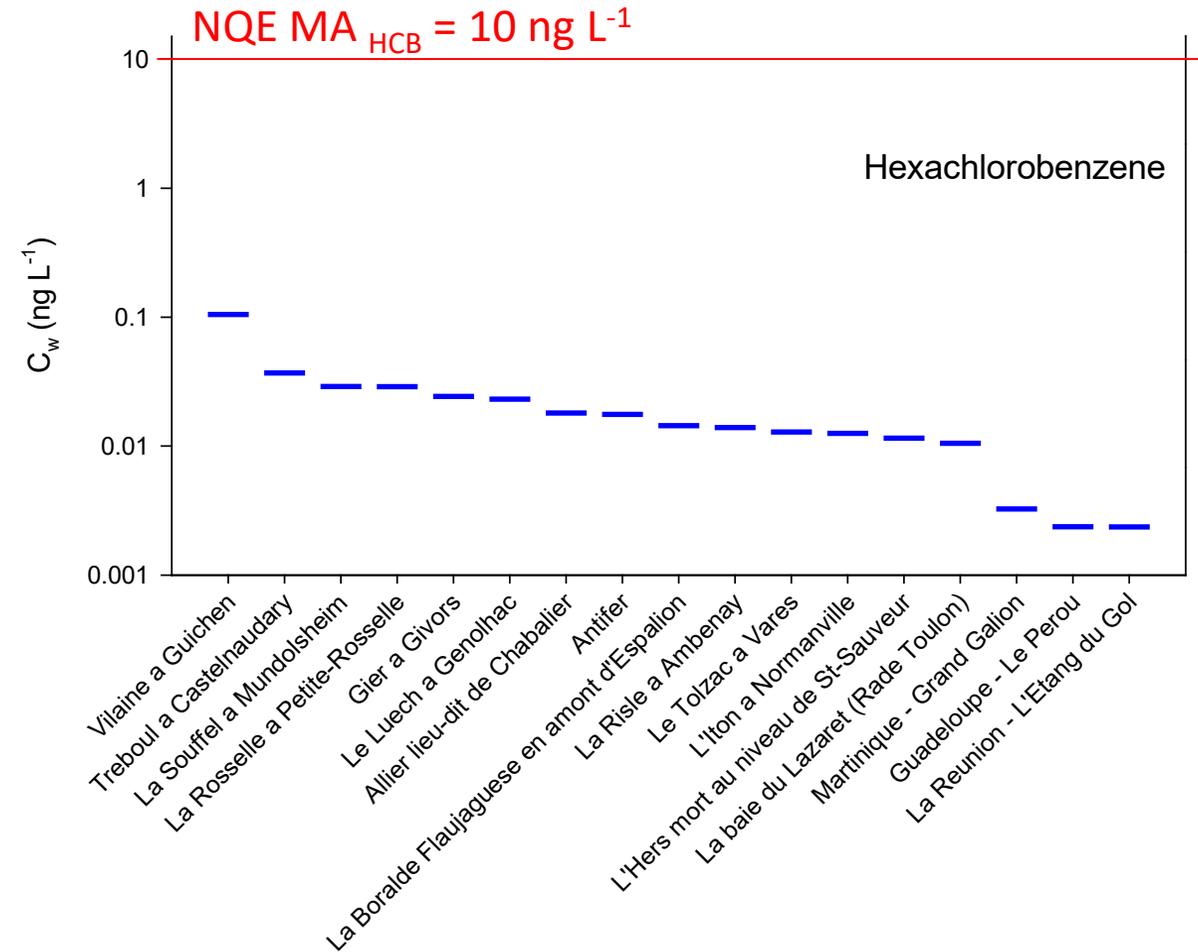
- L'herbicide oxadiazon ( $\log K_{ow} = 4.8$ ) échantillonné avec les POCIS et les membrane silicone
- Détection sur une dizaine de sites par les deux types d'EIP
- Masses similaires d'oxadiazon accumulées dans les POCIS et les membranes silicone rapportées à une surface d'échantillonnage de  $100 \text{ cm}^2$

Seulement détecté dans certains échantillons ponctuels sur le Gier (étude temporelle)

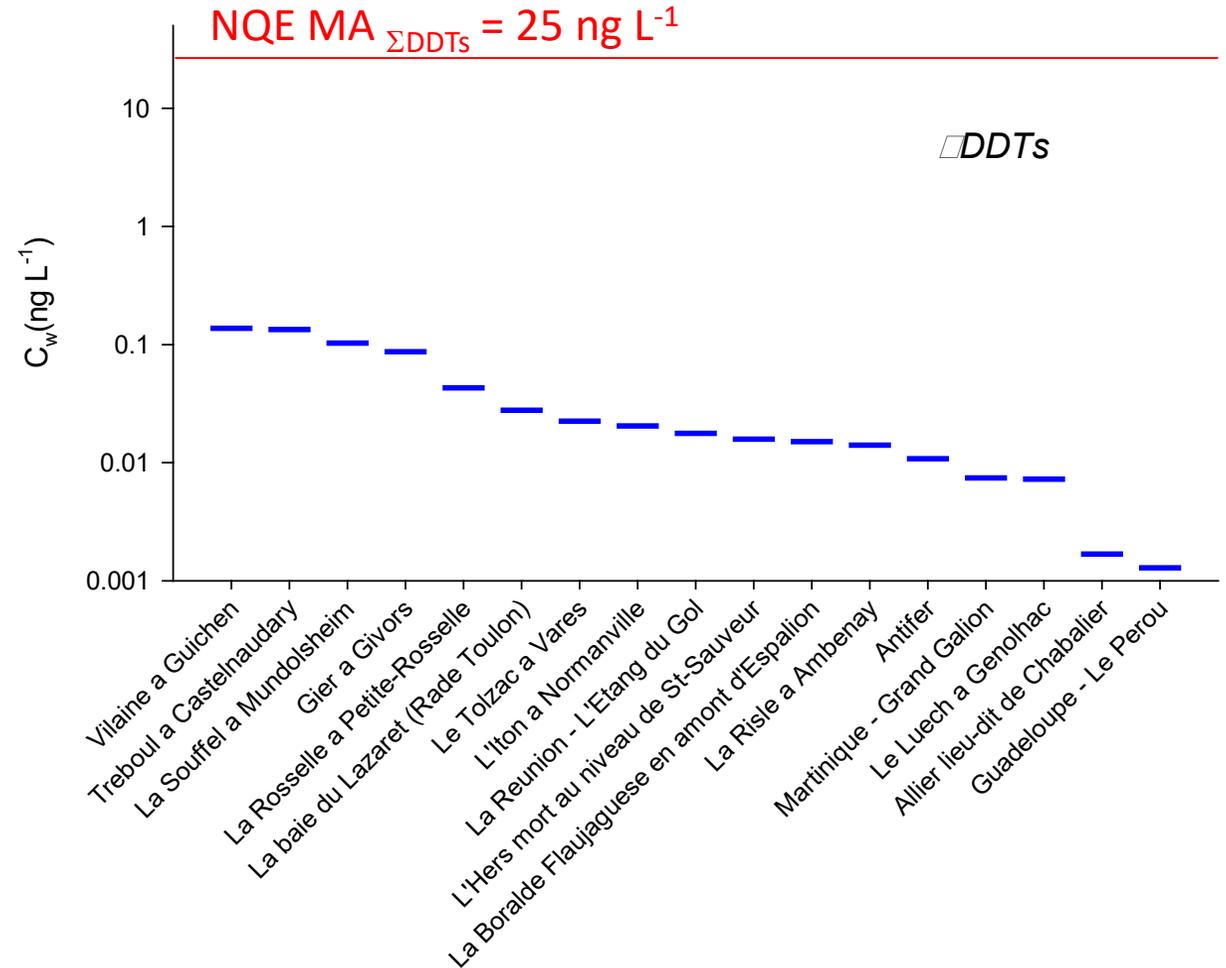


# Concentrations dissoutes en HCB selon les sites

- Niveaux de contamination relativement constants
- Concentrations les plus basses: Grand Galion, Le Pérou et L'Étang du Gol (= stations DROM)
- Généralement un facteur de 100-1000 en dessous du NQE-MA



- Calcul de la somme des DDTs (*p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDD, *o,p'*-DDT et *p,p'*-DDT)
- Les DDTs non détectés dans les échantillons ponctuels (LQ = 2 ng L<sup>-1</sup>)
- La somme des concentrations des DDTs inférieure au NQE-MA <sub>Eaux douces</sub> sur tous les sites



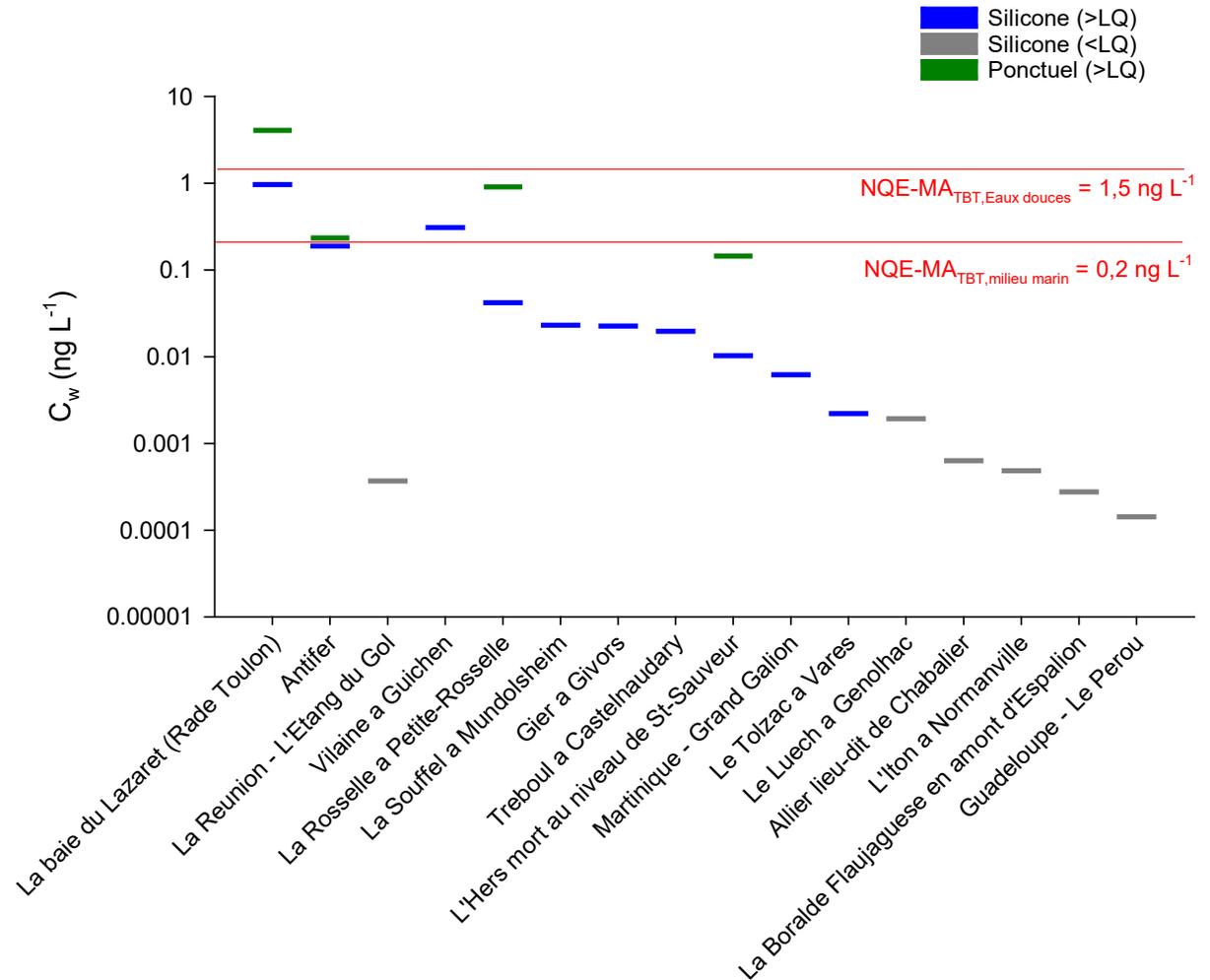
Gain très important sur LQ par les EIP :

- LQs EIP < 0.015-2 pg L<sup>-1</sup>
- TBT <LQ dans le Luech, l'Allier, l'Iton, l'étang du Gol, la Boralde et le Pérou

$$LQ_{\text{ponctuel}} = 0.24 \text{ ng L}^{-1}$$

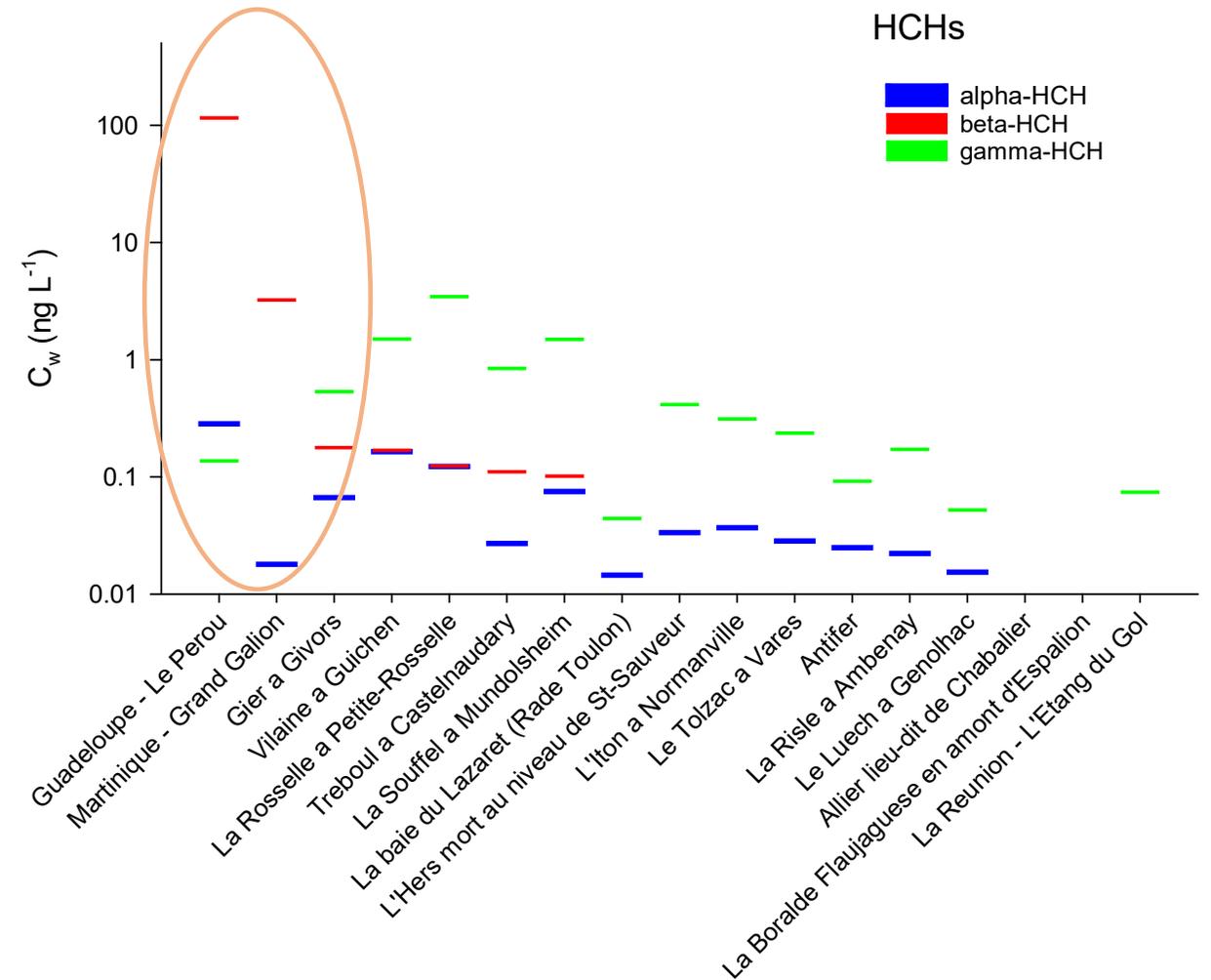
Concentrations de TBT > NQE-MA<sub>marin</sub> dans la Baie du Lazaret et Antifer

Aucun dépassement NQE-MA<sub>eau douce</sub>



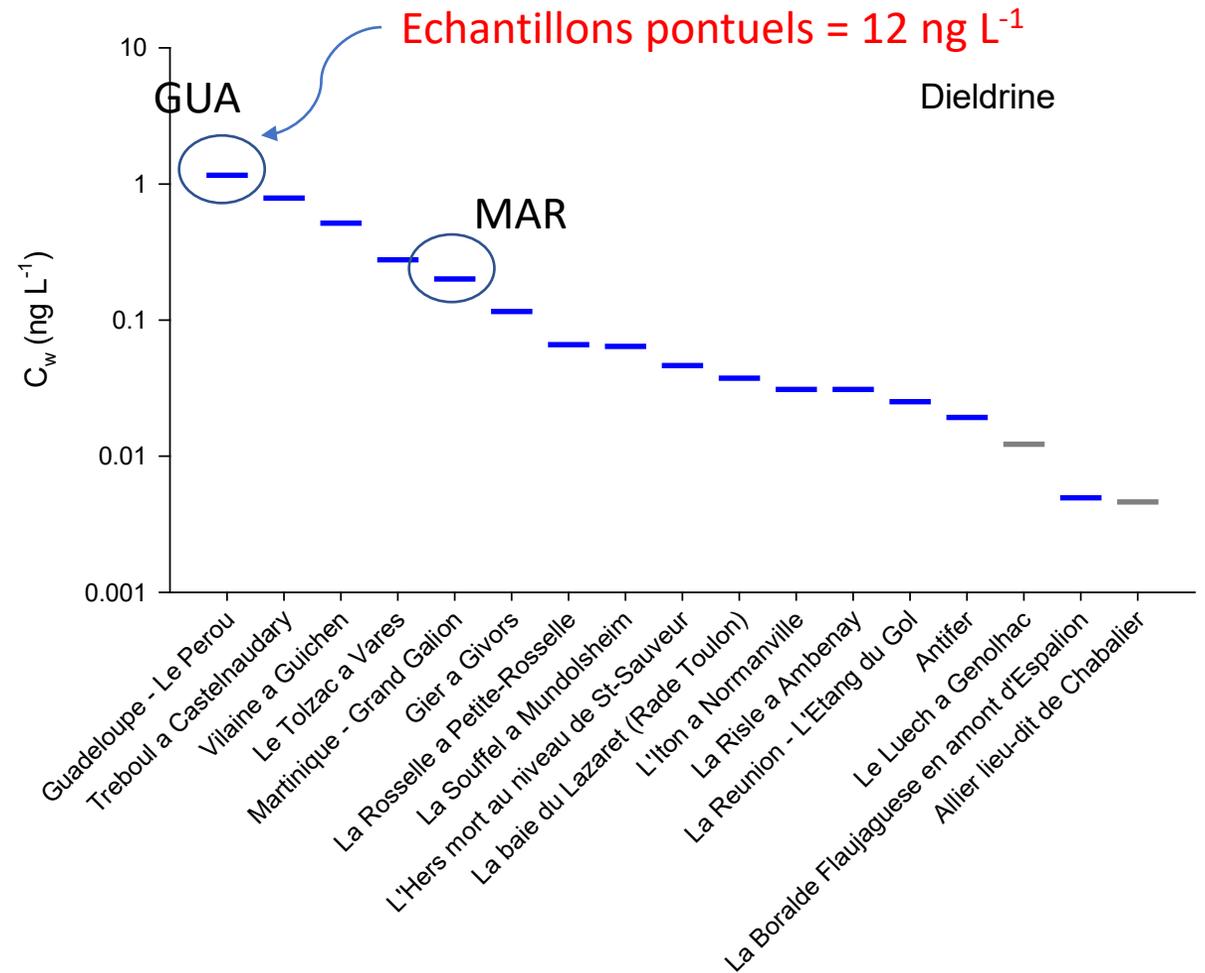
# Concentrations dissoutes en HCH selon les sites

- Substances non utilisées – résidus présents dans le milieu aquatique donnant lieu à des proportions relatives similaires des isomères
- Proportions différentes des isomères de l'hexachlorocyclohexane sur les sites en Guadeloupe et Martinique
- Fortes concentrations du  $\beta$ -HCH (100 ng L<sup>-1</sup> sur Pérou Père)



# Concentrations dissoutes en dieldrine selon les sites

- Concentration de dieldrine la plus forte sur le site de Pérou Père en Guadeloupe ( $\sim 1 \text{ ng L}^{-1}$ )
- $C_w$  de dieldrine de  $0.2 \text{ ng L}^{-1}$  pour Grand Gallion
- Limite de quantification échantillons ponctuels  $2 \text{ ng L}^{-1}$



## Faisabilité *in situ*

- Excellent taux de récupération des outils lors des campagnes
- Facilité de transport et stockage

## Limites de quantification

- Gain important sur la LQ
- Limites de quantification généralement de 100 à 1000 fois inférieures aux  $NQE_{\text{eaux}}$

## Tendance spatiale – échantillonnage intégratif

- Représentativité temporelle de l'outil membrane silicone
- Comparaison avec les NQE plus robuste
- Capacité de classement des sites suivant leurs niveaux de contamination

## Fiabilité de la mesure

- Blanc terrain généralement non contaminé ou non problématique
- Importantes quantités de contaminants accumulées

## Des besoins métrologiques

- Mesure de coefficients de partage silicone-eau pour certaines substances

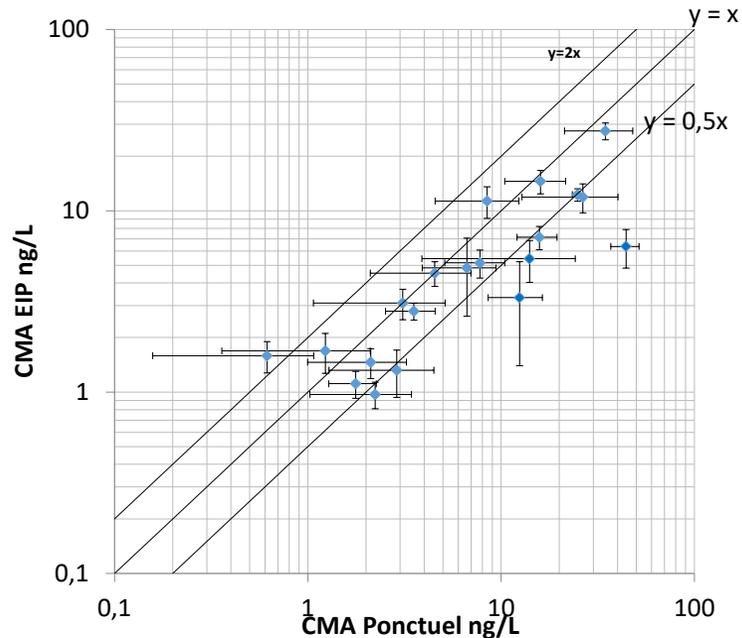
# Apport des EIP à la caractérisation de l'état chimique

Sur chacun des sites de l'étude temporelle et pour chacune des approches « ponctuel » et « EIP » :

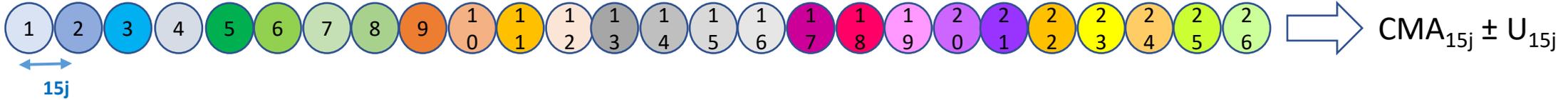
- ❑ Estimer des concentrations moyennes annuelles (CMA) selon :
  - Fréquence d'échantillonnage: 15 jours, 1 mois, 2 mois, 3 mois
  - Choix de substitution des valeurs <LQ : LQ/2, 0 ET LQ
- ❑ Estimer les incertitudes absolues (U) et relatives (U%) sur ces CMA

} Comparer

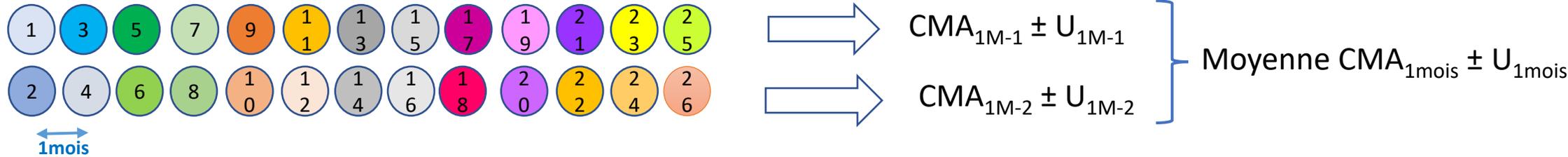
**CMA: Confrontation Ponctuel vs. EIP**



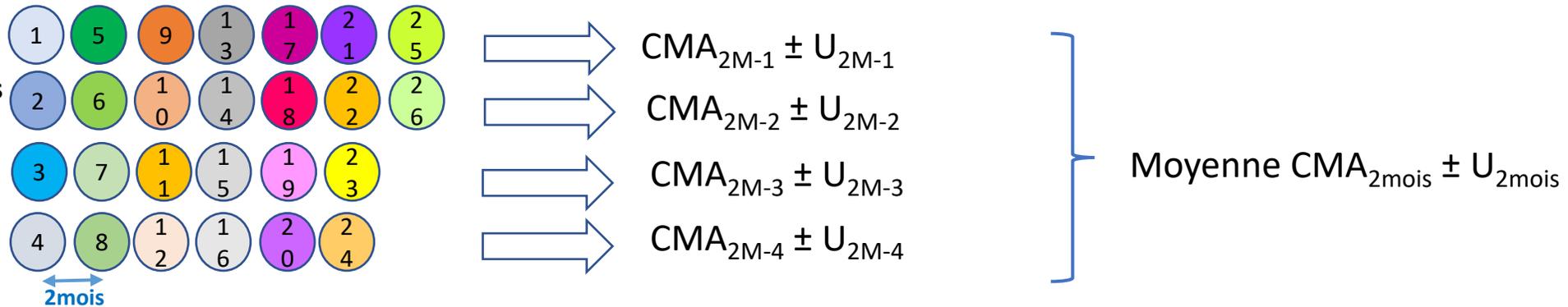
Fqce ech = 15 j



Fqce ech = 1 mois



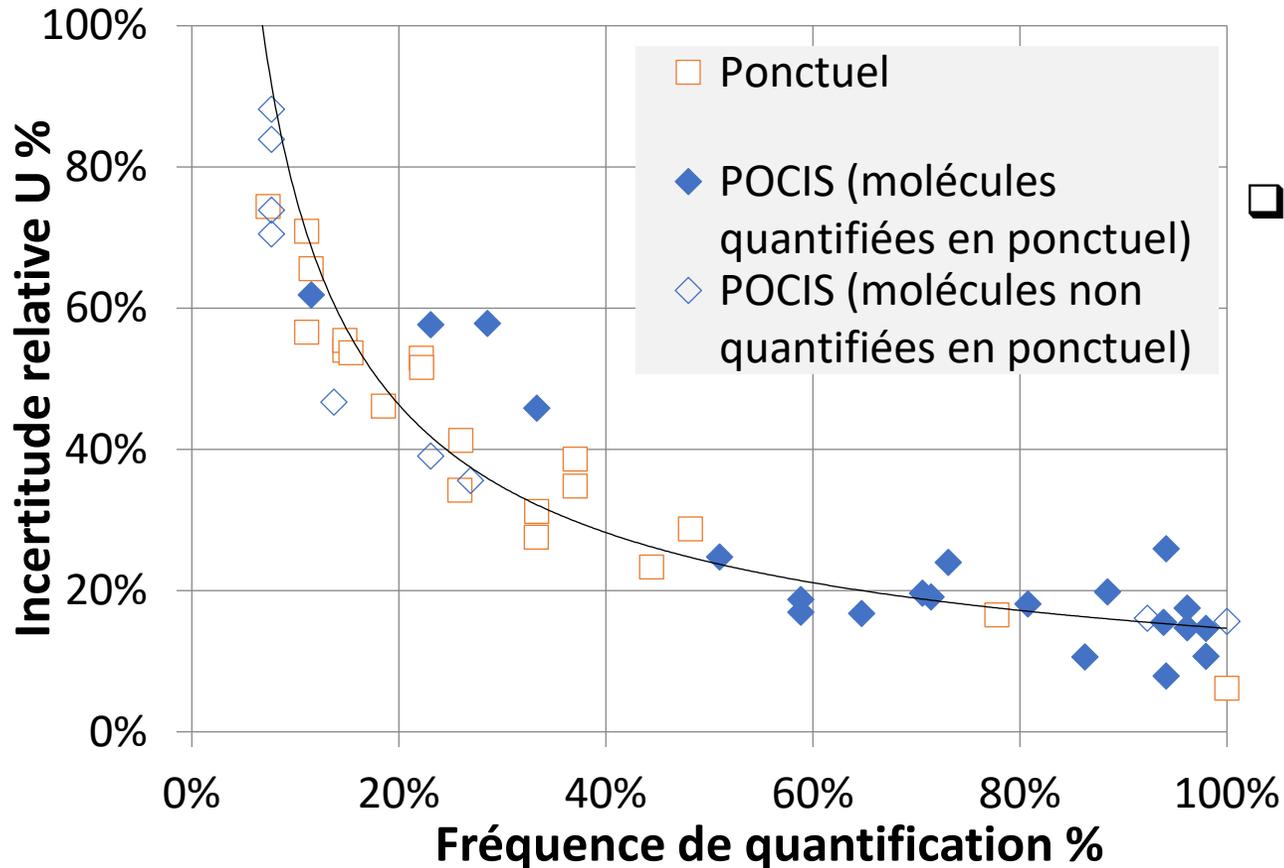
Fqce ech = 2 mois



Fqce ech = 3 mois ...

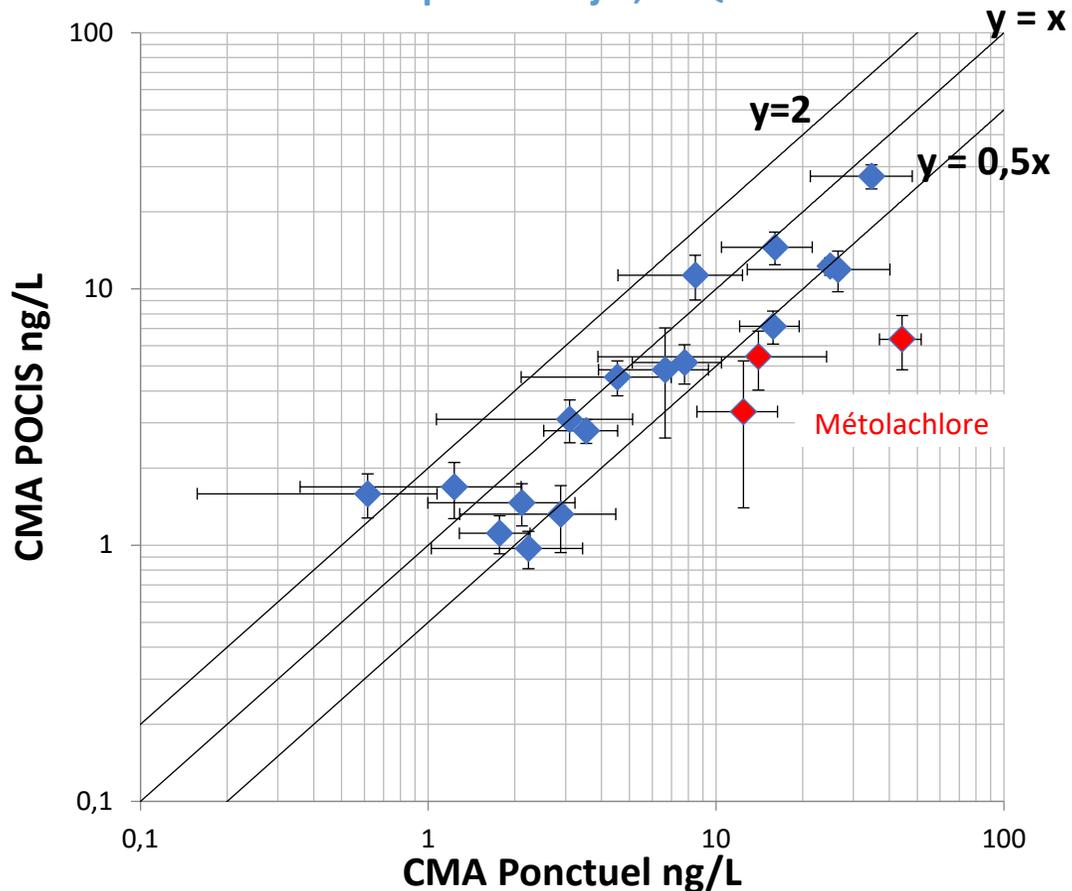
Estimation U sur CMA (k=1):  
Erreur-type = écart type/ $\sqrt{n}$

**Incertitude relative sur la CMA (pesticides, fréquence de prélèvement 15 jrs, tous sites confondus)**



□ Pour les paramètres ayant été quantifiés en ponctuel, U% se situe typiquement dans une gamme allant de 20 à 70% alors qu'elle est de l'ordre de 10-25% avec POCIS

## Pesticides, 3 sites de l'étude temporelle, CMA à Fréquence 15jrs; <LQ=0

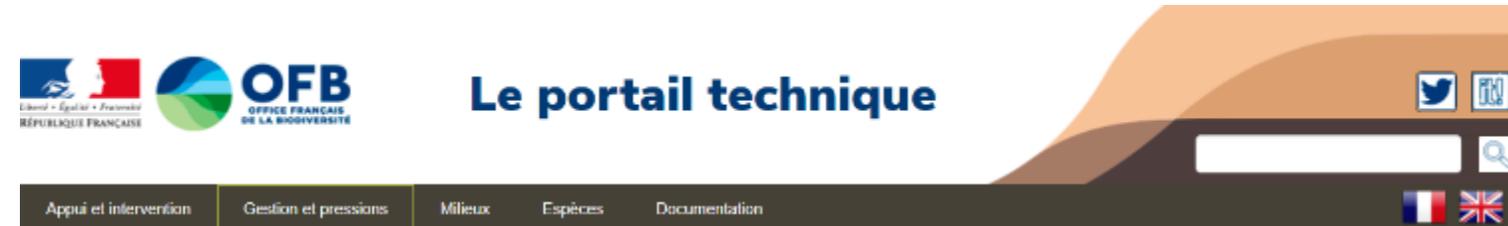


- ❑ Une corrélation positive entre POCIS et Ponctuel sur une gamme allant du ng/L jusqu'à plusieurs dizaines de ng/L, avec plus de 80% des CMA POCIS situées entre 0,5 et 1 fois la valeur des CMA ponctuel.
- ❑ Le métolachlore est légèrement en dehors des limites prédéfinies, vraisemblablement en raison de plusieurs pics de contamination mesurés par les échantillons ponctuels et lissés par le POCIS.

## Estimation des Concentrations Moyennes Annuelles à l'aide des EIP:

- De part le principe, plus cohérente avec l'idée de moyenne annuelle
- Caractère intégratif (↘ LQ): diminution de l'impact de substitution des valeurs <LQ par rapport au ponctuel notamment pour les micropolluants organiques
- Des incertitudes relatives sur la CMA généralement équivalentes ou inférieures à celles obtenues par le ponctuel
- CMA moins impactées par la fréquence d'échantillonnage par rapport au ponctuel
- Particulièrement vérifié pour des systèmes/paramètres avec des dynamiques de contamination importante et micropolluants organiques

 **EIP : outils pour améliorer le niveau de confiance dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau notamment pour les micropolluants organiques**



<https://professionnels.ofb.fr/fr/home>



## Surveillance prospective – évaluation de la pertinence des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance réglementaire des milieux aquatiques

**INRAE** : B. Mathon, A. Dabrin, N. Mazzella, M. Ferreol, L. Dherret, A. Yari, L. Richard, A. Moreira, M. Eon, B. Delest, C. Miège  
**IFREMER** : I. Allan, J-L. Gonzalez, C. Tixier, E. Noel-Chery  
**BRGM** : A. Togola, J-P. Ghestem, M. El Mossaoui  
**LNE** : S. Lardy-Fontan, E. Alasonati  
**OFB** : P-F Staub

Juin 2020 – rapport final

Avec la participation F. Botta, INERIS et les agences de l'eau (pour la sélection des sites)



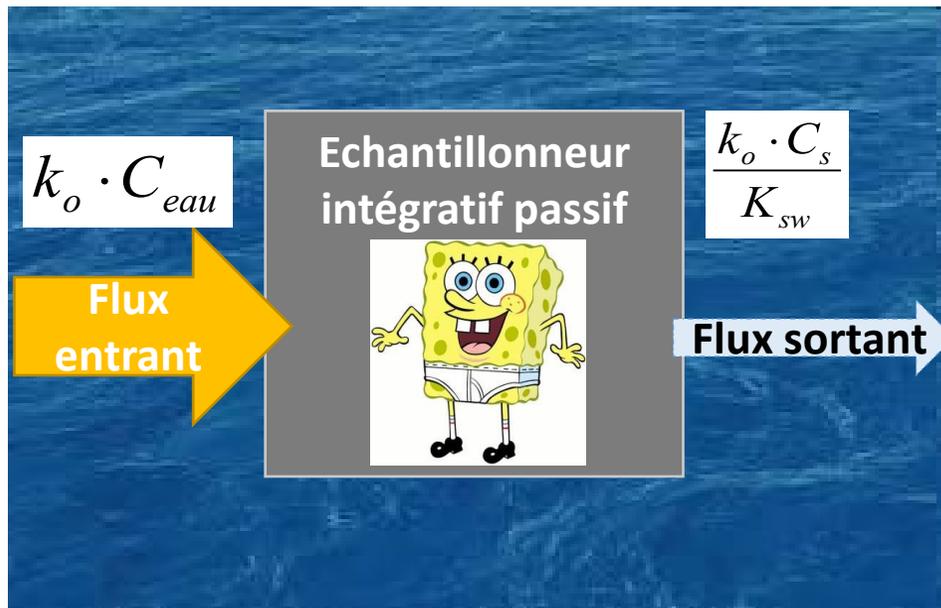
# EIP

## Les grands principes théoriques

## "un énorme pouvoir de concentration..."

$$K_{sw} = \frac{C_s}{C_{eau}}$$

- Constante de distribution échantillonneur passif-eau
- Plus elle est élevée, plus l'affinité (et donc pouvoir de concentration) sera élevée



$$J \cdot A = k_o \cdot A \cdot \left( C_w - \frac{N_s}{M_s \cdot K_{sw}} \right)$$

$R_s$

$J$  flux ( $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ )

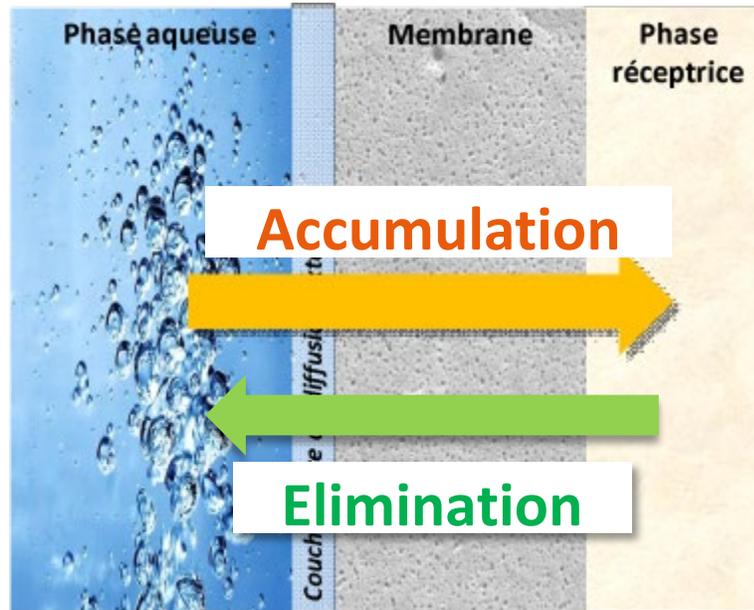
$k_o$  transfert de masse global ( $\text{cm} \cdot \text{j}^{-1}$ )

$A$  surface d'échange ( $\text{cm}^2$ )

$R_s$  représente le volume d'eau extrait par l'EIP par unité de temps ( $\text{L} \cdot \text{j}^{-1}$ )

# Qu'est-ce qu'un échantillonneur intégratif passif (EIP)

- Outils, généralement de petite dimension, qui permettent d'obtenir une **concentration en contaminant "intégrée" dans le temps**, c'est-à-dire **moyennée sur la durée d'exposition**
- Ils sont exposés dans le milieu à échantillonner de quelques jours à quelques mois puis analysés en laboratoire.



- Aussi communément appelés «**échantillonneurs passifs**» car l'échantillonnage se fait par diffusion chimique passive, i.e. **sans apport d'énergie**

## ➤ Application la plus simple "qualitative":

↳ Identifier la présence ou pas (pour une LD/LQ donnée) d'une substance ≈ screening



**Absence d'une substance dans un EIP ne veut pas nécessairement dire que la substance n'est pas présente dans le milieu**

↳ **nécessite de connaître l'affinité substance / EIP**

## ➤ Application simple "semi-quantitative"

↪ "classer" des milieux du plus au moins "contaminé"

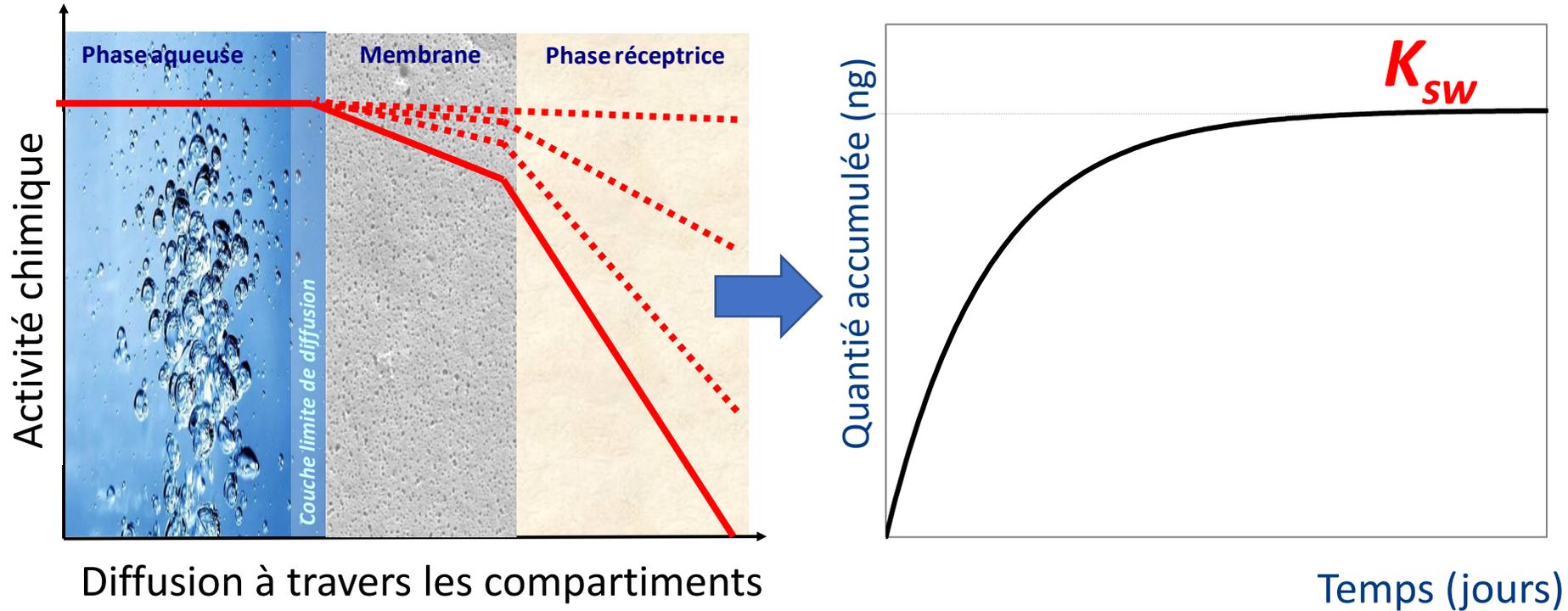


**Nécessite une bonne connaissance des milieux et des conditions de mise en œuvre EIP comparables**

- **Application la plus complexe “quantitative” :**
  - ↳ estimer des concentrations dans des milieux différents

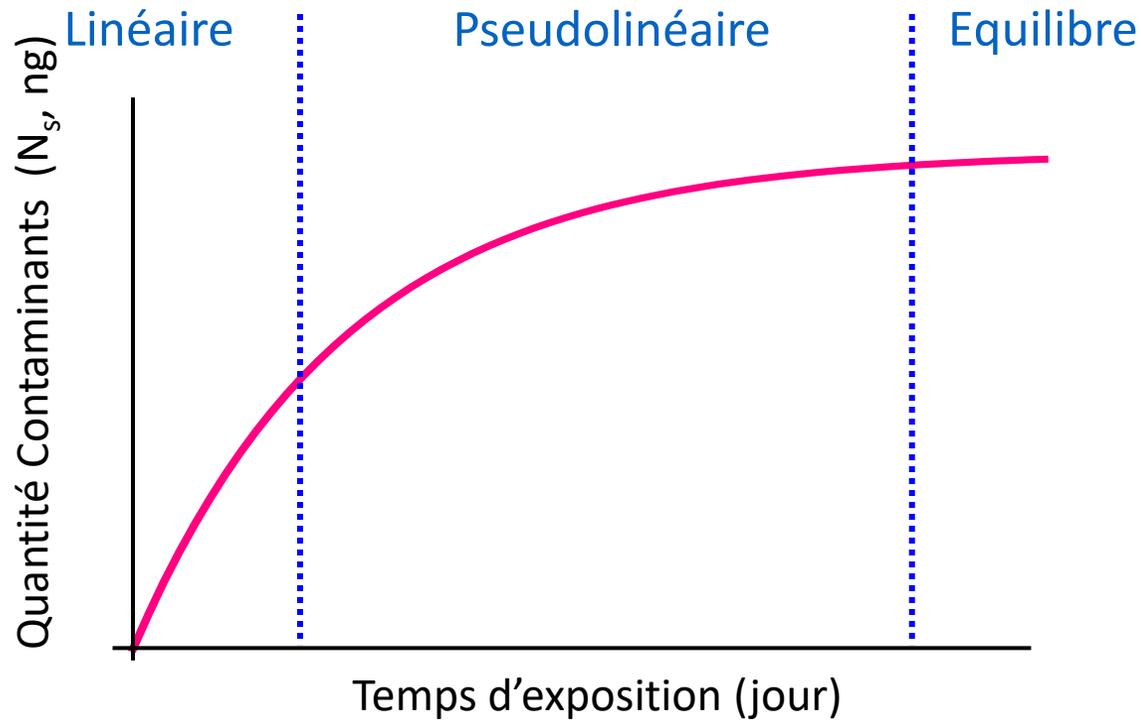


**Grande variété d'échantillonneurs (contaminants, principe, mise en œuvre)**



- Le “moteur” du transfert du milieu environnemental vers le milieu récepteur est la différence d’activité chimique des substances entre les deux compartiments
- Cela se traduit par une cinétique avec l’atteinte progressive d’un équilibre  $K_{SW}$

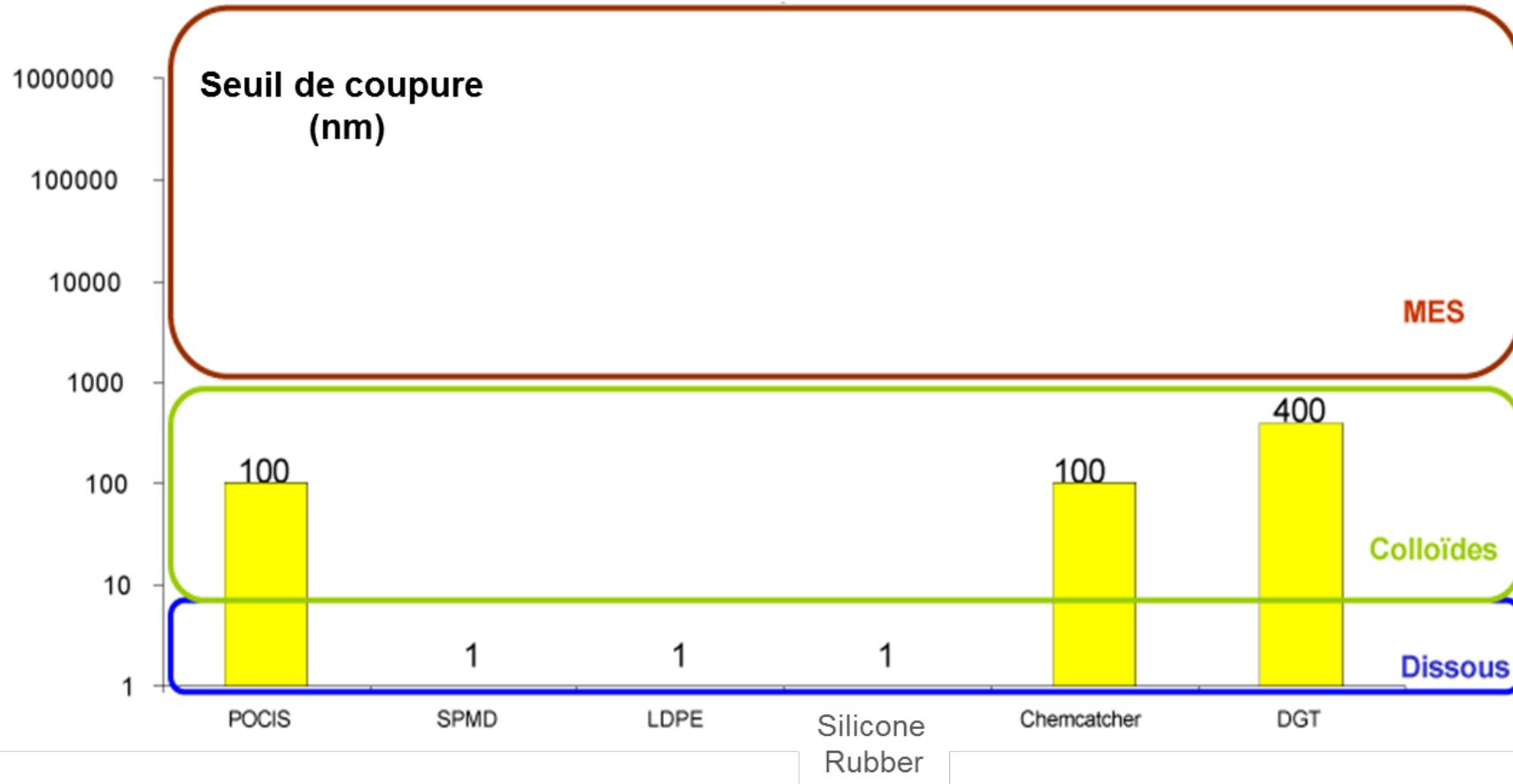
# Modèles cinétiques et accumulation dans les outils



$$N_{s(t)} = m_s \cdot C_{eau} \cdot K_{sw} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-R_s \cdot t}{K_{sw} \cdot m_s}\right) \right]$$

- N<sub>s(t)</sub>** Quantité accumulée après durée t
- C<sub>eau</sub>** Concentration dissoute dans l'eau
- m<sub>s</sub>** Masse de phase réceptrice

- R<sub>s</sub>** Taux d'échantillonnage
- K<sub>sw</sub>** Coefficient de partage échantillonneur-eau

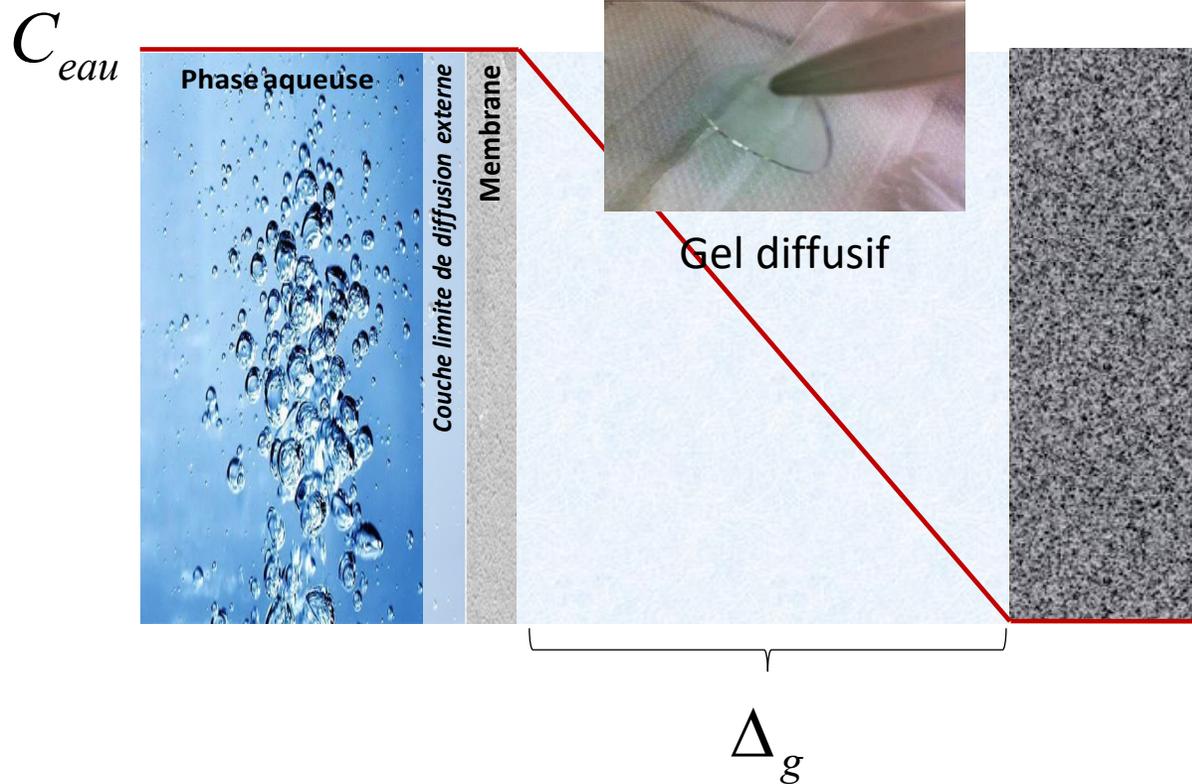


Le schéma présente les seuils de coupure théoriques de différents EIP (nm) ainsi que les seuils de fractionnement (diamètre de pores de la membrane qui englobe la phase adsorbante) des différents compartiments de l'environnement (dissout, colloïdes et matières en suspension)

# LES PRINCIPAUX EIP

## DGT®

### Diffusive gradients in thin films

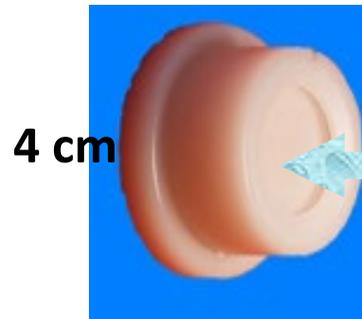


$$C_{eau} = \frac{N_{s(t)} \cdot \Delta g}{D_g \cdot A \cdot t}$$

- $C_{eau}$  concentration dissoute dans l'eau
- $N_{s(t)}$  quantité accumulée après durée t
- $\Delta_g$  épaisseur gel diffusif
- $D_g$  constante de diffusion métal dans le gel
- A surface d'échange/aire exposée

## DGT<sup>®</sup>

### Diffusive gradients in thin films



Diffusion des éléments (fraction «labile»)

Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn...

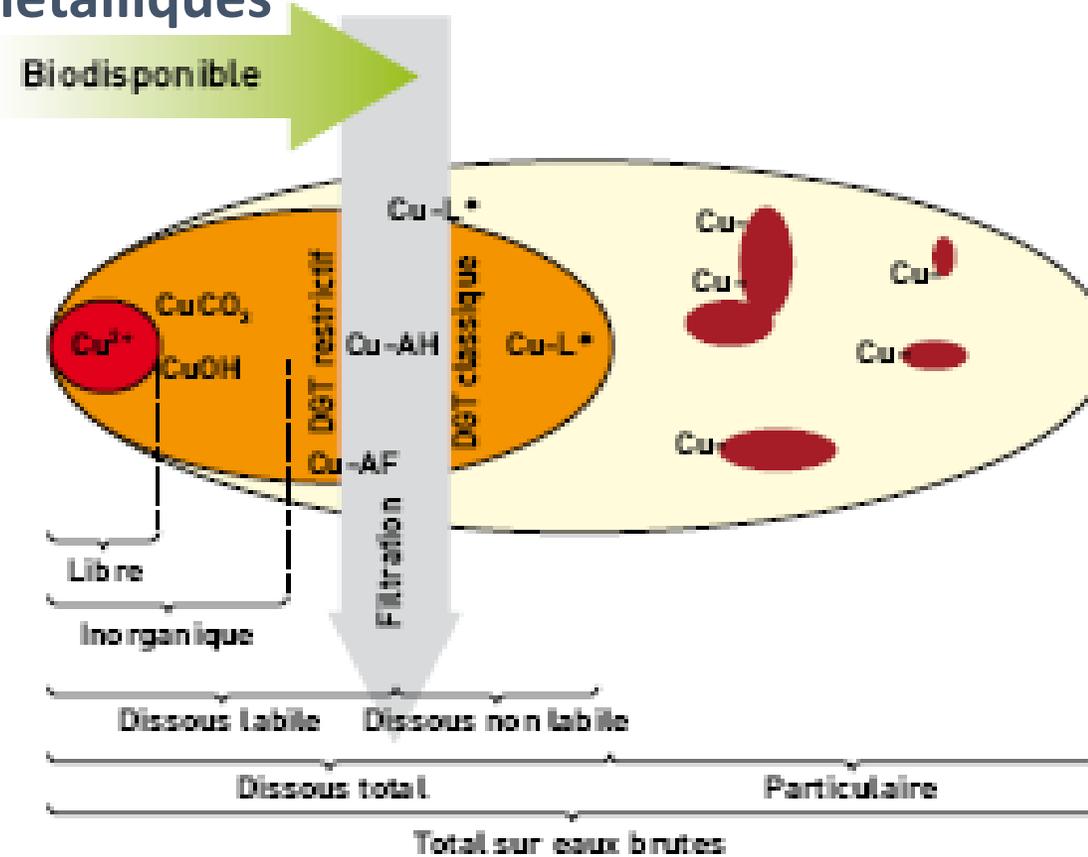
Hg

As

- Différents DGT : phase réceptrices spécifiques aux différents éléments
- 2 types de gel de porosité différentes mais le plus générique est open pore

*Zhang & Davison, Anal Chem  
(1995)*

## La spéciation des éléments métalliques



(d'après fascicule n°7, PIREN Seine).

- **DGT = permet de quantifier la fraction dissoute la plus labile**
- **Biodisponible ≠ labile**



## DGT®

### Diffusive gradients in thin films

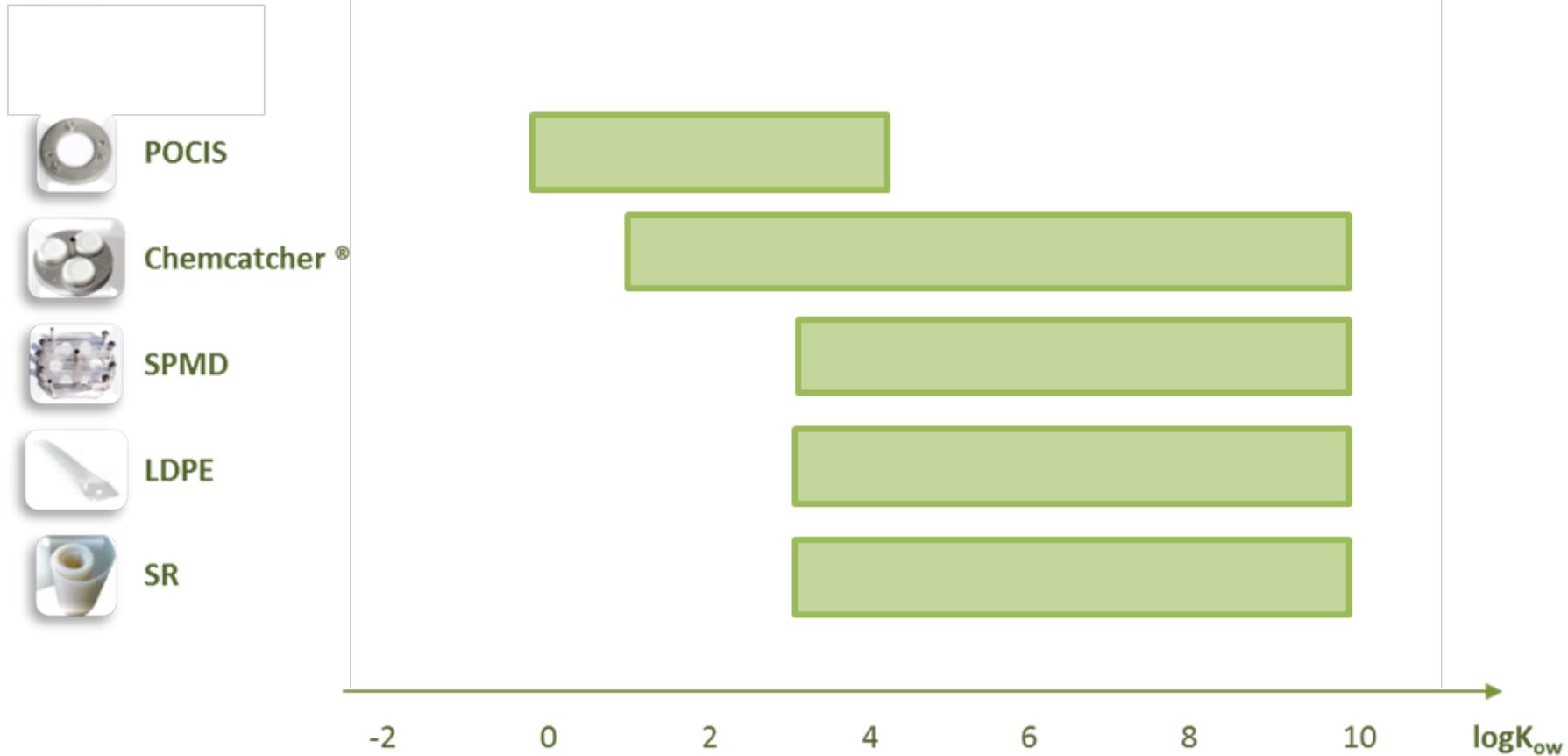
#### Avantages

- Commercialement disponibles
- Procédures standardisées, fichiers de calculs, constantes disponibles
- Modèle simple et robuste, outil quantitatif

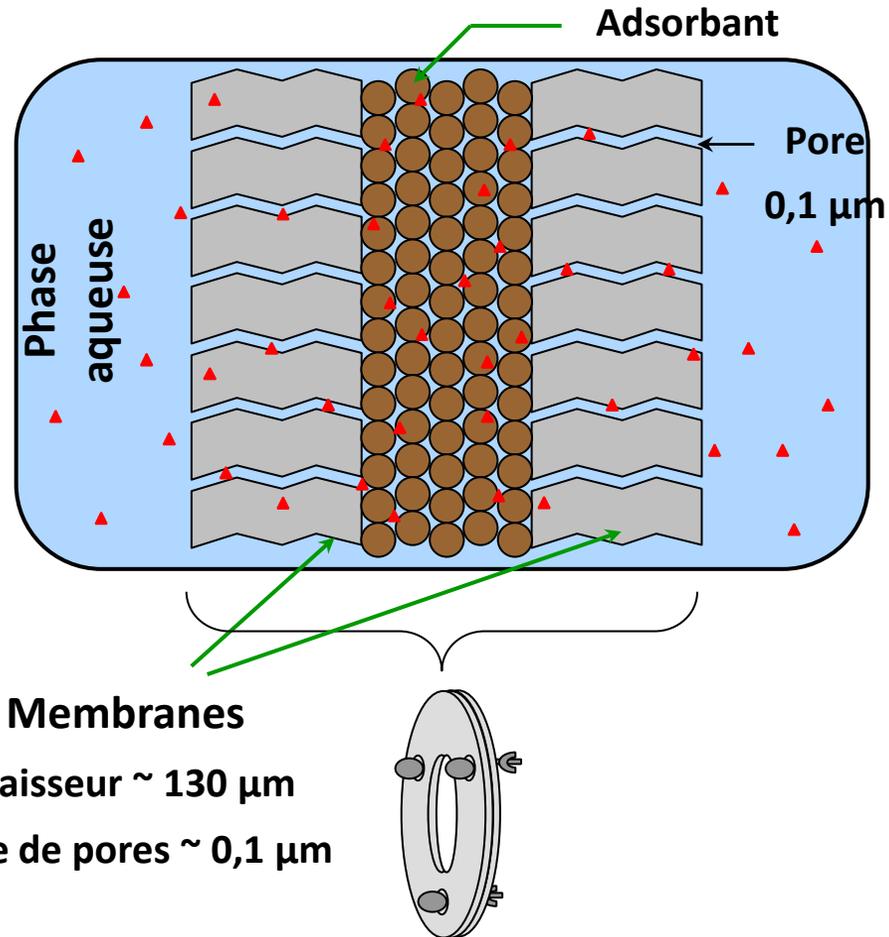
#### Limites

- Différentes configurations :
  - ✓ Au niveau de la porosité (impact fraction échantillonnée)
  - ✓ Au niveau de la phase réceptrice (spécifique cations, mercure, arsenic...)
- Constantes disponibles pour un nombre restreint d'éléments
- Fraction échantillonnée non DCE compatible (fraction «labile»)

## Domaines d'application et classes de substances



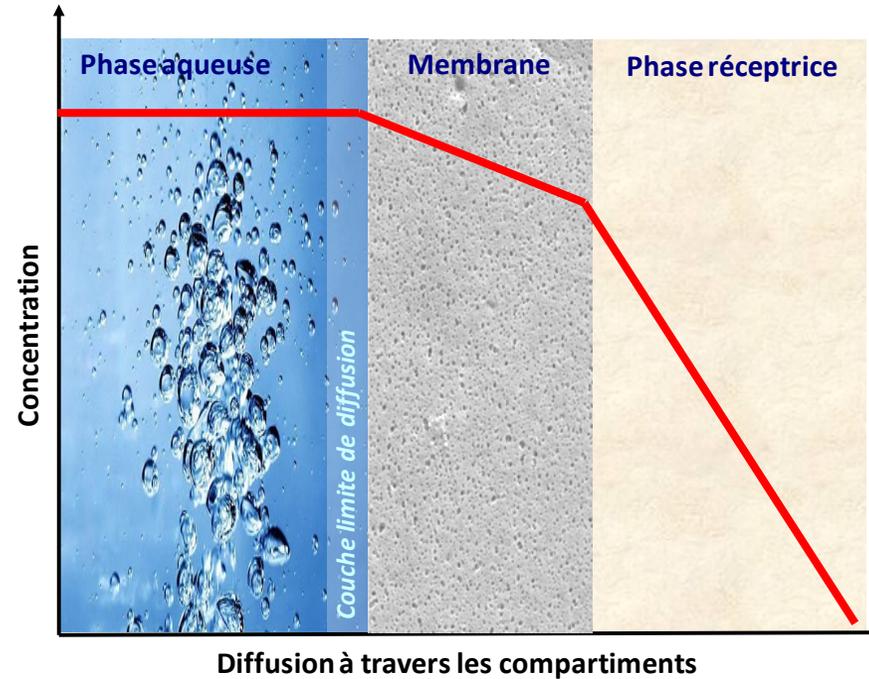
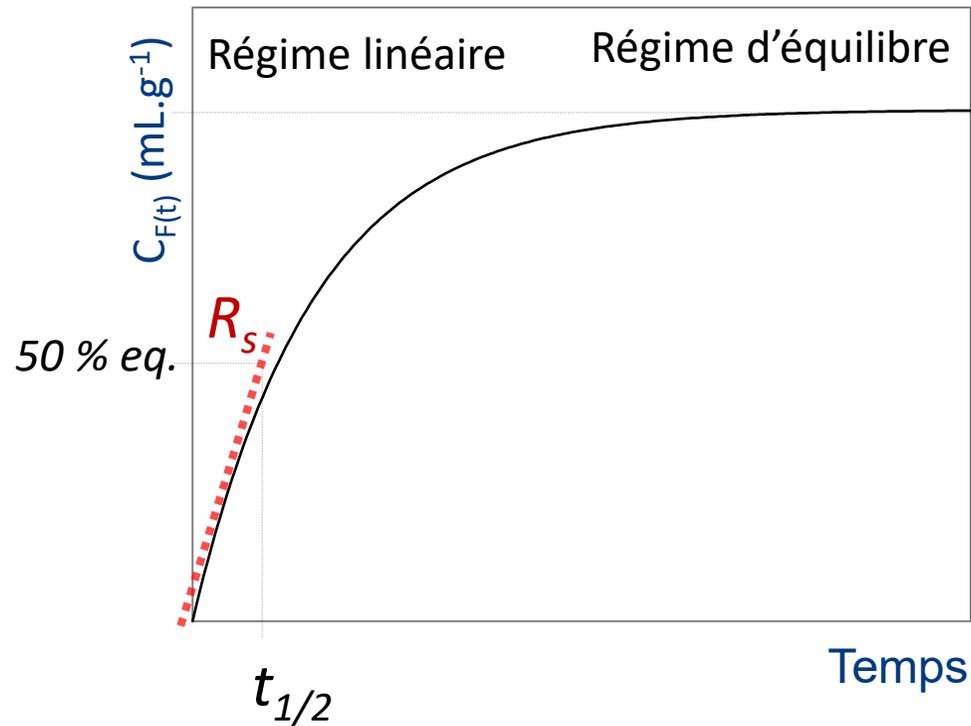
## Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)



- Développé par US Geological Survey
- Utilisés dans les programmes de surveillance par US E.P.A et en Europe (GB,...)

*Alvarez et al., ETC (2004)*

## Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)



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

$C_{eau}$  concentration dissoute dans l'eau  
 $R_s$  taux d'échantillonnage (mL.j<sup>-1</sup>)

## POCIS<sup>®</sup> Polar Organic Chemical Integrative Sampler

✓ Dispositifs commercialement disponibles (“PHARM”, “PEST”, “Glyphosate” )

### ➤ **Limites**

✓ Procédures “standardisées,” fichiers de calculs, constantes ⇒ plus ou moins disponibles

✓ Modèles cinétiques et domaine d’application définis de façon empirique à ce stade (et cinétique composée-dépendante)

✓ Outils encore considérés comme semi-quantitatifs

✓ Fraction échantillonnée non strictement DCE compatible ( $\approx$  Substances hydrophiles, principalement présentes en phase dissoute)



## Semi-permable membrane device (SPMD) :

### Système biphasique

- ✓ Dispositif développé par l'USGS (Huckins et al., 1993)
- ✓ Fragilité pour manipulation et exposition « in situ »
- ✓ Complexité des modèles cinétiques du fait de la conception biphasique de l'outil (membrane polyéthylène renfermant de la trioléine), purification/élimination de la trioléine,...)



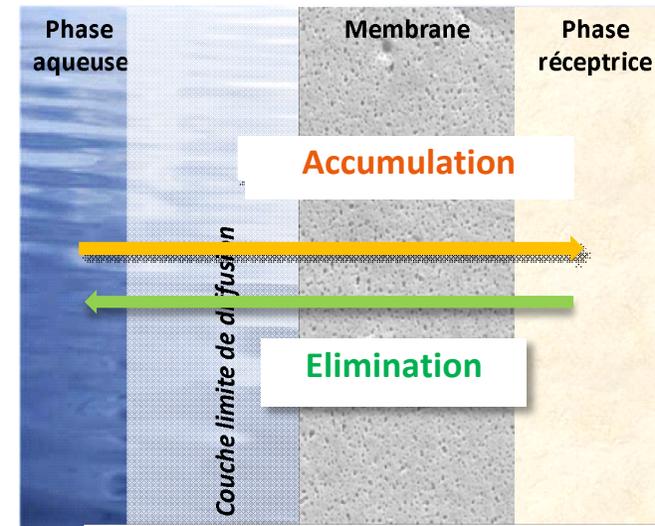
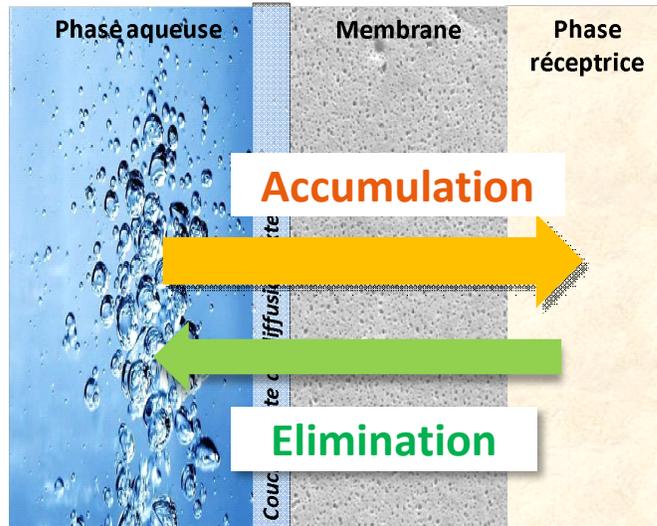
### Développement de systèmes monophasiques

#### *Type membrane polyéthylène ou silicone*

- ✓ Facilité de manipulation, de préparation
- ✓ Modèles cinétiques plus simples et plus robustes
- ✓ Non commercialement disponible mais le plus utilisé/étudié par les équipes de recherche en Europe

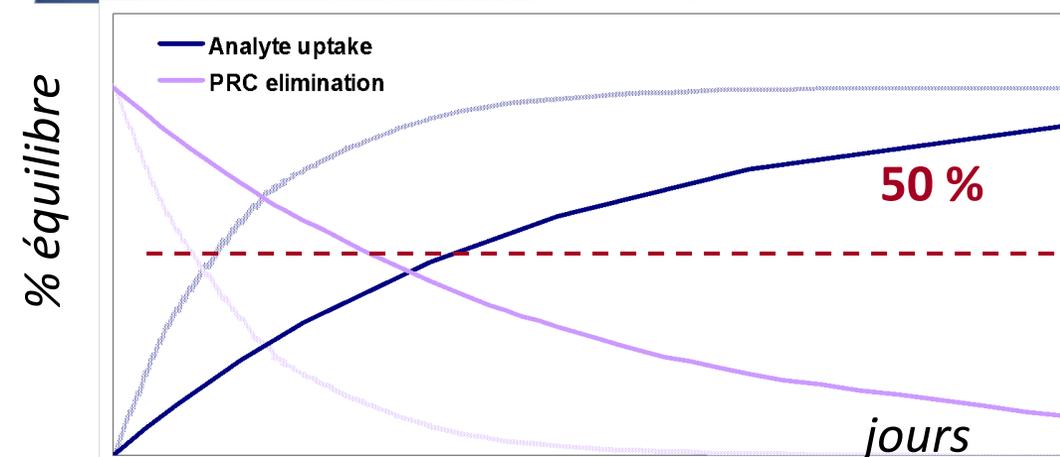


## Approche PRC : Performance Reference Compound



➤ PRC ≈ étalons internes de la phase d'échantillonnage, absents du milieu et "analogues" aux composés accumulés

⇒ Le taux d'élimination va permettre de recalculer  $R_s$  *in situ*



	SPMD	Membrane silicone <i>SR/polyéthylène (LDPE)</i>
<b>Avantages</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Commercialement disponibles</li> <li>✓ Procédures “standardisées”, fichiers de calculs, constantes disponibles</li> <li>✓ Déployés depuis 20 ans par l’EPA</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Manipulation aisée</li> <li>✓ Modèles cinétiques robustes, constantes disponibles</li> <li>✓ Existence de CIL</li> </ul>
<b>Limites</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Fiabilité des modèles cinétiques remise en cause</li> <li>✓ Fragilité pour manipulation et exposition « in situ »</li> <li>✓ “Sélectivité” du polyéthylène</li> <li>✓ Etapes de purifications complexes</li> <li>✓ Fraction échantillonnée non DCE compatible</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Variabilité des matériaux (nombreux fournisseurs)</li> <li>✓ Constantes disponibles pour un nombre restreint de substances</li> <li>✓ Préparation avant déploiement complexe</li> <li>✓ Procédures et fichiers de calculs à “standardiser”</li> <li>✓ Fraction échantillonnée non DCE compatible</li> </ul>

## POCIS

$$0 \leq \log Kow \leq 4$$



- > **Pesticides polaires** (*atrazine, isoproturon, terbutryne, ...*)
- > **Hormones** (*estrone, 17-alpha-ethinylestradiol, 17-bêta-estradiol, ...*)
- > **Pharmaceutiques** (*diclofénac, sulfaméthoxazole, kétoprofène, ...*)
- > **Alkyphénols** (*nonylphénols, octyphénols, ...*)
- > **Organophosphorés** (*diméthoate, ...*)

...

## DGT



- > **Métaux et métalloïdes** (*cadmium, plomb, nickel, chrome, cuivre, zinc ...*)
- > **Arsenic (DGT spécifique)**
- > **Mercure**

## Membrane silicone

$$3 \leq \log Kow \leq 10$$



- > **Pesticides organophosphorés, organochlorés** (*chlorfenvinphos, DDT, endosulfan, heptachlore, ...*)
- > **Organométalliques** (*composés du tributylétain*)
- > **HAPs** (*anthracène, fluoranthène, naphthalène, ...*)
- > **PCBs** (*polychlorobiphényle 101, 118, 138, ...*)

...

# Comment passer de la concentration dans un EIP à la concentration dans l'eau ?

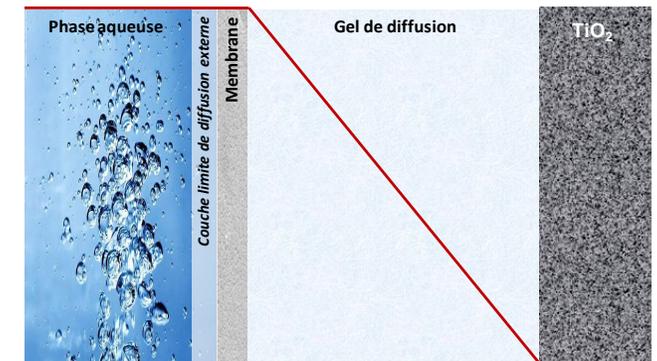
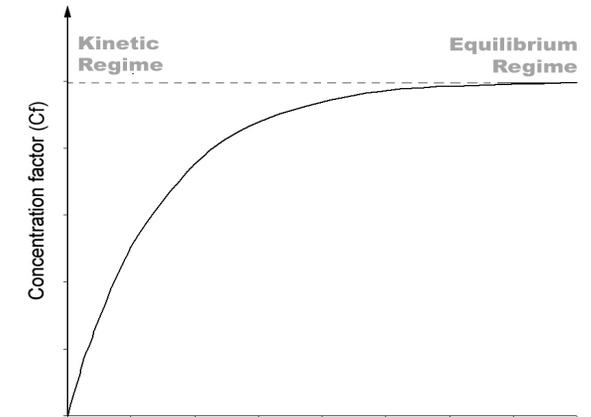
## ➤ Modèles selon outils :

- ✓ Cinétique d'ordre 1 pour les organiques hydrophobes
- ✓ 1ère Loi de Fick pour les organiques hydrophiles et métaux

## ➤ Accumulation des contaminants dans EIP est conditionnée par :

- ✓ Propriétés physico-chimiques du contaminant et du matériau échantillonneur qui se traduit par des constantes  $R_s$  et  $K_{sw}$  (organiques) ou  $D_g$  (pour métaux)
- ✓ Conditions d'exposition (température, hydrodynamique,...)

- ➔
- ✓ **Besoin d'expérimentations = étalonnages** ( $R_s$ ,  $K_{sw}$  et  $D_g$ ) en laboratoire
  - ✓ De nombreuses constantes disponibles, mais parfois à harmoniser...



## ➤ Facteurs physiques :

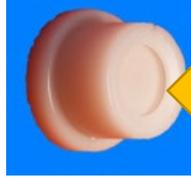
- ✓ Vitesse de circulation de l'eau/hydrodynamisme
- ✓ Température
- ✓ Biofouling

## ➤ Facteurs physico-chimiques :

- ✓ Matières en suspension
- ✓ Matière organique
- ✓ Force ionique
- ✓ pH
- ✓ Photodégradation : peu étudiée mais peut affecter les composés accumulés dans les EIP sur la durée d'exposition (dégradation, ex HAPs)



## DGT



Application directe 1<sup>ère</sup> loi de Fick

$$D_g = f(T^\circ\text{C}, \text{force ionique}, \text{pH})$$

*La présence d'un gel diffusif permet de réduire l'impact de la couche limite (vitesse du courant)*

## Membrane silicone



Application cinétique 1<sup>er</sup> ordre

$$R_s \text{ et } K_{sw} = f(T^\circ\text{C}, \text{hydrodynamisme}, \text{biofouling})$$

*Prédiction des  $R_s$  possible avec le  $\log K_{ow}$ ..*

*L'utilisation de PRC permet de corriger/ajuster les  $R_s$  in situ*

## POCIS



Application 1<sup>ère</sup> loi de Fick sous condition d'accumulation linéaire

$$R_s = f(\text{hydrodynamisme}, T^\circ\text{C})$$

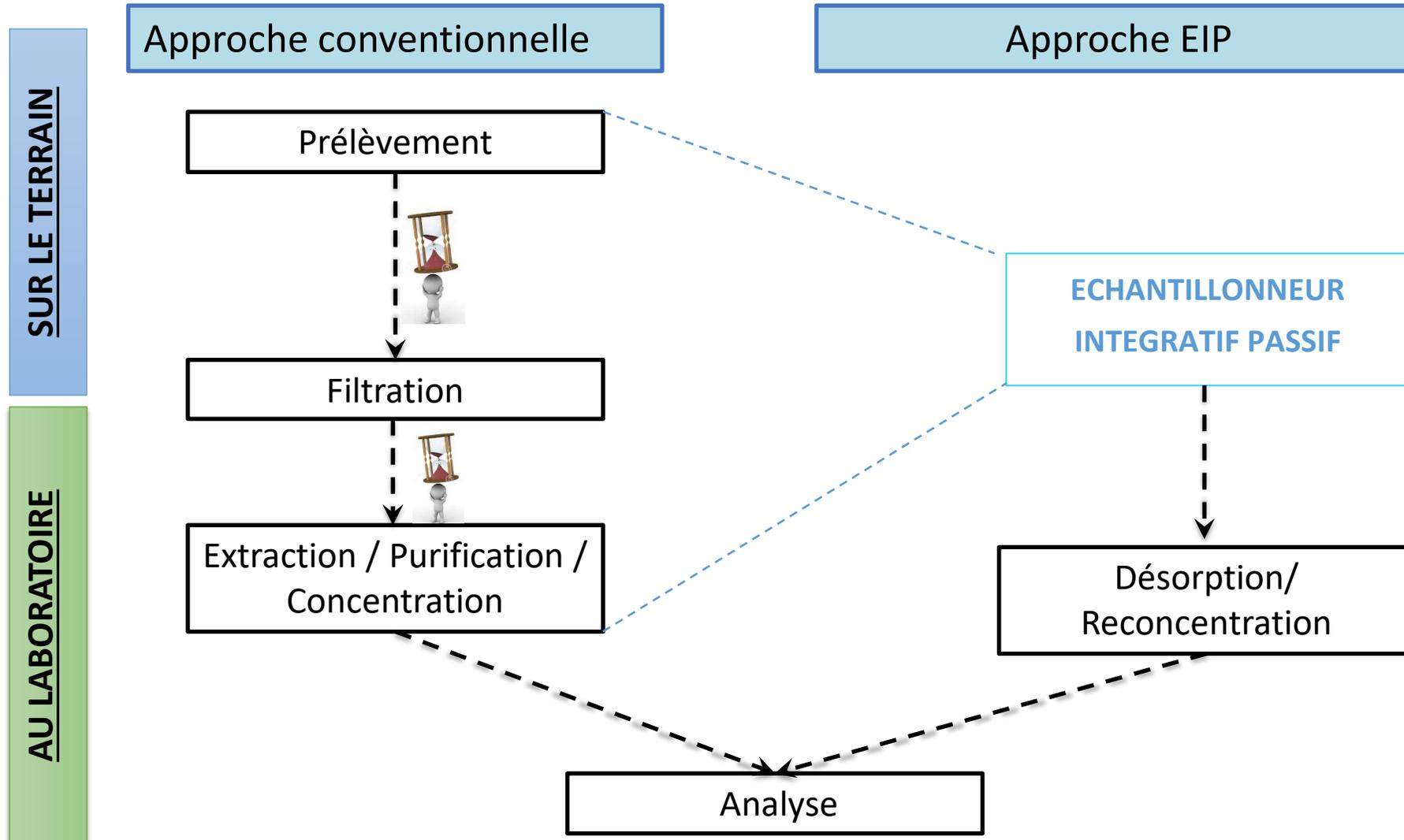
*Utilisation de  $R_s$  obligatoirement déterminés préalablement en labo*

*Méthodologies pour corriger l'hydrodynamisme à perfectionner (ou déployer en milieu suffisamment agité)*

- La première idée :
  - ➔ durée déploiement ➔ ➔ accumulation dans l'EIP
- **Mais**, plus on ➔ durée déploiement :
  - ✓ ➔ Risque de perte, vandalisme
  - ✓ ➔ Impact biofouling, milieu
  - ✓ ➔ Risque atteinte de l'équilibre, perte de PRCs
- Durée optimale par outil
  - ✓ DGT : 1 à 3 semaines
  - ✓ POCIS : 1 à 3 semaines (selon données d'étalonnage et la substance)
  - ✓ Membranes : 2 à 3 semaines (selon données d'étalonnage et la substance)
- Impact du milieu : EL/ESO ➔ durée plus longue pour abaisser les LQ et moins d'impact négatif attention en eaux littorales fooling

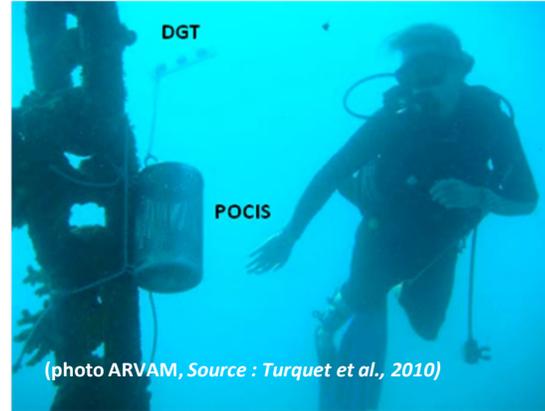
**FAIRE des COMPROMIS ➔ ≈ 2 semaines**

# Approche conventionnelle vs EIP mesure pour la de la contamination chimique

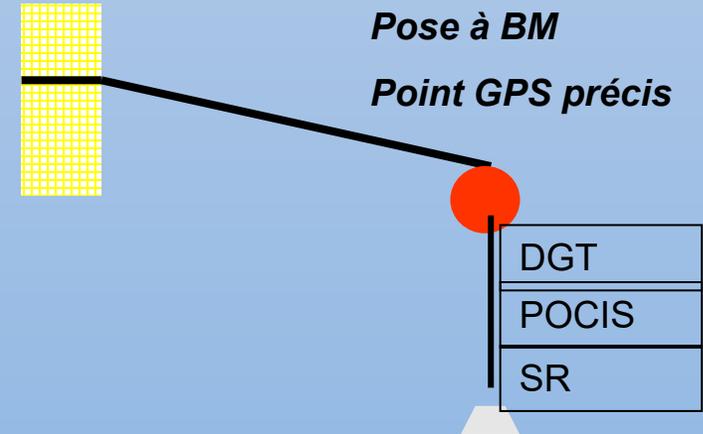


# Phases terrain: déploiement, transport

- **Déploiement terrain: un maillon très important de la chaîne de mesure EIP**
  - ⇒ **Conditionne l'exploitabilité et la qualité des données**
  
- **Repérage des sites choisis pour la pose des EIP : un impératif**
  - Sécurité vis-à-vis du vandalisme, pertes, ...
  - Facilité d'accès pour la pose et la récupération
  - Conditions hydrodynamiques (débit et hauteur d'eau suffisants, veille sur les événements climatiques tels que les crues et les tempêtes, les conditions de marée...)
  - ⇒ **Adaptabilité/Flexibilité/Réactivité**
  
- **Pour le reste, se conformer aux guides et normes échantillonnage**



Point fixe= balise, poteau, pile de pont...



# Quelques illustrations en milieu continental

## *Eaux de surface*



© Irstea



© Irstea



© Irstea

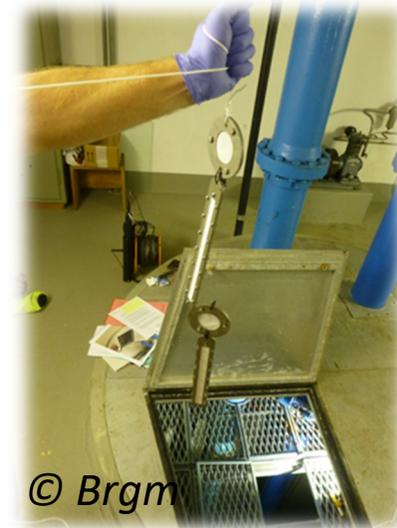
## *Eaux souterraines*



© Brgm



© Brgm



© Brgm

- Doit être un minium sécurisé afin d'éviter au maximum le risque de vandalisme
- L'accès au site doit être facile et possible tout au long de l'année
- Hauteur d'eau et débit minimum nécessaires tout au long de l'année, afin de pouvoir exposer les systèmes au-dessus du sédiment en étant continuellement immergés
- Les systèmes de déploiement doivent pouvoir être déployés depuis les berges en cas de navigation sur le site
- Aucun dragage ne doit être envisagé au cours de la période des campagnes.
- Doit avoir la capacité d'accueillir l'ensemble des systèmes de déploiement



© Irstea

Site de mesure RCS

- Proche d'une route avec commerce
- Chemin randonnée très proche
- **Risque de vandalisme trop important**

- Site isolé, caché par végétation
- Hauteur d'eau et débit suffisant
- Capacité d'accueillir système de déploiement
- Facilité d'accès
- **Site sélectionné pour déploiement d'EIP**

© Irstea

© Irstea

Elle permet de renseigner les conditions d'exposition des EIP:

- ✓ Caractéristiques du site de déploiement (conditions météo, situation hydrologique, limpidité de l'eau, etc.)
- ✓ Mesures *in situ* effectuées (pH, température eau et air, conductivité, vitesse de courant, concentration oxygène dissous, etc.)
- ✓ Identifications des problèmes rencontrés (disparition d'un EIP, mesure *in situ* non réalisable, etc.)

Cette fiche doit être complétée lors de chaque campagne et associée aux EIP exposés

⇒ Indispensable à la qualification de l'exposition, estimation des concentrations dans le milieu et l'exploitation des données

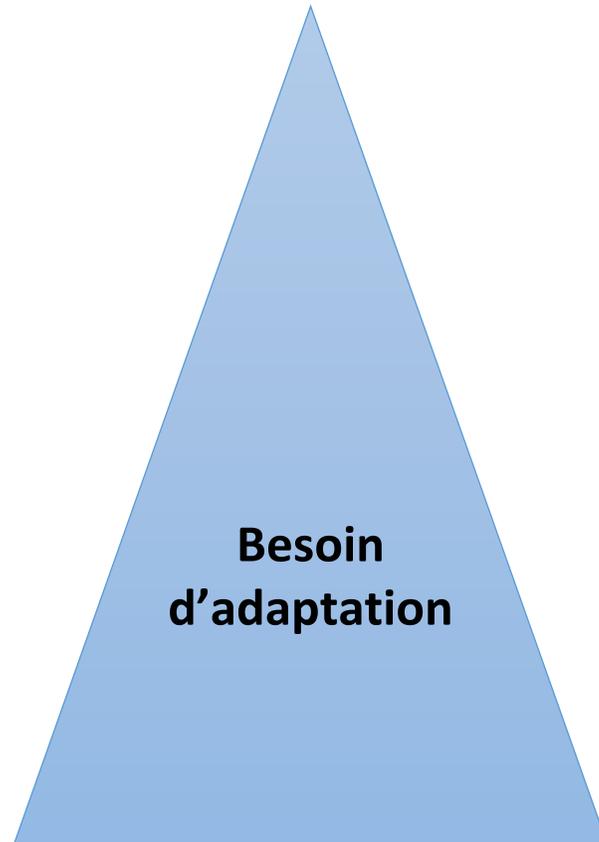
AQUAREF FICHE TERRAIN ECHANTILLONNAGE EIP COURS D'EAU (1/2)						
<b>LOCALISATION DE LA STATION</b>						
Code Station : _____		Département : _____				
Coordonnées Géographiques : X : _____		Y : _____		Référentiel : Lambert 93 <input type="checkbox"/> WG64 <input type="checkbox"/>		
Commune : _____		Lieu dit : _____				
Cours d'eau : _____		Usage : _____				
<b>SCHEMA/PHOTOS DU LIEU D'ECHANTILLONNAGE</b>						
<b>ORGANISME DES OPERATIONS D'ECHANTILLONNAGE</b>						
Nom de l'organisme : _____		Téléphone : _____				
		Déploiement EIP		Retrait EIP		
Nom des opérateurs						
Date						
Heure (début/fin)		début : _____ fin : _____		début : _____ fin : _____		
<b>EIP - PHASE TERRAIN</b>						
Port de gants nitriles à usage unique <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non						
		Déploiement EIP			Retrait EIP	
		DGT	POCIS	SR	DGT	POCIS SR
Type d'EIP (ex : DGT Chelex ou OxFe, POCIS HLB ou Gly, ...)						
Nombre EIP						
Nombre de répliqués						
Profondeur de l'exposition des EIP (m)						
Blanc terrain (oui/non)						
Commentaires (état membranes, biofouling, perte....)						
<b>TRANSPORT DES EIP</b>						
		Avant déploiement			Après retrait	
		Glacière	Véhicule réfrigéré	Température °C	Glacière	Véhicule réfrigéré Température °C
DGT						
POCIS						
SR						
<b>IDENTIFICATION DU LABORATOIRE D'ANALYSES</b>						
Organisme : _____		Téléphone : _____				
<b>NOM ET VISA DU PRELEVEUR</b>						

AQUAREF FICHE TERRAIN ECHANTILLONNAGE EIP COURS D'EAU (2/2)				
<b>CARACTERISATION DU SITE D'ECHANTILLONNAGE</b>				
<i>Pour chaque critère (libellé court du Sandre), indiquer dans la case le numéro de classification Sandre observé lors du prélèvement en vous référant à la liste des valeurs possibles de la page leaque.sandre</i>				
Paramètres	Déploiement EIP		Retrait EIP	
	numéro sandre	Commentaires	numéro sandre	Commentaires
Conditions météorologiques				
Présence d'un seuil				
Situation hydrologique apparente				
Aspect des abords				
Irrigation sur l'eau				
Mousse de détergents à la surface				
Présence de produits ligneux ou herbacés frais				
Présence de boues organiques flottantes				
Autres Corps				
Teinte de l'eau				
Coloration apparente de l'eau				
Impidité de l'eau				
Odeur				
Ombre				
Profondeur de l'eau (m) ou valeur échelle limnétrique				
		V < 0,05 (N1)	V < 0,05 (N1)	
		0,05 ? V < 0,25 (N3)	0,05 ? V < 0,25 (N3)	
		0,25 ? V < 0,75 (N5)	0,25 ? V < 0,75 (N5)	
		0,75 ? V (N6)	0,75 ? V (N6)	
Vitesse du courant estimée (cm/s)				
<b>MESURES IN SITU</b>				
Paramètres		Déploiement		Retrait
Température de l'eau		°C		
pH		Unité pH		
Conductivité à 25°C		µS/cm		
Oxygène dissous		mg/L		
Taux de saturation en oxygène		%		
Turbidité		NTU		
<b>OBSERVATIONS STATION PENDANT DEPLOIEMENT ET RETRAIT DES EIP</b>				
<i>Difficultés, remarques concernant les valeurs obtenues in situ, la station de mesure (exemples : casse d'électrode, crue débordante, débordement du lit mineur, travaux sur berge, activités nautiques, présence d'animaux, rivière à sec.)</i>				



# Phases en laboratoire: avant et après déploiement, transport

- Adaptation pour les laboratoires variables selon les EIP considérés et les substances
- Pas de normes spécifiques



## ➤ POCIS

- ✓ Principe de l'extraction en phase solide déjà maîtrisé par les laboratoires
- ✓ Analyse conventionnelle pour les laboratoires
- ✓ Vigilance sur les effets matriciels et l'usage d'étalons internes

## ➤ DGT

- ✓ Principe de l'analyse déjà maîtrisé dans les laboratoires (ICP/MS)
- ✓ Extraction simple mais peu pratiquée

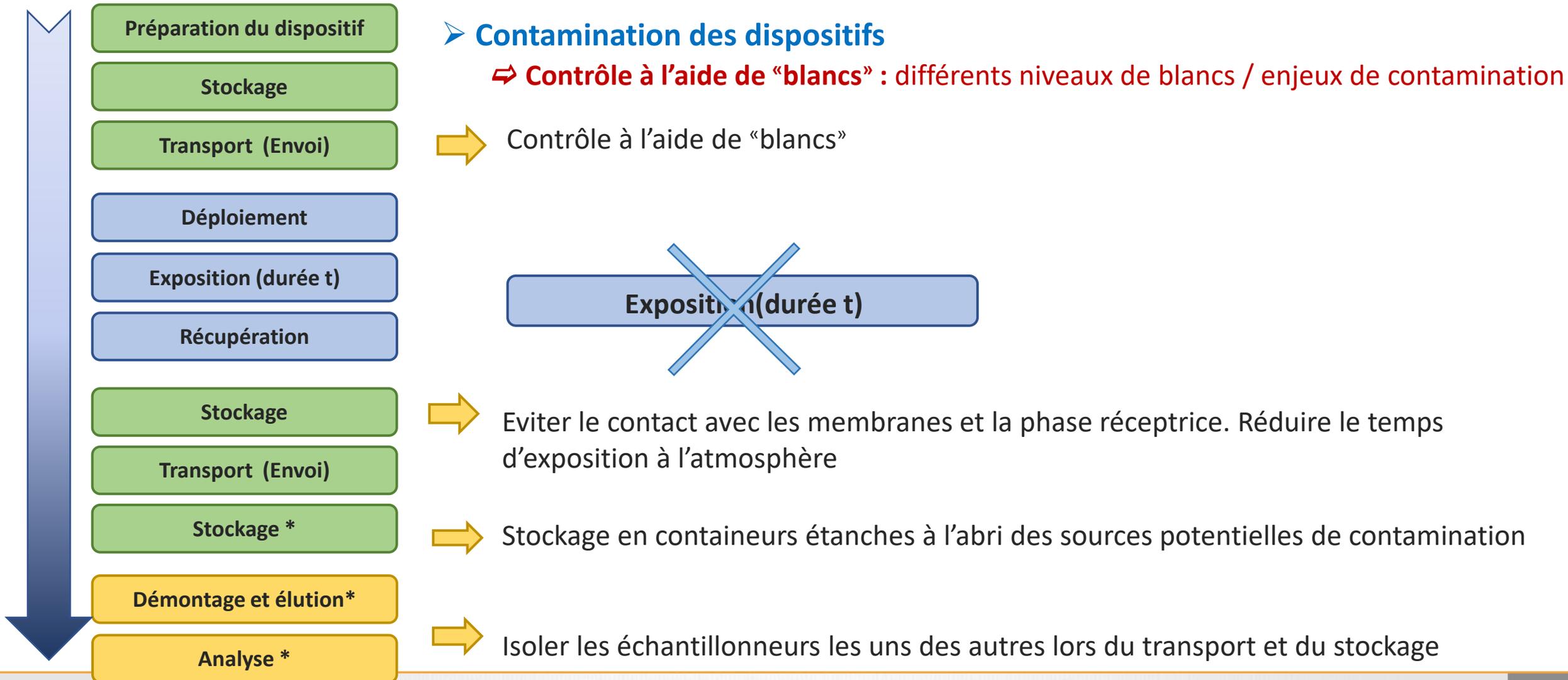
## ➤ Membranes

- ✓ Nécessitera le plus d'adaptation par les laboratoires
- ✓ Nécessite des étapes de préparation avant déploiement complexes
- ✓ Processus d'extraction et de purifications longs et fastidieux,
- ✓ Vigilance : PRC vs Etalons internes

# Contrôles qualité

- **Enjeux communs à ceux de l'analyse conventionnelle**
  - ⇒ Conditionne l'exploitabilité et la qualité des données
- Mettre en place les bonnes pratiques au niveau prélèvement et analyse laboratoire telles que définies dans les normes ou les guides AQUAREF
- Outils QC : Blancs, Réplicats, Contrôles positifs, Contrôles externes de la qualité
  - ⇒ Certains points spécifiques EIP
    - ↪ A dimensionner selon
      - ✓ Risques substance/EIP
      - ✓ Objectifs de l'étude
    - ↪ A intégrer dès la conception initiale de l'étude

- AQUAREF recommande de dissocier le plan de réalisation des contrôles qualité dans la phase de première mise en œuvre de surveillance par EIP de celui qui pourra être mis en œuvre dès lors que l'assurance de la bonne maîtrise par l'ensemble des acteurs de la chaîne de mesure sera démontrée.
- Dans la phase de première mise en œuvre AQUAREF recommande de consacrer un effort particulier à la mise en œuvre de contrôles qualité sous la forme de blancs terrain et de réplicats de déploiement sur un nombre de stations de mesures représentatives des différents contextes pouvant être rencontrés.
- Si des problèmes importants sont identifiés, le pilote en interaction avec le laboratoire et le préleveur devra proposer des axes d'amélioration. Selon les résultats observés, le pilote en accord avec le demandeur pourra proposer un allègement de ce plan QC.



Les recommandations AQUAREF sont les suivantes :

- DGT et POCIS : Pas d'obligation de réaliser des blancs terrain. La réalisation de blancs terrain peut être utile dans certains cas pour les DGT et les POCIS (substances potentiellement présentes dans l'air ou pour lesquelles de contaminations peuvent être apportées par les opérateurs).
- SR : Des blancs terrain sont à réaliser régulièrement au cours de la campagne. Ils serviront de contrôle qualité globaux pour la campagne et permettront de montrer la maîtrise de l'outil. Cette recommandation spécifique aux SR est liée au fait que ces outils s'intéressent fréquemment à des substances ubiquistes, à de très faibles niveaux de concentration et parfois à des substances volatiles

➤ **Variabilité/maîtrise des processus**

⇒ **Contrôle à l'aide de "répliquats"** : différents niveaux de répliquats / enjeux

Préparation du dispositif \*

Stockage \*

Transport (Envoi) \*

Déploiement

Exposition (durée t)

Récupération

Stockage

Transport (Envoi)

Stockage \*

Démontage et élution \*

Analyse \*

Répliquats systématiques : à minima double, idéalement 3

Répliquats = CQ laboratoire sur des témoins positifs

- AQUAREF ne recommande pas le déploiement systématique en répliquats pour l'ensemble des EIP.
- Pour les DGT, AQUAREF recommande l'analyse de duplicats à minima au regard des risques de contaminations forts pour certains éléments.

# De la mesure dans l'outil à l'estimation de la concentration milieu

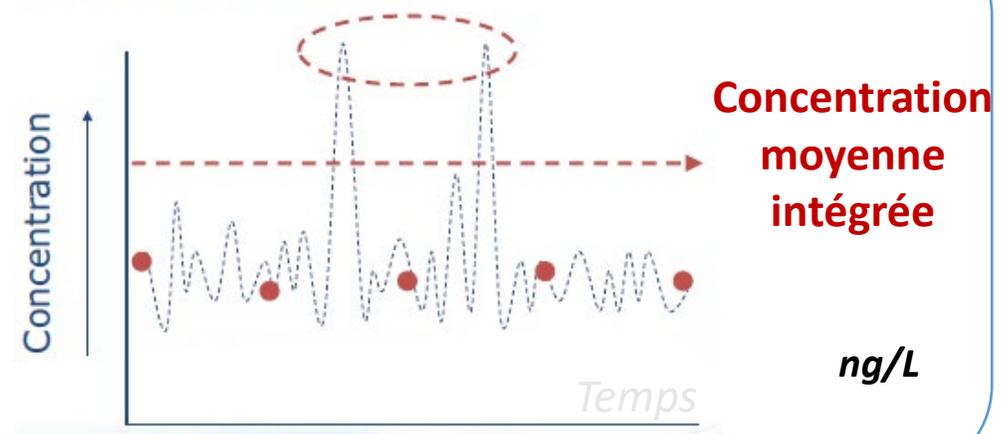
## Mesure EIP



Quantité/ EIP

EQUATION / CALCUL

## Concentration estimée



## ➤ Pré-requis

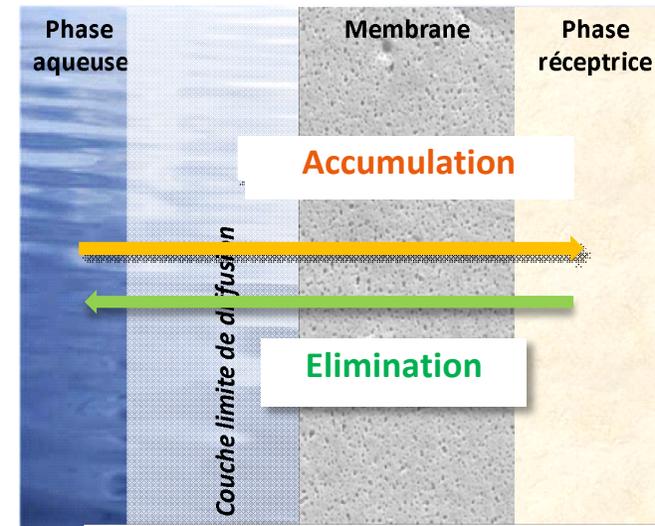
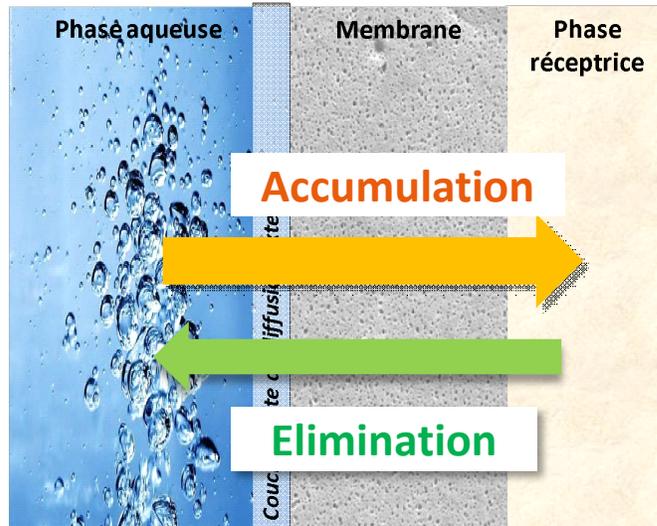
- Suppose accumulation intégrative de la substance sur la durée de déploiement
- Dans ces conditions, **le volume d'eau « échantillonné » pour une substance donnée par unité de temps est indépendant de la concentration de cette même substance dans l'eau.**

## ➤ Etalonnage:

- Spécifique à l'outil et à la molécule
- Méthodes d'obtention variables selon les outils
- Impacté par des variables environnementales telles que la température de l'eau et les conditions hydrodynamiques.

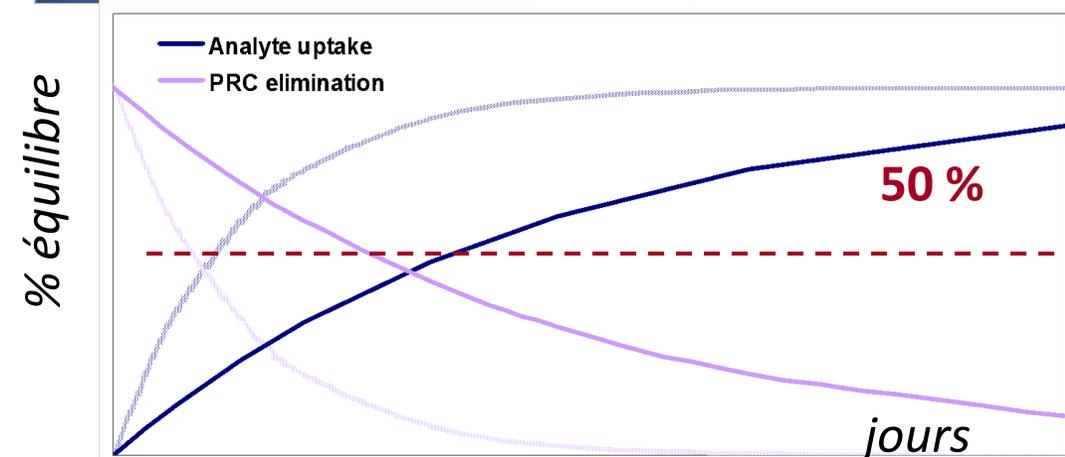
➤ Certains outils peuvent utiliser des composés de référence et de performance (PRCs) pour prendre en compte les fluctuations des conditions environnementales

## Approche PRC : Performance Reference Compound



➤ PRC ≈ étalons internes de la phase d'échantillonnage, absents du milieu et "analogues" aux composés accumulés

⇒ Le taux d'élimination va permettre de recalculer  $R_s$  *in situ*



## ➤ Pour les éléments métalliques / DGT :

Disponibles sur le site du fournisseur : <http://www.dgtresearch.com/diffusion-coefficients/>

## ➤ Pour les micropolluants organiques / SPMD :

Disponibles sur le site de l'USGS pour un nombre fini de substances: template de calculs automatique

<https://www.cerc.usgs.gov/.../SPMD Water Conc Estimator v5-1>

## ➤ Pour les micropolluants organiques / Membranes :

Disponibles dans des publications scientifiques

## ➤ Pour les micropolluants organiques / POCIS :

Disponibles dans des publications scientifiques.

Pour une substance : 1 donnée à plusieurs dizaines de données

Pour harmoniser et faciliter les calculs, AQUAREF a construit pour les couples substances EIP évalués au travers de l'exercice RDI-RSP:

- Tableaux des constantes avec un niveau de confiance associé
- Calculateurs validés

# Vers un système harmonisé et structuré pour garantir l'exploitabilité des données EIP

## NOTE METHODOLOGIQUE

*Collecte et échange des données relatives à la surveillance de milieux aquatiques via l'utilisation d'échantillonneurs intégratifs passifs (EIP)*

**Titre :** Note Sandre – Collecte et échange des données relatives à la surveillance de milieux aquatiques via l'utilisation d'échantillonneurs intégratifs passifs  
**Créateur :** Système d'Information sur l'Eau - Office International de l'Eau / Sandre  
**Contributeurs :** AQUAREF  
**Auteur :** Secrétariat technique du Sandre  
**Date :** 20/11/2019  
**Type :** Texte  
**Version :** 1  
**Format :** PDF  
**Identifiant :**  
**Langue :** fra  
**Couverture spatiale :** France métropolitaine  
**Couverture temporelle :**  
**Droits d'usage :** <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/fr>

Cette note traite de la codification, de définition et d'échanges informatisés de données conduisant à la bancarisation de l'information quantitative exprimée en quantité de substance dans l'outil (EIP)

Cette note ne traite pas de la codification, de définition et d'échanges informatisés de données conduisant à la bancarisation de l'information quantitative exprimée en concentration d'une substance dans le milieu. Ce deuxième aspect qui se rapproche des schémas préexistants devra cependant être précisé afin de garantir la traçabilité et l'exploitabilité des données bancarisées dans le futur.

### Codes support SANDRE des EIP-POCIS

SANDRE			Spécifications			
Code Support	Définition	Nature de la Phase	Nature de la Membrane	Diamètre de pores de la Membrane (µm)	Ratio surface / quantité de phase	
86	POCIS-HLB Echantillonneur intégratif passif de type POCIS constitué de membranes en polyethersulfone (PES) de diamètre de pore 0,1 µm, d'une phase adsorbante de type Hydrophilic-Lipophilic Balance HLB (granulométrie 60 µm) et de rapport « surface de la membrane sur quantité de phase adsorbante » compris 200 ± 15% cm <sup>2</sup> /g.	HLB (granulométrie 60µm)	PES	0,1	200 ± 15% cm <sup>2</sup> /g	
87	POCIS-Gly Echantillonneur intégratif passif de type POCIS constitué de membranes en polyethersulfone (PES) de diamètre de pore 0,1 µm, d'une phase adsorbante de type polymère à empreinte moléculaire spécifique du glyphosate [1506] et de son métabolite AMPA [1907] et de rapport « surface de la membrane sur quantité de phase adsorbante » compris entre 220-230 cm <sup>2</sup> /g.	MIP-Glyphosate	PES	0,1	220-230 cm <sup>2</sup> /g	
88	POCIS-TRIP Echantillonneur intégratif passif de type POCIS constitué de membranes en polyethersulfone PES de diamètre de pore 0,1µm, d'une phase adsorbante composée d'un mélange de 3 phases : Isolute ENV +, polystyrène divinylbenzène et Ambersorb 1500 carbone dispersé sur Biobeads S-X3 (80/20 en poids) et de rapport « surface de la membrane sur quantité de phase adsorbante » compris entre 220-230 cm <sup>2</sup> /g	Isolute ENV +, polystyrène divinylbenzène et Ambersorb 1500 carbone dispersé sur Biobeads S-X3 (80/20 en poids)	PES	0,1	220-230 cm <sup>2</sup> /g	

## Identification du support d'investigation

### Codes support SANDRE des EIP-DGT

SANDRE		Spécifications				
Code Support	Définition	Nature et épaisseur du gel diffusif	Nature de la membrane	Couche liante	Surface cm <sup>2</sup>	
89	DGT-CHELEX-OP	Echantillonneur intégratif passif constitué d'une membrane en Polyethersulfone (diamètre de pore 0,45 µm), d'un gel diffusif non restrictif (ou « open pore ») en Agarose Polyacrylamide de 0,8 mm d'épaisseur et d'une résine réceptrice de type Chelex 100®, caractérisé par une surface de contact de 3,14 cm <sup>2</sup>	Agarose crosslinked polyacrylamide 0,8 mm, non restrictif	PES 0,45µm	chelex	3,14 cm <sup>2</sup>
90	DGT-OXFE-OP	Echantillonneur intégratif passif de type DGT constitué d'une membrane en Polyethersulfone (diamètre de pore 0,45µm), d'un gel diffusif non restrictif (ou « open-pore ») en Agarose Polyacrylamide de 0,8 mm d'épaisseur et d'une résine réceptrice de type oxyde de fer, caractérisé par une surface de contact de 3,14 cm <sup>2</sup>	Agarose crosslinked polyacrylamide 0,8 mm, non restrictif	PES 0,45µm	oxyde de fer	3,14 cm <sup>2</sup>
91	DGT-TM-OP	Echantillonneur intégratif passif de type DGT constitué d'une membrane en Polyethersulfone (diamètre 0,45µm), d'un gel diffusif non restrictif (ou open-pore) en Agarose de 0,8 mm d'épaisseur, et d'une résine réceptrice de type gel de silice fonctionnalisé au 3 Mercaptopropyl, caractérisé par une surface de contact de 3.14 cm <sup>2</sup>	Agarose crosslinked polyacrylamide 0,8 mm, non restrictif	PES 0,45µm	3 Mercaptopropyl	3,14 cm <sup>3</sup>

## Identification du support d'investigation

### Codes support SANDRE des EIP-hydrophobes

SANDRE		Spécifications					
Code Support	Définition	Nature de la membrane	Epaisseur membrane	Nature absorbant	Longueur/Surface	Rapport massique lipide / membrane	
92	MEMB-SIL-M823	Echantillonneur intégratif passif de type membrane en silicone en polydiméthylsiloxane (PDMS) de référence SSP-M823 <sup>®</sup> , d'épaisseur 250 µm	Membranes en polydiméthylsiloxane (PDMS) de référence SSP-M823 <sup>®</sup>	250 µm	Non pertinent	80-100cm / 300 cm <sup>2</sup>	non pertinent
93	MEMB-SPMD	Echantillonneur intégratif passif de type Semi Permeable Membrane Device (SPMD) constitué de 2 membranes en polyéthylène basse densité, sans additif, de diamètre de pore 10 Å et d'une phase absorbante en trioléine, caractérisé par un rapport « surface de la membrane sur le volume SPMD »: 460 cm <sup>2</sup> /ml de trioléine et un rapport massique trioléine/membrane d'environ 0,2.	polyéthylène basse densité	80µm	trioléine	80-100cm/ 460 cm <sup>2</sup> .ml <sup>-1</sup> de trioléine	0,2
94	MEMB-LDPE	Echantillonneur intégratif passif de type membrane polyéthylène basse densité (low density polyethylene) sans additif et d'épaisseur moyenne de 80 µm.	Polyéthylène	80µm	Non pertinent		Non pertinent

## Fraction analysée

Fraction	Définition	Code Sandre
Phase réceptrice de l'EIP -POCIS-HLB	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type POCIS-HLB	318
Phase réceptrice de l'EIP -POCIS-GLY	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type POCIS-GLY	319
Phase réceptrice de l'EIP -POCIS-TRIP	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type POCIS-TRIP	320
Phase réceptrice de l'EIP -DGT-CHELEX-OP	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type DGT-CHELEX-OP	321
Phase réceptrice de l'EIP -DGT-OXFE-OP	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type DGT-OXFE-OP	322
Phase réceptrice de l'EIP -DGT-TM-OP	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type DGT-TM-OP	323
Phase réceptrice de l'EIP -MEMB-SIL-M823	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type MEMB-SIL-M823	324
Phase réceptrice de l'EIP -MEMB-SPMD	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type MEMB-SPMD	325
Phase réceptrice de l'EIP -MEMB-LDPE	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type MEMB-LDPE	326

- ***Gestion des réplicats***

Plusieurs supports EIP peuvent être déployés simultanément dans le milieu aquatique à échantillonner : on parle alors de réplicats. Sachant qu'il peut y avoir plusieurs réplicats et pour permettre plus facilement le rapprochement des résultats d'analyses, il convient de définir un **attribut commémoratif (code 45)** rattaché à la notion de prélèvement qui permet de véhiculer et bancariser l'identifiant de chaque réplikat.

- Paramètres analysés : PRC**

Nom du paramètre	Définition du paramètre	Code Sandre	Nom du paramètre	Définition du paramètre	Code Sandre
PRC-PCB 10	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 10 (composé de formule chimique C12 H8 Cl2) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8529	PRC-PCB 29	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 29 (composé de formule chimique C12 H7 Cl3) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8555
PRC-PCB 104	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 104 (composé de formule chimique C12 H5 Cl5) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8550	PRC-PCB 55	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 55 (composé de formule chimique C12 H6 Cl4) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8556
PRC-PCB 112	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 112 (composé de formule chimique C12 H5 Cl5) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8551	PRC-PCB 78	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 78 (composé de formule chimique C12 H6 Cl4) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8557
PRC-PCB 14	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 14 (composé de formule chimique C12 H8 Cl2) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8552	PRC-alpha Endosulfan d4	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant à alpha-Endosulfan d4 (composé de formule chimique C9H6Cl6O3S marqué au deutérium) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8558
PRC-PCB 145	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 145 (composé de formule chimique C12 H4 Cl6) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8553	PRC-beta Endosulfan d4	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant à beta-Endosulfan d4 (composé de formule chimique C9H6Cl6O3S marqué au deutérium) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8559
PRC-PCB 204	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 204 (composé de formule chimique C12 H2 Cl8) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8554	PRC- pp'DDT d8	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au para-para'DDT (composé de formule chimique C14H9Cl5 marqué au deutérium) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8560

Données à échanger et bancariser dans le cadre des EIP	Données définies dans le standard EDILABO	Commentaires	Données à échanger et bancariser dans le cadre des EIP	Données définies dans le standard EDILABO	Commentaires
<b>Données relatives aux prélèvements</b>			<b>Données relatives aux échantillons</b>		
<b>Données relatives aux analyses</b>			<b>Données relatives aux analyses</b>		
Lieu de prélèvement	Code de la station de prélèvement Code la localisation de prélèvement	Il doit s'agir de stations de prélèvement de la qualité des eaux superficielles continentales  NB : Des points de prélèvement rattachés aux différents supports DOIVENT être créés	Nom de la méthode d'analyse	Méthode d'analyse	Code Sandre de la méthode d'analyse Exemple : 451 : GC/MS 640 : HPLC/MS
Date de prélèvement	Date de prélèvement		Code Sandre du paramètre	Paramètre mesuré	Ex : 8555 PRC-PCB 29
Support prélevé	Code du support prélevé	Ex : Code 86 : « POCIS-HLB » <a href="http://id.eaufrance.fr/sup/86">http://id.eaufrance.fr/sup/86</a>			
Méthode de prélèvement	Méthode de prélèvement	« Qualité de l'eau --Échantillonnage -- Partie 23: Lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface » code sandre : 1109 <a href="http://id.eaufrance.fr/met/1109">http://id.eaufrance.fr/met/1109</a>			
Code du réplikat	Commémoratif associé à PRELEVEMENT	<a href="http://id.eaufrance.fr/cmm/45">http://id.eaufrance.fr/cmm/45</a>			
Blanc du système de prélèvement	Commémoratif associé à PRELEVEMENT	<a href="http://id.eaufrance.fr/cmm/17">http://id.eaufrance.fr/cmm/17</a>  code 17  Valeurs possibles : 0 : NON 1 : OUI			

Une codification, définition et échanges informatisés de données conduisant à la bancarisation de l'information quantitative exprimée en concentration d'une substance dans le milieu encore à construire

## ➤ ISO 5667-23:2011 : Qualité de l'eau -- Échantillonnage -- Partie 23: Lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface

- ✓ Document très général
- ✓ Divergence sur certains points avec positions AQUAREF
- ✓ Peu utilisé ou consulté
- ✓ Date de 2011

## ➤ Pr FD T90-012 : Qualité de l'eau Dosage des métaux : Méthode pour la mesure de concentration en métaux après échantillonnage passif par gradient diffusif en couche mince

- ✓ Couvre échantillonnage+analyse+expression des résultats

**AQUAREF** **GUIDE**  
ECHANTILLONNEURS INTEGRATIFS PASSIFS

*Opérations d'échantillonnage par échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) en cours d'eau et eau littorale dans le cadre des programmes de surveillance DCE*

*Recommandations techniques*

Edition 2020

**AQUAREF** **GUIDE**  
ECHANTILLONNEURS INTEGRATIFS PASSIFS

*Opérations d'analyse physico-chimique sur échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) en cours d'eau et eau littorale dans le cadre des programmes de surveillance DCE*

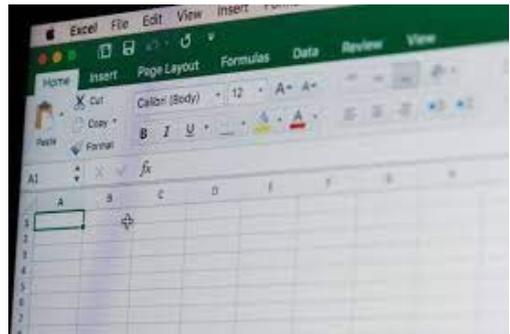
*Recommandations techniques*

Edition 2020

**AQUAREF** **GUIDE**  
ECHANTILLONNEURS INTEGRATIFS PASSIFS

*Opérations de calculs pour déterminer les concentrations moyennes intégrées par échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) en cours d'eau et eau littorale dans le cadre des programmes de surveillance DCE*

*Recommandations techniques*



Edition 2020

Des modalités d'accréditation des laboratoires encore à construire

# Mettre en oeuvre une surveillance basée sur EIP

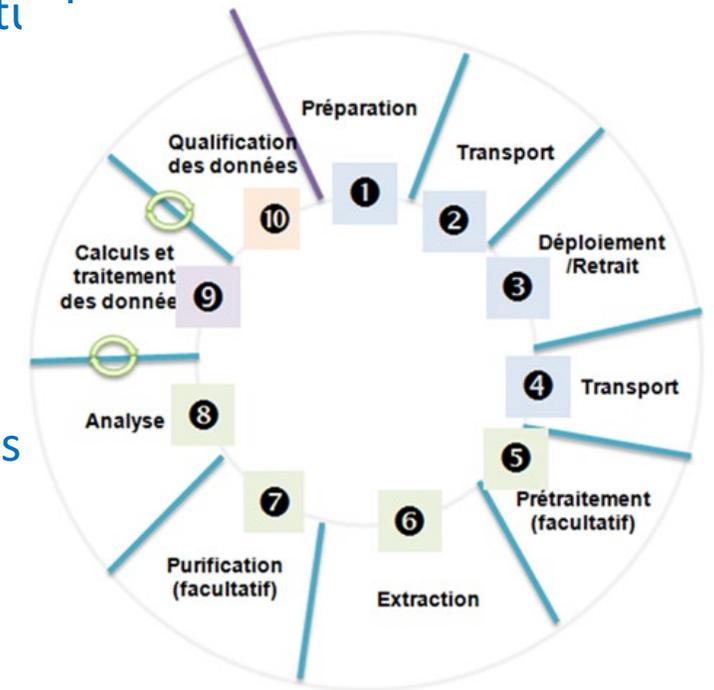
➤ Organisation légèrement différente des mesures par échantillonnage ponctuel

- ✓ Le résultat nécessite des données issues :
  - ✓ Du laboratoire : quantité dans l'outil
  - ✓ Du terrain : période d'exposition, température, ...

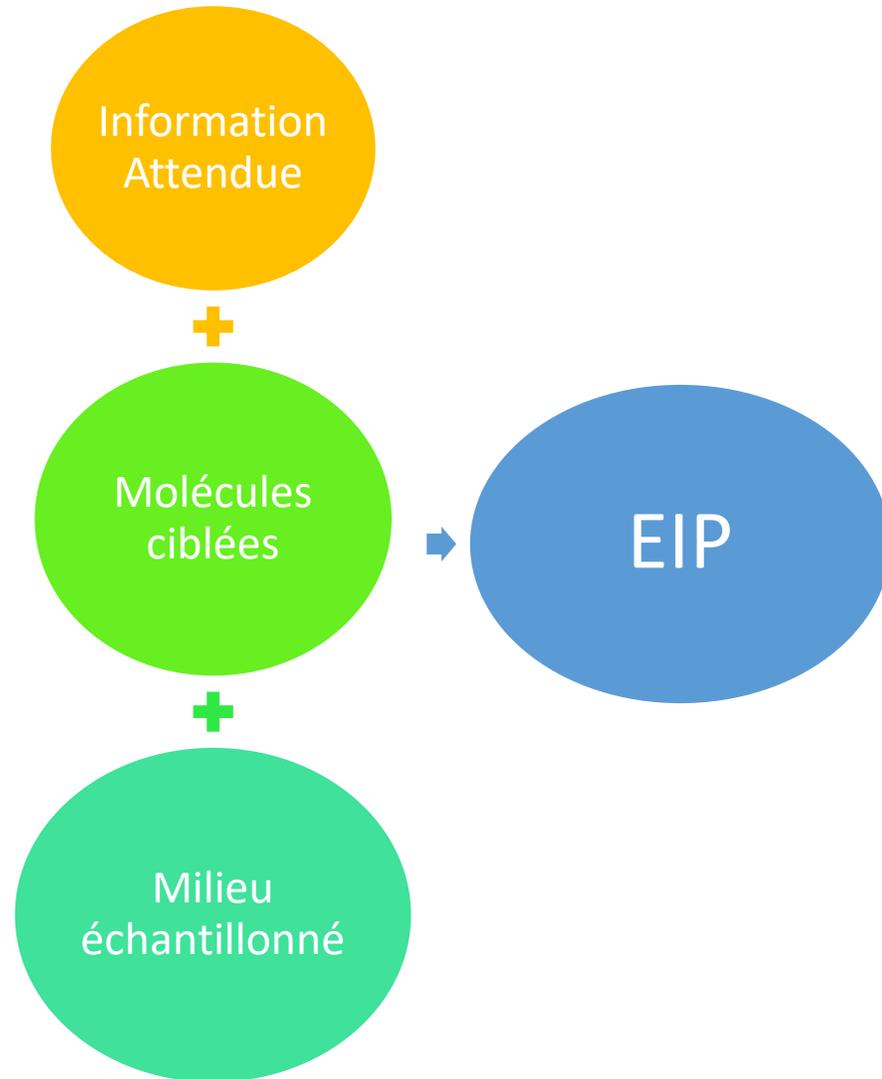
➤ Nécessité d'une coordination, communication, renforcée entre les différents acteurs

- ✓ notamment dans une période de démarrage de ce type de surveillance

➤ Proche dans l'organisation de chaînes de mesure pour la surveillance de l'air

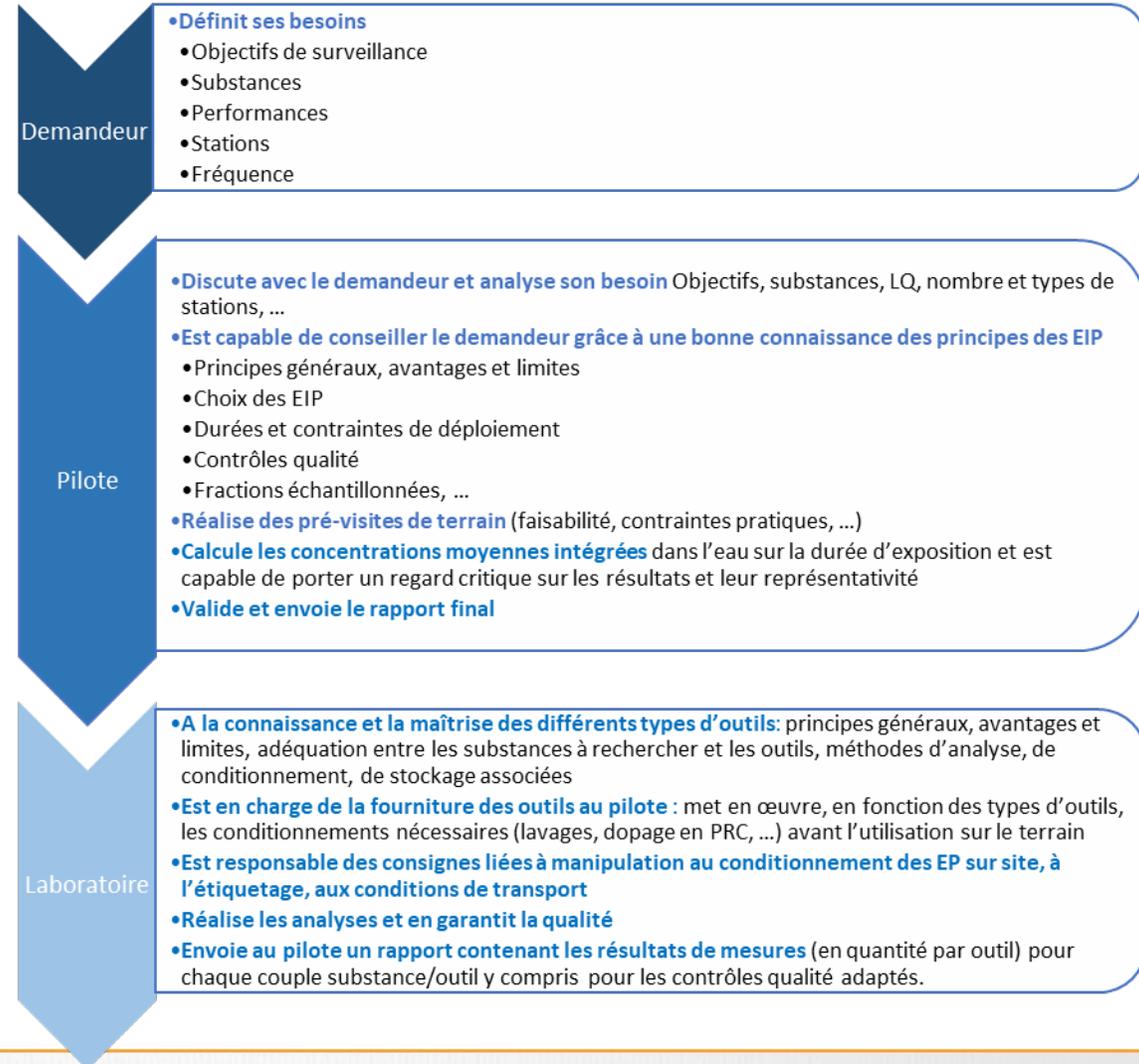


# Organigramme de sélection d'un échantillonneur





Un pré requis à la bonne mise en oeuvre d'une surveillance EIP



- Pas d'outils universels
- Toutes les substances n'ont pas à ce jour un EIP adapté
- Besoin d'acquérir de l'information supplémentaire par analyse en continue ou analyses ponctuelles
- Chaque outil a ses contraintes de mise en œuvre
- Chaque couple substance / EIP a également des contraintes spécifiques
- Chaque déploiement doit être adapté aux contraintes du site

 **Art du compromis**

## Site internet [www.aquaref.fr](http://www.aquaref.fr)

- programme de travail
- plus de 250 documents accessibles

**AQUAREF**  
Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques

Accueil Consortium **Activités** Espace documentaire Liens utiles Textes de référence

**Evènements**

« mars 2015 »

lun	mar	mer	jeu	ven	sam	dim
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30	31					

**Espace réservé**

Nom d'utilisateur : \*

Mot de passe : \*

[Créer un nouveau compte](#)  
[Demander un nouveau mot de passe](#)

**Navigation**

- Agenda
- Dernières contributions
- Nous contacter
- Plan du site

**Recherche**

- Recherche
- Recherche thématique
- Rechercher une réunion

**LES INFOS**

**AQUAREF**

- Accédez en ligne au programme AQUAREF 2014
- AQUAREF : Bilan 2013
- Séminaire AQUAREF du 19 juin 2013 : présentations disponibles ici
- Liste des micropolluants recherchés dans le cadre de l'étude exploratoire 2012 : en savoir plus

**Europe**

- > Aout 2013 : Directive 2013/39/EU amendant les Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC : substances et NQE
- > rapport du JRC sur l'analyse des substances prioritaires

**Formations**

- Formation 2015 sur "Les opérations d'échantillonnage en eau souterraine dans le cadre de la surveillance au titre de la DCE" : en savoir plus

**A PROPOS D'AQUAREF**

AQUAREF, laboratoire national de référence pour la surveillance de la nécessité de renforcer l'expertise française dans le domaine aquatiques à partir de la mise en réseau des compétences et cinq établissements publics directement concernés : BRGM, IFREMER, INERIS, INRAE et LNE.

[En savoir plus](#)

**Evénements à venir**

- Aucun événement à venir disponible

**Fiches substances validées**

Nom	Code Sandre
4-(1,1',3,3'-tétraméthylbutyl)-phénol	1959
4-nonylphénol	5474
Alachlore	1101

1 2 3 4 5 6 7 8 9 ...

Un espace dédié aux EIP :  
Guides  
Calculateurs  
Liste des constantes OK  
Liste substances/EIP OK