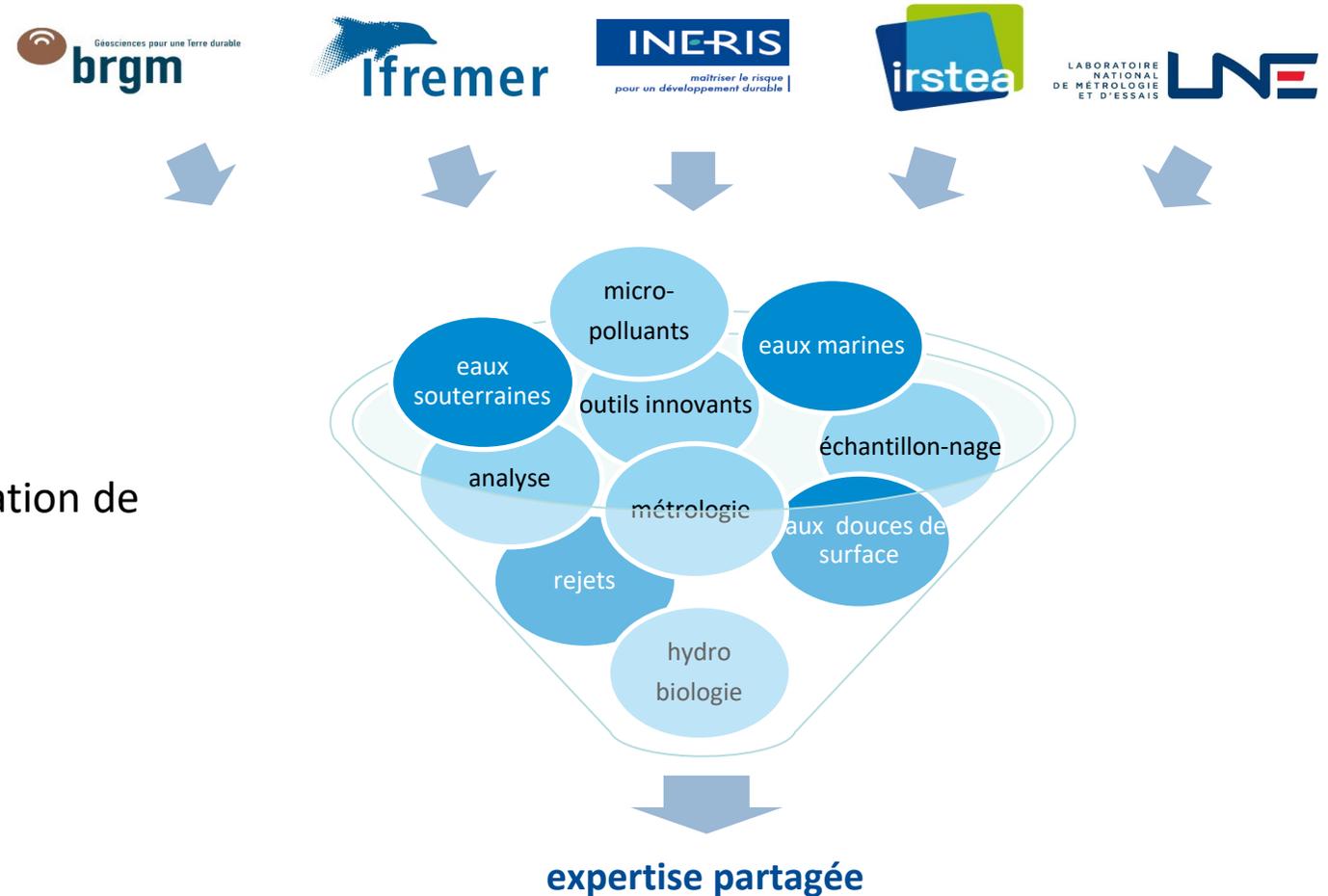


EXPLOITER/ INTERPRETER LES DONNEES ECHANTILLONNAGE INTEGRATIF PASSIF EIP

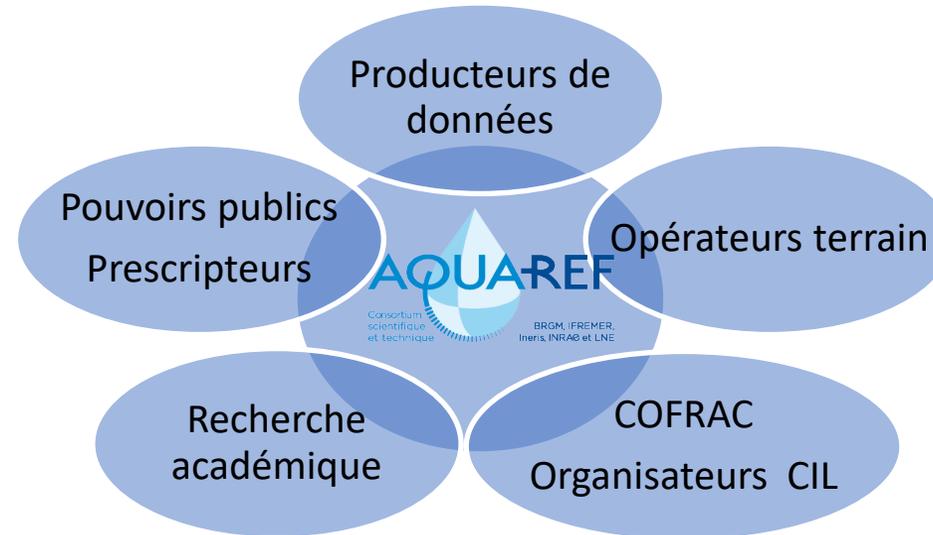
AQUAREF, laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques

- Consortium scientifique et technique, laboratoire « sans murs » créé en 2007
- 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

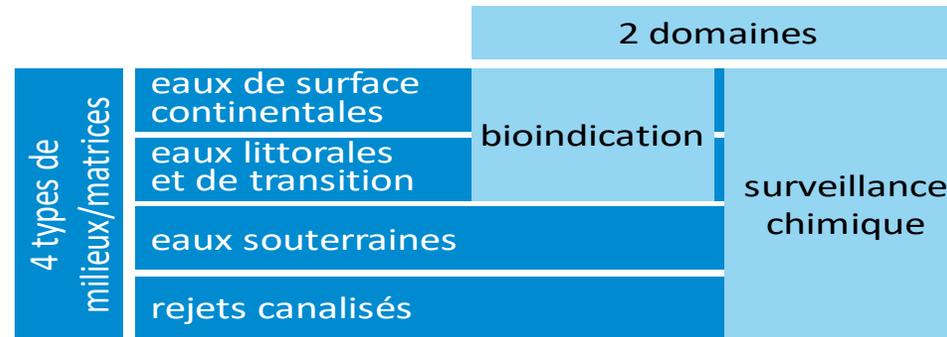
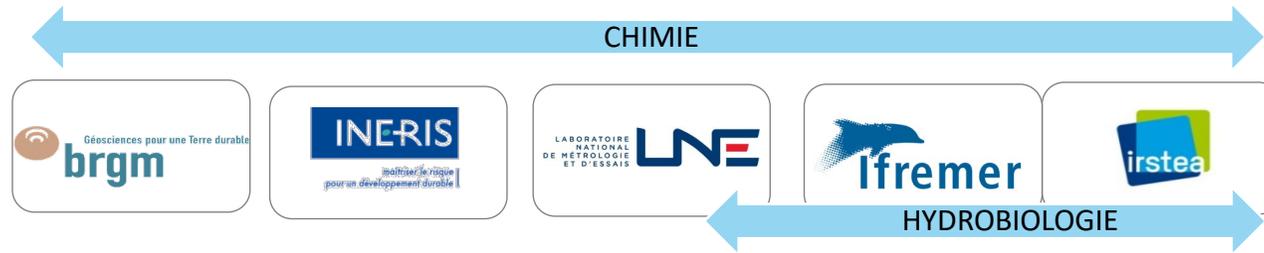


- **Élaborer des guides relatifs aux processus de mesure, de prélèvement et d'analyse afin de fiabiliser la qualité des données de surveillance**
- Constituer une force de proposition pour l'anticipation de la surveillance
- Représenter la France dans les groupes d'experts techniques européens

Un rôle d'interface entre les acteurs de la surveillance



5 établissements complémentaires



Accompagnement de la surveillance actuelle

+

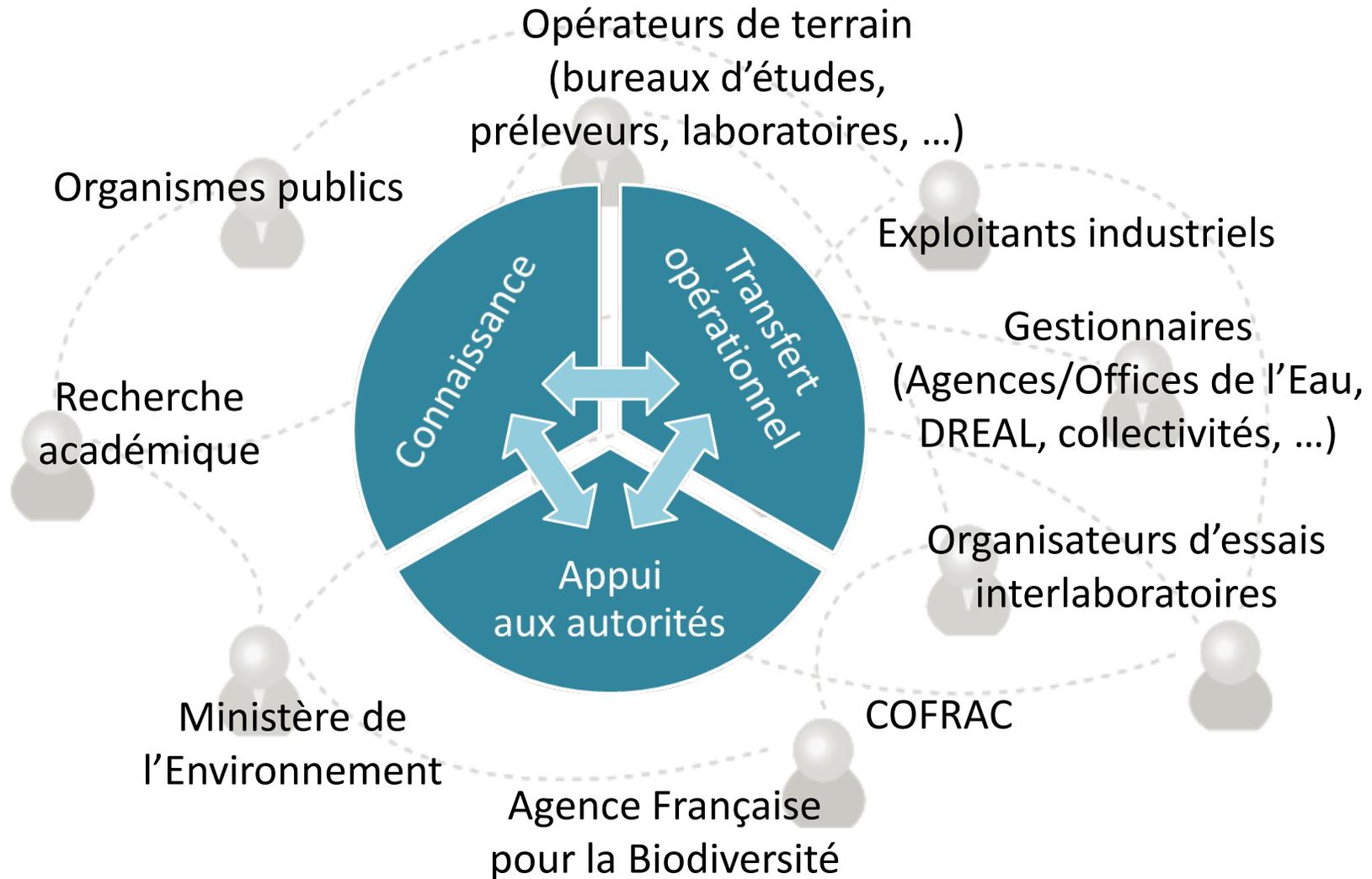
Anticipation de la surveillance future

Recherche et développement

Validation opérationnelle

Transfert

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



F-0 : S'approprier les EIP

OBJECTIFS DE SURVEILLANCE

DÉFINITION DE LA STRATÉGIE DE SURVEILLANCE

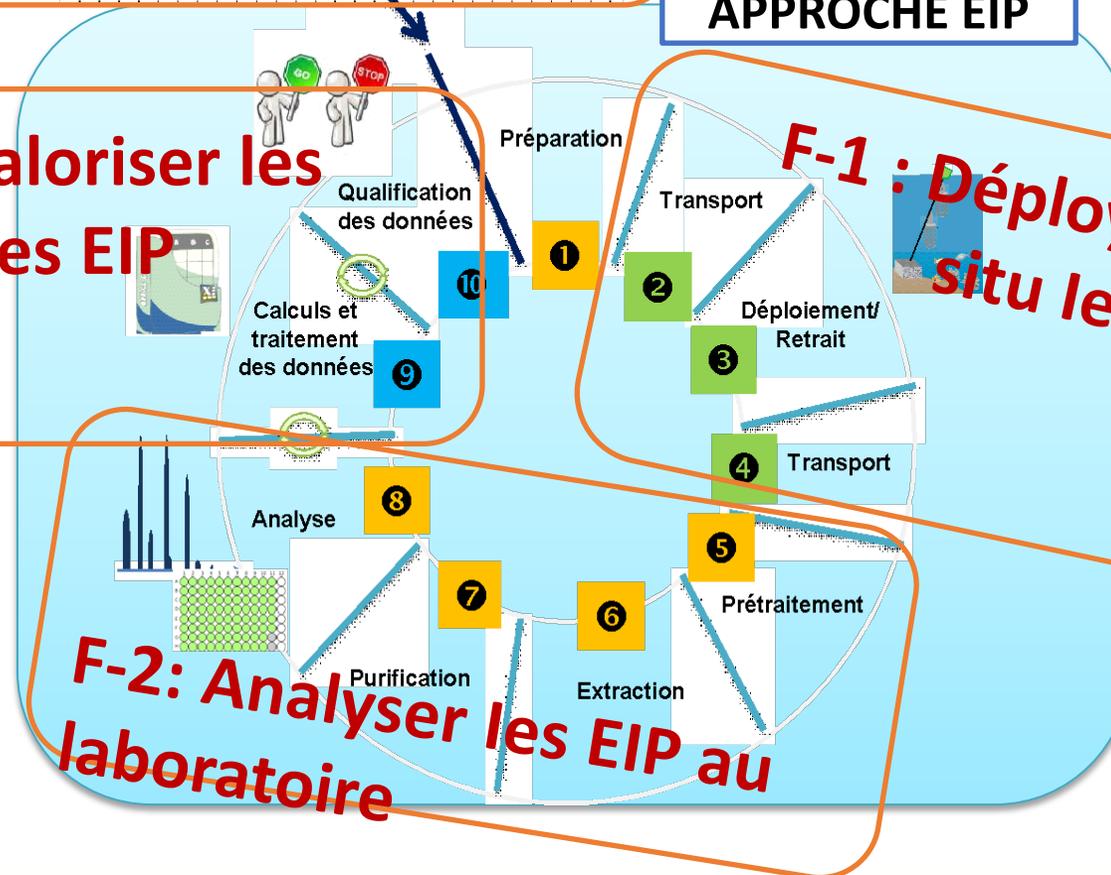
APPROCHE EIP

F-3 : Valoriser les données EIP

Qualification des données
 Calculs et traitement des données

F-1 : Déployer in situ les EIP

F-2 : Analyser les EIP au laboratoire



- Connaître les principes théoriques de l'échantillonnage intégratif passif (rappel)
 - Savoir préparer des EIP avant le déploiement
 - Analyser des EIP et restituer des données fiables
 - Etre capable d'émettre un avis critique sur la pertinence des données acquises et des contrôles qualité associés
- **Alternance de théorie et d'exercices pratiques**

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

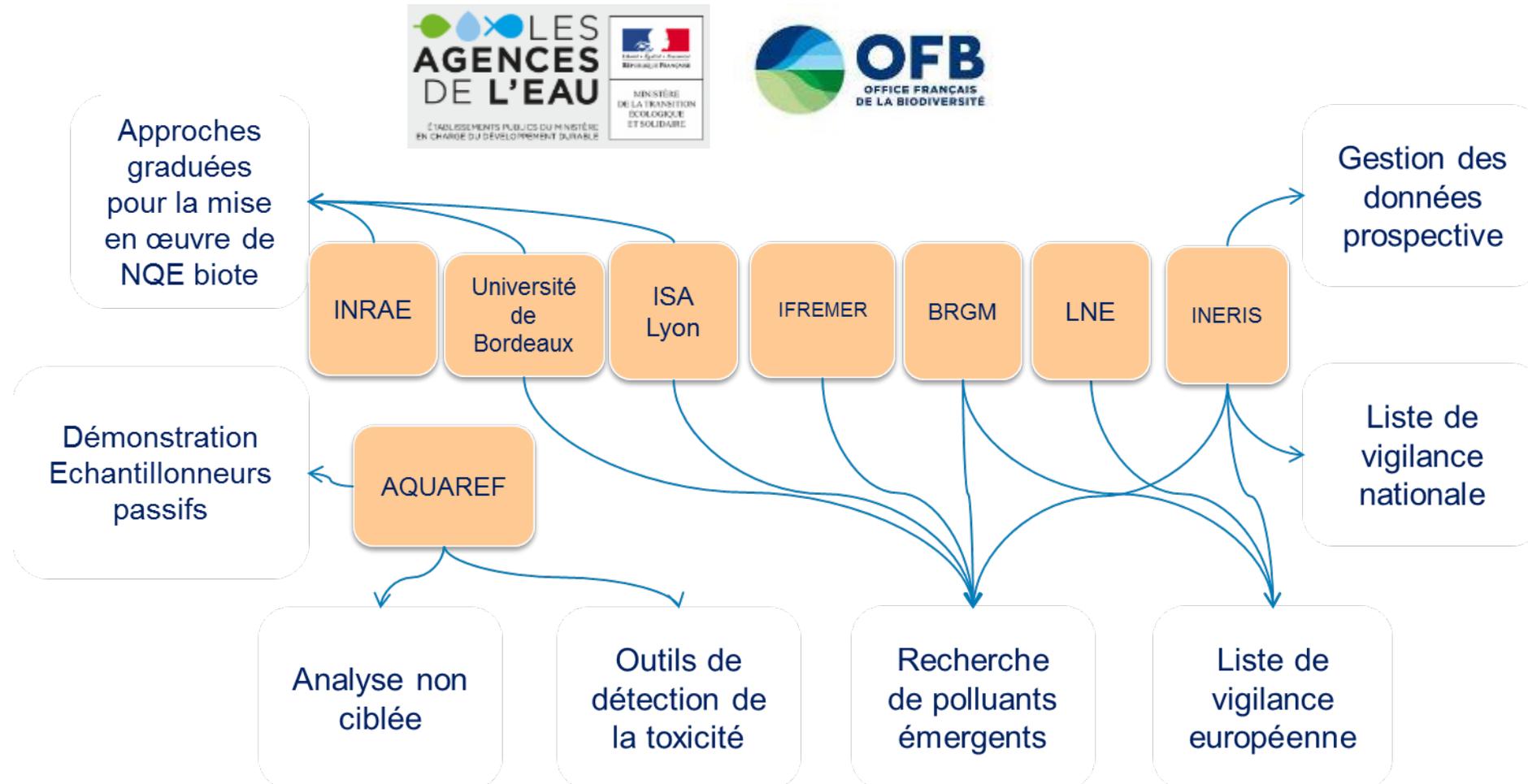
« (18) *De nouvelles méthodes de surveillance, telles que l'échantillonnage passif et d'autres outils, semblent prometteuses et il convient dès lors de les développer.* »

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.”

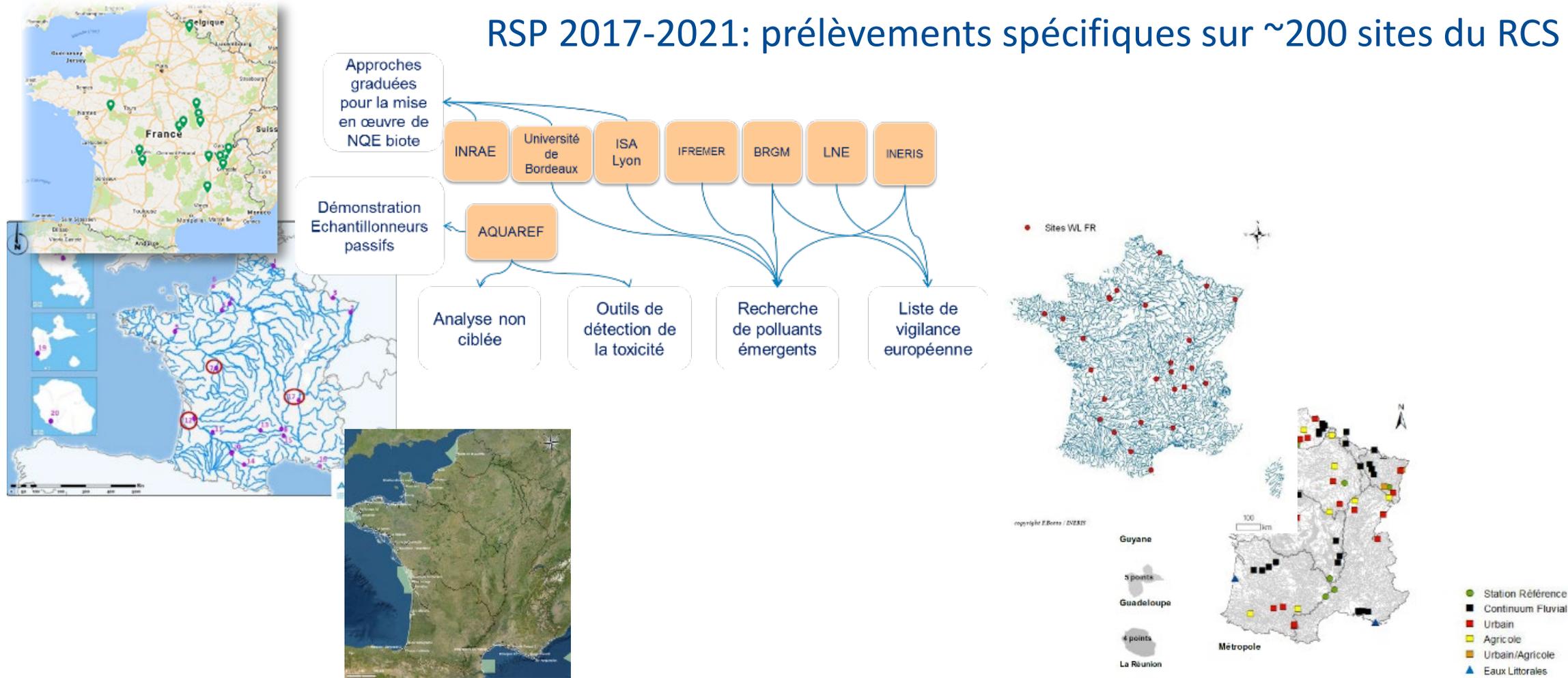
- ☛ **Besoin d'améliorer la surveillance des eaux avec ces nouveaux outils**
- ☛ **Besoin d'accompagner leur transfert vers les opérationnels**

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



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 **NQE**eau 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**



Les EIP sélectionnés par famille de substances

POCIS®

**Polar Organic Compound Integrative
sampler**

-> Pour les hydrophiles



Membrane silicone

-> pour les hydrophobes



DGT®

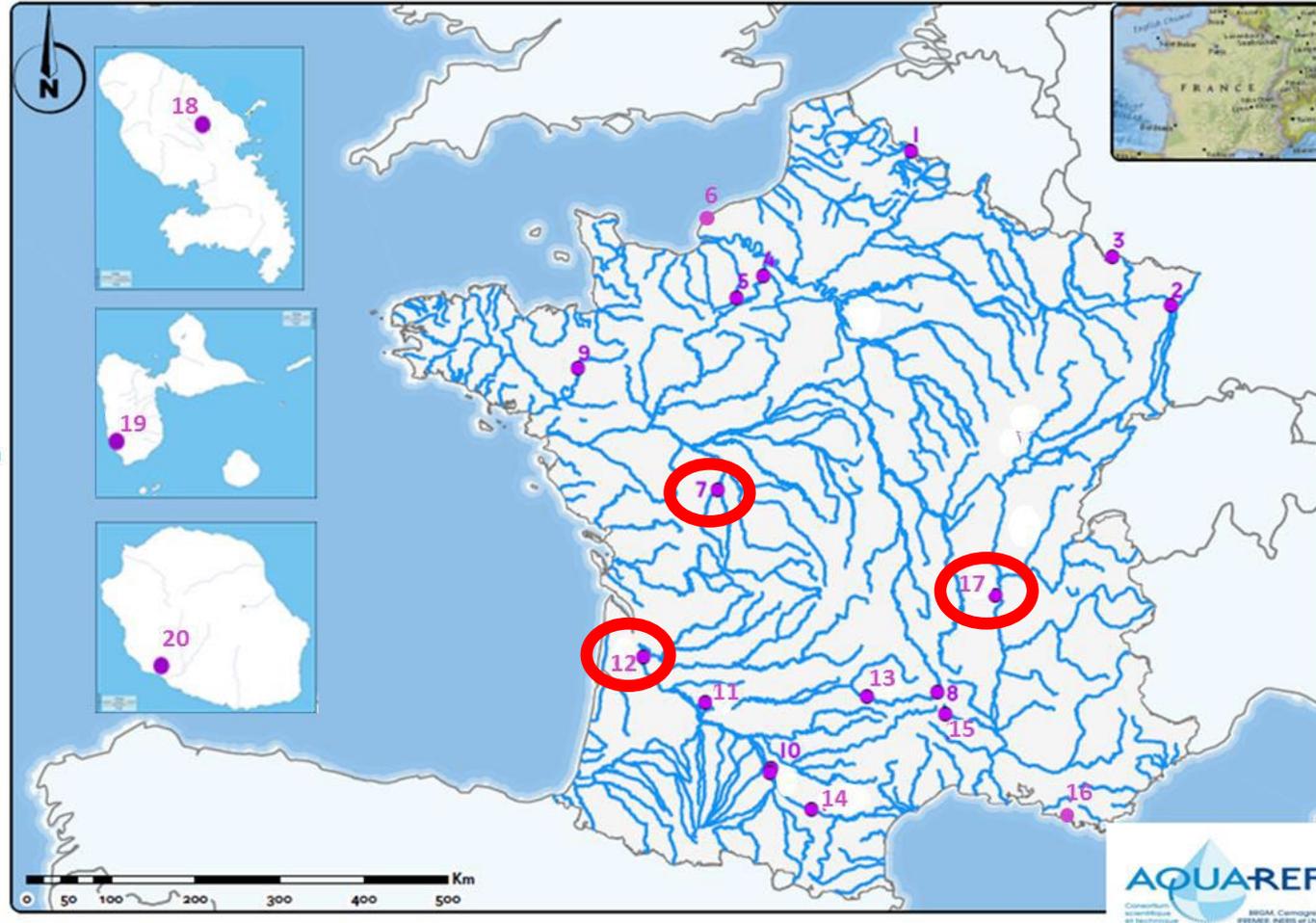
**Diffusive gradients
in thin films**

-> 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, chlorpyrifos, 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-ethinylestradiol et 17-bêta-estradiol

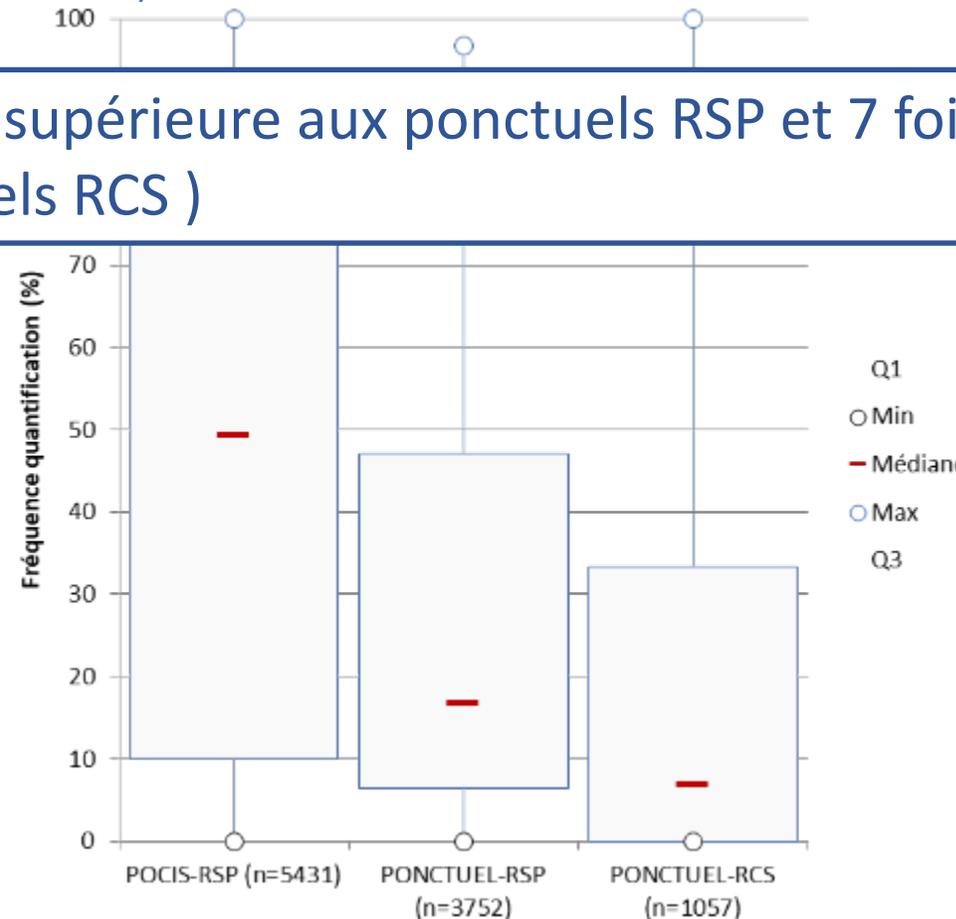
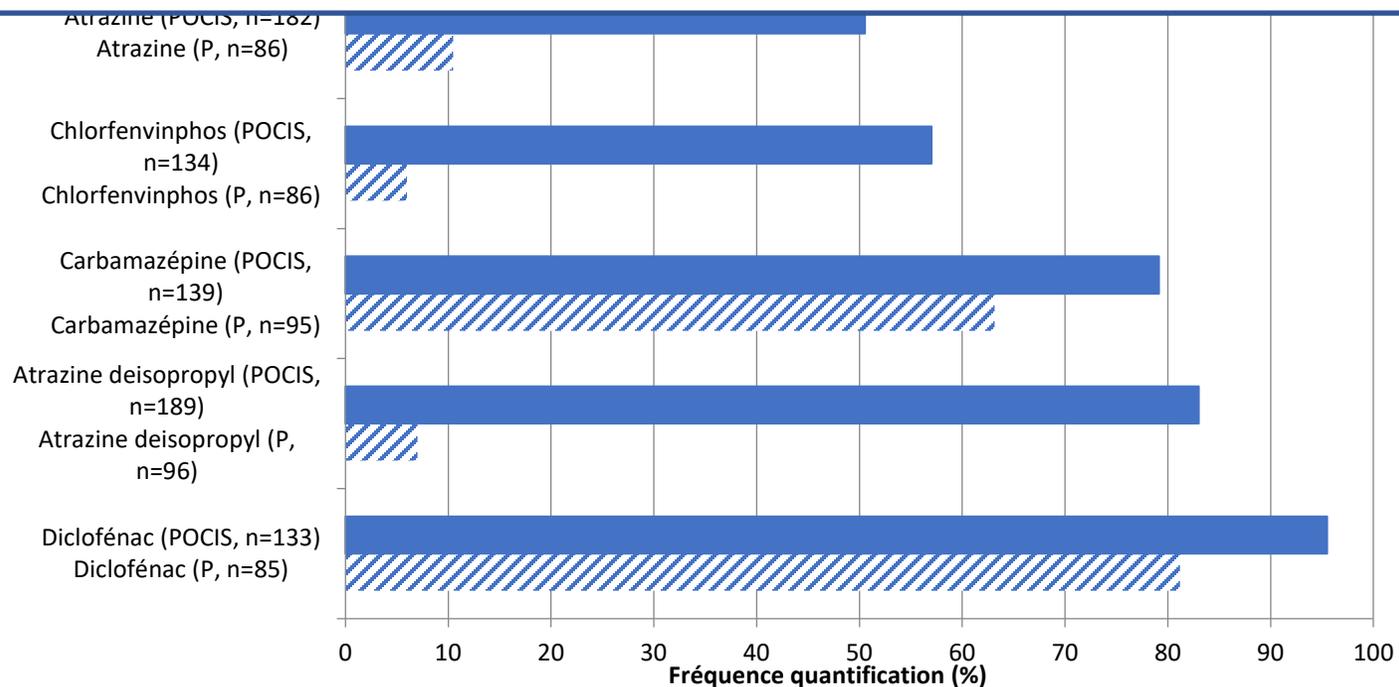
Acétochlore, acide fénofibrique, atrazine déisopropyl, atrazine desethyl, carbamazépine, carbamazépine-epoxyde, carbendazime, cyclophosphamide, diazépam, diméhanamide, diméthoate, epoxiconazole, ketoprofène, metformine, métolachlore, ofloxacine, oxazépam, paracétamol, pirimicarbe, prochloraz, propyzamide,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

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



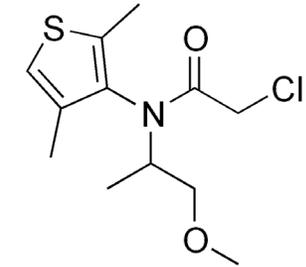
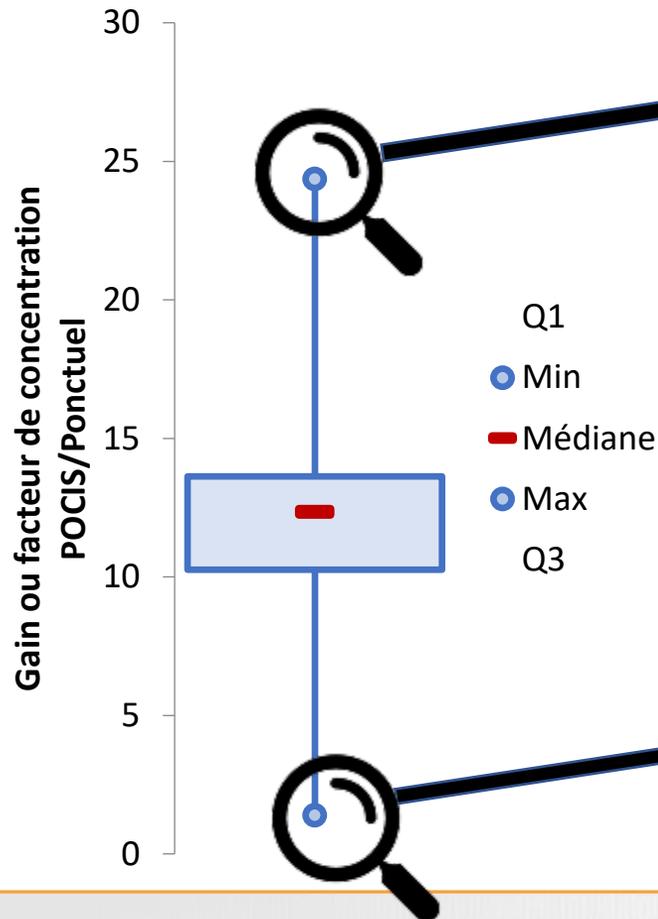
Bilan des fréquences de quantification de l'ensemble des contaminants dans les échantillons ponctuels, POCIS et RCS

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



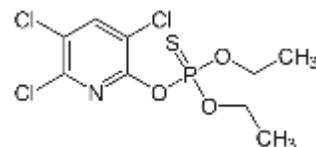
De combien les POCIS permettent-ils d'abaisser les limites de quantification ?

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

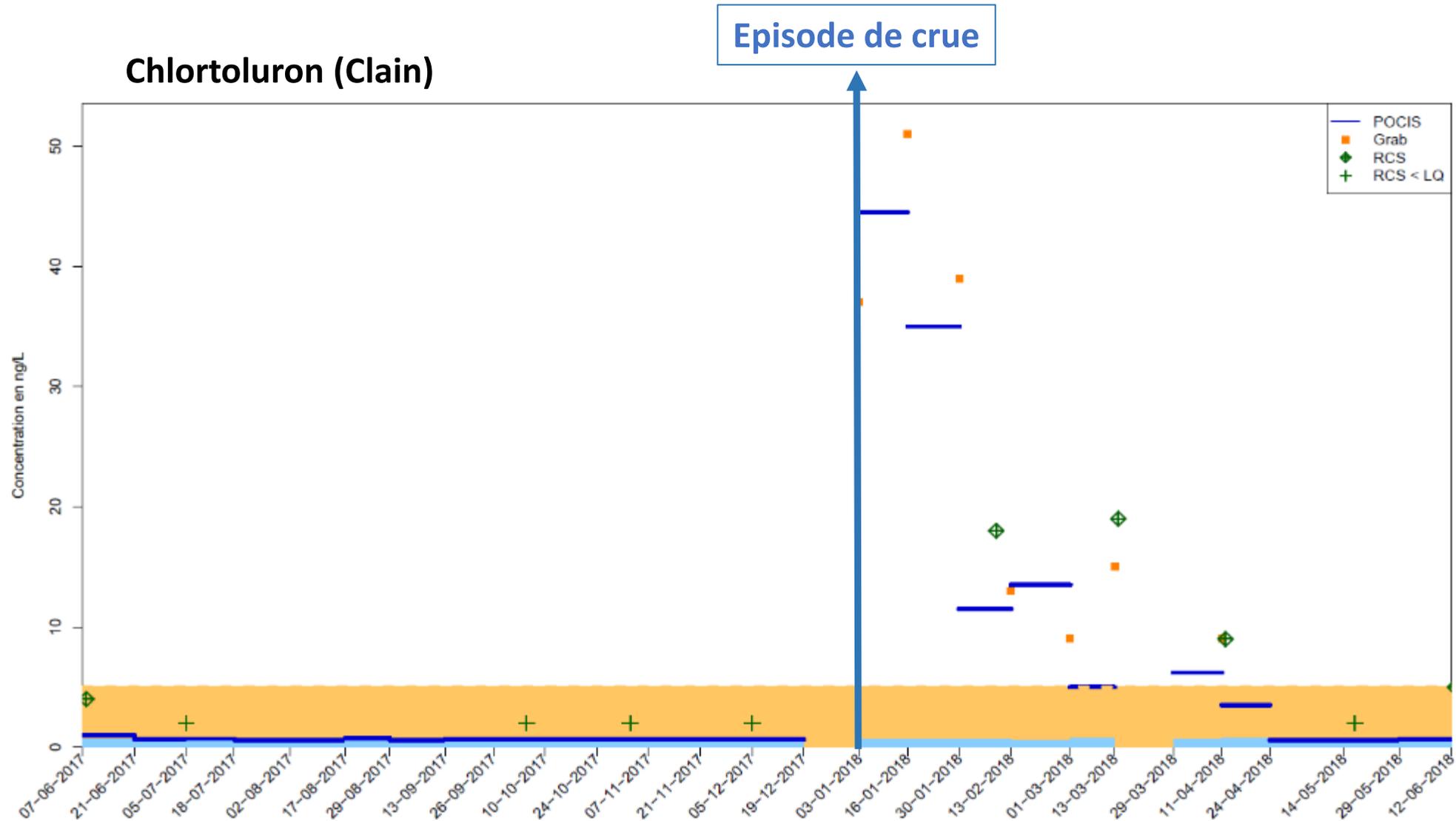


Le Gain médian sur la LQ en ng/L est de 9 pour 14 jours d'exposition



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

Chlortoluron (Clain)



Ponctuel RSP



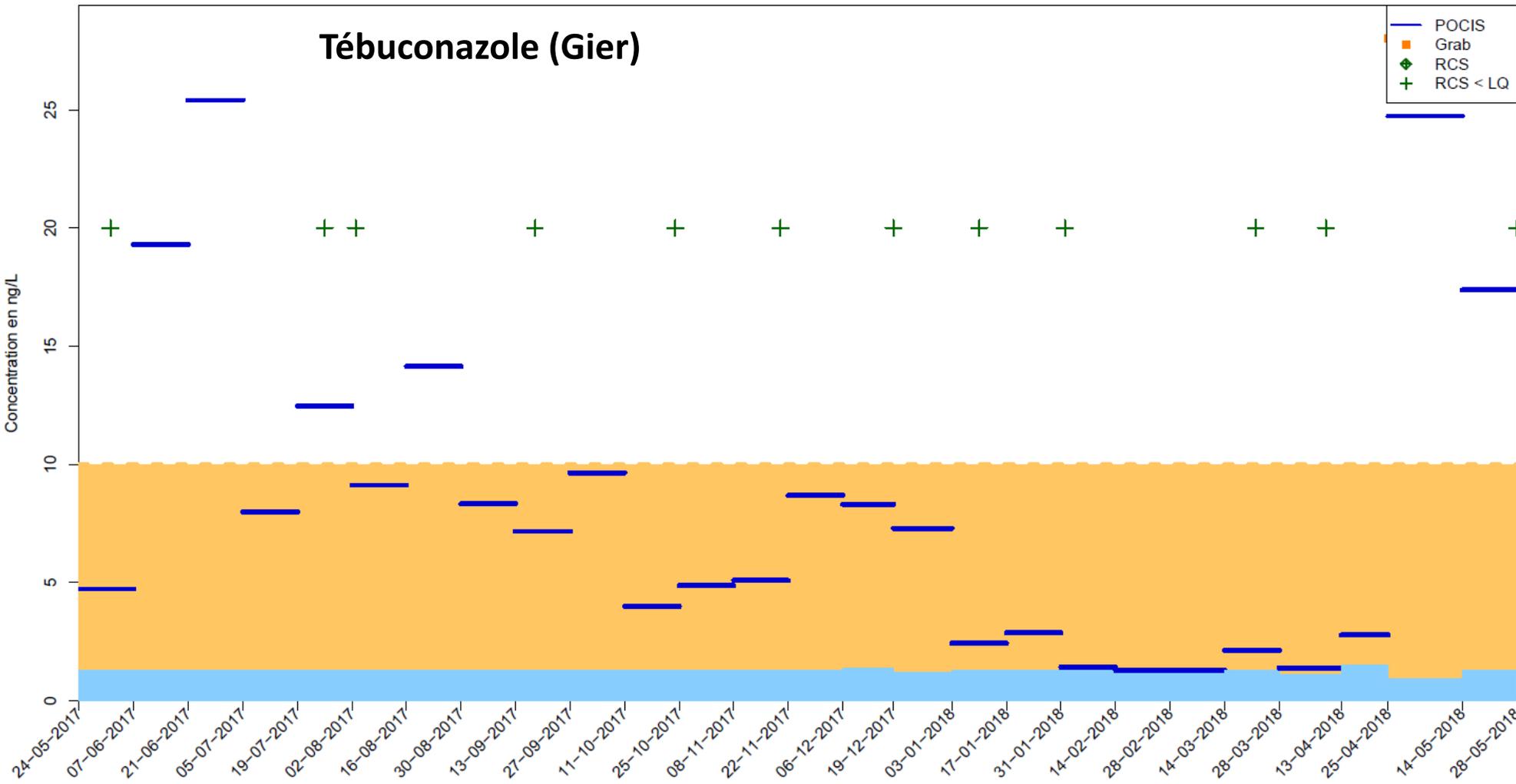
Ponctuel RCS



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 (Cd^{2+} ...)



DGT-Ferrihydrite

Métaux chargés négativement (HAsO_4^{2-} ...)

*Une seule méthode appliquée
 Elution 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
 Δg = épaisseur du gel (0,09 cm)
t = temps (**14 jours**)
A = surface de l'outil (3,14 cm²)
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

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**

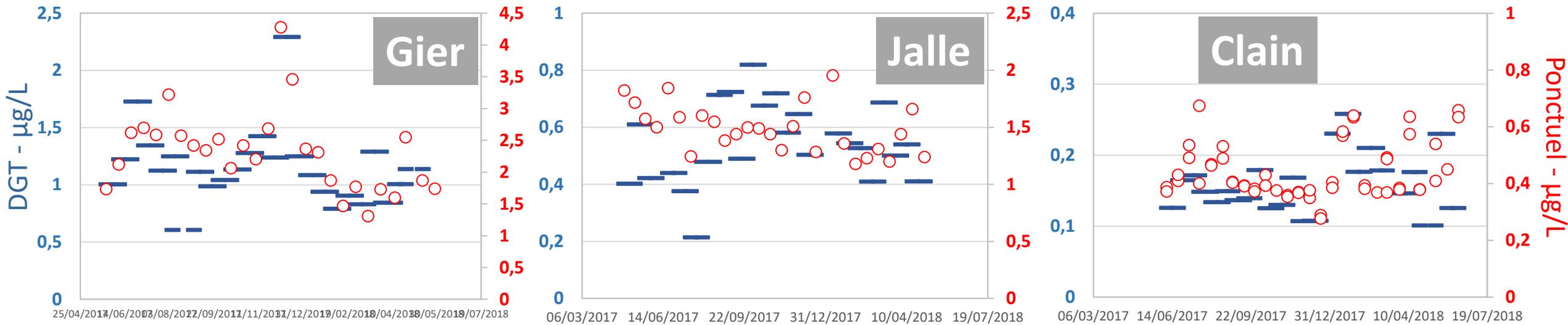
**Gain LQ
3 à 40 fois**

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

Dynamique temporelle des concentrations



Filtré 0,45 µm

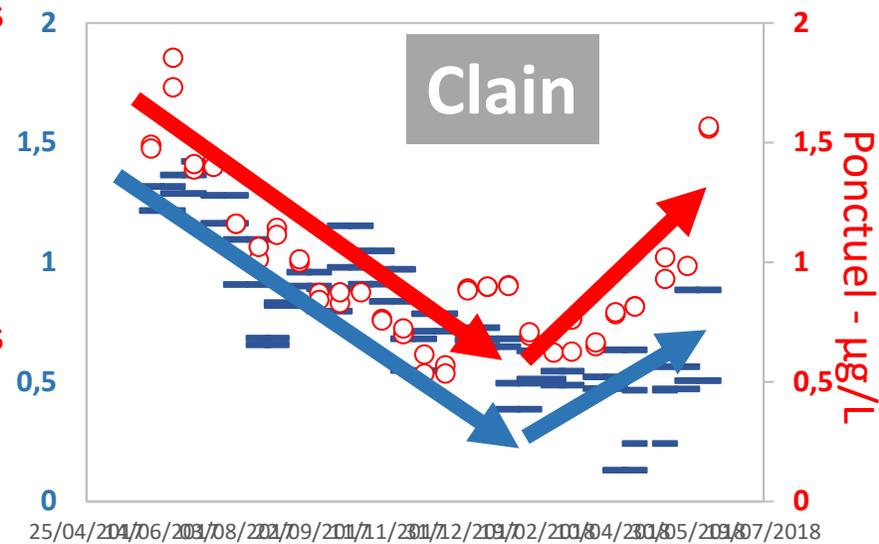
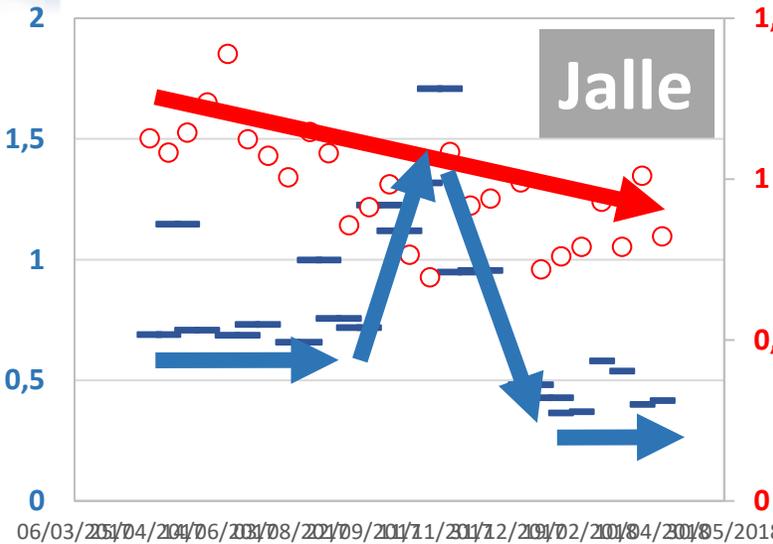
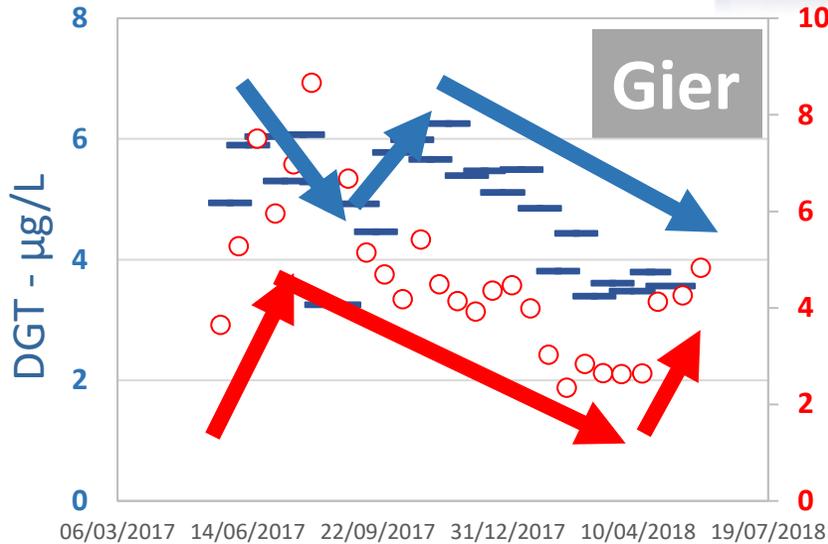


- Dynamiques temporelles relativement en adéquation entre DGT et ponctuel pour Ni

Dynamique temporelle des concentrations



Filtré 0,45 µm



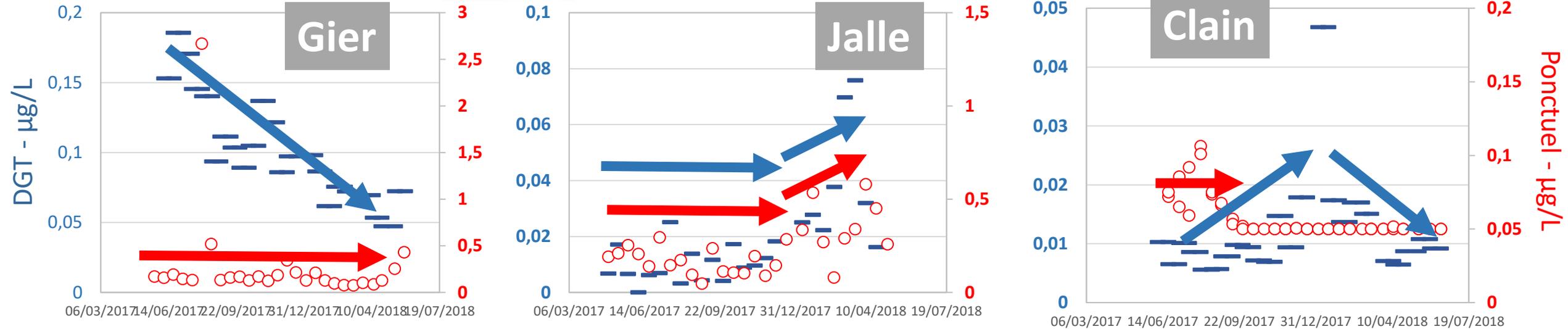
- Identification d'une dynamique différente entre ponctuel et DGT sur le site de la Jalle et Gier
- Dynamiques temporelles en adéquation entre DGT et ponctuel pour As (Clain)

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*)

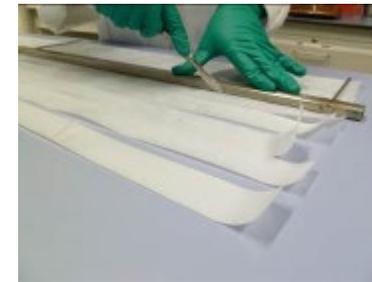
L'accumulation dépend :

- **Des paramètres intrinsèques:**

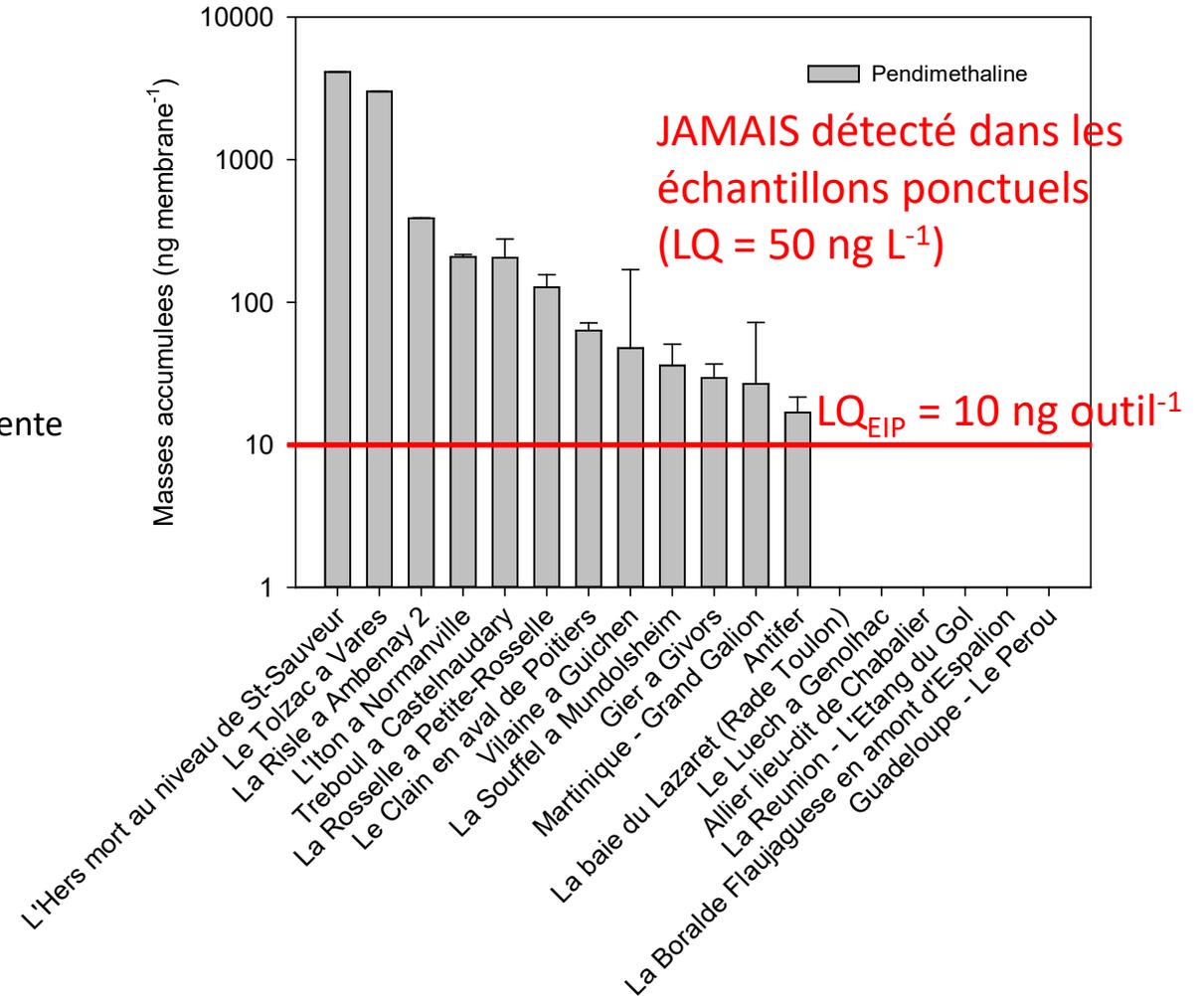
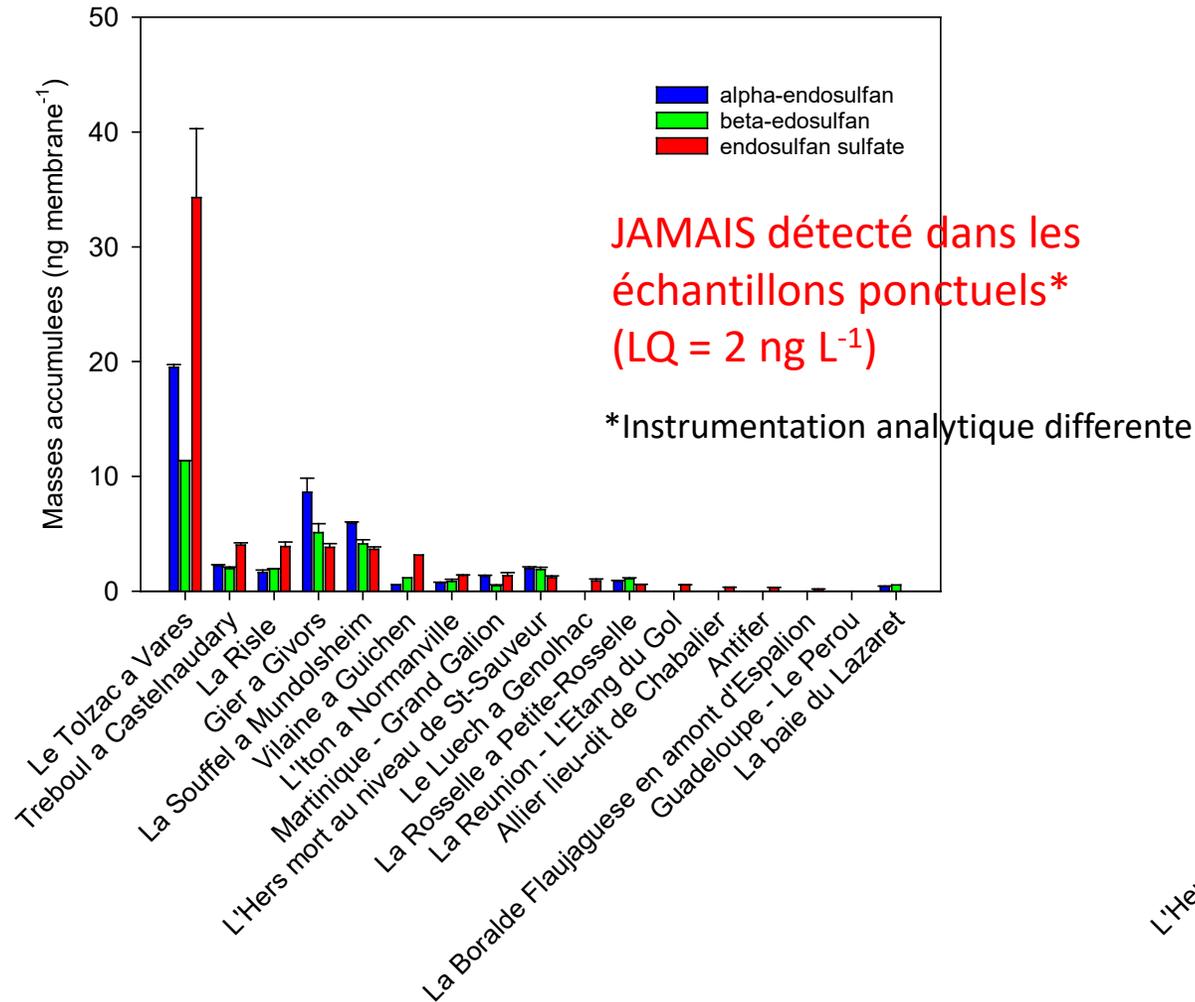
l'affinité de la molécule pour la membrane silicone (coefficient de partage polymère-eau, K_{pw})

- **Des conditions environnementales :**

Calibration *in situ* avec R_s obtenus via les PRCs

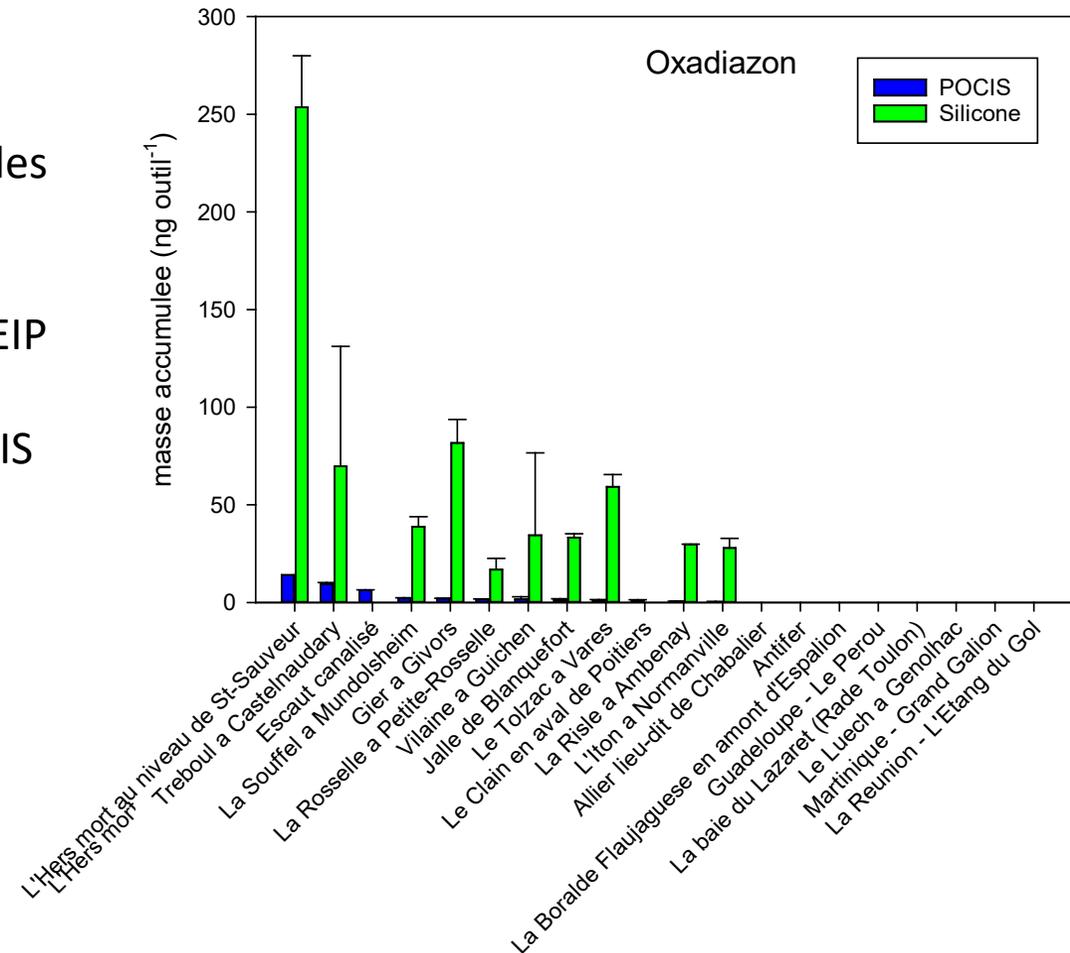


Photos: ifremer



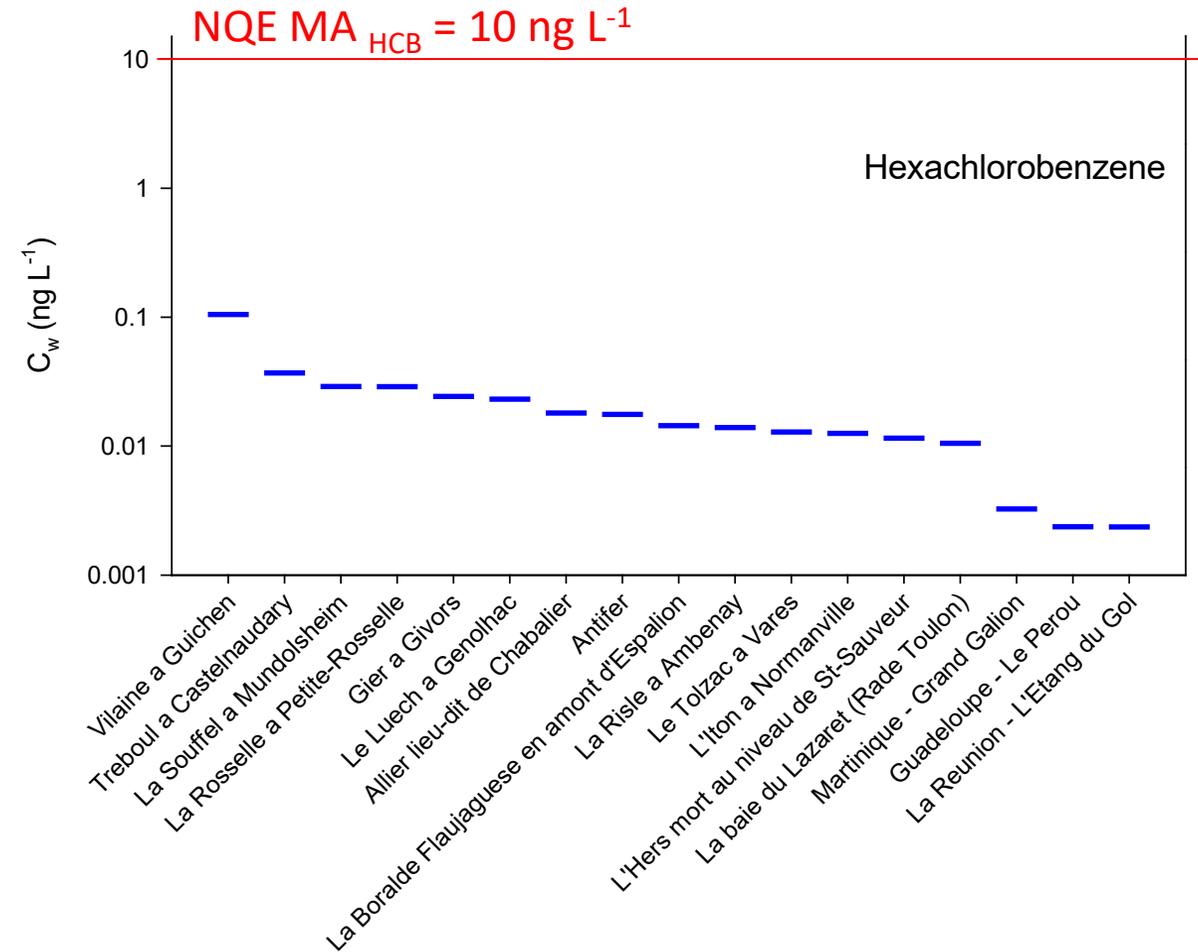
- L'herbicide oxadiazon ($\log K_{ow} = 4.8$) échantillonné avec les POCIS et les membrane silicone
- Détection sur une dizaine de sites par les deux types d'EIP
- Masses similaires d'oxadiazon accumulées dans les POCIS et les membranes silicone rapportées à une surface d'échantillonnage de 100 cm²

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



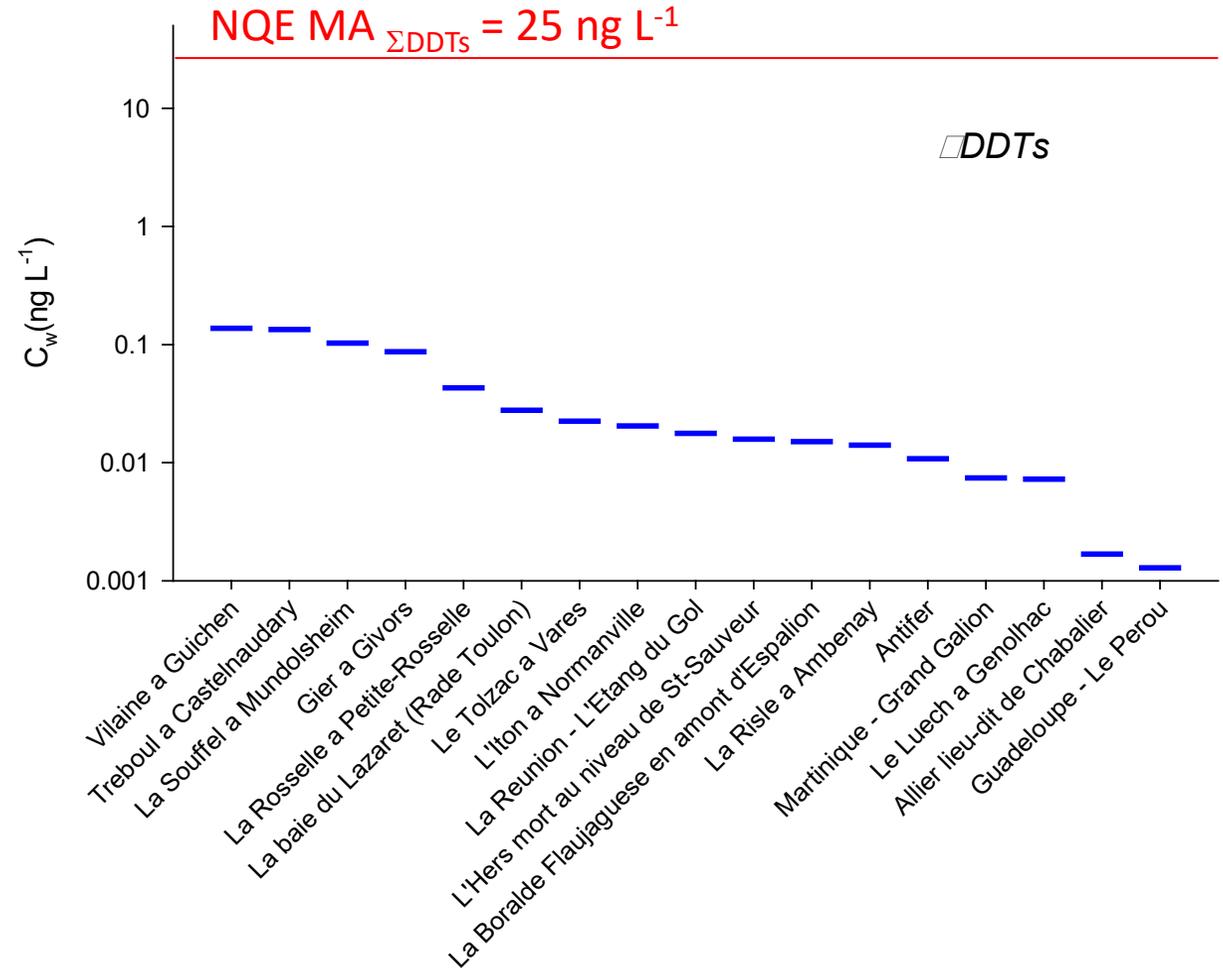
Concentrations dissoutes en HCB selon les sites

- 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



Concentrations dissoutes en DDT selon les sites

- 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⁻¹)
- La somme des concentrations des DDTs inférieure au NQE-MA _{Eaux douces} sur tous les sites



Concentrations dissoutes en TBT selon les sites

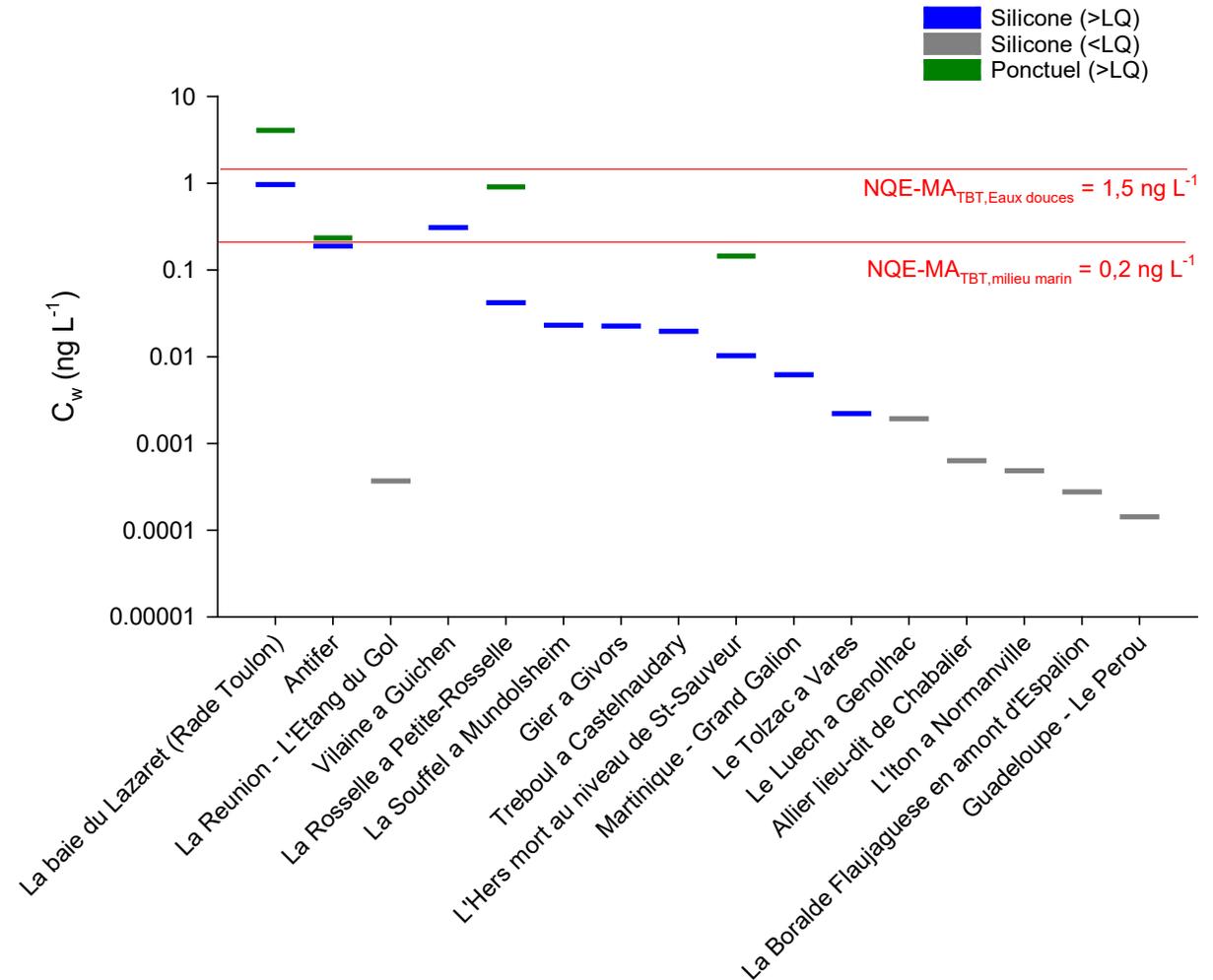
Gain très important sur LQ par les EIP :

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

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

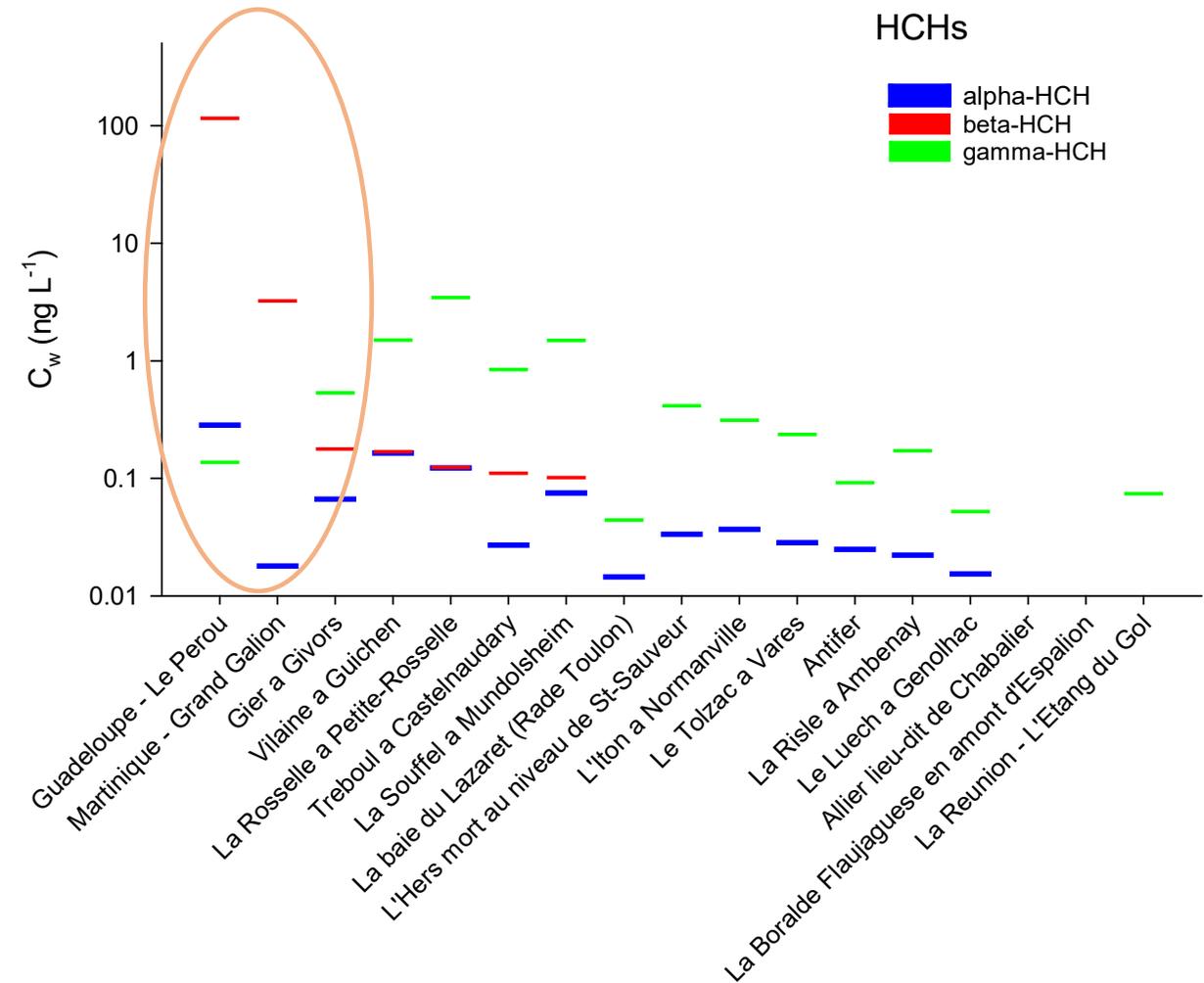
Concentrations de TBT > NQE-MA_{marin} dans la Baie du Lazaret et Antifer

Aucun dépassement NQE-MA_{eau douce}



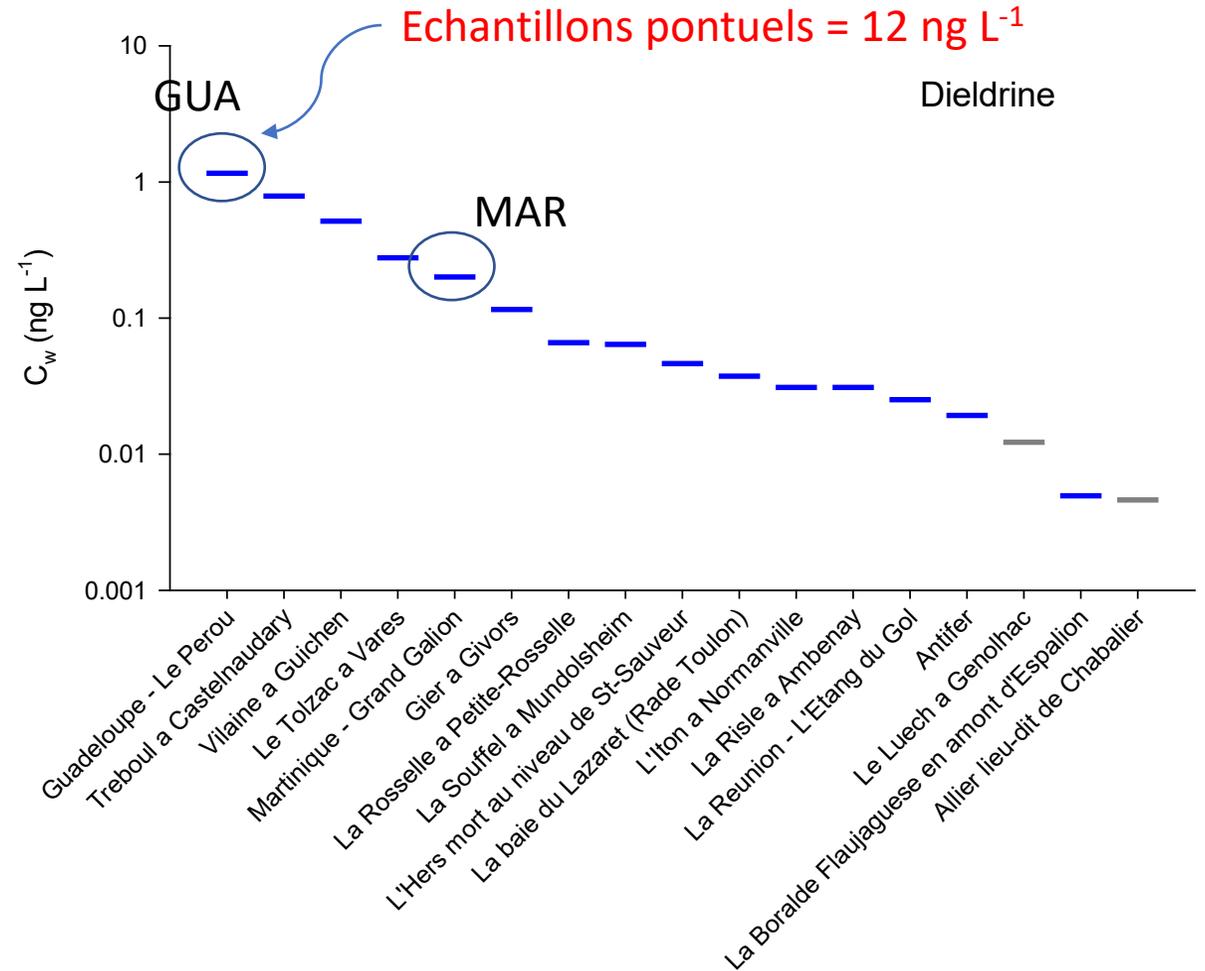
Concentrations dissoutes en HCH selon les sites

- 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 β -HCH (100 ng L⁻¹ 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 ng L^{-1} pour Grand Gallion
- Limite de quantification échantillons ponctuels 2 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_{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

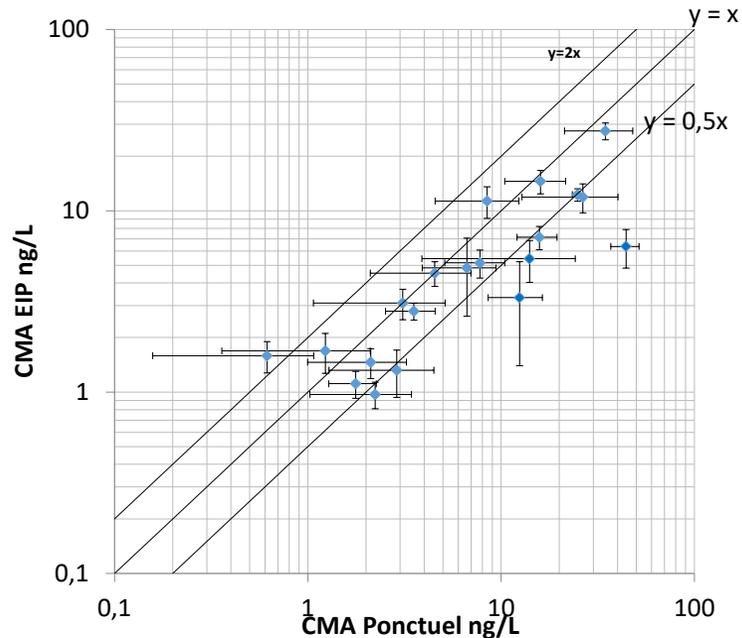
- Mesure de coefficients de partage silicone-eau pour certaines substances

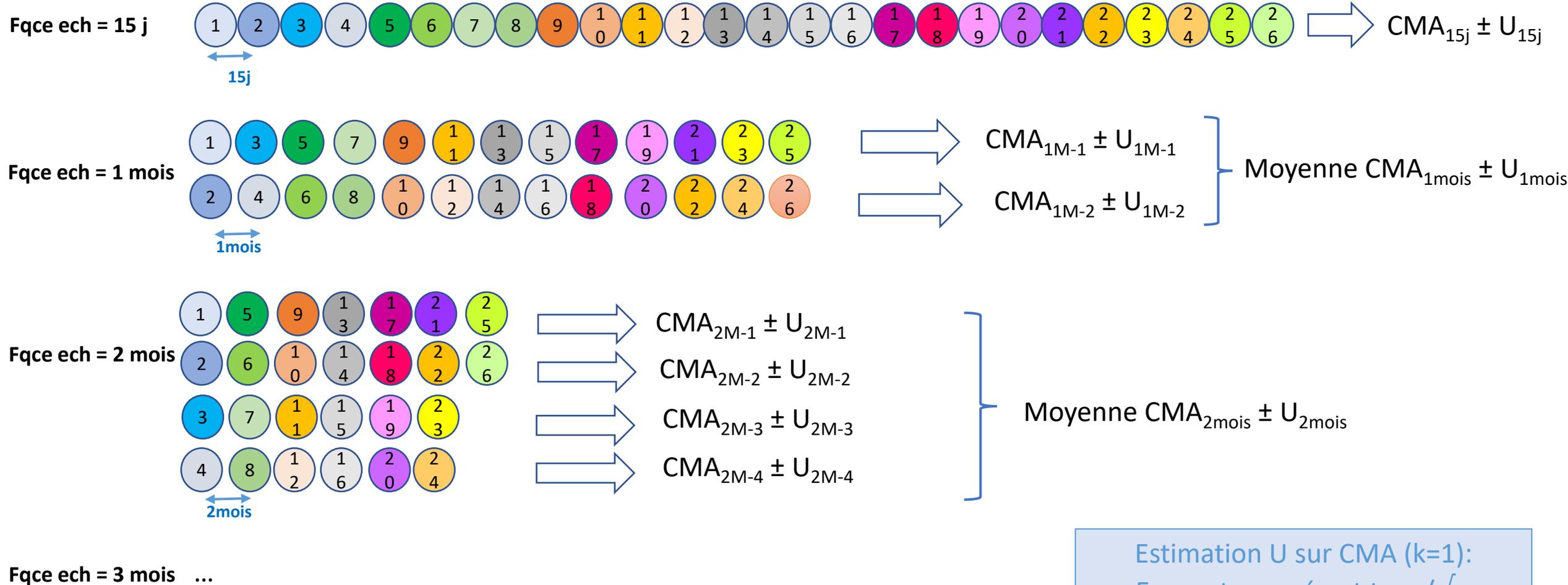
Sur chacun des sites de l'étude temporelle et pour chacune des approches « ponctuel » et « EIP » :

- ❑ 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

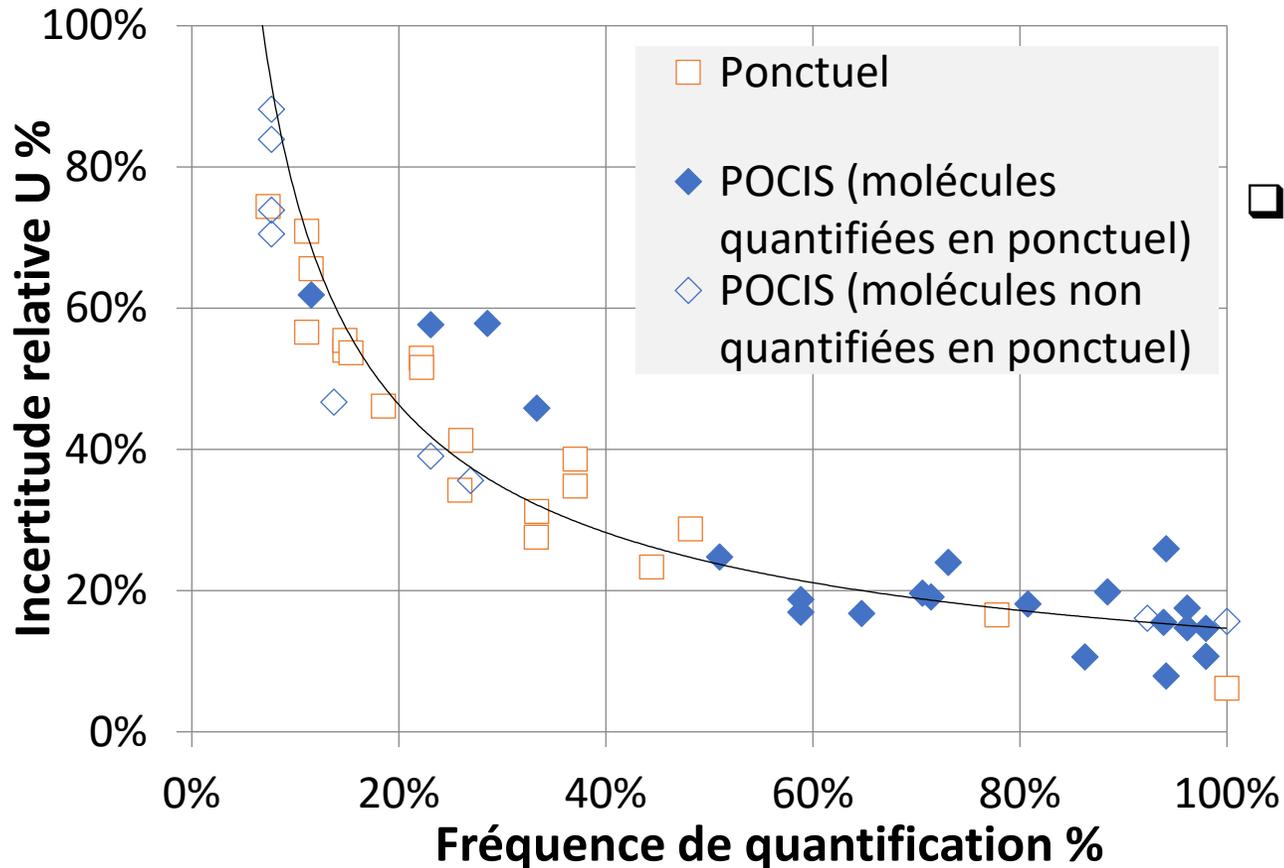
CMA: Confrontation Ponctuel vs. EIP





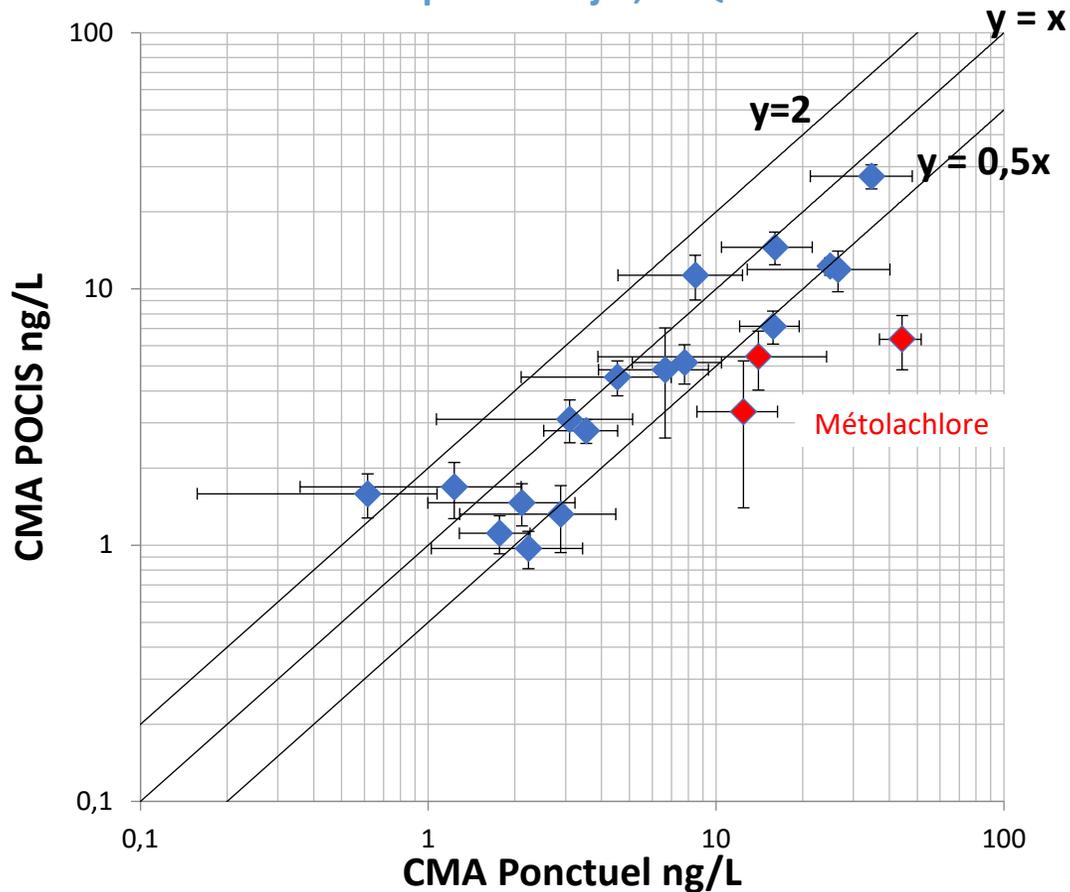
Estimation U sur CMA (k=1):
Erreur-type = écart type/√n

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**

Les grands principes théoriques de l'échantillonnage intégratif passif

"un énorme pouvoir de concentration..."

Phase (liquide ou solide) pour laquelle le composé que l'on veut échantillonner a beaucoup d'affinité

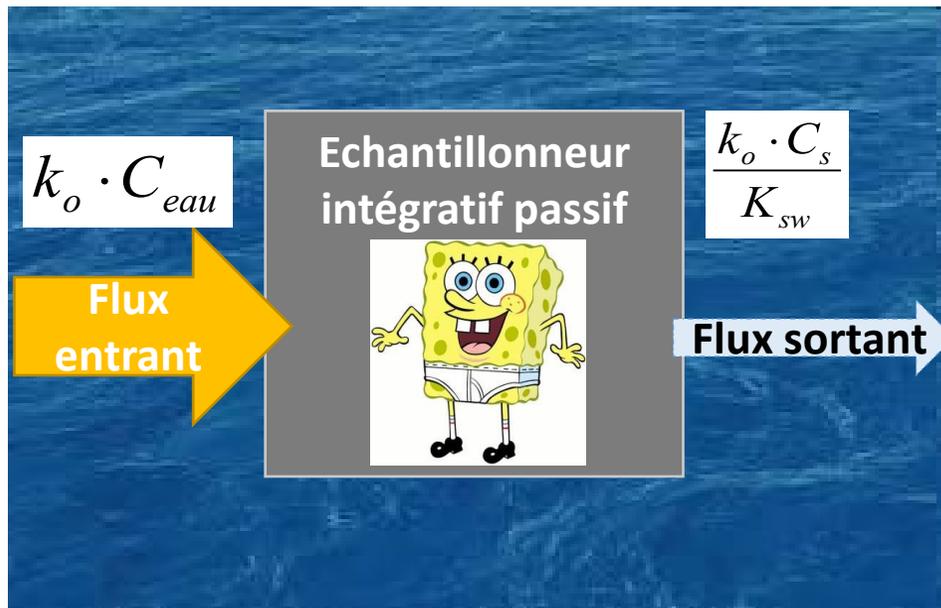
Milieu (eau,...) où l'on veut "échantillonner" un composé (= extraire et concentrer)



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

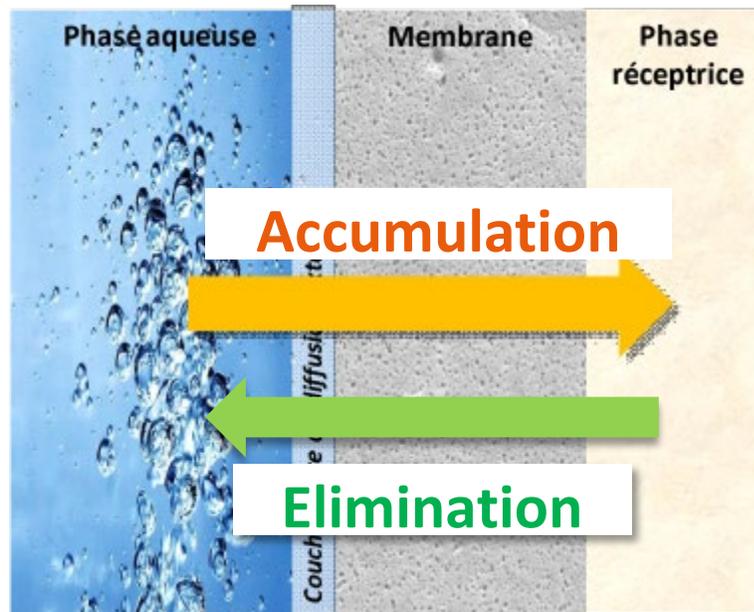
k_o transfert de masse global ($\text{cm} \cdot \text{j}^{-1}$)

A surface d'échange (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"



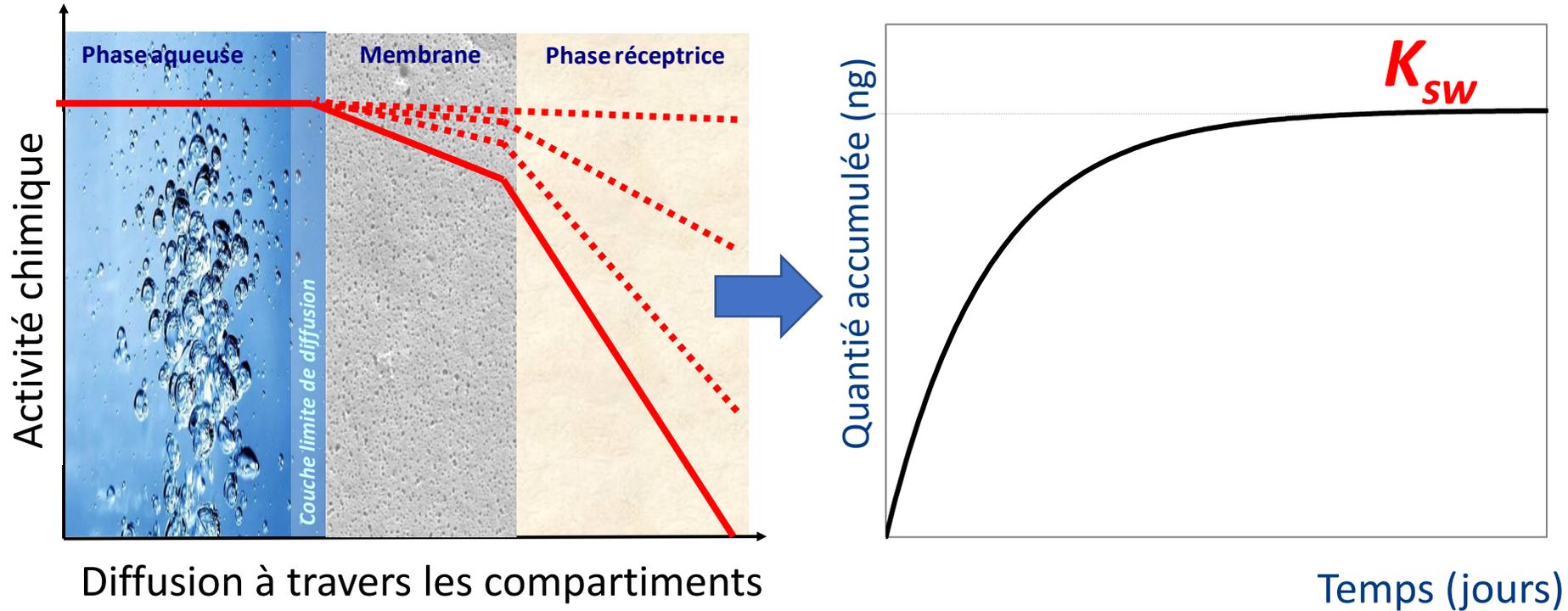
Nécessite une bonne connaissance des milieux et des conditions de mise en œuvre EIP comparables

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



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

Modèles cinétiques et accumulation dans les outils

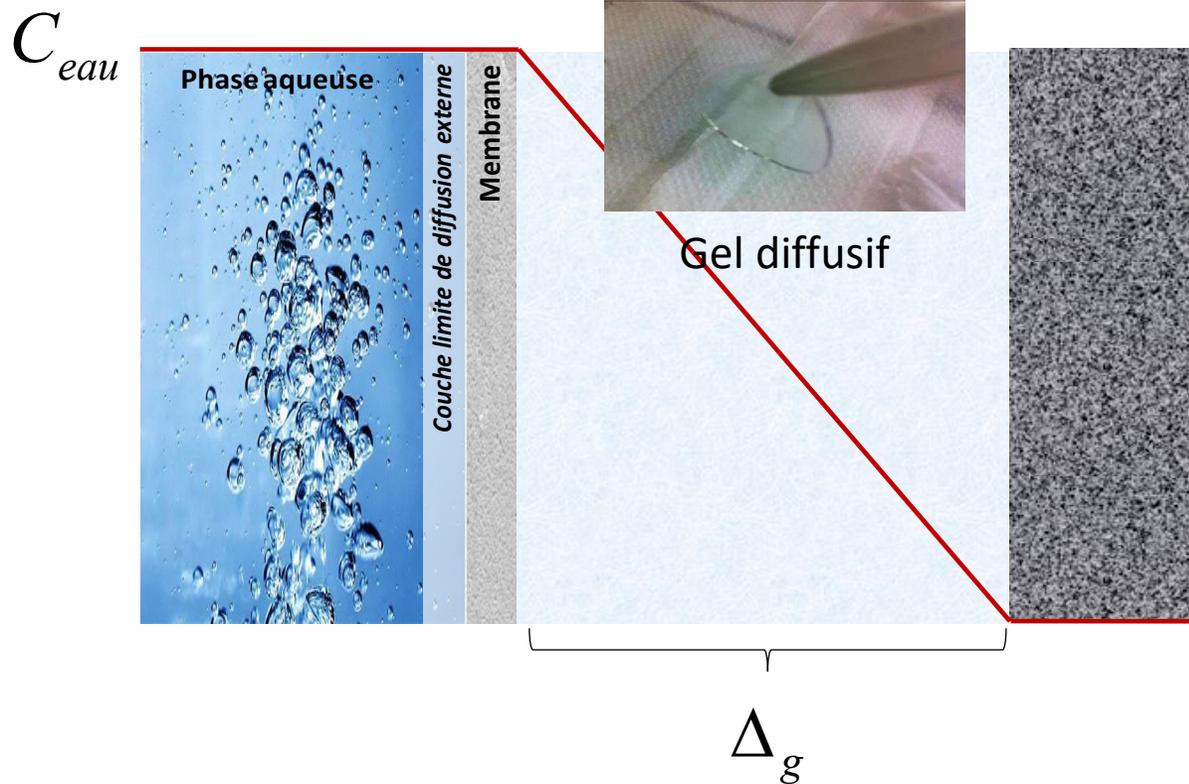


- Le “moteur” du transfert du milieu environnemental vers le milieu récepteur est la différence d’activité chimique des substances entre les deux compartiments
- Cela se traduit par une cinétique avec l’atteinte progressive d’un équilibre K_{SW}

Les principaux EIP

DGT®

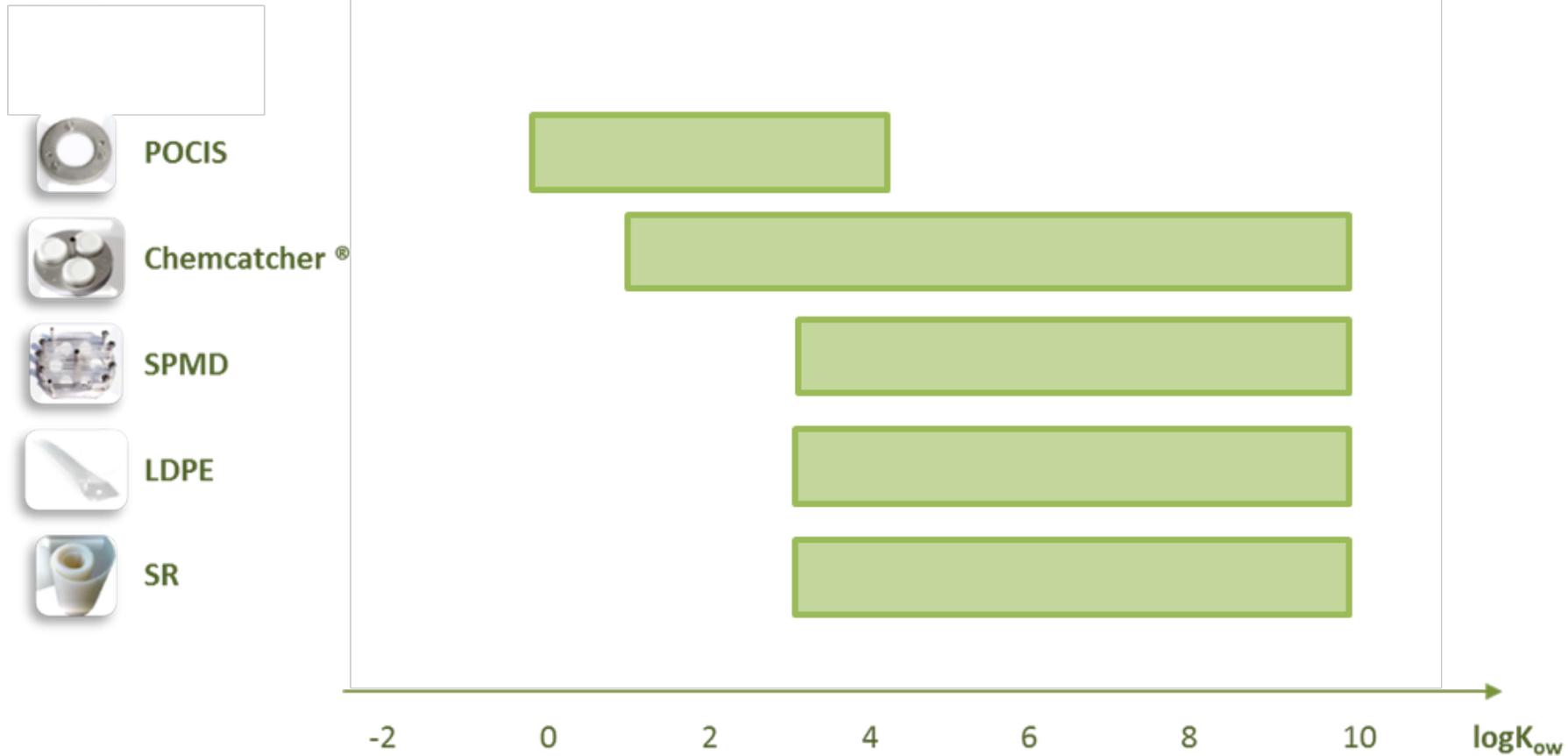
Diffusive gradients in thin films



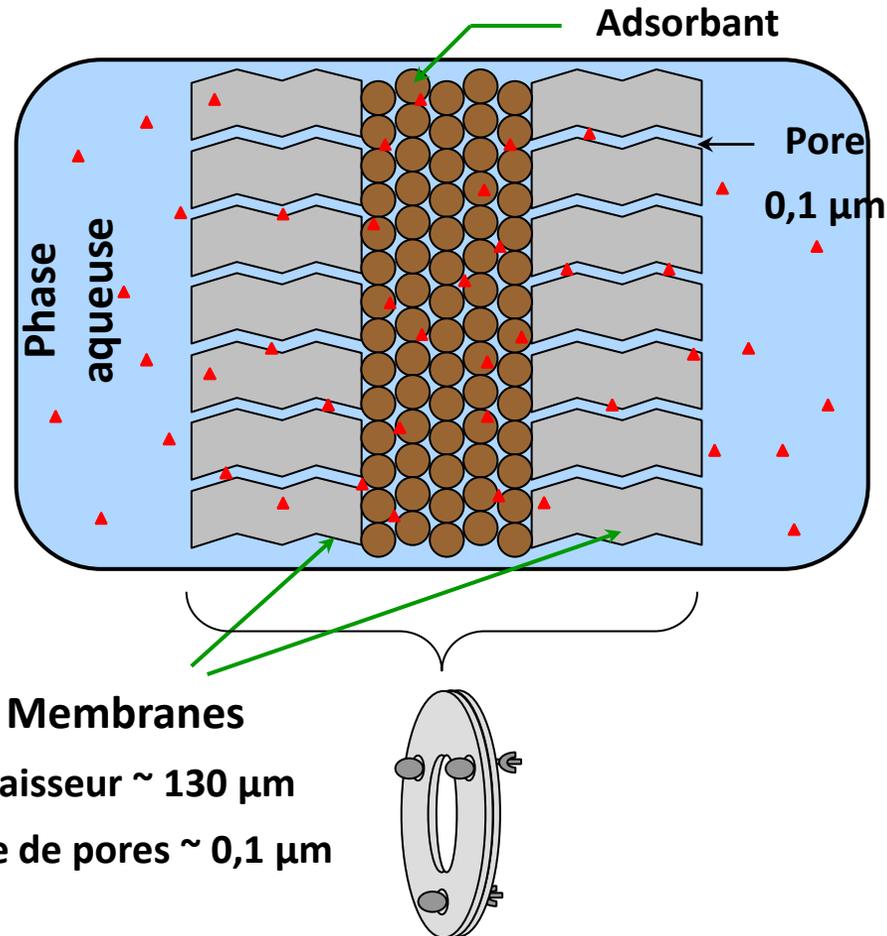
$$C_{eau} = \frac{N_{s(t)} \cdot \Delta_g}{D_g \cdot A \cdot t}$$

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

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)

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,...)



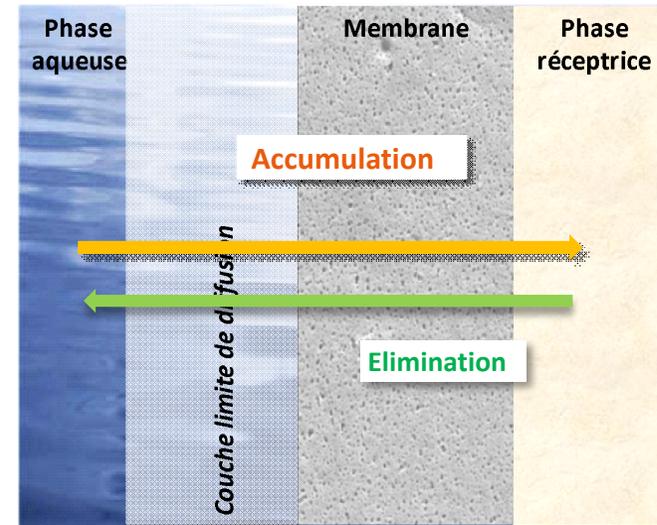
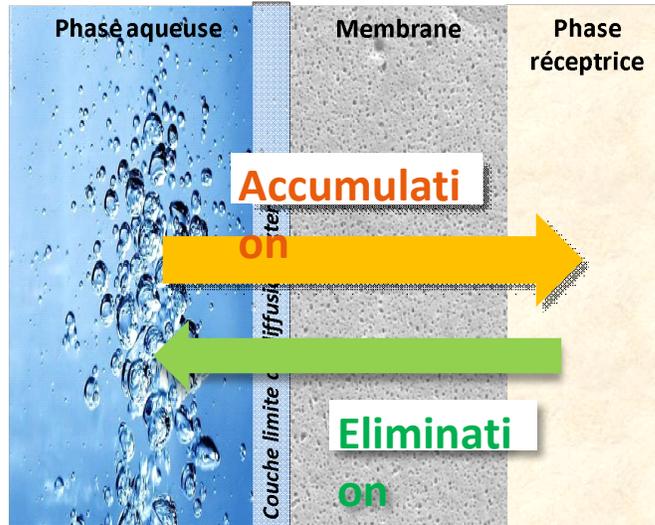
➔ Développement de systèmes monophasiques

Type membrane polyéthylène ou silicone

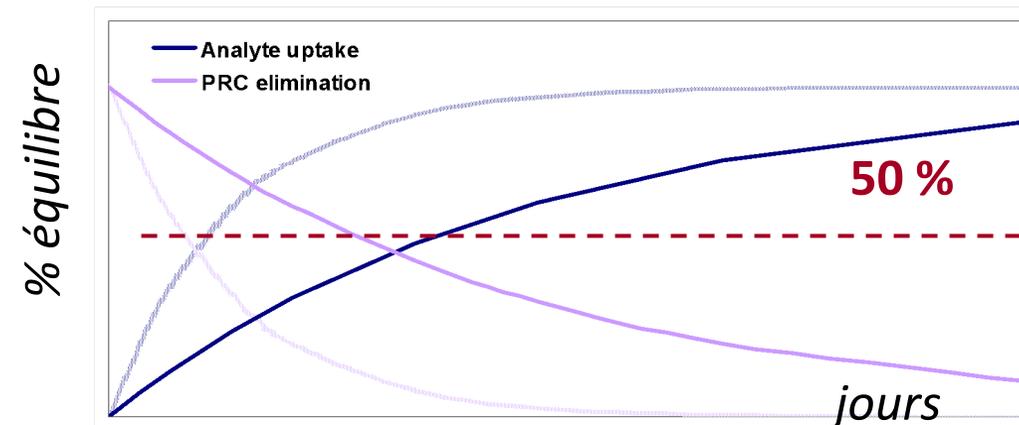
- ✓ Facilité de manipulation, de préparation
- ✓ Modèles cinétiques plus simples et plus robustes
- ✓ Non commercialement disponible mais le plus utilisé/étudié par les équipes de recherche en Europe



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*



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

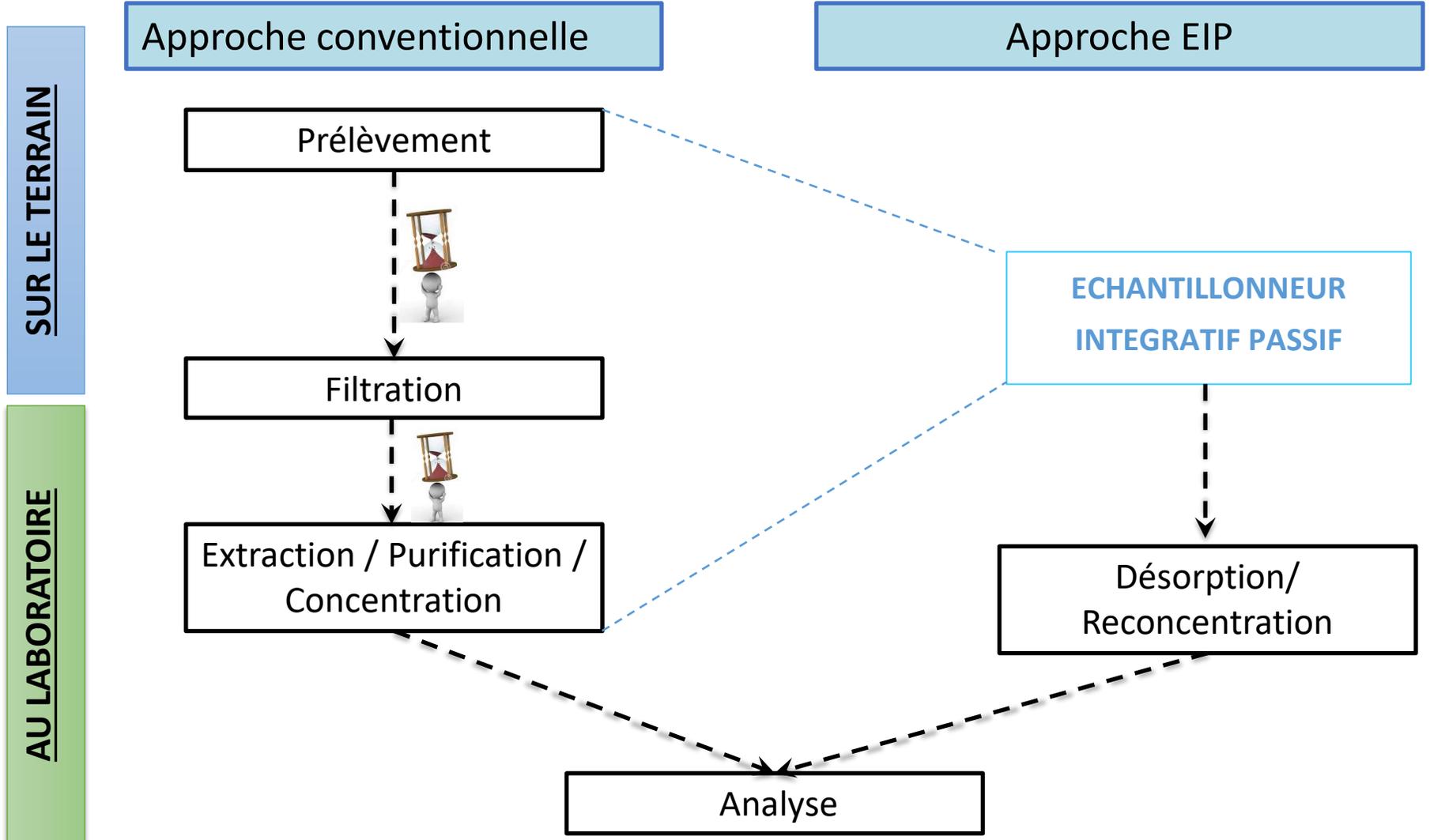
$$3 \leq \log Kow \leq 10$$



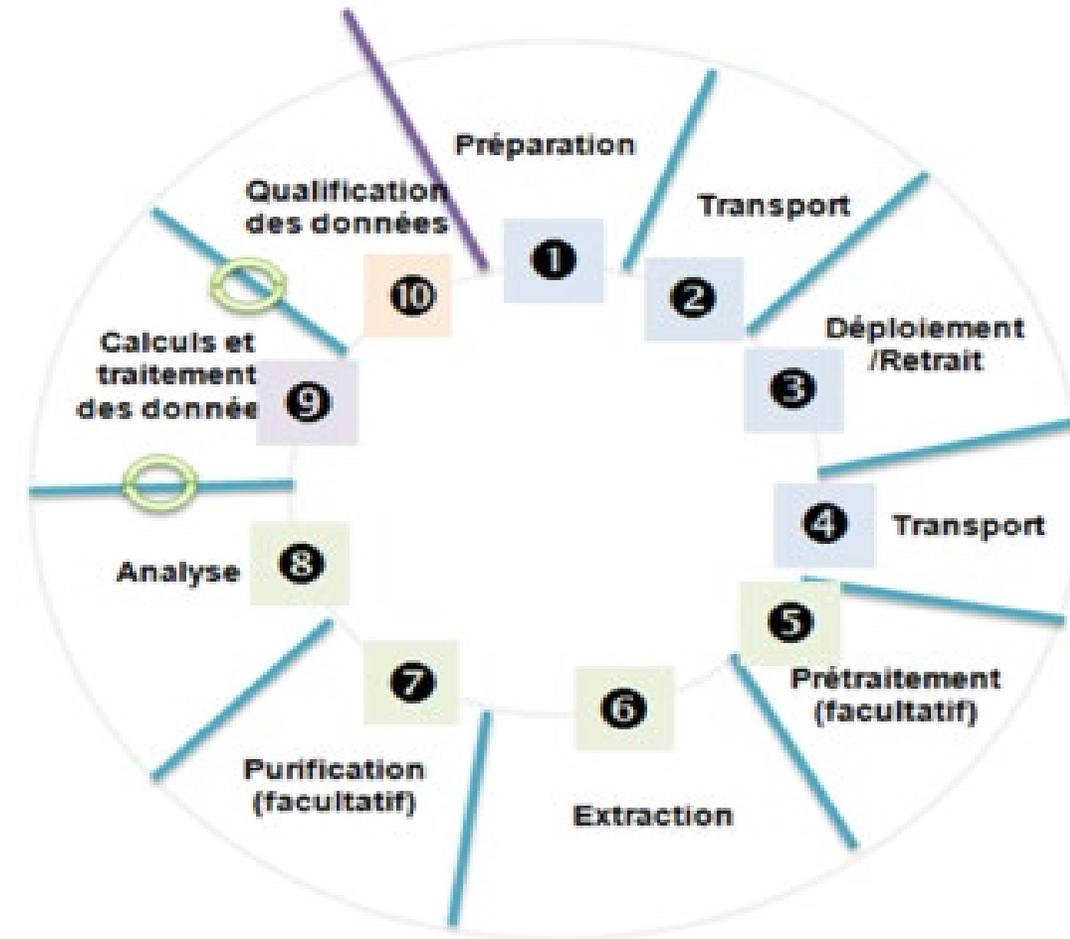
- > **Pesticides organophosphorés, organochlorés** (*chlorfenvinphos, DDT, endosulfan, heptachlore, ...*)
- > **Organométalliques** (*composés du tributylétain*)
- > **HAPs** (*anthracène, fluoranthène, naphthalène, ...*)
- > **PCBs** (*polychlorobiphényle 101, 118, 138, ...*)

...

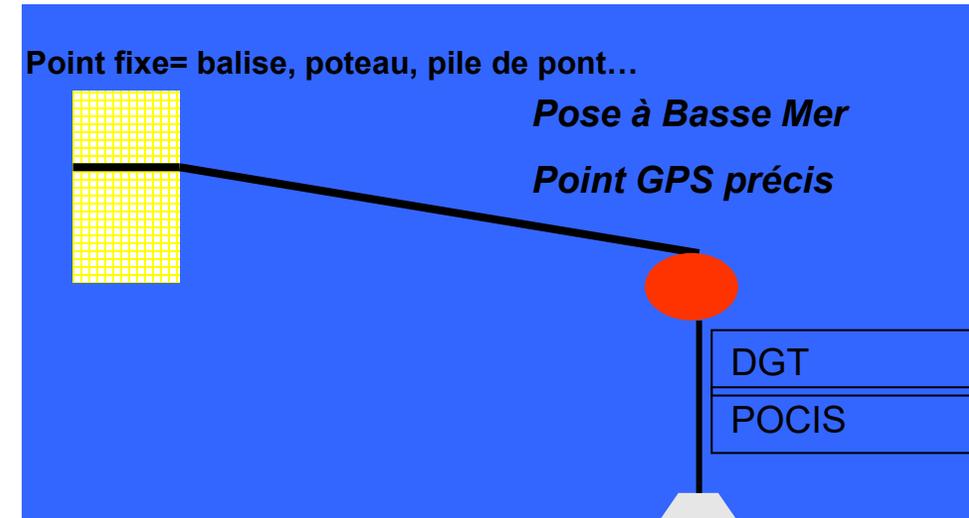
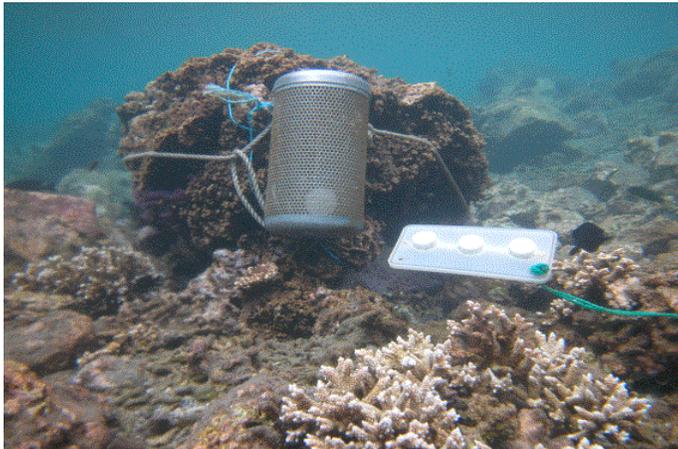
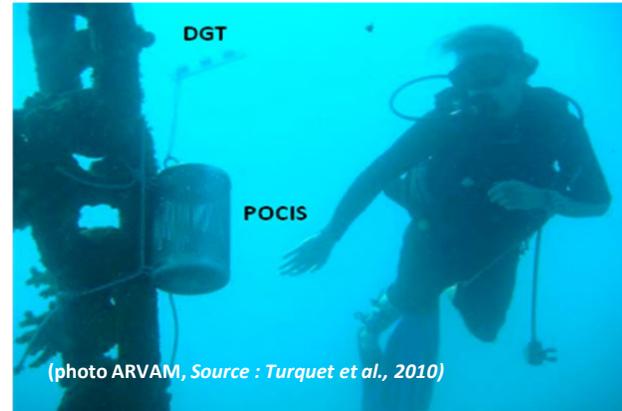
Approche conventionnelle vs EIP pour la mesure de la contamination chimique



- 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



Quelques illustrations de déploiement en milieu marin



Eaux de surface



© Irstea



© Irstea



© Irstea

Eaux souterraines



© BRGM

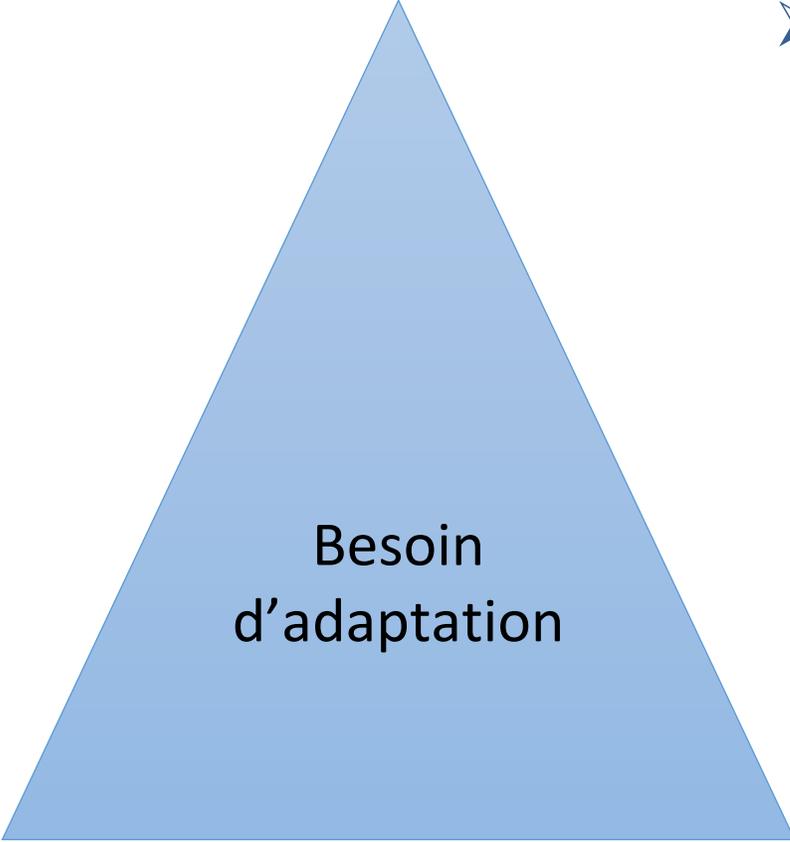


© BRGM



© BRGM

- Besoin d'adaptation pour les laboratoires variables selon les EIP considérés et les substances
- Pas de normes spécifiques



Besoin
d'adaptation

➤ 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

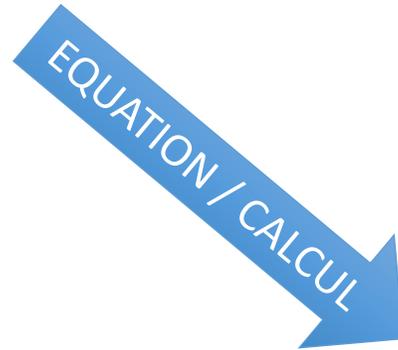
➤ Membranes

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

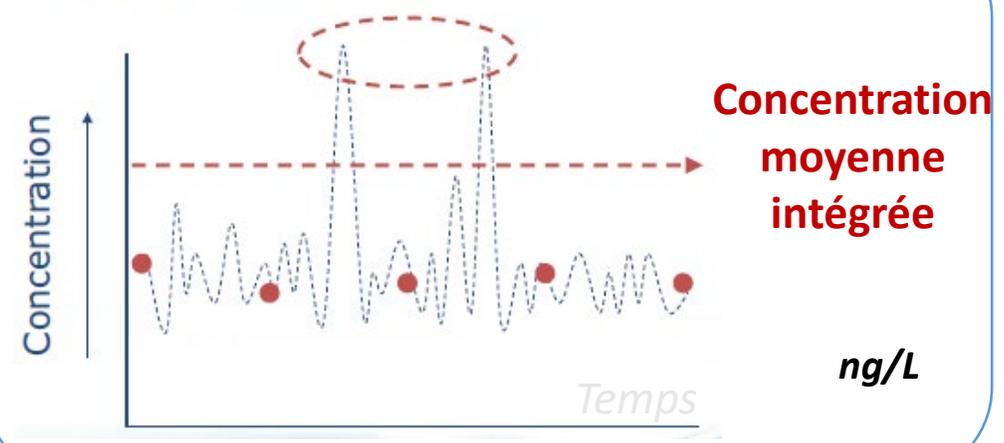
Mesure EIP



Quantité/ EIP



Concentration estimée



➤ Pré-requis

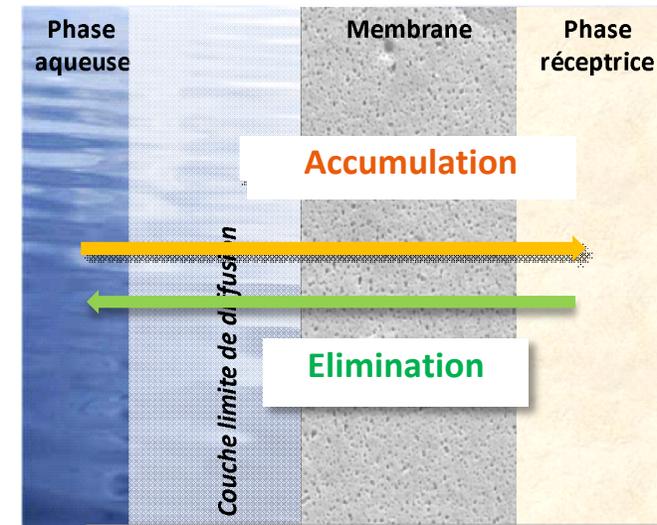
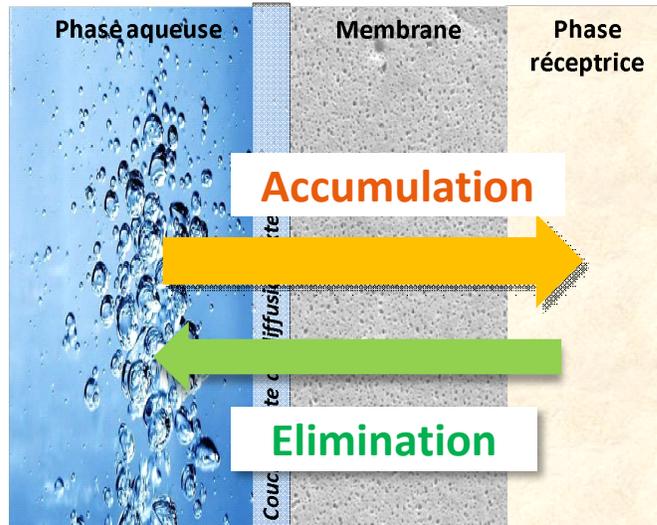
- Suppose accumulation intégrative de la substance sur la durée de déploiement
- Dans ces conditions, **le volume d'eau « échantillonné » pour une substance donnée par unité de temps est indépendant de la concentration de cette même substance dans l'eau.**

➤ 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.

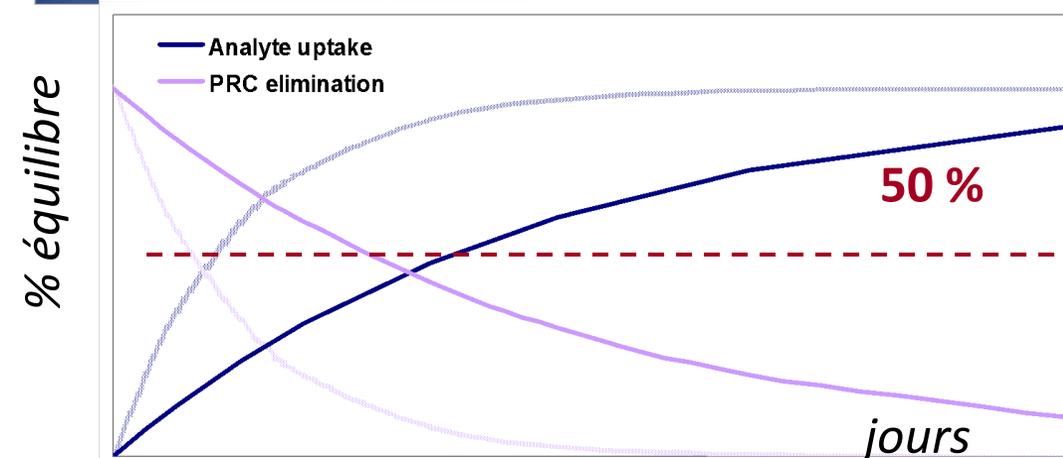
➤ Certains outils peuvent utiliser des composés de référence et de performance (PRCs) pour prendre en compte les fluctuations des conditions environnementales

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.

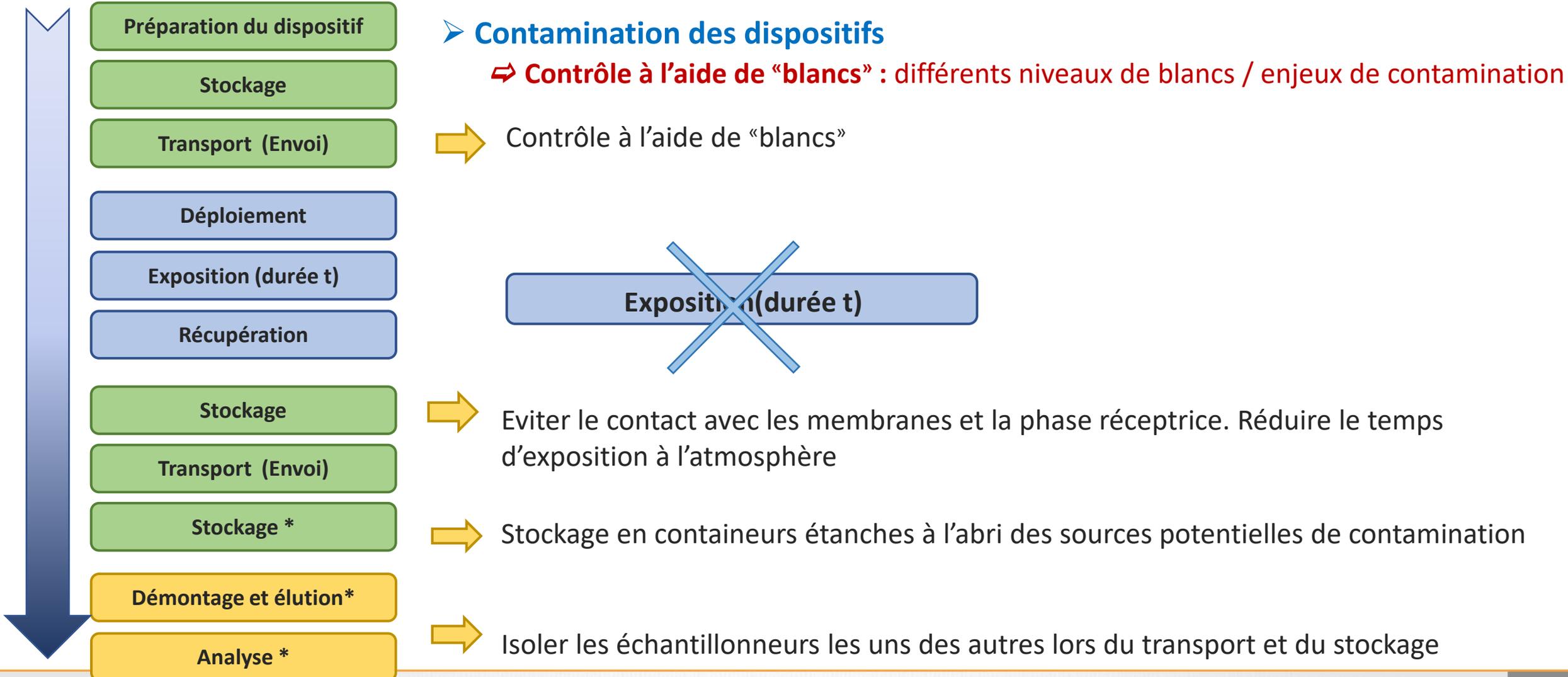
Pour une substance : 1 donnée à plusieurs dizaines de données

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

Contrôles qualité

- 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 répliqués 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.

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.

Identification du support d'investigation

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 ² /g.	HLB (granulométrie 60µm)	PES	0,1	200 ± 15% cm ² /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 ² /g.	MIP-Glyphosate	PES	0,1	220-230 cm ² /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 ² /g	Isolute ENV +, polystyrène divinylbenzène et Ambersorb 1500 carbone dispersé sur Biobeads S-X3 (80/20 en poids)	PES	0,1	220-230 cm ² /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 ²	
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 ²	Agarose crosslinked polyacrylamide 0,8 mm, non restrictif	PES 0,45µm	chelex	3,14 cm ²
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 ²	Agarose crosslinked polyacrylamide 0,8 mm, non restrictif	PES 0,45µm	oxyde de fer	3,14 cm ²
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 ²	Agarose crosslinked polyacrylamide 0,8 mm, non restrictif	PES 0,45µm	3 Mercaptopropyl	3,14 cm ³

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®, d'épaisseur 250 µm	Membranes en polydiméthylsiloxane (PDMS) de référence SSP-M823®	250 µm	Non pertinent	80-100cm / 300 cm ²	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 ² /ml de trioléine et un rapport massique trioléine/membrane d'environ 0,2.	polyéthylène basse densité	80µm	trioléine	80-100cm/ 460 cm ² .ml ⁻¹ 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
Données relatives aux prélèvements			Données relatives aux échantillons		
Données relatives aux analyses			Données relatives aux analyses		
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 » http://id.eaufrance.fr/sup/86			
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 http://id.eaufrance.fr/met/1109			
Code du réplikat	Commémoratif associé à PRELEVEMENT	http://id.eaufrance.fr/cmm/45			
Blanc du système de prélèvement	Commémoratif associé à PRELEVEMENT	http://id.eaufrance.fr/cmm/17 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 AQUA-REF
- ✓ 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

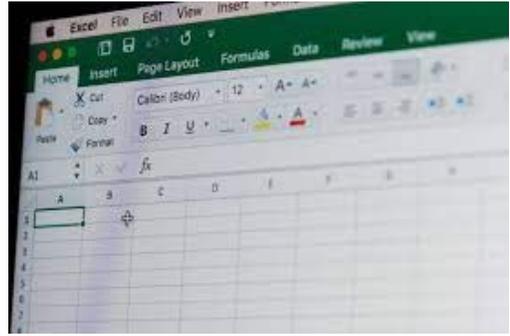
Recommandations techniques

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

Estimation des concentrations en ng/L

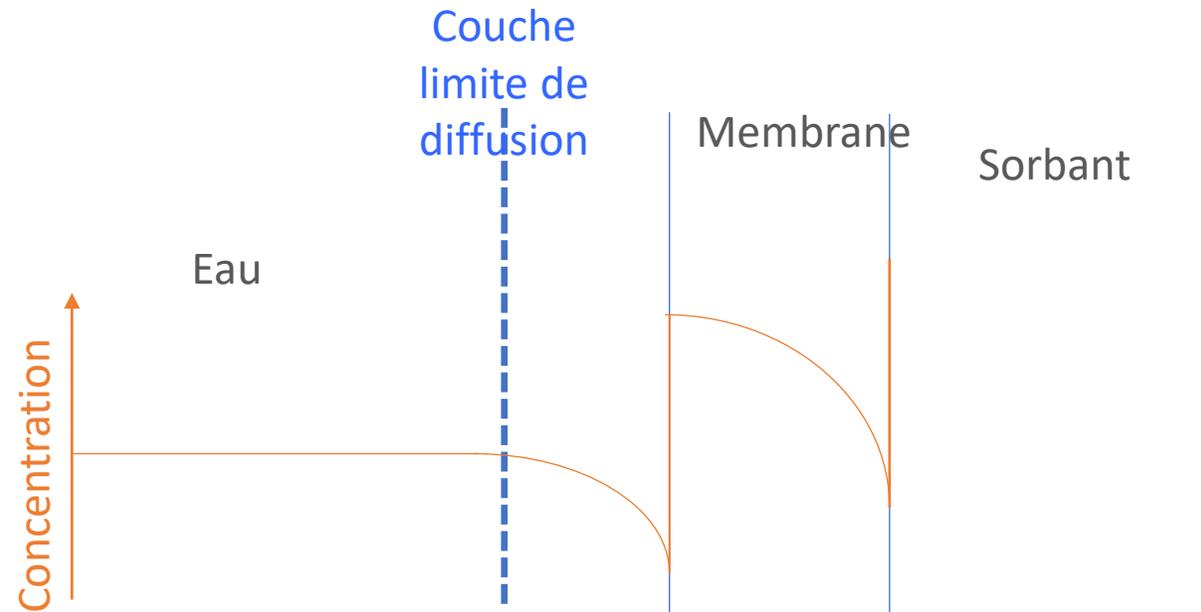
Calcul pour les Membranes silicone (SR)

- SR = EIP basés sur les phénomènes d'absorption:
- En règle générale, les membranes silicone sont utilisées pour les molécules hydrophobes ($\log K_{ow} > 3$)
- Principe basé sur l'utilisation de polymères ayant la capacité d'absorber les composés d'intérêt
- Les composés ont une plus grande solubilité dans le polymère que dans l'eau
- Cette affinité est explicitée par le coefficient de partage polymère-eau (K_{pw}):

$$K_{pw} = S_{\text{Polymère}} / S_{\text{eau}}$$

➤ Processus de **sorption** et **diffusion** qui contrôlent l'accumulation

Vision conceptuelle



Le mode de fonctionnement des SR étant basé sur l'absorption et la diffusion, il est possible de **modéliser** l'accumulation, afin d'identifier les facteurs physiques, mesurables (expérimentalement) permettant le calcul de concentration, des ng/g dans les membranes SR au ng/L dans l'eau

1^{ère} loi de diffusion de Fick: Le flux d'une substance (J) entre deux points est proportionnel au gradient de concentration entre ces deux points:

$$J = k\Delta C$$

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

Avec :

J = flux de matière

D = coefficient de diffusion

dC/dx = gradient de concentration

k = coefficient de transfert de masse

- Le taux d'accumulation R_s est proportionnel à k_o tel que :

$$R_s = Ak_o$$

k_o = coefficient de transfert de masse global ($m\ s^{-1}$)

- Modèle additif de résistances au transfert de masse pendant l'accumulation :

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{K_{mw}k_m}$$

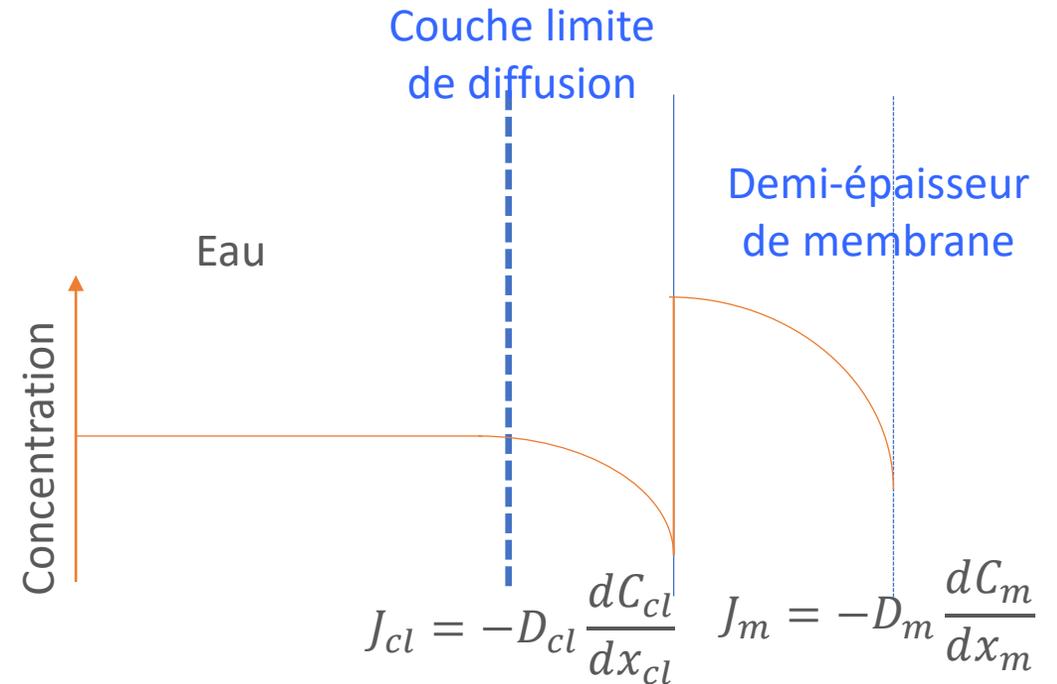
Où:

k_{mw} = coefficient de transfert de masse dans la membrane

k_w = coefficient de transfert de masse dans la couche limite de diffusion

$$\frac{1}{k_o} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_m}{K_{mw}D_m}$$

L'étalonnage de l'échantillonneur consiste à mesurer K_{mw}/K_{pw} et D_m/D_p



- Lorsque la résistance au transfert de masse dans le polymère est non-négligeable

⇒ Modélisation et mathématiques compliquées

$$\frac{1}{k_o} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_m}{K_{mw}D_m}$$

Quand ce terme est non négligeable

- Lorsque la résistance au transfert de masse dans le polymère est négligeable

⇒ Transport à l'extérieur de la membrane (diffusion dans la couche limite..) est prépondérant

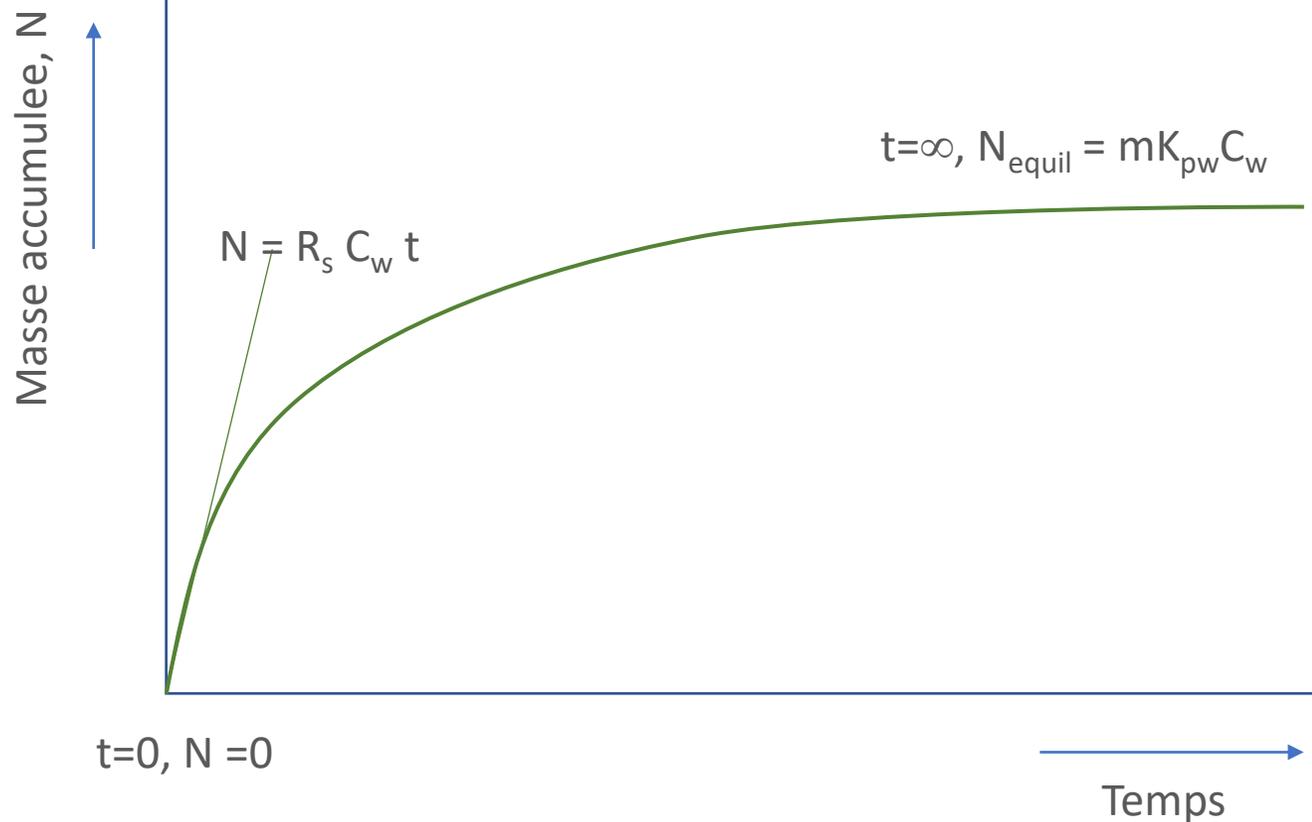
$$\frac{\delta_w}{D_w} \gg \frac{\delta_m}{K_{mw}D_m}$$

⇒ Mathématiques relativement plus simples

$$\frac{1}{k_o} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_m}{K_{mw}D_m}$$

terme négligeable

➤ Accumulation de contaminants dans le temps



Cinétique d'accumulation de 1^{er} ordre:

$$N = N_{equil}(1 - \exp(-k_e t))$$

Avec le taux d'accumulation R_s calculé à partir de k_e la constante de 1^{er} ordre:

$$R_s = mK_{pw} k_e$$

Où

N = masse de composé accumulée

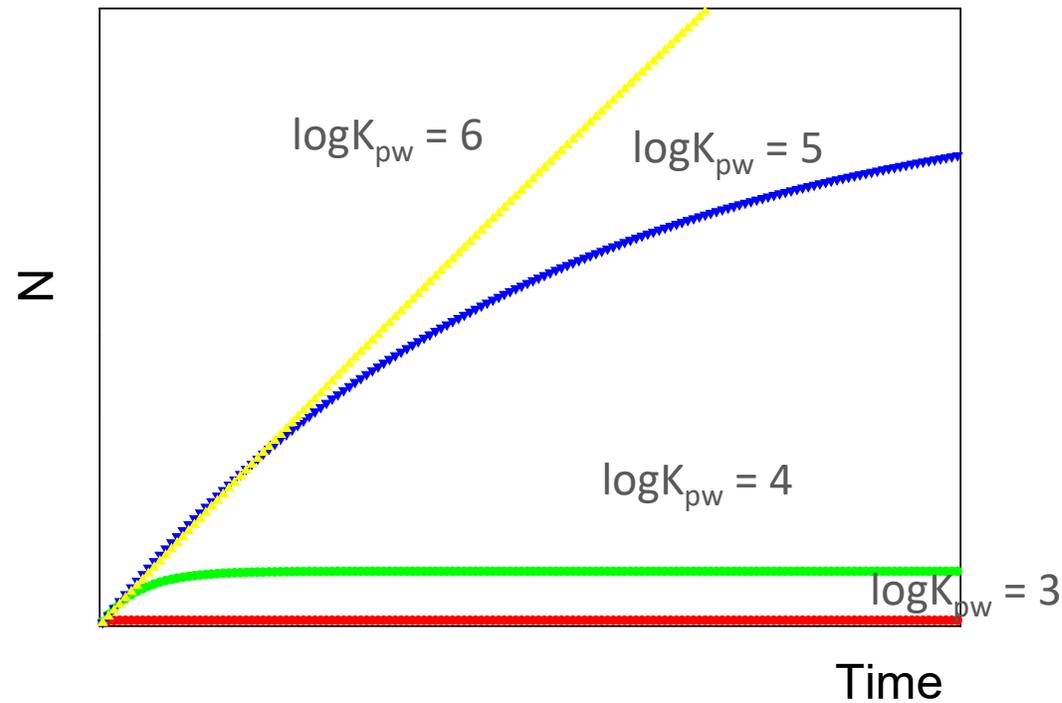
N_{equil} = masse de composé accumulée à l'équilibre

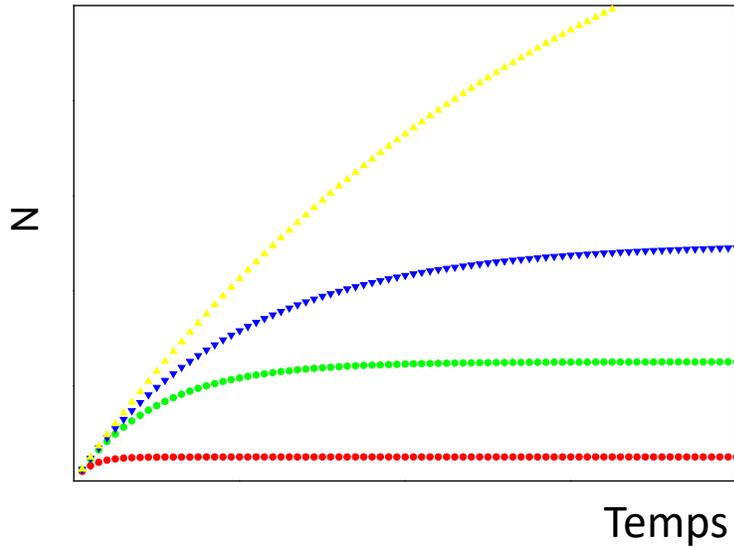
t = temps

m = masse de l'EIP

- Relation entre accumulation d'un composé dans le temps et valeur du $\log K_{pw}$ pour une concentration constante du composé dans l'eau

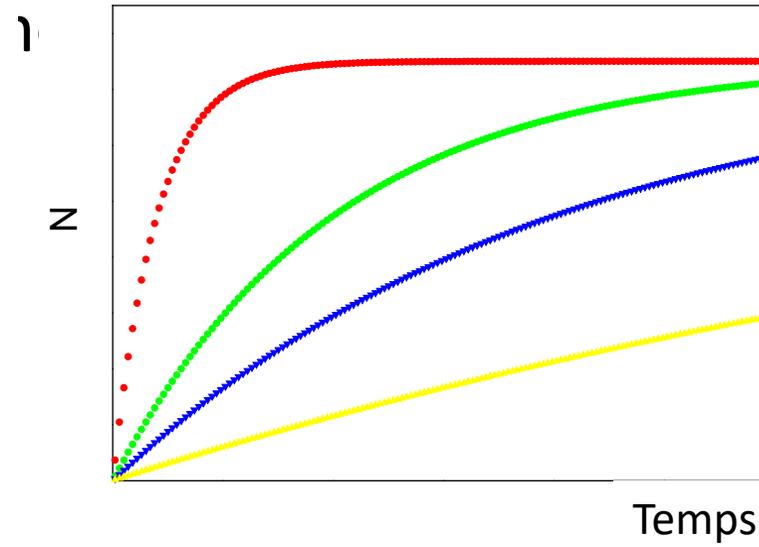
Spécifique à un couple « composé/polymère »





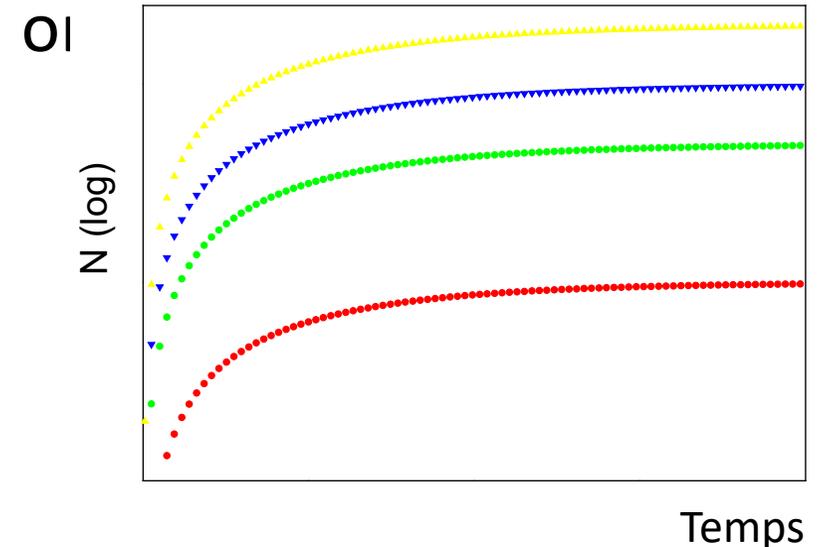
Si épaisseur \nearrow
 (surface constante)

$R_s = \text{cste}$
 t_{equil} et $N_{\text{equil}} \nearrow$



Si surface \nearrow
 (volume constant)

$R_s \nearrow$
 $t_{\text{equil}} \searrow$
 $N_{\text{equil}} = \text{cste}$



Si surface \nearrow
 (ratio masse/surface constant)

R_s et $N_{\text{equil}} \nearrow$
 $t_{\text{equil}} = \text{cste}$



Importance de bien définir le type, la configuration et le format des membranes silicone car les valeurs obtenues sur un outil ne sont pas facilement transférables

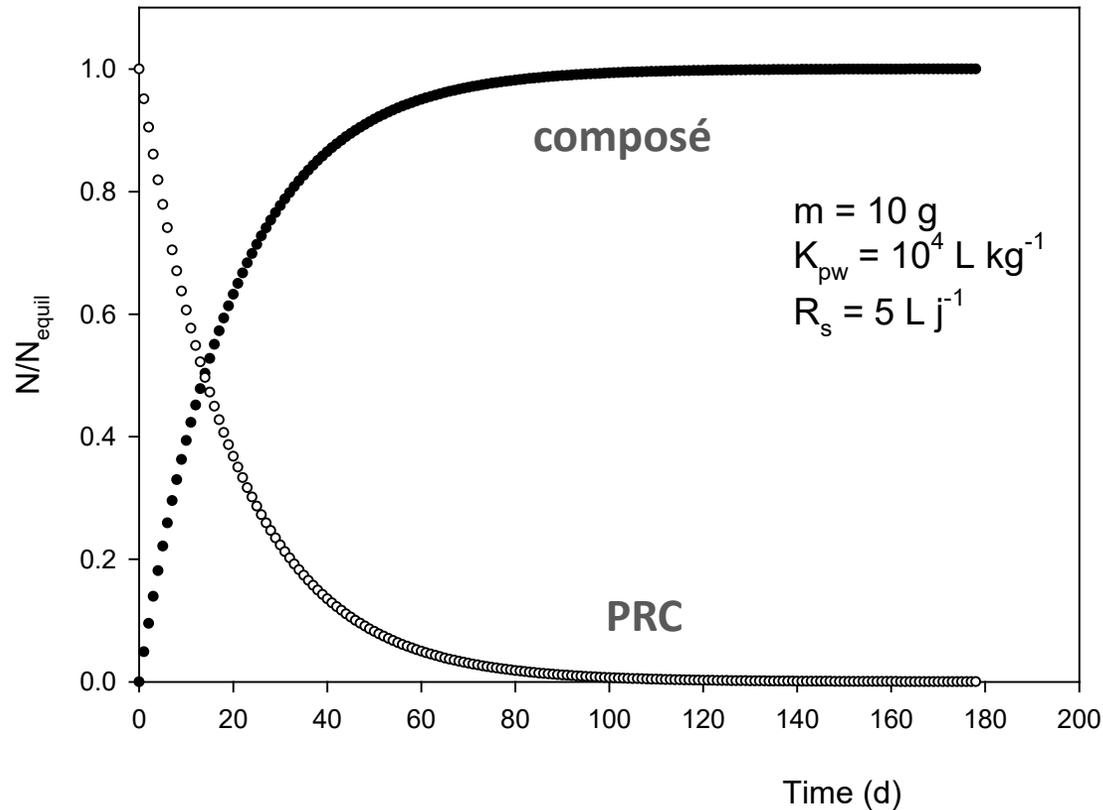
L'ensemble des recommandations AQUAREF s'applique au membrane silicone de Specialty Silicone Products Inc., la SSP-M823 Polydimethylsiloxane (PDMS).

PRC : Performance Reference Compounds

- Des composés non-présents dans l'environnement, dopés dans les échantillonneurs avant leur déploiement
- Echange isotropique: La dissipation de composés dopés dans les échantillons suit les même processus que l'accumulation des molécules d'intérêt : les cinétiques de dissipation de PRC permettent d'obtenir de l'information sur les cinétiques d'accumulation *in situ*
- Souvent des isotopes (deutérés ou ^{13}C) des molécules d'intérêt
- Des molécules suffisamment persistantes pour être certain que leur disparition ne soit liée qu'à l'échange avec l'eau et non à d'autres phénomènes (bio ou photo-dégradation...)

A considérer :

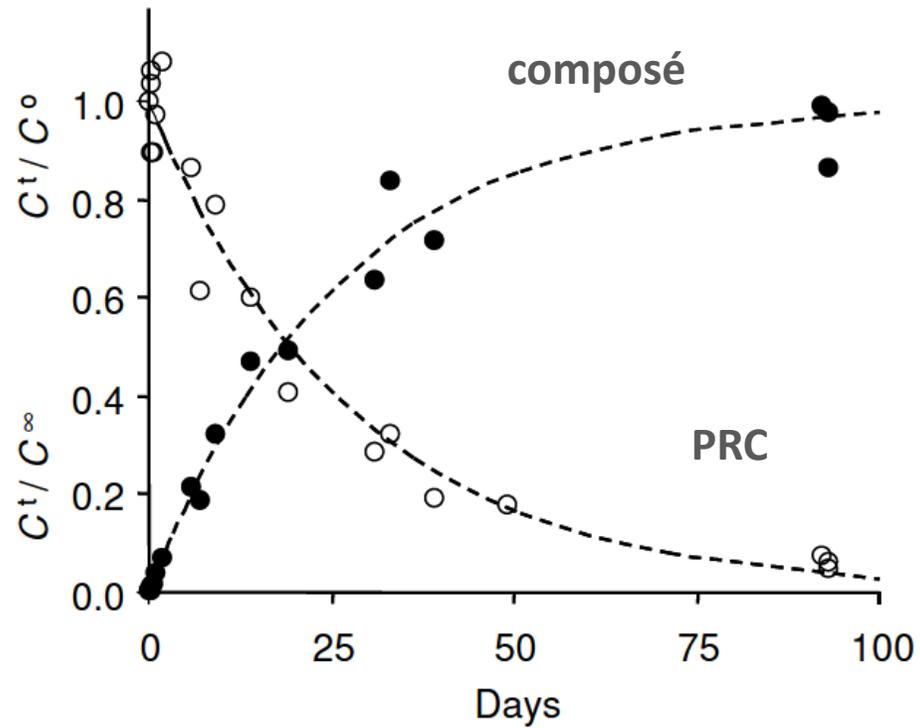
- L'analyse
 - Ne pas multiplier le nombre d'analyses inutiles et ne pas impacter les analyses existantes
- Les caractéristiques des composés et leur résistance à la dégradation
 - Les pertes doivent absolument être liées aux échanges avec l'eau et non un résultat de bio ou photo dégradation
- La connaissance des coefficients de partage polymère-eau, K_{pw}
- Des PRC dans une gamme de $\log K_{pw}$ permettant le calcul dans tous les cas de déploiement
- Exemples de suites de PRCs:
 - | RECETOX/Quasimeme: PCBs 1,2, 3, 10, 14, 30, 50, 55, 78, 104, 145 et 204
 - | NIVA entre autres: acenaphtène-d₁₀, fluorène-d₁₀, phenanthrène-d₁₀, fluoranthène-d₁₀, chrysène-d₁₂, benzo[e]pyrène-d₁₂, fluoroPCB 3, 28, 52, 105 et 156
 - | Etude démonstration AQUAREF: PCBs 10, 14, 29, 55, 78, 104, 112, 145 et 204, ²H α-Endosulfan, ²H β-Endosulfan, p,p'-DDT-d₈



La dissipation du PRC est comparable à l'accumulation de la molécule d'intérêt

→ Permet d'évaluer le degré d'équilibre atteint lors de l'accumulation

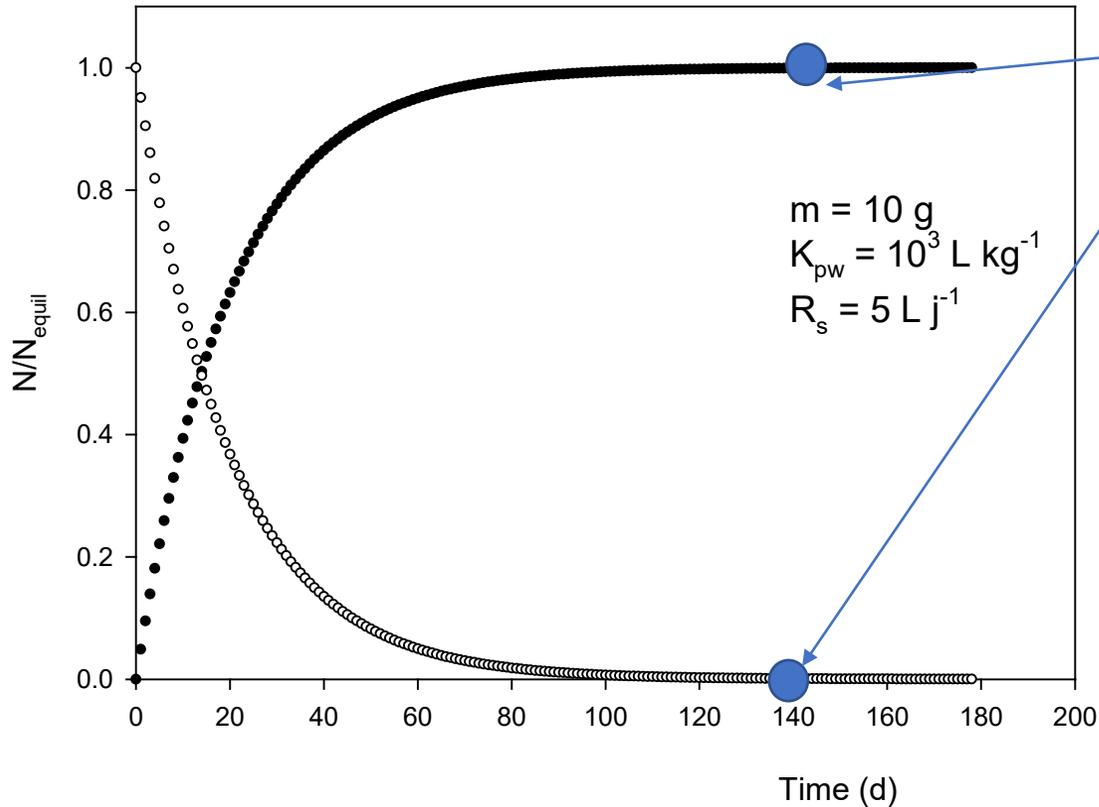
Cas hypothétique où le PRC est l'analogue deutéré de la molécule d'intérêt avec des K_{pw} pratiquement identiques



Exemple expérimental pour le chrysène et le chrysène- d_{12} lors d'un étalonnage en laboratoire*

D'après Rusina (2009) Magnifying passive sampling aspects. PhD Thesis

Cas hypothétique où le PRC est l'analogue deutéré de notre molécule avec des K_{pw} pratiquement identiques
Cas « à l'équilibre »



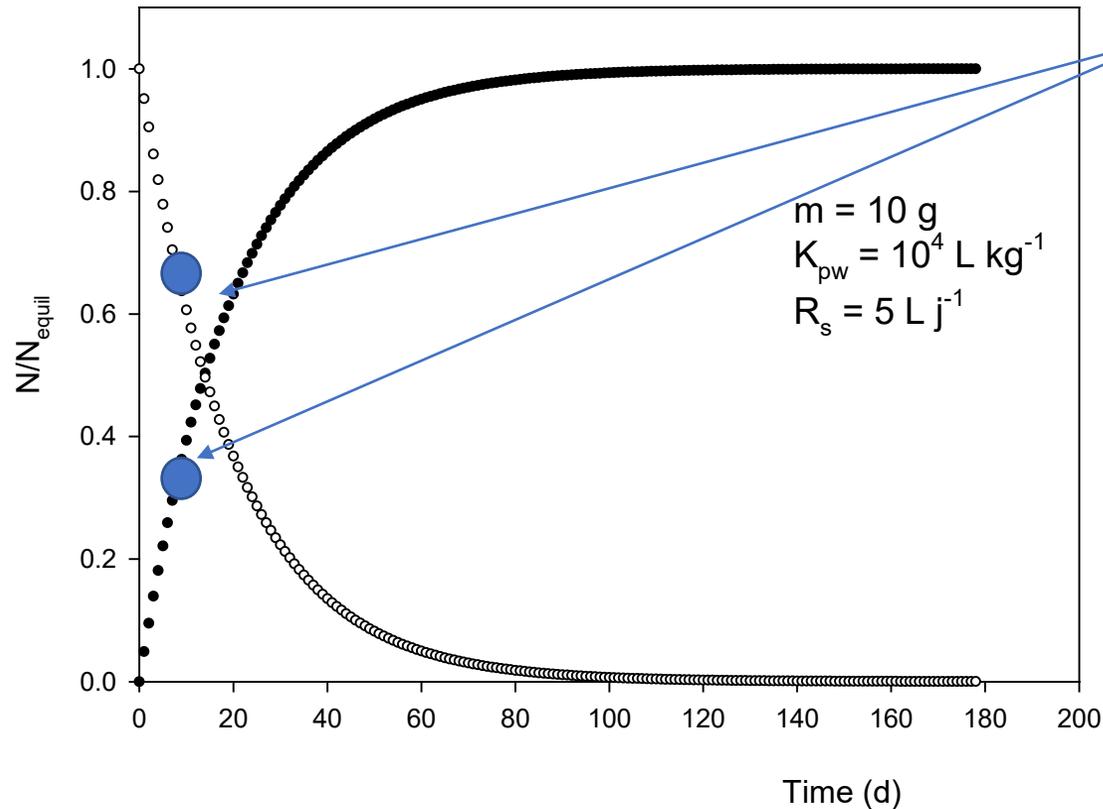
La dissipation (presque) complète du PRC indique que l'atteinte d'un échantillonnage à l'équilibre

➤ Le calcul d'une concentration moyenne intégrée représentative de la période entière de déploiement n'est pas réalisable

➤ La concentration dans l'eau pour les derniers jours de déploiement peut donc être calculée:

$$C_w = \frac{N_{equil}}{mK_{pw}}$$

Cas hypothétique où le PRC est l'analogue deutéré de notre molécule avec des K_{pw} pratiquement identiques Cas « dans la zone d'accumulation linéaire »



La dissipation du PRC nous indique que nous échantillons de manière linéaire/intégrative:

- Calcul de la constante de dissipation (1^{er} ordre), k_e :

$$k_e = - \ln \frac{N_t}{N_0} / t$$

Et le R_s :

$$R_s = mK_{pw}k_e$$

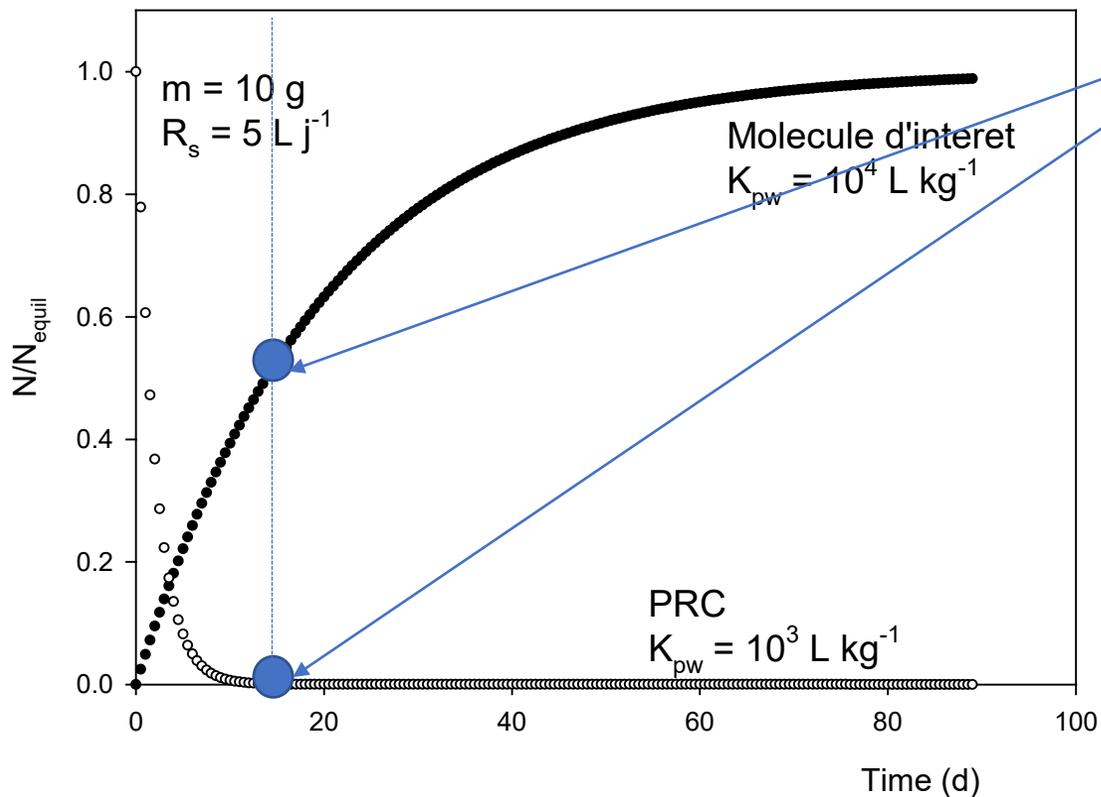
- La concentration « intégrée » dans l'eau peut donc être calculée:

$$C_w = \frac{N_t}{R_s t}$$

Au-delà de la théorie et du cas simple , le nombre de PRC utilisable est limité

→ Un PRC adéquat pour chaque substance de l'étude n'est pas forcément disponible

Différence de comportement PRC/composé d'intérêt

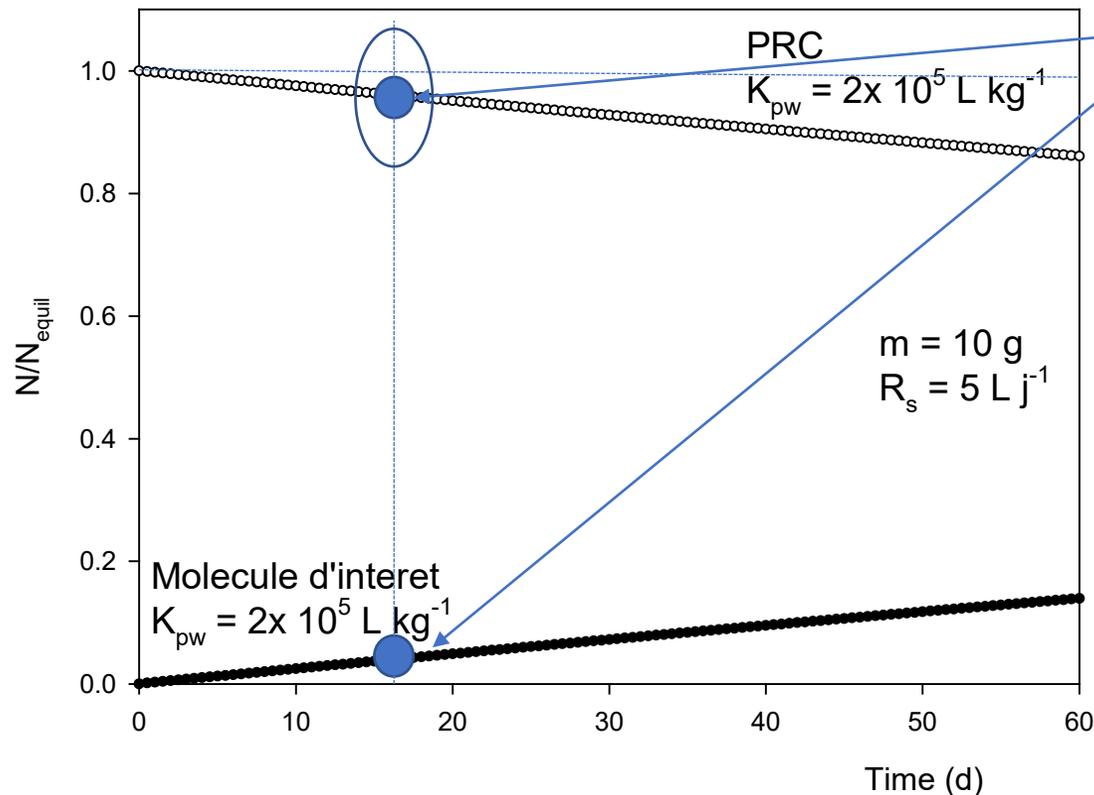


La dissipation complète du PRC ne nous permet pas de déterminer un k_e alors que l'accumulation de notre molécule d'intérêt n'a pas atteint l'équilibre

➤ Le calcul de concentration dans l'eau en utilisant les données PRC n'est pas possible!

Au-delà de la théorie et du cas simple, le nombre de PRC utilisable est limité (isotopes et coûts)
→ Un PRC adéquat pour chaque substance de l'étude n'est pas forcément disponible

Dissipation trop faible du PRC



Dans le cas d'un composé et de son PRC très hydrophobes et/ou d'une exposition trop courte

- La dissipation minimale du PRC, difficile à distinguer du $t=0$ ne permet pas de déterminer un k_e ou R_s
- Le calcul de concentration dans l'eau en utilisant les données PRC n'est pas possible!

Besoin d'une solution de PRC applicable dans la plupart des cas possibles d'exposition d'EIP

- Expositions variant de quelques jours à plusieurs mois
- Des déploiements dans des eaux calmes (lacs, lagunes) à très agitées (rivières, estuaires...)

⇒ Utilisation de plusieurs PRCs

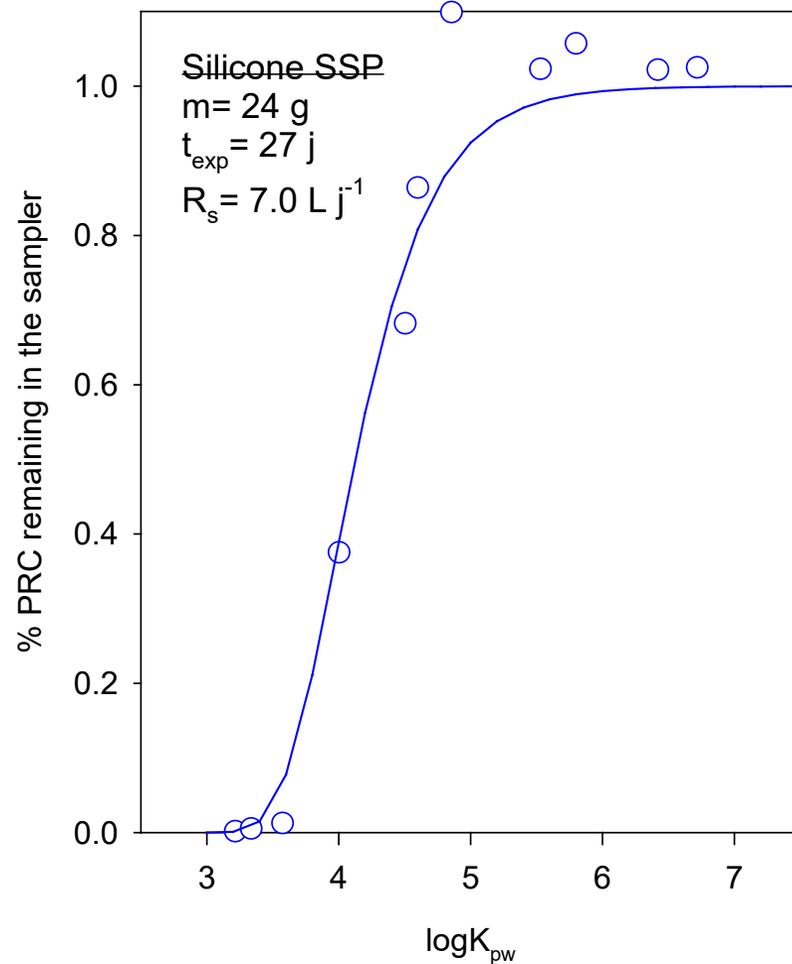
- S'étalant sur une gamme d'hydrophobicité assez large
- Prenant en compte d'autres contraintes: analyses communes (même classe de composés, type PCBs) ...

⇒ Modélisation pour prédire le R_s de molécules n'ayant pas de PRC pertinents

- $R_s = f(\log K_{pw})$
- $R_s = f(\text{Poids Moléculaire}) \dots$

Déploiement dans le lagon de Faro (Portugal)

PRC: HAP deutérés et fluoroPCB Modèle de Rusina *et al.*, 2010



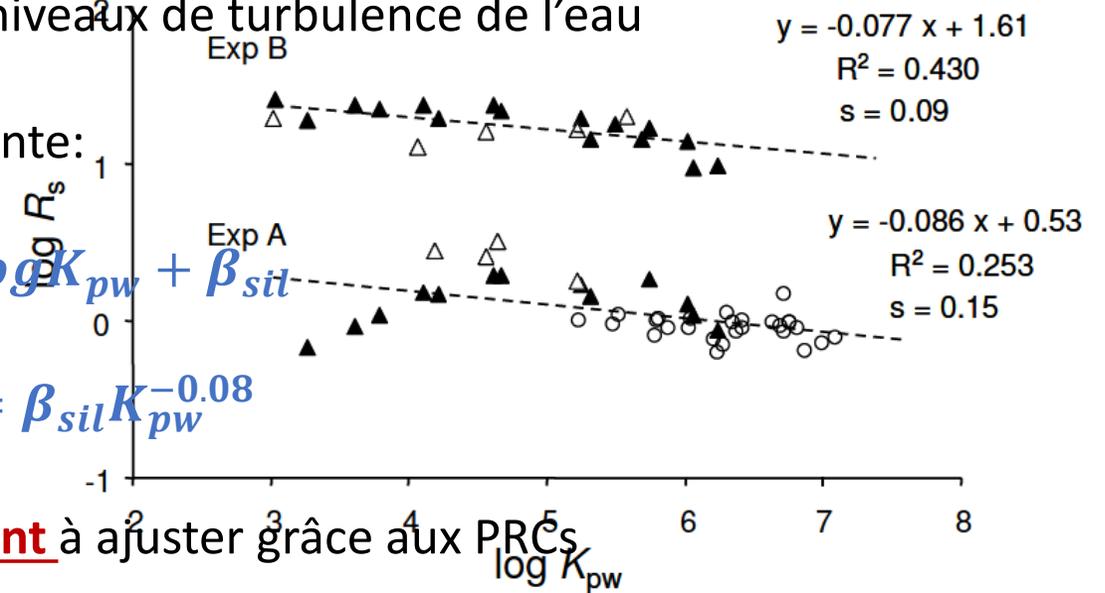
% perte variable selon les coefficients de partage K_{pw}

⇒ Intérêt d'utiliser des PRC présentant des propriétés variées et représentatives des composés d'intérêt

- La modélisation est basée sur des résultats empiriques (étalonnage)
- Ex: Deux étalonnages en réservoir avec deux niveaux de turbulence de l'eau
- Excellente relation entre $\log k_e$ et $\log K_{pw}$:
Pente de $\log R_s = f(\log K_{pw})$ relativement constante:

$$\log R_s = -0.08 \log K_{pw} + \beta_{sil}$$

$$\text{Ou } R_s = \beta_{sil} K_{pw}^{-0.08}$$



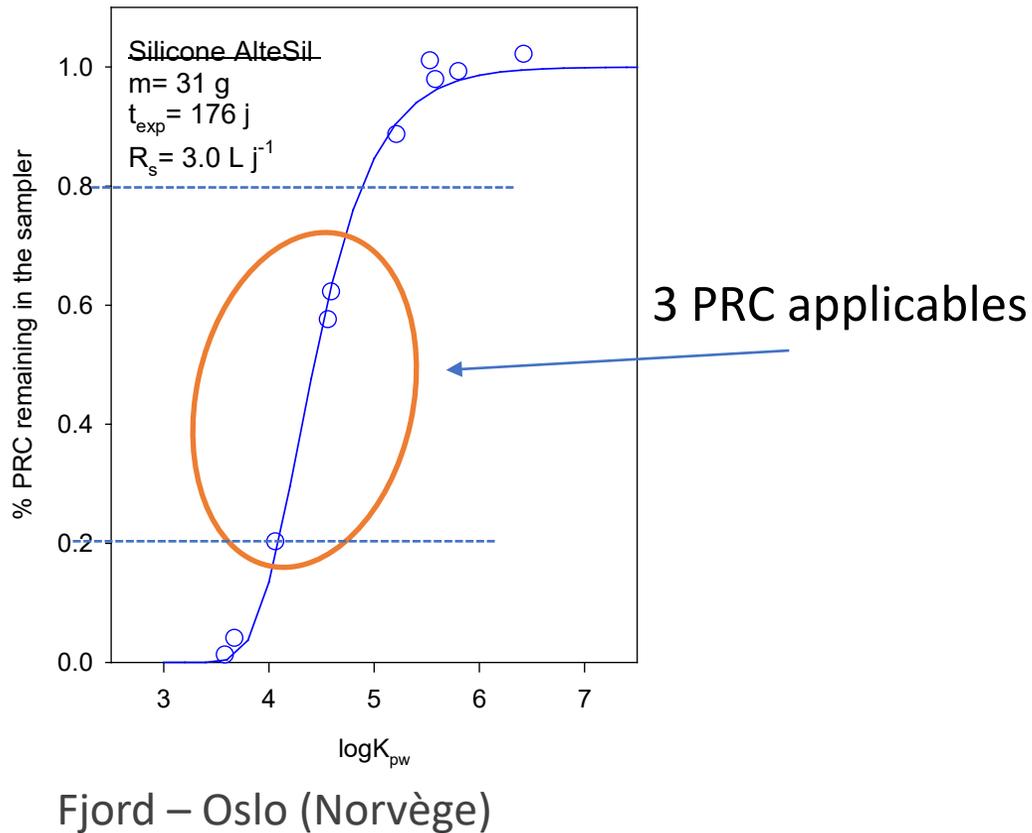
Avec β_{sil} , une constante spécifique au déploiement à ajuster grâce aux PRCs $\log K_{pw}$

Figure 5.4 Plot of $\log R_s$ versus $\log K_{pw}$ for the experiments A and B. Filled triangles are PAHs, open triangles are deuterated PAHs used as PRCs and open circles are PCBs.

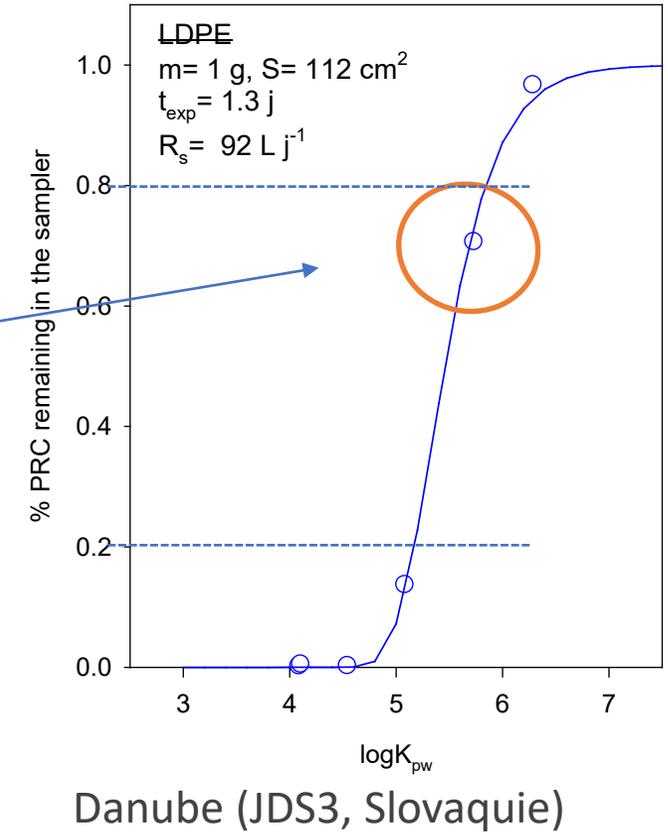
Modèle de Rusina *et al.*, 2010

Comment prendre en compte l'information basée sur l'utilisation de plusieurs PRC?

Arbitrairement, la méthode « 20:80 »: prise en compte de tous les PRCs avec une dissipation comprise entre 20 et 80 % de N_0



1 PRC applicable seulement



La méthode «NLS»* (Nonlinear Least-Square method)

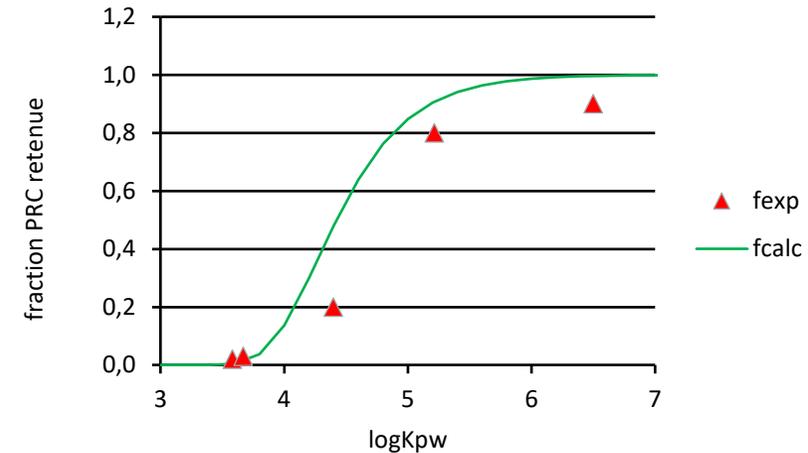
- Approche qui s'applique à toutes les situations de dissipation de PRC et qui utilise donc toutes les données disponibles
- La fraction de PRC retenue dans l'échantillonneur après exposition, f , est une fonction continue de R_s :
- Le R_s est lui-même lié au paramètre ajustable β_{sil} :

$$f = \frac{N_t}{N_0} = \exp\left(-\frac{R_s t}{mK_{pw}}\right)$$

- On utilise ensuite Excel (complément solveur Solver.xlam), sigmaplot, R etc... pour déterminer β_{sil} afin d'ajuster la courbe de dissipation (f_{calc}) aux données terrain PRC (f_{exp})

$$R_s = \beta_{sil} K_{pw}^{-0.08}$$

La valeur β_{sil} est donc spécifique au déploiement, unique pour une membrane donnée
Elle permet de calculer le R_s , qui est lui **composé dépendant**



*Booij and Smedes, 2010

Pour rappel

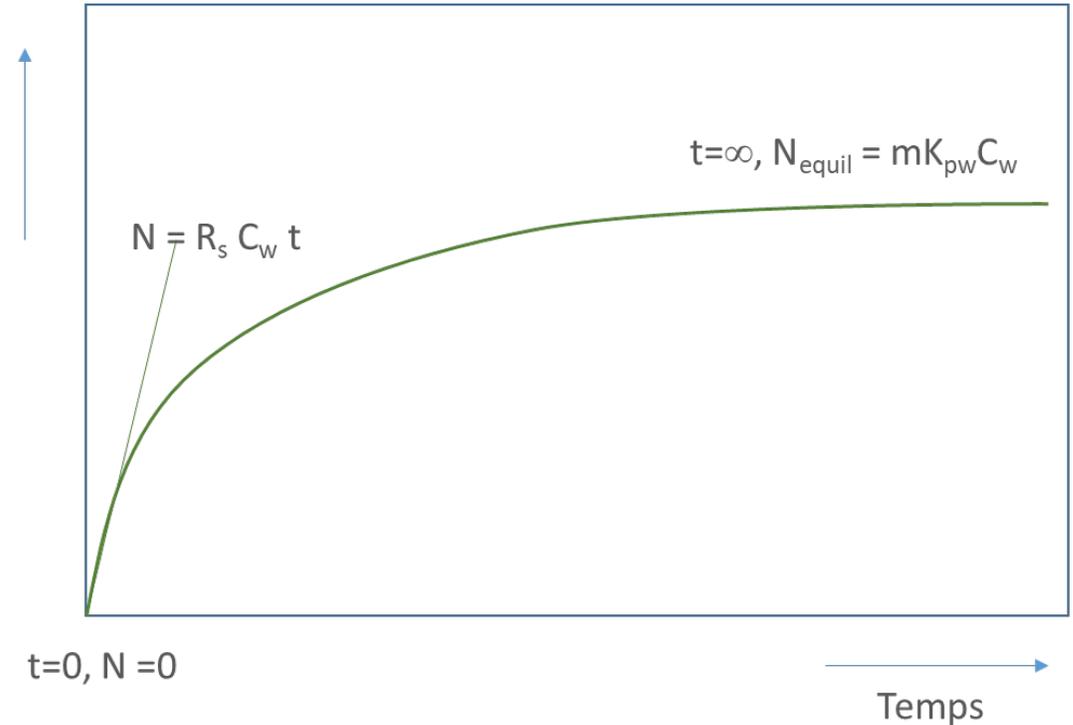
La cinétique d'accumulation évolue :

- selon les molécules
- Selon l'hydrodynamique = selon les sites
- En fonction du temps

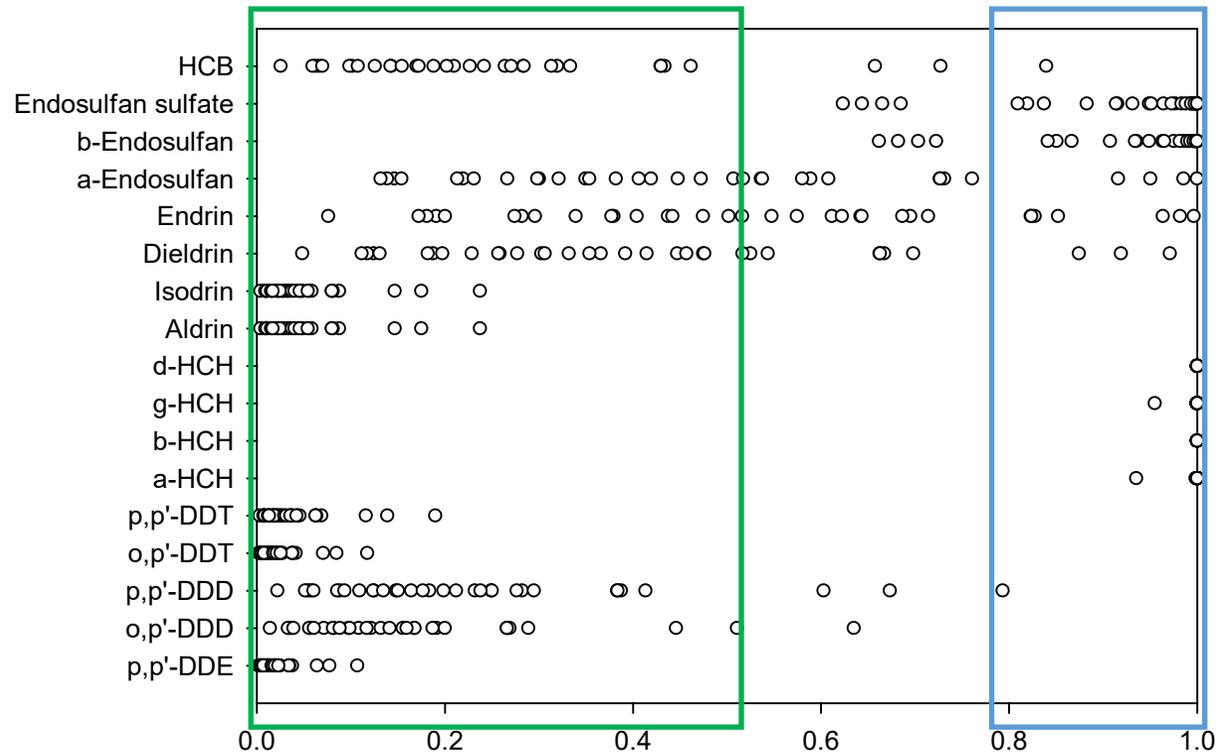
Pour qualifier l'état de la cinétique, on identifie le degré d'équilibre (DEQ) :

- Calculé à partir du R_s et du K_{pw}

$$DEQ = \left(1 - \exp\left(\frac{R_s t}{K_{pw} m}\right) \right)$$

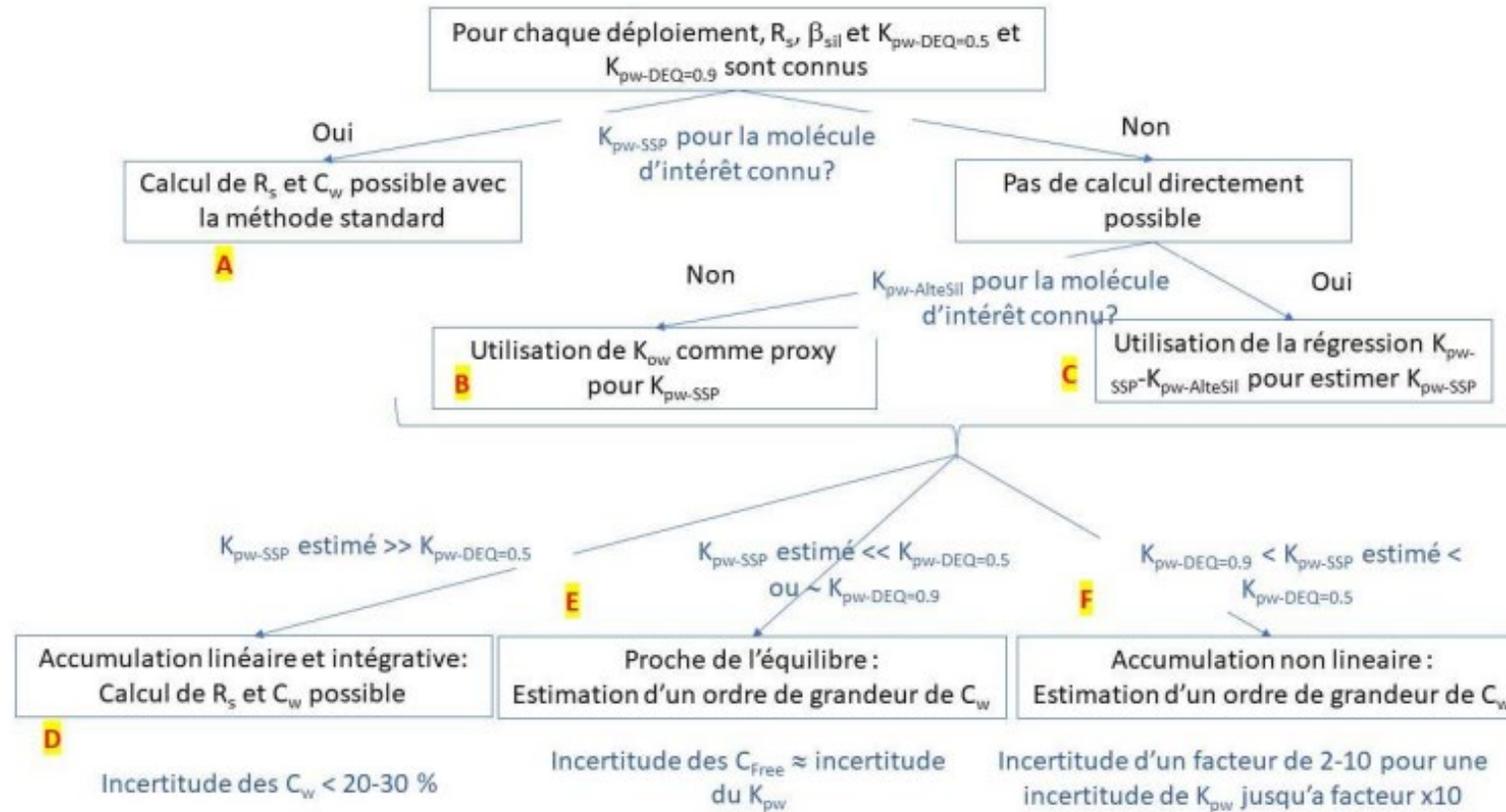


Exemple de DEQ issus de l'exercice de RSP-EIP



Echantillonnage intégratif DEQ par site et par membrane
 (Substances avec un $\log K_{pw} > 3.9-5.2$)

Echantillonnage à l'équilibre
 (Substances avec un $\log K_{pw} < 3.5-4.7$)



- Soit le K_{pw} de la substance d'intérêt est disponible et le calcul en ng/l est précis (cas A)
- Soit le K_{pw} n'est pas disponible = on ne pourra faire qu'une approximation de la concentration, très variable selon le proxy utilisé pour le K_{pw} et la cinétique d'accumulation (autres cas)

L'applicabilité aux substances prioritaires de la DCE (MAJ 2018)

Substance	logK _{ow}	Disponibilité de K _{pw} *	Applicabilité	Substance	logK _{ow}	Disponibilité de K _{pw} *	Applicabilité
Alachlore	3.37	n	P	Hexachlorocyclohexane	3.21	O	R
Chlorfenvinphos	4.15	n	P	Nonylphénols	5.99	O	P
Chlorpyrifos	4.66	n	P	Pentachlorobenzène	5.18	O	R
Di(2-ethylhexyl)phthalate	7.45	O	P	Benzo[b]fluoranthène	6.11	O	R
Fluoranthène	5.16	O	R	Benzo[k]fluoranthène	6.11	O	R
Naphthalène	3.3	O	R	Benzo[ghi]perylène	6.22	O	R
Octylphénols	5.28	n	P	Indéno[1,2,3-cd]pyrène	6.87	O	R
Trichlorobenzènes	4.13	O	P	Benzo[a]pyrène	6.13	O	R
Trifluraline	5.31	n	P	Aldrine	6.5	n	P
Anthracène	4.45	O	R	Dieldrine	4.55	n	P
PBDE28	5.88	n	R	Endrine	4.55	n	P
PBDE47	6.77	n	R	Isodrine	6.75	n	P
PBDE99	7.66	n	R	p,p'-DDT	6.91	O	R
PBDE100	7.66	n	R	o,p'-DDT	6.91	O	R
PBDE153	8.55	n	R	p,p'-DDD	6.22	O	R
PBDE154	8.55	n	R	p,p'-DDE	6.96	O	R
C10-13-chloroalcanes	5	n	P	Tributylétain	4.7	O	P
Endosulfan	3.5	n	P	Dicofol	4.3	n	P
Hexachlorobenzène	5.73	O	R	Quinoxifène	4.7	n	P
Hexachlorobutadiène	4.72	O	R	Dioxines	5-9	n	P
				PCBs	5.8	O	R

Légende :

o: oui; n: non; P: possible; R: utilisé régulièrement; *pour silicone SSP et/ou AlteSil

Rivière Drammen (Norvège)

Silicone AlteSil™

Surface = 1000 cm²

Masse de l'EIP = 35 g

70 jours de déploiement

PRC	logK _{pw}	F _{retained}
ACE-d10	3.58	0.19
FLUE-d10	3.67	0.38
PHE-d10	4.06	0.69
FLUO-d10	4.56	0.87
CHRY-d12	5.21	0.94
BeP-d12	5.58	0.97

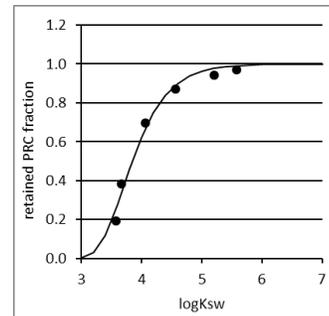
Éléments nécessaires aux calculs

Composés	logK _{pw}	n _{ACC} (ng)
Fluoranthène	4.62	280
BaP	5.69	140
HCB	5.06	12.0
CB52	5.80	1.8

- Application de la NLS avec Excel (**dd- on Solver**)
- Calcul de β_{sil} et R_s spécifiques à cet EIP et à ce déploiement

PRC	$\log K_{pw}$	$F_{retenue}$
ACE-d10	3.58	0.19
FLUE-d10	3.67	0.38
PHE-d10	4.06	0.69
FLUOR-d10	4.56	0.87
CHRY-d12	5.21	0.94
BeP-d12	5.58	0.97

$$f = \frac{N_t}{N_0} = \exp\left(-\frac{R_s t}{m K_{pw}}\right)$$



Paramètres optimisés	Valeur	Erreur standard
estimated β_{sil}	5.0	+/- 0.23
R_s at $\log K_{pw}=5$	2.0	+/- 0.09

$$R_s = \beta_{sil} K_{pw}^{-0.08}$$

Composés	$\log K_{pw}$	R_s (L/j)
Fluoranthene	4.62	2.13
BaP	5.69	1.75
HCB	5.06	1.97
CB52	5.80	1.71

- Tous les éléments sont alors réunis pour le calcul de la concentration dans l'eau

Composés	logK _{pw}	R _s (L/j)	m _{ACC} (ng)
Fluoranthène	4.62	2.13	280
BaP	5.69	1.75	140
HCB	5.06	1.97	12.0
CB52	5.80	1.71	1.8

$$C_w = \frac{n_{acc}}{K_{pw} m (1 - e^{\frac{-R_s t}{K_{pw} m}})}$$

Composés	C _w (ng/L)
Fluoranthène	2.0
BaP	1.1
HCB	0.089
CB52	0.015

Ex pour le fluoranthène:

$$C_w = \frac{280}{0.035 \times 10^{4.62} \times (1 - \exp(\frac{-2.13 \times 70}{10^{4.62} \times 0.035}))} = 2.0 \text{ ng/L}$$

Calcul – Outil DGT (Diffusive Gradient in Thin films)

Mesure « Labo »

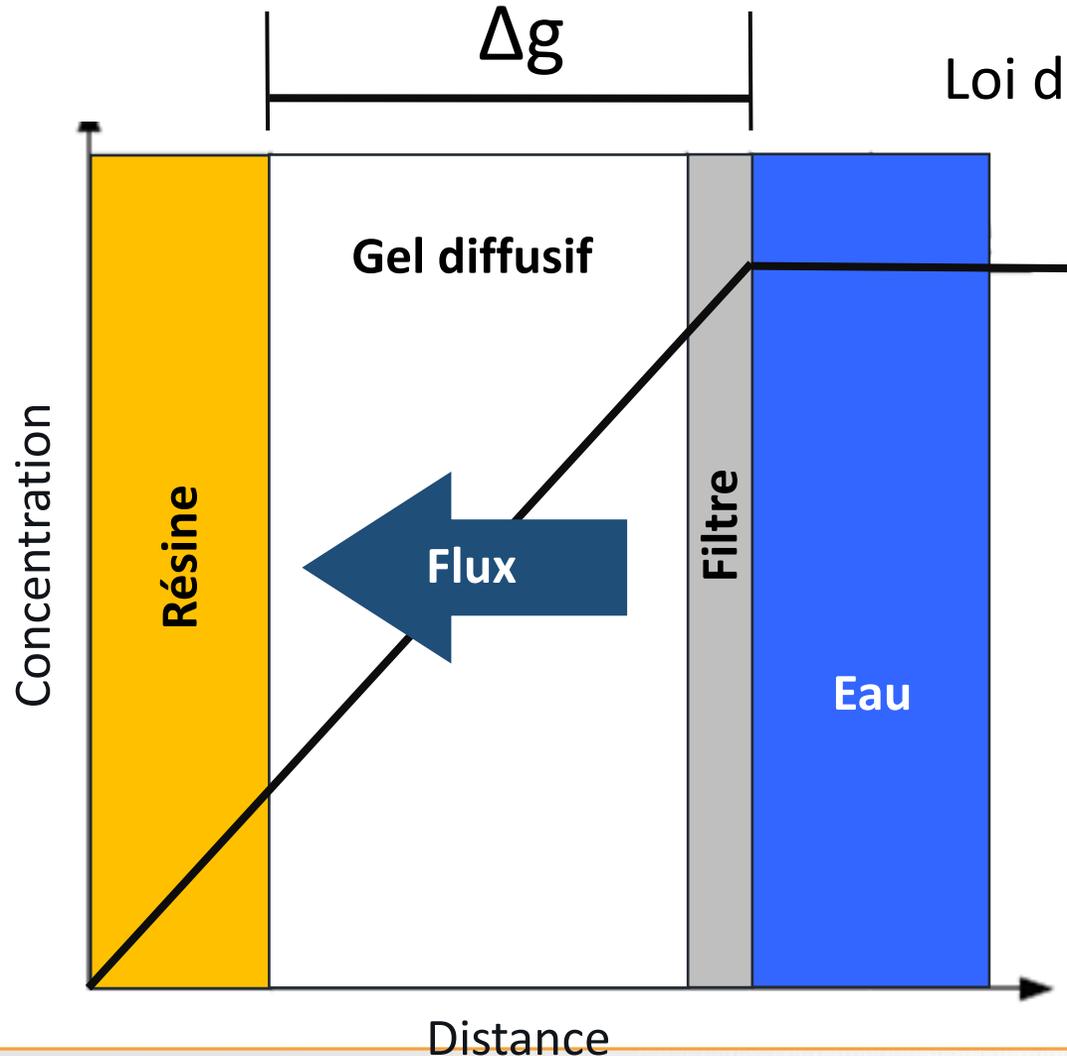
- En lien avec la phase « analytique » autour de l'outil DGT.
- Prise en compte des paramètres permettant de donner une masse dans l'outil.
- Volume élution, volume résine, dilution, facteur d'élution.

Masse métal = **ng/outil**

Calcul «Pilote»

- Permet de passer d'une masse piégée à une concentration dans le milieu.
- Prise en compte des paramètres contrôlant la masse piégée dans l'outil.
- Epaisseur du gel diffusif/filtre, temps d'exposition dans le milieu, surface d'échange de l'outil, température du milieu (coefficient de diffusion)

Concentration intégrée dans le milieu = **µg/L**



Loi de Fick : diffusion des métaux du milieu vers la résine

$$F = D \frac{dC}{\Delta g}$$

F (ng/cm²/s) D (cm²/s) dC (μg/L) Δg (cm)

F = Flux de métal

D = Coefficient de diffusion du métal dans l'hydrogel

dC = Gradient de Concentration entre le milieu et la résine

Δg = Distance entre milieu et résine, épaisseur gel + filtre

- Si la résine n'est pas saturée, on considère que la concentration de la résine est un puit : concentration est « nulle »

$$F = D \frac{dC}{\Delta g}$$

F ($ng/cm^2/s$)
 D (cm^2/s)
 dC ($\mu g/L$)
 Δg (cm)

Concentration dans le milieu est donc égale à :

$$\Rightarrow C = \frac{F \cdot \Delta g}{D} \quad \textcircled{1}$$

$$\Rightarrow F = \frac{m}{A t} \quad \textcircled{2}$$

F (cm^2)
 m (ng)
 $A t$ (s)

- Aussi, le flux est égal à un flux d'une quantité de métal à travers une surface et pour un temps donné :

C = concentration en métal dans le milieu
F = Flux de métal
D = Coefficient de diffusion du métal dans l'hydrogel
 Δg = Distance entre milieu et résine, épaisseur gel + filtre
m = masse de métal piégé par la résine
A = surface d'échange de la DGT
t = temps d'exposition

1 +
 2
➔

 $C = \frac{m \Delta g}{D A t}$

Détermination de la concentration dans le milieu

Mesure « Labo »

Calcul «Pilote»

$$C = \frac{m \Delta g}{D A t}$$

$$m = \frac{C_{\text{éluat}} \cdot \text{dilution} \cdot (\text{Volume élution} + \text{volume résine})}{\text{Facteur élution}}$$

Déterminé de façon analytique :

- Volume d'élution + volume résine
- Facteur d'élution
- Dilution avant analyse

Mesure « Labo »

$$C = \frac{m \Delta g}{D A t}$$

Calcul «Pilote»

Informations relatives à l'outil utilisé et aux conditions d'exposition :

Données relatives à l'outil

- Epaisseur du gel diffusif + filtre (Δg) : indiquée sur les boites (**~0,90 mm**)
- Surface d'échange de l'outil (A) : standard, égale à **3,14 cm²**

Données relatives à l'exposition de l'outil

- Temps d'exposition (t) : **7 à 14 jours, 604800 à 1 209 600 secondes**
- Coefficient de diffusion du métal (D) : dépendant de la **température du milieu** d'exposition (idéalement moyenne enregistrée lors de la période de déploiement)

Diffusion Coefficients in the standard DGT gel (agarose crosslinked polyacrylamide, APA) from 1 to 35°C (calculated using the equations provided below). Multiply the number by 10⁻⁶ to give D in cm² s⁻¹.

T°C	Ag	Al	AsV	Cd	Co	CrIII	CrVI	Cu	Fe	Hg?	Mn
1	6.58	2.22	2.57	2.84	2.77	2.36	3.97	2.91	2.85	3.73	2.73
2	6.83	2.30	2.66	2.95	2.88	2.45	4.12	3.02	2.96	3.87	2.83
3	7.09	2.39	2.76	3.06	2.98	2.54	4.27	3.13	3.07	4.02	2.94
4	7.35	2.48	2.87	3.17	3.09	2.63	4.43	3.25	3.18	4.17	3.05
5	7.62	2.56	2.97	3.29	3.21	2.73	4.59	3.36	3.30	4.32	3.16
6	7.89	2.66	3.08	3.41	3.32	2.82	4.75	3.48	3.42	4.47	3.27
7	8.17	2.75	3.18	3.53	3.44	2.92	4.92	3.61	3.54	4.63	3.39
8	8.45	2.85	3.30	3.65	3.56	3.02	5.09	3.73	3.66	4.79	3.50
9	8.74	2.94	3.41	3.77	3.68	3.13	5.27	3.86	3.78	4.96	3.62
10	9.04	3.04	3.52	3.90	3.80	3.23	5.44	3.99	3.91	5.12	3.75
11	9.34	3.14	3.64	4.03	3.93	3.34	5.62	4.12	4.04	5.29	3.87
12	9.64	3.25	3.76	4.16	4.06	3.45	5.81	4.26	4.17	5.47	4.00
13	9.95	3.35	3.88	4.30	4.19	3.56	6.00	4.39	4.31	5.64	4.13
14	10.27	3.46	4.00	4.43	4.32	3.67	6.19	4.53	4.45	5.82	4.26
15	10.59	3.57	4.13	4.57	4.46	3.79	6.38	4.67	4.58	6.00	4.39
16	10.92	3.68	4.26	4.71	4.60	3.91	6.58	4.82	4.73	6.19	4.53
17	11.25	3.79	4.39	4.86	4.74	4.03	6.78	4.97	4.87	6.38	4.66
18	11.59	3.90	4.52	5.00	4.88	4.15	6.98	5.12	5.02	6.57	4.80
19	11.93	4.02	4.65	5.15	5.02	4.27	7.19	5.27	5.17	6.76	4.95
20	12.28	4.14	4.79	5.30	5.17	4.39	7.40	5.42	5.32	6.96	5.09
21	12.64	4.26	4.93	5.46	5.32	4.52	7.61	5.58	5.47	7.16	5.24
22	13.00	4.38	5.07	5.61	5.47	4.65	7.83	5.74	5.63	7.37	5.39
23	13.36	4.50	5.21	5.77	5.63	4.78	8.05	5.90	5.79	7.58	5.54
24	13.73	4.63	5.35	5.93	5.78	4.91	8.28	6.06	5.95	7.79	5.69
25	14.11	4.75	5.50	6.09	5.94	5.05	8.50	6.23	6.11	8.00	5.85

- Coefficient de diffusion (cm²/s) pour T°C donnée
- Données obtenues en laboratoire en conditions contrôlées :
 - cinétiques d'accumulation
 - cellule de diffusion

Abaque température/coefficient de diffusion

- **Nécessité de connaître T exposition pour sélection des bons coefficients de diffusion**

<https://www.dgtresearch.com/diffusion-coefficients/>

Utilisation des unités correctes

$$C = \frac{m \Delta g}{D A t}$$

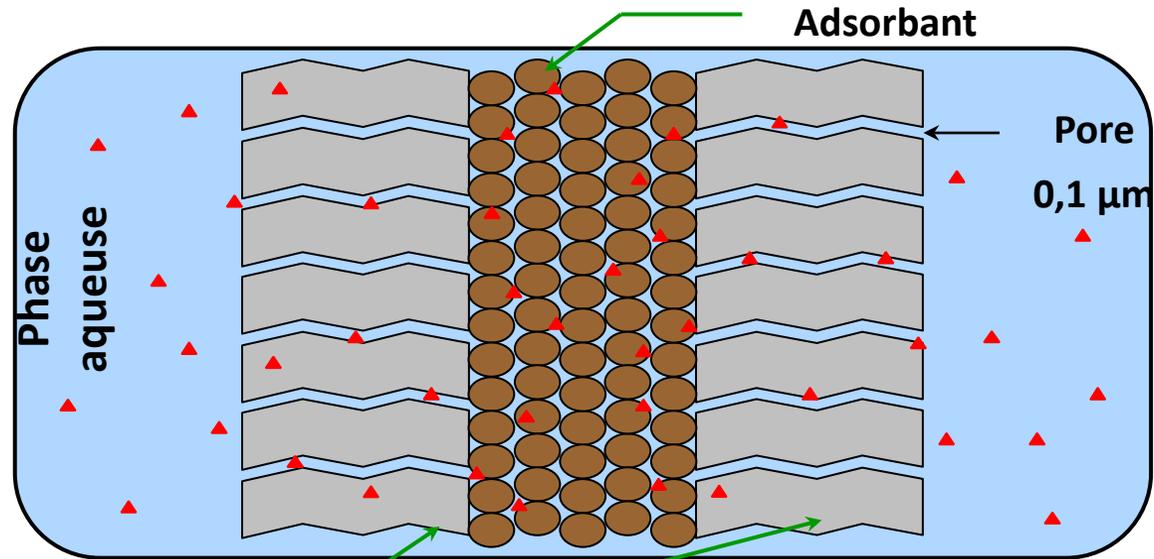
$$C = \frac{100 \text{ ng} \cdot 0,090 \text{ cm}}{5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^2/\text{s} \cdot 3,14 \text{ cm}^2 \cdot 604800 \text{ s}}$$

$$C = \frac{100 \text{ ng} \cdot 0,090 \text{ cm}}{5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^2/\text{s} \cdot 3,14 \text{ cm}^2 \cdot 604800 \text{ s}}$$

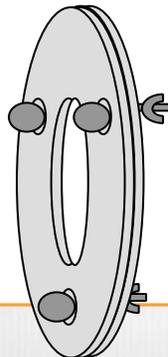
$$C = \frac{\text{ng} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^4} = \text{ng}/\text{cm}^3 = \text{ng}/\text{mL} = \mu\text{g}/\text{L}$$

Calcul – Outil POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler)

Des EIP pour les micropolluants organiques hydrophiles



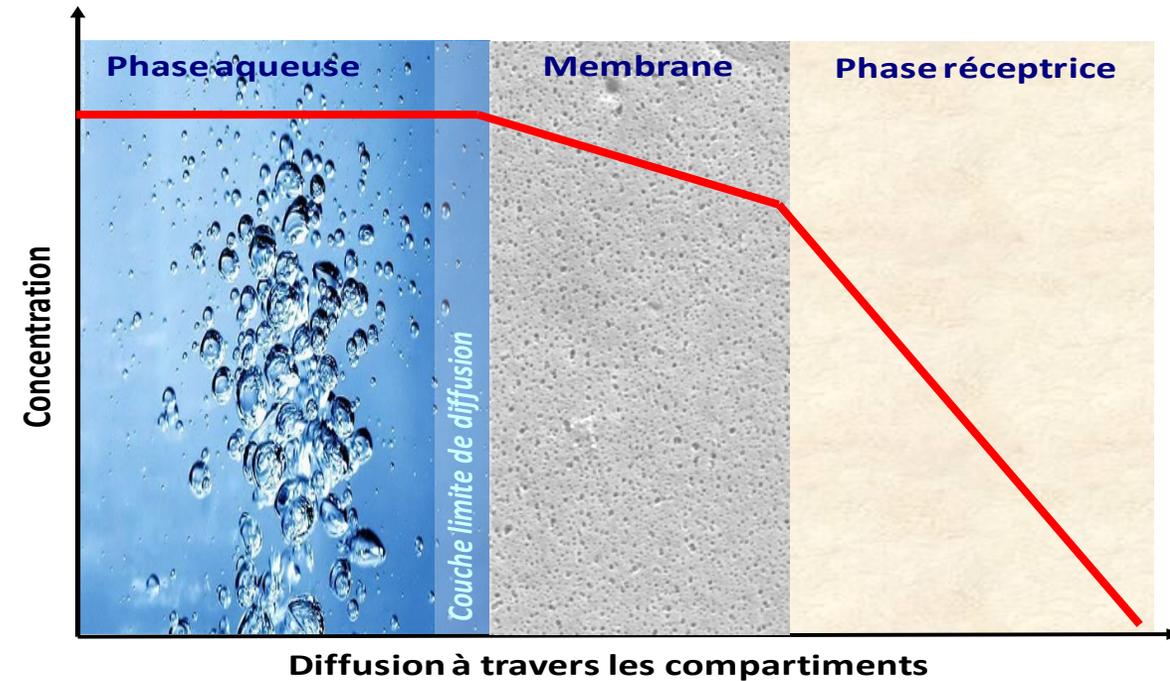
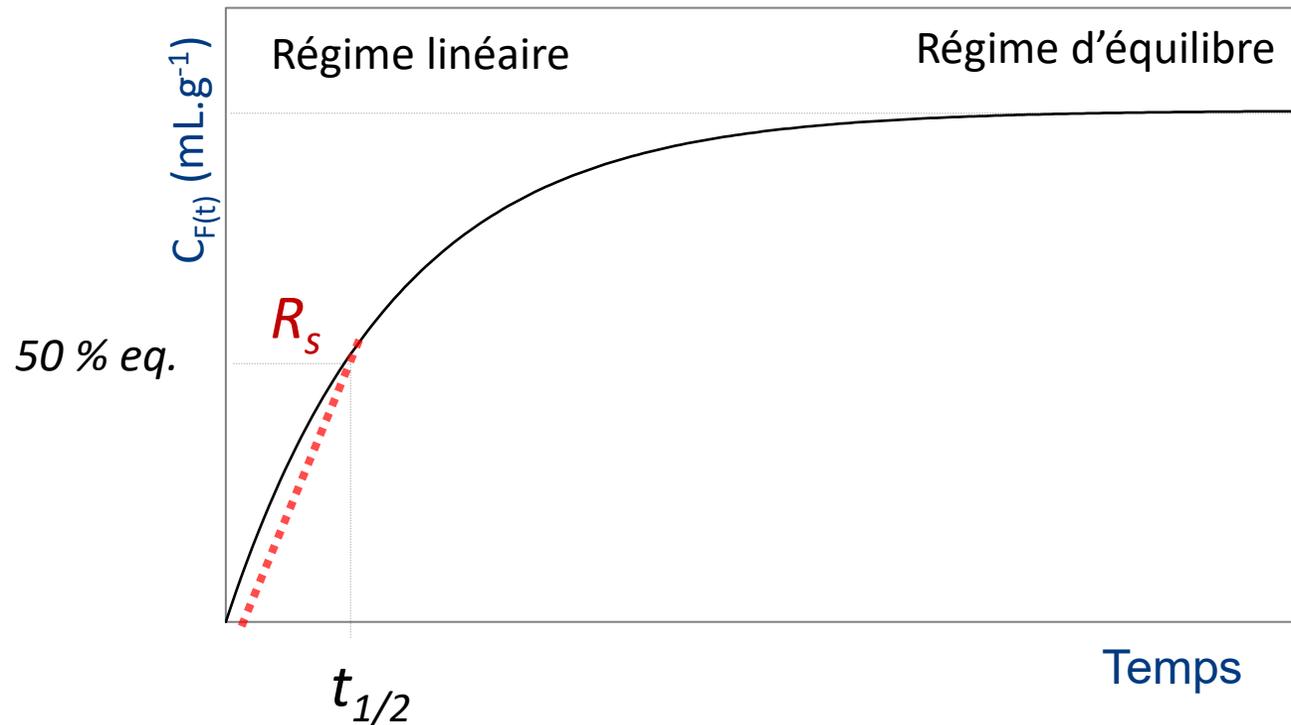
Membranes
Épaisseur ~ 130 µm
Taille de pores ~ 0,1 µm



Alvarez et al., ETC (2004)

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

Des EIP pour les micropolluants organiques hydrophiles



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

C_{eau} concentration dissoute dans l'eau
 R_s taux d'échantillonnage (mL.j⁻¹)

Les effets des conditions d'exposition

POCIS

Application 1^{ère} 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 laboratoire
Méthodologies pour corriger l'hydrodynamisme à perfectionner

➤ Facteurs physico-chimiques :

- Matières en suspension
- Matière organique
- Force ionique
- pH
- *Photodégradation : peu étudiée*

➤ Facteurs physiques :

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



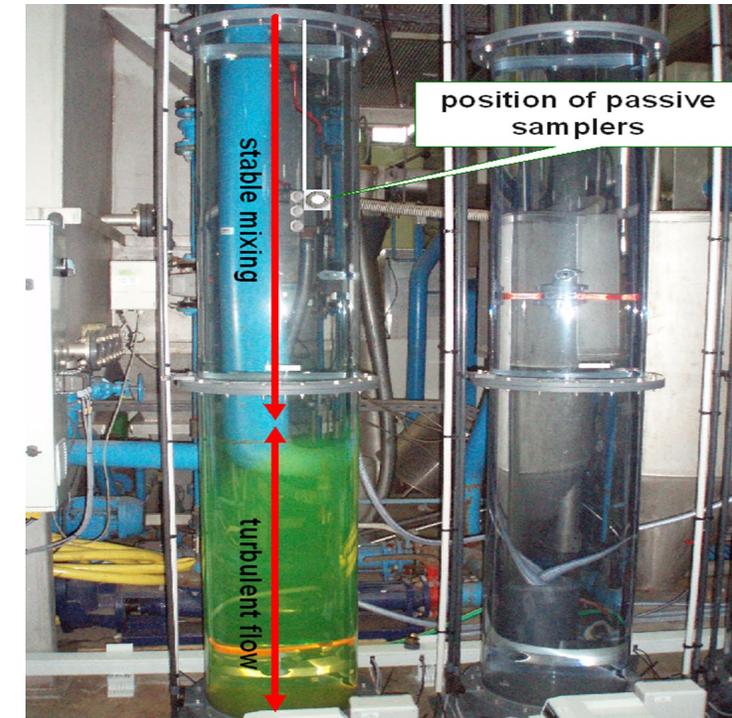
Les différents systèmes utilisés pour l'étalonnage

Méthodes d'étalonnage	Conditions à contrôler/mesurer	Remarques
Système fermé		Volumes larges (50 L minimum) à ajuster en fonction du taux d'échantillonnage et le nombre de POCIS immergés. Les analytes doivent être stables (peu adsorbables/dégradables).
Système fermé avec renouvellement de l'eau	<ul style="list-style-type: none"> - Suivi régulier des concentrations - Température - Obscurité - Type d'agitation, estimation ou mesure vitesse de courant 	<p>Les faibles volumes sont envisageables (bêcher de 3 à 5 L avec 1 POCIS par bêcher) mais les renouvellements doivent être quotidiens dans ce cas.</p> <p>Le seul suivi des concentrations dans l'eau, puis la déduction des R_s, ne sont pas recommandés. Un dosage des analytes accumulés dans l'adsorbant est nécessaire.</p>
Système ouvert avec flux continu	<ul style="list-style-type: none"> - Physico-chimie : COD pH Conductivité 	<p>Système indispensable pour les composés peu stables et/ou fortement adsorbables (e.g. insecticides organochlorés, certains organophosphorés,...).</p> <p>L'emploi de larges volumes (50 L minimum) et le débit d'introduction des analytes, soit le taux de renouvellement quotidien du volume total, doivent être à ajuster en fonction du taux d'échantillonnage et le nombre de POCIS immergés, ainsi que la durée de demi-vie (perte par adsorption, hydrolyse, évaporation) des analytes.</p>

Mazzella N. et al. (2014). Etalonnage des échantillonneurs passifs du type POCIS pour des pesticides polaires. Essai d'intercomparaison et recommandations pour l'harmonisation des données d'étalonnage. Aquaref-Irstea 40p

Etalonnage en conditions “Eau souterraine”

- Principe d’une très faible circulation des eaux (de l’ordre du m/j)
- Difficulté de reproduire en laboratoire ces conditions :
- Exemple d’un système d’étalonnage pilote
 - Deux vitesses testées 1 et 4 m.j⁻¹ sans grande différence
 - Conditions de température en ESO sont stables ! Expérimentation à 20-22°C
 - Délai d’atteinte de l’équilibre très longue $T_{1/2} > 30$ j



Projet ANR ORIGAMI, Berho et al

$$C_{eau} = \frac{M_s(t)}{R_s \cdot t}$$

C_{eau} concentration dissoute dans l'eau (ng.L⁻¹)
 R_s taux d'échantillonnage (L.j⁻¹)
 t durée d'exposition dans le milieu (jours)
 $M_s(t)$ quantité accumulée après la durée t (ng)

Masse de polluant accumulée sur la phase adsorbante, déterminée par le laboratoire d'analyses

A déterminer expérimentalement en conditions contrôlées de laboratoire ou prendre une donnée issue de la littérature se rapprochant des conditions d'exposition « molécule dépendant » et « site dépendant »

- Nécessité d'avoir les informations sur les conditions d'exposition : pas utilisées pour le calcul mais permettent de choisir le bon R_s :
 - Conditions hydrodynamiques (vitesse, courant)
 - Température

- Les conditions expérimentales associées doivent être représentatives des conditions de déploiement (agitation, type d'eau, vérification des données d'exposition,)
- Domaine de linéarité compatible avec la période de déploiement
- Qualité des mesures

AQUAREF a réalisé une base de données des Rs pour les paramètres de l'exercice RSP-EIP

Conclusion

AQUAREF a développé des calculateurs automatiques pour aider et harmoniser les calculs .

FAIRE RENVOI ESPACE AQUAREF

Site internet 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