



APPLICABILITE DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS POUR LA SURVEILLANCE D'UNE EAU SOUTERRAINE : ESSAIS SUR SITE

Savoirs - Action n ° 7

C BERHO, A TOGOLA, JP GHESTEM (BRGM)
Décembre 2010

Programme scientifique et technique
Année 2010

Document final

Avec l'approbation et le soutien de



et le soutien de



Contexte de programmation et de réalisation

Les travaux présentés dans ce rapport ont été réalisés dans le cadre des activités de Service Public du BRGM avec le soutien de l'ONEMA (convention de partenariat n°1900/09 – Année 2010). Ces travaux entrent dans le cadre du programme de travail d'AQUAREF pour l'année 2010 (THEME 4 – Méthodes et technologies innovantes de prélèvement et d'analyse).

Catherine Berho

Chef de projet – Service Métrologie, Monitoring et Analyse
c.berho@brgm.fr
BRGM, 3 avenue Claude Guillemin
45060 ORLEANS Cedex 2

Anne Togola

Chef de projet - Service Métrologie, Monitoring et Analyse
a.togola@brgm.fr
BRGM, 3 avenue Claude Guillemin
45060 ORLEANS Cedex 2

Jean-Philippe Ghestem

Chef de projet - Service Métrologie, Monitoring et Analyse
jp.ghestim@brgm.fr
BRGM, 3 avenue Claude Guillemin
45060 ORLEANS Cedex 2

Vérification du document

Romain JACQUET

Cemagref Lyon
Laboratoire d'analyses physico-chimiques des milieux aquatiques UR Milieux Aquatiques, Ecologie et Pollutions 3bis quai Chauveau, CP 220, F-69336 Lyon cedex 09 Tel : +33 (0)4 72 20 87 56
romain.jacquet@cemagref.fr

Les correspondants

Onema : Pierre François STAUB, ONEMA, DAST, pierre-françois.staub@onema.fr

Etablissement : Jean-Philippe GHESTEM, BRGM, Service MMA, jp.ghestim@brgm.fr

Référence du document : AQUAREF 2010 - Rapport BRGM/RP-59430-FR

Berho C., Togola A., Ghestem J-P. (2010) - Applicabilité des échantillonneurs passifs pour la surveillance d'une eau souterraine : essais sur site. Rapport BRGM/RP-59430-FR

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

Applicabilité des échantillonneurs passifs pour la surveillance d'une eau souterraine : essais sur site

Rapport final

BRGM/RP-59430-FR
Décembre 2010

Étude réalisée dans le cadre des projets
de Service public du BRGM 2010

C. Berho, A. Togola, J-P. Ghestem

Vérificateur :

Nom : F. GAL

Date : 22/01/11

Signature :

Approbateur :

Nom : G.HERVOUËT

Date : 25/01/11

Signature :

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.
Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2008.

Mots clés : Eau souterraine, Echantillonnage passif.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Berho C., Togola A., Ghestem J-P. (2010) - Applicabilité des échantillonneurs passifs pour la surveillance d'une eau souterraine : essais sur site, Rapport BRGM/RP-59430-FR, 107 p., 18 fig., 23 tabl., 10 ann.

© BRGM, 2010, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier le personnel de la Lyonnaise des eaux (Alexandre DUZAN et André BIZEUL) qui leur a permis d'accéder au site pilote, ainsi que l'ensemble du personnel MMA qui a contribué à cette étude.

Synthèse

La mise en œuvre de la DCE nécessite des méthodes d'analyse fiables pour évaluer notamment l'état chimique des masses d'eau. Aujourd'hui, la pratique utilisée en routine par les réseaux de surveillance (agences de l'eau...) repose sur l'échantillonnage ponctuel couplé à une analyse en laboratoire. Cette approche repose sur l'évaluation de la qualité chimique d'une masse d'eau à partir de l'analyse d'un échantillon à un instant t. Depuis une quinzaine d'années, une autre approche basée sur l'utilisation des échantillonneurs passifs s'est développée. Cette technique, basée sur l'accumulation des polluants sur un dispositif immergé dans l'eau présente l'avantage de préconcentrer les polluants et de fournir une image plus représentative de la qualité chimique de l'eau en estimant une concentration moyenne en polluant au cours du temps d'exposition. Très largement appliqués en eaux de surface, il n'existe que très peu d'études concernant l'utilisation des échantillonneurs passifs en eau souterraine.

Dans ce contexte, le BRGM se propose de tester en conditions réelles, sur un site pilote, différents types d'échantillonneurs passifs pour la mesure de polluants dans une eau souterraine. L'objectif est, sur un site de démonstration, de réaliser des campagnes classiques de prélèvement et d'analyse et d'appliquer en parallèle des échantillonneurs passifs afin de montrer, sur un cas réel, les avantages et inconvénients de ces outils.

Ce rapport, rédigé dans le cadre du programme d'AQUAREF 2010 (THEME 4 – Méthodes et technologies innovantes de prélèvement et d'analyse), fait suite au rapport Aquaref sur l'applicabilité des échantillonneurs passifs (version provisoire de Décembre 2009) dans le cadre de la DCE. Il synthétise les résultats des différentes campagnes réalisées sur un site présentant des niveaux environnementaux de pollution relativement bas en pesticides, composés organiques volatils (COV) et métaux. Les échantillonneurs passifs testés sont des échantillonneurs passifs intégratifs (DGT, POCIS, SPMD) pour la mesure de métaux, de pesticides polaires, de composés pharmaceutiques et de composés apolaires d'une part ainsi que des échantillonneurs passifs fonctionnant à l'équilibre (PDBs) pour le suivi de COV. Quatre campagnes basées sur la comparaison des résultats obtenus par échantillonnage passif et sur des prélèvements d'eau ont été réalisées. Les SPMDs (échantillonneurs passifs pour les composés apolaires) n'ont été utilisés que pour la première campagne, car aucun composé apolaire n'a été identifié sur le site pilote.

Les résultats ont montré que les échantillonneurs passifs présentent quelques caractéristiques très intéressantes, utilisables soit de façon très ciblée pour des objectifs de surveillance, soit pour des études méthodologiques et de recherche (meilleures connaissances de contextes hydrologiques, géochimiques, du comportement des polluants en milieu souterrain, de leur spéciation...). Ces caractéristiques pourraient permettre l'étude de la stratification par déploiement à des profondeurs très précises conduisant à un échantillonnage de zones bien définies ou la

mise en évidence de la présence de composés non détectés par mesure classique. Il existe cependant des limitations pour l'application des échantillonneurs passifs en eau souterraine, notamment dans un cadre de surveillance réglementaire (données quantitatives). En effet, la faible circulation de l'eau en comparaison à l'accumulation par les échantillonneurs passifs semble entraîner un épuisement local des composés d'intérêt (l'eau du piézomètre n'est alors plus représentative de la nappe) puisque le renouvellement de l'eau par purge n'est pas effectué au cours de l'échantillonnage passif. D'autre part, des contaminations locales au niveau du piézomètre peuvent induire des résultats biaisés (eau contaminée échantillonnée par les échantillonneurs passifs).

Sommaire

1. Introduction	11
2. Définition des campagnes de mesures	13
2.1. CHOIX DU SITE PILOTE.....	13
2.2. CHOIX DES COMPOSES RECHERCHES	14
2.3. CHOIX DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS	14
2.3.1. DGT	14
2.3.2. POCIS	15
2.3.3. PDBs	16
2.3.4. SPMDs	16
2.4. PRESENTATION GENERALE DES CAMPAGNES	17
2.4.1. PROTOCOLE D'ECHANTILLONNAGE ET MESURE SUR SITE.....	17
2.4.2. ANALYSE DES ECHANTILLONS D'EAUX ET DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS.....	19
2.5. DESCRIPTIF DES CAMPAGNES	20
2.5.1. Campagne 1 (05/07/10 – 22/07/10 – 17 jours).....	20
2.5.2. Campagne 2 (05/10/10 – 19/10/10 – 14 jours).....	21
2.5.3. Campagne 3 (19/10/10 – 09/11/10 – 21 jours) et Campagne 4 (09/11/10 – 22/11/10 – 13 jours).....	21
3. Résultats des campagnes	23
3.1. PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES	23
3.2. SPMD/COMPOSES ORGANIQUES HYDROPHOBES	23
3.3. PDBS/COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS (COV).....	25
3.3.1. Campagne 1 & Campagne 2	25
3.3.2. Campagne 3 & Campagne 4	28
3.3.3. Synthèse des 4 campagnes	31
3.4. POCIS /PESTICIDES POLAIRES	33
3.4.1. Concentration dans l'eau	33
3.4.2. Quantités accumulées par les POCIS au cours des 4 campagnes	35

3.4.3. Synthèse.....	35
3.5. POCIS /COMPOSES PHARMACEUTIQUES.....	41
3.5.1. Concentration dans les échantillons d'eau	41
3.5.2. Quantités accumulées par les POCIS au cours des 4 campagnes	41
3.5.3. Synthèse.....	43
3.6. DGT/ METAUX	45
3.6.1. Concentration dans les eaux et impact de la purge de l'ouvrage	45
3.6.2. Estimation de l'épaisseur de double couche	47
3.6.3. Résolution spatiale	49
3.6.4. Résultats du suivi sur 4 campagnes.....	50
3.6.5. Comparaison aux résultats des échantillonnages classiques	53
4. Conclusion	57
5. Bibliographie.....	61

Liste des figures

Figure 1 : Piézomètre d'étude	13
Figure 2 : Schéma de pose des échantillonneurs passifs dans le piézomètre	18
Figure 3 : Déploiement des échantillonneurs passifs	19
Figure 4 : Comparaison des concentrations en COV mesurés dans les eaux et les PDBs au cours des campagnes 3 et 4	26
Figure 5 : Préleveur de niveau	28
Figure 6 : Comparaison des concentrations en COV mesurés dans les eaux et les PDBs au cours des campagnes 3 et 4.....	30
Figure 7 : Comparaison des concentrations en COV mesurés dans les eaux et les PDBs au cours des 4 campagnes.....	32
Figure 8 : Concentrations en pesticides polaires détectés dans les échantillons d'eau prélevés à t0 et tfinal au cours des campagnes 1,2	33
Figure 9 : Concentrations en pesticides polaires détectés dans les échantillons d'eau prélevés à t0 et tfinal au cours des campagnes 3, 4	34

Figure 10 :	Concentrations en pesticides mesurées dans l'eau au cours des 4 campagnes.....	37
Figure 11 :	Quantités moyennes de pesticides accumulées par les 4 POCIS au cours des 4 campagnes.....	38
Figure 12 :	Concentrations moyennes intégrées sur le temps (Rs littérature).....	39
Figure 13 :	Concentrations moyennes intégrées sur le temps (Rs de la campagne 1).....	40
Figure 14 :	Quantités moyennes de composés pharmaceutiques accumulées par les 4 POCIS au cours des 4 campagnes.....	44
Figure 15 :	Concentrations moyennes intégrées sur le temps en composés pharmaceutiques.....	45
Figure 16 :	Concentrations en Mn, Fe, Ni estimées à l'aide des DGT.....	50
Figure 17 :	Concentrations en Cr, Co, Cu, Cd, Pb, U estimées à l'aide des DGT.....	50
Figure 18 :	Concentrations estimées à l'aide des DGT sur l'ensemble des campagnes	52

Liste des tableaux

Tableau 1 :	Caractéristiques des échantillonneurs passifs utilisés dans le cadre de l'étude.....	16
Tableau 2 :	Description des méthodes d'analyse mises en œuvre.....	20
Tableau 3 :	Échantillonneurs passifs déployés au cours de la campagne 1.....	21
Tableau 4 :	Échantillonneurs passifs déployés au cours de la campagne 2.....	21
Tableau 5 :	Échantillonneurs passifs déployés au cours des campagnes 3 et 4.....	22
Tableau 6 :	Paramètres physico-chimiques de l'eau prélevée à 3 m avant et après purge.....	23
Tableau 7 :	Quantités de composés hydrophobes accumulés sur les SPMD (ng/SPMD).....	24
Tableau 8 :	Concentrations en COV dans les eaux et les PDBs à la fin des campagnes 1 et 2.....	25
Tableau 9 :	Concentrations en chlorure de vinyle et de méthylène dans les eaux et les PDBs le 22 juillet.....	27
Tableau 10 :	COV détectés et quantifiés au début de la campagne 2.....	28
Tableau 11 :	Concentrations en COV dans les eaux et les PDBs à la fin des campagnes 3 (résultat sur 1 seul PDBs à 5m, le flacon du réplicat n' a pas été convenablement bouché) et 4.....	29
Tableau 12 :	Quantités de pesticides polaires accumulées en ng/g lors des 4 campagnes (campagne 1 : 17 j ; campagne 2 : 14 j ; campagne 3 : 21 j ; campagne 4 : 13 j).....	35
Tableau 13 :	Pesticides détectés au cours des 4 campagnes.....	36

Tableau 14 : Taux d'échantillonnage Rs calculés avec les données de la campagne 1.	39
Tableau 15 : Quantités de composés pharmaceutiques accumulées sur les POCIS (ng/g POCIS), campagnes 1 et 2.	42
Tableau 16 : Quantités de composés pharmaceutiques accumulées sur les POCIS (ng/g POCIS), campagne 3 et 4.	43
Tableau 17 : Composés pharmaceutiques détectés au cours des 4 campagnes.	44
Tableau 18 : Résultats obtenus par échantillonnage classique (pompage) avant purge et après purge au début et à la fin de chaque campagne.	46
Tableau 19 : Estimation d'épaisseur de couche diffusive pour quelques métaux.	48
Tableau 20 : Coefficients de variation obtenus sur les triplicats pour les 4 campagnes	51
Tableau 21 : Concentrations moyennes DGT et concentrations mesurées dans les échantillons d'eau.	54
Tableau 22 : Protocole de prélèvement et prétraitement des échantillons d'eau.	77
Tableau 23 : Protocole de déploiement et de retrait des échantillonneurs passifs	81

Liste des annexes

Annexe 1: Feuille d'information du forage.	63
Annexe 2 : Liste des composés recherchés	67
Annexe 3 : Estimation de la concentration en métal dans le milieu par DGT– méthode de calcul de l'épaisseur de la couche limite de diffusion (DBL) liée à la faible agitation du milieu	72
Annexe 4 : Protocole de prélèvement et Prétraitement des échantillons d'eau	75
Annexe 5 : Protocole de déploiement et de retrait des échantillonneurs passifs	79
Annexe 6 : Concentrations en COV dans les PDBs et les échantillons d'eau au cours des 4 campagnes.	83
Annexe 7 : Concentrations en pesticides dans les eaux au cours des 4 campagnes.	91
Annexe 8 : Quantité de pesticides accumulés sur les POCIS (ng/g) au cours des 4 campagnes.	93
Annexe 9 : Concentrations en composés pharmaceutiques dans les eaux au cours des 4 campagnes.	99
Annexe 10 : Concentrations en composés hydrophobes au cours de la campagne 1.	103

1. Introduction

La mise en œuvre de la DCE nécessite des méthodes d'analyses fiables pour évaluer notamment l'état chimique des masses d'eau. Bien que les méthodes d'analyses classiques soient majoritairement utilisées, des outils alternatifs complémentaires tendent à se développer depuis quelques années (capteurs in situ, échantillonneurs passifs, système de kits de mesures rapides). L'introduction de ces nouveaux outils, dont les échantillonneurs passifs, peut donc, dans certains cas être envisagée, afin d'obtenir des informations complémentaires dans le cadre des programmes de surveillance. Dans ce contexte, il est nécessaire de tester ces outils afin d'évaluer leurs performances et leurs limites en conditions réelles. Alors que de nombreuses études présentent l'application des échantillonneurs passifs pour le suivi de la qualité des eaux de surface, il existe peu d'études appliquées aux eaux souterraines. Or, les eaux souterraines présentent certaines spécificités telles qu'une faible circulation de l'eau qui pourrait affecter l'accumulation des composés, ou encore un accès limité à la masse d'eau au travers de piézomètres.

Dans le cadre du programme d'activité d'AQUAREF pour l'année 2010 (convention de partenariat ONEMA-BRGM 2010), le BRGM se propose de tester en conditions réelles sur un site pilote différents types d'échantillonneurs passifs pour la mesure de polluants dans une eau souterraine. Les échantillonneurs passifs testés sont des échantillonneurs passifs intégratifs tels que les DGT pour la mesure des métaux, les POCIS pour la mesure des pesticides polaires, les SPMD pour la mesure de composés apolaires, d'une part ainsi que des échantillonneurs passifs fonctionnant à l'équilibre (PDBs) pour le suivi de composés organiques volatils (COV).

L'objectif est de comparer des campagnes classiques de prélèvement et d'analyse et d'appliquer en parallèle des échantillonneurs passifs sur un site de démonstration afin de montrer sur un cas réel les avantages et inconvénients de ces outils.

Ce rapport rédigé dans le cadre du programme d'AQUAREF 2010 (THEME 4 – Méthodes et technologies innovantes de prélèvement et d'analyse) fait suite au rapport Aquaref sur l'applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE (version provisoire de Décembre 2009). Il synthétise les résultats des différentes campagnes réalisées sur le site pilote ainsi que les conclusions obtenues en terme d'applicabilité des échantillonneurs passifs pour la surveillance d'une eau souterraine.

2. Définition des campagnes de mesures

2.1. CHOIX DU SITE PILOTE

Afin de tester les performances des échantillonneurs passifs sur une eau souterraine en conditions réelles, un site pilote a dû être déterminé. Pour cela, une consultation du site ADES ainsi que des contacts avec les agences de l'eau Loire Bretagne et Seine Normandie nous ont permis de définir un site pilote. Les critères de recherche retenus sont les suivants :

- présence de différentes familles de polluants pouvant être captées par des échantillonneurs passifs, tels que des pesticides, des composés organiques volatils ou des métaux ;
- niveaux de concentrations à des niveaux environnementaux (les sites industriels gérés par les DREAL ont donc été exclus).

Il a été difficile de trouver un site répondant aux critères de sélection définis, notamment celui concernant la présence de différentes familles de polluants. Suite à ces différentes recherches, un piézomètre « Piézomètre des Fontigneux, Vallée de la Mauldre » situé à côté d'un forage d'alimentation en eau potable sur la ville d'Aulnay-sur-Mauldre (78) a été choisi. Le forage n'est plus en fonctionnement suite à la présence de pesticides et de composés organiques volatils dans l'eau souterraine, à de faibles teneurs. De plus, des niveaux de concentrations bien que faibles en éléments métalliques sont observés. Le piézomètre muni d'un tubage en PVC présente un diamètre de 80 mm et une profondeur de 6m. Le niveau piézométrique est de 1,4 m. Le forage étant actuellement arrêté, la vitesse de circulation de l'eau au sein de la nappe est donc représentative de la circulation naturelle de l'eau. La fiche d'information station de suivi de la qualité des eaux souterraines relative au forage lui-même est disponible en Annexe 1.



Figure 1 : Piézomètre d'étude.

2.2. CHOIX DES COMPOSÉS RECHERCHÉS

Sur le site pilote, les familles de composés recherchées sont celles qui ont déjà été identifiées dans la nappe tels que :

- des pesticides polaires,
- des Composés Organiques Volatils (COV),
- des métaux.

D'autres familles de composés ont également été recherchées :

- Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP),
- Composés pharmaceutiques,
- Pesticides organophosphorés et organochlorés,
- Produits phytosanitaires apolaires.

La liste complète des composés recherchés est disponible en Annexe 2.

2.3. CHOIX DES ÉCHANTILLONNEURS PASSIFS

Dans le cadre de ce travail, 4 types d'échantillonneurs passifs ont été déployés : les DGT, les POCIS, les PDBs et les SPMDs.

2.3.1. DGT

Les DGT « gradient de diffusion en couche mince » ("Diffusive Gradient in Thin film", DGT) sont utilisés pour la mesure des métaux susceptibles d'être chélatés par une résine de type CHELEX (Cd, Pb, Cu, Co, Al, Ni, Fe, Mn, Zn, Cr...). Les DGT échantillonnent une fraction dite « labile » des métaux en solution. Ce fractionnement est en réalité un fractionnement opérationnel défini par les caractéristiques de l'échantillonneur passif (épaisseur et porosité du gel, membrane...). L'ensemble des complexes métalliques de la solution peut diffuser dans le gel du DGT, excepté si leurs tailles sont trop importantes pour passer les pores du gel. Les cations métalliques se fixent de façon irréversible à la résine Chelex-100. Après exposition, la résine Chelex-100 est isolée de l'échantillonneur et les métaux sont élués dans de l'acide nitrique. Les teneurs en éléments métalliques sont mesurés par ICP/MS. La masse de métal labile (M) accumulée dans la résine est calculée à partir de l'équation (1) :

$$M = C_e (V_{gel} + V_e) / f_e \quad (1)$$

avec : C_e : concentration mesurée dans l'échantillon après élution,
 V_{gel} : le volume de la résine accumulatrice,
 V_e : volume de l'éluant,
 f_e : facteur d'élution du métal.

La concentration en métal dans le milieu (C_b) peut ensuite être déterminée avec l'Equation (2) :

$$C_b = M\Delta g/DtA \quad (2)$$

avec : C_b : concentration en métal dans le milieu,
 M : masse de métal accumulée dans la résine,
 Δg : épaisseur du gel,
 D : coefficient de diffusion du métal,
 t : temps d'exposition,
 A : Surface du gel exposée.

Dans des milieux comme les eaux souterraines, le débit de renouvellement des masses d'eau est très faible (quelques mètres par jours le plus souvent, (0,1 à $1 \cdot 10^{-3}$ m/s) par rapport aux vitesses de renouvellement observées en eau de surface. Ces vitesses faibles ont des conséquences sur les conditions de diffusion des espèces à l'interface entre le milieu et l'échantillonneur passif DGT. Dans tous les cas, il s'établit à l'interface une couche dite « couche limite de diffusion » (DBL pour Diffusive Boundary Layer) dans laquelle le comportement et la diffusion des espèces sont différents de ceux dans le milieu. Dans des contextes suffisamment agités, l'épaisseur de cette couche diffuse est négligeable devant l'épaisseur du gel diffusif du DGT et les calculs de concentrations dans le milieu se font suivant l'équation (2).

Dans des contextes de faible agitation, la diffusion des éléments dans cette couche limite de diffusion doit être prise en compte en plus du terme Δg pour le calcul des concentrations afin de rendre compte avec exactitude des concentrations effectives dans le milieu. L'épaisseur de cette double couche est délicate à estimer. Une des méthodes permettant de calculer l'épaisseur de cette dernière, afin de la prendre en compte dans le calcul des concentrations est présentée en Annexe 3. Grâce à l'utilisation de DGT d'épaisseur de film diffusif (Δg) variables, et à la mesure de la concentration en métaux dans l'eau, il est possible d'estimer l'épaisseur de la DBL dans le milieu. Différents types de DGT ont donc été déployés lors de la campagne 2 pour calculer l'épaisseur de la couche limite de diffusion. Cet aspect de l'utilisation des DGT en eau souterraine est un des objectifs de cette série d'essai pour les métaux.

2.3.2. POCIS

Les POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) pour la mesure de pesticides polaires et composés pharmaceutiques. Les POCIS sont des échantillonneurs passifs intégratifs dédiés aux molécules organiques hydrophiles tels que des pesticides ou des composés pharmaceutiques et plus précisément celles présentant un log de Kow compris entre 3 et 4. Le POCIS est composé d'une phase solide adsorbante disposée entre deux membranes en polyethersulfone de diamètre de pores de 0.1 μm , le tout étant maintenu par deux disques métalliques. Après exposition, la phase adsorbante est éluée au méthanol puis analysée par méthode chromatographique. La quantité de composés accumulés peut être exprimée en ng par g de phase de POCIS. La concentration moyenne dans l'eau (C_w) au cours de l'exposition est calculée selon l'équation (3) :

$$C_w = m/ R_s t \quad (3)$$

avec : m : masse accumulée en ng/g de POCIS,

R_s : taux d'échantillonnage (L/j/g de POCIS) issus de la littérature pour la molécule considérée,
 t : temps d'exposition.

2.3.3. PDBs

Les PDBs (Passive Diffusion Bag Sampler) ont été utilisés pour la mesure des composés organiques volatils. Ils se composent d'une membrane de forme cylindrique, semi-perméable en polyéthylène de faible densité (LDPE) remplie d'eau déionisée. Les polluants diffusent à travers le sac dans l'eau deionisée jusqu'à atteindre un équilibre avec le milieu environnant. Un PDBs est un échantillonneur passif fonctionnant à l'équilibre. Dans les cas les plus simples, la concentration mesurée dans l'échantillonneur est identique à la concentration du composé dans l'eau à la fin de la période d'exposition. D'après la littérature, une durée de déploiement de 15 jours permet d'atteindre l'équilibre dans la majorité des cas. Après exposition, l'eau déionisée est transférée dans des flacons en verre de 40 ml remplis à ras bord sur le terrain. L'échantillon d'eau ainsi récupéré est analysé au laboratoire par méthode chromatographique couplé à la spectrométrie de masse.

2.3.4. SPMDs

Les SPMDs (Semi Permeable Membrane Device) ont été déployés afin d'effectuer un screening des molécules hydrophobes. En effet, les SPMDs permettent de piéger des composés organiques hydrophobes ($3 < \log Kow < 10$) tels que des pesticides organochlorés phosphorés ou des produits phytosanitaires. Ils sont constitués d'une membrane en polyéthylène basse densité contenant un agent lipidique (trioléine). Les composés diffusent à travers la membrane et s'accumulent à l'intérieur. Le Tableau 1 présente les caractéristiques des échantillonneurs déployés.

Échantillonneur passif	Caractéristiques	Fournisseur
DGT	DGT « classiques » d'épaisseur de couche diffuse de 0.76 mm, et DGT d'épaisseurs supérieures, 1.18 et 1.95 mm. Gel diffusif de type open pore.	DGT RESEARCH (UK)
SPMD	2.5 cm*91.4 cm Membrane en polyéthylène basse densité remplie de trioléine	Exposmeter (SE)
PDB	Membrane en polyéthylène basse densité remplie d'eau deionisée (40 mL)	Exposmeter (SE)
POCIS	POCIS de forme rectangulaire Phase en OASIS HLB & Membranes en PES	Exposmeter (SE)

Tableau 1 : Caractéristiques des échantillonneurs passifs utilisés dans le cadre de l'étude.

2.4. PRÉSENTATION GÉNÉRALE DES CAMPAGNES

Il est maintenant bien connu que l'échantillonnage passif intégratif n'est pas facilement comparable aux résultats fournis par une analyse ponctuelle classique (concentration moyennée sur le temps, prise en compte de la fraction labile/biodisponible). Malgré ces différences importantes de nature entre les 2 informations, la donnée de l'échantillonnage ponctuelle reste une référence pour évaluer les performances des échantillonneurs passifs. L'objectif des campagnes est de tester l'applicabilité des échantillonneurs choisis et notamment de réaliser des mesures par échantillonnage classique et échantillonnage passif afin de comparer les résultats obtenus par les deux approches.

2.4.1. PROTOCOLE D'ÉCHANTILLONNAGE ET MESURE SUR SITE

Les pratiques usuelles d'échantillonnage en eau souterraine intègrent de façon quasi systématique une purge des ouvrages étudiés avant de pratiquer l'échantillonnage destiné à l'analyse. Cette pratique a pour objectif d'assurer que l'échantillon sera représentatif de la masse d'eau souterraine et non de l'eau contenue dans l'ouvrage. En effet, la présence même de l'ouvrage peut engendrer localement des perturbations physiques (écoulement, température...) et chimiques (oxygénation, contamination par l'ouvrage...) qui peuvent modifier localement les concentrations de polluants recherchés. La purge de l'ouvrage (pompage de l'eau jusqu'à obtenir une eau représentative de la nappe) a pour objectif de résoudre ce problème.

Cette nécessité de purger peut se révéler un handicap majeur pour l'utilisation d'échantillonneurs passifs en eau souterraine. En effet, cette purge limiterait fortement l'intérêt de leur utilisation puisque ces échantillonneurs sont le plus souvent décrits comme facilement manipulables et rapides à mettre en place dans le milieu. Par ailleurs, outre cet aspect pratique, la mise en place d'échantillonneurs passifs sans purge pourrait entraîner pour certains paramètres des résultats biaisés dans le cas où l'eau du piézomètre ne serait pas tout à fait représentative de la nappe. Afin d'étudier la représentativité de l'eau dans le piézomètre (eau échantillonnée par les échantillonneurs passifs), des prélèvements d'eau avant et après purge sont effectués.

Quatre campagnes de mesure ont été réalisées. Une première campagne a eu lieu au mois de juillet 2010 et trois autres campagnes successives (le jour du retrait des échantillonneurs passifs de la campagne n correspond au jour de pose des échantillonneurs passifs de la campagne n + 1) ont eu lieu du début du mois octobre à fin novembre 2010. Les quatre campagnes ont été réalisées selon le même protocole général de travail. Les spécificités de chacune des campagnes seront explicitées par la suite. Le jour de la pose des échantillonneurs passifs, après mesure du niveau d'eau statique, des échantillons ponctuels sont prélevés à 3 m de profondeur à l'aide d'une pompe twister (8L/min) munie d'un tuyau en plastique (PVC) propre, avant et après la purge du puits (3* volume du puits) à une profondeur de 3 m.

« Avant purge » signifie une prise d'échantillon directement après mise en route de la pompe. « Après purge » signifie une prise d'échantillon dans les conditions habituelles d'échantillonnage en eau souterraine c'est-à-dire après un renouvellement minimum de

2-3 fois le volume d'eau de l'ouvrage et une stabilisation des paramètres physicochimiques de terrain (pH, conductivité, température). Le piézomètre n'était pas suffisamment large pour pouvoir déployer tous les types d'échantillonneurs passifs en triplicats et à la même profondeur. Aussi, un duplicat a été déployé pour certains échantillonneurs passifs (PDBs, POCIS, SPMDs) et des triplicats de DGT ont été déployés à chaque campagne.

Dans le cadre de ce travail, les échantillonneurs passifs, POCIS, SPMDs, PDBs ont été déployés à deux hauteurs différentes (- 2 m et - 4.5 m) de façon systématique. Les DGT ont été positionnés à la même profondeur (3 m) à l'exception de la campagne 1 pour laquelle ils ont été positionnés à deux hauteurs différentes (- 2 m et - 4.5 m) (Figure 2). Les protocoles d'échantillonnage utilisés selon les composés recherchés sont explicités en Annexe 4. Dans le contexte de ce site, la hauteur d'eau est faible. En conséquence, les deux niveaux sont peu espacés mais les observations et le mode opératoire sont généralisables à d'autres contextes présentant des profondeurs plus importantes et où l'intérêt de réaliser une étude de stratification serait plus évident (identification de stratification, études hydrogéologiques...).

En effet, les échantillonneurs passifs sont des outils qui permettent de quantifier localement la présence de polluants. Dans des milieux peu agités ou stratifiés comme le sont la plupart des eaux souterraines le déploiement à plusieurs profondeurs permet de façon relativement simple d'accéder à la répartition verticale de concentrations en polluants. Cette application est plutôt liée à des études ou activités de recherche destinées à la caractérisation de masse d'eau ou de contextes hydrogéologiques particuliers qu'aux programmes de surveillance DCE.

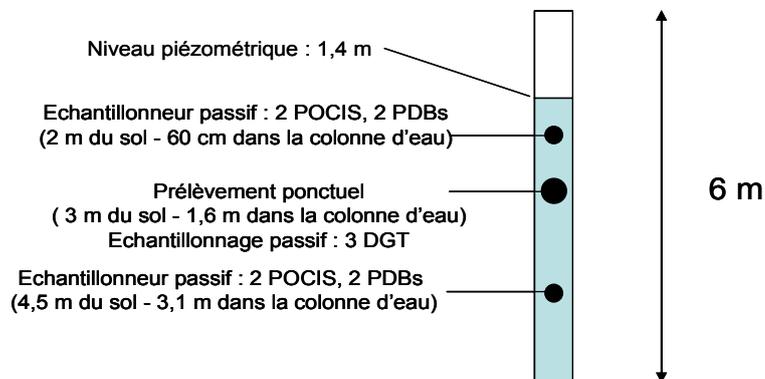


Figure 2 : Schéma de pose des échantillonneurs passifs dans le piézomètre.

Le système de fixation des échantillonneurs passifs utilisé est une chaîne en plastique (PVC) (Figure 3). A la fin de période de déploiement, les échantillonneurs passifs sont récupérés et des prélèvements ponctuels avant et après purge sont réalisés de la même manière que précédemment. Les protocoles de déploiement et de récupération des échantillonneurs passifs sont explicités en Annexe 5.

La détermination des concentrations du milieu par échantillonnage ponctuel et sans purge est une opération délicate. La prise d'un échantillon au début de pompage, notamment compte tenu des faibles concentrations observées pour certains éléments

(en particulier métalliques) est potentiellement sujette à des pollutions provenant du « rinçage » de l'ensemble du système de pompage lors de son démarrage. Ces pollutions ne sont pas observées dans le cas d'une purge au cours de laquelle des quantités importantes d'eau du site circulent dans le système de pompage avant échantillonnage. Par ailleurs, le système de fixation des échantillonneurs passifs (chaîne en plastique) est une source potentielle de contamination non représentative d'un effet lié à l'ouvrage lui-même. Dans le cadre limité de ce rapport, il n'a pas été possible d'étudier dans le détail toutes ces contaminations potentielles. Les quelques effets observés par la suite doivent donc être considérés avec réserve bien que la multiplication des tests ainsi que les répliqués réalisés confirment certaines contaminations observées.



Figure 3 : Déploiement des échantillonneurs passifs.

2.4.2. ANALYSE DES ECHANTILLONS D'EAUX ET DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS

Le Tableau 2 présente les méthodes analytiques utilisées pour la quantification des composés dans les eaux et les échantillonneurs passifs.

Composés	Matrice	Elution/ Extraction	Technique analytique & Norme de référence
Pesticides Polaires	Eau	Extraction liquide/solide (cartouche OASIS HLB/ ACN) à pH neutre	UPLC/MS/MS //NF EN ISO 11369 (T90-123) 1997
	POCIS	Elution de la phase du POCIS au méthanol	UPLC/MS/MS
Composés pharmaceutiques	Eau	Extraction liquide/solide (cartouche OASIS HLB// eau/ méthanol) à pH neutre	LC/MS/MS
	POCIS	Transfert de l'extrait POCIS utilisé pour la mesure des pesticides polaires dans un mélange méthanol / eau	Analyse par LC/MS/MS

Composés	Matrice	Elution/ Extraction	Technique analytique & Norme de référence
Métaux	Eau	Analyse directe	ICP/MS
	DGT	Elution de la résine DGT dans un tube PFA (nettoyé à HNO ₃ et eau MQ) avec 1mL de HNO ₃ à 1M pendant 24h en conditions ultra-propres sous hotte à flux laminaire. Dilution 10 de l'éluat avant analyse	ICP/MS (Série X THERMO). -Etalonnage réalisé HNO ₃ 1M dilué au 1/10. -Utilisation de 3 étalons internes -Utilisation d'une cellule de collision-réaction avec un mélange He/ H ₂ pour certains éléments sujets à interférences (V, Cr, Ni, Mn, Fe, Co, Cu, Zn) -Validation des analyses par l'analyse d'un matériau de référence (eau certifiée de type TM25-2 Environnement Canada).
COV	Eau/ PDBs	Analyse directe	(In-tube Extraction)ITEX/GC/MS
HAP	Eau	Extraction liquide/liquide (dichlorométhane) à pH neutre	LC/UV/fluorescence NF EN ISO 17993 2004
	SPMD	Dialyse dans l'hexane (2*24h avec 2*150 mL d'hexane) Réduction de l'extrait à 1mL	GC/MS
Pesticides organochlorés	Eau	Extraction liquide/liquide (solvant : hexane) à pH neutre	GC/ECD //NF EN ISO 6468-1997
	SPMD	Même extrait que pour la mesure des HAP	
Pesticides organophosphorés	Eau	Extraction liquide/liquide (solvant : hexane) à pH neutre	GC/MS NF EN 12918 (T90-128) 1999
	SPMD	Même extrait que pour la mesure des HAP	

Tableau 2 : Description des méthodes d'analyse mises en œuvre.

2.5. DESCRIPTIF DES CAMPAGNES

Les campagnes de mesure ont été réalisées selon le même protocole général. Ce paragraphe présente les spécificités de chacune d'entre elles.

2.5.1. Campagne 1 (05/07/10–22/07/10 – 17 jours)

La campagne 1 a été réalisée du 5 juillet au 22 juillet 2010 (17 jours d'exposition). L'objectif de la première campagne est de réaliser un large « screening » des polluants potentiellement présents sur le site pilote. Toutes les familles de composés présentées au paragraphe 2.2 ont été recherchées. Les échantillons ponctuels ont été prélevés avant et après la purge du puits, le jour de la pose et du retrait des échantillonneurs passifs pour la mesure des pesticides polaires, des métaux, des composés pharmaceutiques, des pesticides organochlorés, organophosphorés, des produits phytosanitaires et des HAP. Concernant les composés organiques volatils, les prélèvements d'eau ont seulement été effectués au retrait des PDBs. En effet, cet échantillonneur fonctionnant à l'équilibre, la concentration dans le PDB est proche de la concentration dans l'eau, au moment du retrait. Le Tableau 3 présente les conditions de pose des échantillonneurs passifs. Pour les DGT, POCIS et SPMD, des blancs terrains (échantillonneur passif mis en contact avec l'air pendant la pose des échantillonneurs passifs) sont réalisés.

Échantillonneurs passifs	Nombre d'échantillonneur par hauteur	Hauteur 1	Hauteur 2	Blanc terrain
PDBs	2	2 m	4,5 m	Non
DGT	3	2 m	4,5 m	Oui
POCIS	2	2 m	4,5 m	Oui
SPMD	2	2 m	4,5 m	Oui

Tableau 3 : Échantillonneurs passifs déployés au cours de la campagne 1.

2.5.2. Campagne 2 (05/10/10–19/10/10 – 14 jours)

La campagne 2 a été réalisée du 5 octobre au 19 octobre 2010 (14 jours d'exposition). Seules les familles des composés retrouvées lors de la campagne 1 ont été considérées à savoir, les métaux, les pesticides polaires, les composés pharmaceutiques et les composés organiques volatils. Les prélèvements ponctuels ont été réalisés de manière similaire à celle décrite précédemment. Pour les DGT, 3 types de DGT présentant des épaisseurs de gel diffusif différentes ont été déployés afin d'estimer l'épaisseur de la couche limite de diffusion (selon l'Annexe 3). Les conditions de pose des échantillonneurs passifs sont présentées dans le Tableau 4.

Échantillonneurs passifs	Nombre d'échantillonneur par hauteur	Hauteur 1	Hauteur 2	Blanc terrain
PDBs	2	2 m	4,5 m	Non
DGT 3 DGT 0,76 mm 3 DGT 1,18 mm 3 DGT 1,95 mm	9	3 m		Oui
POCIS	2	2 m	4,5 m	Oui

Tableau 4 : Échantillonneurs passifs déployés au cours de la campagne 2.

Afin de mieux comprendre les résultats obtenus sur les COV lors de la première campagne, des prélèvements d'eau complémentaires à 3 m ont été effectués lors de la pose des échantillonneurs passifs lors de cette deuxième campagne :

- un prélèvement avant et après purge à l'aide de la pompe,
- un prélèvement avant et après purge à l'aide d'un préleveur pneumatique sous pression qui permet de minimiser le contact entre l'échantillon et le milieu extérieur et donc la perte de composés volatils.

2.5.3. Campagne 3 (19/10/10–09/11/10 – 21 jours) et Campagne 4 (09/11/10–22/11/10 – 13 jours)

Les campagnes 3 et 4 ont été réalisées du 19 octobre au 9 novembre 2010 (21 jours d'exposition) et du 9 novembre au 22 novembre 2010 (13 jours d'exposition) respectivement. Le Tableau 5 présente le nombre d'échantillonneurs passifs déployés.

Échantillonneurs passifs	Nombre d'échantillonneur par hauteur	Hauteur 1	Hauteur 2	Blanc terrain
PDB	2	2 m	4,5 m	Non
DGT (0.76 mm)	3	3 m		Oui
POCIS	2	2 m	Non	Oui

Tableau 5 : Échantillonneurs passifs déployés au cours des campagnes 3 et 4.

3. Résultats des campagnes

3.1. PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES

Le Tableau 6 présente les paramètres physico-chimiques de l'eau prélevée à 3 m dans le piézomètre, avant et après purge pour chaque campagne. Les paramètres physico-chimiques sont relativement stables au cours des campagnes ainsi que d'une campagne à l'autre à l'exception de la température (baisse de la température au fil des campagnes rendant compte de l'effet saisonnier) et de la conductivité qui varie au cours des campagnes 1, 2 et 3. On note une baisse du niveau piézométrique au cours de la campagne 3. Les caractéristiques de l'eau avant et après purge sont semblables à l'exception de l'oxygène dissous pour lequel la concentration est plus importante après la purge (effet probablement dû au brassage de l'eau lors du pompage).

		Niveau statique (m)	Profondeur de prélèvement (m)	pH	Température (°C)	Conductivité (µS/cm) à 25 °C	Eh (mV) (référence Ag/AgCL)	O2 dissous (%)
Campagne 1	Eau avant purge (t0)	1.41	3	7.2	17.5	650	223	69.7
	Eau après purge (t0)		3	7.2	-	613	167	61.4
	Eau avant purge (t final)	1.45	3	7.1	16.7	735	214	33.4
	Eau après purge (t final)		3	7.2	14	794	208	61
Campagne 2	Eau avant purge (t0)	1.40	3	7.2	14.7	782	259	47
	Eau après purge (t0)		3	7.2	14.1	780	236	59
	Eau avant purge (t final)	1.46	3	7.2	13.4	599	203	46
	Eau après purge (t final)		3	7.2	13.3	594	168	66
Campagne 3	Eau avant purge (t0)	1.46	3	7.2	13.4	599	203	46
	Eau après purge (t0)		3	7.2	13.3	594	168	66
	Eau avant purge (t final)	1.34	3	7.2	12.9	776	226	46
	Eau après purge (t final)		3	7.2	12.5	771	229	57
Campagne 4	Eau avant purge (t0)	1.34	3	7.2	12.9	776	226	46
	Eau après purge (t0)		3	7.2	12.5	771	229	57
	Eau avant purge (t final)	1.4	3	7.4	12.3	753	191	56
	Eau après purge (t final)	1.4	3	7.2	11.8	758	202	61

Tableau 6 : Paramètres physico-chimiques de l'eau prélevée à 3 m avant et après purge.

3.2. SPMD/COMPOSÉS ORGANIQUES HYDROPHOBES

Au cours de la première campagne des composés organiques hydrophobes (HAP, pesticides organophosphorés-POP & organochlorés- POC, produits phytosanitaires) ont été recherchés. Aucun composé n'a été retrouvé dans les échantillons d'eau. Les résultats sont présentés en Annexe 10.

Afin d'effectuer un screening de ces molécules et de voir s'il est possible de les détecter par accumulation sur des échantillonneurs passifs, des SPMD ont été déployés au cours de la première campagne. Le Tableau 7 présente les quantités de composés accumulées sur les SPMD déployés ainsi que sur un SPMD blanc terrain. En comparant les résultats obtenus entre le blanc terrain et les SPMD exposés, on constate l'absence d'accumulation significative de ces composés.

Composés hydrophobes (HAP, POP, POC phytosanitaires)	LQ (ng/SPMD)	SPMD blanc	SPMD 1_2 m	SPMD 2_2 m	SPMD 1_4,5 m	SPMD 2_4,5 m
2,4 DDD	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
2,4 DDE	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
2,4 DDT	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
4,4' DDD	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
4,4' DDE	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
4,4' DDT	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Acénaphylène	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Aldrine	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Anthracène	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Antraquinone	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Benzo (a) anthracène	10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Benzo (a) pyrène	70	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Benzo (b) fluoranthène	70	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Benzo (ghi) pérylène	10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Benzo (k) fluoranthène	70	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Biphényl	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Cadusafos	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Captan	100	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Chlorfenvinphos	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Chlorothalonyl	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Chlorpyrifos méthyl	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Chlorpyrifos éthyl	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Chrysène	10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Clomazone	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Diazinon	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dibenzo (ah) anthracène	10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dichlorvos	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dicofol	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dieldrine	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Diméthachlore	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Diméthoate	100	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Disulfoton	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Endosulfan I	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Endosulfan II	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Endrine	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ethofumésate	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ethoprophos	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Fenpropidine	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Fenthion	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Fluoranthène	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Fluorène	5	< LQ	< LQ	< LQ	7	7
Flurochloridone	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Fénitrothion	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Heptachlore	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Heptachlore époxyde cis+trans	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Hexachlorobenzène	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Indeno pyrène	10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Isazophos	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Malathion	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Méfénacet	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Oxadiazon	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Parathion méthyl	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Parathion éthyl	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Pendiméthaline	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Phénanthrène	5	7	7	13	10	9
Propoxur	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Pyrimethanil	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Pyrène	5	< LQ	< LQ	8	< LQ	< LQ
Terbuphos	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Trifluraline	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
alpha HCH	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
beta HCH	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
delta HCH	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
epsilon HCH	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
gamma HCH (lindane)	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

Tableau 7 : Quantités de composés hydrophobes accumulés sur les SPMD (ng/SPMD).

On en conclut que ces composés ne sont pas présents dans l'eau souterraine puisque l'on ne les détecte pas même après accumulation. Ces composés ne seront donc pas recherchés lors des prochaines campagnes.

3.3. PDBS/COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS (COV)

3.3.1. Campagne 1 et Campagne 2

COV détectés et quantifiés dans les eaux avant et après purge et les PDBs

Les résultats obtenus sur les COV sont présentés en Annexe 6. Le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** compare les concentrations en COV mesurées dans l'échantillon d'eau prélevé à 3m avant et après purge à la fin des campagnes 1 et 2 avec les teneurs mesurées dans les PDBs.

Campagne 1

Concentration (µg/L)	Eau avant purge	Eau après purge	PDBS 2m_1	PDBS 2m_2	PDBS 4,5m_1	PDBS 4,5m_2
1,1 Dichloroéthène	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)
1,2 dichloroéthène CIS	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)
Chloroforme	4,10	5,50	3,00	2,90	4,80	4,70
1,1,1-trichloro-éthane	<0,5(d)	<0,5(d)	<0,5(d)	<0,5(d)	<0,5(d)	<0,5(d)
Trichloroéthylène	0,86	1,61	<0,5 (d)	<0,5 (d)	1,06	1,11
Toluène	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)
Tétrachloroéthylène	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)

Campagne 2

Concentration (µg/L)	Eau avant purge	Eau après purge	PDBS 2m_1	PDBS 2m_2	PDBS 4,5m_1	PDBS 4,5m_2
1,1 Dichloroéthène	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)
1,1-dichloro-éthane	<0,25 (d)	<0,25 (d)	<0,25 (d)	<0,25 (d)	<0,25 (d)	<0,25 (d)
1,2 dichloroéthène CIS	0,49	0,65	0,39	0,32	0,433	0,49
Chloroforme	4,42	5,28	3,72	3,64	4,781	4,38
1,1,1-trichloro-éthane	0,79	0,94	0,70	0,65	0,857	0,74
Trichloroéthylène	1,20	1,70	0,87	0,83	1,10	1,15
Toluène	1,08	0,70	<0,25 (nd)	<0,25 (d)	<0,25 (nd)	<0,25 (nd)
Tétrachloroéthylène	0,47	0,68	0,26	0,26	0,41	0,45

LQ : limite de quantification
d : composé détecté mais < LQ
nd : non détecté

Tableau 8 : Concentrations en COV dans les eaux et les PDBs à la fin des campagnes 1 et 2.

On constate que :

- des COV sont présents à des teneurs relativement faibles (inférieures à 5,5 µg/L),
- 7 COV sont détectés parmi la cinquantaine de COV recherchés,
- les mesures obtenues par les PDBs sont répétables à 2 m et à 4,5 m,
- une légère stratification dans la colonne d'eau est présente. Pour le chloroforme et trichloroéthylène ou tétrachloroéthylène (les moins volatils parmi les COV détectés) pour la campagne 2, les concentrations sont légèrement plus importantes à 4,5 m,
- le toluène détecté par échantillonnage ponctuel n'est pas retrouvé dans les PDBs (campagne 2),

- notons que le nombre de molécules quantifiés est supérieur lors de la campagne 2 étant donné que la limite de quantification de la technique analytique a pu être abaissée.

La Figure 4 compare les concentrations en COV mesurées par les 2 types d'échantillonnage (classique et PDBs). Les barres d'erreur sur les moyennes de PDBs représentent l'intervalle de confiance de la moyenne (écart-type sur les réplicats de PDBs multiplié par t/racine (n) (avec t facteur de Student pour alpha = 0,05 et n le nombre de réplicats).

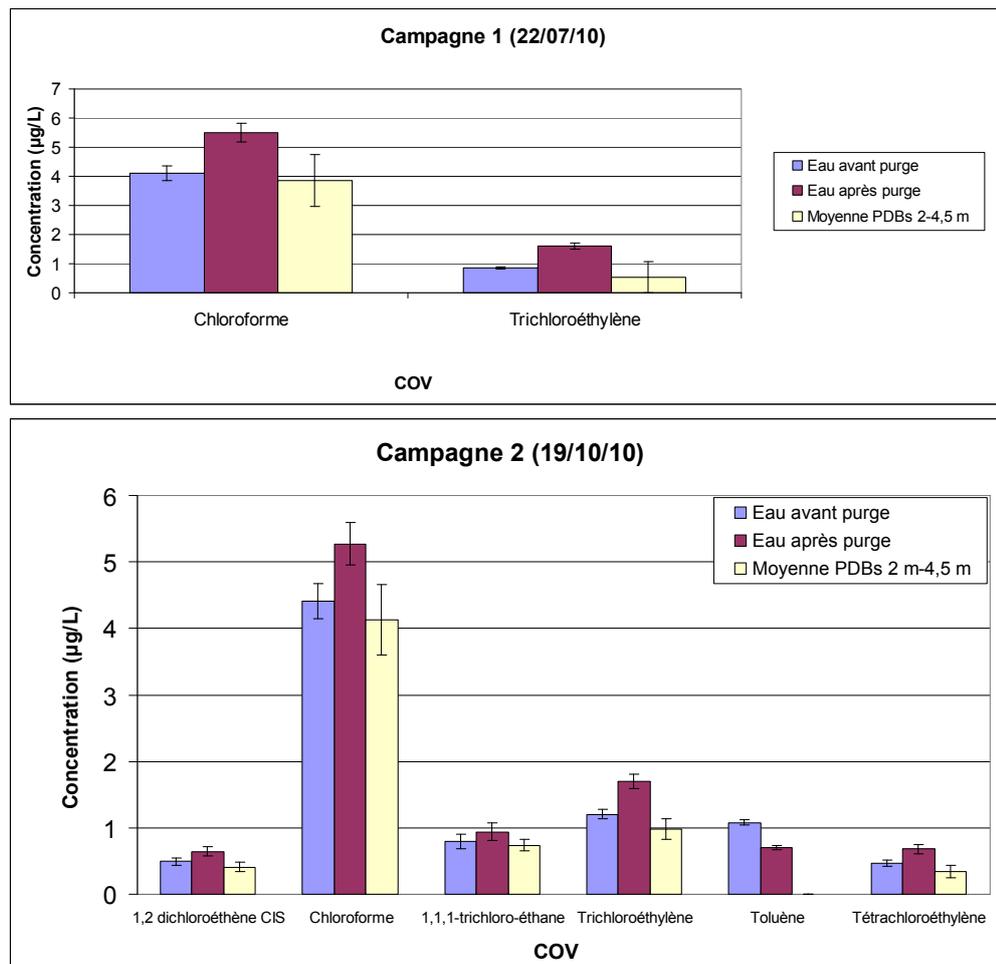


Figure 4 : Comparaison des concentrations en COV mesurées dans les eaux et les PDBs au cours des campagnes 1 et 2.

On constate que :

- les concentrations en COV après la purge sont supérieures à celles mesurées avant la purge mis à part pour le toluène,

- les concentrations mesurées avec les PDBs (moyenne des concentrations mesurées à 2 et 4,5 m) sont en bonne adéquation avec celles mesurées dans les échantillons d'eau en particulier ceux prélevés avant purge.

Remarque : L'analyse ayant été réalisée sur un seul échantillon d'eau, les barres d'erreur pour les échantillons d'eau correspondent à ± 2 fois l'écartype moyen de répétabilité classiquement observé pour différentes eaux naturelles dopées

• COV détectés et quantifiés dans les eaux avant la purge du puits uniquement

Parmi les COV mesurés, le chlorure de vinyle et le chlorure de méthylène (dichlorométhane) ont été détectés dans l'échantillon d'eau avant purge et dans les PDBs lors de la campagne 1 (Tableau 9).

Concentration ($\mu\text{g/L}$)	Eau avant purge	Eau après purge	PDBS 2m_1	PDBS 2m_2	PDBS 4,5m_1	PDBS 4,5m_2
Chlorure de vinyle	1,95	<1(d)	3,00	2,78	1,65	1,48
Chlorure de méthylène	5,20	<0,5 (d)	11,50	11,10	4,60	4,20

Tableau 9 : Concentrations en chlorure de vinyle et de méthylène dans les eaux et les PDBs le 22 juillet.

L'absence de ces composés après purge laisse supposer que :

- soit le chlorure de vinyle et le chlorure de méthylène sont présents de la nappe et s'accumulent dans la colonne d'eau. Cependant le prélèvement d'eau avec la pompe twister entraîne la perte de ces composés du fait de leur grande volatilité,
- soit le chlorure de vinyle provient du tubage PVC du piézomètre,
- soit le chlorure de vinyle provient de la chaîne PVC utilisée pour déployer les échantillonneurs passifs.

Dans les deux derniers cas, la détection de ces composés par les PDBs constituerait un biais par rapport à l'objectif de prélever un échantillon représentatif de la masse d'eau. Dans le premier cas, il s'agirait d'un avantage important des PDBs par rapport à l'échantillonnage classique. Lors de la deuxième campagne, des mesures avant déploiement des échantillonneurs passifs (pas de chaîne dans le piézomètre) ainsi qu'un système de prélèvement perturbant peu l'échantillon (pas de perte de composé), ont été testés afin d'identifier la cause de la présence de ces composés.

Aussi, des prélèvements ponctuels à l'aide de la pompe péristaltique et d'un préleveur sous pression (bouteille inox, Figure 5) sont réalisés à 3 m, avant le déploiement des échantillonneurs passifs lors de la campagne 2. La bouteille en inox est mise sous pression et placée à 3 m. La pression est ensuite relâchée afin que l'eau pénètre dans la bouteille. Le préleveur est ensuite remis sous pression, ce qui empêche toute nouvelle intrusion d'eau dans le préleveur lors de sa remontée. Cette technique permet un échantillonnage associé à une faible perturbation du milieu.



Figure 5 : Préleveur de niveau.

Le Tableau 10 présente les résultats obtenus avant et après purge pour les deux systèmes de prélèvements. On constate que :

- les deux systèmes de prélèvements donnent des résultats similaires, seul le prélèvement avec la pompe twister sera par la suite utilisé,

Concentration (µg/L)	Eau avant purge (pompe)	Eau avant purge (bouteille inox)	Eau après purge (pompe)	Eau après purge (bouteille inox)
Chlorure de vinyle	<1 (nd)	<1 (nd)	<1 (nd)	<1 (nd)
Chlorure de méthylène	<0,5 (nd)	<0,5 (nd)	<0,5 (nd)	<0,5 (nd)
1,1 Dichloroéthène	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)
1,1-dichloro-éthane	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)	<0,5 (d)
1,2 dichloroéthène CIS	<0,5 (nd)	<0,5 (nd)	0,7	0,6
Chloroforme	4,7	4,4	5,1	5,3
1,1,1-trichloro-éthane	1,0	0,9	1,0	1,0
Trichloroéthylène	1,3	1,2	1,6	1,5
Toluène	0,5	<0,5 (nd)	0,6	<0,5 (nd)
Tétrachloroéthylène	0,5	0,5	0,6	0,7

LQ : limite de quantification

d : composé détecté mais < LQ

nd : non détecté

Tableau 10 : COV détectés et quantifiés au début de la campagne 2.

- quel que soit l'échantillon, le chlorure de vinyle et le chlorure de méthylène ne sont pas détectés. Ceci laisse donc supposer que le chlorure de vinyle détecté lors de la première campagne proviendrait d'un relargage de la chaîne en PVC. En effet, le chlorure de vinyle constitue le monomère du PVC et le chlorure de méthylène est utilisé dans les colles et adhésifs de polymères comme le plexiglas ou les PVC ou pour le nettoyage/décapage/dégraissage de métaux et de plastique. Il n'a pas été possible au cours des essais de réaliser des tests en laboratoire pour confirmer cette hypothèse mais cela doit être envisagé a posteriori. Ces deux composés ne sont donc pas présents dans la nappe et seront suivis à titre indicatif. Il a été

envisagé de choisir une autre chaîne pour le déploiement des échantillonneurs passifs. Cependant, le suivi des métaux lors des campagnes ne nous permet pas d'utiliser une chaîne métallique. Le chlorure de vinyle et de méthylène n'étant pas présents dans les échantillons d'eau après purge, on en conclut que ces composés ne sont pas présents dans la nappe. Les PDBs fonctionnant à l'équilibre, ils ne sont pas susceptibles de permettre d'accumuler des composés non détectés par la mesure classique. En conséquence, les deux composés en question ont seulement été suivis à titre indicatif (Annexe 6).

3.3.2. Campagne 3 et Campagne 4

Le Tableau 11 compare les concentrations en COV mesurées dans l'échantillon d'eau prélevé à 3 m avant et après purge à la fin des campagnes 3 et 4 avec les teneurs mesurées dans les PDBs. De manière générale, des résultats similaires à ceux obtenus lors des campagnes 1 et 2 sont obtenus (COV identiques à ceux identifiés lors des précédentes campagnes, bonne répétabilité).

En revanche, les concentrations avant et après purge pour la campagne 4 sont significativement différentes en particulier pour le chloroforme et le trichloroéthylène.

Campagne 3

Concentration (µg/L)	Eau avant purge	Eau après purge	PDBS 2m_1	PDBS 2m_2	PDBS 4,5m_1
1,1 Dichloroethene	0,31	0,43	<0,25(d)	<0,25(d)	0,40
1,1-dichloro-éthane	<0,25 (nd)	0,30	<0,25(d)	<0,25(d)	0,26
1,2 dichloroéthène CIS	0,41	0,61	<0,25(d)	<0,25(d)	0,49
Chloroforme	3,96	5,42	2,15	2,18	4,93
1,1,1-trichloro-éthane	0,74	0,98	0,40	0,39	0,91
Trichloroéthylène	1,16	1,71	0,51	0,51	1,46
Toluène	0,61	0,42	<0,25 (nd)	<0,25 (nd)	<0,25 (nd)
Tétrachloroéthylène	0,50	0,65	<0,25(d)	<0,25(d)	0,54

Campagne 4

Concentration (µg/L)	Eau avant purge	Eau après purge	PDBS 2m_1	PDBS 2m_2	PDBS 5m_1	PDBS 5m_2
1,1 Dichloroéthène	<0,25 (d)	0,42	<0,25 (d)	<0,25 (d)	0,36	0,36
1,1-dichloro-éthane	<0,25 (d)	0,26	<0,25	<0,25 (d)	0,26	0,28
1,2 dichloroéthène CIS	<0,25 (d)	0,58	<0,25 (d)	<0,25 (d)	0,52	0,51
Chloroforme	2,22	5,43	1,96	2,10	4,66	4,88
1,1,1-trichloro-éthane	0,42	0,89	0,37	0,38	0,89	0,90
Trichloroéthylène	0,56	1,73	0,51	0,47	1,42	1,47
Toluène	0,41	<0,25 (d)	<0,25 (nd)	<0,25 (nd)	<0,25 (nd)	<0,25 (nd)
Tétrachloroéthylène	0,26	0,70	<0,25 (d)	<0,25 (d)	0,55	0,54

LQ : limite de quantification

d : composé détecté mais < LQ

Tableau 11 : Concentrations en COV dans les eaux et les PDBs à la fin des campagnes 3 (résultat sur 1 seul PDBs à 5m, le flacon du réplicat n' a pas été convenablement bouché) et 4.

La Figure 6 compare les concentrations en COV mesurées par les 2 types d'échantillonnage (prélèvement et PDBs). Les barres d'erreur sur les moyennes de PDBs représentent l'intervalle de confiance de la moyenne (écart-type sur les réplicats de PDBs multiplié par t/racine (n) (avec t facteur de Student pour alpha = 0.05 et n le nombre de réplicats). On constate que :

- les concentrations en COV après la purge sont supérieures à celles mesurées avant la purge, en particulier pour la campagne 4 (facteur de 2 à 3) mis à part pour le toluène,
- les concentrations mesurées avec les PDBs (moyenne des concentrations mesurées à 2 et 4,5 m) sont en bonne adéquation avec celles mesurées dans les échantillons d'eau en particulier avec ceux prélevés avant purge.

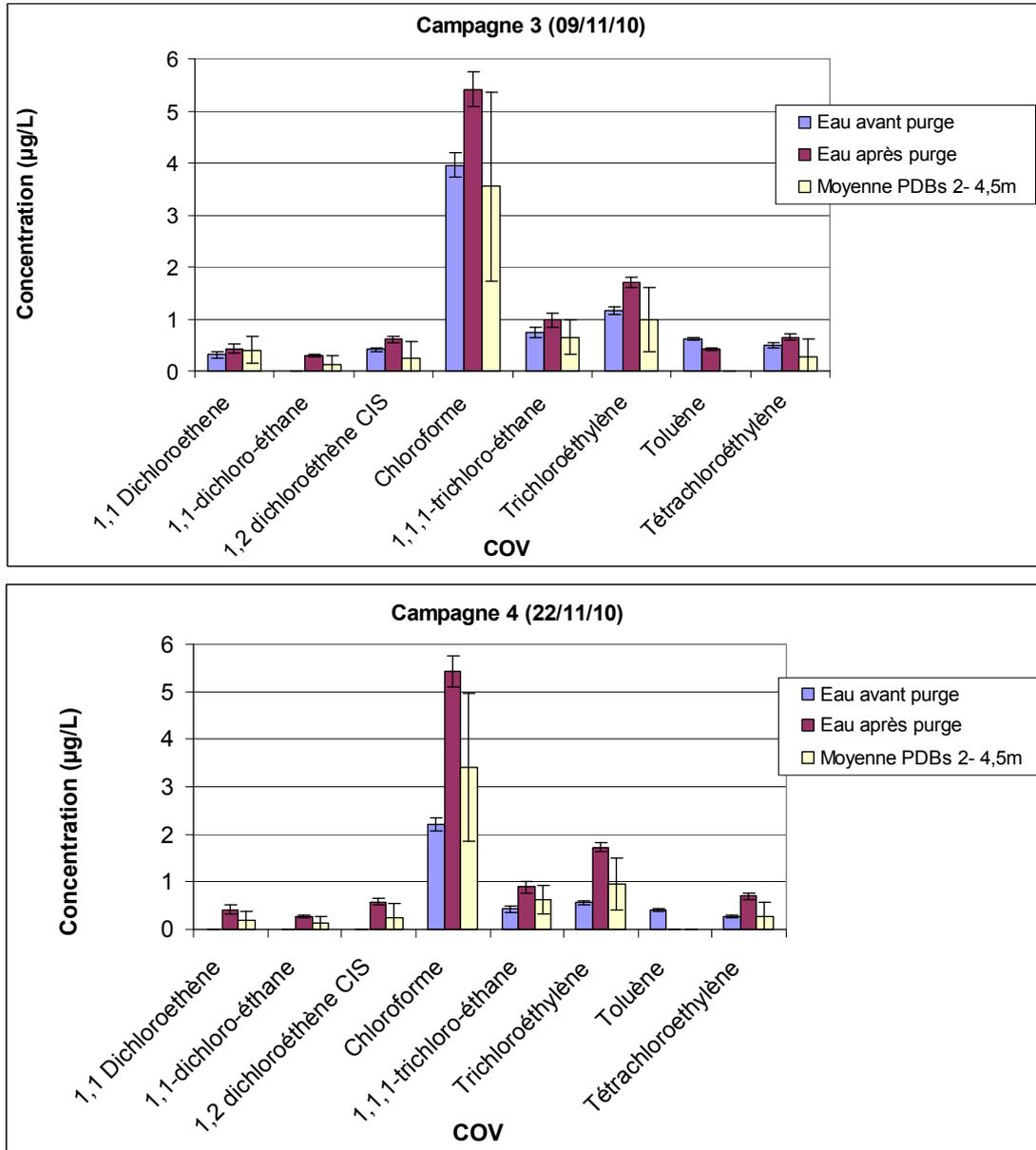


Figure 6 : Comparaison des concentrations en COV mesurées dans les eaux et les PDBs au cours des campagnes 3 et 4.

3.3.3. Synthèse des 4 campagnes

La Figure 7 présente les concentrations mesurées par échantillonnage passif et par prélèvement ponctuel à 3 m (avant et après purge) au cours des 4 campagnes. Rappelons que les PDBs n'ont pas été positionnés à la même profondeur que celle à laquelle le prélèvement ponctuel est effectué (3 m) mais à deux hauteurs différentes (2 m et 4,5 m). On note que des concentrations de même grandeur à celles mesurées dans les échantillons d'eau au retrait des PDBs sont mesurées. Les concentrations mesurées à l'aide des PDBs sont plus proches des concentrations mesurées dans l'eau avant la purge. Ceci est bien en accord avec le fait que les PDBs se mettent en équilibre avec l'eau du piézomètre. Seul le toluène mesuré dans les échantillons d'eau n'est pas retrouvé dans les PDBs (composé qui pourtant peut être échantillonné par les PDBs).

En conclusion, les PDBs ont été déployés en duplicats à deux hauteurs pour la mesure des COV au cours des 4 campagnes. Cet échantillonneur passif fonctionne à l'équilibre, la concentration mesurée par les PDBs peut être comparée à la concentration mesurée dans l'eau au retrait des PDBs. Les différentes campagnes ont montré que :

- les teneurs en COV sont inférieures à 2 µg/L pour l'ensemble des COV considérés, à l'exception du chloroforme qui peut atteindre des concentrations de l'ordre de 5 µg/L. L'amélioration de la méthode analytique ITEX/GC/MS (abaissement de la limite de quantification) au cours des essais ont permis de suivre des concentrations très faibles en COV,
- une stratification des composés, avec des concentrations plus importantes en chloroforme, trichloréthylène et tétrachloroéthylène (les moins volatils) à 4,5 m qu'à 2 m est présente, résultant soit de l'arrivée d'eau de nature différente ou d'une répartition verticale des composés en fonction de leur volatilité (les plus légers migrant vers le haut),
- des concentrations comparables à celles mesurées dans les échantillons d'eau sont mesurées et en particulier avec les concentrations mesurées dans les échantillons d'eau avant purge,
- des composés non présents dans la nappe (chlorure de vinyle et de méthylène) sont présents dans le piézomètre, provenant vraisemblablement du matériel de déploiement utilisé (hypothèse à confirmer). Dans le cadre de campagnes de mesure exclusivement consacrées au COV, une chaîne métallique pourrait être utilisée.

Les essais réalisés montrent donc que les PDBs constituent des outils performants pour la mesure des COV dans les eaux souterraines. Ces échantillonneurs fonctionnant à l'équilibre permettent d'estimer la concentration en COV dans l'eau du piézomètre. Le principal avantage en comparaison à un prélèvement d'eau est la possibilité de les déployer à différentes hauteurs afin de mettre en évidence une stratification de pollution. Cependant, il existe quelques limitations liées à la représentativité de l'eau dans le piézomètre (sans purge) et au choix du matériel de déploiement de façon à ne pas induire une contamination du milieu.

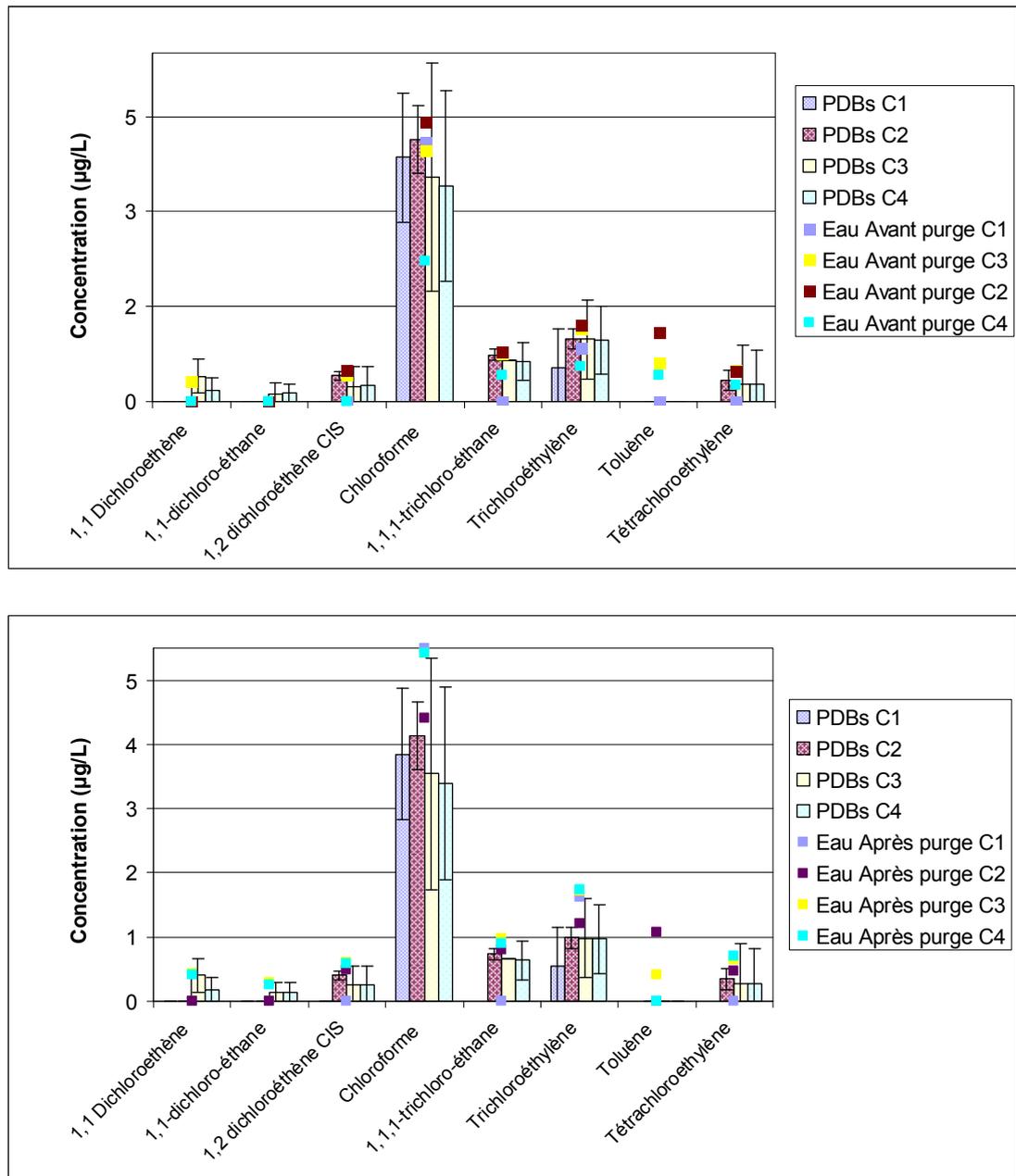


Figure 7 : Comparaison des concentrations en COV mesurées dans les eaux et les PDBs au cours des 4 campagnes.

3.4. POCIS /PESTICIDES POLAIRES

3.4.1. Concentration dans l'eau

Les Figure 8 et Figure 9 présentent les concentrations en pesticides mesurées dans les échantillons prélevés avant et après purge au début et à la fin de chaque campagne. L'ensemble des résultats est présenté en Annexe 7. On constate que :

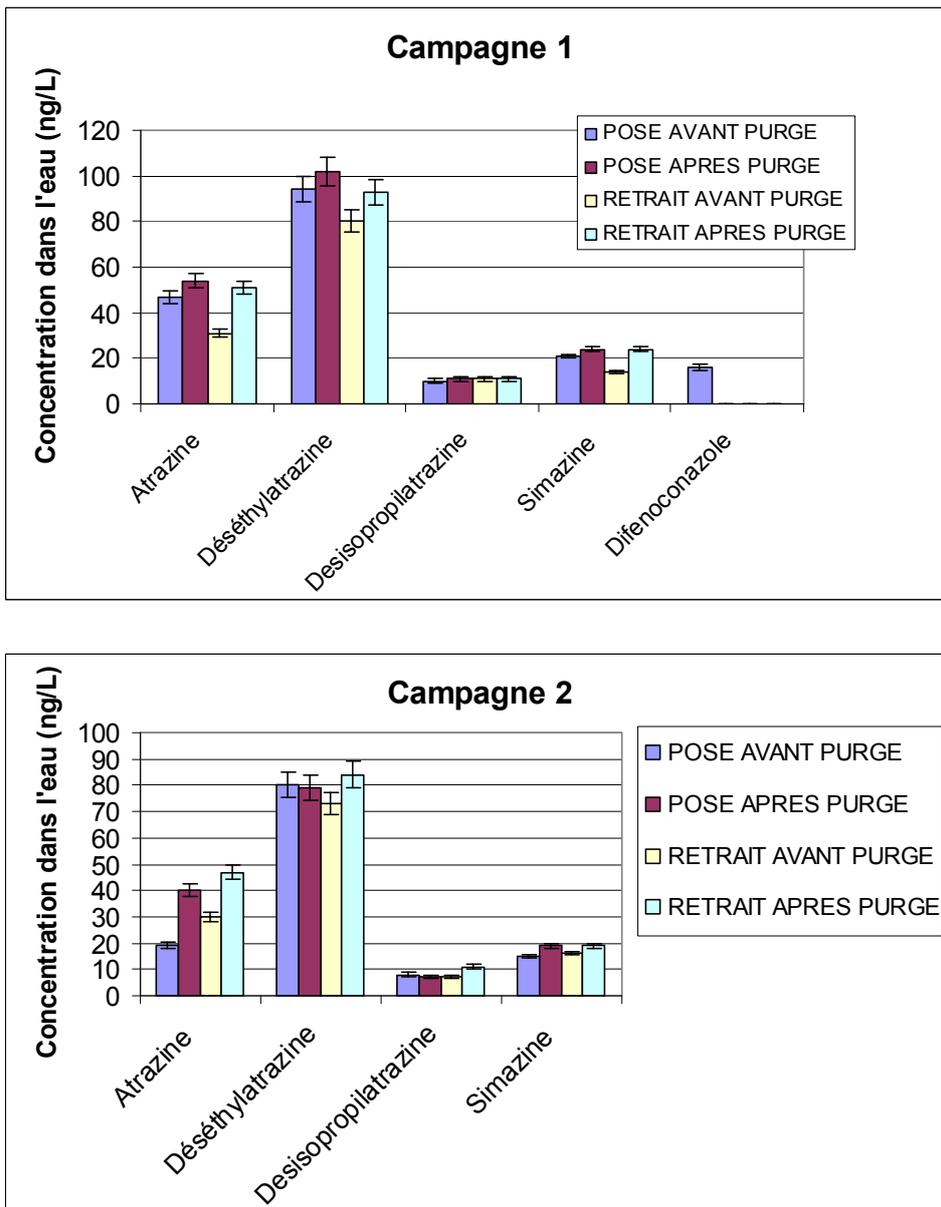


Figure 8 : Concentrations en pesticides polaires détectés dans les échantillons d'eau prélevés à t0 et tfinal au cours des campagnes 1 et 2.

- 5 pesticides sont détectés et présentent des teneurs relativement faibles (< 0.1 ug/L),
- les concentrations à la pose et au retrait des échantillonneurs passifs sont de même grandeur bien que l'on ait des valeurs plus importantes après la purge en particulier pour l'atrazine (campagnes 2, 3, 4) et la déséthylatrazine (campagnes 3 et 4). Dans ces derniers cas, l'eau du piézomètre n'est pas tout à fait représentative de la nappe.

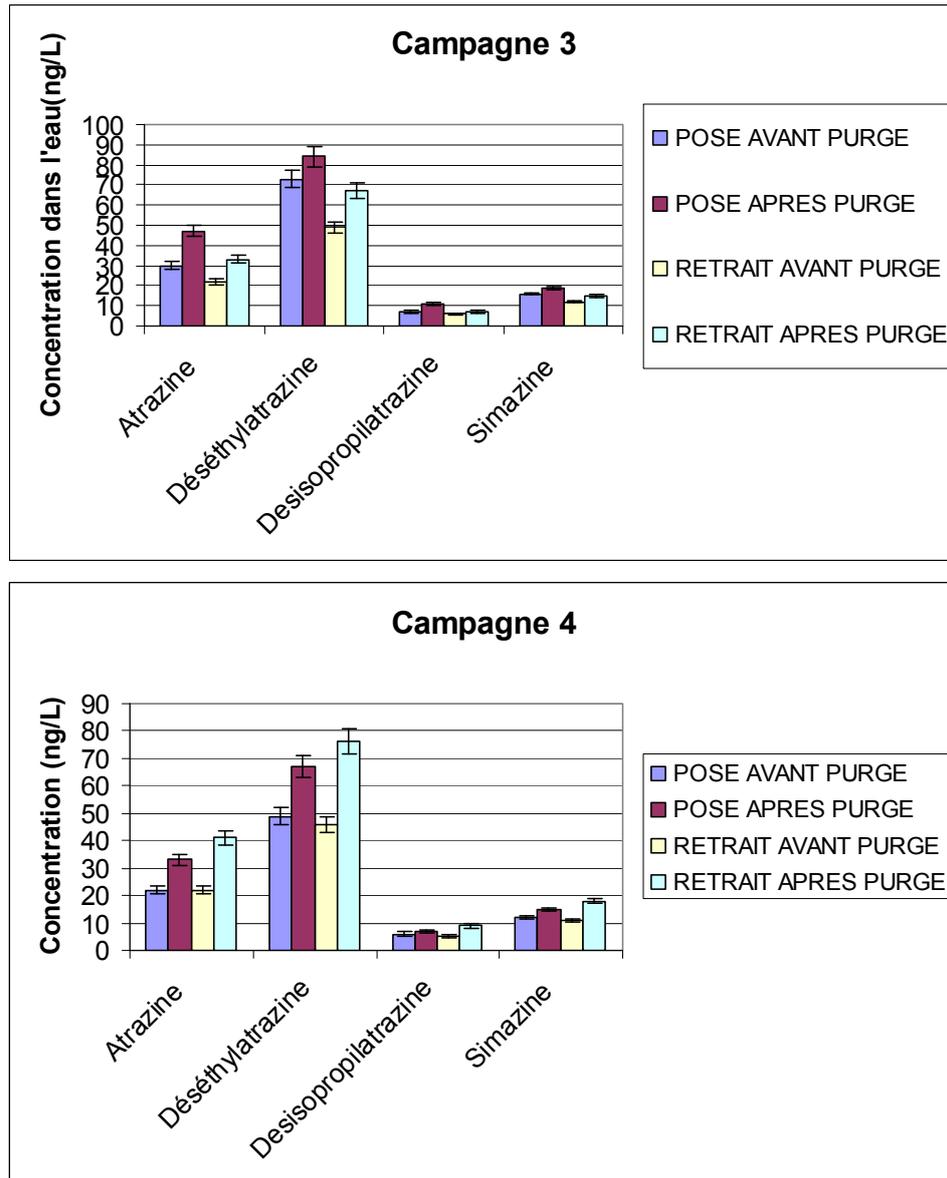


Figure 9 : Concentrations en pesticides polaires détectés dans les échantillons d'eau prélevés à t0 et tfinal au cours des campagnes 3 et 4.

Remarque : L'analyse ayant été réalisée sur un seul échantillon d'eau, les barres d'erreur correspondent à ± 2 fois l'écartype moyen de répétabilité habituellement observé pour différents échantillons d'une même eau.

3.4.2. Quantités accumulées par les POCIS au cours des 4 campagnes

Le Tableau 12 présente les quantités de pesticides polaires accumulées au cours des 4 campagnes à 2 et 4,5 m exprimées en ng/g (afin de s'affranchir de la variabilité de la quantité de phase d'un POCIS à l'autre : 200 à 300 mg).

Campagne 1

Composés (ng/g de POCIS)	Blanc	Pocis 2 2 m	Pocis 1 4,5 m	Pocis 2 4,5 m
ATRAZINE	< 8	18	91	95
DESETHYLATRAZINE	< 8	122	218	245
DESISOPROPYLATRAZINE	< 8	15	17	18
SIMAZINE	< 8	10	44	50

Campagne 2

Composés (ng/g de POCIS)	Blanc	Pocis 1 2 m	Pocis 2 2 m	Pocis 1 4,5 m	Pocis 2 4,5 m
ACETOCHLORE	< 8	< 8	< 8	< 8	< 8 (d)
ATRAZINE	< 8	12	9	22	22
DESETHYLATRAZINE	< 8	32	23	42	42
DESISOPROPYLATRAZINE	< 8	<8	< 8	< 8 (d)	< 8 (d)
SIMAZINE	< 8	<8 (d)	< 8 (d)	10	13
PROSULFOCARBE	<16	<16	< 16 (d)	< 16 (d)	< 16 (d)

d : composé détecté

Campagne 3

Composés (ng/g de POCIS)	Pocis 1 2 m	Pocis 2 2 m	Pocis 1 4,5 m	Pocis 2 4,5 m
ACETOCHLORE	< 8	< 8	< 8	< 8 (d)
ATRAZINE	26	23	30	53
DESETHYLATRAZINE	63	52	57	92
DESISOPROPYLATRAZINE	< 8 (d)	< 8 (d)	< 8 (d)	8
SIMAZINE	12	15	14	28
PROSULFOCARBE	<16 (d)	<16 (d)	<16 (d)	<16 (d)

d : composé détecté

Campagne 4

Composés (ng/g de POCIS)	Pocis 1 2 m	Pocis 2 2 m	Pocis 1 4,5 m	Pocis 2 4,5 m
ATRAZINE	114	144	72	74
DESETHYLATRAZINE	221	268	137	159
DESETHYLTERBUTHYLAZINE	<8 (d)	<8 (d)	<8	<8
DESISOPROPYLATRAZINE	13	21	<8 (d)	9
DIURON	<16 (d)	<16 (d)	<16	<16
PROPAZINE	<8	<8	<8 (d)	<8
SIMAZINE	53	66	31	35
PROSULFOCARBE	<16 (d)	<16 (d)	<16 (d)	<16 (d)

d : composé détecté

Tableau 12 : Quantités de pesticides polaires accumulées en ng/g lors des 4 campagnes (campagne 1 : 17 j ; campagne 2 : 14 j ; campagne 3 : 21 j ; campagne 4 : 13 j).

Les résultats sont présentés en Annexe 8. Lors de la campagne 1, à 2 m, un seul POCIS a pu être extrait et analysé correctement étant donné que le réplicat a été altéré (perte de phase). On constate que :

- les 4 pesticides polaires quantifiés dans les échantillons d'eau sont détectés,

- des composés non détectés sur les échantillons d'eau sont identifiés après accumulation sur les POCIS (le prosulfocarbe et l'acétochlore lors des campagnes 2, 3, 4, le diuron et la propazine),
- on note une stratification de la concentration en atrazine, déséthylatrazine et simazine, les quantités accumulées étant 2 à 4 fois plus importantes à 5 m qu'à 2 m lors de la campagne 1. Une hypothèse est que des eaux de nature différente arriveraient au niveau du piézomètre expliquant ces phénomènes de stratification. Une stratification inverse à celle de la campagne 1 est observée lors de la campagne 4, les quantités accumulées étant plus importantes à 2 m qu'à 4,5 m.

3.4.3. Synthèse

• Variation des concentrations dans l'eau

La Figure 10 présente les concentrations en pesticides mesurées dans l'eau au cours des 4 campagnes. Les concentrations en pesticides dans l'eau (aussi bien avant qu'après la purge) varient au cours des 4 campagnes. Les quatre pesticides présentent les mêmes profils de variations.

• Information qualitative fournie par les POCIS

Les POCIS ont été déployés en duplicats à deux hauteurs au cours des 4 campagnes. La mise en place des POCIS nous a permis de détecter (pas de quantification possible car les teneurs sont inférieures à la limite de quantification) des pesticides polaires non détectés lors de la mesure dans les échantillons d'eau tels que le prosulfocarbe, le diuron, la déséthylterbutylazine (Tableau 13). On note que certains composés n'ont pas été systématiquement détectés au cours des 4 campagnes.

Pesticides détectés	Eaux - Campagnes 1,2,3,4	POCIS campagne 1	POCIS campagne 2	POCIS campagne 3	POCIS campagne 4
ATRAZINE	+	+	+	+	+
DESETHYLATRAZINE	+	+	+	+	+
DESIOPROPYLATRAZINE	+	+	+	+	+
DESETHYTERBUTYLAZINE					+
SIMAZINE	+	+	+	+	+
DIFENOCONAZOLE	+(campagne 1 seulement)				
DIURON					+
PROPAZINE					+
PROSULFOCARBE			+	+	

Tableau 13 : Pesticides détectés au cours des 4 campagnes.

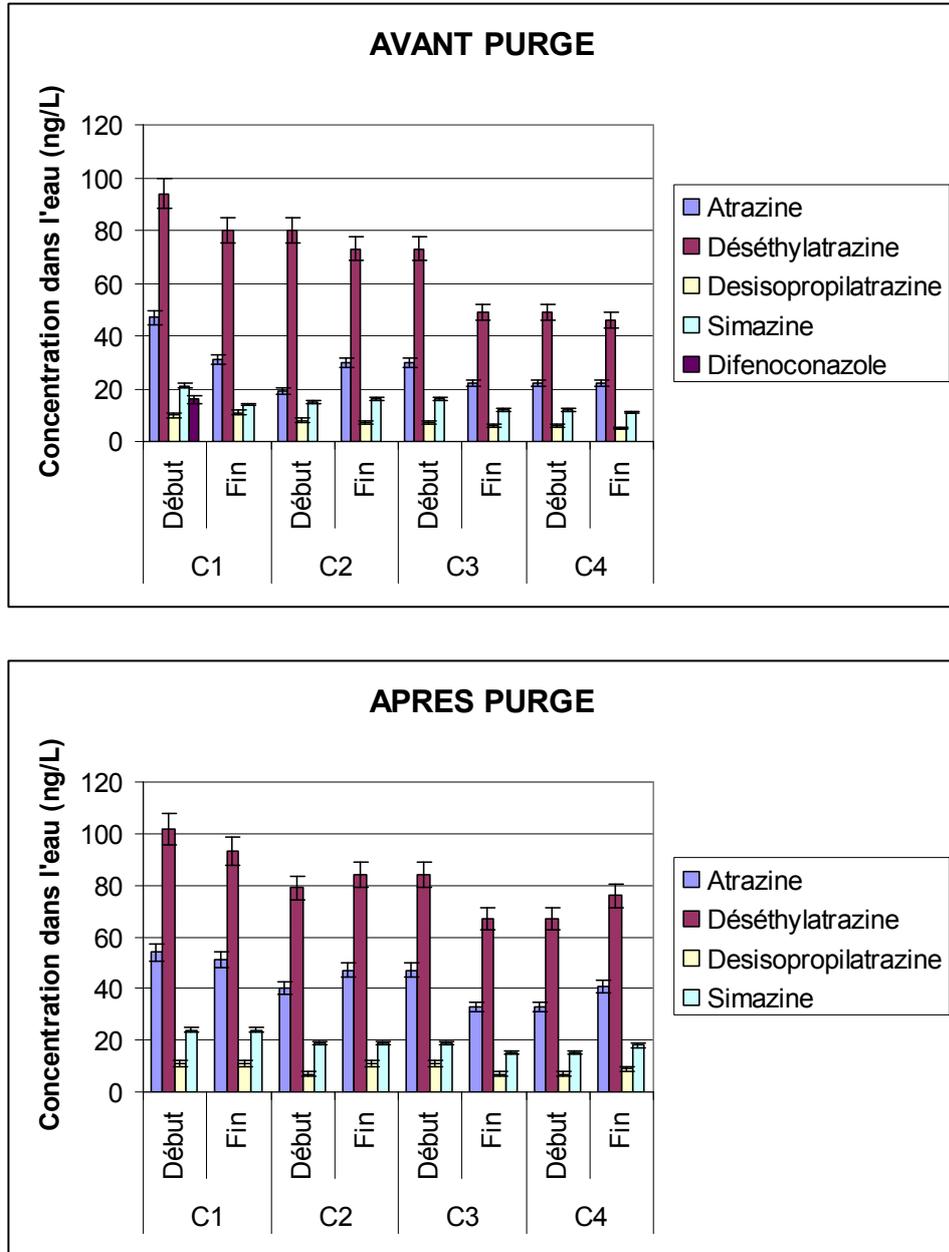


Figure 10 : Concentrations en pesticides mesurées dans l'eau au cours des 4 campagnes.

• **Information quantitative**

Pour les campagnes 1 et 4, une stratification de la concentration en pesticides a été observée. Afin de lisser ces différences, la Figure 11 présente les quantités moyennes accumulées sur les 4 POCIS au cours des 4 campagnes. Les barres d'erreur sur les moyennes de POCIS représentent l'intervalle de confiance de la moyenne (écart-type sur les répliqués de POCIS multiplié par $t/\text{racine}(n)$, avec t facteur de Student pour $\alpha = 0.05$ et n le nombre de répliquat).

On constate que pour les campagnes 1 et 4 (durées d'exposition de même grandeur), les quantités accumulées sont similaires. De même, concernant les campagnes 2 et 3, les quantités accumulées lors de la campagne 3 sont supérieures à celles accumulées lors de la campagne 2, la durée d'exposition étant plus importante. Si l'on considère l'ensemble des campagnes, on constate que les quantités accumulées ne sont pas reproductibles et ne sont pas proportionnelles au temps d'exposition (pour un milieu dont les concentrations varient peu en proportion des variations observées pour les POCIS). On remarque, cependant, que pour chaque pesticide, les quantités accumulées, quel que soit le pesticide sont plus importantes pour les campagnes 4, 1, 3, et 2).

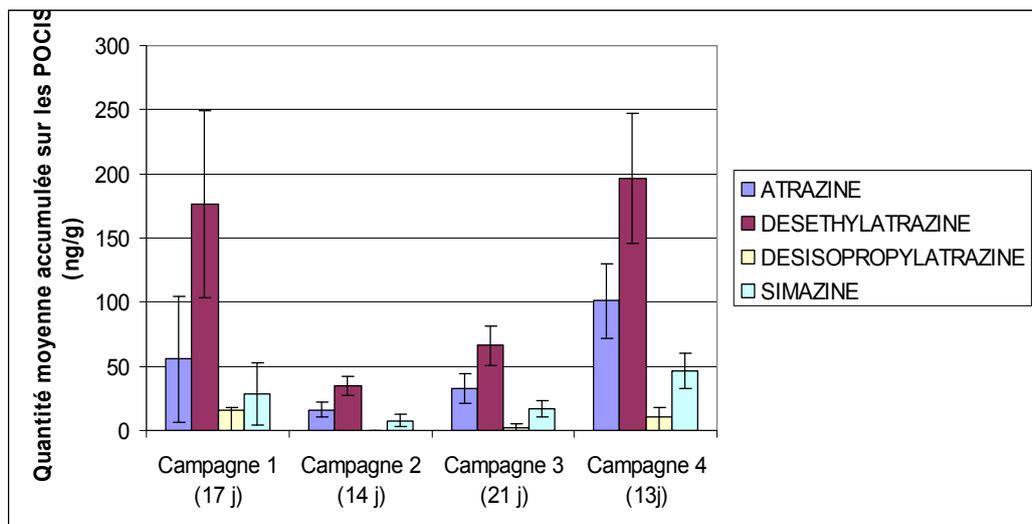


Figure 11 : Quantités moyennes de pesticides accumulées par les 4 POCIS au cours des 4 campagnes

• Estimation de la concentration moyenne intégrée sur le temps

La Figure 12 compare les concentrations moyennes intégrées sur le temps à celles mesurées dans l'eau au cours de chaque campagne en utilisant les taux d'échantillonnage de la littérature (Mazzela *et al.*, 2007). Ces taux d'échantillonnage sont déterminés au cours d'expérimentations en laboratoire, en conditions contrôlées et non statiques (le plus souvent des systèmes rotatifs sont utilisés) induisant des conditions de circulation d'eau proches de celles observées dans les eaux de surface. La concentration moyenne dans l'eau est calculée en moyennant les concentrations après purge en début et fin de campagne.

L'utilisation des taux d'échantillonnage de la littérature donne des concentrations moyennes intégrées sur le temps bien inférieures (4 à 50 fois selon les composés et les campagnes) à celles mesurées dans l'eau. Ceci laisse supposer que les taux d'échantillonnage de la littérature classiquement utilisés pour l'estimation d'une concentration moyenne intégrée sur le temps dans les eaux de surface, ne sont pas applicables au site pilote. La circulation trop faible des eaux semble limiter la capacité d'échantillonnage. Aussi, des taux d'échantillonnage spécifiques au piézomètre, en

supposant une accumulation linéaire en fonction du temps, ont été calculés à l'aide l'équation (3) à partir de la campagne 1 et utilisés pour le calcul de la concentration moyenne intégrée sur le temps lors des campagnes 2, 3, 4 :

$$R_s = m / (C_w * t) \quad (3)$$

avec m : masse moyenne accumulée à 2 et 4,5 m et C_w : concentration moyenne après purge dans l'eau entre le début et la fin de la campagne 1

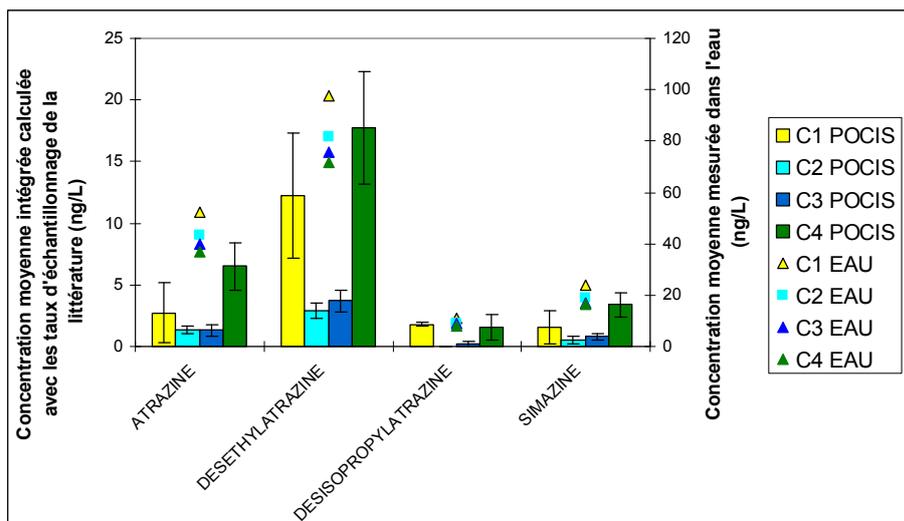


Figure 12 : Concentrations moyennes intégrées sur le temps (Rs littérature).

Les valeurs des taux d'échantillonnage sont présentées dans le Tableau 14.

Composé	Concentration moyenne mesurée dans l'eau après purge (ng/L) au cours de la campagne 1	Masse moyenne accumulée (2m - 4,5 m)	Rs (L/j/g de POCIS)
ATRAZINE	53	56	0,06
DESETHYLATRAZINE	98	176	0,11
DESIOPROPYLATRAZINE	11	16	0,09
SIMAZINE	24	28	0,07

Tableau 14 : Taux d'échantillonnage Rs calculés avec les données de la campagne 1.

La Figure 13 compare les concentrations moyennes intégrées sur le temps à celles mesurées dans l'eau au cours de chaque campagne, en utilisant les taux d'échantillonnage estimés lors de la campagne 1.

Les concentrations moyennes intégrées sur le temps varient d'une campagne à l'autre. Ceci est la conséquence des différences de quantités accumulées observées entre les campagnes de même durée. L'utilisation des taux d'échantillonnage estimés lors de la campagne 1 et appliqués aux autres campagnes montrent que les concentrations intégrées sur le temps sont 2 fois moins importantes que les concentrations mesurées dans l'eau pour les campagnes 2 et 3. À l'inverse, les concentrations moyennes

intégrées sont 2 à 3 fois supérieures aux concentrations mesurées dans l'eau pour la campagne 4.

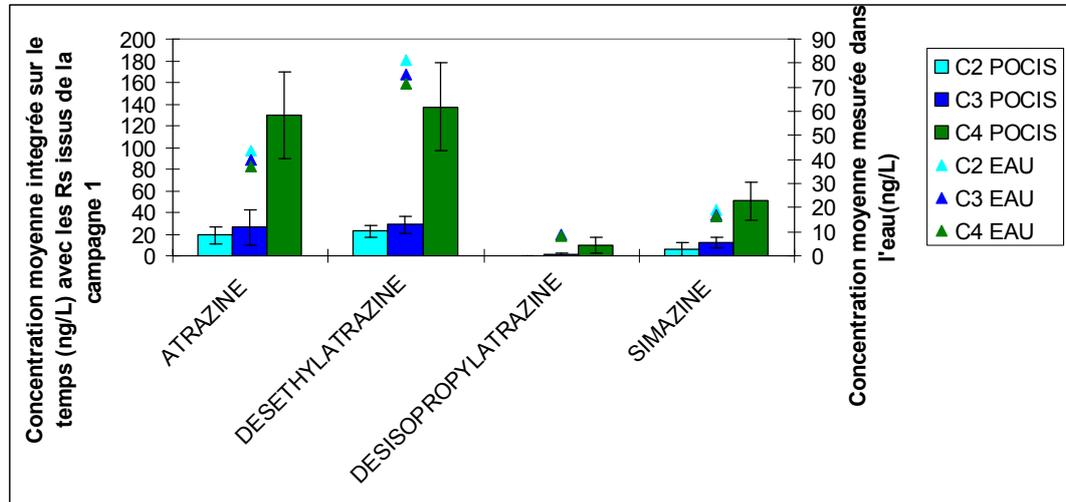


Figure 13 : Concentrations moyennes intégrées sur le temps (Rs de la campagne 1).

En conclusion, on observe tout d'abord que, dans les conditions des essais réalisés et sur ce site, les résultats des POCIS ne permettent pas de rendre compte des variations de concentrations du milieu et que par ailleurs les concentrations estimées avec les taux d'échantillonnage en eau de surface sont inférieures aux concentrations du milieu déterminées par l'approche classique (prélèvement ponctuel couplé à une analyse classique). Les taux d'échantillonnage classiquement utilisés pour des eaux de surface ne sont donc pas applicables dans le cas de ce site pilote. La non reproductibilité d'accumulation d'une campagne à l'autre, à durée d'exposition égale, ainsi que l'absence d'une accumulation plus importante pour une durée plus importante (campagne 3) alors que la concentration dans le milieu reste relativement constante, laisserait supposer que :

- la circulation de l'eau dans le piézomètre n'est pas suffisante pour assurer une concentration constante à la surface du POCIS : le POCIS devient alors un dispositif qui entraîne l'épuisement local de la concentration en pesticides autour du POCIS. Ce dernier échantillonnerait donc au fil du temps une eau appauvrie en pesticides puisque l'eau n'est pas suffisamment renouvelée à sa surface. Ceci est en accord avec le fait que les concentrations en pesticides avant purge (après pose d'échantillonneurs passifs) pour les campagnes 2, 3, 4 sont inférieures à celles mesurées après la purge ;
- la circulation de l'eau au cours des 4 campagnes n'a pas été constante. A posteriori, nous avons été informés que le forage à proximité du piézomètre avait été actionné pendant quelques jours pour des mesures de la qualité de l'eau. En revanche, nous sommes dans l'impossibilité de connaître précisément ces dates afin de corréler nos résultats avec ces événements.

Ces résultats sur le site étudié montrent donc des difficultés relativement importantes pour l'application des POCIS à la surveillance des pesticides. Ils semblent indiquer,

qu'avant utilisation d'échantillonneurs passifs, il faudrait vérifier que le piézomètre n'est pas sujet à des modifications de circulation dues à des opérations de pompage à proximité et que le renouvellement de l'eau à la surface de l'échantillonneur passif a lieu plus rapidement que l'accumulation des composés par l'échantillonneur. Ce dernier point pourrait probablement être vérifié :

- par des expérimentations en laboratoire simulant un piézomètre,
- en réalisant des cinétiques d'accumulation en fonction du temps, sur site « stable » c'est-à-dire une eau présentant une concentration en pesticides et une vitesse de circulation relativement constantes pour le piézomètre considéré,
- en effectuant une mesure sur un prélèvement réalisé à l'aide d'un préleveur de niveau à la profondeur de déploiement de l'échantillonneur passif afin de vérifier que la concentration à proximité de l'échantillonneur est bien représentative de la concentration dans la nappe.

L'utilisation de PRC (Performance Reference Compounds) pourrait permettre de s'affranchir d'éventuelles variations environnementales (circulation de l'eau par exemple) sous réserve que la circulation d'eau soit suffisante. Les PRC sont des substances similaires aux composés cibles (composés deutérés analogue aux polluants recherchés) non présentes dans le milieu à échantillonner. Ces composés sont placés dans la phase réceptrice de l'échantillonneur à une concentration connue, avant exposition, et sont rejetés de façon continue par l'échantillonneur. Cette perte des PRC se fait de la même façon que la capture des éléments ciblés sur la phase réceptrice, c'est-à-dire selon les mêmes conditions environnementales (température, turbulence...). À partir des constantes de désorption des PRC, il est possible de calculer les taux d'échantillonnage des polluants en tenant compte des conditions environnementales. L'introduction de composés deutérés, même à faibles teneurs, dans une eau souterraine susceptible d'être utilisée en tant qu'alimentation en eau potable, semble toutefois difficile.

3.5. POCIS /COMPOSÉS PHARMACEUTIQUES

3.5.1. Concentration dans les échantillons d'eau

L'Annexe 9 présente les concentrations en composés pharmaceutiques dans les échantillons d'eau avant et après purge au début et à la fin des 4 campagnes. Aucun des composés pharmaceutiques recherché n'a pu être quantifié dans les échantillons d'eau.

3.5.2. Quantités accumulées par les POCIS au cours des 4 campagnes

Le Tableau 15 et le Tableau 16 présentent les quantités accumulées sur les POCIS au cours des 4 campagnes. On constate que :

- les POCIS permettent de mettre en évidence la présence de composés non détectés par échantillonnage classique, à l'état de traces (la carbamazépine pour toutes les campagnes, le bromazépam et le sulfaméthoxazole pour les campagnes

2, 3, 4, le lorazépam pour les campagnes 2, 3, 4 et le diclofénac pour la campagne 4),

- une bonne répétabilité entre les duplicats est observée à l'exception du lorazépam lors de la campagne 4.

Campagne 1

Composés pharmaceutiques (ng/g POCIS)	LQ	Blanc	POCIS 2-2 m	POCIS1-4,5m	POCIS2-4,5m
acide fenofibrique	6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
alprazolam	6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
atenolol	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
bezafibrate	6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
bromazepam	7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Carbamazepine	4	<LQ	<LQ	<LQ	9
diazepam	2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diclofenac	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
ketoprofen	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
lorazepam	7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metoprolol	6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
oxazepam	2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propranolol	12	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
sulfamethoxazole	7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
trimethoprim	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
zolpidem	2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

Campagne 2

Composés pharmaceutiques (ng/g POCIS)	LQ	Blanc	POCIS 1-2 m	POCIS 2-2 m	POCIS1-4,5m	POCIS2-4,5m
acide fenofibrique	6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
alprazolam	6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ (d)
atenolol	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
bezafibrate	6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
bromazepam	7	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ
Carbamazepine	4	<LQ	9	8	14	12
diazepam	2	3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diclofenac	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
ketoprofen	8	<LQ	<LQ	<LQ (d)	<LQ	<LQ
lorazepam	7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metoprolol	6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
oxazepam	2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propranolol	12	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
sulfamethoxazole	7	<LQ	<LQ	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)
zolpidem	2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

d : composé détecté

Tableau 15 : Quantités de composés pharmaceutiques accumulées sur les POCIS (ng/g POCIS), campagnes 1 et 2.

Campagne3

Composés pharmaceutiques (ng/g POCIS)	LQ	POCIS 1-2 m	POCIS 2-2 m	POCIS1-4,5m	POCIS2-4,5m
acide fenofibrique	6	<LQ	<LQ	8	<LQ
alprazolam	6	<LQ	d(2)	<LQ	<LQ
atenolol	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
bezafibrate	6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
bromazepam	7	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ	<LQ
Carbamazepine	4	16	18	18	25
diazepam	2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diclofenac	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
ketoprofen	8	<LQ (d)	<LQ	<LQ	<LQ
lorazepam	7	8	7	12	<LQ (d)
metoprolol	6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
oxazepam	2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propranolol	12	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
sulfamethoxazole	7	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)
zolpidem	2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

d : composé détecté

Campagne4

Composés pharmaceutiques (ng/g POCIS)	LQ	POCIS 1-2 m	POCIS 2-2 m	POCIS1-4,5m	POCIS2-4,5m
acide fenofibrique	6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
alprazolam	6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ (d)
atenolol	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
bezafibrate	6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
bromazepam	7	<LQ (d)	<LQ	<LQ (d)	<LQ
Carbamazepine	4	14	19	12	10
diazepam	2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diclofenac	8	45	51	<LQ	3
ketoprofen	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
lorazepam	7	<LQ (d)	12	<LQ (d)	18
metoprolol	6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
oxazepam	2	<LQ	<LQ	<LQ (d)	<LQ (d)
propranolol	12	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
sulfamethoxazole	7	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)
zolpidem	2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

d : composé détecté

Tableau 16 : Quantités de composés pharmaceutiques accumulées sur les POCIS (ng/g POCIS), campagne 3 et 4.

3.5.3. Synthèse

- **Information qualitative**

Les POCIS déployés en duplicats à deux hauteurs au cours des 4 campagnes ont également été utilisés pour le suivi des composés pharmaceutiques. La mise en place des POCIS nous a permis de détecter des composés pharmaceutiques alors qu'aucun composé pharmaceutique n'a été détecté dans les échantillons d'eau (Tableau 17). On

note que certains composés n'ont pas été systématiquement détectés au cours des 4 campagnes.

Composés pharmaceutiques	Eaux - Campagnes 1, 2, 3, 4	POCIS campagne 1	POCIS campagne 2	POCIS campagne 3	POCIS campagne 4
ACIDE FENOFIBRIQUE				+	
CARBAMAZEPINE		+	+	+	+
BROMAZEPAM			+	+	+
SULFAMETHOXAZOLE			+	+	+
LORAZEPAM				+	+
DICLOFENAC					+
OXAZEPAM					+

Tableau 17 : Composés pharmaceutiques détectés au cours des 4 campagnes.

• Information quantitative

La Figure 14 présente les quantités moyennes accumulées (valeurs supérieures à la limite de quantification) sur les 4 POCIS au cours des 4 campagnes. Les barres d'erreur représentent l'intervalle de confiance de la moyenne (écart-type sur les répliquats de POCIS multipliant par t/racine (n) avec t facteur de student et n le nombre de répliquats).

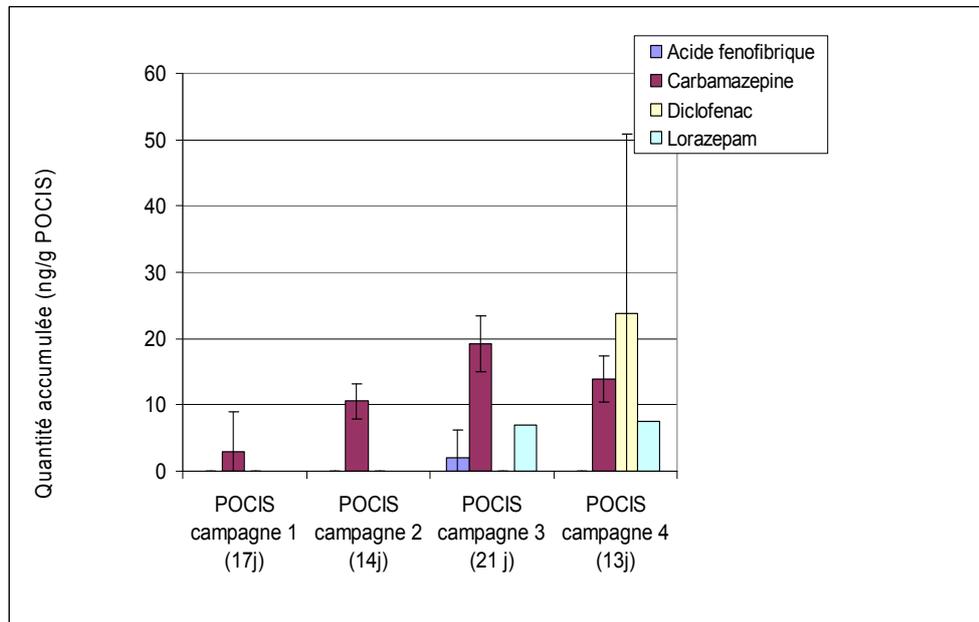


Figure 14 : Quantités moyennes de composés pharmaceutiques accumulées par les 4 POCIS au cours des 4 campagnes.

Les quantités accumulées en carbamazépine au cours des 4 campagnes sont cohérentes : les quantités accumulées lors des campagnes d'une durée de l'ordre de

14 jours (campagnes 1, 2 et 4) sont similaires et la quantité accumulée lors de la campagne de 21 jours est supérieure à celles des autres campagnes. La quantité en diclofénac accumulée lors de la campagne 4 est associée à une incertitude élevée du fait d'une mauvaise répétabilité de la quantité accumulée sur les 4 POCIS.

• **Estimation de la concentration moyenne intégrée sur le temps**

La Figure 15 présente les concentrations moyennes intégrées sur le temps en utilisant les taux d'échantillonnage de la littérature (Togola *et al.*, 2007). On constate que les concentrations moyennes en carbamazépine calculées sont faibles et relativement stables (0,5 ng/L) au cours des 4 campagnes. Cette valeur est en accord avec le fait que la carbamazépine n'ait pas été détectée dans les échantillons d'eau, puisqu'elle est inférieure à la limite de quantification de la méthode (ng/L). L'absence de composés quantifiés dans les échantillons d'eau ne permet pas d'estimer des taux d'échantillonnage spécifique au site ni de confronter les résultats obtenus par échantillonnage passif à ceux d'un prélèvement classique.

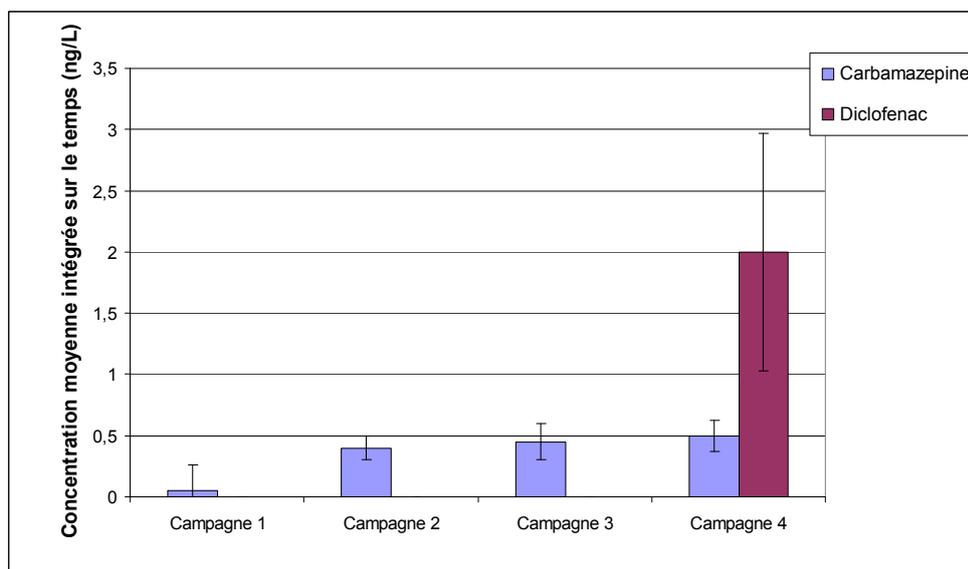


Figure 15 : Concentrations moyennes intégrées sur le temps en composés pharmaceutiques.

3.6. DGT/ MÉTAUX

3.6.1. Concentration dans les eaux et impact de la purge de l'ouvrage

Le tableau présente l'ensemble des résultats obtenus par échantillonnage classique (pompage) avant purge et après purge au début et à la fin de chaque campagne. Chaque valeur du tableau est la moyenne de trois résultats issus de l'analyse de 3 flacons différents. Les coefficients de variation sont obtenus à partir de ces 3 résultats.

	Al	V	Cr	Mn	Fe	Ni
	conc (ng/l) CV (%)					
Campagne 1	Début	516 0,2	236 7,1	221 11,8	2071 39,1	1159 1,6
	Après purge	502 2,6	250 16,2	35 62,3	807 63,2	839 3,5
Fin	Avant purge	<500	183 6,3	145 53,6	820 6,9	1640 7,8
	Après purge	<500	200 0,0	150 54,6	785 11,7	877 3,7
Campagne 2	Début	545 6,5	180 7,9	360 3,9	920 3,1	1480 6,7
	Après purge	595 1,2	230 0,0	55 12,9	725 20,5	1025 0,7
Fin	Avant purge	537 1,1	213 2,7	300 3,3	1440 12,2	3017 2,4
	Après purge	530 1,9	213 2,7	50 66,1	545 11,7	900 1,1
Campagne 3	Début	537 1,1	213 2,7	300 3,3	1440 12,2	3017 2,4
	Après purge	530 1,9	213 2,7	50 66,1	545 11,7	900 1,1
Fin	Avant purge	567 5,7	227 5,1	177 11,8	2677 15,0	2787 2,0
	Après purge	240 5,9	203 2,8	33 45,8	1030 18,0	843 0,7
Campagne 4	Début	567 5,7	227 5,1	177 11,8	2445 15,0	2787 2,0
	Après purge	240 5,9	203 2,8	33 45,8	1030 18,0	843 0,7
Fin	Avant purge	810 28,0	187 3,1	290 6,0	1787 5,4	12270 4,0
	Après purge	300 15,3	220 0,0	33 17,3	845 22,6	1063 1,4

	Co	Cu	Zn	Cd	Pb	U
	conc (ng/l) CV (%)					
Campagne 1	Début	947 14,2	7559 6,3	39 11,5	44 32,2	997 1,5
	Après purge	635 52,9	1726 9,8	6 10,2	16 16,1	999 1,3
Fin	Avant purge	445 27,0	4305 39,3	55 12,9	33 17,3	1093 2,8
	Après purge	280 12,9	1627 26,6	20 50,0	50 52,9	1107 1,0
Campagne 2	Début	435 4,9	2020 2,8	33 2,2	25 28,3	965 2,2
	Après purge	260 5,4	1070 4,0	8 0,0	10 0,0	985 0,7
Fin	Avant purge	583 6,9	5720 6,0	23 6,7	20 0,0	980 1,0
	Après purge	280 7,1	1653 13,8	6 16,7	20 86,6	1037 1,5
Campagne 3	Début	583 6,9	5720 6,0	23 6,7	20 0,0	980 1,0
	Après purge	280 7,1	1653 13,8	6 16,7	20 86,6	1037 1,5
Fin	Avant purge	403 6,2	4973 6,9	18 8,3	67 31,2	1043 0,6
	Après purge	243 27,4	1063 9,5	6 16,7	50 20,0	1067 0,5
Campagne 4	Début	403 6,2	4973 6,9	18 8,3	67 31,2	1043 0,6
	Après purge	243 27,4	1063 9,5	6 16,7	50 20,0	1067 0,5
Fin	Avant purge	137 4,2	11350 2,0	39 5,4	23 24,7	997 2,1
	Après purge	140 0,0	807 0,7	4 4,9	17 34,6	1013 0,6

Tableau 18 : Résultats obtenus par échantillonnage classique (pompage) avant purge et après purge au début et à la fin de chaque campagne.

Le tableau 8 permet de visualiser :

- les concentrations du milieu obtenues suivant les pratiques habituelles d'échantillonnage à l'installation et au retrait des échantillonneurs. Ceci permet de connaître les variations du milieu pendant l'exposition des DGT ainsi qu'au cours de la période couvrant les 4 campagnes,
- les concentrations obtenues à chaque intervention sur site avant et après purge. La différence entre ces concentrations donne une indication des variations de concentration du milieu dans lequel sont exposés les DGT. À leur installation, les DGT sont dans un milieu purgé et lors de leur retrait, la concentration du milieu est la concentration « avant purge »

Remarque : un problème analytique n'a pas permis pour la campagne 1 pour l'aluminium d'atteindre des limites de quantification identiques à celles des autres campagnes. Les résultats sont donc présentés comme « < 500 ng/l » pour cet élément dans cette campagne (retrait des DGT).

Les éléments V, Cr, Co, U présentent une très grande stabilité de concentration dans le milieu y compris « avant » et « après » purge. Pour les autres éléments les concentrations varient dans des proportions plus ou moins fortes. Pour Pb, Al, Cu les concentrations varient peu mais des effets systématiques de la purge semblent apparaître (Cu, Al). Des variations fortes de concentrations sont observées pour Ni, Fe et Zn. Sous réserve d'artefacts liés au système de pompage (pollution initiale du tuyau peu probable compte tenu des effets observés sur de nombreux réplicats et sur plusieurs campagnes), les DGT ne semblent pas exposés à un milieu stable en concentration pour ces éléments. Pour ces éléments, on peut faire l'hypothèse que des eaux de nature différente (ruissellement...) viennent contaminer localement le piézomètre et lui faire perdre sa représentativité par rapport à la masse d'eau à étudier. Ce point sera important dans l'optique de la comparaison des concentrations obtenues par DGT aux concentrations du milieu par échantillonnage classique. Pour ces derniers éléments la référence de la concentration « après purge » entraîne un biais.

3.6.2. Estimation de l'épaisseur de double couche

Comme décrit dans le paragraphe 2.3, une des difficultés potentielles d'application de la technique DGT en milieu souterrain est la faible agitation en comparaison de l'application des DGT en milieu de surface (cours d'eau par exemple). La théorie des DGT aboutit aux équations 1 et 2 du chapitre 2.3. Ces équations permettent d'exprimer la concentration dans le milieu en fonction de la masse de métal fixée sur le DGT. Dans ces équations, intervient l'épaisseur de la couche de gel diffusif contenue dans le DGT et à travers lequel les métaux migrent avant de se fixer sur la résine. Ces formules sont des approximations. L'épaisseur de la couche de diffusion présente à l'interface milieu-DGT est négligée dans les cas où le milieu est agité. En milieu peu agité, cette épaisseur augmente et peut devenir non négligeable devant l'épaisseur de la couche de gel diffusif (de l'ordre du mm).

L'annexe 3 décrit une méthode utilisée par certains auteurs pour déterminer l'épaisseur de cette « couche limite » en milieu peu agité. Cette méthode est basée sur l'utilisation

dans une même série d'expérimentation in situ, d'échantillonneurs DGT présentant des épaisseurs de gel diffusif variables.

Durant la campagne du 5 au 19 Octobre, une série de 3 échantillonneurs DGT ont été déployés en triplicats sur le site d'Aulnay. Les épaisseurs de couche diffuse de ces échantillonneurs sont les suivantes : 0.76, 1.18 et 1.95 mm. Les résultats ont été traités suivant les calculs présentés en Annexe 3. Pour chaque métal, les courbes $1/M = f(\Delta g)$ ont été tracées, M étant la quantité de métal fixée sur la résine et Δg étant l'épaisseur de la couche de gel diffusif. L'épaisseur de la couche limite est donnée par

$$\delta = \frac{b}{m} \left(\frac{D_w}{D_{gel}} \right)$$

avec D_w et D_{gel} les coefficients de diffusion respectivement dans l'eau et dans le gel.

Les estimations d'épaisseur de couche diffuse pour quelques métaux sont données dans le Tableau 19.

Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Cd	Pb
0.9	0.8	0.6	5	1.0	0.7	1.0	1.3	1.6	0.6

Tableau 19 : Estimation d'épaisseur de couche diffuse pour quelques métaux.

La résultat pour Fe semble anormalement surestimé et n'a pas été pris en considération. En moyenne l'estimation de cette couche supplémentaire de diffusion est de 1 mm.

Ces résultats montrent que sur ce site, l'épaisseur de la couche diffuse n'est plus négligeable par rapport à l'épaisseur de la couche de gel diffusif. Il y a donc lieu d'en tenir compte dans l'estimation des concentrations dans le milieu à partir des DGT. Le facteur multiplicatif à appliquer est d'environ 2 par rapport aux résultats de concentrations dans le milieu non corrigés de cette couche diffuse. Ce besoin de correction présente un inconvénient important pour une utilisation des DGT en milieu souterrain. En effet, la détermination de l'épaisseur de cette couche de diffusion demande une étude préalable impliquant la pose de multiples échantillonneurs. Il resterait à étudier l'étendue des variations de cette couche dans différents contextes souterrains.

Si l'épaisseur varie beaucoup d'un site à l'autre, cela renforcerait les difficultés d'application des DGT et il serait nécessaire d'avoir une estimation par site. Au contraire, dans le cas où les variations d'un site à l'autre seraient faibles, il pourrait être envisagé de définir plus précisément la correction moyenne à appliquer de façon générale sans besoin d'expérimentations supplémentaires par site. L'approche de calibration in situ en estimant l'épaisseur de couche diffuse a été utilisée plutôt que celle utilisée pour les POCIS à savoir l'utilisation des données de la campagne 1 (Tableau 14). En effet, utiliser la concentration mesurée dans l'eau comme valeur de référence de calibration reste une approche approximative, dans la mesure où la concentration dans l'eau n'est pas déterminée sur la même fraction que celle

échantillonnée par les échantillonneurs passifs : dans le cas des métaux, la concentration en métal dans l'eau est mesurée après filtration à 0,45 μm , or on ne connaît pas la fraction exacte échantillonnée par les DGT.

Il faut noter que dans un objectif de surveillance dans le temps (suivi en concentrations relatives), cette contrainte disparaît sous réserve que les conditions d'agitation du milieu sur le site considéré restent stables (hypothèse probable dans le cas d'absence d'opérations de pompage à proximité).

Les résultats seront donc corrigés par la suite en utilisant le facteur 2 mentionné plus haut.

3.6.3. Résolution spatiale

Les DGT sont des outils de petite taille (quelques cm) qui permettent de quantifier localement la présence de polluants. Dans des milieux peu agités ou stratifiés comme le sont beaucoup d'eaux souterraines, le déploiement de DGT permet de façon relativement simple d'accéder à la répartition verticale de concentrations en polluants.

Lors de la première campagne de mesure (Juillet 2010), deux séries de DGT ont été déployées en triplicats à deux niveaux (- 2 m et - 4,5 m). Dans le contexte de ce site, la hauteur d'eau est faible. En conséquence, les deux niveaux sont peu espacés mais les observations et le mode opératoire sont généralisables à d'autres contextes présentant des profondeurs plus importantes et où l'intérêt de réaliser une étude de stratification serait plus évident.

Les résultats sont donnés dans la Figure 16 et la Figure 17 (niveau haut en bleu et niveau bas en rose). Les barres d'erreur sont établies en estimant l'écart-type sur 3 réplicats de DGT et en multipliant par $t/\text{racine}(3)$ (avec t facteur de student $n = 3$) pour obtenir l'incertitude sur la moyenne calculée.

Compte tenu, pour cette première campagne, de variabilités élevées pour certains éléments, de faibles variations si elles existent seraient difficiles à observer. Des différences significatives semblent cependant évidentes pour Mn et à un degré moindre pour Cd. Ces différences seront en partie confirmées par l'exploitation des résultats obtenus par échantillonnage classique avant et après purge. Des différences entre ces deux situations seront observées pour ces 2 éléments ce qui laisse penser que des eaux de nature différente de l'eau de la nappe arrivent au niveau du piézomètre et que des phénomènes de stratification sont possibles. Des prélèvements d'eaux aux deux niveaux auraient permis de confirmer ce résultat. Il est également possible que les différences soient dues non pas à une qualité d'eau différente mais à une circulation d'eau différente entre les deux hauteurs.

De façon générale, les DGT peuvent donc être utilisés pour des comparaisons de concentrations à différentes profondeurs (identification de stratification, études hydrogéologiques...). Cette application est plutôt liée à des études ou activités de recherche destinées à la caractérisation de masse d'eau ou de contextes hydrogéologiques particuliers qu'aux programmes de surveillance DCE.

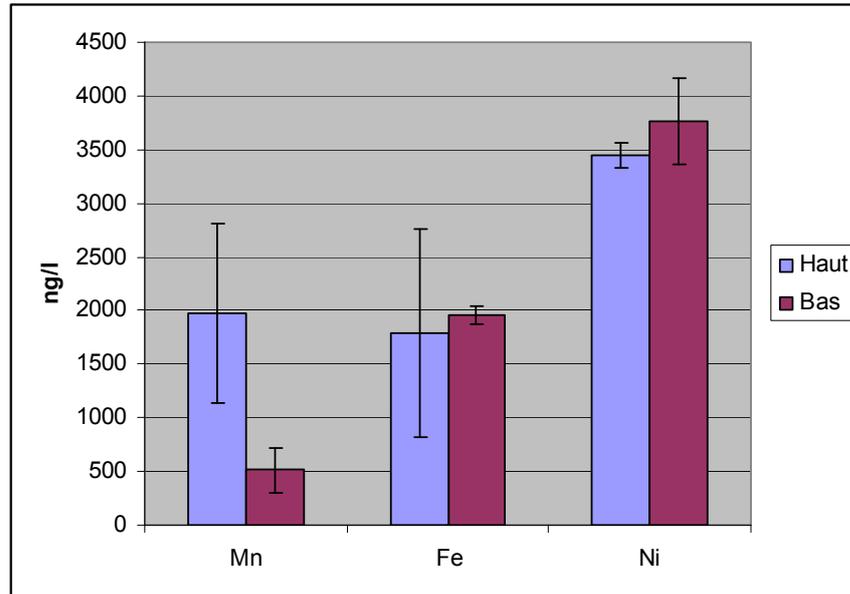


Figure 16 : Concentrations en Mn, Fe, Ni estimées à l'aide des DGT.

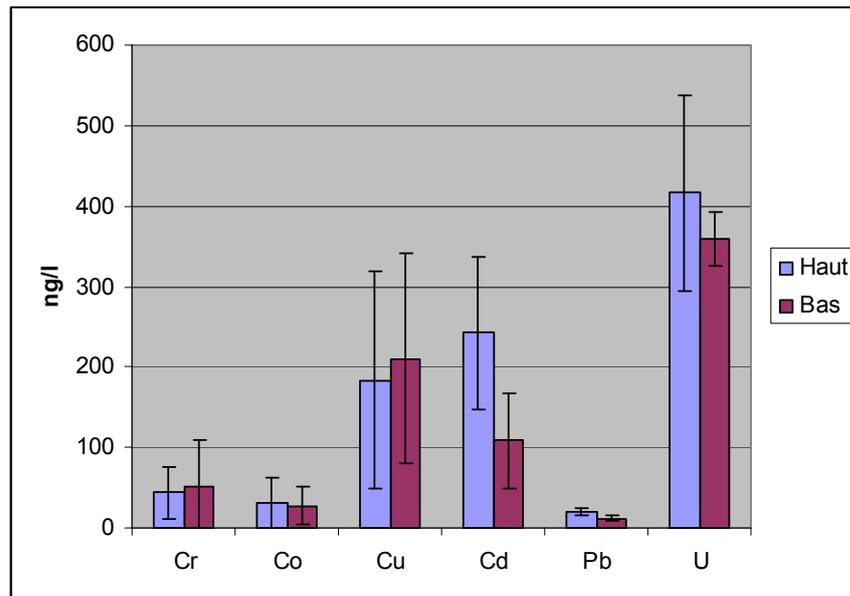


Figure 17 : Concentrations en Cr, Co, Cu, Cd, Pb, U estimées à l'aide des DGT.

3.6.4. Résultats du suivi sur 4 campagnes

Les DGT ont été utilisés sur le site d'Aulnay au cours de 4 campagnes entre Juillet et Novembre 2010. Pour chaque campagne les DGT ont été installés en triplicats et à une même profondeur hormis dans le cas de la campagne 1 où des tests de stratification ont été effectués. Pour cette campagne, les DGT étaient positionnés à

2 m et 4,5 m. Pour les autres campagnes, les DGT ont été positionnés à une profondeur moyenne de 3 m.

Les résultats sont présentés et exploités sous 3 angles :

- l'étude des triplicats dans chaque série,
- le suivi des concentrations du milieu recalculées par DGT au cours des 4 campagnes,
- la comparaison des concentrations recalculées avec les concentrations obtenues par échantillonnage classique.

Les coefficients de variation obtenus sur les triplicats pour les 4 campagnes sont donnés dans le Tableau 20.

CV Répét. (%)	Al	V	Cr	Mn	Fe	Ni
Série 1	17	22	48	16	25	4
Série 2	17	30	21	12	10	27
Série 3	6	8	22	15	21	22
Série 4	11	16	26	48	33	9

CV Répét. (%)	Co	Cu	Zn	Cd	Pb	U
Série 1	35	25	72	22	11	4
Série 2	19	31	64	38	38	20
Série 3	6	19	16	14	30	9
Série 4	20	11	8	9	16	10

Tableau 20 : Coefficients de variation obtenus sur les triplicats pour les 4 campagnes

De façon générale, ils se situent aux alentours de 10-20 % ce qui est tout à fait raisonnable pour ce type d'outil et pour des concentrations faibles mesurées pour la plupart des éléments (inférieures au µg/l voire à 0,1 µg/l pour beaucoup d'éléments). Des améliorations sont observées au cours des campagnes avec l'amélioration des pratiques des opérateurs. Certaines valeurs observées sont beaucoup plus fortes que ces valeurs de référence (Cr, Zn campagne 1, Zn campagne 2, Mn campagne 4). Elles sont pour la plupart liées à des pollutions difficilement évitables pour certains éléments (Zn notamment). Pour cet élément sur les séries 1 et 2, des valeurs aberrantes ont été identifiées et ont été éliminées dans les traitements présentés par la suite.

Ces quelques éléments de performance donnent un aperçu de l'incertitude minimale (répétabilité) que l'on est susceptible d'atteindre avec ce type d'outils exposés en eau souterraine. Ces performances sont acceptables étant donné les concentrations faibles du milieu considéré mais, compte tenu de quelques valeurs aberrantes observées, la réalisation de triplicats semble indispensable pour assurer la fiabilité des résultats notamment pour les éléments les plus sujets à contamination (Zn, Cu, Ni, Fe, Mn, Cr...).

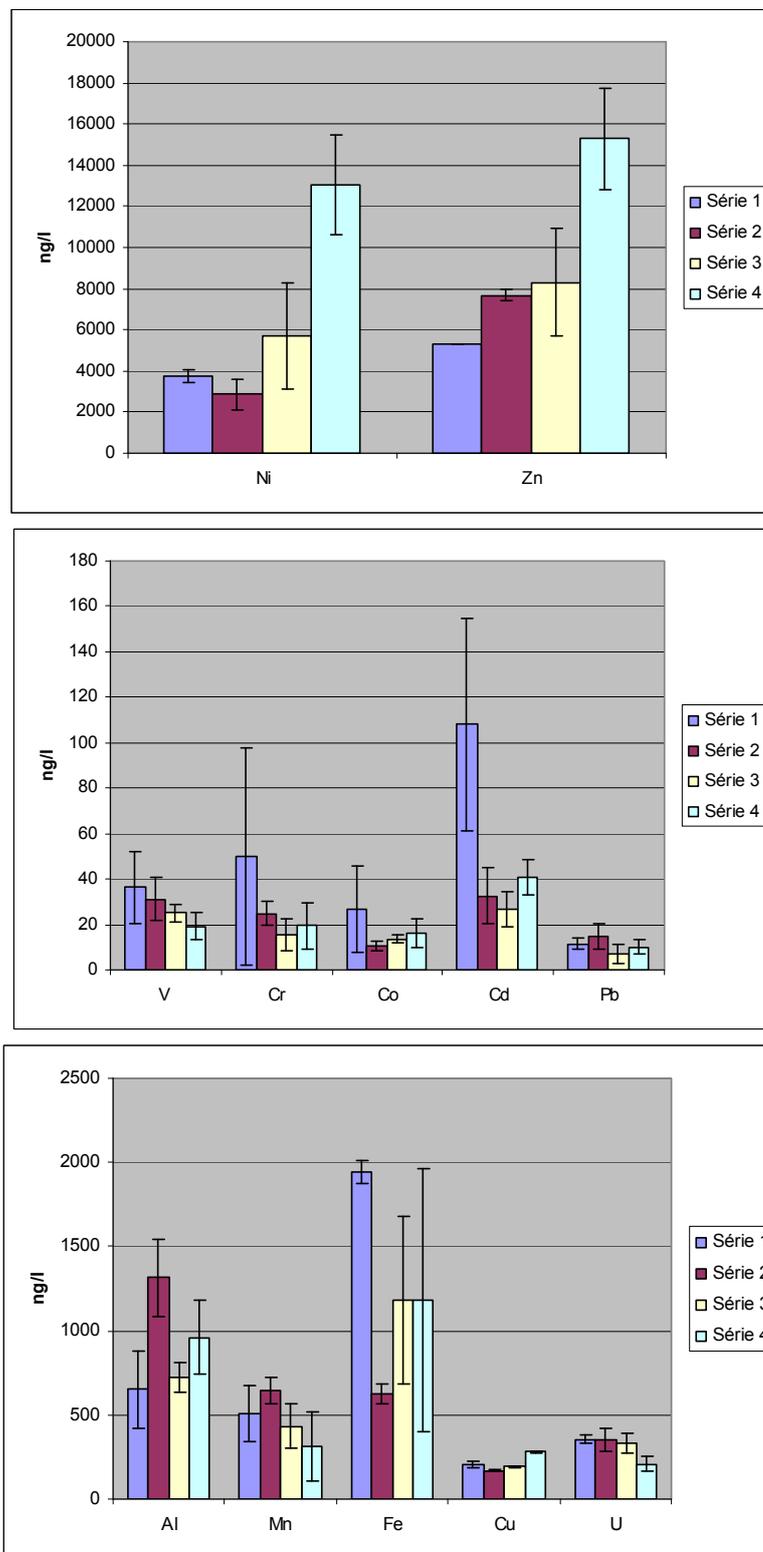


Figure 18 : Concentrations estimées à l'aide des DGT sur l'ensemble des campagnes.

Les résultats sont ensuite exploités sur l'ensemble des campagnes. La Figure 18 montre les résultats des concentrations recalculées dans le milieu pour ces 4 campagnes. Elles donnent un aperçu des informations apportées par les outils DGT sur ce site sur une période de 6 mois. L'interprétation de ces graphes est variable en fonction du type d'élément considéré. Dans tous les cas, il est nécessaire de considérer que les variations observées sont dues :

- à la fois aux incertitudes liées à l'utilisation des DGT,
- aux variations du milieu qu'elles soient liées à la masse d'eau ou bien aux conditions locales dans l'ouvrage étudié (cf. § a : contamination, ruissellement,...).

La variabilité des résultats est comprise sur les 4 campagnes entre 25-30 % pour U, Cu, V, Al, Pb, Mn. Elle monte jusqu'à 73 % pour Ni et Cd. En supprimant pour ces 2 éléments, la valeur la plus forte, les variations sur les 3 autres résultats ne sont que de 23 et 13 % (respectivement). Pour Cd, la première valeur semble anormalement élevée sans explication évidente. Pour Ni (campagne 4), des concentrations fortes « avant purge » ont été relevées indiquant que les échantillonneurs ont été exposés à un milieu « artificiellement » enrichi en cet élément au voisinage de l'ouvrage étudié.

Obtenir des variabilités faibles des mesures par DGT sur un site n'est bien évidemment pas un objectif. Ces mesures doivent refléter au mieux les variations réelles de concentration dans le milieu. Ces quelques données sont destinées uniquement à illustrer les capacités des outils DGT en milieu souterrain pour la surveillance d'un site. Les variations des concentrations estimées par les DGT sont supérieures aux variations observées sur les eaux prélevées par échantillonnage classique mais elles restent faibles notamment compte tenu des faibles niveaux de concentrations observées.

3.6.5. Comparaison aux résultats des échantillonnages classiques

Le Tableau 21 regroupe, pour chaque campagne, les informations suivantes :

- la concentration moyenne mesurée par DGT en ng/l (moyenne de 3 résultats),
- la concentration moyenne mesurée par échantillonnage classique. Il s'agit de la moyenne entre les concentrations des échantillons obtenus en début et en fin de campagne d'exposition des DGT, chaque valeur étant elle-même la moyenne de 3 répliqués,
- le rapport « DGT/ponctuel » en %.

Les résultats en termes de rapport concentration DGT/concentration ponctuelle (appelés par la suite par simplification « taux de récupération ») sont très variables d'un élément à l'autre. Quelques propositions d'explications sont données ci-dessous par élément :

- Al : les teneurs mesurées par DGT sont largement surestimées en raison de valeurs de blancs non négligeables pour cet élément. Ces valeurs de blancs pourraient être retirées mais il serait auparavant nécessaire de vérifier que ces valeurs sont constantes pour un même lot de DGT ce qui ne semble pas le cas. Il faut noter que

les concentrations en aluminium sont très faibles dans le milieu. Par ailleurs, il a été observé pour cet élément des différences notables de concentration entre échantillon avant purge et après purge. Le DGT est donc potentiellement exposé à un milieu plus concentré en Al que la masse d'eau et donc la référence à la mesure ponctuelle avec purge n'est sans doute pas adaptée.

- V : cet élément a été intégré à la liste des éléments suivis mais il ne fait pas partie des éléments suivis habituellement avec les DGT chelex du fait de sa présence en solution sous forme d'oxyanions. Pour cet élément il est préférable d'utiliser des DGT de type « hydroxyde de fer » adaptés aux espèces P, As... Les taux de récupération sont donc normalement faibles mais très constants au cours des 4 campagnes. Ces taux de récupération faibles pourraient être interprétés en termes de spéciation du vanadium sur ce site.

	Campagne	Al	V	Cr	Mn	Fe	Ni
DGT (ng/l)	1	650	37	50	510	1940	3730
	2	1310	31	25	640	630	2860
	3	720	25	16	430	1180	5720
	4	960	19	19	310	1180	13000
Ponctuel (ng/l)	1	350	510	225	92	800	860
	2	240	560	222	68	635	960
	3	240	520	208	42	790	870
	4	270	540	212	33	940	950
DGT/ponct. (%)	1	185	7	22	553	244	435
	2	554	6	11	952	99	297
	3	304	5	7	1040	150	656
	4	356	4	9	939	126	1367

	Campagne	Co	Cu	Zn	Cd	Pb	U
DGT (ng/l)	1	27	210	5330	108	11	356
	2	11	170	7680	32	15	352
	3	14	190	8310	27	7	335
	4	16	280	15300	41	10	208
Ponctuel (ng/l)	1	120	460	1680	13	33	1050
	2	140	270	1360	7	15	1010
	3	125	260	1360	6	35	1050
	4	130	240	940	5	33	1040
DGT/ponct. (%)	1	22	46	318	841	35	34
	2	8	63	564	464	97	35
	3	11	73	612	448	20	32
	4	13	119	1634	794	30	20

Tableau 21 : Concentrations moyennes DGT et concentrations mesurées dans les échantillons d'eau.

- Cr : les taux de récupération sont faibles mais relativement constants autour de 10-20 %. La spéciation du chrome en solution (éventuellement sous forme de Cr VI non piégé sur la résine) pourrait être une explication à cette différence entre mesure DGT et mesure ponctuelle.
- Mn : les taux de récupération sont très importants. Compte tenu des différences fortes observées « avant » et « après » purge sur l'ouvrage, la référence à la concentration après purge n'a pas vraiment de sens. Le DGT mesure la concentration dans l'ouvrage et non la concentration dans la masse d'eau (concentrations différentes pour cet élément).

- Fe : même explication que pour Mn mais les taux de récupération sont beaucoup plus proches de 100 %. À noter que les concentrations pour cet élément sont très faibles dans le milieu.
- Ni : les taux de récupération sont très élevés. Les explications données pour Mn semblent valables pour Ni. À noter que pour la campagne 4 par exemple la concentration mesurée sans purge est de 12 300 ng/l et la concentration mesurée par DGT est de 13 000 ng/l.
- Co : les taux de récupération sont faibles mais relativement constants autour de 10-20 %. La spéciation du cobalt en solution pourrait être une explication à cette différence entre mesure DGT et mesure ponctuelle.
- Cu : les taux de récupération sont plus élevés et cohérents avec les mesures dans le milieu (entre 50 et 120 %). Un effet lié « à l'absence de purge » est sans doute à prendre en compte ce qui diminuerait le « taux de récupération » réel observé. Par ailleurs, la spéciation du cuivre, souvent lié à de la matière organique (substances humiques) explique sans doute une partie du cuivre non piégé sur la résine (phénomène souvent observé en eau de surface également).
- Zn et Cd : cf cas du manganèse et du nickel.
- Pb et U : mis à part une valeur de taux de récupération de Pb à 97 % (valeur suspecte car les concentrations ponctuelles mesurées sont très faibles proches des limites de quantification de l'appareil et donc entachée d'une très forte incertitude) les taux de récupération sont de l'ordre de 20-30 % et sont relativement stables. La spéciation de ces espèces en solution est très certainement responsable de ces « rendements » faibles. En ce qui concerne le plomb ces valeurs sont classiquement observées en eau de surface également.

IL faut noter que les problèmes liés à la non purge de l'ouvrage lors de l'utilisation des DGT sont très certainement largement renforcés sur ce site compte tenu de la très faible profondeur de l'ouvrage (possibilité de ruissellement par exemple). Quelques résultats très préliminaires sur un piézomètre beaucoup plus profond (50 m) n'ont pas montré de telles situations.

4. Conclusion

L'applicabilité d'échantillonneurs passifs aux eaux souterraines a été testée au travers de 4 campagnes menées sur un piézomètre. Ces essais ont permis de mettre en évidence les points suivants :

- Les PDBs, fonctionnant à l'équilibre permettent d'estimer des concentrations en COV comparables à celles mesurées dans les échantillons d'eau, en particulier, ceux prélevés avant purge. Lors de ces essais, les concentrations après purge ne sont que légèrement plus importantes que celles mesurées avant purge (différence la plus marquée pour le chloroforme). Les PDBs permettent donc de donner une bonne estimation de la concentration en COV dans la nappe sous réserve que l'eau présente dans le piézomètre soit représentative. Leur mise en place à deux hauteurs a permis de mettre en évidence une stratification au sein de la colonne d'eau, avantage non négligeable par rapport à une approche classique d'un échantillon d'eau « moyen ». En revanche, les conditions de déploiement (choix de la hauteur, nature de la chaîne) peuvent influencer fortement les résultats. Une chaîne en PVC semble en effet induire une pollution du piézomètre (hypothèse à confirmer), les PDBs n'échantillonnant plus une eau représentative de la nappe mais une eau contaminée. Dans le cas où une stratification plus importante serait présente, différentes hauteurs de déploiement doivent être choisies afin de s'assurer de la représentativité de la mesure en cas de stratification.
- L'utilisation des POCIS, échantillonneur passif intégratif nous a permis de mettre en évidence la présence de composés polaires (pesticides ou composés pharmaceutiques) non détectés par la mesure classique du fait des capacités de préconcentration des POCIS. Ce point constitue un avantage dans le cadre d'étude de screening qualitatif visant à déterminer la présence ou l'absence de composés. Pour une application quantitative, les 4 campagnes réalisées n'ont pas conduit à des résultats reproductibles concernant les pesticides :
 - Alors que la concentration dans l'eau est restée relativement constante, des différences d'accumulation en particulier en pesticides ont été notées d'une campagne à l'autre. Cela pourrait résulter d'une modification de la circulation de l'eau au sein de la colonne d'eau (opération de pompage à proximité). Des stratifications ont parfois été remarquées liées à des arrivées d'eaux de nature différente ou à des circulations différentes en fonction de la profondeur.
 - Des résultats similaires en termes d'accumulation ont été observés pour les campagnes 1 et 4, d'une part et les campagnes 2 et 3 d'autre part.
 - L'utilisation des taux d'échantillonnage de la littérature concernant les pesticides conduit à une sous-estimation de la concentration moyenne dans l'eau.
 - L'utilisation des taux d'échantillonnage estimés lors de la campagne 1 permet d'approcher la concentration en pesticides dans l'eau (facteur de 2 à 3 en comparaison avec la mesure classique)
 - Concernant les composés pharmaceutiques, les résultats quantitatifs obtenus à l'aide des taux d'échantillonnage de la littérature ne peuvent pas être confrontés à

des concentrations mesurées dans l'eau par approche classique puisque les teneurs sont inférieures à la limite de quantification de la méthode.

En ce qui concerne les DGT, il est apparu des points positifs pour les application en eau souterraine et notamment une facilité pratique pour l'installation dans le milieu comme pour les autres échantillonneurs passifs, de bonnes performances en termes de fidélité des mesures pour la plupart des éléments notamment dans des conditions de faible concentration du milieu (avantage de la préconcentration) et des possibilités de l'outil DGT en termes de résolution spatiale. Les DGT peuvent être positionnés à des profondeurs très précises et donc échantillonner des zones bien définies.

Cependant, les difficultés fortes suivantes ont été relevées :

- En milieu faiblement agité comme en eau souterraine, l'épaisseur de la couche limite de diffusion à l'interface DGT-milieu ne peut être négligée et doit être estimée afin de calculer la concentration du milieu. Ceci ne peut se faire que par une étude spécifique au site ou bien après avoir montré que dans la plupart des contextes en eau souterraine, les caractéristiques de cette couche de diffusion sont semblables.
- La pratique d'échantillonnage en eau souterraine nécessite une purge de l'ouvrage afin d'accéder à une eau représentative de la masse d'eau étudiée et non pas représentative de l'eau contenue dans l'ouvrage. Il paraît difficilement envisageable de concilier cette exigence de purge avec l'exposition de DGT en eau souterraine (difficile de mettre en place un système de renouvellement d'eau qui permettrait l'échantillonnage d'une eau représentative par les DGT durant la période d'exposition). Cependant, ces problèmes restent limités à quelques éléments et sont très certainement dépendants du site étudié.
- La spéciation de l'élément a une influence sur les résultats DGT. Ce point est bien connu en eau de surface également. Il constitue d'ailleurs souvent un argument pour l'analyse DGT car on considère parfois que la fraction échantillonnée par les DGT est une fraction « labile », « biodisponible » potentiellement plus adaptée d'un point de vue de l'impact environnemental que la simple fraction dissoute. Dans un contexte de surveillance en eau souterraine, cet argument lié à la biodisponibilité semble peu pertinent.

En conclusion, la plupart des résultats obtenus montrent des difficultés fortes pour l'application des échantillonneurs passifs en eau souterraine notamment dans un cadre de surveillance réglementaire (données quantitatives) :

- l'utilisation des échantillonneurs passifs nécessite une eau dans le piézomètre représentative de la nappe ce qui n'est pas le cas pour toutes les substances et tous les contextes. C'est la justification des procédures lourdes classiquement mises en place pour la purge des ouvrages avant échantillonnage en eau souterraine,
- une faible circulation d'eau au sein d'un piézomètre ne permet pas de maintenir une concentration constante à proximité de l'échantillonneur passif intégratif, celui-ci agit alors plutôt comme un système épurateur plutôt qu'accumulatif. À titre d'information d'autres études sont actuellement en cours au BRGM sur l'applicabilité des POCIS pour la mesure de pesticides et de composés pharmaceutiques dans les eaux

souterraines. Les premiers résultats montrent que les taux d'échantillonnage de la littérature peuvent être utilisés.

Cependant, les échantillonneurs passifs présentent quelques caractéristiques très intéressantes mais qui semblent utilisables soit de façon très ciblée pour des objectifs de surveillance ou bien pour des études méthodologiques et de recherche (meilleures connaissances de contextes hydrologiques, géochimiques, du comportement des métaux en milieu souterrain, de leur spéciation...). Les caractéristiques utiles pour de telles études sont :

- la facilité d'installation dans le milieu,
- les possibilités des outils en termes d'étude de stratification par déploiement à des profondeurs très précises qui conduisent à un échantillonnage de zones bien définies,
- la mise en évidence de la présence de composés non détectés par mesure classique du fait de l'accumulation.

Enfin, avant la mise en place d'échantillonneurs passifs sur un site dont on ne connaît pas les caractéristiques, Il semblerait nécessaire de réaliser des tests préalables afin de :

- vérifier la représentativité de l'eau du piézomètre pour les substances étudiées,
- vérifier que le renouvellement de l'eau à la surface de l'échantillonneur passif se fait de manière plus rapide que l'extraction des composés afin d'assurer une concentration constante à la surface de l'échantillonneur. Une possibilité serait peut-être de vérifier *in situ* de la cinétique d'accumulation linéaire des composés à condition que la concentration dans l'eau soit constante,
- vérifier l'absence de variation de la circulation d'eaux dues à des opérations de pompage à proximité,
- d'effectuer des mesures à différents niveaux pour choisir les hauteurs de déploiement en cas de stratification,
- d'estimer des taux d'échantillonnage propres au site dans le cas où les taux d'échantillonnage de la littérature ne sont pas applicables,
- de calculer dans le cas des DGT l'épaisseur de la couche limite de diffusion afin d'estimer au mieux les concentrations en métal « labile » dans l'eau.

L'application d'échantillonneurs passifs dans un contexte strict de surveillance tel que décrit dans la DCE semble donc prématuré à ce stade. Des études complémentaires doivent être menées afin de mieux comprendre comment la faible circulation des eaux caractéristique des eaux souterraines peut affecter l'accumulation des composés.

5. Bibliographie

Mazzella N., Lissalde S., Moreira S., Delmas F., Mazellier P., Huckins J.N. (2010) - Evaluation of the Use of Performance Reference Compounds in an Oasis-HLB Adsorbent Based Passive Sampler for Improving Water Concentration Estimates of Polar Herbicides in Freshwater, *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, p. 1713-1719.

Togola A., Budzinski H. (2007) - Development of Polar Organic Compounds Integrative Samplers for analysis of pharmaceuticals in aquatic systems. *Anal. Chem.*, 79, p. 6734-6741.

Annexe 1

Feuille d'information du forage



Fiche d'information station de suivi de la qualité des eaux souterraines

N° Index : 288
Région : Île-de-France
Commune : AULNAY-SUR-MAULDRE

Statut : DCE
Département : 78 - Yvelines
Lieu dit : Les Fontigneux

CARACTERISTIQUES DE LA STATION

Code BSS : 01821X0066/F
Code SISEEAUX : 78000168
Code PSV : 0780000000168

Nature : FORAGE
Coordonnées Lambert II : X: 564067
Y: 2436085
Z: 28

Date DUP :
Profondeur (en m) : 20
Usage : AEP

Inscription aux hypothèques :
Etat de la nappe au point : Libre

Environnement : Suivi du site de Beynes
OTEX : Culture générale/céréales et oléoprotéagineux
Chloration à la crépine :

Point karstique :

MASSE D'EAU SOUTERRAINE

MESO : 3102 - CALCAIRE BEAUCE + SABLE FONTAINEBLEAU + MANTOIS
Vulnérabilité : Forte
Stratigraphie : CAMPANIEN
Lithologie : CRAIE, NAPPE DE LA CRAIE
Nappe captée :

CARACTERISTIQUES HYDRODYNAMIQUES

Perméabilité (K en m/s) :
Transmissivité (T en m²/s) :
Coefficient d'emménagement (S) :

RESEAUX

Réseaux actuels :	Contrôle de surveillance : <input type="checkbox"/>	Contrôle opérationnel : <input type="checkbox"/>
Anciens réseaux :	RNSISEAU : <input checked="" type="checkbox"/>	Réseau nitrates : <input type="checkbox"/>
	RBESOUQSN : <input checked="" type="checkbox"/>	Réseau phyto : <input type="checkbox"/>
	RDESOUQ : <input type="checkbox"/>	
	Autre(s) réseau(x) :	

CONTROLE OPERATIONNEL

Principaux polluants :
Commentaires CO :

Nom propriétaire : ?

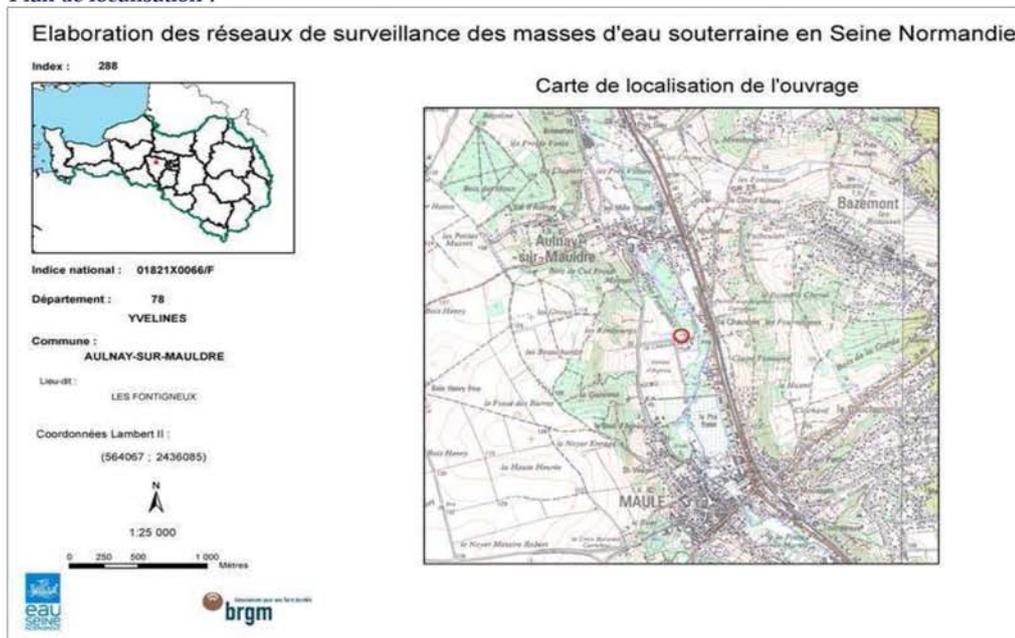
Nom exploitant : SYNDICAT DES EAUX DE MAULE



Fiche d'information station de suivi de la qualité des eaux souterraines

Qualité "SEQ" :

Plan de localisation :



Vue générale.



Vue précise.



mardi 13 avril 2010

Page 2 sur 2

Annexe 2

Liste des composés recherchés

COV	Composés pharmaceutiques	Métaux	Pesticides polaires	
1,1,1-trichloro-Ethane	Acide fenofibrique	Aluminium	Acétochlore	Azaconazole
1,1 Dichloroéthène	Metoprolol	Zinc	Isoproturon - 2 CH3	Imazaméthabenz
1,1,1,2-tétrachloroéthane	Sulfaméthoxazole	Nickel	Diuron	Fenpropimorphe
1,1,2,2- tétrachloroéthane	Diclofenac	Cadmium	Prométryne	Metconazole
1,1,2-trichloroéthane	Oxazepam	Cobalt	Métolachlore	Métamitron
1,1-dichloro-Ethane	Atenolol	Plomb	Isoproturon - 1 CH3	Imazalil
1,1-dichloropropène	Alprazolam	Cuivre	Propazine	Méthabenzthiazuron
1,2- dibromoéthane	Ketoprofène	Fer	Désisopropylatrazine	Difénoconazole
1,2 dichlorobenzène	Bromazepam	Chrome	Hexazinone	Fluzilasole
1,2 dichloroéthène CIS	Propranolol	Manganèse	Alachlore	Azoxystobine
1,2 dichloroéthène TRANS	Zolpidem	Uranium	Métazachlore	Metalaxyl
1,2,3 trichlorobenzène	Carbamazépine		Amétryne	Bitertanol
1,2,3- trichloropropane	Bezafibrate		Cyanazine	Diméthénamide
1,2,4 trichlorobenzène	Diazepam		Chlortoluron	Chloroxuron
1,2-dibromo-3-chloropropane	Lorazepam		Isoproturon	Hexaconazole
1,2-dichloro-Ethane			Linuron	Isoxaben
1,2-dichloropropane			Sébutylazine	Métoxuron
1,3 dichloropropane			Déséthylatrazine	Cyproconazole
1,3,5- triméthylbenzène			Atrazine	Boscalide
1,3-dichlorobenzène			Déséthylterbutylazine	Cyprodinil
1,4 dichlorobenzène			Propyzamide	Métobromuron
1.2.4 triméthylbenzène			Desmétryne	Epoxiconazole
2,2-dichloropropane			Simazine	Métribuzine
2-chlorotoluène			Terbutylazine	Monolinuron
4-chlorotoluène			Terbutryne	Monuron
Bbromodichloro- Methane				Napropamide
Benzène				Néburon
Bromobenzène				Penconazole
Bromochlorométhane				Prochloraze
Chlorobenzène				Propanil
Chloroforme				Propiconazole
Chlorure de méthylène				Prosulfocarb
Chlorure de vinyle				Tebuconazole
cis-1,3-dichloropropène				Tétraconazole
dibromochlorométhane				Trifloxystobine
Dibromométhane				
Ethyl benzène				
Hexachlorobutadiène				
Isopropylbenzène				
m + p Xylène				
Naphtalène				
n-butylbenzène				
n-propylbenzène				
o xylène				
p-isopropyltoluène				
sec-butylbenzène				
Styrène				
Tert-butylbenzène				
Tétrachloroéthylène				
Tétrachlorure de carbone				
Toluène				
Trans-1,3 dichloropropène				
Tribromométhane				
Trichloroéthylène				

HAP	Pesticides organophosphorés	Produits phytosanitaires	Pesticides organochlorés
Benzo [a] pyrène	Cadusafos	Antraquinone	2 4 DDD
Benzo[a] anthracène	Chlorfenvinphos	Benzamide, 2,6-dichloro-	2 4 DDE
benzo [g h i] pérylène	Chlorpyriphos ethyl	Biphenyl	2 4 DDT
Benzo [k] fluoranthène	Chlorpyriphos methyl	Captan	4,4 DDD
Anthracène	Diazinon	Chlorothalonil	4,4 DDE
Chrysène	Dichlorvos	Clomazone	4,4 DDT
indeno 1,2,3 -[c,d] pyrène	Dimethoate	Dicofol	aldrine
Fluoranthène	Disulfoton	Dimethachlor	alpha endosulfan
Acénaphthène	Ethoprophos	Ethofumesate	alpha HCH
Benzo [b] fluoranthène	Ethyl parathion	Fenpropidine	beta endosulfan
dibenzo a h anthracène	Fenitrothion	Fipronil	beta HCH
Fluorène	Fenthion	Flurochloridone	heptachlorepoxyde
Acenaphthylène	Isazophos	folpel	delta HCH
Phénanthrène	Malathion	Oxadiazon	dieldrine
Pyrène	Methyl parathion	Pendimethalin	endrine
	Terbuphos	Propoxur	enodsulfansulfate
		Pyrimethanil	epsilon HCH
		Trifluralin	gamma HCH
			hexachlorobenzène
			heptachlore

Annexe 3

Estimation de la concentration en métal dans le milieu par DGT– méthode de calcul de l'épaisseur de la couche limite de diffusion (DBL) liée à la faible agitation du milieu

La concentration d'un élément dans le milieu (C_{DGT}) peut être calculée à partir de la masse (M) accumulée en cet élément sur la résine du DGT par la formule suivante :

$$C_{DGT} = M\Delta g / D_{Gel}At$$

Avec :

C_{DGT} : concentration en métal dans le milieu

M : masse de métal accumulée dans la résine

Δg : épaisseur du gel

D_{gel} : coefficient de diffusion du métal dans le gel

t : temps d'exposition

A : Surface d'exposition

Lorsque l'on prend en compte la diffusion des éléments dans la couche limite de diffusion (DBL) située à l'interface entre le DGT et le milieu, la relation ci-dessus devient :

$$C_{DGT} = \frac{M\left(\frac{\Delta g}{D_{gel}} + \frac{\delta}{D_w}\right)}{At}$$

Avec :

δ : épaisseur du gel

D_w : coefficient de diffusion du métal dans la DBL (eau)

Et donc on a :

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{C_{DGT}At}\left(\frac{\Delta g}{D_{gel}} + \frac{\delta}{D_w}\right)$$

Donc, en connaissant la concentration dans le milieu, la masse accumulée sur la résine et les coefficients de diffusion dans le film et dans l'eau, si on effectue la mesure avec des DGT d'épaisseur de film diffusif (Δg) variables, on peut remonter à l'épaisseur de la DBL dans le milieu, et ainsi incorporer celle-ci dans le calcul des concentrations.

En effet, on trace $1/M = f(\Delta g)$. La pente (m) de la droite obtenue est égale à $1/(C_{DGT}AtD_{gel})$ et l'ordonnée à l'origine est égale à $\delta/(C_{DGT}AtD_w)$. On peut donc isoler δ , qui est alors égal à :

$$\delta = \frac{b}{m}\left(\frac{D_w}{D_{gel}}\right)$$

On peut incorporer ce terme correctif dans la relation permettant de calculer les concentrations dans le milieu à partir des masses accumulées sur le DGT afin d'obtenir une vision plus correcte des concentrations dans le milieu.

$$C_{\text{DGT}} = \frac{M \left(\frac{\Delta g}{D_{\text{gel}}} + \frac{\delta}{D_w} \right)}{At}$$

D'après Kent W. Warnken, Hao Zhang, and William Davison, Accuracy of the DGT-Diffusive Boundary Layer and Effective Sampling Area Considerations, *Anal. Chem.* (2006), **78**, 3780-3787

Annexe 4

Protocole de prélèvement et prétraitement des échantillons d'eau

Paramètres	Prétraitement sur site	Flaconnage et volume
Métaux	Filtration à 0,45 µm + 4 gouttes de HNO3 suprapur	3*50 mL flacons en PE + 1 blanc terrain 50 mL (eau MQ filtrée et acidifiée dans les mêmes conditions) (3 analyses effectuées)
COV	Aucun	2 flacons en verre de 40mL remplis à ras bord (1 analyse effectuée)
Pesticides polaires Composés pharmaceutiques, POP, POC, HAP	Aucun	1 L flacon verre ambré par paramètre (1 analyse effectuée)

Tableau 22 : Protocole de prélèvement et prétraitement des échantillons d'eau.

Annexe 5

Protocole de déploiement et de retrait des échantillonneurs passifs

Echantillonneurs passifs	Déploiement	Retrait	Transport	Stockage laboratoire
DGT	Port de gants Déploiement d'un blanc terrain Fixation des DGT à l'aide de fil de pêche	Port de gants Rincage des DGT à l'eau ultrapure Stockage en sachets propres	glacière	4 °C
PDBs	Port de gants Fixation à l'aide de serflex plastique	Port de gants Transfert de l'eau deionisée dans des flacons en verre de 40mL remplis à ras bord	glacière	4 °C
POCIS	Port de gants Déploiement d'un blanc terrain Fixation à l'aide de serflex plastique	Port de gants Stockage dans les emballages en alu d'origine	glacière	-20 °C
SPMD	Port de gants Déploiement d'un blanc terrain Fixation à l'aide de serflex plastique	Port de gants Séchage à l'aide de papier labo et stockage dans boites en inox hermétiques d'origine		-20 °C

Tableau 23 : Protocole de déploiement et de retrait des échantillonneurs passifs

Annexe 6

Concentrations en COV dans les PDBs et les échantillons d'eau au cours des 4 campagnes

Applicabilité des échantillonneurs passifs pour la surveillance d'une eau souterraine : essais sur site

Campagne 1 (22/07/10)

Composés (µg/L)	LQ	Eau avant purge	Eau après purge	PDBS 2m_1	PDBS 2m_2	PDBS 5m_1	PDBS 5m_2
Chloroethene	1	1,9	1,6	3	2,8	1,6	1,5
1,1 Dichloroethene	0,5	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ(d)
Methylene Chloride	0,5	5,2	<LQ	11,5	11,10	4,60	4,20
1,2 dichloroethene TRANS	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Ethane, 1,1-dichloro-	0,5	<LQ (d)		<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)
2,2-dichloropropane	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1,2 dichloroethene CIS	0,5	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)
bromochloromethane	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Chloroform	0,5	4,10	5,50	3,00	2,90	4,80	4,70
Ethane, 1,1,1-trichloro-	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1,1-dichloropropene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Carbon Tetrachloride	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Benzene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Ethane, 1,2-dichloro-	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
trichloroethylene	0,5	0,9	1,6	<LQ (d)	<LQ (d)	1,60	1,10
1,2-dichloropropane	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
dibromomethane	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Methane, bromodichloro-	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cis-1,3-dichloropropene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Toluene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
trans-1,3 dichloropropene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1,1,2-trichloroethane	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Tetrachloroethylene	0,5	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)
1,3 dichloropropane	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
dibromochloromethane	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1,2- dibromoethane	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Chlorobenzene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Ethyl benzene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1,1,1,2-tetrachloroethane	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
m + p Xylene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
o xylene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Styrene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Tribromomethane	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Isopropylbenzene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1,1,2,2- tetrachloroethane	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1,2,3- trichloropropane	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Bromobenzene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
n-propylbenzene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1,3,5- trimethylbenzene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2-chlorotoluene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
4-chlorotoluene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
tert-butylbenzene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1,2,4 trimethylbenzene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
sec-butylbenzene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
p-isopropyltoluene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1,3-dichlorobenzene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1,4 dichlorobenzene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
n-butylbenzene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1,2 dichlorobenzene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1,2-dibromo-3-chloropropane	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1,2,4 trichlorobenzene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Hexachlorobutadiene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Naphtalene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1,2,3 trichlorobenzene	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

d : détecté

Campagne 2 - 05/10/10

Composés (µg/L)	LQ	eau pompe avant purge	eau (bouteille) avant purge	eau (pompe) après purge	eau (bouteille) après purge
Chloroethene	1,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,1 Dichloroethene	0,5	< LQ (d)	< LQ (d)	< LQ (d)	< LQ (d)
Methylene Chloride	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2 dichloroethene TRANS	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ethane, 1,1-dichloro-	0,5	< LQ (d)	< LQ (d)	< LQ (d)	< LQ (d)
2,2-dichloropropane	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2 dichloroethene CIS	0,5	< LQ (d)	< LQ (d)	0,7	0,6
bromochloromethane	1,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Chloroform	0,5	4,7	4,4	5,1	5,3
Ethane, 1,1,1-trichloro-	0,5	1,0	0,9	1,0	1,0
1,1-dichloropropene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Carbon Tetrachloride	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Benzene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ethane, 1,2-dichloro-	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
trichloroethylene	0,5	1,3	1,2	1,6	1,5
1,2-dichloropropane	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
dibromomethane	1,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Methane, bromodichloro-	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
cis-1,3-dichloropropene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Toluene	0,5	0,5	< LQ	0,6	< LQ
trans-1,3 dichloropropene	1,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,1,2-trichloroethane	1,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Tetrachloroethylene	0,5	0,5	0,5	0,6	0,7
1,3 dichloropropane	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
dibromochloromethane	1,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2- dibromoethane	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Chlorobenzene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ethyl benzene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,1,1,2-tetrachloroethane	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
m + p Xylene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
o xylene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Styrene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Tribromomethane	10,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Isopropylbenzene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,1,2,2- tetrachloroethane	1,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,3- trichloropropane	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bromobenzene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
n-propylbenzene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,3,5- trimethylbenzene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
2-chlorotoluene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
4-chlorotoluene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
tert-butylbenzene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1.2.4 trimethylbenzene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
sec-butylbenzene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
p-isopropyltoluene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,3-dichlorobenzene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,4 dichlorobenzene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
n-butylbenzene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2 dichlorobenzene	2,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2-dibromo-3-chloropropane	50,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,4 trichlorobenzene	10,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Hexachlorobutadiene	10,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Naphtalene	10,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,3 trichlorobenzene	10,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
d : détecté					

Applicabilité des échantillonneurs passifs pour la surveillance d'une eau souterraine : essais sur site

Campagne 2 (19/10/10)

Concentration (µg/L)	LQ	Eau avt purge (pompe)	Eau après purge (bouteille)	Eau (bouteille) avt purge	Eau (bouteille) après purge	PDBS1_2m	PDBS2_2m	PDBS1_5m	PDBS2_5m
Chloroethene	0,25	1,02	< LQ	1,34	< LQ	1,48	1,45	0,82	0,934
1,1 Dichloroethene	0,5	< LQ (d)	< LQ (d)	< LQ (d)	< LQ (d)	< LQ (d)	0,26	< LQ (d)	0,341
Methylene Chloride	1	3,48	< LQ	4,85	< LQ	5,96	5,52	3,32	2,961
1,2 dichloroethene TRANS	0,25	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ethane, 1,1-dichloro-	0,25	< LQ (d)	< LQ(d)	< LQ (d)	< LQ (d)	< LQ (d)	0,21	< LQ (d)	< LQ(d)
2,2-dichloropropane	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2 dichloroethene CIS	0,25	0,49	0,65	0,41	0,63	0,39	0,32	0,49	0,433
bromochloromethane	2,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Chloroform	0,5	4,42	5,28	3,85	4,79	3,72	3,64	4,38	4,78
Ethane, 1,1,1-trichloro-	0,25	0,79	0,94	0,67	0,90	0,70	0,65	0,74	0,86
1,1-dichloropropene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Carbon Tetrachloride	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Benzene	0,25	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ethane, 1,2-dichloro-	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
trichloroethylene	0,25	1,20	1,70	0,92	1,63	0,87	0,83	1,15	1,10
1,2-dichloropropane	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
dibromomethane	1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Methane, bromodichloro-	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
cis-1,3-dichloropropene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Toluene	0,25	1,08	0,70	< LQ (d)	< LQ(d)	< LQ	< LQ (d)	< LQ	< LQ
trans-1,3 dichloropropene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,1,2-trichloroethane	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,3 dichloropropane	1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,26	< LQ	0,412
Tetrachloroethylene	0,25	0,47	0,68	0,37	0,62	0,26	< LQ	0,45	< LQ
dibromochloromethane	1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2- dibromoethane	1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Chlorobenzene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ethyl benzene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,1,1,2-tetrachloroethane	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
m + p Xylene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
o xylene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Styrene	1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Tribromomethane	10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Isopropylbenzene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,1,1,2- tetrachloroethane	2,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,3- trichloropropane	1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bromobenzene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
n-propylbenzene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
2-chlorotoluene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,3,5- trimethylbenzene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
4-chlorotoluene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
tert-butylbenzene	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,4 trimethylbenzene	1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
sec-butylbenzene	1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
p-isopropyltoluene	2,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,3-dichlorobenzene	2,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,4 dichlorobenzene	2,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
n-butylbenzene	2,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2 dichlorobenzene	2,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2-dibromo-3-chloropropane	10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,4 trichlorobenzene	10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Hexachlorobutadiene	10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Naphtalene	10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,3 trichlorobenzene	10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

d : détecté

Applicabilité des échantillonneurs passifs pour la surveillance d'une eau souterraine : essais sur site

Campagne 3 (09/11/10)

Concentration (µg/L)	LQ	Eau (pompe) avant purge	Eau (pompe) après purge	Eau (bouteille) avant purge	Eau (bouteille) après purge	PDBS1_2 m	PDBS2_2 m	PDBS1_5 m	PDBS2_5 m
Chloroethene	0,25	1,02	< LQ	1,11	< LQ	1,28	1,26	0,70	0,32
1,1 Dichloroethene	0,25	0,31	0,43	< LQ(d)	0,39	< LQ(d)	< LQ (d)	0,40	< LQ (d)
Methylene Chloride	0,50	4,65	< LQ	6,39	0,52	8,23	8,46	2,61	1,95
1,2 dichloroethene TRANS	0,25	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ethane, 1,1-dichloro-	0,25	< LQ (d)	0,30	< LQ (d)	0,25	< LQ (d)	< LQ (d)	0,26	< LQ (d)
2,2-dichloropropane	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2 dichloroethene CIS	0,25	0,41	0,61	0,27	0,53	< LQ (d)	< LQ (d)	0,49	< LQ (d)
bromochloromethane	1,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Chloroform	0,50	3,96	5,42	3,13	5,15	2,15	2,18	4,93	2,07
Ethane, 1,1,1-trichloro-	0,25	0,74	0,98	0,57	0,94	0,40	0,39	0,91	0,37
1,1-dichloropropene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Carbon Tetrachloride	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Benzene	0,25	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ethane, 1,2-dichloro-	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
trichloroethylene	0,25	1,16	1,71	0,83	1,60	0,51	0,51	1,46	0,48
1,2-dichloropropane	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
dibromomethane	1,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Methane, bromodichloro-	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
cis-1,3-dichloropropene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Toluene	0,25	0,61	0,42	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ0,25 (d)
trans-1,3 dichloropropene	1,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,1,2-trichloroethane	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Tetrachloroethylene	0,25	0,50	0,65	0,36	0,66	< LQ (d)	< LQ(d)	0,54	< LQ (d)
1,3 dichloropropane	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
dibromochloromethane	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2- dibromoethane	1,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Chlorobenzene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ethyl benzene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,1,1,2-tetrachloroethane	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
m + p Xylene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
o xylene	0,50	< LQ (d)	< LQ (d)	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Styrene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Tribromomethane	2,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Isopropylbenzene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,1,2,2- tetrachloroethane	1,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bromobenzene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,3- trichloropropane	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
n-propylbenzene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
2-chlorotoluene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,3,5- trimethylbenzene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
4-chlorotoluene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
tert-butylbenzene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,4 trimethylbenzene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
sec-butylbenzene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
p-isopropyltoluene	1,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,3-dichlorobenzene	1,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,4 dichlorobenzene	1,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
n-butylbenzene	1,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2 dichlorobenzene	2,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2-dibromo-3-chloropropan	10,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,4 trichlorobenzene	10,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Hexachlorobutadiene	10,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Naphtalene	10,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,3 trichlorobenzene	10,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

d : détecté

campagne 4 (22/11/10)							
Concentration (µg/L)	LQ	eau (pompe) avant purge	eau pompe (après purge)	PDBS1_2m	PDBS2_2 m	PDBS1_5m	PDBS2_5m
Chloroethene	0,25	1,364	< LQ	1,446	1,486	0,772	0,818
1,1 Dichloroethene	0,25	< LQ (d)	0,416	<LQ (d)	< LQ (d)	0,358	0,358
Methylene Chloride	0,50	8,009	< LQ	9,091	9,321	5,032	3,288
1,2 dichloroethene TRANS	0,25	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ethane, 1,1-dichloro-	0,25	< LQ (d)	0,263	< LQ	< LQ (d)	0,259	0,277
2,2-dichloropropane	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2 dichloroethene CIS	0,25	<LQ (d)	0,584	< LQ (d)	< LQ (d)	0,515	0,51
bromochloromethane	1,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Chloroform	0,50	2,215	5,43	1,959	2,095	4,659	4,881
Ethane, 1,1,1-trichloro-	0,25	0,424	0,894	0,373	0,375	0,894	0,897
1,1-dichloropropene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Carbon Tetrachloride	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Benzene	0,25	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ethane, 1,2-dichloro-	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
trichloroethylene	0,25	0,563	1,729	0,505	0,467	1,419	1,472
1,2-dichloropropane	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
dibromomethane	1,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Methane, bromodichloro-	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
cis-1,3-dichloropropene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Toluene	0,25	0,408	< LQ (d)	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
trans-1,3 dichloropropene	1,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,1,2-trichloroethane	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Tetrachloroethylene	0,25	0,262	0,702	< LQ (d)	< LQ (d)	0,549	0,536
1,3 dichloropropane	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
dibromochloromethane	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2- dibromoethane	1,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Chlorobenzene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ethyl benzene	0,50	< LQ (d)	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,1,1,2-tetrachloroethane	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
m + p Xylene	1,00	< LQ (d)	< LQ (d)	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
o xylene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Styrene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Tribromomethane	2,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Isopropylbenzene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,1,2,2- tetrachloroethane	1,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bromobenzene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,3- trichloropropane	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
n-propylbenzene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
2-chlorotoluene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,3,5- trimethylbenzene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
4-chlorotoluene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
tert-butylbenzene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,4 trimethylbenzene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
sec-butylbenzene	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
p-isopropyltoluene	1,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,3-dichlorobenzene	1,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,4 dichlorobenzene	1,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
n-butylbenzene	1,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2 dichlorobenzene	2,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2-dibromo-3-chloropropane	10,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,4 trichlorobenzene	10,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Hexachlorobutadiene	10,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Naphtalene	10,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,3 trichlorobenzene	10,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
d : détecté							

Annexe 7

Concentrations en pesticides dans les eaux au cours des 4 campagnes

Applicabilité des échantillonneurs passifs pour la surveillance d'une eau souterraine : essais sur site

Pesticides Polaires	LQ (µg/L)	Eau AV P 05/07/10	Eau AP P 05/07/10	Eau AV P 22/07/10	Eau AP P 22/07/10	Eau AV P 05/10/10	Eau AP P 05/10/10	Eau AV P 19/10/10	Eau AP P 19/10/10	Eau AV P 09/11/10	Eau AP P 09/11/10	Eau AV P 22/11/10	Eau AP P 22/11/10
Acétochlore	0,005	< LQ											
Alachlore	0,005	< LQ											
Amétryne	0,005	< LQ											
Atrazine	0,005	0,047	0,054	0,031	0,051	0,019	0,04	0,03	0,047	0,022	0,033	0,022	0,041
Azaconazole	0,005	< LQ											
Azoxystrobine	0,005	< LQ											
Bitertanol	0,005	< LQ											
Boscalide	0,02	< LQ											
Chloroxuron	0,005	< LQ											
Chlortoluron	0,005	< LQ											
Cyanazine	0,005	< LQ											
Cyproconazole	0,005	< LQ											
Cyprodinil	0,005	< LQ											
Déséthylatrazine	0,005	0,094	0,102	0,08	0,093	0,08	0,079	0,073	0,084	0,049	0,067	0,046	0,076
Déséthylterbutylazine	0,005	< LQ											
Désisopropylatrazine	0,005	0,01	0,011	0,011	0,011	0,008	0,007	0,007	0,011	0,006	0,007	0,005	0,009
Desmétryne	0,005	< LQ											
Difenoconazole	0,005	0,016	< LQ										
Diméthénamide	0,005	< LQ											
Diuron	0,01	< LQ											
Epoxiconazole	0,005	< LQ											
Fenpropimorphe	0,005	< LQ											
Fluzilazole	0,005	< LQ											
Hexaconazole	0,005	< LQ											
Hexazinon	0,005	< LQ											
Imazalil	0,005	< LQ											
Imazaméthabenz methyl	0,005	< LQ											
Isoproturon	0,005	< LQ											
Isoproturon-1CH3	0,005	< LQ											
Isoproturon-2CH3	0,01	< LQ											
Isoxaben	0,005	< LQ											
Linuron	0,005	< LQ											
Métalaxyl	0,005	< LQ											
Métamitron	0,005	< LQ											
Métazachlore	0,005	< LQ											
Metconazole	0,005	< LQ											
Méthabenzthiazuron	0,005	< LQ											
Métobromuron	0,005	< LQ											
Métolachlor	0,005	< LQ											
Métoxuron	0,005	< LQ											
Métribuzine	0,005	< LQ											
Monolinuron	0,005	< LQ											
Monuron	0,005	< LQ											
Napropamide	0,005	< LQ											
Néburon	0,005	< LQ											
Penconazole	0,005	< LQ											
Prochloraze	0,005	< LQ											
Prométryne	0,005	< LQ											
Propanil	0,005	< LQ											
Propazine	0,005	< LQ											
Propiconazole	0,005	< LQ											
Propyzamide	0,005	< LQ											
Prosulfocarbe	0,005	< LQ											
Sébutylazine	0,005	< LQ											
Simazine	0,005	0,021	< LQ	0,014	0,024	0,015	0,019	0,016	0,019	0,012	0,015	0,011	0,018
Tebuconazole	0,005	< LQ											
Terbutylazine	0,005	< LQ											
Terbutryne	0,005	< LQ											
Tétraconazole	0,005	< LQ											
Trifloxystobine	0,01	< LQ											

AV P : avant purge
AP P : après purge

Annexe 8

Quantité de pesticides accumulés sur les POCIS (ng/g) au cours des 4 campagnes

Applicabilité des échantillonneurs passifs pour la surveillance d'une eau souterraine : essais sur site

Concentration en ng/g DE POCIS

	LQ	Blanc	POCIS 2 2m 22/07	POCIS1 4.5 m 22/07	POCIS2 4.5 m 22/07	POCIS 1 2m 19/10	POCIS 2 2m 19/10	POCIS1 4.5 m 19/10	POCIS2 4.5 m19/10	POCIS 1 2m 09/11	POCIS 2 2m 09/11	POCIS1 4.5 m 09/11	POCIS2 4.5 m 09/11	POCIS 1 2m 22/11	POCIS 2 2m 22/11	POCIS1 4.5 m 22/11	POCIS2 4.5 m 22/11
ACETOCHLORE	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ (d)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ (d)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
ALACHLORE	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
AMETRYNE	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
ATRAZINE	8	<LQ	18	91	95	12	9	22	22	26	23	30	53	114	144	72	74
CHLORTOLURON	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
CYANAZINE	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DESETHYLATRAZINE	8	<LQ	122	218	245	32	23	42	42	63	52	57	92	221	268	137	159
DESETHYLTERBUTHYLAZINE	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ	<LQ
DESMETRYNE	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DESISOPROPYLATRAZINE	8	<LQ	15	17	18	<LQ	<LQ	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)
DIURON	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ	<LQ
HEXAZINON	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
ISOPROTURON	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
ISOPROTURON-1CH3	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
ISOPROTURON-2CH3	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
LINURON	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
METAZACHLORE	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
METOLACHLORE	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PROMETRYNE	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PROPAZINE	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PROPYZAMIDE	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
SEBUTYLAZINE	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
SIMAZINE	8	<LQ	10	44	50	<LQ (d)	<LQ (d)	10	13	12	15	14	28	53	66	31	35
TERBUTHYLAZINE	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
TERBUTRYNE	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
AZACONAZOLE	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
AZOXYSTROBINE	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
BITERTANOL	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
BOSCALIDE	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
CHLOROXURON	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
CYPROCONAZOLE	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
CYPRODINIL	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DIFENOCONAZOLE	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DIMETHENAMIDE	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
EPOXICONAZOLE	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
FENPROPIMORPHE	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
FLUZILAZOLE	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
HEXACONAZOLE	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
IMAZAIL	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
IMAZAMETHABENZ METHYL	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
ISOXABEN	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
METALAXYL	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
METAMITRONE	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Metconazole	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
METHABENZTHIAZURO	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
METOBROMURON	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
METOXURON	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
METRIBUZINE	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
MONOLINURON	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
MONURON	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
NAPROPAMIDE	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
NEBURON	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PENCONAZOLE	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PROCHLORAZE	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PROPANIL	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PROPICONAZOLE	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PROSULFOCARBE	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ (d)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
TEBUCONAZOLE	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
TETRACONAZOLE	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
TRIFLOXYSTROBINE	16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

d : détecté

Annexe 9

Concentrations en composés pharmaceutiques dans les eaux au cours des 4 campagnes

Composés pharmaceutiques	LQ (ng/L)	Eau AV P 05/07/10	Eau AP P 05/07/10	Eau AV P 22/07/10	Eau AP P 22/07/10	Eau AV P 05/10/10	Eau AP P 05/10/10	Eau AV P 19/10/10	Eau AP P 19/10/10	Eau AV P 09/11	Eau AP P 09/11	Eau AV P 22/11	Eau AP P 22/11
Acide fenofibrique	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ							
Alprazolam	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ							
Atenolol	13	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ							
Bezafibrate	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ							
Bromazepam	6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ							
Carbamazepine	3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ							
Diazepam	2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ							
Diclofenac	7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ							
Ketoprofene	7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ							
Lorazepam	6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ							
Metoprolol	5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ							
Oxazepam	2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ							
Propranolol	10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ							
Sulfamethoxazole	6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ							
Zolpidem	2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ							

AV P : avant purge
AP P : après purge

Annexe 10

Concentrations en composés hydrophobes au cours de la campagne 1

CAMPAGNE 1 Composés	LQ		05/07/2010		22/07/2010	
	valeur	unité	Eau avant purge	Eau après purge	Eau avant purge	Eau après purge
2,6-dichlorobenzamide	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Aclonifen	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Alpha Cyperméthrine	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Antraquinone	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bifenox	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bifenthrine	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Biphényle	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bromopropylate	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Captan	0,1	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Chlorothalonyl	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Clomazone	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Cyperméthrine	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Deltaméthrine	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dicofol	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Diflufenicanil	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Diméthachlore	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ethofumésate	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Fenprovidine	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Fipronil	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Flurochloridone	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Folpel	0,1	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Lambda cyhalothrine	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Méfénacet	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Oxadiazon	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Pendiméthaline	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Piperonyl butoxide	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Propoxur	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Pyrimethanil	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Tau Fluvalinate	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Trifluraline	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

Produits phytosanitaires

CAMPAGNE 1 Composés	LQ		05/07/2010		22/07/2010	
	valeur	unité	Eau avant purge	Eau après purge	Eau avant purge	Eau après purge
2,4 DDD	5	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
2,4 DDE	5	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
2,4 DDT	5	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
4,4' DDD	5	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
4,4' DDE	5	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
4,4' DDT	5	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Aldrine	5	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
alpha HCH	5	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
beta HCH	5	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
delta HCH	5	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dieldrine	5	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Endosulfan I	5	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Endosulfan II	5	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Endosulfan sulfate	20	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Endrine	5	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
epsilon HCH	5	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
gamma HCH (lindane)	5	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Heptachlore	5	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Heptachlore époxyde cis+trans	5	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Hexachlorobenzène	5	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

Pesticides Organochlorés

CAMPAGNE 1 Composés	LQ		05/07/2010		22/07/2010	
	valeur	unité	Eau avant purge	Eau après purge	Eau avant purge	Eau après purge
Azinphos éthyl	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Cadusafos	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Carbophenothion	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Chlorfenvinphos	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Chlorpyriphos éthyl	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Chlorpyriphos méthyl	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Coumaphos	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Diazinon	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dichlorvos	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Diméthoate	0,1	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Disulfoton	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ethion	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ethoprophos	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Fénamiphos	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Fénitrothion	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Fenthion	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Isazophos	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Malathion	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Parathion éthyl	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Parathion méthyl	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Phosalone	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Temephos	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Terbuphos	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Triazophos	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

Pesticides organophosphorés

CAMPAGNE 1 Composés	LQ (ng/L)		05/07/2010		22/07/2010	
	valeur	unité	Eau avant purge	Eau après purge	Eau avant purge	Eau après purge
Acénaphthylène	10	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Anthracène	2	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Benzo (a) anthracène	2	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Benzo (a) pyrène	2	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Benzo (b) fluoranthène	2	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Benzo (ghi) pérylène	2	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Benzo (k) fluoranthène	2	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Chrysène	2	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dibenzo (ah) anthracène	2	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Fluoranthène	2	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Fluorène	2	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Phénanthrène	10	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Pyrène	2	ng/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

HAP



Centre scientifique et technique
Service Métrologie, Monitoring, Analyse
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34