



APPLICABILITE DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS DANS LE CADRE DE LA DCE

Action II-B01 - - Développement et optimisation des technologies innovantes de prélèvement et d'analyse

*Irstea-Cemagref - N. Mazzella, M. Coquery, C. Miège
BRGM - C. Berho, J.-P. Ghestem, A. Togola
Ifremer - J.-L. Gonzalez, C. Tixier
LNE - S. Lardy-Fontan*

Décembre 2011

Programme scientifique et technique
Années 2010 et 2011

Rapport final

En partenariat avec



Avec l'approbation de



et le soutien de



Contexte de programmation et de réalisation

Ce travail a été réalisé dans le cadre du programme d'activité d'AQUAREF pour les années 2010 et 2011, avec la contribution du BRGM et Irstea-Cemagref, ainsi que la participation de l'Ifremer et du LNE. Ce document constitue un des livrables de l'action II-B01 « Développement et optimisation de méthodes et technologies innovantes de prélèvement et d'analyse ». Il s'inscrit dans le cadre du partenariat ONEMA - Cemagref 2011, au titre de l'action 17 « AQUAREF Chimie DAST », domaine Qualité des masses d'eau (cours d'eau, plans d'eau, masses d'eau de transition).

Les auteurs :

Nicolas Mazzella, IR, Irstea-Cemagref, nicolas.mazzella@irstea.fr
Catherine Berho, chef de projet BRGM, c.berho@brgm.fr
Marina Coquery, DR, Irstea-Cemagref, marina.coquery@irstea.fr
Jean-Philippe Ghestem, chef de projet BRGM, jp.ghestim@brgm.fr
Jean-Louis Gonzalez, cadre de recherche Ifremer, Ifremer, Jean.Louis.Gonzalez@ifremer.fr
Sophie Lardy-Fontan, Docteur-ingénieur LNE, sophie.lardy-fontan@lne.fr
Cécile Miège, IR, Irstea-Cemagref, cecile.miege@irstea.fr
Anne Togola, chef de projet BRGM, a.togola@brgm.fr
Céline Tixier, cadre de recherche Ifremer, celine.tixier@ifremer.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub

Etablissement : Marina Coquery, Cemagref Lyon, marina.coquery@cemagref.fr.

Référence du document : Mazzella N., M. Coquery, C. Miège, C. Berho, J.-P. Ghestem, A. Togola, J.-L. Gonzalez, C. Tixier, S. Lardy-Fontan (2011). Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. Irstea, 80 p.

Droits d'usage : accès libre
Niveau géographique : national
Couverture géographique : France

Niveau de lecture : professionnels, experts

Synthèse opérationnelle	7
Introduction	9
1. Techniques d'échantillonnage	9
1.1 Echantillonnage « actif »	9
1.2 Echantillonnage « passif »	10
2. Les différents types d'échantillonneurs passifs	13
2.1 Echantillonneurs à l'équilibre	13
2.2 Echantillonneurs cinétiques	14
3. Intérêt et caractéristiques de l'échantillonnage passif	17
3.1 Les avantages pratiques.....	17
3.2 Le type et qualité d'information délivrée	18
4. Les principales limites de l'échantillonnage passif	21
4.1 Le domaine d'application et les données de calibration	21
4.2 L'influence des conditions environnementales	22
4.3 La comparabilité des données obtenues par échantillonnage passif et techniques classiques d'extraction et d'analyse	28
4.4 La prise en compte de pics de pollution.....	29
4.5 Le manque de procédures d'assurance qualité et de contrôle qualité.....	30
4.6 Difficultés pratiques.....	31
4.7 Des incertitudes encore mal renseignées.....	31
5. Place des échantillonneurs passifs dans les programmes de surveillance	35
5.1 Contrôle de surveillance	38
5.2 Contrôle opérationnel.....	44
5.3 Contrôle d'enquête.....	45
5.4 Déploiement à large échelle : cas des DOM.....	48
5.5 Evaluation des tendances.....	48
6. Estimation des coûts de surveillance avec l'utilisation des échantillonneurs passifs	49
6.1 PROJET SWIFT – WFD	50
6.2 Exemple de coûts lors d'un déploiement dans les DOM	50
6.3 Estimation comparative des coûts pour la surveillance	51
7. Conclusion et perspectives	54
8. ANNEXES	56
ANNEXE 1 : Présentation des principaux échantillonneurs passifs	56
8.1 Les échantillonneurs passifs pour les composés organiques	56
8.2 Les échantillonneurs passifs pour les métaux	64
ANNEXE 2 : Tableau synthétique par dispositifs	67
ANNEXE 3 : Tableau synthétique par substances	68
Références bibliographiques	70
Liste des abréviations	76
Liste des tableaux	77
Liste des figures	77

APPLICABILITE DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS DANS LE CADRE DE LA DCE

Rapport final

*N. Mazzella, C. Berho, M. Coquery, J.-P. Ghestem, J.-L. Gonzalez, S. Lardy-Fontan,
C. Miège, A. Togola, C. Tixier*

RESUME

Jusqu'à présent, le suivi de l'état chimique des masses d'eau est essentiellement basé sur des techniques d'échantillonnage ponctuel suivies par des analyses en laboratoire afin de déterminer les concentrations en polluant. En dépit de coûts logistiques et analytiques réduits, cette procédure souffre de limites considérables en termes de représentativité temporelle, voire spatiale, et parfois de compatibilité avec les exigences de Directive Cadre de l'Eau (DCE), notamment par rapport aux normes de qualité environnementale particulièrement basses pour certains contaminants. La mise en œuvre de la DCE autorise l'utilisation de méthodes alternatives par les états membres de l'union européenne pour la réalisation des programmes de surveillance, de contrôle et d'enquête. Ces techniques peuvent ainsi compléter le suivi déjà en place en fournissant des informations supplémentaires, voire s'y substituer dans le cas où elles se révéleraient davantage pertinentes ou fiables.

Ce rapport fait l'état des connaissances relatives aux techniques d'échantillonnage passif dans l'optique d'une application potentielle dans le cadre de la DCE. Les principes de fonctionnement, les domaines d'application et atouts de ces dispositifs seront détaillés. Nous aborderons également les limitations déjà connues et les connaissances encore nécessaires pour leur déploiement. Enfin, nous illustrerons, à travers des résultats issus de différentes études, l'utilisation de ces techniques en complément ou en remplacement des suivis classiques.

Mots clés (thématique et géographique) :

Directive Cadre sur l'Eau, normes de qualité environnementale, état chimique, échantillonneurs passifs.

APPLICABILITE DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS DANS LE CADRE DE LA DCE

Rapport final

*N. Mazzella, C. Berho, M. Coquery, J.-P. Ghestem, J.-L. Gonzalez, S. Lardy-Fontan,
C. Miège, A. Togola, C. Tixier*

ABSTRACT

Until now, water quality monitoring is essentially based on grab sampling followed by laboratory analysis to determine pollutant concentrations. Despite reduced logistic and analytical costs, this procedure suffers considerable limitations in terms of temporal or spatial resolution, and sometimes compatibility with the requirements of the Water Framework Directive (WFD), especially in relation with particularly low environmental quality standards for some contaminants. WFD implementation allows the use of alternative methods by EU member states for the implementation of surveillance, operational and investigative monitoring programs. These techniques may complement monitoring already in place by providing additional information, or even replace them if they are proven to be more relevant or reliable.

This document reports the state of knowledge on passive sampling techniques with the perspective of a potential application in the context of the WFD. The operating principles, application domains and benefits of these devices will be detailed. We will also discuss the already known limitations and knowledge still needed for their implementation. Finally, we will illustrate, through the results from different studies, the use of these techniques in addition to or instead of conventional monitoring.

Key words (thematic and geographical area) :

Water Framework Directive, environmental quality standards, chemical status, passive sampling.

Rapport final

**N. Mazzella, C. Berho, M. Coquery, J.-P. Ghestem, J.-L. Gonzalez, S. Lardy-Fontan,
C. Miège, A. Togola, C. Tixier**

Synthèse opérationnelle

Aujourd'hui, la pratique utilisée en routine par les réseaux de surveillance des milieux aquatiques est l'échantillonnage ponctuel. Il s'agit d'une mesure instantanée qui constitue seulement un « cliché » de l'état du milieu. Cette approche, réalisée le plus souvent avec une faible fréquence (par exemple mensuelle) du fait de la contrainte des coûts analytiques, ne permet pas de prendre en compte la fluctuation des concentrations de polluants dans le temps. Outre ce défaut de représentativité temporelle, il arrive que les méthodes de prélèvement et d'analyse « classiques » n'atteignent pas les critères de performance nécessaires pour une estimation fiable de l'état chimique des masses d'eau (par exemple LQ > NQE) ou encore que les contraintes logistiques ne permettent pas de respecter certaines conditions d'intégrité des échantillons avant analyse (par exemple délai et transport avant analyse pour les DOM).

Une autre technique a émergé depuis une quinzaine d'année et consiste à installer dans le milieu des dispositifs piégeant les contaminants en continu. Cette technique d'échantillonnage dit passif aboutit à une mesure intégrée des substances polluantes dans le temps (généralement 2 à 3 semaines) avec un surcoût acceptable par rapport à un prélèvement ponctuel, à fréquence d'échantillonnage équivalente. Les apports de ces techniques ainsi que leurs domaines d'application sont maintenant bien décrits dans la littérature et documentés par de nombreuses études. Parmi les avantages de cette technique, on peut citer :

- l'échantillonnage continu permettant d'intégrer par exemple un épisode de pollution qui aurait eu lieu entre les deux prélèvements d'un échantillonnage ponctuel et apporte ainsi une meilleure représentativité de la pollution,
- la forte pré-concentration des analytes permettant un abaissement conséquent des limites de quantification,
- la stabilité des analytes lorsqu'ils sont fixés sur la phase réceptrice et le faible « volume » d'un échantillonneur passif par rapport à un échantillon d'eau, ce qui est avantageux pour le transport et la conservation, notamment lorsque les sites d'étude sont distants du lieu d'analyse (cas des DOM),
- l'économie de temps, de consommables, de solvants et de réactifs au laboratoire car l'étape d'extraction a lieu directement sur le terrain,
- l'absence de maintenance particulière, ni d'alimentation ou d'apport d'énergie.

Quant aux limitations déjà connus et verrous scientifiques et techniques à lever, on peut mentionner les points suivants :

- la nécessité d'étalonner préalablement les dispositifs afin de déterminer les taux d'échantillonnage et/ou les constantes cinétiques. Les données de calibration étant d'ailleurs assez disparates dans certains cas (pesticides, alkylphénols,...), ce qui impliquerait une harmonisation de leurs conditions d'acquisition,

- l'information obtenue est nécessairement une moyenne sur la durée d'exposition Bien qu'intégrée, la dynamique temporelle du niveau de pollution n'est pas accessible (par exemple pics de pollution),
- le comportement de la plupart de ces échantillonneurs face à des pollutions très fugaces est encore mal décrit. Cela est notamment lié à la période de latence, c'est-à-dire la durée nécessaire pour qu'une molécule donnée atteigne la phase réceptrice. Idéalement, ce temps de latence doit être nettement inférieur à la durée du pic de crue pour une intégration convenable,
- l'échantillonnage n'a lieu que sur la fraction dissoute des contaminants, voire labile pour les métaux et les molécules hydrophobes. Ainsi, l'information obtenue via les échantillonneurs passifs ne peut être comparée directement à celle issue de l'analyse « classique » d'un échantillon d'eau brute. Cependant, bien que l'information soit différente, la fraction isolée par les échantillonneurs passifs peut se révéler pertinente vis-à-vis de l'exposition des organismes dans les milieux aquatiques. Il est à noter que des éléments sont encore à acquérir afin de mieux renseigner la pertinence biologique de la fraction échantillonnée, notamment pour les composés hydrophiles (e.g., herbicides),
- l'influence des conditions environnementales peut être très forte et introduire des biais importants qui affectent la justesse des résultats. En effet, l'accumulation des contaminants dans la phase réceptrice des échantillonneurs est affectée par un certain nombre de paramètres, comme la vitesse du courant, la température, la présence de biofouling, etc. Une technique de correction, basée sur l'utilisation d'un composé de référence et de performance (PRC), donne cependant de bons résultats et permet d'obtenir des concentrations plus fiables, notamment dans le cas des composés organiques hydrophobes (e.g., HAP et PCB),
- l'insuffisance des éléments d'assurance qualité sur ces outils (précautions et recommandations lors de l'étalonnage mais aussi lors du déploiement, de l'analyse, etc.) ainsi que l'absence d'information sur la reproductibilité de ces techniques, la répétabilité étant par ailleurs partiellement documentée.

Un des points cruciaux par rapport à la mise en œuvre des échantillonneurs passifs dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) est lié au fait que la fraction échantillonnée n'est pas clairement définie en termes d'exposition des organismes, soit encore de compatibilité avec les normes de qualité environnementale (NQE) si on se place au niveau du **contrôle de surveillance** ou **opérationnel**. Le fait que les échantillonneurs passifs délivrent une information différente des analyses d'échantillons ponctuels d'eau brute n'est pas nécessairement une faiblesse, surtout si ces limites s'avèrent compensées par le gain de représentativité de l'information chimique obtenue. Plusieurs pistes sont envisagées pour pallier cela, on peut citer par exemple l'extrapolation à la fraction totale, à partir des concentrations dérivant des échantillonneurs passifs, avec la prise en compte de l'adsorption des composés sur les matières en suspension et la concentration en carbone organique total et dissous du milieu.

En attendant d'acquérir davantage d'informations à ce niveau, l'échantillonnage passif pourrait donc être considéré *a minima* comme une technique alternative de confirmation pour les substances présentant des difficultés dans les programmes actuels liées à l'échantillonnage (ou à l'analyse) essentiellement du fait de leurs très faibles concentrations dans le milieu et/ou de NQE très basses : HAP, organoétain, DEHP. Ces dispositifs pourraient également se révéler très utiles dans le cas des DOM où le rapport entre l'intérêt (intégration temporelle, limites de quantification, la praticité, les coûts, etc.) d'une part, et les limitations (fraction échantillonnée, influence des conditions environnementales sur les cinétiques, etc.) d'autre part, est clairement en la faveur des techniques d'échantillonnage passif. Plus généralement, de par la capacité à intégrer temporellement les concentrations de polluants, il serait d'ores et déjà envisageable d'utiliser ces dispositifs, moyennant la connaissance préalable des incertitudes, dans le cadre du **contrôle d'enquête** ou le **suivi de tendances**.

Introduction

La mise en œuvre de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) nécessite des méthodes d'analyse fiables et sensibles pour évaluer notamment l'état chimique des masses d'eau. Aujourd'hui, la pratique utilisée en routine par les réseaux de surveillance (gérés par les agences, offices de l'eau ou DREAL...) repose en matière de chimie sur l'échantillonnage ponctuel (suivi ou pas d'une filtration en fonction du type de contaminant) couplé à une analyse en laboratoire. L'inconvénient majeur de cette approche, est que l'évaluation de la qualité chimique d'une masse d'eau repose sur une série d'analyses d'échantillons collectés à des instants t particuliers typiquement espacés d'une durée d'un mois. Puisqu'il est inévitable que des fluctuations de concentration en polluants apparaissent dans le temps, l'échantillonnage ponctuel, même répété plusieurs fois par an, ne permet pas l'acquisition d'une donnée représentative de l'état de la masse d'eau en raison d'une prise en compte très partielle de la variabilité temporelle.

L'application de la DCE requiert de comparer les concentrations mesurées à des Normes de Qualité Environnementales (NQE) qui peuvent être très faibles (notamment dans le cas de nombreux composés organiques) et l'analyse « classique » ne permet parfois pas d'atteindre les limites de quantification requises (la DCE impose que la limite de quantification soit inférieure au tiers de la NQE). De plus, la plupart des composés à analyser sont présents à l'état de traces et parfois dans des matrices complexes (notamment dans le cas de l'eau de mer ou des eaux usées) ce qui requiert des étapes d'extraction/concentration délicates et qui ne sont pas mises en œuvre habituellement dans les laboratoires prestataires.

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 pouvoir fournir une image plus représentative de la composition chimique moyenne de l'eau :

- soit en intégrant la mesure des concentrations en polluants dans un temps relativement long (15 jours à 1 mois),
- soit en intégrant la mesure des concentrations en polluants dans un temps relativement court (échantillonneurs à temps d'immersion court, une journée).

Ces techniques présentent aussi l'avantage de pouvoir extraire et concentrer *in situ* les composés à analyser ce qui permet d'obtenir des matrices simples pouvant être analysées avec moins de problèmes de limites de quantification par les techniques classiques. Cette approche semble prometteuse pour contribuer à l'évaluation de la qualité chimique des masses d'eau. Dans ce contexte, AQUAREF s'est proposé d'évaluer l'applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la mise en place de la DCE.

Le rapport a pour objectif de présenter les principaux échantillonneurs passifs utilisés actuellement pour la mesure des polluants dans les eaux, ainsi que les avantages et les limites de cette méthode d'échantillonnage. Une section particulière (paragraphe 6) est dédiée à la place des échantillonneurs passifs dans les programmes de surveillance DCE afin de fournir aux donneurs d'ordre (Agences, ONEMA, Ministère), des éléments de réflexion concernant les applications potentielles de ces outils.

1. Techniques d'échantillonnage

1.1 Echantillonnage « actif »

Il s'agit de la technique employée dans le cadre des réseaux de surveillance de la qualité des eaux. L'échantillonnage « actif » englobe l'échantillonnage discret ou continu

nécessitant une intervention manuelle (prélèvement ponctuel) ou un apport d'énergie (préleveur automatique asservi au temps, au volume ou au débit, microcapteur, etc.). Dans tous les cas, l'échantillon d'eau récupéré doit ensuite être traité au laboratoire avant l'analyse. A l'heure actuelle, le prélèvement actif automatisé n'est pas utilisé par les réseaux de surveillance en raison de coûts trop importants mais aussi de contraintes techniques et logistiques (entretien, pannes, stabilité des échantillons, etc.) (Mazzella et al., 2008a; Mazzella et al., 2009). Par ailleurs, malgré des efforts croissants du point de vue du nombre de mesures et de la quantité de molécules observées, il se pose la question de la représentativité de l'échantillonnage ponctuel pratiqué actuellement. Comme souligné dans de récents travaux (Ort et al., 2010), l'échantillonnage ponctuel peut se révéler problématique par rapport à l'hétérogénéité spatiale et temporelle des milieux aquatiques. Cette approche est souvent insuffisante pour appréhender les niveaux de contamination, notamment dans le cas d'événements fugaces (crues, rejets ponctuels, etc.). Une alternative à l'échantillonnage actif ponctuel réside dans l'échantillonnage passif qui pourrait fournir une représentativité temporelle nettement améliorée (échantillonnage continu et constant, Figure 1) et un surcoût acceptable selon la durée d'exposition adoptée.

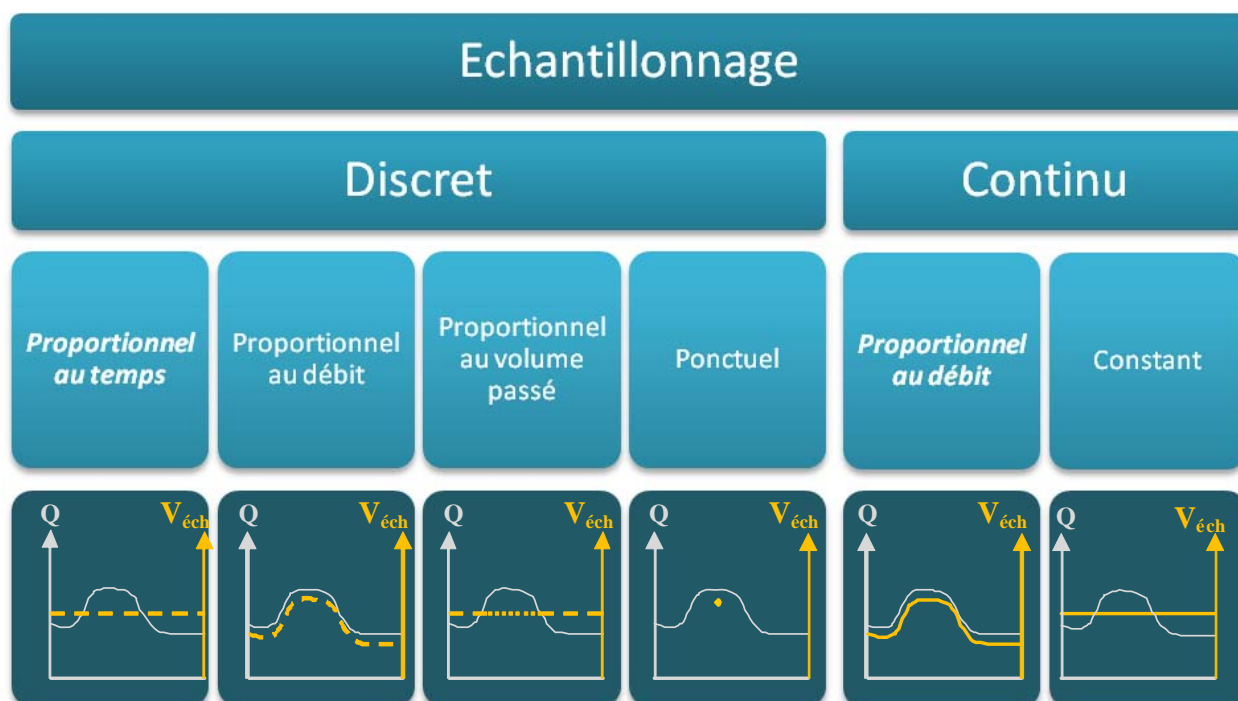


Figure 1 : Les différents modes d'échantillonnage « actifs » (adapté de (Ort et al., 2010). Q étant le débit du cours d'eau et $V_{éch}$ le volume échantillonné plus ou moins variable au cours du temps, en fonction de la technique employée.

1.2 Echantillonnage « passif »

L'échantillonnage passif est une technique basée sur la diffusion (selon la première loi de Fick) de molécules présentes dans le milieu échantillonné vers une phase réceptrice après passage d'une barrière de diffusion (membrane, gel, couche limite d'eau statique) (Figure 2). Ce type de prélèvement est basé sur la différence de potentiel chimique du composé considéré entre les deux milieux et peut se dérouler jusqu'à l'obtention d'un équilibre ou jusqu'au retrait de l'échantillonneur (Gorecki and Namiesnik, 2002; Vrana et al., 2005). La phase réceptrice adsorbante ou absorbante (solvant, réactif chimique, adsorbant poreux...) est choisie de façon à présenter une affinité avec les composés recherchés.

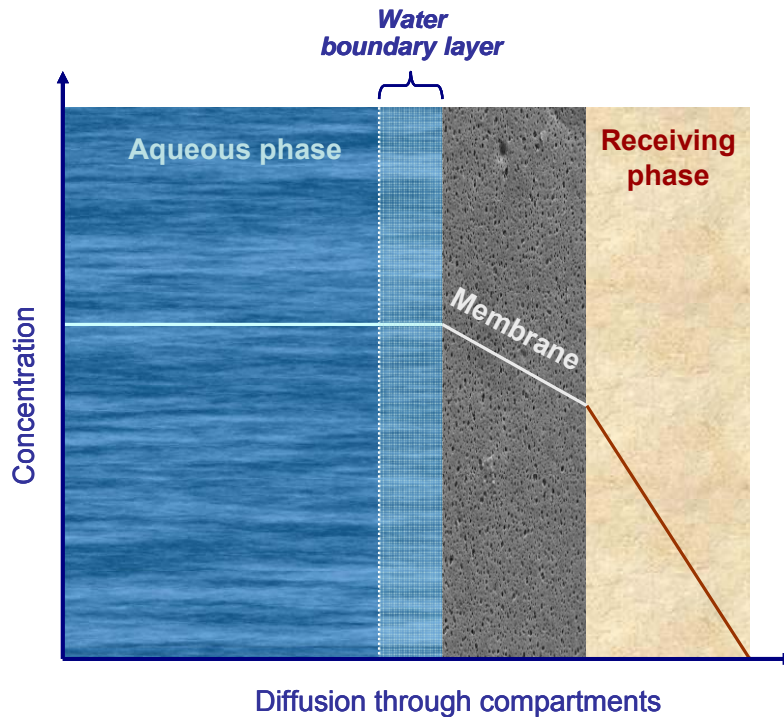


Figure 2 : Diffusion dans les différents compartiments d'un échantillonneur passif.

Parmi les échantillonneurs passifs les plus utilisés, nous pouvons citer les SPMD (*Semi-Permeable Membrane Device*), LDPE (*low density polyethylene*), MESCO (*Membrane-Enclosed Sorptive COating*), silicone rod ou encore SBSE (*Stir Bar Sorptive Extraction*) pour les composés organiques hydrophobes et les DGT (*Diffusive Gradient in Thin Films*) pour les composés métalliques. D'autres systèmes, tels que les POCIS (*Polar Organic Chemical Integrative Sampler*) et les Chemcatcher, permettant l'accès à de larges familles de composés organiques non polaires et polaires, incluant les pesticides, les produits pharmaceutiques et vétérinaires et autres polluants émergents (retardateurs de flamme, alkylphénols ...), ont été développés plus récemment. Les domaines d'application de la plupart de ces dispositifs par rapport à la polarité (représentée ici par le logarithme de la constante de partage octanol-eau, $\log K_{ow}$) des composés organiques sont indiqués dans la Figure 3.

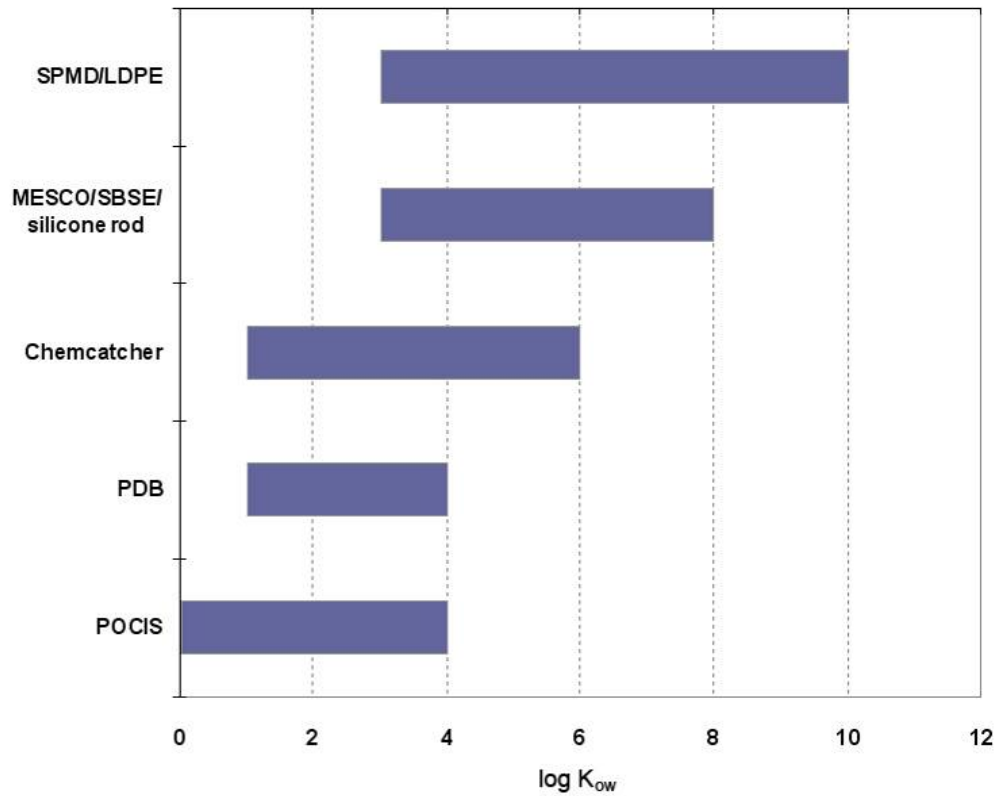


Figure 3. Domaines d'application des échantillonneurs passifs pour les composés organiques d'après (Vrana et al., 2005).

Les échanges cinétiques entre l'échantillonneur et l'eau peuvent être décrits par un modèle du premier ordre :

$$(1) \quad C_{S(t)} = C_e \times \frac{k_1}{k_2} \times (1 - e^{-k_2 t})$$

avec : $C_s(t)$ la concentration du contaminant dans l'échantillonneur en fonction du temps t
 C_e la concentration du contaminant dans l'environnement aqueux
 k_1 et k_2 les constantes d'assimilation et de relargage respectivement.

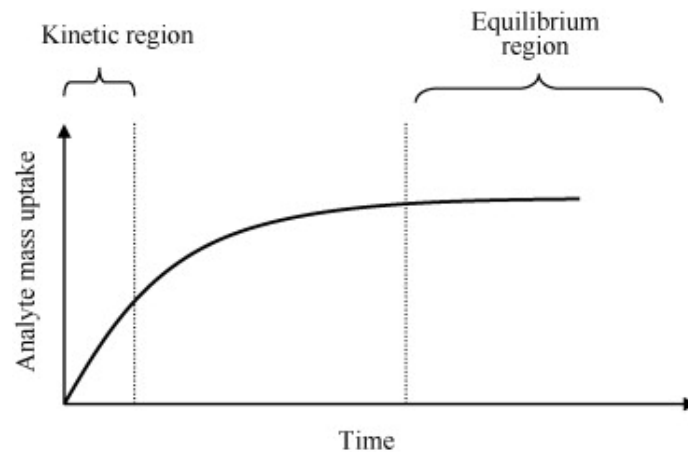


Figure 4 : Régimes d'accumulation des échantillonneurs passifs

Deux régimes d'accumulation des composés, le régime cinétique et le régime à l'équilibre basés sur une cinétique d'ordre 1 peuvent être mis en évidence (Figure 4). A partir de ces deux régimes, on peut distinguer deux types d'échantillonneurs :

- les échantillonneurs basés sur un régime à l'équilibre
- les échantillonneurs basés sur un régime cinétique

2. Les différents types d'échantillonneurs passifs

2.1 *Echantillonneurs à l'équilibre*

Définition

Les échantillonneurs à l'équilibre sont caractérisés par une obtention plus ou moins rapide de l'équilibre entre les concentrations de polluants dans l'eau et celles dans l'échantillonneur. Ces dispositifs sont essentiellement applicables pour l'échantillonnage des milieux à composition stable ou encore pour extraire un échantillon d'eau caractérisé par un volume précis. L'échantillonneur doit être déployé suffisamment longtemps pour assurer un équilibre thermodynamique entre le milieu et la phase réceptrice, la phase d'équilibre pouvant être atteinte après une période variant de quelques secondes à un mois. Ainsi, dans les cas les plus simples, où le milieu échantillonné a une composition constante, **la concentration mesurée dans l'échantillon est identique à la concentration du composé dans l'eau à la fin de la période d'exposition.**

Parmi les échantillonneurs à l'équilibre les plus couramment utilisés, on peut citer les PDB (passive diffusion bag samplers) utilisés pour la mesure des COV dans les eaux souterraines. Il existe également de nombreux échantillonneurs basés sur la technique SPME (microextraction en phase solide) ou SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) qui ont été testés sur différentes matrices.

Principe de la quantification et modèles

Afin de quantifier les analytes d'intérêt, une phase préalable d'étalonnage est nécessaire afin de définir des constantes d'équilibre et/ou cinétiques selon les dispositifs. Pour les échantillonneurs passifs atteignant l'équilibre de manière rapide (de quelques secondes à quelques jours), la relation établissant le lien avec la concentration dans le milieu

échantillonné est relativement simple. Lorsque l'équilibre est atteint, la concentration C_s en polluant peut être calculée de la façon suivante :

$$(2) \quad C_{S(eq)} = \frac{C_e}{K_{es}} = \frac{n}{K_{es} V_e}$$

Avec :

C_s et C_e les concentrations en polluant dans la phase réceptrice et l'eau respectivement,
 n la quantité (i.e. ng) de polluant extraite,
 V_e le volume de la phase d'extraction,
 K_{es} le coefficient de distribution du composé entre l'échantillonneur et l'eau déterminé préalablement au laboratoire, lors de la phase d'étalonnage.

2.2 Echantillonneurs cinétiques

Définition

En régime cinétique, le transfert du composé présent dans l'eau vers la phase de réceptrice est linéairement proportionnel à la différence d'activité chimique du composé entre les deux phases. L'accumulation des analytes sur la phase réceptrice ce se fait donc de façon pseudo linéaire en fonction du temps d'exposition. **Une concentration moyenne, intégrée sur le temps d'exposition est obtenue** (Figure 5).

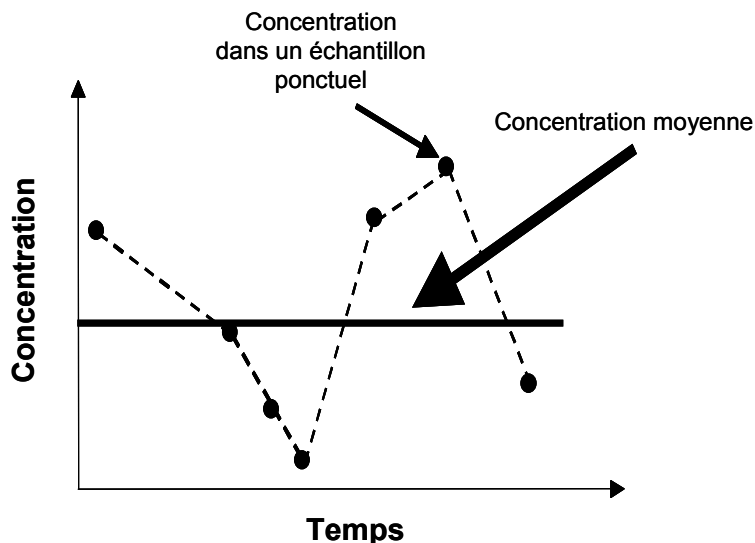


Figure 5 : Comparaison des informations fournies par échantillonnage passif et ponctuel

Les échantillonneurs intégratifs peuvent être déployés, en général, sur des périodes de 15 jours à 1 mois.

Principe de la quantification et modèles (régime pseudo-linéaire)

Pour les échantillonneurs passifs opérant en régime cinétique linéaire, hors DGT, on considère que le taux d'échantillonnage (R_s) est constant pendant toute la durée de déploiement (t) et que la concentration moyenne en polluant C_e (e.g. ng/L) dans le milieu

peut être calculée en fonction de la quantité n de composé (e.g. ng) accumulée dans l'échantillonneur de la manière suivante :

$$(3) \quad C_{e(t)} = \frac{n}{R_s \cdot t}$$

Le taux d'échantillonnage R_s correspondant au volume d'eau épuré par l'échantillonneur passif par unité de temps pour un composé donné (Alvarez, 1999) doit être déterminé pour effectuer la calibration. Pour les SPMD, POCIS, Chemcatcher, des expérimentations en laboratoire en conditions contrôlées (concentration en composé et conditions environnementales connues et maintenues constantes) sont conduites afin d'obtenir des valeurs de référence pour ce facteur R_s . Le transfert sur le terrain des données obtenues à la suite des calibrations réalisées en laboratoire présente des incertitudes, puisqu'en laboratoire les conditions expérimentales sont contrôlées à la différence de celles observées sur le terrain. En effet, le taux d'échantillonnage dépend également de plusieurs facteurs environnementaux telles que la turbulence, la température, la salinité, les teneurs en matière organique et en matière en suspension, le biofouling (développement d'algues et de bactéries à la surface de l'échantillonneur passif) (Söderström et al., 2009). La calibration doit donc tenir compte des conditions environnementales dans lesquelles l'échantillonneur est déployé.

Pour compenser l'effet des conditions environnementales sur le taux d'échantillonnage, on utilise des PRC (Performance Reference Compounds) (Huckins et al., 2002). 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, biofouling...) (Figure 6). Cette approche suppose que les échanges soient isotropes entre l'échantillonneur et l'eau pour le composé en question. A partir des constantes de désorption des PRC, il est possible de calculer les taux d'échantillonnage des polluants en tenant compte des conditions environnementales.

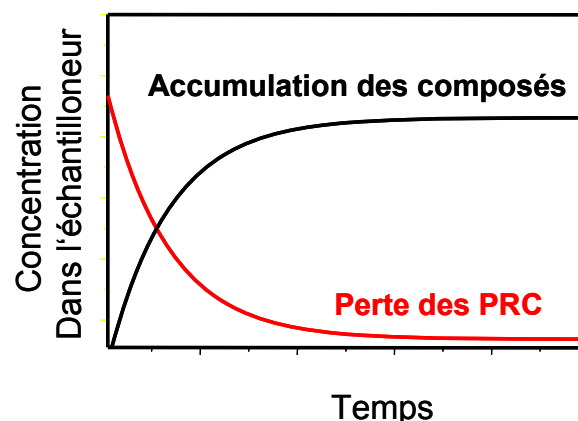


Figure 6 : Représentation de l'accumulation d'un composé et de la libération d'un PRC

Hormis la calibration sur le terrain, qui demeure lourde et non généralisable, cette approche est la seule permettant à ce jour une estimation *in situ* des R_s pour des composés modérément polaires et apolaires (Huckins *et al.*, 2006; Mazzella *et al.*, 2010; Petty *et al.*, 2000; Tan *et al.*, 2007a; Vrana *et al.*, 2007). Actuellement, l'approche des PRC n'est pas applicable dans le cas de composés métalliques ainsi qu'organiques très polaires, dont les

ionisables ($\log K_{ow} < 0$) (Li *et al.*, 2011; Mazzella *et al.*, 2007; Vrana *et al.*, 2005). Ceci est dû au fait que l'accumulation de ces composés sur la phase réceptrice se fait par adsorption, échange ioniques ou chélation, plutôt que par partage.

Dans le cas de DGT, la calibration est basée sur la connaissance des coefficients de diffusion des métaux dans le gel de diffusion utilisé pour une certaine plage de température :

$$(4) \quad C_{e(t)} = \frac{M \cdot \Delta_g}{D_g \cdot S \cdot t}$$

Avec:

$C_{e(t)}$ (ng/cm³) : concentration dans le milieu environnant sous forme soluble "labile" opérationnellement définie,

M (ng) : masse de l'élément métallique accumulé dans la résine,

Δ_g (cm) : épaisseur de la couche de diffusion= gel + filtre

D_g (cm²/s): coefficient de diffusion du métal dans le gel (fonction du coefficient de diffusion moléculaire du métal et de la température de l'eau durant la période d'immersion),

t (s) : temps d'immersion

S (cm²) : surface de diffusion

De plus amples informations concernant la calibration des outils tels que la DGT, la SPMD et les POCIS sont données dans les fiches AQUAREF présentant l'application de ces échantillonneurs passifs.

Les principaux échantillonneurs passifs sont présentés en Annexe 1.

3. Intérêt et caractéristiques de l'échantillonnage passif

L'échantillonnage passif est une technique qui présente de nombreux avantages que ce soit en termes de praticité de mise en œuvre ou de type d'information obtenue. Les domaines d'application, avantages attendus, limites déjà connues et les verrous scientifiques et techniques à lever sont résumés dans le Tableau.

3.1 Les avantages pratiques

L'approche classiquement utilisée pour la mesure des contaminants chimiques est basée sur le prélèvement ponctuel d'un échantillon suivi d'une extraction et d'une analyse en laboratoire. Cette approche permet un échantillonnage rapide en un point donné. Toutefois, elle présente un certain nombre d'inconvénients liés à la prise de l'échantillon, au transport des échantillons, à leur conservation, à leur préparation et à l'analyse proprement dite :

- la prise d'un échantillon ponctuel peut perturber le milieu, par pompage par exemple, l'échantillon n'étant plus représentatif de la masse d'eau (modification de la forme sous laquelle se trouve le polluant : soluble, fixé sur MES, sous forme colloïdale...),
- des problèmes de contamination liés à l'utilisation de matériel de prélèvement et de filtration (si requise) (seaux, pompes, flacons ...),
- des problèmes de contamination au cours du transport et de la conservation des échantillons d'eau,
- difficultés associées à la mise en place d'un système de transport et de conservation rapide et optimal pour s'assurer de la stabilité de l'échantillon entre le prélèvement et l'analyse,
- difficultés associées au transport de larges volumes d'échantillons d'eau et le coût associé.

Dans ce contexte, les techniques d'échantillonnage passif présentent de nombreux avantages. Elles permettent de :

- échantillonner *in situ* des polluants en limitant les perturbations associées à l'échantillonnage classique (perturbation par pompage notamment)
- améliorer considérablement la conservation des échantillons, les analytes piégés sur les phases des échantillonneurs étant plus stables que dans les échantillons d'eau,
- faciliter le transport et diminuer le coût associé, les échantillonneurs passifs étant plus facilement transportables et moins volumineux que des échantillons d'eau,
- faciliter l'échantillonnage car elles ne nécessitent pas d'équipement onéreux ou d'énergie électrique.
- simplifier l'étape d'extraction, l'extraction en laboratoire des phases réceptrices des échantillonneurs passifs, notamment les adsorbants, étant plus rapide et plus facile à mettre en œuvre en comparaison avec les techniques classiques d'extraction des échantillons d'eau (Figure 7).
- obtention d'un extrait relativement propre du fait de la sélectivité opérée par la membrane par rapport aux matières en suspension et la matière organique (élimination des colloïdes,

voire de la matière organique dissoute avec les membranes semi-perméables des SPMD, LDPE ou outils basés sur du silicone). Ceci ayant pour conséquence de réduire les effets matriciels et les interférences lors de l'analyse.

- diminuer la quantité de solvant utilisée pour l'extraction ou de réactifs utilisés. Par rapport aux méthodes d'extraction/concentration "classiques" elles sont moins importantes (voire quasi-nulles pour certaines techniques après désorption thermique), ce qui en fait des méthodes souvent plus "respectueuses de l'environnement". A titre d'exemple, une extraction classique liquide/liquide requiert un volume de 200 mL de solvant pour un litre d'échantillon. L'extraction des POCIS ou Chemcatcher nécessite seulement 10 mL de solvant soit 20 fois moins (Figure 7).
- de pouvoir être mises en œuvre facilement, avec relativement peu de moyens, par du personnel préalablement formé (cet aspect présente un grand intérêt dans les DOM/TOM qui nécessitent des méthodes tout terrain pouvant être opérées par les acteurs locaux)

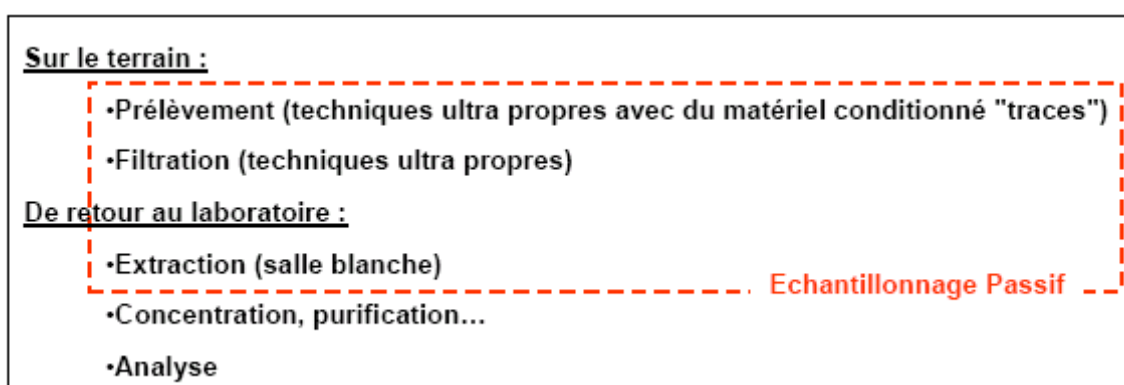


Figure 7. Etapes nécessaires à l'analyse des contaminants métalliques et organiques sous forme "dissoute": comparaison entre les techniques classiques et celles de l'échantillonnage passif (Gonzalez *et al.*, 2010 ; Le Goff *et al.*, 2010).

3.2 Le type et qualité d'information délivrée

Les échantillonneurs passifs présentent également un certain nombre d'avantages d'un point de vue de l'information délivrée :

- Les échantillonneurs intégratifs permettent de fournir une concentration moyenne sur un temps défini. Lors d'exposition longues (quelques semaines par exemple), ils ne permettent pas de suivre précisément les fluctuations temporelles de la concentration dans le milieu. Toutefois, ils peuvent intégrer des événements particuliers (pic de crue, contamination ponctuelle, etc.) et donnent ainsi une vision plus représentative de la qualité moyenne du milieu sur la période considérée en comparaison avec un échantillonnage ponctuel (Mazzella *et al.*, 2008b; Shaw and Mueller, 2009). En effet, les mesures basées sur des prélèvements ponctuels ne permettent d'assurer une bonne représentativité spatio-temporelle du milieu qu'à condition de respecter une fréquence suffisamment élevée (quotidienne, voire horaire selon la dynamique du cours d'eau)(Dubernet *et al.*, 2006; Rabiet *et al.*, 2010).

A titre d'exemple, la Figure 8 illustre bien le fait que les échantillonneurs passifs permettent de moyenniser des fluctuations de concentrations dans le temps et que la fraction échantillonnée semble proche de la fraction dissoute :

- les DGT permettent de moyenniser les fluctuations de la concentration en Cd,
- les DGT moyennent les fluctuations de concentrations en Cd estimées sur des échantillons ponctuels filtrés à 0,45 μm .

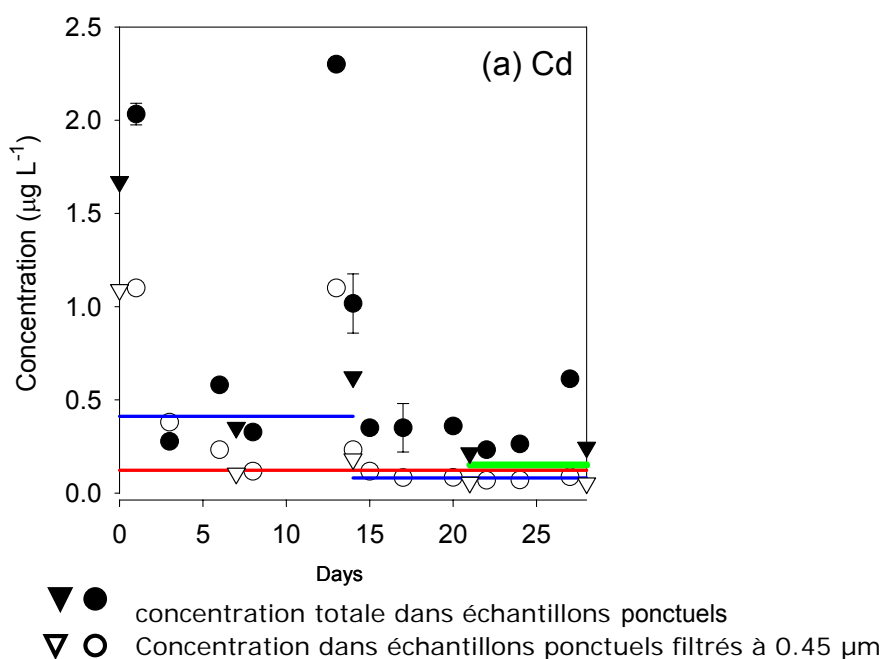


Figure 8 : Comparaison des concentrations moyennes en Cd par DGT pour des temps d'expositions de 7 (—), 14 (—) et 28 (—) jours avec les concentrations totales mesurées sur des échantillons ponctuels bruts et filtrés de la Meuse (Mills et al., 2009). Symboles ▼● : échantillonnage ponctuel réalisé par 2 équipes distinctes.

- Dans le cas d'un échantillonnage ponctuel, la fraction mesurée dépend de la préparation de l'échantillon et notamment de l'éventuelle filtration de l'échantillon réalisée au préalable. La fraction isolée par l'échantillonneur passif dépend du type de membrane choisie (semi-perméable, diamètre de pores des membranes microporeuses). Ceci entraîne un échantillonnage sélectif des contaminants dans la fraction dissoute et colloïdale. Cette sélectivité des différents dispositifs par rapport à la polarité ou encore le caractère ionisable et chélatant des analytes est relativement bien décrite dans la littérature (Seethapathy et al., 2008; Vrana et al., 2005). Toutefois, il existe encore très peu d'informations sur la pertinence biologique des fractions échantillonnées du fait de la nature des membranes et des mécanismes mêmes de diffusion et d'accumulation des contaminants dans les dispositifs.
- Du fait de la préconcentration des contaminants, l'accès à des concentrations très faibles en polluants, non mesurables par des méthodes de laboratoire classiques sur des échantillons ponctuels est possible. A titre d'exemple, la Figure 9 illustre le fait que les concentrations en HAP et PCB estimées à l'aide d'échantillonneurs passifs sont inférieures à la limite de détection (LOD) de la méthode laboratoire utilisée sur les échantillons ponctuels.

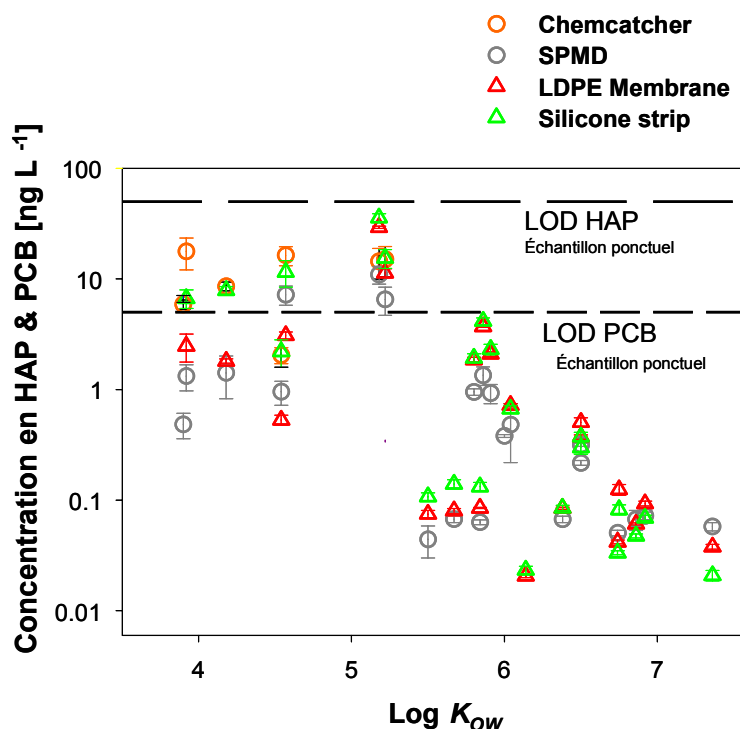


Figure 9: Concentrations en HAP et PCB estimées par différents échantillonneurs passifs durant 7,14 et 28 jours dans la Meuse. Les lignes représentant les limites de détection des méthodes d'analyse d'échantillons ponctuels (projet SWIFT- delivvable D25) (Allan et al., 2007).

Toujours concernant l'intérêt de ces techniques au regard des seuils de quantification ou de détection, on peut également citer un exemple de comparaison entre des limites de quantification (LQ) des techniques "classiques" et celles associées aux échantillonneurs passifs pour quelques substances DCE (Tableau 1).

Tableau 1. Exemple de comparaison des techniques d'analyse dans l'eau : "échantillonneurs passifs" / "méthodes classiques" pour quelques substances de la DCE (la comparaison pour les 41 substances de la DCE est disponible dans (Le Goff et al., 2010).

Substances	NQE (µg/l)	NQE-MA (µg/l)	LQ (µg/l) Méthode classique	Echantillonneur passif utilisable	LQ (µg/l) Echantillonneur passif	Respect du seuil (LQ= NQE/3)	
						Méthode classique	Echantillonneur passif
Anthracène	0,1	0,1	0,005	SBSE	0,0005	OUI	OUI
Cadmium	2,5	0,2	0,1	DGT	0,002	NON	OUI
Endosulfan alpha	0,0005	0,0005	0,0001	SBSE	0,0005	NON	NON
Hexachlorobenzène	0,03	0,01	0,001	SBSE	0,0005	OUI	OUI
HCH alpha	0,02	0,002	0,002	SBSE	0,0005	NON	OUI
Diuron	0,2	0,2	0,1	POCIS	0,0001	NON	OUI

A noter dans cette comparaison que les LQ des échantillonneurs passifs DGT présentés ici sont donc exprimées en µg/l pour 24 h d'exposition à 20°C. Les LQ des POCIS sont exprimées en µg/l pour une durée d'exposition de 20 jours (la température ayant une moindre influence pour ces dispositifs).

Il faut aussi préciser que, par exemple, dans le cas de La Réunion (eaux marines et de transition), cette comparaison des limites de détection obtenues avec les deux "méthodes", en regard des NQE connues à ce jour, montre que sur l'ensemble des substances prioritaires, prioritaires dangereuses et supplémentaires pertinentes pour La

Réunion, les limites de détection par les méthodes d'analyses classiques respectent la limite du tiers de la NQE pour seulement 57 % d'entre elles. La mise en oeuvre d'échantillonneurs passifs permet d'augmenter sensiblement ce ratio à 75 % (Le Goff et al., 2010).

4. Les principales limites de l'échantillonnage passif

Bien que l'échantillonnage passif présente des avantages non négligeables, il existe des limites associées à cette technique. D'un point de vue pratique, les échantillonneurs passifs peuvent être perdus (à cause du courant par exemple), volés ou vandalisés.

L'inconvénient majeur des échantillonneurs passifs est la difficulté de calibration. Il existe peu de données de calibration et d'approches de calibration *in situ* des outils tenant compte des conditions environnementales. Or, le taux d'échantillonnage (R_s) est affecté par les conditions environnementales (turbulence, température, biofouling, pH, salinité ...) du milieu.

4.1 Le domaine d'application et les données de calibration

Comme illustré dans la Figure 3 et résumé dans l'Annexe 2, les dispositifs actuellement existants permettent d'échantillonner des composés inorganiques tels que les métaux libres et certains complexes (DGT et Chemcatcher « inorganique »). Ils permettent également l'accumulation, voire le suivi intégré des concentrations des substances organiques hydrophobes (SPMD, LDPE, MESCO, SBSE, Chemcatcher « organiques hydrophobes »,...) ou hydrophiles neutres (POCIS et Chemcatcher « organiques hydrophiles »). En revanche, il demeure un réel manque pour l'échantillonnage des composés organiques ionisables généralement très solubles et polaires ($\log K_{ow} \leq 0$), qu'il s'agisse d'herbicides (e.g. paraquat, diquat, aminotriazole pour les cations, glyphosate, AMPA pour les anions) ou encore de substances pharmaceutiques (e.g. aténolol pour les cations, ibuprofène pour les anions). Bien qu'aucun de ces composés organiques ionisables ne figure dans la liste des substances prioritaires de la DCE (Cf. Annexe 3), leur échantillonnage passif pourrait faire défaut lorsqu'il est question de screening, notamment dans le cadre de contrôle d'enquête (pour identifier des sources de pollution par exemple) ou le suivi de tendances.

D'autre part, il est à noter la diversité des données d'étalonnage (taux d'échantillonnage, constantes d'équilibre eau-phase réceptrice, PRC, etc.), surtout pour les substances polaires. Alors qu'il existe des données de référence, généralement employées par tous, pour les métaux (Davison and Zhang, 1994; Zhang and Davison, 1995) et les composés organiques hydrophobes du type HAP (Huckins *et al.*, 2006; Huckins *et al.*, 1999), on constate diverses données de calibration pour un grand nombre de composés organiques, notamment les hydrophiles. Le Tableau 2 montre par exemple, pour un alkylphénol et quelques herbicides figurant dans la liste des substances prioritaires, les constantes d'étalonnage déterminées en laboratoire, puis publiées dans des articles. On peut noter la variabilité parfois élevées de ces données de calibration. Des variations d'un facteur 10 à 20 sont observées dans la littérature et donc des variations des mêmes facteurs pourraient être potentiellement attendues pour la détermination des concentrations dans le milieu ensuite. La dispersion de ces données d'étalonnage peut être attribuée aux conditions qui, bien que contrôlées, diffèrent parfois assez fortement d'un auteur à un autre (absence d'agitation, température très basse, etc.). Il conviendrait donc d'étudier la robustesse et l'impact des conditions employées lors de cet étalonnage, puis harmoniser les méthodologies si nécessaire ou, à défaut d'avoir des valeurs « absolues », de recommander des taux d'échantillonnage de référence comme c'est le cas pour les HAP échantillonnés par la SPMD. Il est à noter qu'une étude au sujet de l'étalonnage des pesticides polaires est menée parallèlement dans le cadre des actions d'Aquaref (Mazzella et al., 2012).

Tableau 2. Données de calibration (taux d'échantillonnage, R_s) de certains composés organiques échantillonnés par le POCIS.

Molécules	Familles	R_s (L/j) en laboratoire	Référence bibliographique
4-Nonylphénol	Alkylphénols	$0,1167 \pm 0,0124$	(Arditsoglou and Voutsas, 2008)
		$1,199 \pm 0,032^a$	(Li et al., 2010)
		$1,654 \pm 0,181$	(Li et al., 2010)
		$2,459 \pm 0,131$	(Li et al., 2010)
		$0,923 \pm 0,155^a$	(Li et al., 2010)
Atrazine	Triazines	$0,214^b$	(Martinez Bueno et al., 2009)
		$0,239 \pm 0,008$	(Mazzella et al., 2007)
		$0,228 \pm 0,041$	(Lissalde et al., 2011)
Diuron	Phénylurées	$0,045 \pm 0,016^c$	(Alvarez et al., 2004)
		$0,005 \pm 0,002^{c,d}$	(Alvarez et al., 2004)
		$0,086^b$	(Martinez Bueno et al., 2009)
		$0,247 \pm 0,001$	(Mazzella et al., 2007)
		$0,199 \pm 0,038$	(Lissalde et al., 2011)
Isoproturon	Phénylurées	$0,086 \pm 0,008^c$	(Alvarez et al., 2004)
		$0,015 \pm 0,003^{c,d}$	(Alvarez et al., 2004)
		$0,218 \pm 0,010$	(Mazzella et al., 2007)
		$0,167 \pm 0,033$	(Lissalde et al., 2011)

^a Température $\leq 10^\circ\text{C}$.

^b Etalonnage dans de l'eau de mer (eau douce dans le cas contraire).

^c POCIS de 18 cm^2 (41 cm^2 dans le cas contraire).

^d Milieu très faiblement agité ou statique.

On remarquera enfin pour l'échantillonnage passif des composés organiques et quel que soit l'outil, qu'en plus de l'hétérogénéité voire l'absence de données d'étalonnage, il existe également différentes méthodes et approches pour calculer les concentrations, notamment lorsqu'il s'agit d'estimer/corriger les taux d'échantillonnage au moyen de PRC. En effet, selon le nombre et la polarité des PRC utilisés, puis le modèle employé, e.g. ajustement selon un modèle empirique basé sur une régression quadratique ou cubique (Huckins *et al.*, 2006; Vrana *et al.*, 2007) ou encore l'application d'un facteur d'ajustement environnemental (Huckins *et al.*, 2002; Mazzella *et al.*, 2010; Petty *et al.*, 2004), l'estimation des concentrations peut varier, ce qui introduit potentiellement une dispersion supplémentaire des résultats.

4.2 L'influence des conditions environnementales

- L'augmentation de la température peut entraîner une augmentation du taux d'échantillonnage. De nombreuses études ont également montré que l'accumulation de composés organiques hydrophobes sur des SPMD augmente lorsque la température augmente (Booij *et al.*, 2003; Huckins *et al.*, 1999). Une étude concernant l'effet de la température sur le taux d'échantillonnage de composés pharmaceutiques pour des POCIS a montré que l'augmentation de la température de 6°C (de 15 à 21°C) entraîne une augmentation du taux d'échantillonnage de la plupart des composés pharmaceutiques testés (sauf carmabazepine) pouvant aller jusqu'à 100% (ketoprofène) (Togola and Budzinski, 2007). Pour le chemcatcher, une corrélation linéaire entre la température et le taux d'échantillonnage de pesticides (atrazine, diuron) a été mise en évidence (Kingston et al., 2000).

- La turbulence de l'eau influence le taux d'échantillonnage de différentes façons selon les composés ciblés et l'échantillonneur passif utilisé. Par exemple, pour les POCIS, le taux d'échantillonnage de composés organiques polaires peut augmenter de 4 à 9 fois avec l'augmentation de la turbulence (Alvarez et al., 2004; Macleod et al., 2007). En revanche, il semble que pour le Chemcatcher, l'effet de la turbulence sur le taux d'échantillonnage de pesticides (diuron, atrazine) soit plus limité (Kingston et al., 2000), bien que cela dépende de la géométrie et la configuration de l'outils (Gunold et al., 2008). De nombreuses études ont également montré que l'accumulation de composés organiques hydrophobes sur des SPMD augmente lorsque la turbulence augmente (Booij et al., 1998; Vrana and Gerrit Schüürmann, 2002). Booij a par exemple montré que l'augmentation de la turbulence peut entraîner une augmentation du taux de la quantité de composés organiques accumulés les SPMD de 1,2 à 2 (Booij *et al.*, 2006).
- Le biofouling (Figure 10) semble être une des principales limites de l'utilisation des échantillonneurs passifs avec la vitesse du courant. En effet, l'immersion prolongée en milieu aquatique de systèmes d'échantillonnage passif s'accompagne, en fonction du milieu, dans un premier temps de la formation d'un voile biologique qui sera suivi par le développement des biosalissures (fouling) de nature très variée (algues, annélides, mollusques...). Le biofouling peut, d'une part, affecter le transfert de masse des polluants présents dans l'eau vers la phase réceptrice et, d'autre part, entraîner la biodégradation des composés fixés. L'épaisseur de ce biofilm peut être très variable en fonction de la période d'exposition et du système aquatique. De nombreux auteurs ont montré que, les taux d'échantillonnage de composés hydrophobes sur les SPMD diminuaient de 30 à 70 % en présence de biofouling (Ellis et al., 1995; Richardson et al., 2002). Des auteurs ont envisagé l'utilisation d'agents anti biofouling pour limiter le développement de ces biofilms. Il semblerait que ces agents n'aient pas d'effet significatif sur le taux d'accumulation des composés (Booij et al., 2006).



Figure 10 : Biofouling observé sur un Chemcatcher et une SPMD.

De plus, l'effet du biofouling semble dépendre de l'échantillonneur considéré (Harman et al., 2009a) :

- une diminution des taux d'échantillonnages des HAP par les SPMD est observée en présence de biofouling,
- une augmentation des taux d'échantillonnage des alkylphénols par les POCIS pouvant aller jusqu'à 55% est observée en présence de biofouling. Il semblerait donc que le biofouling diminue les interactions des composés polaires avec la membrane du POCIS et favoriserait l'accumulation des composés sur la phase réceptrice.



Figure 11 : Exemples de l'état de surface de DGT après immersion (de l'ordre de 48 h) dans différentes stations (Gonzalez *et al.*, 2009).

Dans le cadre du projet "PEPS Méditerranée", l'importance du biofouling a été évaluée en prenant des photos de la surface des échantillonneurs (DGT et POCIS) après récupération dans les différents sites du littoral méditerranéen (Gonzalez *et al.*, 2009a). Dans le cas des DGT, le temps d'immersion pouvant être relativement faible (de l'ordre de 48h), ce processus est limité et pour l'ensemble des sites aucune trace importante de fouling n'est visible à la surface des échantillonneurs (Figure 11). Une expérience de cinétique d'accumulation menée dans la baie du Lazaret au niveau d'un parc à moules montre que le fouling des DGT peut devenir important après 6 jours (Figure 12).

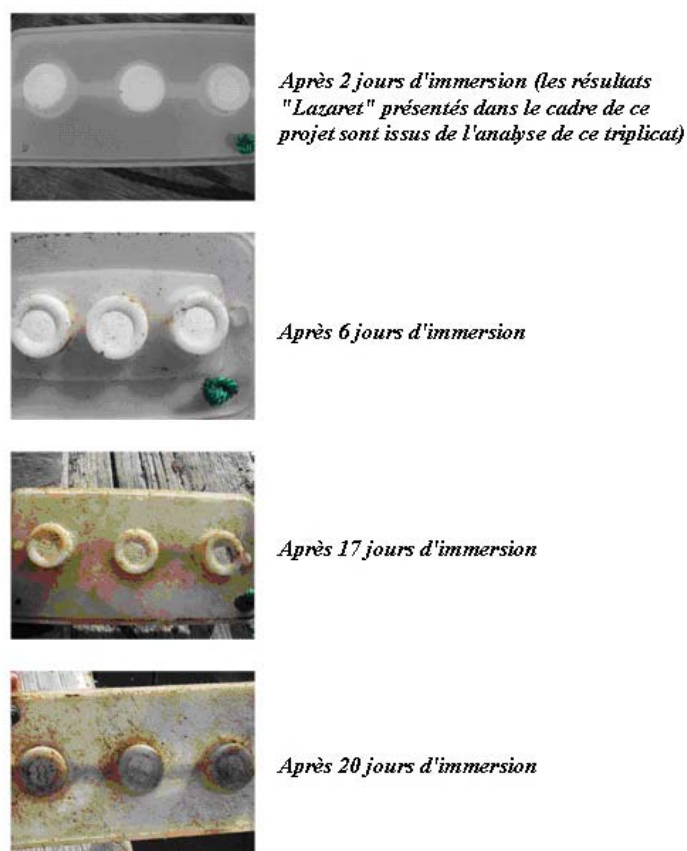


Figure 12 : Baie du LAZARET (parc à Moules): suivi de l'importance du "fouling" au cours de l'expérience de cinétique DGT (Gonzalez *et al.*, 2009a).

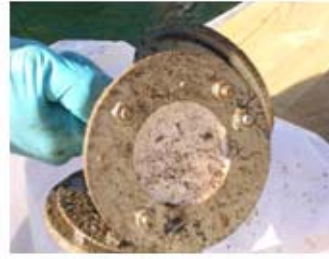
En ce qui concerne les POCIS, les effets d'une immersion de l'ordre d'une vingtaine de jours en milieu marin sont parfaitement visibles, aussi bien au niveau des cages que des échantillonneurs eux-mêmes (Figure 13).

L'impact du biofouling sur les membranes des POCIS semble plus limité dans une eau de rivière. Il a été observé essentiellement des dépôts inorganiques lors d'immersions de deux semaines dans la Charente ainsi qu'un de ses sous-bassins versants (Lissalde, 2010). L'observation des pores au microscope à balayage électronique n'a révélé qu'un colmatage partiel des pores. Des expérimentations en microcosme durant 10 jours, avec de l'eau de rivière provenant des coteaux de Gascogne, n'a pas montré non plus d'impact significatif du biofouling, tant visuellement qu'au niveau des taux d'échantillonnage (Mazzella et al., 2008b).

Le biofouling peut également affecter les membranes en matériau biodégradable des échantillonneurs passifs (membrane en cellulose par exemple) en particulier en milieu marin. Ce type de problème peut être évité en choisissant des membranes plus résistantes. Par exemple, Alvarez a démontré que la membrane en PES des POCIS présente une grande résistance au biofouling et que l'accumulation du 17 alpha ethinylestradiol n'est pas affecté par le biofouling (Alvarez et al., 2004).



Cage Lazaret (IFREMER) - 28 jours



POCIS Lazaret (IFREMER) - 28 jours



Cage SOLA (Obs. Banyuls) - 22 jours



POCIS SOLA (Obs. Banyuls) - 22 jours



POCIS Diana (IFREMER) - 21 jours



POCIS Plane Jarre (CQEL 13) - 28 jours



POCIS Thau (IFREMER) - 14 jours



POCIS Berre (GIPREB) - 20 jours

Figure 13 : Exemples de l'état de surface de cages et d'échantillonneurs POCIS après immersion (de l'ordre d'une vingtaine de jours) dans différentes stations (Gonzalez *et al.*, 2009a).

Ainsi, de nombreuses études ont démontré que le biofouling a un effet non négligeable sur le taux d'échantillonnage, surtout dans le cas des composés organiques hydrophobes. Quant aux métaux et les composés organiques hydrophiles, ils semblent être affectés primordialement par la vitesse du courant (ou turbulence du milieu). Afin de prendre en compte l'influence de ces différentes conditions environnementales sur le taux

d'échantillonnage ou les constantes de diffusion, l'approche basée sur les PRC est la plus opérationnelle pour les molécules hydrophobes (HAP, PCB) (Huckins *et al.*, 2006; Huckins *et al.*, 2002; Vrana *et al.*, 2007) et semble prometteuse pour les composés modérément hydrophiles tels que les pesticides (Lissalde *et al.*, 2011; Mazzella *et al.*, 2007; Mazzella *et al.*, 2010).

Par exemple, des réplicats de POCIS ont été exposés en 2009, dans les eaux du Ruiné (Charente), pendant près de six mois en les renouvelant tous les 14 jours. L'intérêt d'un composé de référence et de performance (PRC), la DIA-d5, a été étudié dans le but d'améliorer l'utilisation du POCIS pour quantifier des pesticides dans les cours d'eau comme par exemple l'atrazine (Figure 14). Les données de comparaison ont été traitées avec la réalisation d'un test statistique non paramétrique. Les populations « C_{POCIS} », « $C_{\text{POCIS-PRC}}$ » et « $C_{\text{préleveur}}$ » ont été comparées deux à deux (« C_{POCIS} » et « $C_{\text{préleveur}}$ » puis « $C_{\text{POCIS-PRC}}$ » et « $C_{\text{préleveur}}$ », « $C_{\text{préleveur}}$ » étant la mesure de référence) à l'aide du test de Kruskal-Wallis bilatéral à un niveau de signification de 5 %. Les résultats sont reportés dans le Tableau 3.

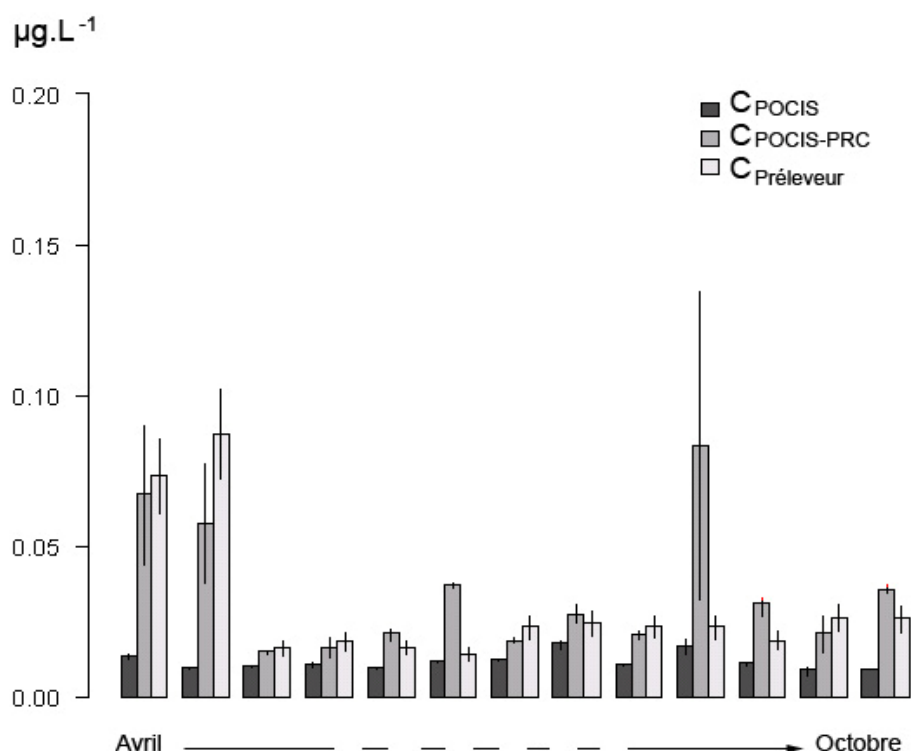


Figure 14. Evolution temporelle des concentrations en atrazine dans le Ruiné en 2009, comparaison entre les données POCIS (avec et sans correction avec le PRC) et préleveur automatisé (asservi au temps).

Pour l'ensemble des molécules, ainsi que pour les familles prises individuellement, une nette amélioration de la comparabilité entre l'échantillonnage passif et les données associées au préleveur automatique (échantillons d'eau moyens avec filtration à 0,7 µm) a été observée avec la correction basée sur le PRC. Lorsque les concentrations ont été estimées avec la correction des avec le PRC. On note dans le Tableau 3, pour l'ensemble des composés quantifiés avec les deux techniques d'échantillonnage, 35,5 % de résultats équivalents lors de la comparaison de C_{POCIS} avec $C_{\text{préleveur}}$ contre 75,6 % de résultats équivalents pour la comparaison de $C_{\text{POCIS-PRC}}$ avec $C_{\text{préleveur}}$. Le gain moyen obtenu avec l'utilisation du PRC est similaire pour les deux familles étudiées (chloroacétanilides et triazines) et il serait nécessaire d'étudier l'applicabilité et les apports d'une telle approche pour d'autres familles pesticides, voire pour une gamme élargie de contaminants hydrophiles (résidus de médicament, hormones, détergents, etc.).

Tableau 3 : Pourcentage d'équivalence entre les couples de populations $C_{\text{POCIS}} / C_{\text{préleveur}}$ et $C_{\text{POCIS-PRC}} / C_{\text{préleveur}}$ (Lissalde, 2010).

	$C_{\text{POCIS}} / C_{\text{préleveur}}$ (%)	$C_{\text{POCIS-PRC}} / C_{\text{préleveur}}$ (%)	Nombre de dates
Acétochlore	50	100	2
Métazachlore	0	100	1
Métolachlore	10	50	10
Σ Chloroacétanilides	30	68,8	13
Atrazine	27,3	81,8	11
DEA	36,4	90,9	11
DET	54,6	54,6	11
DIA	0	81,8	11
Simazine	45,5	72,7	11
Terbutylazine	0	100	1
Σ Triazines	43,4	78,9	56
Total	35,5	75,6	69

4.3 La comparabilité des données obtenues par échantillonnage passif et techniques classiques d'extraction et d'analyse

Les techniques classiques font appel à des procédures de préparation des échantillons (filtration, etc.) permettant d'isoler et d'analyser des fractions différentes de celles échantillonnées par les échantillonneurs passifs. Dans le cadre de la mesure classique, la fraction mesurée dépend du seuil de coupure de la filtration éventuellement effectuée au préalable. Les mesures sont généralement effectuées sur des échantillons bruts pour les molécules organiques ou sur des échantillons filtrés à 0,45 µm pour les métaux. Concernant les échantillonneurs passifs, on ne connaît pas précisément les fractions mesurées. En effet, Le transfert des polluants vers l'échantillonneur dépend de nombreux paramètres telles que :

- les propriétés physiques du polluant (taille des molécules) ; pour un échantillonneur muni d'une membrane, le diamètre des pores (0,1 µm par exemple pour les POCIS) assure une première sélection « physique » de la fraction prise en compte (Figure 15),
- son affinité avec la membrane et la phase réceptrice,
- la diffusion à travers la couche statique d'eau associée à l'interface eau-membrane, la membrane, le biofilm éventuellement formé et la phase réceptrice.

La fraction échantillonnée n'est pas clairement définie, bien qu'elle semble proche de la fraction dite dissoute pour les composés organiques hydrophiles (Tableau 3) (Lissalde *et al.*, 2011), voire biodisponible ou labile pour ce qui est des composés organiques hydrophobes (Gourlay *et al.*, 2005; Miège *et al.*, 2005) et inorganiques (Tusseau-Vuillemin *et al.*, 2003). Il semble donc difficile dans l'état actuel de rédaction des directives européennes, de les utiliser dans le cadre de la surveillance DCE où des teneurs sur échantillon total ou correspondant à des seuils de coupure bien précis sont à déterminer. Cependant, une approche empirique a été récemment proposée afin d'estimer une concentration totale en polluants organiques apolaires, comparables aux NQE dans le cadre de la DCE. Cette approche consiste à prendre en compte l'adsorption des composés sur les matières en suspension (MES) et les colloïdes, en utilisant la concentration en carbone organique totale et dissous du milieu. Bien qu'associée à de grandes incertitudes, elle permettrait d'accéder à une valeur maximisée de la concentration totale en polluants. Aussi, si après calcul, la concentration totale estimée est inférieure à la NQE, on pourrait alors considérer que la concentration dans l'échantillon est réellement inférieure à ce même seuil (Allan *et al.*, 2009).

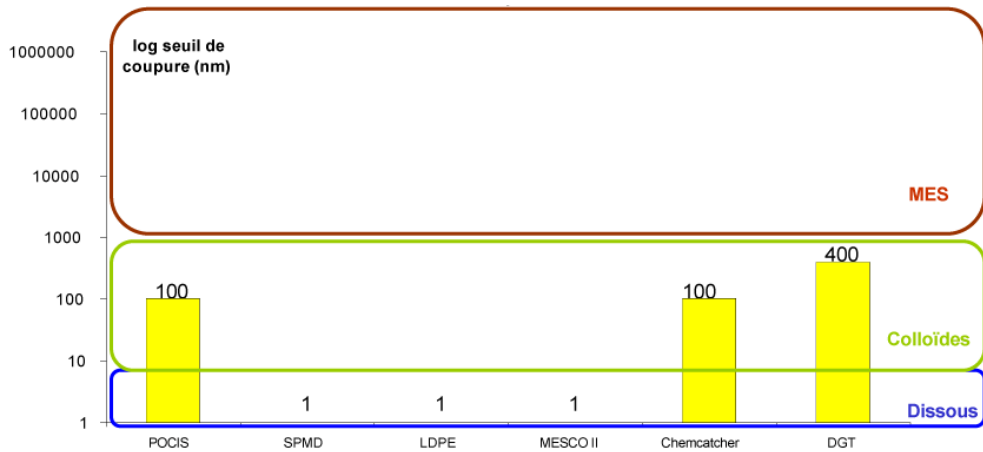


Figure 15. Seuil de coupure des différents échantillonneurs intégratifs représentatifs. Le schéma présente les seuils de coupure théoriques de différents outils d'échantillonnage intégratif (nm) ainsi que les seuils de fractionnement des différents compartiments de l'environnement (dissous, colloïdes et matières en suspension) (Allan et al., 2006b; Lardy-Fontan and Lalere, 2010; Vrana et al., 2005)

Par ailleurs, on pourrait imaginer qu'à moyen terme, les fractions à surveiller dans le cadre des programmes de surveillance soient adaptées, par exemple en identifiant un nombre important de substances organiques hydrophiles comme pouvant être recherchées uniquement dans la fraction dissoute. Les substances hydrophobes pourraient également être recherchées si besoin sur la fraction dissoute à très bas niveau grâce à l'utilisation d'échantillonneurs passifs ou bien uniquement dans la fraction solide par un suivi sur la matrice sédiment ou biote. A noter le guide européen sur la surveillance en eau de surface autorise les états membres à surveiller certaines substances organiques hydrophiles uniquement dans la fraction dissoute. La décision pourrait donc être prise rapidement au niveau national. Ces éléments permettraient de résoudre en grande partie une des difficultés limitant l'applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre des programmes de surveillance de la DCE.

4.4 La prise en compte de pics de pollution

L'applicabilité des échantillonneurs passifs intégratifs lors de la présence de fluctuations importantes et rapides de la concentration en polluant reste à étudier. Pour les échantillonneurs passifs intégratifs présentant une membrane, l'accumulation des composés se fait après un laps de temps correspondant à la diffusion des composés à travers cette membrane (Huckins et al., 2006). Du fait de ce temps de latence, des incertitudes persistent concernant la capacité des échantillonneurs à prendre en compte des variations à court terme de concentrations en polluants tels que des pics de pollution (Schäfer et al., 2008). Il est actuellement difficile de savoir si, l'accumulation de composés observés par l'échantillonneur, résulte de la capture d'un pic de pollution ou de celle d'une pollution à une concentration plus faible mais constante.

Afin d'utiliser les échantillonneurs passifs lorsque les concentrations fluctuent, des Chemcatcher sans membrane de diffusion ont été proposés pour détecter des pollutions épisodiques en pesticides (Greenwood et al., 2007; Shaw and Mueller, 2009). L'inconvénient des échantillonneurs sans membranes est que :

- l'atteinte à l'équilibre est plus rapide ce qui réduit le temps de déploiement à quelques jours seulement,
- les cinétiques d'échantillonnage sont plus sensibles aux changements de conditions hydrodynamiques du milieu.

A titre d'exemple, une étude a comparé le comportement du Chemcatcher avec et sans membrane, lors d'un pic de pollution en insecticide, à son utilisation lors d'une pollution plus faible et constante. Dans les deux cas, le Chemcatcher ne prend pas en compte les pics de pollution et sous estime la concentration en polluants (Schäfer et al., 2008). Concernant les POCIS, il a été montré une intégration des pics de contamination de pesticides modérément polaires longs de trois jours (Mazzella et al., 2008b). Par ailleurs, le temps de latence pour des composés comme le phénanthrène et le PCB 52 est estimé, grâce à de la modélisation, à quelques heures dans le cas des SPMD (Gale, 1998).

En conclusion, il semblerait que le temps de latence des dispositifs avec membrane soit acceptable lorsque les fluctuations des niveaux de contamination sont de l'ordre de quelques jours, voire plusieurs heures. Ce paramètre est probablement peu influent dans le cas de pollutions diffuses et pour des grands cours d'eau caractérisés par des pics de crue assez longs (i.e. de l'ordre de la semaine). En revanche, il peut se révéler limitant dans le cas de pollutions ponctuelles (sortie de station d'épuration), accidentelles ou encore lors de crues très brèves (typique des petits hydrosystèmes). Ainsi, il est nécessaire d'avoir une meilleure compréhension de la prise en compte de phénomènes de pollution à court terme par échantillonnage passif intégratif, soit encore de mieux documenter les temps de latence.

4.5 Le manque de procédures d'assurance qualité et de contrôle qualité

Il existe peu ou pas de normalisation concernant l'utilisation de l'échantillonnage passif bien que de nombreux guides et protocoles ont été diffusés par des organismes de l'environnement tels que l'EPA, NIOSH, American Society for Testing and Materials (ASTM), Health and Safety Executive (HSE), ITRC (Seethapathy et al., 2008). Une norme anglaise «Technical Guidance»- PAS 61, a également vu le jour en 2006. Il s'agit d'un guide assez général sur les précautions à prendre lors de la préparation, du déploiement in situ et de la récupération des échantillonneurs passifs. Les aspects assurance et contrôle qualité sont explicités mais aucune recommandation concernant l'étalonnage et la validation des dispositifs n'est donné. Le document ne détaille pas non plus le fonctionnement et les spécificités des principaux échantillonneurs passifs existants (DGT, SPMD, POCIS, Chemcatchers, ...). Une norme européenne et internationale basée sur la PAS 61 est actuellement disponible ISO 5667-23:2011.

Il manque donc actuellement des méthodes validées reconnues basées sur l'échantillonnage passif qui considèrent toutes les étapes de la mesure (calibration, déploiement et analyse des extraits). Un travail important axé sur la production de matériaux de référence, l'utilisation de sites de référence dans le cadre d'une démarche qualité, la mise en place de protocoles de contrôle qualité, de validation au travers d'exercices d'intercomparaisons pour la calibration, le déploiement et l'analyse afin de s'assurer de la fiabilité et de la représentativité des données fournies est nécessaire. Une action AQUAREF basée sur un essai inter laboratoire en 2010 a pour objectif de répondre à ces besoins

4.6 Difficultés pratiques

D'un point de vue pratique, les actions de perte, de vol ou de vandalisme des échantillonneurs passifs déployés sur le terrain peuvent entraîner une perte d'information sur le site en question. La solution étant ici de disposer de sites protégés ou peu accessibles.

4.7 Des incertitudes encore mal renseignées

Répétabilité des mesures par échantillonnage intégratif

A la suite de cet état de l'art bibliographique, il est notable que la grande majorité des études de caractérisation des outils d'échantillonnage intégratifs réalisent des déploiements (en laboratoire ou *in situ*) en répliqués (n=2, 3, 5); il est cependant regrettable d'observer que cette donnée de répétabilité, pourtant si riche d'informations, est bien souvent masquée par la seule considération de moyennes. Lorsqu'elle est disponible celle-ci est extrêmement variable. Harman (Harman et al., 2009b) mentionne des coefficients de variation moins importants pour les outils de type SPMD que pour les POCIS dont les coefficients de variation (C.V.) étaient inférieurs à 30 %. Gunold (Gunold et al., 2008) dans son étude de calibration de Chemcatcher rapporte une augmentation de la dispersion avec l'augmentation de la vitesse. Komarova et al. (Komarova et al., 2009) citent une variabilité maximale de 35 % entre SPMD déployés dans un même milieu et spécifient que la dispersion des données est régio-spécifique. Ces observations sont en accord avec des travaux antérieurs (Alvarez et al., 2004; Alvarez et al., 2005; Schäfer et al., 2008) qui rapportent des dispersions pouvant atteindre 150 %. Au contraire, certains travaux (Allan et al., 2009; Togola and Budzinski, 2007), indiquent des variabilités beaucoup plus faibles de l'ordre de 20 %.

En reprenant les résultats de l'étude antérieure avec des répliqués de POCIS exposés en 2009, dans les eaux du Ruiné (Charente), pendant près de six mois, nous constatons une augmentation des coefficients de variation avec l'emploi d'un PRC. Toutefois, la répétabilité associée aux POCIS, même en considérant l'utilisation du PRC, demeure comparable à celle obtenue avec une technique classique telle que la SPE, celle-ci ayant été employée lors de l'analyse d'échantillons d'eau issus d'un préleveur automatique utilisé simultanément, sur le même site. Ceci apporte quelques éléments d'information sur la répétabilité des POCIS lors de l'échantillonnage de pesticides polaires (triazines et chloroacétanilides) qu'il conviendrait d'étudier pour d'autres dispositifs, d'autres familles de composés et différents sites aux conditions variées.

Tableau 4 : Coefficient de variation dans les couples de populations $C_{\text{POCIS}} / C_{\text{préleveur}}$ et $C_{\text{POCIS-PRC}} / C_{\text{préleveur}}$ et comparaison avec les C.V. d'une technique « classique » (Lissalde, 2010).

	C.V. C_{POCIS} (%)	C.V. $C_{\text{POCIS-PRC}}$ (%)	Nombre de dates	C.V. SPE (%)
Acétochlore	17,8	17,4	2	24
Métazachlore	10,6	25,3	1	19
Métolachlore	17	30,8	10	23
Σ Chloroacétanilides	16,6	28,3	13	N/A
Atrazine	14,1	33,2	11	25
DEA	14	31,4	11	38
DET	14,6	33,5	11	19
DIA	14,8	30,8	11	32
Simazine	13,6	33,6	11	21
Terbutylazine	14,4	61,3	1	15
Σ Triazines	14,2	33	56	N/A
Total	14,7	32,1	69	N/A

En effet, la connaissance de la répétabilité des outils d'échantillonnage *in situ* est primordiale dès lors que leur application dans des programmes de surveillance est envisagée tout aussi bien dans une optique de fiabilisation de la qualité des données que dans une optique de rationalisation des coûts de la surveillance environnementale. Certaines réserves peuvent également être émises concernant la véracité de ces évaluations ; en effet les répétabilités estimées intègrent la répétabilité liée à l'échantillonneur passif lui-même mais aussi et pour une part non négligeable la répétabilité analytique. La contribution analytique dans cette estimation de la répétabilité est généralement non renseignée. Or comme cela a été récemment mis en évidence par des comparaisons interlaboratoires, la contribution de la part instrumentale est loin d'être négligeable (problème d'étalonnage de l'instrument par exemple).

Reproductibilité des mesures par échantillonnage intégratif

Le suivi des changements à long terme des concentrations de contaminants est crucial pour la surveillance environnementale et notamment pour suivre les effets de programmes de mesure. La facilité d'identification des tendances est principalement liée à la capacité à connaître de façon fiable la variabilité de la donnée et si possible à la diminuer cette variabilité. Comme mentionné auparavant, les dispositifs passifs d'échantillonnage semblent particulièrement adaptés à ce type de tâche, car leur utilisation peut contribuer à réduire l'erreur associée à la variabilité de l'environnement par rapport à un échantillonnage ponctuel mené sur une base mensuelle (Allan et al., 2006a). Or cette variabilité temporelle est une des composantes importantes de la variabilité de la donnée environnementale. On oublie souvent que l'étape d'échantillonnage est un élément primordial de l'ensemble du processus impliqué dans le suivi des contaminants dans les milieux naturels, et qu'une incertitude non négligeable s'y rattache. L'incertitude totale lors d'un prélèvement est généralement exprimée en fonction des variances liées à l'échantillonnage, puis l'analyse :

$$(5) \quad U_{total}^2 = U_{\text{échantillonnage}}^2 + U_{\text{analyse}}^2$$

La variance de l'échantillonnage peut ensuite être décomposée en deux étapes dites primaire et secondaire :

$$(6) \quad U_{\text{échantillonnage}}^2 = U_{\text{échantillonnage primaire}}^2 + U_{\text{échantillonnage secondaire}}^2$$

L'incertitude primaire de l'échantillonnage dépend de sa fréquence, de la distribution spatiale des stations et du choix de la technique d'échantillonnage nécessaire pour fournir un échantillon représentatif de la masse d'eau surveillée. L'incertitude secondaire est en lien avec le pré-traitement de l'échantillon (filtration, acidification par exemple), la contamination éventuelle, le transport et la conservation.

L'incertitude primaire est souvent ignorée dans le cas de l'échantillonnage ponctuel actif, et il est difficile d'en déterminer l'importance bien qu'il soit évident qu'elle paraisse minimisée dans le cas de l'échantillonnage intégratif passif. Les incertitudes secondaires associées à l'échantillonnage ponctuel ou intégré passif se différencient bien que certains facteurs soient communs. L'échantillonnage ponctuel ne souffre pas des phénomènes de biofouling ou encore de l'influence du courant. La température lors du prélèvement (à différencier de celle du transport/stockage) est également peu influente. Les incertitudes liées à ce type d'échantillonnage sont davantage affectées par des facteurs tels que les pertes dues à l'adsorption dans les contenants ou l'équipement de filtration, des changements dans la spéciation après la collecte ou encore la dégradation lors du transport et du stockage. Concernant les échantillonneurs passifs, il est admis que les analytes piégés par la phase réceptrice sont préservés de la dégradation. Ainsi, il est généralement observé une stabilité des analytes, notamment lors du transport et du stockage, nettement supérieure dans les dispositifs d'échantillonnage passif que dans des échantillons d'eau. En revanche, l'absence significative de dégradation (photolyse, hydrolyse ou biodégradation) durant l'immersion des dispositifs n'est pas documentée dans la littérature, bien que cela puisse contribuer à l'incertitude.

Enfin, lorsqu'on aborde l'analyse de traces, voire des ultratrace de polluants, l'échantillonnage ponctuel implique, d'un point de vue pratique, l'extraction de grands volumes d'eau pour assurer une limite de quantification satisfaisante. Ces étapes de préparation des échantillons (filtration, extraction, voire centrifugation pour les très grands volumes) peut-être sujette à diverses contaminations, contribuant ainsi à l'augmentation de l'incertitude sur les résultats. En outre, cela peut représenter un défi assez important en termes d'effets matriciels, surtout dans le cas de matrices complexes riches en matière organique et matières en suspension, soit encore d'étapes supplémentaires de purification à réaliser.

Pour conclure sur ces aspects, un premier enjeu serait de dresser les sources d'incertitudes pour les échantillonneurs passifs (Prichard, 2006). Une fois que cela sera fait, il faudrait évaluer les contributions de chacune d'entre elles dans l'incertitude globale U_{totale} , puis prioriser les actions à mener. Toutefois, cela ne peut être fait a priori, ce sont d'ailleurs des actions Aquaref prévues dès 2012.

Tableau 5. Synthèse sur les domaines d'application des échantillonneurs passifs, les atouts, les inconvénients et éléments de connaissance encore nécessaires pour une application dans les programmes de surveillance.

	Avantages et intérêts connus	Limitations connues	Verrous techniques et scientifiques
Fraction échantillonnée et domaines d'application	- Combinaison de l'étape d'échantillonnage et de pré-concentration <i>in situ</i> des contaminants, particulièrement intéressant dans le cas des matrices complexes (sélectivité de la membrane).	- 1 outil par classe de contaminants (métaux, organiques hydrophobes, organiques polaires) ; - Echantillonnage plus ou moins partiel de la fraction dissoute ;	- Aucun outil disponible pour les composés organiques ionisables (pesticides anioniques, certaines substances pharmaceutiques et détergents, etc.) ; - Lien avec la biodisponibilité des contaminants, surtout hydrophiles ?
			- Compatibilité avec les NQE (e.g. eau totale pour les contaminants organiques) ?
Aspects métrologiques et méthodologies	- Echantillonnage intégratif (7 à 30 jours) ; - Abaissement des limites de quantification ; - Répétabilité a priori comparable à celles des techniques classiques d'extraction.	- Données de calibration nécessaires pour des approches semi-quantitatives ; - Influence des conditions environnementales (vitesse du courant, biofouling, température) ;	- Harmonisation des données de calibration, surtout pour les hydrophiles ? - Approche PRC à développer davantage pour les composés organiques ; - Incertitudes : répétabilité et surtout reproductibilité à mieux renseigner ; - Besoin de contrôles qualité analytiques, évaluation des effets matriciels ;
		- Temps de latence.	- Echantillonnage des pics de contamination très brefs (quelques heures) ?
Aspects pratiques	- Surcoût acceptable par rapport à prélèvement ponctuel mensuel pour une fréquence d'échantillonnage comparable ; - Conservation/stabilité des analytes piégés ; - Réduction très importante des volumes d'échantillon (facilité de transport, stockage et diminution importante des coûts d'expédition, notamment dans le cas de DOM/TOM).	- Vol et vandalisme.	- Bonnes pratiques, précautions lors du déploiement (positionnement, blanc terrain, etc.)

5. Place des échantillonneurs passifs dans les programmes de surveillance

Dans le cadre de la mise en œuvre de la directive-cadre européenne sur l'eau, un programme de surveillance doit être établi pour suivre l'état écologique (ou le potentiel écologique) et l'état chimique des eaux douces de surface. Ce programme comprend plusieurs volets :

- le contrôle de surveillance,
- les contrôles opérationnels,
- les contrôles d'enquête,
- les contrôles additionnels, sur certaines zones protégées.

D'après le Tableau 5 issu du guide eau de surface, il est possible d'identifier quelques applications potentielles des échantillonneurs passifs dans le cadre DCE qui interviendrait au niveau des contrôles de surveillance, opérationnels et d'enquête. Les étapes dans lesquelles ces dispositifs pourraient être employés sont schématisées dans la Figure 16.

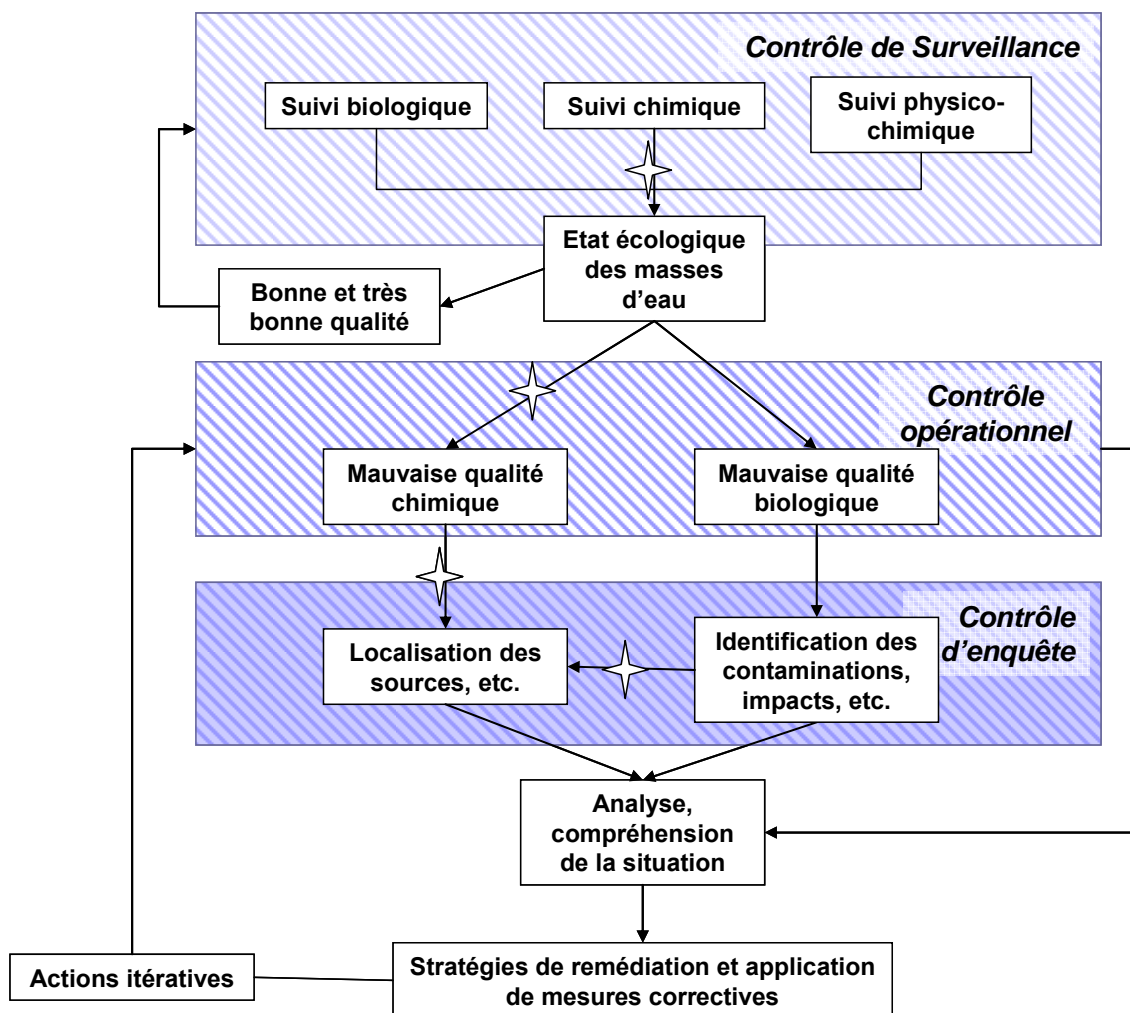


Figure 16. Schéma simplifié des trois types de contrôles (surveillance, opérationnel et d'enquête) impliqués dans le cadre de la DCE. L'utilisation possible d'échantillonneurs passifs selon les étapes est représentée par des étoiles (◇). Adapté d'après (Allan et al., 2006b).

Le guide Européen concernant le monitoring des eaux de surface a été élaboré dans le cadre du CMA (Chemical Monitoring Activity). Il s'agit du guide n°19 intitulé "Guidance on surface water chemical monitoring under the Water Framework Directive" (2009). Ce guide rassemble des recommandations, des bonnes pratiques et rappelle certaines exigences liées à la mise en place de la surveillance des eaux de surface dans le cadre de la DCE. On y retrouve notamment :

- le rappel des objectifs des différents types de surveillance,
- des consignes pour le choix des paramètres et des sites à surveiller,
- des consignes et documents de référence pour l'échantillonnage des eaux, des sédiments et du biote,
- des consignes, rappels d'exigences et documents de référence pour les méthodes d'analyse

Dans le cadre de la DCE, la vérification de conformité est traditionnellement basée sur des analyses chimiques d'échantillons ponctuels prélevés à une fréquence définie. Cependant, le guide préconise l'utilisation de méthodes dites complémentaires afin d'améliorer l'évaluation de la qualité des eaux ou de diminuer les coûts de monitoring à condition qu'elles respectent les mêmes exigences que les méthodes classiques identifiées dans la directive du 31 juillet 2009 (2009/90/CE). Cette directive fixe les critères de performance minimaux des méthodes d'analyse utilisées dans le cadre de la mise en place de la DCE, ainsi que les règles à appliquer pour démontrer la qualité des résultats d'analyse. Les critères de performances minimaux à remplir sont les suivants :

- Une incertitude de la mesure estimée au niveau des normes de qualité environnementale (NQE) inférieure ou égale à 50 %.
- Une limite de quantification (LQ) inférieure ou égale à une valeur de 30 % des normes de qualité environnementale (NQE).
- Utiliser les meilleures techniques disponibles n'entraînant pas de coût excessif.

Les utilisations envisagées dans le guide n°19 pour les méthodes complémentaires sont les suivantes :

- Identification de régions/ zones / sites « à problème » en utilisant des méthodes de screening (kits ELISA par exemple) ou d'échantillonnage passif.
- Aide à la sélection de sites de surveillance (démonstration de leur représentativité), pour le contrôle de surveillance.
- Le choix d'autres paramètres de la qualité des milieux aquatiques. Par exemple, la sélection d'autres polluants impliqués dans l'évaluation de l'état écologique. L'utilisation de bio-essais et d'approches du type « toxic identification and evaluation » (TIE) pourraient être employées pour cibler ensuite une classe de contaminants basé sur les effets observés. A noter que les techniques d'échantillonnage passif auraient également leur place à ce niveau (Pesce *et al.*, 2011; Shaw *et al.*, 2009; Tapie *et al.*, In press).
- Justification de la réduction de la fréquence de surveillance avec par exemple l'utilisation de microcapteurs comme outils de screening. L'échantillonnage pour l'analyse chimique avec une méthode validée serait ainsi lié à la réponse du capteur à partir d'un seuil donné. Dans ce cas, la validation du capteur pourrait se limiter à un critère de performance pour éviter les faux négatifs.

Parmi ces méthodes complémentaires recensées dans le guide, les échantillonneurs passifs (SPMD, POCIS, DGT, Chemcatcher) apparaissent comme des outils performants pour améliorer le suivi de la qualité des eaux. Le document présente les principales

informations apportées par les échantillonneurs passifs ainsi que quelques applications potentielles qui seront reprises dans le Tableau 5 et les paragraphes ci-après.

Tableau 5. Liste de méthodes complémentaires, dont l'échantillonnage passif, applicables pour le suivi chimique des masses d'eau dans le cadre de la DCE incluant l'apport et les critères de performance (adapté du guide n°19 "Guidance on surface water chemical monitoring under the Water Framework Directive").

Technique	Méthodes analytiques		Techniques d'échantillonnage <i>in situ</i>	
	Laboratoire	<i>In situ</i>	Biosurveillance	Echantillonnage passif
Exemples	Méthodes immuno-sérologique (e.g. ELISA), microcapteurs		Programmes du type « mussel watch »	SPMD, Chemcatcher, POCIS, DGT, etc.
Mesures	Concentration des contaminants ciblés, gammes de concentrations ou paramètres physico-chimiques globaux		Indicateurs de l'exposition aux contaminants biodisponibles	Concentrations intégrées, fraction dissoute et/ou labile des contaminants et/ou familles de contaminants ciblés
Type d'information obtenue	Qualitatif, semi-quantitatif ou quantitatif		Qualitatif, voire semi-quantitatif	Qualitatif, semi-quantitatif ou quantitatif
Critères de performance	<ul style="list-style-type: none"> - LOD - LOQ - Etalonnage, gamme de quantification 		<ul style="list-style-type: none"> - Spécificité des descripteurs/espèces/populations/communautés - Contaminants bioaccumulables et biotransformation éventuelle 	<ul style="list-style-type: none"> - LOD - LOQ - Biais (influence des conditions <i>in situ</i>) - Fidélité
Mise en œuvre	<ul style="list-style-type: none"> - Détermination rapide/sur site des concentrations, ou screening - Mapping d'une zone - Sélection des échantillons pour une analyse plus précise en laboratoire 		<ul style="list-style-type: none"> - Lien entre état biologique et chimique - Lien entre exposition aux contaminants et effets 	<ul style="list-style-type: none"> - Screening des contaminants - Mapping d'une zone (en amont du contrôle de surveillance) - Accès aux tendances et changements longs (selon durée d'exposition) des niveaux de contamination - Extrapolation à l'eau brute (détermination parallèle COD, MES, etc.) - Spéciation des métaux - Couplages des extraits avec des bio-essais
Applicabilité	Contrôle de surveillance, opérationnel et d'enquête		Contrôle opérationnel et d'enquête	Contrôle de surveillance, opérationnel et d'enquête

5.1 Contrôle de surveillance

Contrôle de surveillance des eaux douces de surface et de transition

Le contrôle de surveillance est destiné à donner l'image de l'état général des eaux, notamment à l'échelle européenne. Il suit une logique « suivi des milieux aquatiques » et non pas une logique de « suivi de flux polluants » ou de « suivi d'impacts d'altérations » ; A l'échelle d'une masse d'eau, il est constitué de stations de mesures représentatives du fonctionnement global de la masse d'eau. Dans le cas du contrôle de surveillance, l'évaluation de l'état chimique des eaux superficielles consiste à vérifier le respect des normes de qualité environnementale (NQE) notamment pour les 41 substances prioritaires. Elle est établie sur la comparaison des concentrations moyennes annuelles (MA) et de concentrations maximales admissibles (CMA) aux NQE (NQE-MA et NQE-CMA) définies dans la directive européenne du 16/12/08 (2008/105/CE). Le nombre d'analyse à effectuer par an et par plan de gestion pour chaque paramètre est précisé dans la circulaire DCE 2006/16 (12 fois/an et 2 fois/plan de gestion pour les substances prioritaires dans les cours d'eau). Afin de comparer les concentrations dans les masses d'eau à des NQE, les analyses doivent être réalisées selon des consignes précises à savoir sur des échantillons bruts pour les composés organiques et sur des échantillons filtrés pour les composés métalliques.

Dans ce contexte, il semble donc **difficile d'utiliser les échantillonneurs passifs en remplacement des mesures ponctuelles, étant donné que l'on ne connaît pas précisément la fraction échantillonnée par la plupart de ces outils**. Cependant, une approche empirique présentée au paragraphe 5.3 a été proposée récemment afin de pouvoir comparer les concentrations obtenues par échantillonnage passif à celles obtenues en échantillonnage ponctuel sur eau brute (Allan et al., 2009). Cette approche consiste à estimer des teneurs totales à partir des teneurs estimées par échantillonnage passif en tenant compte de la concentration en carbone organique total et dissous dans l'eau. Les concentrations totales en HAP estimées par ce calcul sont comparées avec les concentrations mesurées par analyse classique et avec les concentrations moyennes annuelles admissibles NQE-MA. Les conclusions sont les suivantes :

- les limites de détection des méthodes classiques sont parfois insuffisantes ;
- l'échantillonnage passif permet d'accéder à des concentrations non mesurables par analyse classique. En corrigeant les valeurs pour estimer une concentration totale, la comparaison avec la NQE MA est alors envisageable.

Dans le cas où les méthodes d'analyse classique disponibles ne présentent pas des critères de performances suffisants par rapport aux exigences de la DCE, cette approche semble intéressante afin d'obtenir des concentrations comparables aux NQE. **Elle devrait dès lors être testée plus largement afin de conclure sur l'utilisation des échantillonneurs passifs dans le cadre de la comparaison aux NQE**. Dans l'immédiat, l'échantillonnage passif pourrait être considéré comme une technique alternative de confirmation pour les substances présentant des difficultés dans les programmes actuels liées à l'échantillonnage (ou à l'analyse) essentiellement du fait de leurs très faibles concentrations dans le milieu et/ou de NQE très basses : HAP, organoétain, DEHP.

On peut également citer le POCIS qui a permis, notamment dans le cas des composés émergents, de mettre en évidence la présence de certains composés non quantifiables par les techniques classiques (Berho *et al.*, 2009). D'autres travaux ont révélés de très faibles concentrations dans des environnements marins très variés (Méditerranée, estuaires du littoral basque espagnol, La Réunion, Guyane, Mayotte) d'herbicides, de produits pharmaceutiques et alkylphénols par la technique POCIS ; PCB, HAP et pesticides à des niveaux très faibles par la technique SBSE ; métaux traces par la technique DGT (Belzunce *et*

al., 2011; Gonzalez *et al.*, 2011; Gonzalez *et al.*, 2009a; Gonzalez *et al.*, 2010 ; Gonzalez *et al.*, 2009b; Montero *et al.*, 2011; Tapie *et al.*, 2009).

Une autre piste consisterait à utiliser ces outils complémentaires en définissant des NQE dérivées et spécifiques comme envisagé par ailleurs pour le suivi du biote et des sédiments (Cf. respectivement points 2 et 3 de l'article N°3 de la directive fille NQE (2008/105/CE)). Toutefois, pour cela il est nécessaire de mieux renseigner le lien entre les fractions échantillonnées par chacun des outils et la biodisponibilité des contaminants existants.

Enfin, en complément des mesures ponctuelles réglementaires, les échantillonneurs passifs pourraient servir à optimiser les réseaux de surveillance (ou de contrôle opérationnel) déjà existants. Placés parallèlement sur de nombreux points d'une masse d'eau, de par leur capacité intégratrice, ces dispositifs peuvent également apporter une meilleure connaissance de la variabilité spatiale des concentrations. Les points les plus représentatifs d'une masse d'eau et les plus pertinents à suivre pour la mise en place du contrôle de surveillance, basé ensuite sur des approches plus classiques, pourraient être ainsi déterminés. **Le déploiement en amont du contrôle de surveillance, soit encore la réalisation de « mapping » (Tableau 5), constituerait une des applications immédiates de ces outils.** En effet, dans ce cas il n'est pas nécessaire de connaître précisément les fractions échantillonnées et une approche semi-quantitative paraîtrait suffisante.

Contrôle de surveillance des eaux souterraines

Les échantillonneurs passifs ont été largement appliqués dans les eaux de surface ces dernières années (Allan *et al.*, 2009; Allan *et al.*, 2006a; Gonzalez *et al.*, 2009b; Greenwood *et al.*, 2007; Mazzella *et al.*, 2010; Vrana *et al.*, 2007; Zabiegała *et al.*, 2010). Il n'en est pas de même dans le cas des eaux souterraines. Très peu d'études appliquant les échantillonneurs passifs en eau souterraine sont disponibles. On dispose donc de beaucoup moins de recul sur les avantages et limites de ces outils pour le milieu souterrain.

Ainsi, une discussion sur une utilisation spécifique en fonction des différents types de programme de surveillance paraît inadaptée car trop précoce. Il reste encore plus qu'en eau de surface des questions techniques à résoudre avant d'envisager une utilisation de ces outils dans un contexte de surveillance des eaux souterraines.

Les quelques éléments de discussion ci-dessous sont pour la plupart issus d'un rapport rédigé dans le cadre du programme AQUAREF 2010 (Berho *et al.*, 2010).

En préambule, il est à noter que le milieu souterrain est, sauf sites spécifiques, beaucoup plus stable de façon générale en termes de concentrations que le milieu de surface. Ainsi, une des principales caractéristiques mise en avant pour l'utilisation d'échantillonneurs passifs, leur capacité à donner une concentration moyennée sur 2-3 semaines voire un mois, présente un intérêt moindre en eau souterraine qu'en eau de surface. La capacité à préconcentrer reste par contre une caractéristique d'autant plus utile en milieu souterrain que les concentrations mesurées sont souvent à des teneurs beaucoup plus faibles qu'en eaux de surface.

Par ailleurs les échantillonneurs passifs sont parfois utilisés pour leur capacité à ne mesurer qu'une fraction souvent considérée comme plus pertinente sur un plan environnemental notamment pour les métaux (fractions « labiles » ou « biodisponibles »). Cet aspect de l'échantillonnage passif est sans doute beaucoup moins utile en eau souterraine. Cependant, dans tous les cas, c'est la notion de spéciation de l'élément qui définit la fraction mesurée par l'échantillonneur et cette information peut être utile pour prédire le comportement de certains éléments métalliques traces. Pour les contaminants organiques, l'absence de matière en suspension et la moindre teneur en matière organique en comparaison aux eaux de surface peut fortement diminuer la différence entre teneur

totale et teneur biodisponible. Ceci constitue un avantage en termes d'applicabilité DCE (de plus, l'absence de MES en eaux souterraines, permet d'éliminer un paramètre environnemental pouvant influencer le taux de calibration évalué en laboratoire.

Techniquement, les difficultés et questions qui se posent actuellement sont les suivantes :

- Dans un objectif de disposer de résultats quantitatifs, il semble que les données de calibration utilisées en routine en contexte d'eau de surface, plus particulièrement dans le cas des HAP et des métaux, ne peuvent s'appliquer de façon automatique en eau souterraine. Il est nécessaire pour la plupart des outils de tenir compte d'un contexte où les vitesses de circulation sont souvent faibles et difficilement quantifiables. La calibration pourrait donc être « site dépendant » d'où une difficulté d'application pour l'instant. Des méthodologies seraient ainsi à développer pour maîtriser ces données de calibration sur chaque site étudié. Des méthodes empiriques pourraient aussi être développées dans le cadre de surveillance de sites bien spécifiques et stables. La détermination expérimentale préalable de données de calibration spécifiques au site étudié pourrait être une solution de ce type. Ces données seraient ensuite utilisées sur ce site pour une surveillance en routine. La faible circulation implique non seulement l'acquisition de données de calibration spécifique mais également une possible limitation de l'accumulation : en effet, si l'accumulation se fait de façon plus rapide que le renouvellement de l'eau à la surface de l'échantillonneur, celui-ci constitue un « système épurateur » à sa proximité et non plus un échantillonneur passif d'une eau représentative de la nappe. A 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. Il semble donc que l'applicabilité des échantillonneurs passifs dépende fortement des caractéristiques du site considéré.
- La pratique habituelle de l'échantillonnage ponctuel classique impose une purge¹ en eau souterraine afin d'échantillonner une eau représentative de la nappe. L'absence de purge pendant la période d'exposition des échantillonneurs passifs en eau souterraine est donc potentiellement un problème pour certains paramètres ou famille de paramètres (par exemple les paramètres potentiellement sujet à l'oxygénation, aux variations de pression, à des pollutions par écoulement de surface, à des pollutions locales au niveau du piézomètre, contamination par la chaîne de déploiement...). Des études devraient être menées pour lister les paramètres potentiellement concernés.

Il reste que les échantillonneurs passifs peuvent aussi avoir des avantages pour la surveillance et l'étude des eaux souterraines.

- La capacité de préconcentration est un des principaux atouts : en termes d'identification des pressions, les échantillonneurs passifs ont la capacité de détecter des substances non détectées de façon classique du fait de la diminution des limites de quantification. Dans le rapport cité ci-dessus, l'utilisation de POCIS, échantillonneur passif intégratif 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 de campagnes exploratoires en amont de la surveillance visant à déterminer la présence ou l'absence de composés.

¹ Les puits peuvent devoir être purgés avant l'échantillonnage des eaux souterraines pour enlever l'eau stagnante afin d'assurer que les échantillons recueillis sont représentatifs des conditions aquifères.

- Les échantillonneurs passifs permettent également d'accéder à une information sur l'hétérogénéité verticale des masses d'eau. Il est en effet possible d'installer ces outils à des profondeurs bien déterminées de la masse d'eau et ainsi de disposer de profils verticaux de concentration (bien sûr, des questions relatives à l'influence des conditions physiques locales sur les données de calibration devront être résolues pour cela). En complément des études diagraphiques, ce type d'utilisation des échantillonneurs passifs permettraient l'identification de stratification d'une masse d'eau et de connaître la répartition des polluants en fonction de la profondeur.
- L'utilisation d'échantillonneurs à l'équilibre de type PDBS, spécifique des composés volatils semble donner de très bons résultats, comparables aux analyses classiques (pas de problème de calibration pour cet échantillonneur passif à l'équilibre). Dans ce cas, l'échantillonnage passif à l'avantage de se faire sans pompage donc sans mise en dépression et risque de pertes de composés.
- La mise en place des échantillonneurs passifs dans un piézomètre est simple et ne demande pas de matériel important. Une simple chaîne permet d'accrocher les échantillonneurs et de les descendre à la profondeur voulue.
- Les autres avantages pratiques classiques des échantillonneurs demeurent (faible quantité de matériel à transporter, moins/pas de flacons, stabilité des échantillons après échantillonnage, ...).

En conclusion, les quelques études disponibles d'échantillonnage passif en eau souterraine montrent des difficultés fortes pour l'application notamment dans un cadre de surveillances réglementaires (données quantitatives) :

- Représentativité de l'eau échantillonnée en absence de purge du piézomètre
- Calibration des outils en milieu souterrain.

Dans les deux cas, ces difficultés sont certainement fonction du site étudié et, pour la représentativité, du type de substances.

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 notamment pour des campagnes exploratoires de la présence de composés non détectés par mesure classique du fait de l'accumulation.

Quels que soient les limites ou avantages techniques des échantillonneurs passifs en eau souterraine, il restera à bien préciser les objectifs éventuels d'utilisation de ces outils pour ce milieu, objectifs qui pourraient être différents de ceux définis pour des eaux de surface (concentration moyennée sur une période, fraction échantillonnée plus pertinente d'un point de vue environnemental, ...).

L'échantillonnage passif comme solution alternative aux matrices biotes et sédiments ?

Ce paragraphe illustre à travers quelques études l'utilisation possible des échantillonneurs pour le suivi des contaminants bioaccumulables (composés organiques hydrophobes, métaux complexés) dans le cas des eaux de surface.

Concernant les composé inorganiques, la comparaison de données obtenues par un organisme bioaccumulateur (moule *Mytilus galloprovincialis*) et un échantillonneur passif du type DGT en milieu marin a pu être réalisée lors d'une étude dont l'objectif était d'étudier les cinétiques d'accumulation, de moules issues d'une zone peu "contaminée", immergées dans la Rade de Toulon et dans la baie de Calvi (Kantin and Pergent, 2007). Au cours de l'expérience, des prélèvements (bimensuels) des moules "transplantées" ont été réalisés conjointement à la pose et la relève de DGT (Figure 17). Les résultats DGT obtenus (Gonzalez, soumis) ont mis en évidence la forte variabilité des concentrations dans la colonne d'eau des métaux traces sous forme "labile" (fraction mesurée par DGT).

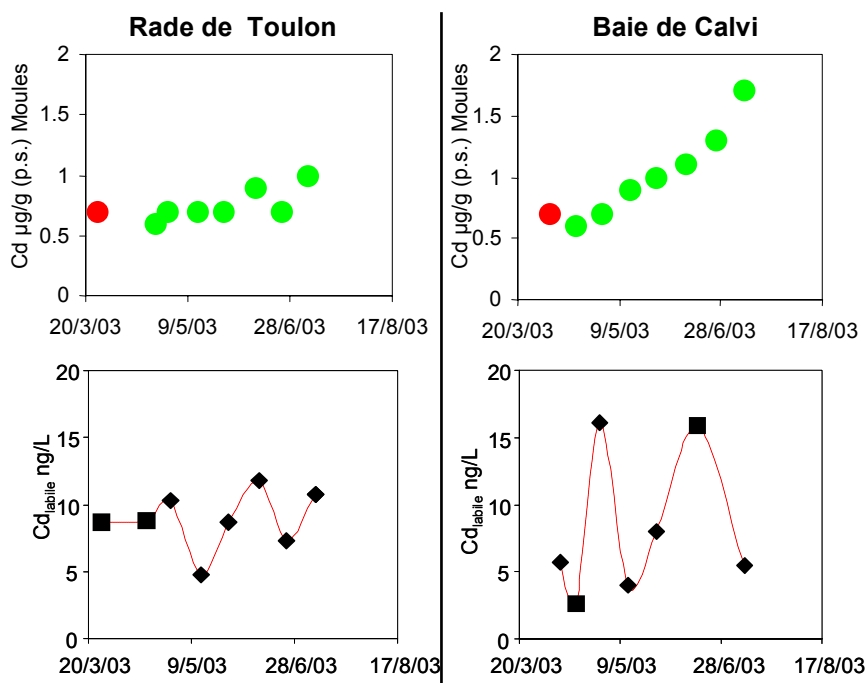


Figure 17: Evolution des concentrations en Cd dans la chair des moules immergées dans la rade de Toulon et la baie de Calvi (les points rouges représentent la concentration dans les moules avant immersion). Variations des concentrations moyennes mesurées par DGT dans la Rade de Toulon et la Baie de Calvi (suivi de l'ordre de 3,5 mois). Mesures réalisées en triplicat, les valeurs présentées correspondent à la moyenne de: 3 échantillons (losange) ou 2 échantillons (carré).

Dans le cas de Cd (Figure 17), bien que la concentration moyenne soit du même ordre dans les deux sites (de l'ordre de 10 ng/l), il n'y a que dans la baie de Calvi que la teneur en Cd dans les moules augmente régulièrement alors que dans la rade de Toulon aucun processus de bioaccumulation n'est mis en évidence. Ce résultat pourrait être expliqué en partie par la l'importance du facteur "variabilité des concentrations dans la colonne d'eau". Même si les concentrations de Cd sont identiques, la variabilité est plus marquée dans la baie de Calvi et les valeurs maximales atteintes sont beaucoup plus importantes.

On peut également citer l'apport de la DGT pour relier les concentrations de certains métaux (Cd, Co, Cr, Hg, Ni et Pb) dans la colonne d'eau et leur accumulation dans des matrices biologiques (moules, posidonies) et les sédiments (Lafabrie *et al.*, 2007).

Pour ce qui est des composés organiques, on peut citer le cas de la SPMD qui a été largement employée pour l'échantillonnage des HAP et des PCB dans les eaux de surface (Harman *et al.*, 2009b; Huckins *et al.*, 1993; Huckins *et al.*, 2006; Petty *et al.*, 1995; Petty *et al.*, 2000). Le très faible diamètre théorique des « pores » de la membrane des SPMD (10 Å) permet de penser que la fraction échantillonnée est proche de la fraction dissoute libre des contaminants. Cette hypothèse, communément admise par les utilisateurs des SPMD, n'a cependant pas été formellement vérifiée jusqu'alors. Certains travaux ont montré dans différents milieux que les concentrations évaluées par SPMD étaient plus faibles que les concentrations totales dissoutes mesurées par les techniques classiques (Gourlay-Francé *et al.*, 2008; Tusseau-Vuillemin *et al.*, 2007). La différence est attribuée aux composés fixés sur les matières organiques dissoutes de l'eau, les particules sur lesquelles les composés organiques hydrophobes sont majoritairement fixés étant trop grosses pour traverser les pores de la membrane. En comparant la distribution entre des HAP biodisponibles et des HAP non disponibles pour l'accumulation en présence de différentes matières organiques, il a été vérifié que les fractions échantillonnées par la SPMD sont proches de celles accumulables par des organismes aquatiques pélagiques (*Daphnia magna*) (Gourlay *et al.*, 2005; Miège *et al.*, 2005). Ainsi, l'échantillonnage par SPMD permettrait donc d'évaluer les contaminants biobiodisponibles dans l'eau, qui sont eux aussi plutôt sous forme dissoute libre.

En référence à l'article 3 de la Directive Fille NQE (2008/105/CE), il pourrait être envisagé une utilisation des échantillonneurs passifs comme solution alternative aux matrices biotes et sédiments pour la surveillance. Toutefois, nous venons de voir que les relations entre la bioaccumulation de certains contaminants (HAP, PCB, métaux) dans des organismes aquatiques et l'accumulation de ces mêmes composés dans des échantillonneurs passifs tels que la DGT et la SPMD ne sont que partiellement documentées. De plus les travaux précitées (ou illustrées dans ce paragraphe) sont basées sur des données acquises en laboratoire ou sur du court terme, lorsqu'il s'agit d'études *in situ*. Il en ressort que les échantillonneurs passifs ont été jusqu'ici davantage utilisés pour éclairer la réponse du biote que pour s'y substituer. Enfin, il n'existe quasiment pas d'informations concernant les contaminants hydrophiles. Puisqu'étant caractérisés par des $\log K_{ow} < 3$, ces derniers ne se bioaccumulent que très peu, ce qui rend actuellement délicates toutes conclusions par rapport à la de biodisponibilité supposée de ce type de contaminants.

5.2 **Contrôle opérationnel**

Contrôle opérationnel des eaux de douces de surface et de transition

La DCE distingue deux cas de mise en œuvre du contrôle opérationnel (DCE, annexe V, 1.3.2) :

- les « masses d'eau identifiées comme risquant de ne pas répondre à leurs objectifs environnementaux ». L'objectif des contrôles opérationnels est d'établir l'état de ces masses d'eau et d'évaluer leurs changements d'état, suite aux programmes de mesures ;
- les « masses d'eau dans lesquelles sont rejetées des composés figurant dans la liste des substances prioritaires ». Le contrôle opérationnel accompagne les mesures visant à réduire, voire arrêter les rejets.

Le contrôle opérationnel consiste dans la surveillance d'un nombre limité de paramètres dont les paramètres qui posent problème, à une fréquence plus faible que celle établie dans le contrôle de surveillance. Cette surveillance non pérenne a vocation à s'interrompre dès que la masse d'eau sera en bon état. La circulaire 2007/24 prévoit une fréquence d'analyse de 4 fois par an pour les substances chimiques prises en compte pour de l'état chimique dans l'eau.

L'intérêt des échantillonneurs passifs pour ce type de contrôle est qu'ils permettent d'obtenir des concentrations moyennées sur le temps, sur les points de masse d'eau n'atteignant pas les objectifs environnementaux. L'analyse du retour à un bon état serait étudiée, non pas sur 4 mesures dans l'année, mais sur des concentrations moyennes (mensuelles par exemple), plus représentatives de la variation temporelle des niveaux de contamination. En effet, comme indiqué auparavant (Tableau 5), l'exposition longue des échantillonneurs passifs intégratifs (SPMD, POCIS, DGT, etc.) permet d'affiner le suivi de tendance. A cette intégration temporelle s'ajoute l'abaissement des limites de quantification qui permet également de rechercher plus efficacement des composés à l'état de trace. De part l'accumulation des composés, les échantillonneurs passifs permettent de mesurer des concentrations plus faibles que celles obtenues par l'analyse classique d'échantillons d'eau ponctuels. Bien que les incertitudes soient encore pas suffisamment documentées, certaines comparaisons entre échantillonnage passif et les méthodes classiques ont révélé une répétabilité équivalente (Tableau 4), voire meilleure via l'échantillonnage passif lorsqu'on approche les limites de quantification de ces mêmes méthodes (Lissalde *et al.*, 2011; Tan *et al.*, 2007b; Vrana *et al.*, 2007). Ainsi les évolutions des concentrations, suite à la mise en place de mesures visant à réduire ou limiter les rejets responsables de la non-atteinte du bon état pourraient être déterminées de façon plus précoce. Une des applications concrète des techniques d'échantillonnage passif serait par exemple leur déploiement afin de suivre la restauration des milieux par rapport aux pollutions diffuses et dans le cadre de mesures agro-environnementales (MAE) territorialisées (plan d'action territoriaux, etc.).

Contrôle opérationnel de l'état chimique des eaux souterraines

Le contrôle opérationnel est mis en place afin « d'établir l'état chimique de toutes les masses d'eau ou groupes de masses d'eau souterraine recensées comme courant un risque, établir la présence de toute tendance à la hausse à long terme de la concentration

d'un quelconque polluant suite à l'activité anthropogénique » et informer dès renversement de ces tendances à la hausse. D'après le cahier des charges pour l'évolution des réseaux de surveillance des eaux souterraines en France : « *il devra être constitué des sites du réseau de surveillance complétés par d'autres sites judicieusement sélectionnés pour suivre les pollutions identifiées (en aval des sources de pollution). Il ne s'agit donc pas de déterminer une densité de points pour ce réseau (même si celle-ci sera nécessairement plus grande que pour le contrôle de surveillance). Il convient davantage de sélectionner d'autres points en fonction des conditions hydrogéologiques locales et de la nature de la pollution identifiée. Le mode de sélection des sites est très différent selon qu'il s'agit d'une pollution ponctuelle ou d'une pollution diffuse* ». Dans le cas de pollutions diffuses, il est possible que les concentrations en phytosanitaires dans les eaux souterraines soient « spatialement et verticalement hétérogènes » (cahier des charges Ifen 2001). Or, les sites sélectionnés pour le contrôle opérationnel doivent être représentatifs de la masse d'eau.

Dans ce contexte, et pour autant que les difficultés techniques fortes décrites au paragraphe 6.1.2 soient résolues, les échantillonneurs passifs, pourraient être placés en grand nombre sur une masse d'eau et disposés verticalement dans les piézomètres de suivi. Ils permettraient de mieux appréhender **la variabilité spatiale et verticale** des teneurs en pesticides, dans le cas de systèmes hydrogéologiques naturellement hétérogènes. Une cartographie 3D des écoulements et de la dispersion des polluants pourrait être ainsi obtenue. Cela permettrait d'optimiser la sélection des points représentatifs aussi bien spatialement que verticalement. En effet, il semble plus aisé de déployer les échantillonneurs passifs à différentes hauteurs par fixation sur une chaîne de déploiement que de réaliser de façon classique des prélèvements d'eau à plusieurs niveaux. Comme pour les eaux de surface, après cette sélection, les échantillonneurs passifs pourraient fournir des concentrations moyennes intégrées sur chaque mois de l'année par exemple, cette approche permettrait d'avoir une idée de la variabilité temporelle des concentrations sur toute la durée d'exposition, afin d'identifier les périodes auxquelles les prélèvements ponctuels doivent être effectués.

5.3 Contrôle d'enquête

Les contrôles d'enquête sont à mettre en place lorsque les raisons de toute pollution sont inconnues, afin de déterminer les causes pour lesquelles une masse d'eau n'atteint pas les objectifs environnementaux (lorsqu'un contrôle opérationnel n'a pas encore été mis en place), ou pour le suivi de pollutions accidentelles. Les échantillonneurs passifs trouvent clairement leur place dans ce type de contrôle. En effet, la mise en œuvre de plusieurs échantillonneurs passifs pour des composés organiques et métalliques peut permettre d'effectuer un « screening » (présence/absence de molécules) et « mapping » (Tableau 5) complet d'une masse d'eau qui n'atteint pas les objectifs environnementaux, ainsi que d'identifier les polluants responsables. Parce qu'il est possible de les déployer en grand nombre, la variabilité spatiale de la masse d'eau peut être prise en compte et les sources potentielles de pollution peuvent être ainsi localisées. Dans ce contexte, les techniques d'échantillonnage passif se distinguent des méthodes classiques tant au niveau des performances (abaissement des limites de quantification par exemple) que pour ce qui concerne la logistique et leur facilité d'utilisation. A titre de comparaison, il est souvent nécessaire pour les organiques de prélever 1 L d'eau par famille chimique et par profondeur, alors que l'on peut analyser plusieurs familles chimiques sur un extrait d'échantillonneur passif.

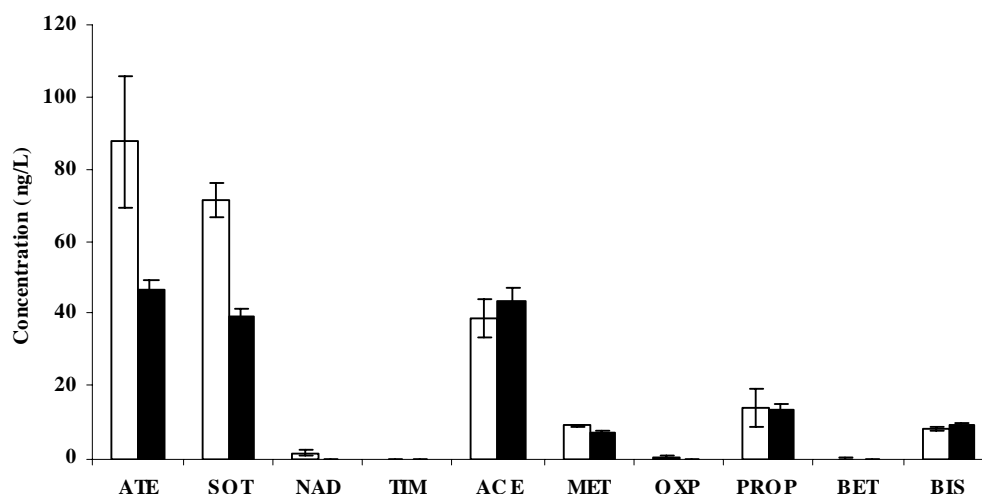


Figure 18. Comparaison entre les concentrations dans la phase dissoute en bêtabloquants (ATE : atenolol, SOT : sotalol, NAD : nadolol, TIM : timolol, ACE : acebutolol, MET : metoprolol, PROP : propranolol et BIS : bisoprolol) dans la Seine, à Aubergenville, mesurées après échantillonnage ponctuel (□, n=3, échantillonnage à 0, 7 et 14 j) et les concentrations calculées après échantillonnage par POCIS (■, n=3, exposition de 14 j) avec utilisation des taux d'échantillonnage obtenus *in situ*.

On peut citer à titre d'exemple le projet ANR « AMPERES » (Miège *et al.*, 2011) au cours duquel les concentrations en bêtabloquants dans la Seine (aux environs d'Aubergenville), mesurées après échantillonnage ponctuel, sont comparées à celles calculées après échantillonnage POCIS (Figure 18) et utilisation des taux d'échantillonnage déterminés préalablement *in situ*. Les concentrations sont globalement équivalentes pour l'acébutolol (ACE), métoprolol (MET), propranolol (PROP) et le bisoprolol (BIS). Elles diffèrent d'un facteur 2 pour les bêtabloquants les plus hydrophiles tels que l'aténolol (ATE) et le sotalol (SOT), ce qui reste satisfaisant. On peut également remarquer que la répétabilité de l'échantillonnage par POCIS est apparue comme très satisfaisante. Ainsi, pour l'échantillonnage des bêtabloquants et hormones dans la Seine à Aubergenville (Figure 18) le coefficient de variation sur les concentrations évaluées après POCIS est inférieur à 14 %.

Les échantillonneurs POCIS peuvent également être mis en œuvre pour des applications uniquement qualitatives (screening), sans calcul de concentrations ambiantes moyennées sur la durée d'exposition. La simple analyse de la quantité de contaminants accumulés dans le POCIS permet de mettre en évidence des gradients de concentrations entre des sites différemment contaminés. Par exemple, dans la Figure 19, les POCIS, comme les prélèvements classiques ponctuels permettent de visualiser l'impact du rejet d'une station d'épuration sur le milieu naturel récepteur, avec des concentrations en bêtabloquants et en hormones estrogéniques croissantes entre la rivière en amont de la station, la rivière en aval de la station et les effluents de la station (exemple de la station de Bourgoin Jallieu et de la rivière Bourbre, Isère).

De la même manière, mais dans le cas des pollutions diffuses (Figure 20), l'utilisation du POCIS le long du bassin versant de la Morcille (Beaujolais, 69) a permis de mettre en évidence un gradient amont aval assez marqué d'une contamination par des herbicides et des fongicides.

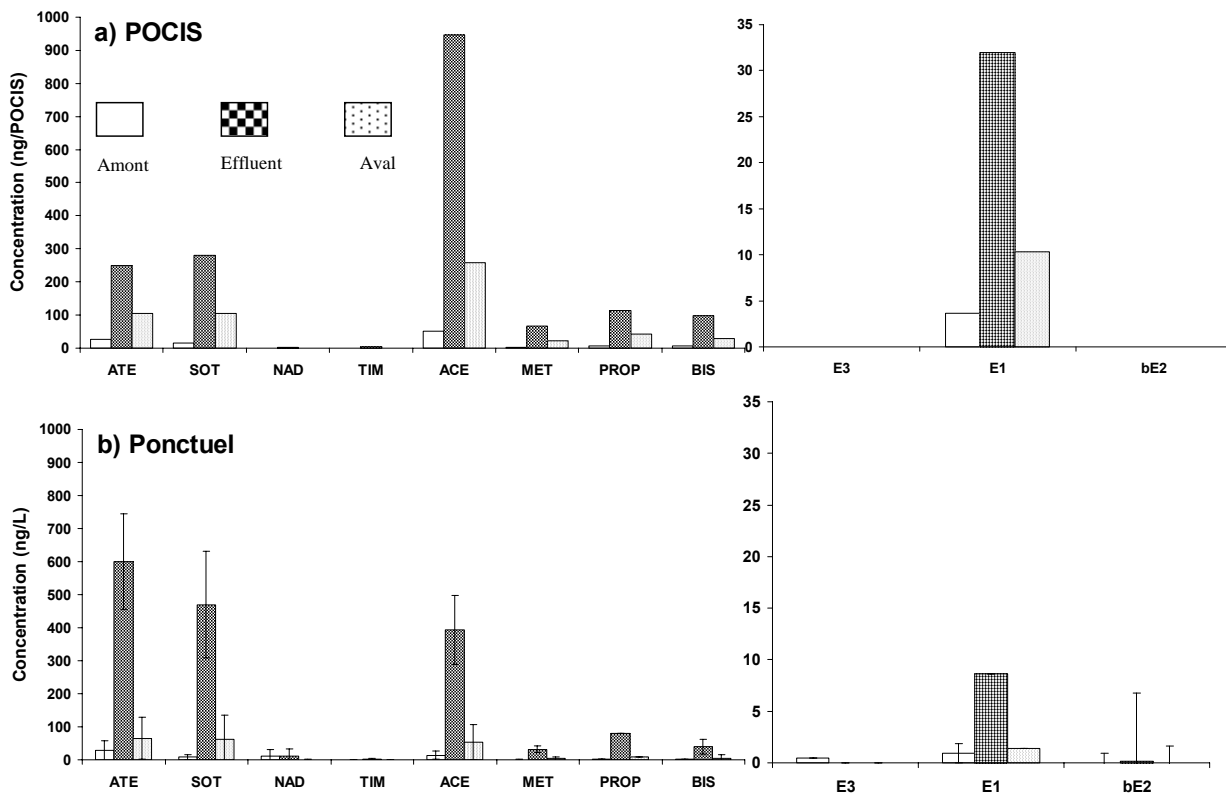


Figure 19. Comparaison des quantités accumulées en bêtabloquants (ATE, SOT, NAD, TIM, ACE, MET, PROP et BIS) et hormones (E3 : estriol, E1 : estrone et bE2 : beta-estradiol) par a/ POCIS (n=1, exposition de 21 j) et b/ litre d'eau (n=4, échantillon ponctuel à 0, 7, 14 et 21 j), dans la phase dissoute, pour les effluents de la station d'épuration de Bourgoin Jallieu et pour la rivière Bourbre (Isère) en amont et aval de la station.

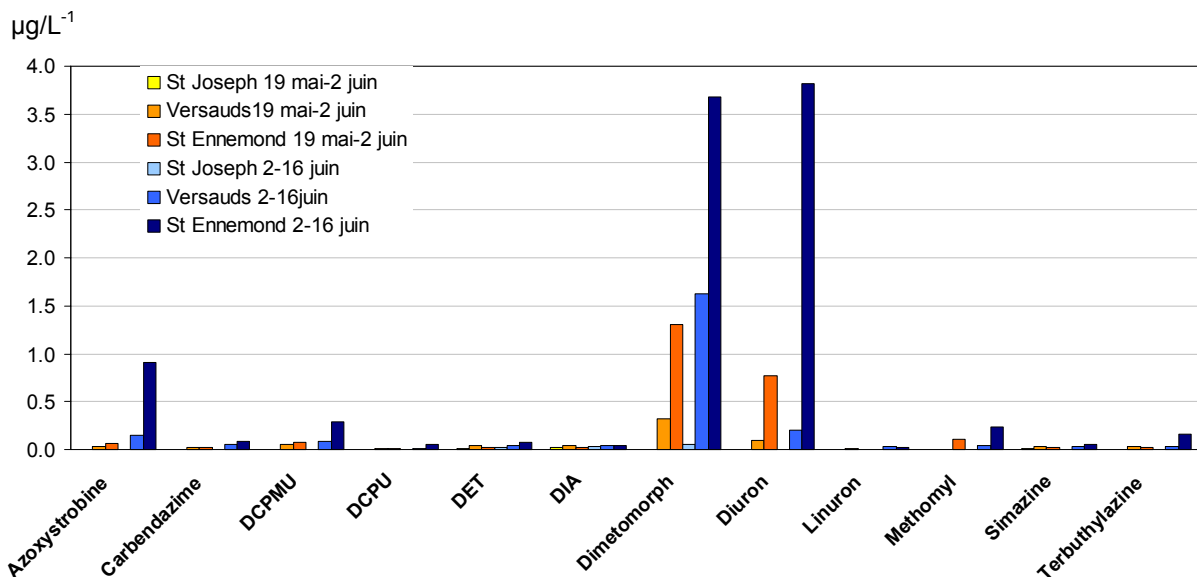


Figure 20. Concentrations d'amont en aval (St-Joseph, Les Versauds et St-Ennemond) au niveau de la Morcille. Les POCIS ont été exposés sur deux périodes successives de 14 jours en mai-juin 2009.

En conclusion par rapport aux **programmes d'enquête**, l'utilisation des échantillonneurs passifs, puisqu'elle ne nécessite pas de comparaisons avec des NQE dans ce cas, ni de se référer systématiquement à des constantes d'étalonnage pour des résultats quantitatifs, peut être proposée pour **identifier et caractériser l'évolution des sources de pollution**, en particulier lorsque les niveaux de concentrations attendus sont faibles ou lorsque les concentrations en polluant varient fortement en fonction du temps.

5.4 Déploiement à large échelle : cas des DOM

Le potentiel des techniques d'échantillonnage passif (DGT, POCIS, SBSE) à "grande échelle" a été évalué en Guyane, La Réunion et Mayotte au cours de différentes campagnes. Ces projets ont permis de mettre en place des échantillonneurs passifs, et d'acquérir des données, dans des environnements très différents (masses d'eau côtières, de transition, récifales, marinas, zones portuaires, lagons,). Une centaine de stations ont été réalisées, parfois lors de périodes différentes (sèche - humide), ce qui a permis d'obtenir de très nombreuses données sur les concentrations de métaux traces, contaminants organiques hydrophiles et hydrophobes (Gonzalez *et al.*, 2011; Gonzalez *et al.*, 2009 ; Gonzalez *et al.*, 2010 ; Tapie *et al.*, 2009; Turquet *et al.*, 2010).

Ces études ont montré l'opérationnalité de ces systèmes en termes de réduction des coûts et de rapidité d'obtention des résultats, mais aussi en termes de facilité de mise en œuvre (par du personnel préalablement formé). Ces techniques ont pu être transférées aux acteurs locaux en charge de la surveillance de l'état de la contamination chimique des eaux. Les résultats obtenus ont contribué à la caractérisation des masses d'eau par rapport à certains contaminants chimiques et mis en évidence la présence, ou l'absence, de certains composés émergents sur lesquels il n'y avait encore aucune donnée.

L'utilisation d'échantillonneurs passifs, notamment pour les composés organiques, a permis d'atteindre les limites de détection requises par la DCE et de mesurer des contaminants présents à l'état de trace, dont certains n'auraient pas pu être détectés par les méthodes classiques. Certaines des données obtenues sont parmi les premières disponibles pour le milieu marin. Ces techniques ont notamment mis en évidence la présence à de très faibles niveaux de concentrations, de substances comme les pesticides (irgarol, diuron, atrazine, terbuthylazine, endosulfan, endrine, lindane), de substances pharmaceutiques (caféine, théophylline, carbamazépine, terbutaline et paracétamol) et d'alkylphénols.

5.5 Evaluation des tendances

A l'heure actuelle, il n'existe aucune étude à long terme permettant de montrer de façon concrète les possibilités d'application des échantillonneurs passifs dans un objectif d'identification des tendances d'évolution interannuelles de concentration, que ce soit dans un objectif de détermination de l'état d'une masse d'eau ou bien dans un objectif d'évaluer l'efficacité d'un programme de mesures.

De façon théorique, la capacité à détecter une tendance de façon fiable est principalement liée à la connaissance de la variabilité temporelle de la donnée étudiée et à la possibilité de diminuer cette variabilité. Dans cette optique, et à condition de mieux renseigner les incertitudes, les échantillonneurs passifs pourraient être des outils prometteurs pour l'évaluation des tendances, notamment grâce à :

- l'accès à des concentrations moyennes intégrées qui permettrait de diminuer les fluctuations de concentrations sur une période à définir selon les capacités de l'échantillonneur (1 mois au maximum en général) ;

- la capacité de préconcentration des échantillonneurs qui faciliterait, en comparaison avec des techniques classiques d'analyse, la quantification des très faibles concentrations.

6. Estimation des coûts de surveillance avec l'utilisation des échantillonneurs passifs

Nous allons aborder dans cette partie les coûts associés à l'utilisation potentielle des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE, selon différents scénarios et en comparaison avec des approches classiques (i.e. prélèvement ponctuel suivi d'étapes de préparation et d'analyse de l'échantillon en laboratoire). Avant d'aborder cette comparaison, il convient de mentionner quelques généralités en termes de processus analytique et de logistique :

- La partie analytique est généralement identique quel que soit le type d'échantillon (prélèvement d'eau ou extrait d'échantillonneur passif). L'étape de traitement de l'échantillon (filtration, extraction, purification, etc.) est même parfois simplifiée car l'extraction est réalisée *in situ* dans le cas des échantillonneurs passifs (Figure 7). En revanche, un temps de préparation des dispositifs avant l'exposition est à prévoir s'ils ne sont pas achetés dans le commerce.
- Le déploiement sur site peut nécessiter 2 déplacements (pose et retrait des dispositifs) contre un seul (prélèvement ponctuel) s'il n'est pas prévu de renouveler en continu les expositions des échantillonneurs passifs (i.e. pose immédiate d'un nouveau dispositif après retrait du précédent).
- Le « volume » occupé par un échantillonneur passif est nettement moindre lors du transport. Il en est de même pour le poids. La conservation étant généralement identique (transport dans une glacière).
- Il faut également rappeler que les informations relatives à la reproductibilité des techniques d'échantillonnage passif sont encore peu documentées. Il peut donc être nécessaire de réaliser au cours d'une campagne un déploiement avec des répliqués afin d'estimer la répétabilité des données, celle-ci étant dépendante du/des dispositif(s), des analytes d'intérêt et du site échantillonné (vitesse de courant, charge en MES et matière organique, etc.). Par la suite, nous considérerons que cette étape a été réalisée au préalable et que la répétabilité est ainsi déjà renseignée.
- A l'heure actuelle, certaines substances ne sont pas analysables au moyen des échantillonneurs passifs et nécessitent par conséquent des campagnes d'échantillonnage classique en parallèle.
- Un des avantages des échantillonneurs passifs en termes de coût pourrait correspondre à une diminution de la fréquence de surveillance du fait de leur capacité à intégrer la surveillance sur une durée d'exposition de 1 (e.g. DGT), 2 (e.g. POCIS) ou 3 (e.g. SPMD) semaines. Les périodes d'exposition au cours de l'année pouvant être définies préalablement en fonction de la connaissance préexistante de la contamination sur un site donné (nature des rejets identifiée, saisonnalité, etc.) ou de la fréquence imposée par le type de suivi (contrôle opérationnel ou d'enquête par exemple).

6.1 PROJET SWIFT – WFD

D'après Luckge et al., (Lückge et al., 2009) les coûts à prendre en compte pour une campagne de surveillance:

- Coûts d'investissements = coûts fixes

- Coûts variables : coûts de personnel (échantillonnage, stockage, extraction, analyse, consommables, transport

- Utilisation des échantillonneurs passifs en complément d'une mesure classique : les coûts additionnels sont :

Temps de personnel pour préparer, déployer et extraire (peut aller jusqu'à 2,5 h)

Le coût des échantillonneurs est à considérer ainsi que ceux des consommables

Une étude concernant la comparaison des coûts entre une campagne de monitoring classique et une campagne de monitoring avec des échantillonneurs passifs a été réalisée au travers de 2 études de cas, en République tchèque et en Allemagne.

En République Tchèque, il a été estimé qu'avec le même budget, il est possible de mesurer 4 concentrations moyennes en pesticides (2 paramètres) intégrées sur 1 mois sur l'année ou 13 concentrations ponctuelles sur l'année (2 pesticides). En Allemagne, à budget identique, 8 mesures ponctuelles en pesticides (2 paramètres) peuvent être effectuées ou 4 campagnes « échantillonnage passif » d'une durée de 1 mois.

Pour obtenir le même type d'information avec des méthodes traditionnelles le nombre de mesures à réaliser devrait être plus conséquent. Les échantillonneurs passifs, permettant de fournir une information intégrée ont un réel avantage pour le suivi des tendances à long terme

Tableau 6 : Comparaison des coûts d'après (Lückge et al., 2009).

Campagnes de mesures	Coûts Echantillonnage passif (4 fois 1 mois) en €	Nombre de mesures ponctuelles possibles avec le même budget
Chemcatcher (2 pesticides) - République Tchèque	997	13
Chemcatcher (2 pesticides) - Allemagne	1768	8
DGT (10 métaux) Allemagne	2840	10

6.2 Exemple de coûts lors d'un déploiement dans les DOM

Le chiffrage des coûts d'un réseau de surveillance DCE couvrant les masses d'eau (marines et de transition) réunionnaises a montré que **le suivi annuel des contaminants chimiques dans l'eau au moyen de 3 types d'échantillonneurs passifs (DGT, SBSE, POCIS) permettait de réaliser une économie de l'ordre de 48 % par rapport aux techniques "classiques"** (Le Goff *et al.*, 2010). L'économie est surtout réalisée grâce à la réduction importante des coûts de transport des échantillons vers la métropole. Ces coûts sont beaucoup moins importants que ceux qui seraient induits par l'envoi d'échantillons d'eau, notamment des grands volumes d'eau nécessaires à l'analyse des composés organiques, ce qui en plus présente certains risques sur la "bonne conservation" (conditions de transport) et représentativité des échantillons. D'autre part, le rapport coûts/résultats

obtenus est nettement amélioré du fait des facteurs de concentration obtenus grâce à ces techniques. Celles-ci permettent d'obtenir des concentrations dans les échantillons compatibles avec les limites de quantification requises (Tableau 1), ce qui dans le cas des concentrations des différents composés mesurables dans les eaux marines et de transition n'est pas possible avec les techniques "classiques" sans phase d'extraction et de concentration préalable de grands volumes et/ou de développements analytiques spécifiques.

Les différentes opérations visant à évaluer le potentiel des techniques d'échantillonnage passif à "grande échelle" (Belzunce *et al.*, 2011; Gonzalez *et al.*, 2011; Gonzalez *et al.*, 2009a; Gonzalez *et al.*, 2009 ; Gonzalez *et al.*, 2010 ; Gonzalez *et al.*, 2009b; Le Goff *et al.*, 2010; Montero *et al.*, 2011; Tapie *et al.*, 2009; Turquet *et al.*, 2010) ont mis en évidence l'opérationnalité de ces techniques, particulièrement adaptées aux conditions (logistique, équipements) rencontrées dans les DOM, notamment en termes de réduction des coûts et de rapidité d'obtention des résultats, mais aussi en termes de facilité de mise en œuvre. Ces techniques sont facilement transférables (après 1 journée de formation) aux acteurs locaux en charge de la surveillance de l'état de la contamination chimique des eaux. Le transfert a porté sur la mise en place, la récupération et le conditionnement des échantillonneurs avant retour aux laboratoires (chargés du traitement avant analyse). Les données acquises ont contribué à la caractérisation des masses d'eau par rapport à certains contaminants chimiques (métaux, composés organiques hydrophiles et hydrophobes): mise en évidence de la présence, ou l'absence, de certains contaminants émergents sur lesquels il n'y avait encore aucune information.

Les différentes campagnes "grande échelle" ont aussi mis en évidence que l'échantillonnage passif peut permettre d'améliorer la qualité et le coût de la surveillance chimique des masses d'eau, notamment pour les sites hors métropole. L'acquisition des mêmes données par des techniques "classiques" (ce qui n'est pas toujours possible, voir par exemple les composés détectés grâce à la technique POCIS) nécessite des opérations d'échantillonnage plus complexes et un traitement lourd de l'échantillon pour concentrer et purifier les composés. Ce qui implique consommation importante de matériel (réactifs, filtres, consommable...) et de temps d'un personnel spécialisé. Le fait de diminuer de façon importante le temps lié aux étapes de terrain et de traitement des échantillons, les échantillonnage passif permet de réduire les budgets nécessaires pour les analyses, tout en améliorant les limites de détection des substances recherchées. De plus, ces techniques "tout terrain" peuvent être mises en place et utilisées par du personnel local préalablement formé.

Les données acquises pour de nombreuses substances sont parmi les premières disponibles en milieu marin côtier. Elles mettent en évidence la présence à de très faibles niveaux de concentration, de substances comme les pesticides, de substances pharmaceutiques et d'alkylphénols dans les eaux côtières, lesquelles n'auraient pas pu être mesurés par les méthodes classiques.

6.3 Estimation comparative des coûts pour la surveillance

Cette estimation est basée sur des programmes de recherche achevés (e.g. ANR PRECODD AMPERES ou projet Cemagref-AEAG : Suivi de la contamination du bassin versant charentais par les pesticides, améliorations méthodologiques et propositions pour les réseaux de surveillance (Mazzella *et al.*, 2008a; Mazzella *et al.*, 2009)) au cours desquels des échantillonnages ponctuels et passifs ont pu être mis en œuvre simultanément. On propose de faire une estimation comparative des coûts entre les deux approches selon deux scénarios.

Pour réaliser ces calculs du coût annuel, on a considéré pour le suivi d'une seule et même station :

- un coût arbitraire d'analyse d'une même famille de contaminants organiques à 200 € ou un coût d'analyse des métaux (basé sur 10 éléments) à 120 €, ceci pour un échantillon d'eau comme pour un échantillonneur intégratif.
- un coût arbitraire de déplacement aller-retour sur le terrain (AR) à 50 €/mois.
- 12 prélèvements ponctuels nécessaires pour un suivi réglementaire basé sur un échantillonnage mensuel.
- Le temps de personnel n'est pas compté car équivalent lors de la préparation des échantillons.
- Le coût préalable de l'étalonnage des outils d'échantillonnage intégratifs, étalonnage nécessaire pour évaluer une concentration ambiante dans le milieu, n'est pas comptabilisé.

Scénario A :

- Le nombre d'échantillonneurs passifs nécessaires pour un suivi annuel, la durée d'immersion recommandée par outils et un déploiement chaque mois selon cette durée, soit : 12 DGT (20 € l'unité) exposées pendant une semaine², 12 POCIS et SPMD exposés respectivement pendant 2 et 3 semaines (60 € l'unité).
- L'achat initial du dispositif de déploiement (300 € pour POCIS ou SPMD, 10 € pour DGT).

Dans ce cas, le nombre de déplacements est doublé (pose et retrait des échantillonneurs chaque mois) et il faut essentiellement considérer un surcoût lié à l'achat des consommables et des dispositifs de déploiement. A noter que le surcoût global à l'échelle d'une campagne annuelle basée sur l'utilisation d'échantillonneurs passifs plutôt que des prélèvements ponctuels mensuels demeure faible (Tableau 7). Ceci est attribuable à l'analyse qui constitue l'étape la plus coûteuse et qui demeure identique dans le cas d'un prélèvement ponctuel ou d'un extrait d'échantillonneur passif. A noter que ce type de déploiement impliquerait une bonne connaissance préalable du site échantillonné (saisonnalité, type de sources, etc.) afin de ne pas manquer un épisode particulier (crues, rejet ponctuel, etc.). Dans le cas hypothétique illustré par la Figure 21, le pic d'un contaminant métallique donné ne serait pas intégré, ce qui pourrait affecter la représentativité de l'échantillon.

² Par exemple, la DGT est exposée au maximum pendant une semaine durant chaque mois.

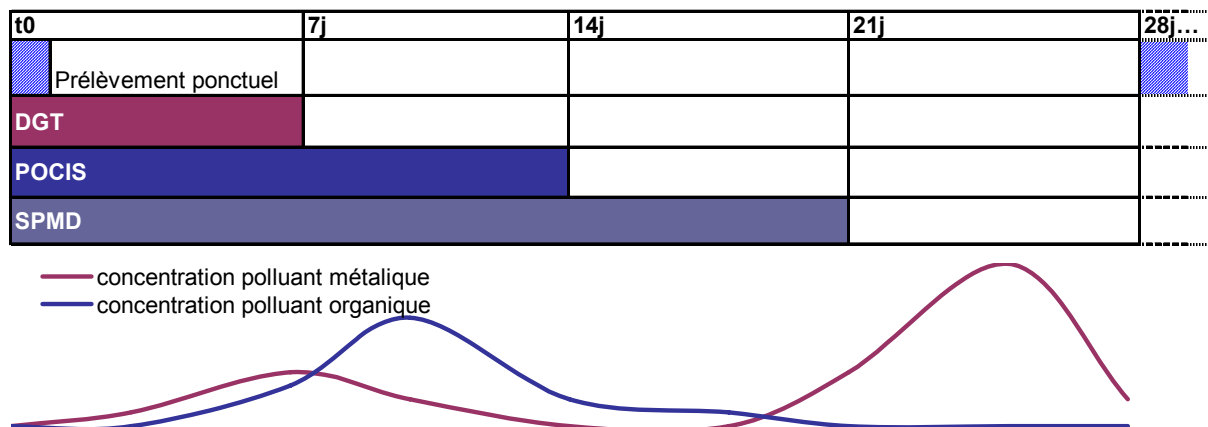


Figure 21. Plan d'échantillonnage selon le scénario A et exemple de fluctuations des concentrations de contaminants dans le milieu.

Scénario B :

- Le nombre d'échantillonneurs passifs nécessaires pour un suivi annuel en continu. Par exemple : 52 DGT (20 € l'unité) exposées et renouvelées chaque semaine, 26 POCIS ou 18 SPMD (60 € l'unité).
- L'achat initial du dispositif de déploiement (300 € pour POCIS ou SPMD, 10 € pour DGT).

L'avantage de cette approche réside dans le suivi continu du milieu qui pourrait être envisagé préférentiellement dans le cas de pollutions ponctuelles/accidentelles ou encore le suivi d'une mesure corrective (e.g. plan d'action territorial). En revanche, les coûts sont significativement plus élevés (surtout pour les métaux) du fait de la fréquence d'échantillonnage accrue.

Tableau 7. Comparaison entre échantillonnage ponctuel mensuel et passif, pour un même site, pendant un an et selon les deux scénarios envisagés.

Familles de contaminants	Prélèvements ponctuels	Echantillonnage passif	
		Scénario A	Scénario B
Métaux	2 040 €	2 890 €	9 890 €
Organiques apolaires	3 000 €	4 620 €	5 880 €
Organiques polaires	3 000 €	4 620 €	8 360 €

7. Conclusion et perspectives

La surveillance « classique », actuellement basée sur l'analyse de prélèvements ponctuels d'eau, peut comporter des inconvénients parfois rédhibitoires pour la fiabilité et la pérennité des données :

- Dans certains cas, les méthodes de prélèvement et d'analyse « classiques » n'atteignent pas les critères de performance nécessaires pour une estimation fiable de l'état ($LQ > NQE$ par exemple).
- Les contraintes logistiques ne permettant pas de respecter certaines conditions d'intégrité des échantillons avant analyse (délai avant analyse dans les DOM par exemple, ...)
- Le défaut de représentativité temporelle lié à un échantillonnage ponctuel réalisé à basse fréquence, cette fréquence étant contrainte en grande partie par les coûts analytiques.

Du fait de ces limitations, il pourrait être acté par les donneurs d'ordre que l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau via la surveillance classique ne serait pas fiable et donc qu'aucune donnée ne serait acquise dans ces seules conditions. En parallèle, en l'état des connaissances des échantillonneurs passifs, une surveillance basée sur ces dispositifs pourrait être mise en place à large échelle ou, à défaut, sur des masses d'eau jugées pertinentes et représentatives par rapport aux réseaux de surveillance

La potentialité des techniques d'échantillonnage passif et leur opérationnalité a été évaluée au sein de différents projets, soutenus par des organismes publics (agences de l'eau Rhône-Méditerranée et Corse, DIREN). Un des objectifs était de tester à "grande échelle" et dans différentes "conditions de terrain" (masses d'eau côtières réparties sur l'ensemble de la façade Méditerranéenne française, masses d'eau autour de l'île de la Réunion, Mayotte et Guyane) l'opérationnalité de ces systèmes en terme de réduction des coûts, fiabilité et rapidité d'obtention des résultats, mais aussi en terme de facilité de mise en œuvre (par du personnel non spécialisé, mais préalablement formé). D'autres projets soutenus par l'ANR, l'ONEMA ou l'agences de l'eau Adour-Garonne ont permis également d'avancer sur les aspects relatifs à l'étalonnage et l'intercalibration des outils, l'identification des sources et des pressions *in situ* ou encore la comparabilité avec des techniques d'échantillonnage classiques (prélèvements ponctuels ou automatisés et analyse de la fraction filtrée en laboratoire).

A l'heure actuelle, les échantillonneurs passifs pourraient être utilisés *a minima* pour du « mapping » ou « screening ». Dans ce cas, leur utilisation par rapport à la **DCE** se situerait soit en **amont des réseaux de contrôle** afin d'optimiser les stations à échantillonner et leur fréquence de suivi, soit en appui au **contrôle d'enquête**. Les avantages connus sont principalement :

- La praticité liée au principe même des dispositifs qui réalisent une extraction continue des contaminants dans le milieu, puis la stabilité de l'échantillon obtenu, aspect particulièrement intéressant pour le suivi de sites distants (cas des DOM).
- La capacité à intégrer les événements, donnant accès une concentration moyenne *in situ* que l'on pourrait rapprocher de l'exposition chronique des organismes
- L'abaissement considérable des limites de quantification, notamment pour les échantillonneurs passifs dédiés aux composés hydrophobes (SPMD, LDPE, ...).

Cependant, il demeure des limites relativement bien connues et toujours de nombreux manques à mieux documenter. Par rapport aux **contrôles opérationnel** et de **surveillance**, il serait ainsi nécessaire :

- De développer des outils pour les composés organiques ionisables (e.g. mécoprop, glyphosate et AMPA).
- D'assurer une homogénéisation des données de calibration ou *a minima* des recommandations sur les conditions d'étalonnage des dispositifs.
- D'améliorer les aspects métrologiques (utilisation de PRC) et de renseigner les incertitudes pour assurer des suivis de tendance par exemple.
- De mieux renseigner les fractions échantillonnées et leur représentativité en termes d'exposition/impact sur les organismes aquatiques, s'il est envisagé de faire le lien avec l'état biologique des masses d'eau, soit encore de proposer des NQE dérivant des échantillonneurs passifs.
- Dans une perspective d'utilisation dans le cadre des réseaux DCE, il importe de progresser dans l'évaluation coût/bénéfice par rapport aux techniques classiques d'échantillonnage ponctuel, en particulier relativement au gain de représentativité de l'information chimique obtenue à l'aide des échantillonneurs passifs.

Certains de ces aspects (échantillonnage des composés ionisables, homogénéité des données de calibration, évaluation des incertitudes) sont en cours de développement ou seront abordés dès 2012, notamment à travers des actions proposées dans le cadre d'Aquaref. Le dernier point relatif au lien possible avec les **NQE**, soit plus précisément l'applicabilité pour le **contrôle de surveillance**, apparaît clairement comme le moins abouti et il faudra certainement orienter les travaux selon les pistes actuellement basées sur la prise en compte des teneurs en matières en suspension et de la matière organique (proposition de Allan et al., 2009). Comme indiqué en début de conclusion, une autre approche pourrait être basée sur la mise en place simultanée, puis le traitement des données issues de la surveillance « classique » et des techniques d'échantillonnage passif via des traitements statistiques ou de la modélisation. Des données existent actuellement (déploiement dans les DOM, Seine aval, Charente, estuaire de la Gironde, etc.) mais elles demeurent éparses et ont été acquises lors d'études spécifiques pas nécessairement en lien avec les exigences de la DCE, avec des listes de substances, des dispositifs et des méthodes analytiques très variables. Ainsi, outre le besoin d'harmonisation des pratiques (mêmes échantillonneurs passifs, méthodologies, etc.), la contrainte serait ici liée au déploiement à large échelle sur diverses masses d'eau (comme indiqué auparavant cela a été mené au niveau des eaux de transition et marines, ainsi que dans les DOM et serait à étendre aux eaux douces) et des durées suffisamment longues afin d'étudier les tendances interannuelles, ce qui améliorerait les corrélations probables entre les données issues d'échantillonnages ponctuels et passifs. Enfin, une dernière piste, notamment pour les substances hydrophiles (herbicides, substances émergentes comme les résidus de médicaments), serait de décider qu'au niveau national, et comme le permet le guide européen sur les eaux de surface, la surveillance sur ces substances se fasse sur la fraction dissoute, facilitant ainsi l'applicabilité potentielle des échantillonneurs passifs.

8. ANNEXES

ANNEXE 1 : Présentation des principaux échantillonneurs passifs

8.1 Les échantillonneurs passifs pour les composés organiques

8.1.1. Passive Diffusion Bag Sampler (PDBS)

Un Passive Diffusion Bag Sampler (PBDS) est un échantillonneur passif fonctionnant à l'équilibre. Il se compose d'une membrane de forme cylindrique, semi-perméable en polyéthylène de faible densité (LDPE) remplie d'eau déionisée. Autour du PDBS, un maillage en polyéthylène de faible densité peut être parfois utilisé pour le protéger contre l'abrasion.

Les pores de 5 à 10 Angströms du sac ne laissent passer que les composés de poids moléculaire inférieurs à ce seuil de coupure. Les polluants diffusent à travers le sac dans l'eau déionisée jusqu'à atteindre un équilibre avec le milieu environnant. Le temps nécessaire pour l'échantillonnage dépend du temps requis pour le PDBS à s'équilibrer avec l'eau souterraine et du temps nécessaire au milieu pour revenir à des conditions normales suite aux perturbations liées au déploiement de l'échantillonneur.

Les PDBS permettent l'échantillonnage des composés métalliques, organiques non volatils et semi-volatils, et de certains COV (Tableau 8). Les tests concernant l'utilisation des PDBS pour l'échantillonnage du MTBE et de la plus part des Composés organiques semi volatils ont montré des résultats peu satisfaisants. Le résultat de plusieurs études indique que 2 semaines sont suffisantes pour l'échantillonnage des COV (Vrobley and Campbell, 2000). Certaines publications montrent de plus qu'une exposition supérieure à 1 mois peut entraîner la création d'un biofilm autour de la membrane et limiter la diffusion à travers celle-ci (Vrobley and Campbell, 2000). Après exposition, l'eau déionisée est récupérée dans un flacon hermétique de 40 ml et analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse.

Tableau 8: Composés testés en laboratoire pour l'utilisation des PDBS (Vrobley and Campbell, 2000).

Liste des composés échantillonnés avec PDBS			
Benzene	Dibromochloromethane	trans-Dichloroethene	1, 1,2-Trichloroethane
Bromodichloromethane	Dibromomethane	1,2-Dichlorobenzene	Trichloroethene
Bromoform	1,2-Dichlorobenzene	cis-1,2-Dichloropropene	Trichlorofluoromethane
Chlorobenzene	1,3-Dichlorobenzene	1,2-Dibromoethane (EDB)	1, 2,3-Trichloropropane
Carbon tetrachloride	1,4-Dichlorobenzene	trans-1,3-Dichloropropene	1, 1, 2,2Tetrachloroethane(PCA)
Chloroethane	Dichlorodifluoromethane	Ethyl benzene	Tetrachloroethene (PCE)
Chloroform	1,1-Dichloroethene (1,1 DCE)	Naphtalene	Vinyl chloride
Chloromethane	1,2-Dichloroethane	Toluene	Xylenes
2 - chlorovinyl ether	cis-1,2-Dichloroethene	1, 1,1-Trichloroethane	
Liste des composés faiblement échantillonnés avec PDBS			
	Methyl-tert-butyl ether (MTBE)	Styrene	Methyl-iso-butyl ketone2 (MIBK)

Les avantages de cet échantillonneur sont :

- l'absence de perturbation du milieu par pompage lors de l'échantillonnage classique
- ils peuvent être utilisés en grappes peut être choisie pour mettre en évidence la présence d'une éventuelle stratification dans une eau souterraine.

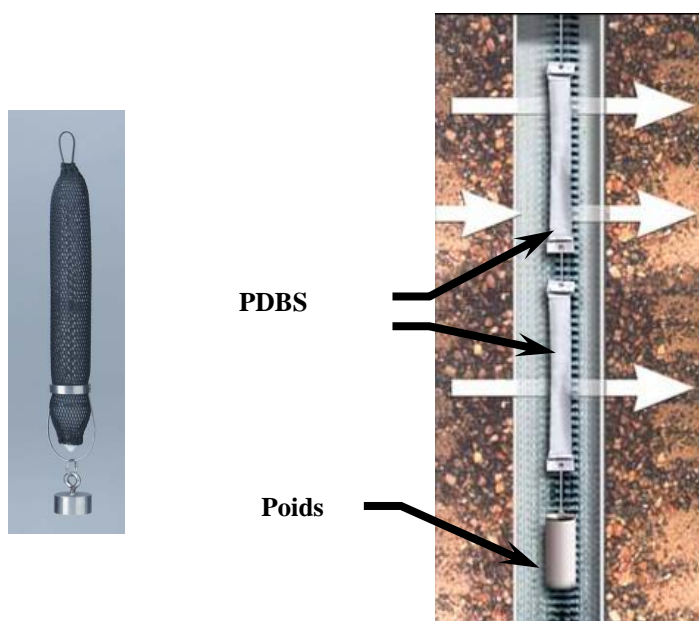


Figure 22 : Photo d'un PDBS et schéma de PDBS en grappes pour l'étude de la stratification dans un puits

8.1.1. SPMD

Développés par Huckins *et al.* (Huckins *et al.*, 1993), les SPMD (Semi-Permeable Membrane Device) font partie des échantillonneurs intégratifs les plus répandus, connus et utilisés. Ils ont fait l'objet de plus de 300 publications scientifiques parues ces 20 dernières années. Les SPMD sont constitués d'une enveloppe membranaire renfermant une masse lipidique (essentiellement de la trioléine). La membrane en polyéthylène basse densité (LDPE) est dite semi-perméable car le mouvement des chaînes polymériques qui la constituent entraîne la formation de cavités dont le diamètre maximum est de l'ordre de 1000 daltons (environ 10 Å), ce qui correspond à peu près à la taille maximum de la plupart des contaminants organiques. Pour cette raison, il est d'usage de considérer que seule la fraction dissoute libre (dite biodisponible) des contaminants peut diffuser à travers la membrane et se concentrer dans la trioléine (Huckins *et al.*, 1993). Ce seuil de coupure est du même ordre que celui des membranes biologiques, de 4 à 45 Å (Timbrell, 1991). L'ensemble (enveloppe membranaire et trioléine) est immergé dans le milieu aquatique. Ne sont échantillonnées que les molécules organiques non ionisées et de tendance hydrophobe (avec $\log K_{ow} > 2$ pour être concentrées significativement).

Les échantillonneurs SPMD sont commercialisés par la société Exposmeter (Tavelsjö, Sweden). Un SPMD standard a la configuration suivante : longueur de 91,4 cm, largeur de 2,5 cm, épaisseur de membrane de 70-95 µm, porosité de 10 Å ; volume de trioléine de 1 ml (pureté $\geq 95\%$), poids de 0,915 g, ratio aire / volume de trioléine de 460 cm²/ml, ratio masse de lipide / masse de membrane de 0,25 (Huckins *et al.*, 2006).

Le processus d'accumulation est un phénomène de diffusion passive, tendant vers un équilibre. In situ, pour la plupart des contaminants hydrophobes, l'équilibre n'est pas atteint après 28 jours d'exposition. Différents modèles ont été développés ces 20 dernières années pour décrire les cinétiques de transfert de contaminants organiques hydrophobes dans les échantillonneurs intégratifs en général et les SPMD en particulier (Booij *et al.*, 2007). Quel que soit le modèle considéré, le calcul de la concentration des contaminants dans l'eau moyennée sur la durée d'exposition, à partir de la quantité de contaminant accumulée dans l'échantillonneur, nécessite la connaissance pour chaque contaminant du taux d'échantillonnage (R_s) et du coefficient de partition entre l'eau et l'échantillonneur (K_{SW}). Ce taux d'échantillonnage R_s est déterminé en laboratoire dans des conditions de concentration, de température et d'agitation connues et constantes. In situ, pour s'affranchir des variations de température et d'agitation du milieu d'exposition, ce taux d'échantillonnage peut être corrigé par l'utilisation d'étalon internes nommés PRC (Performance Reference Compounds)(Huckins *et al.*, 2002). Des tables de R_s ont été publiées pour les PCB, HAP, PCDD, PCDF chlorobenzène et des insecticides organochlorés, ces taux ont été obtenus en laboratoire et aussi *in situ* (Huckins *et al.*, 2006; Huckins *et al.*, 2002). In situ, les R_s des contaminants de $\log K_{OW}$ entre 4.5 et 6, peuvent être estimés à partir de l'élimination des PRC dopés dans les SPMD avant l'exposition (Booij *et al.*, 2007; Huckins *et al.*, 2002). Les R_s des contaminants ayant un $\log K_{OW}$ plus élevé, sont extrapolables à partir de différents modèles (Huckins *et al.*, 2006). Les valeurs expérimentales de K_{SW} ne sont pas disponibles pour beaucoup de contaminants. Ces valeurs de K_{SW} peuvent être estimées par des relations empiriques fonction de $\log K_{OW}$ (Booij *et al.*, 2007; Huckins *et al.*, 2006).



Figure 23 : Photo d'un SPMD sur un support d'exposition *in situ*

8.1.2. POCIS

Les POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) sont des échantillonneurs passifs intégratifs dédiés aux molécules organiques hydrophiles ($\log K_{ow}=0-4$) mais fonctionnent de manière optimale pour celles présentant un $\log K_{ow}$ compris entre 2 et 4. Le POCIS, cherchant à mimer les mécanismes d'échanges respiratoires des biotes, est composé d'une phase solide adsorbante disposée entre deux membranes en polyethersulfone de diamètre de pores de $0.1 \mu\text{m}$, le tout étant maintenue par deux disques métalliques (Figure 24). Il existe à ce jour 2 types de phases (Alvarez *et al.*, 2007; Alvarez *et al.*, 2004) :

- une pour les pesticides (composée un mélange de 3 phases : Isolute ENV +, Polystyrène/Divinylbenzène et Ambersorb),
- une plus spécifique des substances pharmaceutiques (Oasis HLB).

Les membranes constituent des barrières de diffusion sélectives permettant aux composés organiques polaires migrent avant de se fixer sur la phase solide empêchant le passage à des particules d'un diamètre supérieure au diamètre des pores. La nature de la membrane est un paramètre important car elle conditionne le taux d'échantillonnage, les propriétés intégratives de l'échantillonneur ainsi que la taille des particules exclues de l'échantillonnage. La membrane de diffusion, a pour rôle de (Schäfer *et al.*, 2008) :

- diminuer l'influence des conditions hydrodynamiques du milieu sur l'accumulation des composés sur la phase réceptrice (Greenwood *et al.*, 2007),
- d'empêcher la formation d'un biofilm sur la phase réceptrice, ce qui pourrait influencer l'accumulation (Macleod *et al.*, 2007; Tan *et al.*, 2007a),
- étendre la période du régime cinétique c'est-à-dire la période pour laquelle l'accumulation se fait de manière linéaire, de façon à obtenir des TWA concentration (Vrana *et al.*, 2005).

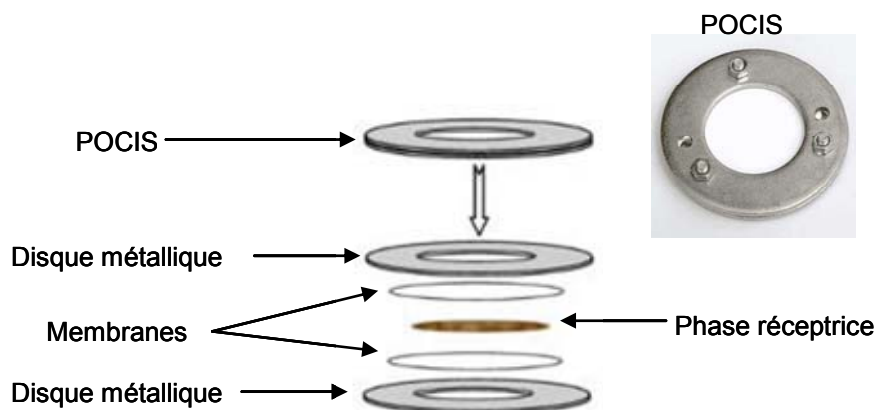


Figure 24 : Photo et Schéma d'un POCIS déployé

La calibration des POCIS est effectuée dans le régime pseudo linéaire de fonctionnement en utilisant des taux d'échantillonnages calculés en laboratoire. Actuellement, plus de 120 molécules organiques hydrophiles ont pu être identifiés dans les extraits issus des POCIS (Alvarez *et al.*, 2005).

Deux fiches AQUAREF spécifiques présentant l'application des POCIS pour la quantification des pesticides et des produits pharmaceutiques dans les eaux sont disponibles pour plus de détails.

8.1.3. Chemcatchers

Le chemcatcher est un échantillonneur passif intégratif développé par L'université de Portsmouth dans le cadre d'un projet Européen STAMPS. Le chemcatcher est composé d'une phase solide réceptrice dont la surface est de 17,4 cm² et d'une membrane maintenue dans un support en PTFE. Le principe est basé sur la diffusion des composés à travers la membrane avant accumulation sur la phase réceptrice.

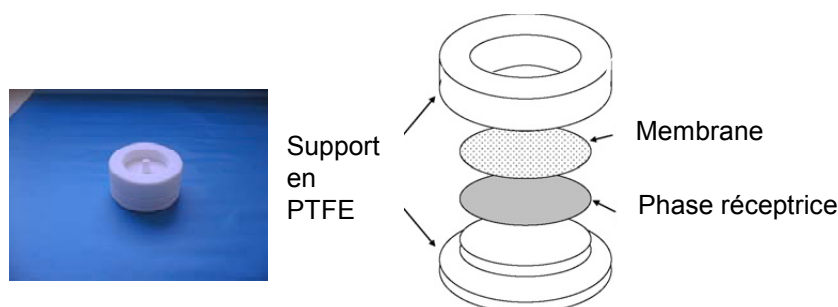


Figure 25 : Schéma et photo d'un chemcatcher

Il permet l'échantillonnage de différents composés organiques polaires ($2 < \log K_{ow} < 4$) tels que les pesticides, les composés pharmaceutiques et apolaires ($\log K_{ow} > 4$) tels que les HAP, PCB selon la nature des membranes et des phases utilisées. En effet, le corps du chemcatcher en PTFE peut recevoir des phases réceptrices et des membranes de diffusion de plusieurs natures selon la classe de contaminants recherchée (Tableau 9). Les membranes en PES et PS ont des diamètres de pores de 0,2 μm empêchant le passage de particules, de microorganismes et de macromolécules supérieures à cette valeur.

Tableau 9 : Nature de la phase et de la membrane du Chemcatcher en fonction de la classe de contaminants ciblée.

Classe de polluant	Phase réceptrice	Membrane de diffusion
Composés organiques hydrophobes ($\log K_{ow} > 3$) Composés organiques hydrophobes ($\log K_{ow} > 5$)	Disque C18 Empore Disque C18 Empore -n octanol	LDPE
Composés organiques hydrophiles ($\log K_{ow} < 3$)	Disque C18 Empore Dique SDB RPS Empore	Polysulfone PES

Concernant les composés très apolaires ($\log K_{ow} > 5$) la phase en C18 a été modifiée de façon à diminuer la résistance au transfert des composés en ajoutant un faible volume de n-octanol.

La calibration c'est-à-dire l'estimation des taux d'échantillonnage et du taux d'élimination des PRC (pour les composés apolaires) s'effectue en laboratoire pour des conditions de température et de turbulence connues. Après échantillonnage, l'échantillonneur passif subit une extraction, l'extrait étant ensuite analysé par GC/MS ou LC/MS selon les composés recherchés.

8.1.4. SBSE

La **SBSE** (**Stir Bar Sorptive Extraction**) permet d'extraire et concentrer des **composés organiques hydrophobes** (HAP, PCB, Pesticides). Cette technique est basée sur l'extraction par sorption des molécules hydrophobes dissoutes sur un polymère, le polydiméthylsiloxane (PDMS). Ce polymère d'épaisseur 0,5 à 1 mm (en fonction des applications) recouvre un barreau d'agitation aimanté ("twister") de 20 mm de long plongé dans l'échantillon d'eau à analyser. Après la phase d'extraction (en batch) qui dure quelques heures dans un volume d'échantillon de l'ordre de 100 ml, l'analyse des composés est faite "en direct" à partir du barreau, par thermo-désorption et analyse par GC-MS. La SBSE, utilisée de façon "conventionnelle", permet d'extraire des composés de polarité moyenne ($\log K_{ow} > 3$) d'une matrice aqueuse et d'atteindre des limites de détection inférieures au ng/L. Les composés ciblés sont les contaminants organiques persistants (HAP, substances prioritaires de la DCE ainsi que les PCB) et les dix pesticides de l'Annexe X de la DCE. En ce qui concerne son application pour les eaux marines, cette approche a déjà été validée et publiée par l'IFREMER et le CEDRE (Roy et al, 2005). Il est à noter, que par l'ajout de réactifs (dérivation in situ), cette technique permet aussi d'échantillonner des composés hydrophiles.

La méthode SBSE a fait l'objet d'une fiche spécifique Aquaref.

Les composés qui ont été dosés en milieu marin par cette technique sont :

- ◆ les **HAP** dont ceux des listes de la DCE :
 - substances prioritaires : anthracène, benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(g,h,i)perylène, benzo(k)fluoranthène, fluoranthène, indeno(1,2,3-cd)pyrène, naphthalène;
 - substances pertinentes de la directive 76/464 : benzo(a)anthracène, chrysène, dibenzo(a,h)anthracène, fluorène, phénanthrène, pyrène;
- ◆ Les **PCB** : congénères 28, 52, 101, 105, 118, 135, 153, 156, 180 ;
- ◆ Les **pesticides** organochlorés dont l'endosulfan, les isomères de l'hexachlorocyclohexane, le para-para-DDT, l'aldrine, la dieldrine, l'endrine et l'isodrine qui font partie des substances préoccupantes pour la DCE.

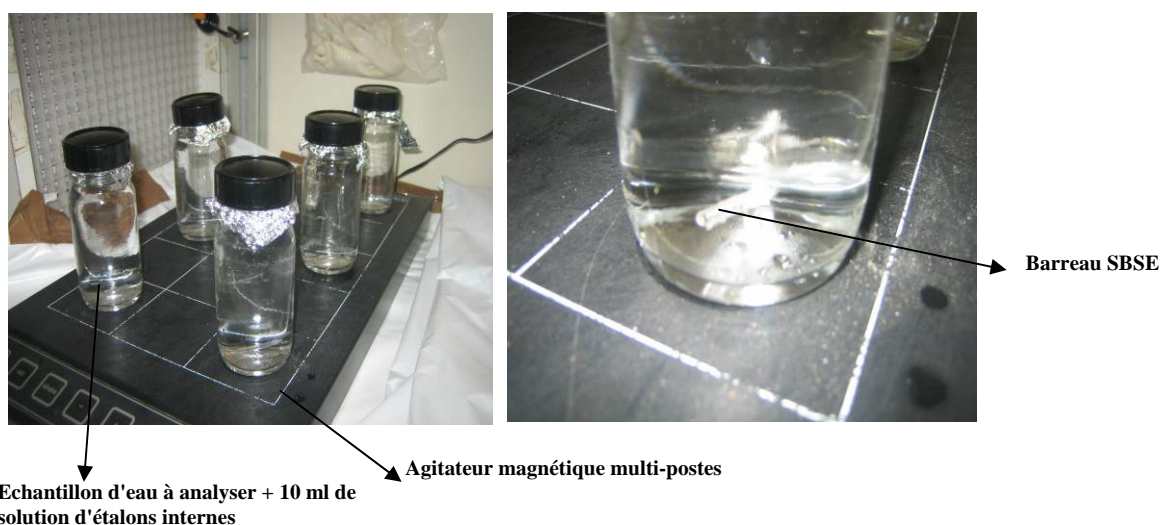


Figure 26 : Extraction et concentration des composés organiques hydrophobes par la technique SBSE

La désorption thermique des composés concentrés par la phase de PDMS du barreau SBSE permet d'introduire les analytes dans le couplage GC-MS. Cette étape est réalisée par un désorbeur thermique (TDU : Thermal Desorption Unit) monté en série avec un injecteur à programmation de température (CIS : Cooled Injection System). Le barreau est placé dans un tube étanche à l'air situé sur le passeur d'échantillon puis introduit dans le TDU maintenu à la température de 50°C tandis que le CIS est refroidi à -50°C par de l'azote liquide. Le TDU est alors chauffé jusqu'à 280°C à 60°C/min ; la durée de désorption, en mode "splitless", est fixée à 10 minutes. Les molécules ainsi libérées sont condensées dans un liner à chicanes disposé dans le CIS, avant d'être injectées dans le couplage GC-MS par une montée en température rapide (de -50°C à 300°C à 10°C/s).

L'analyse est effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par spectrométrie de masse (GC/MS). Le chromatographe en phase gazeuse est un HP 6890N équipé d'un système d'injection multifonctions Combipal MPS2 (Gerstel, Suisse) utilisé en mode "splitless". La température de l'interface est de 300°C. Le programme de température du four est : de 50°C (1min) à 310°C à 5°C/min puis de 310°C à 320°C (10min) à 2°C/min. Le gaz vecteur est de l'hélium à débit constant (1ml/min). La colonne capillaire est une HP 5-ms (Agilent, Middelburg, Pays-Bas): 30m x 0,25mm ID x 0,25µm (épaisseur de film). Le chromatographe est couplé à un détecteur par spectrométrie de masse (HP MSD 5973) (Impact électronique: 70eV, tension : 2000V). L'analyse quantitative des différents composés est effectuée en mode SIM (Single Ion Monitoring) : balayage ciblé des fragments m/z, caractéristiques de chaque composé étudié (minimum de 1,5 cycles par seconde).



Figure 27 : Analyse des SBSE

Tableau 10. Substances dangereuse ou prioritaires échantillonnables avec la SBSE

N° d'ordre	N° UE directive 76/464/CE	N° UE directive 2000/60/CE annexe X	Substance	Famille	N° CAS	Code SANDRE
1		1	Alachlore	Pesticides	15972-60-8	1101
3	II-131	3	Atrazine	Pesticides	1912-24-9	1107
10		8	Chlorfenvinphos	Pesticides	470-90-6	1464
11		9	Chlorpyrifos	Pesticides	2921-88-2	1083
16	II-76	14	Endosulfan (famille)	Pesticides	115-29-7	1743
18	I-83	16	Hexachlorobenzène		118-74-1	1199
20		18	Hexachlorocyclohexane alpha, beta, delta (chaque isomère)		608-73-1	1200/1201/ 1202
21	I-85	18	Lindane	Pesticides	58-89-9	1203
49			Para-para DDT		50-29-3	1144
50	I-71		Dieldrine	Pesticides	60-57-1	1173
51	I-77		Endrine	Pesticides	72-20-8	1181
54	I-130		Isodrine	Pesticides	465-73-6	1207
55	70		Dichlorvos	Pesticides	62-73-7	1170
56	76		Endosulfan alpha	Endosulfan Pesticides	959-98-8	1178
57	76		Endosulfan beta	Endosulfan Pesticides	33213-65-9	1179
181		I-46	DDT,DDD,DDE	Pesticides	50-29-3, 789-02-6, 53-19-0, 72-54-8, 3424-82-6, 72-55-9	1143/1144/ 1145/1146/ 1147/1148
2	I-3	2	Anthracène	HAP	120-12-7	1458
17	II-99	15	Fluoranthène	HAP	206-44-0	1191
25	I-96	22	Naphtalène	HAP	91-20-3	1517
34	I-99	28	Benzo(a)pyrène (Benzo-3,4pyrène)	HAP	50-32-8	1115
35		28	Benzo(b)fluoranthène (Benzo-3,4fluoranthène)	HAP	205-99-2-	1116
36		28	Benzo(g,h,i)pérylène	HAP	191-24-2	1118
37		28	Benzo(k)fluoranthène	HAP	207-08-9	1117
38	I-99	28	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	HAP	193-39-5	1204
64	11		Biphényle	Pesticides	92-52-4	1584
110	99		Acenaphtene	HAP	83-32-9	1453
111	99		Acénaphtylène	HAP	208-96-8	1622

112	99		Benzo(a)anthracène	HAP	56-55-3	1082
113	99		Chrysène	HAP	218-01-9	1476
114	99		Dibenzo(ah)anthracène	HAP	53-70-3	1621
115	99		Fluorène	HAP	86-73-7	1623
116	99		Methyl-2naphtalène	HAP	91-57-6	1618
117	99		Methyl-2fluoranthène	HAP	33543-31-6	1619
118	99		Phénanthrène	HAP	85-01-8	1524
119	99		Pyrène	HAP	129-00-0	1537
121	101		Polychlorobiphényle 101	PCB	37680-73-2	1242
122	101		Polychlorobiphényle 118	PCB	31508-00-6	1243
123	101		Polychlorobiphényle 138	PCB	35065-28-2	1244
124	101		Polychlorobiphényle 153	PCB	35065-27-1	1245
125	101		Polychlorobiphényle 180	PCB	35065-29-3	1246
126	101		Polychlorobiphényle 28	PCB	7012-37-5	1239
127	101		Polychlorobiphényle 52	PCB	35693-99-3	1241
128	101		Polychlorobiphényle 77	PCB	32598-13-3	1091
129	101		Polychlorobiphényle 169	PCB	37774-16-6	1090
130	101		Polychlorobiphényle 35	PCB	37680-69-6	1240

8.2 Les échantillonneurs passifs pour les métaux

8.2.1. DGT

Le "gradient de diffusion en couche mince" ("Diffusive Gradient in Thin film", DGT) est un dispositif d'échantillonnage passif des métaux sous forme "labile" (ions hydratés, complexes minéraux, "petits" complexes organiques) en fonction de leur concentration dans le milieu et du temps d'immersion de l'échantillonneur. Le principe de ces échantillonneurs et leurs conditions d'utilisation a été décrit par Davison and Zhang (1994); Zhang and Davison (1995) (Figure 28). Ces dispositifs peuvent permettre, après un temps d'immersion relativement court (quelques heures), une évaluation des espèces métalliques dissoutes les plus disponibles pour les organismes.

Le dispositif est composé d'un support plastique et téflon, sur lequel sont disposés successivement une phase "fixante" (résine Chelex) pour laquelle les cations métalliques ont une très forte affinité, un hydrogel de diffusion et un filtre de "protection" en polycarbonate (voir figure). Les cations métalliques migrent à travers le gel de diffusion et se fixent de façon irréversible sur la résine. C'est la diffusion, contrôlée par les propriétés physiques du gel et la concentration en métal dans le milieu à échantillonner, qui détermine la cinétique d'accumulation sur la résine. Les éléments métalliques qui sont accessibles par cette technique sont: Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn. L'utilisation des résines de nature différente permettent d'échantillonner Hg et As.

La comparaison des résultats obtenus par DGT avec ceux issus d'autres techniques (mesures "classiques" après filtration à 0,45 µm, anodic stripping voltammetry...) peut permettre une évaluation de la spéciation de certains métaux traces (Zhang and Davison, 2001). En fonction de l'affinité des cations métalliques pour la matière organique présente dans le milieu (macromolécules, colloïdes...), les concentrations mesurées par la technique DGT seront plus ou moins proches des concentrations "dissoutes" mesurées classiquement (après filtration à 0,45 µm). L'utilisation de deux types de DGT permet d'évaluer la spéciation des métaux. Les DGT "standard" sont constitués d'un gel de diffusion dont la porosité permet la diffusion (vers la résine) des espèces "libres", des complexes minéraux et qui réduisent la diffusion des complexes organiques, notamment ceux de taille importante. Des DGT à porosité "restreinte" peuvent aussi être utilisés. Ces DGT sont constitués d'un gel de diffusion de porosité beaucoup plus faible qui réduit de façon plus importante la diffusion des complexes organiques (Zhang and Davison, 2001). La comparaison des résultats obtenus avec ces deux types de DGT permet d'évaluer la proportion de cation métallique associé à des complexes organiques peu labiles (proche des mesures par ASV) et celle sous forme de complexes inorganiques beaucoup plus biodisponibles.

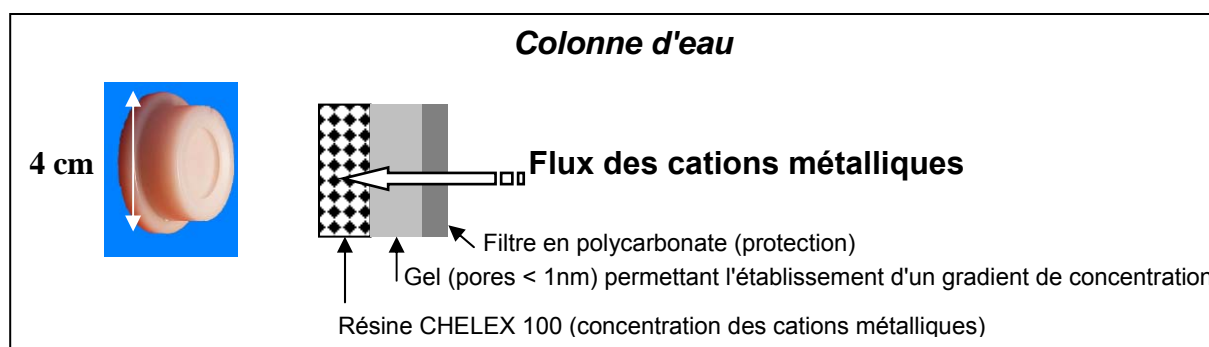


Figure 28 : Dispositif DGT: Vue en coupe et principe de fonctionnement

Immédiatement après leur récupération les DGT sont rincés abondamment à l'eau ultra-pure et stockés dans des boites en plastique propres (ou sachets) pour éviter d'éventuelles contaminations.

De retour au laboratoire, dans les conditions "ultra propres" requises pour l'échantillonnage et le traitement d'échantillons destinés à l'analyse d'éléments traces (hotte à flux laminaire, rinçages à l'eau ultra-pure, utilisation de HNO₃ suprapur), la résine de chaque dispositif DGT est retirée, placée dans un tube en polyéthylène (lavé et conditionné "métaux traces") et éluée pendant au moins 24H avec un volume connu de HNO₃ 1M.

L'analyse des éluats (par ICP MS ou GFAAS: graphite furnace atomic adsorption spectrophotometry) permet de déterminer la masse (M) des différents éléments métalliques concentrés dans la résine.

Connaissant le temps d'immersion et la température de l'eau, il est possible de calculer, d'après la première loi de Fick (qui met en relation le flux diffusif d'un composé avec son gradient de concentration et son coefficient de diffusion), les concentrations dans l'eau

(métaux sous forme sous forme "labile" = C_{DGT}). Pour le calcul, un facteur d'élution de 0.8, ainsi que les coefficients de diffusion de chaque cation dans le gel de diffusion (D_g) préconisés par le fournisseur (DGT Research Ltd), sont été utilisés. Les coefficients de diffusion utilisés sont corrigés en fonction de la température mesurée (lors de la mise en place des DGT et lors de leur récupération).

Des "blancs de résine" doivent être effectués sur chaque nouveau lot de DGT utilisé, ainsi que des "blancs terrain".

Il est à noter que le faible coût relatif de cette technique permet de faire les mesures en réplicats pour le calcul de concentrations moyennes et déviation standard et/ou pour conserver des duplicats pour analyses ultérieures (pour vérification de valeurs pouvant sembler anormales).

8.2.2. Chemcatcher (éléments inorganiques)

Pour l'échantillonnage des métaux le chemcatcher est muni d'une phase chélatante dont la surface est de 17.4 cm² et d'une membrane en acétate de cellulose. Le principe de fonctionnement est basé sur la diffusion des métaux à travers la membrane avant fixation sur la phase réceptrice. La fraction échantillonnée est composée d'ions libres et d'ions présents dans des complexes organiques et inorganiques à condition qu'ils se dissocient lors du passage de la couche de diffusion.

Après exposition, la phase réceptrice est extraite à l'acide puis analysé par ICP/MS ou GC ICP MS ou GC couplé à un détecteur à photométrie de flamme. Les taux d'échantillonnage sont déterminés selon de nombreux facteur tels que la surface de diffusion de l'échantillonneur, les propriétés de la couche limite de diffusion (épaisseur ...) et les propriétés (taille et polarité ») du composé. Les taux d'échantillonnage R_s sont estimés lors de calibration en laboratoire dans des bacs en plastique à des températures et des turbulences connues (Graham *et al.*, 2009).

D'autres types de composés tels que les organoétains et le mercure peuvent être échantillonnés. La nature des phases et des membranes son indiquées dans le tableau.

Tableau 11 : nature de la phase et de la membrane selon les polluants recherchés.

Classe de polluant	Phase réceptrice	Membrane de diffusion
Metaux	Chelating empore disk	Acetate de cellulose
Mercure	Chelating empore disk	PES
Organo-étains	C ₁₈ empore disk	Acetate de cellulose

ANNEXE 2 : Tableau synthétique par dispositifs

Outils (ou dispositifs)	Classes de composés	Gammes de polarité ^a	Fractions échantillonnées	Fonctionnement	Durées typique d'exposition ^b	Influence des paramètres environnementaux	
						Biofouling	Vitesse du courant
DGT	Métaux Métalloïdes (Arsenic)	N/A	Labile	Intégratif Chélation	7 j	+	+++
SPMD et LDPE	Organiques hydrophobes (HAP, PCB, etc.)	$3 \leq \log K_{ow} \leq 10$	Dissoute stricte	Intégratif Absorption ^c	21 j	++ ^d	++ ^e
Silicone rod et MESCO	Organiques hydrophobes (HAP, PCB, etc.)	$3 \leq \log K_{ow} \leq 8$	Dissoute stricte	Intégratif Absorption ^c	14-21 j	++ ^d	++ ^e
SBSE	Organiques hydrophobes (HAP, PCB, etc.)	$3 \leq \log K_{ow} \leq 8$	Dissoute stricte	Equilibre Absorption	N/A	N/A	N/A
Chemcatcher	Organiques hydrophobes (HAP, PCB, etc.), hydrophiles (pesticides, médicaments, etc.) et métaux selon la phase réceptrice	$3 \leq \log K_{ow} \leq 6$ (organiques hydrophobes) $2 \leq \log K_{ow} \leq 4$ (organiques hydrophiles)	Dissoute stricte (organiques hydrophobes)	Intégratif	7-14 j	++ ^d (organiques hydrophobes)	++ ^e (organiques hydrophobes)
			Dissoute et partiellement colloïdale (organiques hydrophiles) Labile (métaux)	Absorption ^c (hydrophobes), adsorption (hydrophiles) et chélation (métaux)		+	+++ (organiques hydrophiles et métaux)
POCIS	Organiques hydrophiles (pesticides, médicaments, etc.)	$0 \leq \log K_{ow} \leq 4$	Dissoute et partiellement colloïdale	Intégratif Absorption ^c	14 j	+	+++

^a Uniquement pour les échantillonneurs passifs relatifs aux composés organiques.

^b Pour échantillonneurs passifs intégratifs uniquement.

^c Approche PRC applicable uniquement pour un échantillonnage intégratif et dans le cadre d'échanges isotropes, soit une accumulation basée principalement sur de l'absorption (Booij and Smedes, 2010; Huckins et al., 2002; Mazzella et al., 2010; Vrana et al., 2006).

^d Contrôle par la membrane pour les composés les moins hydrophobes ($\log K_{ow} < 4,5$), plus fortement affectés par le biofouling (Huckins et al., 2006).

^e Contrôle par la couche limite pour les composés les plus hydrophobes ($\log K_{ow} \geq 4,5$), plus fortement affectés par la vitesse du courant (Huckins et al., 2006).

ANNEXE 3 : Tableau synthétique par substances

Substances	Application potentielle des dispositifs pour « inorganiques » ^a	Application potentielle des dispositifs pour « organiques »		Etat de développement/ applicabilité	Références
		Apolaires ^b	Polaires ^c		
Alachlore	N/A	-	+	C, D, I	[1] [10]
Anthracène	N/A	+	-	C, D, I	[6]
Atrazine	N/A	-	+	C, D, I	[1] [10]
Benzène	N/A	+	-	P	
PBDE	N/A	+	-	C	[8]
Cadmium	+	N/A	N/A	C, D, I	[2]
C ₁₀₋₁₃ -chloroalcanes	N/A	+	-	P	
Chlorfenvinphos ^d	N/A	+	+	C	[10]
Chlorpyrifos (-ethyl, -methyl)	N/A	+	-	P	
1,2-Dichloroéthane ^e	N/A	+	-	P	
Dichlorométhane ^e	N/A	+	-	P	
Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)	N/A	+	-	P	
Diuron	N/A	-	+	C, D, I	[1] [10]
Endosulfan	N/A	+	-	C	[7]
Fluoranthène	N/A	+	-	C, D, I	[6]
Hexachlorobenzène	N/A	+	-	C, D	[5] [7]
Hexachlorobutadiène	N/A				
Hexachlorocyclohexane (dont lindane)	N/A	+	-	C, D	[5] [7] [8]
Isoproturon	N/A	-	+	C, D, I	[1] [10]
Plomb	+	N/A	N/A	C, D, I	[2]
Mercure	+ ^f	N/A	N/A	C, D	[3]
Naphthalène	N/A	+	-	C, D, I	[6]
Nickel	+	N/A	N/A	C, D, I	[2]
Nonylphenols	N/A	+	-	C, D	[8] [9]
Octylphenol	N/A	+	-	C, D	[9]
PCB	N/A	+	-	C	[8]
Pentachlorophénol	N/A	+	-	P	
HAP	N/A	+	-	C, D, I	[5] [6] [7]
Simazine	N/A	-	+	C, D, I	[1] [10]
Tributylétain et dérivés	N/A	+	-	C	[4] [8]
Trichlorobenzènes ^e	N/A	+	-	P	
Trichlorométhane ^e	N/A	+	-	P	
Trifluraline	N/A	+	-	P	
DDT (DDE, DDD)	N/A	+	-	C, D	[5] [8]
Aldrine	N/A	+	-	P	
Endrine	N/A	+	-	P	
Isodrine	N/A	+	-	P	
Dieldrine	N/A	+	-	C, D	[5] [7]
Tétrachloroéthylène ^e	N/A	+	-	P	
Tétrachlorométhane ^e	N/A	+	-	P	
Trichloroéthylène ^e	N/A	+	-	P	

^a DGT.

^b SPMD, bandes de LDPE ou silicone, MESCO, SBSE, Chemcatcher apolaire (- : log K_{ow} < 3 pour les analytes (outils appropriés) ; + : log K_{ow} > 4 (inappropriés)).

^c POCIS et Chemcatcher polaire (+ : log K_{ow} < 3 (outils appropriés) ; - : log K_{ow} > 4 (inappropriés)).

^d Domaine de recouvrement avec les dispositifs pour « organiques polaires » (dans le cas 3 < log K_{ow} < 4 pour les analytes).

^e Potentiellement échantillonnés par les dispositifs pour « organiques » apolaires d'après la polarité mais a priori inadapté pour les eaux de surface du fait de la volatilité des composés. Des données existent par ailleurs pour l'échantillonnage passif dans l'air ou les eaux souterraines au moyen de PDBS (échantillonnage à l'équilibre).

^f DGT particulier avec gel diffusif d'agarose et résine Spheron-Thiol.

N/A : non applicable.

P : probablement applicable mais des données expérimentales (étalonnage, PRC si applicable, etc.) sont nécessaires.

C : outils étalonnés.

D : les performances ont été démontrées *in situ*.

I : intercalibration des outils réalisée.

[1] (Alvarez et al., 2004; Alvarez et al., 2005; Mazzella et al., 2007; Mazzella et al., 2010)

[2] (Allan et al., 2008; Garmo et al., 2003; Sigg et al., 2006; Zhang and Davison, 1995)

[3] (Diviš et al., 2005; Diviš et al., 2009; Diviš et al., 2010; Dočekalová and Diviš, 2005; Herníková et al., 2005)

[4] (Folsvik et al., 2000)

[5] (Petty et al., 2004)

[6] (Gustavson and Harkin, 2000; Huckins et al., 1999; Luellen and Shea, 2002)

[7] (Vrana et al., 2006)

[8] (Harman et al., 2008)

[9] (Arditsoglou and Voutsas, 2008)

[10] (Lissalde et al., 2011)

Références bibliographiques

ISO 5667-23: 2011 -- Water quality -- Sampling -- Part 23: Guidance on passive sampling in surface waters.

2009. COMMON IMPLEMENTATION STRATEGY FOR THE WATER FRAMEWORK DIRECTIVE (2000/60/EC) : Guidance on surface water chemical monitoring under the water framework directive, Guidance Document No. 19.

2008/105/CE, Directive n°2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE.

2009/90/CE, Directive 2009/90/CE de la commission du 31 juillet 2009 établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux.

Allan, I., Greenwood, R., Guigues, N., Fouillac, A.-M., 2007. Field evaluation of screening tools and techniques in response to chemical monitoring requirements of the WFD, deliverable D25 (disponible sur www.swift-wfd.com).

Allan, I.J., Booij, K., Paschke, A., Vrana, B., Mills, G.A., Greenwood, R., 2009. Field performance of seven passive sampling devices for monitoring of hydrophobic substances. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5383-5390.

Allan, I.J., Knutsson, J., Guigues, N., Mills, G.A., Fouillac, A.M., Greenwood, R., 2008. Chemcatcher® and DGT passive sampling devices for regulatory monitoring of trace metals in surface water. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 821-829.

Allan, I.J., Mills, G.A., Vrana, B., Knutsson, J., Holmberg, A., Guigues, N., Laschi, S., Fouillac, A.-M., Greenwood, R., 2006a. Strategic monitoring for the European Water Framework Directive. *Trends in Analytical Chemistry*, 25, 704-715.

Allan, I.J., Vrana, B., Greenwood, R., Mills, G.A., Roig, B., Gonzalez, C., 2006b. A "toolbox" for biological and chemical monitoring requirements for the European Union's Water Framework Directive. *Talanta* 69, 302-322.

Alvarez, D.A., Huckins, J.N., Petty, J.D., Jones-Lepp, T., Stuer-Lauridsen, F., Getting, D.T., Goddard, J.P., Gravell, A., R. Greenwood, G.M.a.B.V., 2007. Chapter 8 Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS), *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, pp. 171-197.

Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P., Manahan, S.E., 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 1640-1648.

Alvarez, D.A., Stackelberg, P.E., Petty, J.D., Huckins, J.N., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Meyer, M.T., 2005. Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream. *Chemosphere* 61, 610-622.

Arditsoglou, A., Voutsas, D., 2008. Passive sampling of selected endocrine disrupting compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environ. Pollut.* 156, 316-324.

Belzunce, M.J., Montero, N., Gonzalez, J.-L., Larreta, J., Franco, J., 2011. Application of DGTs for labile metal fraction evaluation in 13 estuarine waters: an example from the Southeastern Bay of Biscay, 4th International Passive Sampling Workshop and Symposium, Krakow, Poland.

Berho, C., Guigues, N., Togola, A., Roy, S., Fouillac, A.M., Allan, I., Mills, A.G., Greenwood, R., Roig, B., Valat, C., Ulitzur, N., 2009. Evaluation of the field performance of emerging water quality monitoring tools, in rapid chemical and biological techniques for water monitoring, *Rapid chemical and biological techniques for water monitoring*. John Wiley & Sons, p. 440.

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.

Booij, K., Hofmans, H.E., Fischer, C.V., Van Weerlee, E.M., 2003. Temperature-Dependent Uptake Rates of Nonpolar Organic Compounds by Semipermeable Membrane Devices and Low-Density Polyethylene Membranes. *Environ. Sci. Technol.* 37, 361-366.

Booij, K., Sleiderink, H.M., Smedes, F., 1998. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 1236-1245.

Booij, K., Smedes, F., 2010. An improved method for estimating in situ sampling rates of nonpolar passive samplers. *Environ Sci Technol.* 44, 6789

Booij, K., van Bommel, R., Mets, A., Dekker, R., 2006. Little effect of excessive biofouling on the uptake of organic contaminants by semipermeable membrane devices. *Chemosphere* 65, 2485-2492.

Booij, K., Vrana, B., Huckins, J.N., R. Greenwood, G.M.a.B.V., 2007. Chapter 7 Theory, modelling and calibration of passive samplers used in water monitoring, *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, pp. 141-169.

Davison, W., Zhang, H., 1994. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* 367, 546-548.

Diviš, P., Leermakers, M., Dočekalová, H., Gao, Y., 2005. Mercury depth profiles in river and marine sediments measured by the diffusive gradients in thin films technique with two different specific resins. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 382, 1715-1719.

Diviš, P., Szkandera, R., Brulík, L., Dočekalová, H., Matúš, P., Bujdoš, M., 2009. Application of new resin gels for measuring mercury by diffusive gradients in a thin-films technique. *Analytical Sciences* 25, 575-578.

Diviš, P., Szkandera, R., Dočekalová, H., 2010. Characterization of sorption gels used for determination of mercury in aquatic environment by diffusive gradients in thin films technique. *Central European Journal of Chemistry* 8, 1103-1107.

Dočekalová, H., Diviš, P., 2005. Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems. *Talanta* 65, 1174-1178.

Dubernet, J.-F., Delmas, F., Hennion, M.-C., Mazzella, N., Scribe, P., Vernier, F., 2006. Transpest 16 : recherche sur le déterminisme du transfert des pesticides et leur devenir dans les eaux de surface : incidence sur l'évaluation des risques. Cemagref, p. 213.

Ellis, G., Huckins, J., Rostad, C., Schmitt, C., Petty, J., MacCarthy, P., 1995. Evaluation of lipid-containing semipermeable-membrane devices for monitoring organochlorine contaminants in the upper Mississippi River. *Environ Toxicol Chem.* 14, 1875-1884.

Folsvik, N., Brevik, E.M., Berge, J.A., 2000. Monitoring of organotin compounds in seawater using semipermeable membrane devices (SPMDs) - Tentative results. *Journal of Environmental Monitoring* 2, 281-284.

Gale, R.W., 1998. Three-Compartment Model for Contaminant Accumulation by Semipermeable Membrane Devices. *Environmental Science & Technology* 32, 2292-2300.

Garmo, Ø.A., Røyset, O., Steinnes, E., Flaten, T.P., 2003. Performance study of diffusive gradients in thin films for 55 elements. *Analytical Chemistry* 75, 3573-3580.

Gonzalez, J.-L., Tapie, N., Guyomarch, J., Budzinski, H., Van Ganse, S., Luglia, M., 2011. PROJET PEPS Guyane - Evaluation de la contamination chimique des eaux guyanaises par les techniques d'échantillonnage passif: Application et soutien à la mise en place de la DCE. Rapport final Campagne Octobre 2009. Convention IRD / IFREMER. N° réf 10/1218624/F.

Gonzalez, J.-L., Tapie, N., Munaron, D., Budzinski, H., 2009a. PROJET PEPS Méditerranée (Pré étude: Echantillonnage Passif pour la Surveillance de la contamination chimique). Rapport Convention Cadre Ifremer / AERM&C Utilisation échantillonneurs passifs - Méditerranée - Contrat n° 08/3211080/F, p. 90.

Gonzalez, J.-L., Turquet, J., Cambert, H., Budzinski, H., Tapie, N., Guyomarch, J., Andral, B., 2009. Mise en place d'échantillonneurs passifs pour la caractérisation de la contamination chimique des masses d'eau côtières réunionnaises: Campagnes Octobre 2008, Février 2009, PROJET PEPS La Réunion (Pré étude: Echantillonnage Passif pour la Surveillance de la contamination chimique), Rapport d'avancement, p. 21.

Gonzalez, J.-L., Turquet, J., Cambert, H., Budzinski, H., Tapie, N., Guyomarch, J., Andral, B., 2010. PROJET PEPS La Réunion (Pré étude: Echantillonnage Passif pour la Surveillance de la contamination chimique) : Mise en place d'échantillonneurs passifs pour la caractérisation de la contamination chimique des masses d'eau côtières réunionnaises. Rapport final, Convention IFREMER / DIREN n°07/1216859/TF, p. 89.

Gonzalez, J.L., Guyomarch, J., Tapie, N., Munaron, D., Budzinski, H., Turquet, J., Cambert, H., Andral, B., Boissery, P., 2009b. Evaluation of chemical contamination of marine waters: "large scale" application of the DGT technique, Conference on DGT and the Environment, Sardinia, Italy

Gorecki, T., Namiesnik, J., 2002. Passive sampling. *TrAC-Trend Anal. Chem.* 21, 276-291.

Gourlay-Francé, C., Lorgeoux, C., Tusseau-Vuillemin, M.H., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbon sampling in wastewaters using semipermeable membrane devices: accuracy of time-weight-average concentration estimations of truly dissolved compounds. *Chemosphere* 73, 1194-1200.

Gourlay, C., Miege, C., Noir, A., Ravelet, C., Garric, J., Mouchel, J.M., 2005. How accurately do Semi-Permeable Membrane Devices measure the bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to *Daphnia magna* ? *Chemosphere* 61, 1734-1739.

Greenwood, R., Mills, G.A., Vrana, B., Allan, I., Aguilar-Martínez, R., Morrison, G., 2007. Chapter 9 Monitoring of priority pollutants in water using chemcatcher passive sampling devices, in: Greenwood, R., Mills, G.A., Vrana, B. (Eds.), *Comprehensive Analytical Chemistry Passive : Sampling Techniques in Environmental Monitoring*. Elsevier Science, Amsterdam, pp. 199-229.

Gunold, R., Schäfer, R.B., Paschke, A., Schüürmann, G., Liess, M., 2008. Calibration of the Chemcatcher passive sampler for monitoring selected polar and semi-polar pesticides in surface water. *Environ. Pollut.* 155, 52-60.

Gustavson, K.E., Harkin, J.M., 2000. Comparison of Sampling Techniques and Evaluation of Semipermeable Membrane Devices (SPMDs) for Monitoring Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4445-4451.

Harman, C., Bøyum, O., Thomas, K.V., Grung, M., 2009a. Small but different effect of fouling on the uptake rates of semipermeable membrane devices and polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28, 2324-2332.

Harman, C., Bøyum, O., Tollefsen, K.E., Thomas, K., Grung, M., 2008. Uptake of some selected aquatic pollutants in semipermeable membrane devices (SPMDs) and the polar organic chemical integrative sampler (POCIS). *J. Environ. Monit.* 10, 239-247.

Harman, C., Thomas, K.V., Tollefsen, K.E., Meier, S., Bøyum, O., Grung, M., 2009b. Monitoring the freely dissolved concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and alkylphenols (AP) around a Norwegian oil platform by holistic passive sampling. *Marine Pollution Bulletin* 58, 1671-1679.

Herníková, V., Dočekalová, H., Diviš, P., 2005. The diffusive gradient in thin films technique (DGT) for the mercury determination in aquatic systems. *Chemicke Listy* 99, s142-s143.

Huckins, J.N., Manuweera, G.K., Petty, J.D., Mackay, D., Lebo, J.A., 1993. Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2489-2496.

Huckins, J.N., Petty, J.D., Booij, K., 2006. *Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices*. Springer Science+Business Media, New York, NY (USA).

Huckins, J.N., Petty, J.D., Lebo, J.A., Almeida, F.V., Booij, K., Alvarez, D.A., Cranor, W.L., Clark, R.C., Mogensen, B.B., 2002. Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environ. Sci. Technol.* 36, 85-91.

Huckins, J.N., Petty, J.D., Orazio, C.E., Lebo, J.A., Clark, R.C., Gibson, V.L., Gala, W.R., Echols, K.R., 1999. Determination of Uptake Kinetics (Sampling Rates) by Lipid-Containing Semipermeable Membrane Devices (SPMDs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3918-3923.

Kantin, R., Pergent, G., 2007. Groupement de recherche (GdR) Gestion des écosystèmes littoraux méditerranéens, Rapport final, p. 189.

Kingston, J.K., Greenwood, R., Mills, G.A., Morrison, G.M., Persson, L.B., 2000. Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *J. Environ. Monitor.* 2, 487 - 495.

Komarova, T.V., Bartkow, M.E., Rutishauser, S., Carter, S., Mueller, J.F., 2009. Evaluation and in situ assessment of photodegradation of polyaromatic hydrocarbons in semipermeable membrane devices deployed in ocean water. *Environmental Pollution* 157, 731-736.

Lafabrie, C., Pergent, G., Kantin, R., Pergent-Martini, C., Gonzalez, J.-L., 2007. Trace metals assessment in water, sediment, mussel and seagrass species - Validation of the use of *Posidonia oceanica* as a metal biomonitor. *Chemosphere* 68, 2033-2039.

Lardy-Fontan, S., Lalere, B., 2010. UNE VISION METROLOGIQUE SUR LES APPROCHES INTEGRATIVES DE SUIVI DE L'ENVIRONNEMENT : Etat de l'art et perspectives. CONVENTION ONEMA LNE n°1187/09- Document DMSI/1, p. 18.

Le Goff, R., Ropert, M., Sclan, P., Garric, J., Nicet, J.-B., Cambert, H., Turquet, J., 2010. Projet "Bon Etat" Définition du bon état chimique et écologique des eaux littorales réunionnaises au regard de la Directive cadre sur l'eau et proposition d'indicateurs associés. Rapport Ifremer RST-DOIRUN/2010-05, p. 149.

Li, H., Helm, P.A., Metcalfe, C.D., 2010. Sampling in the Great Lakes for pharmaceuticals, personal care products, and endocrine-disrupting substances using the passive polar organic chemical integrative sampler. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29, 751-762.

Li, H., Helm, P.A., Paterson, G., Metcalfe, C.D., 2011. The effects of dissolved organic matter and pH on sampling rates for polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere* 83, 271-280.

Lissalde, S., 2010. Application et validation des échantillonneurs passifs du type POCIS pour l'échantillonnage intégré des pesticides dans les eaux du bassin versant charentais. Université de Poitiers, p. 267.

Lissalde, S., Mazzella, N., Fauvelle, V., Delmas, F., Mazellier, P., Legube, B., 2011. Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches. *J. Chromatogr. A* 1218, 1492-1502.

Lückge, H., Strosser, P., Graveline, N., Dworak, T., Rinaudo, J.D., 2009. Assessing the Impacts of Alternative Monitoring Methods and Tools on Costs and Decision Making: Methodology and Experience from Case Studies, In *Rapid Chemical and Biological Techniques for Water Monitoring, Water Quality Measurements*, p. 385.

Luellen, D.R., Shea, D., 2002. Calibration and Field Verification of Semipermeable Membrane Devices for Measuring Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1791-1797.

Macleod, S.L., McClure, E.L., Wong, C.S., 2007. Laboratory calibration and field deployment of the polar organic chemical integrative sampler for pharmaceuticals and personalcare products in wastewater and surface water. *Environ. Tox. Chem.* 26, 2517-2529.

Martinez Bueno, M.J., Hernando, M.D., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., 2009. Application of passive sampling devices for screening of micro-pollutants in marine aquaculture using LC-MS/MS. *Talanta* 77, 1518-1527.

Mazzella, N., Berho, C., Fauvelle, V., Miège, C., Morin, N., Togola, A., 2012. Etalonnage des échantillonneurs passifs du type POCIS pour des pesticides polaires p. 32.

Mazzella, N., Bonnet, M., Boudigues, M., Delest, B., Huppert, J., Madigou, C., Méchin, B., Moreira, S., Obeidy, C., Delmas, F., 2008a. Suivi de la contamination du bassin versant charentais par les pesticides : Améliorations méthodologiques et propositions pour les réseaux de surveillance - Rapport intermédiaire (campagne 2007) et volet analytique. Cemagref, p. 112.

Mazzella, N., Debenest, T., Delmas, F., 2008b. Comparison between the polar organic chemical integrative sampler and the solid-phase extraction for estimating herbicide time-weighted average concentrations during a microcosm experiment. *Chemosphere* 73, 545-550.

Mazzella, N., Dubernet, J.-F., Delmas, F., 2007. Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *J. Chromatogr. A* 1154, 42-51.

Mazzella, N., Lissalde, S., Bonnet, M., Boudigues, M., Boutry, S., Delest, B., Huppert, J., Méchin, B., Moreira, S., Delmas, F., 2009. Suivi de la contamination du bassin versant charentais par les pesticides : Améliorations méthodologiques et propositions pour les réseaux de surveillance. Rapport final (campagne 2008). Cemagref, p. 123.

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.* 44, 1713-1719.

Miège, C., Budzinski H., Jacquet, R., Soulier, C., Pelte, T., Coquery, M., 2011. L'échantillonnage intégratif par POCIS - Application pour la surveillance des micropolluants organiques dans les eaux résiduaires traitées et les eaux de surface. *Techniques Sciences et Méthodes* 1/2, 80-94.

Miège, C., Raveleta, C., Crouéd, J.P., Garric, J., 2005. Semi-permeable membrane device efficiency for sampling free soluble fraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Anal. Chim. Acta* 536, 259-266.

Mills, G.A., Allan, I., Guigues, N., Knutsson, J., Holmberg, A., Greenwood, R., 2009. Monitoring Heavy Metals Using Passive Sampling Devices, In *Rapid Chemical and Biological Techniques for Water Monitoring, Water Quality Measurements*, p. 243.

Montero, N., Belzunce, M., Larreta, J., Franco, J., Gonzalez, J.-L., 2011. Evaluation of DGTs suitability as a monitoring tool for the assessment of the chemical status of transitional waters within the Water Framework Directive, 4th International Passive Sampling Workshop and Symposium, Krakow, Poland.

Ort, C., Lawrence, M.G., Reungoat, J., Mueller, J.F., 2010. Sampling for PPCPs in Wastewater Systems: Comparison of Different Sampling Modes and Optimization Strategies. *Environmental Science & Technology* 44, 6289-6296.

Pesce, S., Morin, S., Lissalde, S., Montuelle, B., Mazzella, N., 2011. Combining polar organic chemical integrative samplers (POCIS) with toxicity testing to evaluate pesticide mixture effects on natural phototrophic biofilms. *Environ. Pollut.* 159, 735-741.

Petty, J.D., Huckins, J.N., Alvarez, D.A., Brumbaugh, W.G., Cranor, W.L., Gale, R.W., Rastall, A.C., Jones-Lepp, T.L., Leiker, T.J., Rostad, C.E., Furlong, E.T., 2004. A holistic passive integrative sampling approach for assessing the presence and potential impacts of waterborne environmental contaminants. *Chemosphere* 54, 695-705.

Petty, J.D., Huckins, J.N., Martin, D.B., Adornato, T.G., 1995. Use of semipermeable membrane devices (SPMDS) to determine bioavailable organochlorine pesticide residues in streams receiving irrigation drainwater. *Chemosphere* 30, 1891-1903.

Petty, J.D., Orazio, C.E., Huckins, J.N., Gale, R.W., Lebo, J.A., Meadows, J.C., Echols, K.R., Cranor, W.L., 2000. Considerations involved with the use of semipermeable membrane devices for monitoring environmental contaminants. *J. Chromatogr. A* 879, 83-95.

Prichard, E., 2006. D12 Part 1: Guidelines for Laboratories carrying out measurements where the results will be used to implement the Water Framework Directive (2000/60/EC).

Rabiet, M., Margoum, C., Gouy, V., Carluier, N., Coquery, M., 2010. Assessing pesticide concentration dynamics and fluxes in the stream of a small vineyard watershed—effect of sampling strategy. *Environ. Pollut.* 158, 737-748.

Richardson, B., Lam, P., Zheng, G., McClellan, K., De Luca-Abbott, S., 2002. Biofouling confounds the uptake of trace organic contaminants by semi-permeable membrane devices (SPMDs). *Mar Pollut Bull.* 44, 1372-1379.

Schäfer, R.B., Paschke, A., Liess, M., 2008. Aquatic passive sampling of a short-term thiacloprid pulse with the Chemcatcher: Impact of biofouling and use of a diffusion-limiting membrane on the sampling rate. *Journal of Chromatography A* 1203, 1-6.

Seethapathy, S., Górecki, T., Li, X., 2008. Passive sampling in environmental analysis. *Journal of Chromatography A* 1184, 234-253.

Shaw, M., Mueller, J.F., 2009. Time Integrative Passive Sampling: How Well Do Chemcatchers Integrate Fluctuating Pollutant Concentrations? *Environmental Science & Technology* 43, 1443-1448.

Shaw, M., Negri, A., Fabricius, K., Mueller, J.F., 2009. Predicting water toxicity: Pairing passive sampling with bioassays on the Great Barrier Reef. *Aquatic Toxicology* 95, 108-116.

Sigg, L., Black, F., Buffle, J., Cao, J., Cleven, R., Davison, W., Galceran, J., Gunkel, P., Kalis, E., Kistler, D., Martin, M., Noël, S., Nur, Y., Odzak, N., Puy, J., Van Riemsdijk, W., Temminghoff, E., Tercier-Waeber, M.L., Toepferwien, S., Town, R.M., Unsworth, E., Warnken, K.W., Weng, L., Xue, H., Zhang, H., 2006. Comparison of analytical techniques for dynamic trace metal speciation in natural freshwaters. *Environmental Science and Technology* 40, 1934-1941.

Söderström, H., Lindberg, R.H., Fick, J., 2009. Strategies for monitoring the emerging polar organic contaminants in water, with emphasis on integrative passive sampling. *Journal of Chromatography A* 1216, 623-630.

Tan, B.L.L., Hawker, D.W., Muller, J.F., Leusch, F.D.L., Tremblay, L.A., Chapman, H.F., 2007a. Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia. *Chemosphere* 69, 644-654.

Tan, B.L.L., Hawker, D.W., Müller, J.F., Leusch, F.D.L., Tremblay, L.A., Chapman, H.F., 2007b. Comprehensive study of endocrine disrupting compounds using grab and passive sampling at selected wastewater treatment plants in South East Queensland, Australia. *Environment International* 33, 654-669.

Tapie, N., Dévier, M.H., Soulier, C., Creusot, N., Le Menach, K., Aït-Aïssa, S., Vrana, B., Budzinski, H., In press. Passive samplers for chemical substance monitoring and associated toxicity assessment in water. *Water Sci. Technol.*

Tapie, N., Munaron, D., Gonzalez, J.L., Budzinski, H., 2009. Application of POCIS for the monitoring of pesticides, pharmaceuticals and alkylphénols in marine water, SETAC Europe 19th Annual Meeting, Goteborg, Sweden.

Timbrell, J.A., 1991. Principles of biochemical toxicology. Taylor and Francis 2nd ed., pp. 394.

Togola, A., Budzinski, H., 2007. Development of Polar Organic Integrative Samplers for Analysis of Pharmaceuticals in Aquatic Systems. *Analytical Chemistry* 79, 6734-6741.

Turquet, J., Nicet, J.-B., Cambert, H., Denis, Y., Gonzalez, J.-L., Bigot, L., Guyomarch, J., Budzinski, H., Tapie, N., Jamon, A., Pribat, B., 2010. Définition des réseaux de surveillance DCE de la qualité des masses d'eau côtières de l'île de Mayotte - Rapport final Tome 1 Synthèse et propositions. N° HASAR091005-2.

Tusseau-Vuillemin, M.-H., Gourlay, C., Lorgeoux, C., Mouchel, J.-M., Buzier, R., Gilbin, R., Seidel, J.-L., Elbaz-Poulichet, F., 2007. Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin. *Science of the Total Environment* 375, 244-256.

Tusseau-Vuillemin, M.-H.I.n., Gilbin, R., Taillefert, M., 2003. A Dynamic Numerical Model To Characterize Labile Metal Complexes Collected with Diffusion Gradient in Thin Films Devices. *Environmental Science & Technology* 37, 1645-1652.

Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends Anal. Chem.* 24, 845-868.

Vrana, B., Gerrit Schüürmann, G., 2002. Calibrating the Uptake Kinetics of Semipermeable Membrane Devices in Water: Impact of Hydrodynamics. *Environ. Sci. Technol.* 36, 290-296.

Vrana, B., Mills, G.A., Dominiak, E., Greenwood, R., 2006. Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environ. Pollut.* 142, 333-343.

Vrana, B., Mills, G.A., Kotterman, M., Leonards, P., Booij, K., Greenwood, R., 2007. Modelling and field application of the Chemcatcher passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environ. Pollut.* 145, 895-904.

Vrobesky, D.A., Campbell, T.R., 2000. Simple, inexpensive diffusion samplers for monitoring VOCs in ground water, In *Risk, Regulatory, and Monitoring Considerations: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*. G.B. Wickramanayake, A.R. Gavaskar, M.E. Kelley K.W. Nehring, Columbus, Ohio : Battelle, pp. 349-356.

Zabiegała, B., Kot-Wasik, A., Urbanowicz, M., Namieśnik, J., 2010. Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396, 273-296.

Zhang, H., Davison, W., 1995. Performance characteristics of the technique of diffusion gradients in thin-films (DGT) for the measurement of trace metals in aqueous solution. *Anal. Chem.* 67, 3391-3400.

Zhang, H., Davison, W., 2001. In situ speciation measurements. Using diffusive gradients in thin films (DGT) to determine inorganically and organically complexed metals. *Pure Appl. Chem.* 73, 9-15.

Liste des abréviations

DGT : Diffusive Gradient in Thin Films

K_{ow} : coefficient de partage eau/octanol

Lag phase : temps de latence

LDPE : low density polyethylene ou polyéthylène basse densité

MAE : mesures agro-environnementales

MES : matières en suspension

MESCO : Membrane-Enclosed Silicone Collector

NQE : Norme de Qualité Environnementale

PDBS : Passive Diffusion Bag Sampler

PES : Polyéthersulfone

POCIS : Polar Organic Chemical Integrative Sampler

PNEC : Predicted Non Effect Concentration

PRC : Performance Reference Compound

SBSE : Stir Bar Sorptive Extraction

SPME : micro-extraction en phase solide

SPMD : Semi-Permeable Membrane Device

Liste des tableaux

Tableau 1. Exemple de comparaison des techniques d'analyse dans l'eau : "échantillonneurs passifs" / "méthodes classiques" pour quelques substances de la DCE (la comparaison pour les 41 substances de la DCE est disponible dans (Le Goff et al., 2010)).	20
Tableau 2. Données de calibration (taux d'échantillonnage, R_s) de certains composés organiques échantillonnés par le POCIS.	22
Tableau 3 : Pourcentage d'équivalence entre les couples de populations $C_{\text{POCIS}} / C_{\text{préleveur}}$ et $C_{\text{POCIS-PRC}} / C_{\text{préleveur}}$ (Lissalde, 2010).	28
Tableau 4 : Coefficient de variation dans les couples de populations $C_{\text{POCIS}} / C_{\text{préleveur}}$ et $C_{\text{POCIS-PRC}} / C_{\text{préleveur}}$ et comparaison avec les C.V. d'une technique « classique » (Lissalde, 2010).	32
Tableau 5. Liste de méthodes complémentaires, dont l'échantillonnage passif, applicables pour le suivi chimique des masses d'eau dans le cadre de la DCE incluant l'apport et les critères de performance (adapté du guide n°19 "Guidance on surface water chemical monitoring under the Water Framework Directive").	37
Tableau 6 : Comparaison des coûts d'après (Lückge et al., 2009).	50
Tableau 7. Comparaison entre échantillonnage ponctuel mensuel et passif, pour un même site, pendant un an et selon les deux scénarios envisagés.	53
Tableau 8: Composés testés en laboratoire pour l'utilisation des PDBS (Vroblesky and Campbell, 2000).	56
Tableau 9 : Nature de la phase et de la membrane du Chemcatcher en fonction de la classe de contaminants ciblée.	60
Tableau 10. Substances dangereuse ou prioritaires échantillonnables avec la SBSE	63
Tableau 11 : nature de la phase et de la membrane selon les polluants recherchés.	66

Liste des figures

Figure 1 : Les différents modes d'échantillonnage « actifs » (adapté de (Ort et al., 2010)).	10
Figure 2 : Diffusion dans les différents compartiments d'un échantillonneur passif.	11
Figure 3. Domaines d'application des échantillonneurs passifs pour les composés organiques d'après (Vrana et al., 2005).	12
Figure 4 : Régimes d'accumulation des échantillonneurs passifs.	13
Figure 5 : Comparaison des informations fournies par échantillonnage passif et ponctuel.	14
Figure 6 : Représentation de l'accumulation d'un composé et de la libération d'un PRC	15
Figure 7. Etapes nécessaires à l'analyse des contaminants métalliques et organiques sous forme "dissoute": comparaison entre les techniques classiques et celles de l'échantillonnage passif (Gonzalez <i>et al.</i> , 2010 ; Le Goff <i>et al.</i> , 2010).	18
Figure 8 : Comparaison des concentrations moyennes en Cd par DGT pour des temps d'expositions de 7(–), 14 (–) et 28 (–) jours avec les concentrations totales mesurées sur des échantillons ponctuels bruts et filtrés de la Meuse (Mills et al., 2009). Symboles ▼● : échantillonnage ponctuel réalisé par 2 équipes distinctes.	19
Figure 9: Concentrations en HAP et PCB estimées par différents échantillonneurs passifs durant 7,14 et 28 jours dans la Meuse. Les lignes représentant les limites de détection des méthodes d'analyse d'échantillons ponctuels (projet SWIFT- delivable D25) (Allan et al., 2007).	20
Figure 10 : Biofouling observé sur un Chemcatcher et une SPMD.	23
Figure 11 : Exemples de l'état de surface de DGT après immersion (de l'ordre de 48 h) dans différentes stations (Gonzalez <i>et al.</i> , 2009).	24
Figure 12 : Baie du LAZARET (parc à Moules): suivi de l'importance du "fouling" au cours de l'expérience de cinétique DGT (Gonzalez <i>et al.</i> , 2009a).	24
Figure 13 : Exemples de l'état de surface de cages et d'échantillonneurs POCIS après immersion (de l'ordre d'une vingtaine de jours) dans différentes stations (Gonzalez <i>et al.</i> , 2009a).	26
Figure 14. Evolution temporelle des concentrations en atrazine dans le Ruiné en 2009, comparaison entre les données POCIS (avec et sans correction avec le PRC) et préleveur automatisé (asservi au temps).	27
Figure 15. Seuil de coupure des différents échantillonneurs intégratifs représentatifs. Le schéma présente les seuils de coupure théoriques de différents outils d'échantillonnage intégratif (nm) ainsi	

que les seuils de fractionnement des différents compartiments de l'environnement (dissous, colloïdes et matières en suspension) (Allan et al., 2006b; Lardy-Fontan and Lalere, 2010; Vrana et al., 2005). 29

Figure 16. Schéma simplifié des trois types de contrôles (surveillance, opérationnel et d'enquête) impliqués dans le cadre de la DCE. L'utilisation possible d'échantillonneurs passifs selon les étapes est représentée par des étoiles (✧). Adapté d'après (Allan et al., 2006b)..... 35

Figure 17: Evolution des concentrations en Cd dans la chair des moules immergées dans la rade de Toulon et la baie de Calvi (les points rouges représentent la concentration dans les moules avant immersion). Variations des concentrations moyennes mesurées par DGT dans la Rade de Toulon et la Baie de Calvi (suivi de l'ordre de 3,5 mois). Mesures réalisées en triplicat, les valeurs présentées correspondent à la moyenne de: 3 échantillons (losange) ou 2 échantillons (carré)..... 42

Figure 18. Comparaison entre les concentrations dans la phase dissoute en bêtabloquants ATE : atenolol, SOT : sotalol, NAD : nadolol, TIM : timolol, ACE : acebutolol, MET : metropolol, PROP : propranolol et BIS : bisoprolol) dans la Seine, à Aubergenville, mesurées après échantillonnage ponctuel (□, n=3, échantillonnage à 0, 7 et 14 j) et les concentrations calculées après échantillonnage par POCIS (■, n=3, exposition de 14 j) avec utilisation des taux d'échantillonnage obtenus *in situ*... 46

Figure 19. Comparaison des quantités accumulées en bêtabloquants (ATE, SOT, NAD, TIM, ACE, MET, PROP et BIS) et hormones (E3 : estriol, E1 : estrone et bE2 : beta-estradiol) par a/ POCIS (n=1, exposition de 21 j) et b/ litre d'eau (n=4, échantillon ponctuel à 0, 7, 14 et 21 j), dans la phase dissoute, pour les effluents de la station d'épuration de Bourgoin Jallieu et pour la rivière Bourbre (Isère) en amont et aval de la station. 47

Figure 20. Concentrations d'amont en aval (St-Joseph, Les Versauds et St-Ennemond) au niveau de la Morcille. Les POCIS ont été exposés sur deux périodes successives de 14 jours en mai-juin 2009. 47

Figure 21. Plan d'échantillonnage selon le scénario A et exemple de fluctuations des concentrations de contaminants dans le milieu. 53

Figure 22 : Photo d'un PDBS et schéma de PDBS en grappes pour l'étude de la stratification dans un puits 57

Figure 23 : Photo d'un SPMD sur un support d'exposition *in situ* 58

Figure 24 : Photo et Schéma d'un POCIS déployé 59

Figure 25 : Schéma et photo d'un chemcatcher 60

Figure 26 : Extraction et concentration des composés organiques hydrophobes par la technique SBSE 61

Figure 27 : Analyse des SBSE 62

Figure 28 : Dispositif DGT: Vue en coupe et principe de fonctionnement 65

Onema

Hall C – Le Nadar
5, square Félix Nadar
94300 Vincennes

01 45 14 36 00

www.onema.fr

IRSTEA

1 Rue Pierre Gilles de
Gennes.
92761 Antony Cedex

01 40 96 61 21

<http://www.irstea.fr>

BRGM

3 avenue Claude Guillemin
45060 ORLEANS CEDEX 02

02 38 64 34 34

www.brgm.fr