

Exercices d'intercomparaison *in situ* des échantillonneurs intégratifs

Application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides

Rapport d'étape

*Cécile Miège, Nicolas Mazzella, Séverine Schiavone, Marina Coquery
(Cemagref, coordination)*

Avec la participation de :
J-P Ghestem, A Togola (BRGM),
C. Gonzalez (Ecole des Mines d'Alès),
J-L Gonzalez, D Munaron, C. Tixier (IFREMER),
B. Lepot (INERIS),
B. Lalere S. Lardy (LNE)

Avril 2010

Contexte de programmation et de réalisation

Ce document correspond à l'action 13 "Développement et optimisation des méthodes physico-chimiques" (cf Fiche 4.3, programme AQUAREF 2009 – Chimie), domaine Qualité de l'eau (cours d'eau, plans d'eau, masses d'eau de transition).

Les difficultés analytiques liées à la mesure de micropolluants dans les eaux naturelles ou urbaines ont conduit au développement de divers systèmes d'échantillonnage *in situ* dans le but de faciliter la représentativité de l'échantillonnage et la détection des micropolluants dans les eaux. Le développement et la maîtrise de nouveaux outils d'échantillonnage intégratif permettent, par exemple, d'intégrer dans le temps les éventuelles variations des concentrations en micropolluants dans les milieux aquatiques récepteurs et ainsi de mieux caractériser la contamination chimique d'un écosystème aquatique. Il s'agit ici de présenter l'organisation d'un essai d'intercomparaison sur ces nouveaux outils pour l'échantillonnage de substances prioritaires de la DCE dans les eaux douces et marines.

Les auteurs

Cécile Miège, Ingénieur de Recherche, cecile.miege@cemagref.fr, Cemagref Lyon
Nicolas Mazzella, Ingénieur de Recherche, nicolas.mazzella@cemagref.fr, Cemagref Bordeaux
Séverine Schiavone, Ingénieur d'Etudes, severine.schiavone@cemagref.fr, Cemagref Lyon
Marina Coquery, Directrice de recherche, marina.coquery@cemagref.fr, Cemagref Lyon
(Coordination)

Avec la participation de :

Jean-Philippe Ghestem, Cadre de Recherche, jp.ghestim@brgm.fr, BRGM Orléans
Anne Togola, Cadre de Recherche, a.togola@brgm.fr, BRGM Orléans
Catherine. Gonzalez, Professeur, Catherine.Gonzalez@mines-ales.fr, Ecole des Mines d'Alès
Jean-Louis Gonzalez, Cadre de Recherche, Jean.Louis.Gonzalez@ifremer.fr, IFREMER Toulon
Dominique Munaron, Cadre de Recherche, Dominique.Munaron@ifremer.fr, IFREMER Sète
Céline Tixier, Cadre de Recherche, Celine.Tixier@ifremer.fr, IFREMER Nantes
Bénédicte Lepot, Cadre, Benedicte.Lepot@ineris.fr, INERIS
Bénédicte Lalere, Cadre, Beatrice.Lalere@lne.fr, LNE
Sophie Lardy-Fontan, Cadre, sophie.lardy-fontan@lne.fr, LNE

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub

Aquaref : Marina Coquery

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

Référence du document : C. Miège, N. Mazzella, S. Schiavone, M. Coquery, J-P. Ghestem, A. Togola, C. Gonzalez, J-L. Gonzalez, D. Munaron, C. Tixier, B. Lepot, B. Lalere, S. Lardy-Fontan (2010). Exercices d'intercomparaison *in situ* des échantillonneurs intégratifs – application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides. 22 p.

Droits d'usage :	<i>accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>national</i>
Niveau géographique [un seul choix] :	<i>national</i>
Niveau de lecture [plusieurs choix possibles] :	<i>Professionnels, experts, praticiens, chercheurs</i>
Nature de la ressource :	<i>Document, base de données</i>

**Exercices d'intercomparaison *in situ* des échantillonneurs intégratifs – application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides.
Rapport d'étape**

Tables des matières

Résumé.....	4
I. Enjeux et problématique.....	5
II. Cahier des charges pour l'organisation d'essais d'intercomparaison sur les échantillonneurs intégratifs.....	6
III. Conclusions et perspectives.....	11
ANNEXE 1 : Liste des participants inscrits et des outils testés lors des exercices d'intercomparaison.....	12
ANNEXE 2 : Présentation faite au séminaire ONEMA du 12 mars 2010, Journée Micropolluants Aquatiques, session développement d'outils innovants de prélèvement et d'analyse.....	13
ANNEXE 3 : Document descriptif des contrôles qualité et des protocoles à suivre pour leur mise en place.....	20

**Exercices d'intercomparaison *in situ* des échantillonneurs intégratifs –
application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques
polycycliques et de pesticides.
*Rapport d'étape***

Résumé

Ce rapport d'étape présente le cahier des charges et l'organisation pour la réalisation d'exercices d'intercomparaison d'échantillonneurs intégratifs *in situ*. Il s'agit d'exercices collaboratifs entre laboratoires experts pour évaluer l'applicabilité des échantillonneurs intégratifs dans le cadre des programmes de surveillance DCE.

Les campagnes d'échantillonnage sont prévues, entre avril et juillet 2010 pour la mesure d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), de pesticides et de métaux dans des eaux de surface douces ou marines. Les outils testés incluent notamment des POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler), SPMD (Semi-Permeable membrane Device), membranes (LDPE, silicone), chemcatcher, MESCO (Membrane-Enclosed Sorptive Coating) pour les contaminants organiques et la DGT (Diffusive Gradient in Thin Film) pour les métaux. Deux sites d'eaux douces (Beillant, Charente maritime et Ternay, Rhône) et un site d'eaux marines (Thau, Hérault) seront échantillonnés. Au total, 20 laboratoires ont prévu de participer à l'exercice, dont 11 laboratoires étrangers (Cf. annexe 1).

Les durées d'exposition sont fixées à 7 jours pour les métaux, 15 jours pour les pesticides et 21 jours pour les HAP. Les échantillonneurs sont exposés en triplicats afin d'évaluer la répétabilité de l'échantillonnage. Pour évaluer la pertinence de ces échantillonneurs intégratifs, des laboratoires référents sont responsables de l'analyse des molécules dans les échantillons d'eaux collectés pendant les campagnes de terrain. Par ailleurs, pour avoir des éléments d'interprétation des résultats, nous avons prévu de mesurer régulièrement la vitesse du courant, la température et les paramètres physico-chimiques du milieu.

L'objectif à terme est d'évaluer : (i) la comparabilité et la variabilité des mesures issues des échantillonneurs intégratifs, (ii) la validité de ces outils dans différents types de milieux pour échantillonner plusieurs familles de contaminants, et (iii) de permettre la diffusion d'informations sur ces outils vers des laboratoires prestataires et des donneurs d'ordre. Ces exercices d'intercomparaison permettront également de donner des éléments qui serviront à étayer le livrable AQUAREF prévu fin 2010 sur "l'applicabilité des échantillonneurs intégratifs dans le cadre de la surveillance DCE".

Mots clés :

Echantillonneurs intégratifs, hydrocarbures aromatiques polycycliques, pesticides, métaux, intercomparaison, eaux de surface, eaux douces, eaux marines.

Exercices d'intercomparaison *in situ* des échantillonneurs intégratifs – application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides.
Rapport d'étape

I. Enjeux et problématique

Cette action entre dans le contexte global de l'application future de la Directive cadre sur l'eau (DCE) et vise à développer et à améliorer des méthodologies innovantes d'évaluation de la qualité chimique des masses d'eau (cours d'eau, eaux marines...), notamment en ce qui concerne la contamination par les substances prioritaires. L'amélioration des techniques de prélèvement et d'analyse doit permettre de mieux décrire la qualité chimique des milieux aquatiques et de mieux définir, par conséquent, les relations entre l'état biologique et l'état chimique. Les difficultés analytiques liées à la mesure de micro-polluants traces dans les eaux naturelles ou urbaines ont conduit au développement de divers systèmes d'échantillonnage en continu et/ou *in situ* dans le but de faciliter l'échantillonnage, la détection et la quantification des micropolluants dans les eaux.

Le développement et la maîtrise de nouveaux outils d'échantillonnage intégratif dans le temps devraient permettre, par exemple, d'intégrer le suivi des concentrations en micro-polluants dans les milieux aquatiques récepteurs et ainsi de mieux caractériser la contamination chimique d'un écosystème aquatique. Les techniques d'échantillonnage intégratifs (ou passifs) telles que les "Diffusive Gradient in Thin Film" (DGT) pour les métaux, les "Semi-Permeable Membrane Devices" (SPMD) et Low-Density Polyethylene (LDPE) pour les contaminants organiques hydrophobes et, plus récemment, les "Polar Organic Chemical Integrative Sampler" (POCIS) pour les contaminants organiques plus hydrophiles ont été développées afin d'échantillonner directement *in situ* les contaminants. L'objectif est de mieux caractériser la contamination chimique d'un écosystème aquatique. Ces échantillonneurs intégratifs permettent de concentrer les contaminants et offrent de grands avantages par rapport aux prélèvements classiques d'échantillons d'eau. En effet, ces techniques permettent d'obtenir des mesures intégrées sur la durée d'exposition, ainsi qu'une diminution des limites de détection et de quantification. Ces deux propriétés permettent ainsi la détection dans les eaux de contaminants dissous à l'état de trace, autrement très difficiles à analyser par des méthodes classiques. Pour la surveillance de la qualité des milieux aquatiques, l'approche basée sur l'utilisation de tels échantillonneurs intégratifs peut constituer un bon compromis donnant accès à une estimation des concentrations moyennées sur la durée d'exposition. Cependant, la validité des concentrations estimées au moyen de ces dispositifs reste à déterminer, cela nécessite des mises au point en laboratoire et sur le terrain. C'est sur cet aspect que se concentrent actuellement les principaux développements méthodologiques menés dans différents pays, sur le sujet des échantillonneurs intégratifs.

Ce document présente l'avancée d'une action du programme AQUAREF dont l'objet est d'organiser un essai d'intercomparaison pour évaluer la variabilité des mesures issues des échantillonneurs intégratifs et la validité de ces outils dans différents types de milieux (eaux douces et marines) pour échantillonner plusieurs familles de contaminants (hydrocarbures aromatiques polycycliques, pesticides, métaux). A terme, il s'agira aussi de faire des recommandations (guides techniques, recommandations d'utilisation notamment pour la partie terrain, données chiffrées d'évaluation des performances de ces outils) pour harmoniser les pratiques de leur utilisation vers des laboratoires prestataires et des

donneurs d'ordres. Ces essais d'intercomparaison permettront également de donner des éléments qui serviront à étayer le livrable AQUAREF prévu fin 2010 sur "l'applicabilité des échantillonneurs intégratifs dans le cadre de la surveillance DCE".

Les principaux éléments d'organisation des ces essais ont été présentés lors du séminaire ONEMA du 12 mars 2010, Journée Micropolluants Aquatiques, Session Développement d'Outils Innovants de prélèvement et d'analyse (Cf. annexe 2).

II. Cahier des charges pour l'organisation d'essais d'intercomparaison sur les échantillonneurs intégratifs

Cette partie, qui correspond au cahier des charges, présente de façon concise tous les éléments décidés au sein du comité d'organisation, éléments qui ont permis l'organisation des essais d'intercomparaison.

II.1. Objectifs

- Exercice collaboratif pour évaluer l'applicabilité des échantillonneurs intégratifs dans le cadre des programmes de surveillance DCE.
- Essai d'évaluation des performances de ces outils entre laboratoires experts pour la mesure de contaminants (HAP, pesticides, métaux) dans les eaux de surface (douces et marines).
- Valorisation pour diffusion vers laboratoires prestataires et donneurs d'ordre : mises à jour des fiches AQUAREF, recommandations notamment pour la partie terrain, données chiffrées d'évaluation des outils.

II.2. Sites d'exposition et laboratoires responsables des sites

Trois sites ont été choisis en fonction de leur niveau de contamination, facilité d'accès, et proximité avec un laboratoire du comité d'organisation désigné comme responsable du site :

- Beillant (Charente maritime, France) pour les pesticides, sous la responsabilité du laboratoire du Cemagref de Bordeaux,
- Ternay sur le Rhône (sud de Lyon, Rhône, France) pour les HAP et métaux, sous la responsabilité du laboratoire du Cemagref de Lyon,
- Etang de Thau (Hérault, France) pour les pesticides, HAP et métaux, sous la responsabilité de l'IFREMER de Sète.

II.3. Planning des 3 campagnes d'échantillonnage

Thau : 27 avril au 18 mai.
Beillant : 27 mai au 10 juin.
Ternay : 17 juin au 8 juillet.

II.4. Echantillonneurs intégratifs étudiés

Tous ceux proposés par les participants : DGT, SPMD, POCIS, Chemcatcher, LDPE membrane, MESCO, SBSE, ...

II.5. Molécules ciblées

Métaux: Cd, Ni, Pb, Zn, Cu, Mn, Co, Cr.

HAP : les 16 prioritaires EPA.

Pesticides : atrazine, simazine, deisopropylatrazine (DIA), deethylatrazine (DEA), diuron, isoproturon, alachlor, acetochlor, metolachlor.

Les laboratoires participants ne sont pas obligés d'analyser tous les métaux, ni tous les HAP ni tous les pesticides. Mais, il est recommandé d'analyser le plus possible de molécules pour chaque famille.

II.6. Laboratoires référents en charge des analyses des eaux

BRGM (HAP pour Ternay), Cemagref de Bordeaux (pesticides et paramètres généraux pour Beillant), Cemagref de Lyon (métaux et paramètres généraux pour Ternay), ISM-LPTC de Bordeaux (pesticides et HAP pour Thau), IFREMER Nantes (métaux pour Thau), IFREMER Sète (paramètres généraux pour Thau).

II.7. Comité d'organisation

N. Mazzella (Cemagref), C. Miège (Cemagref), M. Coquery (Cemagref), J-P Ghestem (BRGM), C. Gonzalez (Ecole des Mines d'Alès), J-L Gonzalez (IFREMER), B. Lalere (LNE), S. Lardy-Fontan (LNE), B. Lepot (INERIS), D Munaron (IFREMER), C. Tixier (IFREMER), A Togola (BRGM).

II.8. Durées d'exposition et réplicats pour les échantillonneurs

Métaux (DGT et Chemcatcher) : 7 j

HAP (SPMD, membranes, POCIS, Chemcatcher, ...) : 21 j

Pesticides (POCIS, Chemcatcher, ..) : 14 j

Triplicats d'exposition et un blanc terrain prévu pour chaque outil.

Remarque : Les laboratoires référents peuvent, s'ils le souhaitent, étudier les cinétiques d'accumulation (1 DGT/métaux, 1 POCIS/pesticides, 1 SPMD/HAP).

II.9. Système de pose des échantillonneurs

A organiser par les laboratoires responsables des sites : Cemagref de Lyon pour Ternay, Cemagref de Bordeaux pour Beillant, IFREMER de Sète pour Thau.

Stratégie de déploiement à prévoir pour qu'il n'y ait pas d'inter-contamination.

Sur un site donné, il faut que les échantillonneurs soient exposés à la même profondeur.

Sur Ternay et Thau, prévoir d'exposer à distance les échantillonneurs pour métaux et ceux pour organiques.

II.10. Suivi des milieux d'exposition (eaux)

Paramètres :

Concentrations des contaminants étudiés, paramètres majeurs (chlorures, nitrates, sulfates, carbonates, potassium, sodium, calcium et magnésium pour les eaux douces ; nitrites, ammonium, phosphates, carbonates, calcium, magnésium, azote total, phosphore total pour le site marin), pH, MES, conductivité, salinité (pour les eaux marines), COD, COT, température en continu, vitesse du courant (par courantométrie 3D sur le site marin), pluviométrie, débit, oxygène dissous (pour les eaux marines).

Fréquence et réplicats :

Prélèvements 2 fois par semaine (tous les lundi et jeudi pour les sites eaux douces).
Pas de réplicat.

Volume à prélever :

Métaux /eaux douces : 200 mL

Métaux eaux marines : 1 L

Pesticides /eaux douces : 1 L (ponctuel) + 1 L (intégré hebdomadaire, non réfrigéré)

Pesticides /eaux marines : 2L

HAP /eaux douces: 10 L (i.e. 2 fois 5L) pour atteindre les NQE, à J0 et J21 (car fractions totale + dissoute). Et 5 L pour les autres échantillons.

HAP / eaux marines : 2L

Paramètres majeurs : 2 L

Volume total : une vingtaine de litres

Prévoir de doubler ces volumes et le nombre de flacons pour prévenir la casse pendant le transport. Stocker les échantillons de secours dans le laboratoire responsable du site.

Agent de conservation avant envoi :

Métaux : ajout d'acide nitrique concentré suprapur 0,15% (v/v) (après filtration).

Organiques : aucun.

Précautions particulières avant envoi :

Envoi réfrigéré à 4°C dans des flacons adéquats fournis par les laboratoires de référence.

Fractions analysées :

Métaux : dissous.

Pesticides : dissous. Essais d'analyse de la fraction totale (échantillon non filtré) par extraction sur phase solide (SPE) pour tous les prélèvements.

HAP : dissous pour tous les échantillons ; et total (par extraction liquide/liquide) pour J0 et J21 (pour comparaison avec la DCE qui requiert une analyse sur eau brute).

Le seuil de coupure dissous/particulaire :

Métaux : 0,45 µm

Organiques : 0,7 µm (GFF Whatman)

Filtration sur site pour les métaux à Ternay.

Type d'échantillonnage

Ponctuel pour toutes les molécules.

Eventuellement préleveur asservi au temps (50 mL toutes les heures) pour les pesticides sur site Beillant. Nécessité d'avoir un préleveur compatible avec les molécules (téflon pour les organiques).

Nombre total d'échantillons pour le suivi des milieux par les laboratoires référents :

	BRGM	Cemagref Lyon	Cemagref Bordeaux	IFREMER SETE	IFREMER TOULON	LPTC
HAP/Ternay	7 ¹					
HAP/Thau						7
Métaux/Ternay		3				
Métaux/Thau					3	
Pesticides/Beillant			5			
Pesticides/Thau						5
Paramètres généraux Beillant			5			
Paramètres généraux/Ternay		7				
Paramètres généraux/Thau				7		

1 : 21 j d'exposition, 2 échantillons par semaine, échantillons ponctuels

Les éventuels prélèvements moyens (asservis au temps), à Beillant, ne sont pas comptabilisés ici.

II.11. Contrôles qualité (CQ)

☛ Les laboratoires référents auront à analyser :

- 1 solution A de référence préparée par le LNE (1 niveau de concentration), solution d'étalonnage pour vérification de la justesse et de la fidélité de l'analyse chromatographique. Niveaux de concentration : 2 mg/L pour les organiques (à diluer 100 fois avant injection), 1 µg/L pour les métaux (à diluer 1 à 100 fois en fonction du métal). Solvant : acide nitrique 2% pour les métaux, acétone pour les organiques. Volume : 1 mL pour les organiques, 100 mL pour les métaux. Lors de chaque série d'analyse : à préparer/diluer en triplicat et analyser.

- Pour les HAP et les pesticides, en option (non obligatoire) : 1 solution B, de référence préparée par le LNE (1 niveau de concentration) pour doper les extraits d'échantillonneurs intégratifs juste après l'extraction et la purification (ou après toutes autres étapes de préparation des extraits), pour évaluation des effets matriciels, liés aux interférents échantillonnés en même temps que les analytes d'intérêt, sur la qualité des données de mesure.

Pour les échantillons ponctuels d'eaux, les laboratoires référents doivent donner leurs incertitudes analytiques chiffrées, leurs limites de quantification ainsi que les résultats sur les blancs et des résultats de dopage d'échantillons d'eau (avec niveaux de dopage). Les résultats de dopage et de blanc doivent être obtenus lors de séries d'analyse de cet essai.

☛ Les laboratoires participants auront à analyser :

- la solution A.
- la solution B, facultativement.
- leurs propres CQ pour le déploiement des échantillonneurs (dont les blancs terrain). A minimum : 1 blanc terrain (non exposé dans l'eau) par campagne.

Le document diffusé aux participants, descriptif des CQ et des protocoles à suivre pour leur mise en place est donné en annexe 3.

II.12. Déroulement des campagnes, participation des personnes du Comité d'Organisation

La présence sur site des membres du comité d'organisation (et leurs associés), à la pose et/ou au retrait des échantillonneurs, est récapitulée dans le tableau ci-dessous :

Site	Jour	BRGM	Cemagref	EMA	IFREMER
Beillant	J0	CB	NM, NMo, AA		
Beillant	J14	AT	NM		
Ternay	J0	JPG, AT	CM, MC, SS, JLR, LD	II	CT
Ternay	J7		CM, SS	II	
Ternay	J21	CB	CM, SS	II	
Thau	J0		NM	CG, II	DM, JLG
Thau	J7			CG, II	DM, JLG
Thau	J14		NM	CG, II	DM, JLG
Thau	J21			CG, II	DM, JLG

AA : Aziz Assoumani, CB : C Berho, MC : M Coquery, LD : L Dherret, JPG : JP Ghestem, CG : C Gonzalez, JLG : JL Gonzalez, II : I Ibrahim, SL : S Lardy-Fontan, BL : B Lepot, NM : N Mazzella, NMo : N Morin, CM : C Miège, DM : D Munaron, JLR : JL Roulier, SS : S Schiavone, CT : C Tixier, AT : A Togola

Les prélèvements ponctuels pour le suivi du milieu ne sont pas pris en compte ici. Libre aux laboratoires référents de s'organiser avec leurs personnes ressources.

II.13. Rendu des résultats

Il faut avoir l'information sur :

- les résultats de concentration dans l'échantillonneur : unité ng/g d'échantillonneur et en ng/échantillonneur
- les résultats de concentration recalculés dans le milieu : ng/L
- les résultats des blancs
- les résultats des CQ
- la méthode d'évaluation des concentrations dans l'eau via les échantillonneurs (PRC, Rs, ...)
- les données brutes ou corrigées et la méthode de correction (traceurs de méthode, rendements analytiques, ...)

Unités des résultats (pas de chiffre après la virgule) :

ng/outil

ng/cm² (membranes, SPMD, MESCO, SBSE, DGT, chemcatcher)

ng/L (concentration moyennée dans l'eau sur la durée d'exposition)

l'INERIS a la responsabilité de mettre en ligne et gérer des formulaires (i) de résultats, (ii) de renseignements sur les méthodes analytiques, et (iii) de renseignement sur l'échantillonneur mis en œuvre par chaque laboratoire. Ces formulaires sont rédigés en anglais, à remplir par les participants pour chaque essai (i.e. couple site/famille de substances, soit 1 formulaire

pour Beillant, 2 pour Ternay et 3 pour Thau). Ces formulaires seront disponibles sur le site <http://www.aquaref.fr/>. La date limite de saisie en ligne est fixée au 15 septembre 2010.

III. Conclusions et perspectives

Les expositions des échantillonneurs sur les sites de Thau et Beillant sont terminés, celui sur Ternay est actuellement en cours jusqu'à mi juillet. Le rendu des résultats d'analyses par les participants est fixé à mi septembre. Le traitement de ces résultats est prévu à l'automne 2010, et fera l'objet de réunions de discussion entre les membres du Comité d'Organisation. La synthèse et les conclusions issues de cet action AQUAREF feront l'objet d'un rapport détaillé et complet en 2011. Ils seront également présentés et discutés lors du séminaire sur les échantillonneurs intégratifs prévus au premier semestre 2011

Ces exercices d'intercomparaison *in situ* devraient permettre d'avancer sur l'harmonisation des pratiques pour ces nouveaux outils d'échantillonnage. Les résultats de ces essais donneront également des éléments sur les performances comparées, la variabilité des mesures et les domaines de validité de ces outils appliqués sur trois sites différents et pour trois familles de molécules, ainsi que sur l'applicabilité de ces échantillonneurs dans le cadre de la DCE.

ANNEXE 1 : Liste des participants inscrits et des outils testés lors des exercices d'intercomparaison

Laboratoire	Scientifique	Echantillonneurs		Métaux	Métaux	HAP	Pesticides	Pesticides
				Thau	Ternay	HAP Thau	Ternay	Thau
ALS Scandinavia AB (SW)	Elsa Peinerud	DGT POCIS	Métaux Pesticides	1	1	1	1	1
AZTI-Foundation (ES)	Maria Jesus Belzunce-Segarra	SPMD DGT	HAP Métaux	1	1			
BRGM	Catherine BERHO	DGT et Chemcatcher POCIS et Chemcatcher SPMD et Chemcatcher	Métaux Pesticides HAP		1		1	1
Cefas (UK)	Jan Balaam	DGT SPMD	Métaux HAP	1	1	1	1	
Cemagref Antony	Uher Emmanuelle	DGT SPMD	Métaux HAP		1		1	
Cemagref Bordeaux	Nicolas Mazzella	POCIS	Pesticides				1	1
Cemagref Lyon	Jean-Louis Roulier + Aymeric Dabrin	DGT	Métaux	1	1			
Cemagref Lyon	Christelle Margoum	SBSE	Pesticides					1
Deltares/TNO (NL)	Foppe Smedes	Silicone et SDB	Pesticides et HAP			1	1	1
Ecole des Mines d'Alès	Catherine Gonzalez		Pesticides et HAP			1	1	1
EDF R&D/ LNHE	CHHIM Norinda	DGT SPMD	Métaux HAP		1		1	
Environment Agency, National Laboratory Service (UK)	Anthony Gravell	POCIS SPMD et LDPE	Pesticides HAP			1	1	1
IFREMER Nantes	Céline TIXIER	LDPE	HAP			1	1	
IFREMER Sète	Dominique MUNARON	POCIS	Pesticides				1	1
IFREMER La Seyne sur Mer	Jean-Louis GONZALEZ	DGT SBSE SBSE	Métaux Pesticides HAP	1	1	1	1	1
INERIS	Bénédicte LEPOT	DGT POCIS	Métaux Pesticides		1			1
Labaqua (ES)	Ignacio Valor Herencia	CFIS	HAP			1		
LEESU	Lorgeoux Catherine	SPMD, LDPE et PDMS	HAP			1		
LPTC Bordeaux	Helene BUDZINSKI	POCIS	Pesticides				1	1
Marine Scotland - Science (UK)	Craig D. Robinson	DGT Silicone	Métaux HAP		1	1	1	
NIVA (Norwegian Institute for Water Research) (NO)	Ian J. Allan	DGT SPMD et LDPE	Métaux HAP	1	1	1	1	
T. G. Masaryk Water Research Institute, Public Research Institution (CZ)	Michal Pavonic	SPMD	HAP				1	
UFZ - Department of Ecological Chemistry, Helmholtz Centre for Environmental Research (DE)	Albrecht Paschke	Chemcatchers (polar & non-polar version), MESCO, et Silicone	Pesticides HAP			1	1	1
Université de Cagliari (IT)	Marco Schintu	DGT SPMD	Métaux HAP		1		1	
Université de Rhode Island (US)	Rainer Lohmann	LDPE	HAP			1		
Water Research Institute (SK)	Branislav Vrana	Polar Chemcatcher et POCIS SPMD et LDPE	Pesticides HAP			1	1	1

ANNEXE 2

**Présentation faite au séminaire ONEMA du 12 mars 2010
Journée Micropolluants Aquatiques,
Session Développement d'Outils Innovants
de prélèvement et d'analyse**

Premier essai d'intercomparaison sur les échantillonneurs passifs pour des substances prioritaires (pesticides, métaux et HAP) et pistes pour le futur

SESSION B : Développement d'outils innovants de prélèvement et d'analyse

N. Mazzella (Cemagref), C. Miège (Cemagref), M. Coquery (Cemagref), J-P Ghestem (BRGM), C. Gonzalez (Ecole des Mines d'Alès), J-L Gonzalez (IFREMER), B. Lalère (LNE), S. Lardy-Fontan (LNE), B. Lepot (INERIS), D. Munaron (IFREMER), C. Tixier (IFREMER), A Togoia (BRGM)

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Types d'échantillonneurs passifs

INORGANIQUES

ORGANIQUES

Echantillonneurs passifs

DGT (métaux labiles)



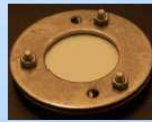
SLMD (métaux labiles)

SPMD, LDPE ($\log K_{ow} \geq 3$)



MESCO, SBSE ($\log K_{ow} \geq 3$)

POCIS ($\log K_{ow}=1-4$)



Chemcatchers
($\log K_{ow}=1-4$ et ≥ 3)



Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Généralités



INORGANQUES

1^{ère} loi de Fick



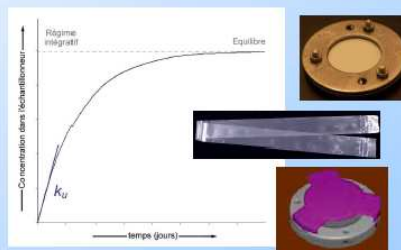
$$C = \frac{M \times (\Delta g + \Delta x)}{D \times t \times A}$$

Fraction labile < fraction dissoute

Nombreuses données
(constantes de diffusion D, etc.)

ORGANIQUES

Cinétique du 1^{er} ordre



Fraction outil-disponible ≤ fraction dissoute

Nombreuses données pour les SPMD (taux
d'échantillonnage R_s , approche PRC)

Moins avancé pour l'échantillonnage des
composés polaires (POCIS & Chemcatchers)

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Intérêt et limites des échantillonneurs passifs



Sans étalonnage

- Information qualitative (screening, limites de détection très basses)
- Différences relatives entre sites et/ou au cours du temps
- Accès à la fraction dissoute/labile (bioaccessibilité ?)
- Couplages avec les bioessais

Avec étalonnage

- Échantillonnage intégré assez long (jusqu'à 30 jours)
- Estimation des concentrations moyennes dans l'air, sédiments et eaux

Limites connues

- Échantillonnage + ou - partiel de la fraction dissoute
- Influence des conditions environnementales (vitesse du courant, T° et biofouling)

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Objectifs de l'essai interlaboratoire






- Evaluation de différents outils d'échantillonnage intégratifs pour la mesure des contaminants dans les eaux de surface (douces et marines)
- Exercice collaboratif pour évaluer l'applicabilité des échantillonneurs intégratifs dans le cadre des programmes de surveillance DCE (HAP, pesticides, métaux)
- Essai de validation entre laboratoires experts (étude de la dispersion)
- Valorisation et diffusion ultérieure vers laboratoires prestataires et donneurs d'ordre

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Sites retenus et planning



Eaux marines	Thau (Hérault)	
Eaux douces	Beillant (Charente maritime)	
	Ternay (Rhône)	

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Sites retenus et planning



Eaux marines	Thau (Hérault)	26 avril-10 mai HAP, métaux et pesticides		
Eaux douces	Beillant (Charente maritime)		27 mai-10 juin Pesticides	
	Ternay (Rhône)			10 juin-1 ^{er} juillet HAP et métaux

Mesures de référence : échantillonnage ponctuel (bihebdomadaire), brut et dissous

Acquisition de métadonnées : physico-chimie, vitesse du courant, T°, etc.

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Molécules et durées d'exposition



- Métaux (8) : Cd, Ni, Pb, Zn, Cu, Mn, Co, Cr
- HAP (16) : les 16 prioritaires EPA
- Pesticides (16) : atrazine, simazine, terbuthylazine, DEA/DET/DIA, diuron, isoproturon, linuron, DCPU/DCPMU, IPPU/IPPMU, alachlor, acetochlor, metolachlor

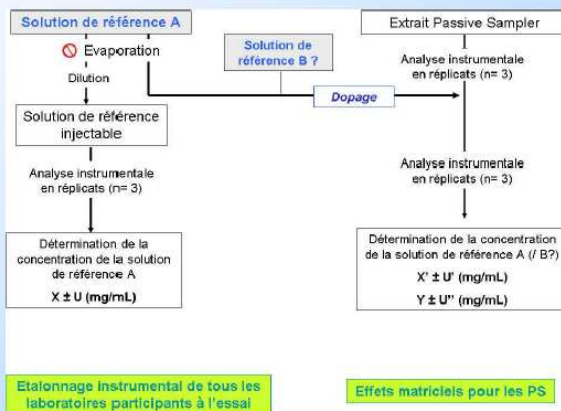


Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Contrôles qualité / Assurance qualité



- Echantillonneurs passifs exposés in situ en triplicats
- Blancs analytiques et terrain
- Solutions de référence pour l'étalonnage et les effets matriciels (LNE)



Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Participants



	Pesticides	HAP	Métaux
Thau	7	10	6
Beillant	10		
Ternay		15	9

Participants : différents laboratoires français (BRGM, EDF, LPTC,...) et étrangers (Norwegian Institute for Water Research, T.G. Masaryk Water Research Institute, Université de Cagliari ,...)

☞ Au total : 20 laboratoires participants

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Valorisation et restitution



Article dans un journal de rang A

Guide ?

Séminaire de restitution de l'essai (dates ou période...)

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

ANNEXE 3 :
Document descriptif des contrôles qualité et des protocoles à suivre pour leur mise en place

Instructions for Quality Control
PASSIVE SAMPLERS INTERLABORATORIES COMPARISON – Quality assurance and Quality control

Each participant will implement its own laboratory quality control during field deployment and retrieval and during the laboratory analytical procedure. In addition, the organization committee will send two QC solutions : one “instrumental control” solution and one “matrix effects” solution.

Participants are asked to return a form acknowledging receipt of the samples and to advise the co-ordinator if any obvious damage had occurred to the vial during shipping.

The QC solutions will be provided in amber glass vials for organic compounds and in HDPE vials for inorganic compounds. As soon as possible after receipt and subsequently after opening, they should be stored, out of direct sunlight, at -18°C for organic compounds and at 4°C for inorganic compounds. The vials should be equilibrated to ambient temperature prior to opening and use.

Participants are asked to apply the methods and procedures they would normally use in their laboratory to determine concentration of analytes in the “instrumental” and “matrix effect” solutions.

I. Instrumental Control (IC) solution

1.1 Description of the IC solution

Each participant will receive an IC solution. There is one IC solution per class of pollutants - pesticides, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons PAHs and metals. Generic informations are given in the following table (Table 1).

Table 1 : Sum-up on the IC solutions

	SOLUTION “PESTICIDES ≈ 2 µg/mL”	SOLUTION “PAHs ≈ 2 µg/mL”	SOLUTION “METALS “INSTRUMENT CALIBRATION”≈ 1µg/L in Nitric acid 2%
List of compounds	Atrazine, Simazine, DEA, DIA, Diuron, Isoproturon, Alachlore Metolaclor Acetochlor	Fluorene, Acenaphthene, Benzo (a) Pyrene, Benzo (b) Fluoranthene, Benzo (g, h, i) Perylene, Benzo (k) Fluoranthene, Indeno (1,2,3-cd) Pyrene, Naphtalene, Fluoranthene, Anthracene	Cadmium, Nickel, Lead, Zinc, Copper, Manganese, Cobalt, Chromium
Solvent	Acetone	Acetone	Nitric acid (2 %)
Range of concentrations	2 µg / mL individual	2 µg / mL individual	1 µg / L individual
Typical volume	1 mL	1 mL	100 mL

1.2 Instructions for use

For pesticides and PAHs: participants are asked to realize a 1/100 dilution with the appropriate solvents of injection. Participants are asked not to evaporate the IC solutions. A recommended minimum sample size of IC solution of 50 µL must be used for each analysis sample. Implementation of gravimetric controls is encouraged. If volumetry is the selected approach, materials should be verified and calibrated. Injection in the instrumental system has to be done in 4 replicates.

For metals : participants are not asked to dilute the IC solution. It is directly injected in the instrumental system in 4 replicates

2. Matrix Effects (ME) solution – (only for pesticides and PAHs)

2.1 Description of the ME solution

Each participant will receive 1 mL of a ME solution. There is 1 ME solution per class of pollutant - pesticides, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Generic information are given in the following table (Table 2).

Table 2 : Sum-up on the ME solutions

	SOLUTION « PESTICIDES 5 µg/mL »	SOLUTION «PAH 5 µg/mL »
List of compounds	Atrazine, Simazine, DEA, DIA, Diuron, Isoproturon, Alachlore Metolaclo Acetochlor	Fluorene, Acenaphthene, Benzo (a) Pyrene, Benzo (b) Fluoranthene, Benzo (g, h, i) Perylene, Benzo (k) Fluoranthene, Indeno (1,2,3-cd) Pyrene, Naphtalene, Fluoranthene, Anthracene
Solvent	Acetone	Acetone
Range of concentrations	5 µg/mL individual	5 µg/mL individual
Typical volume	1 mL	1 mL

2.2 Instructions for Use

This quality control is optional but nevertheless encouraged. It consists in a standard addition for only 1 on the 3 exposed passive samplers.

Participants are asked to spike a part of the extracts of this passive sampler that was exposed, with the “ME” solution. Spiking is done just after extraction and purification. Participants are encouraged to attempt a concentration highest by a factor of 2 by comparison to the initial concentrations of analytes in the extract. Implementation of gravimetric controls is encouraged. If volumetry is the selected approach, materials should be verified and calibrated.

Injection in the instrumental system has to be done in 4 replicates.

Onema
Hall C – Le Nadar
5 square Félix Nadar
94300 Vincennes
01 45 14 36 00
www.onema.fr

Cemagref
Parc de Tourvoie
BP 44,
92163 Antony cedex
01 40 96 61 21
www.cemagref.fr