Les techniques d'échantillonnage passif: applications et perspectives

Ifremer
J.L. GONZALEZ

Les EP à l'Ifremer (depuis 2005)

- Connaissances sur la **spéciation/disponibilité** des contaminants et les voies d'exposition pour les organismes marins

- **Surveillance contamination chimique**
  - Méthodes d'analyses conventionnelles lourdes
  - Faible représentativité de l'échantillonnage

- **R&D:** amélioration et développement méthodes EP

Milieu marin

Ce qui est "invisible" n'est pas toujours sans effeté

C'est le cas des contaminants chimiques

- ***Présents et toxiques à l'état de "traces"***

Unité de mesure habituelle: pg/l - ng/l

- ***Eau salée: effet de matrice***

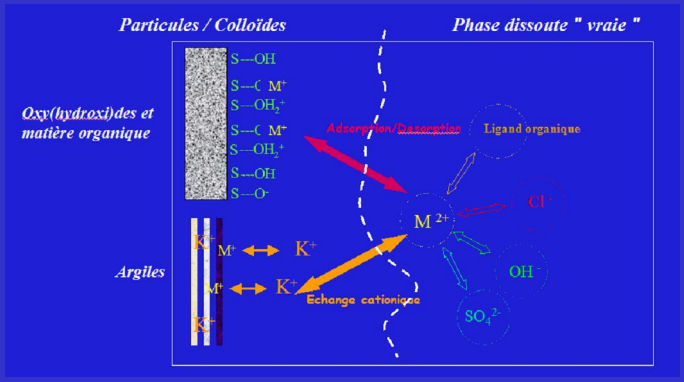
Application la plus simple: "qualitative", présence ou pas (pour une LD donnée) d'un composé (screening)

Application simple: "semi-quantitative", on peut "classer" des milieux du plus au moins "contaminé"

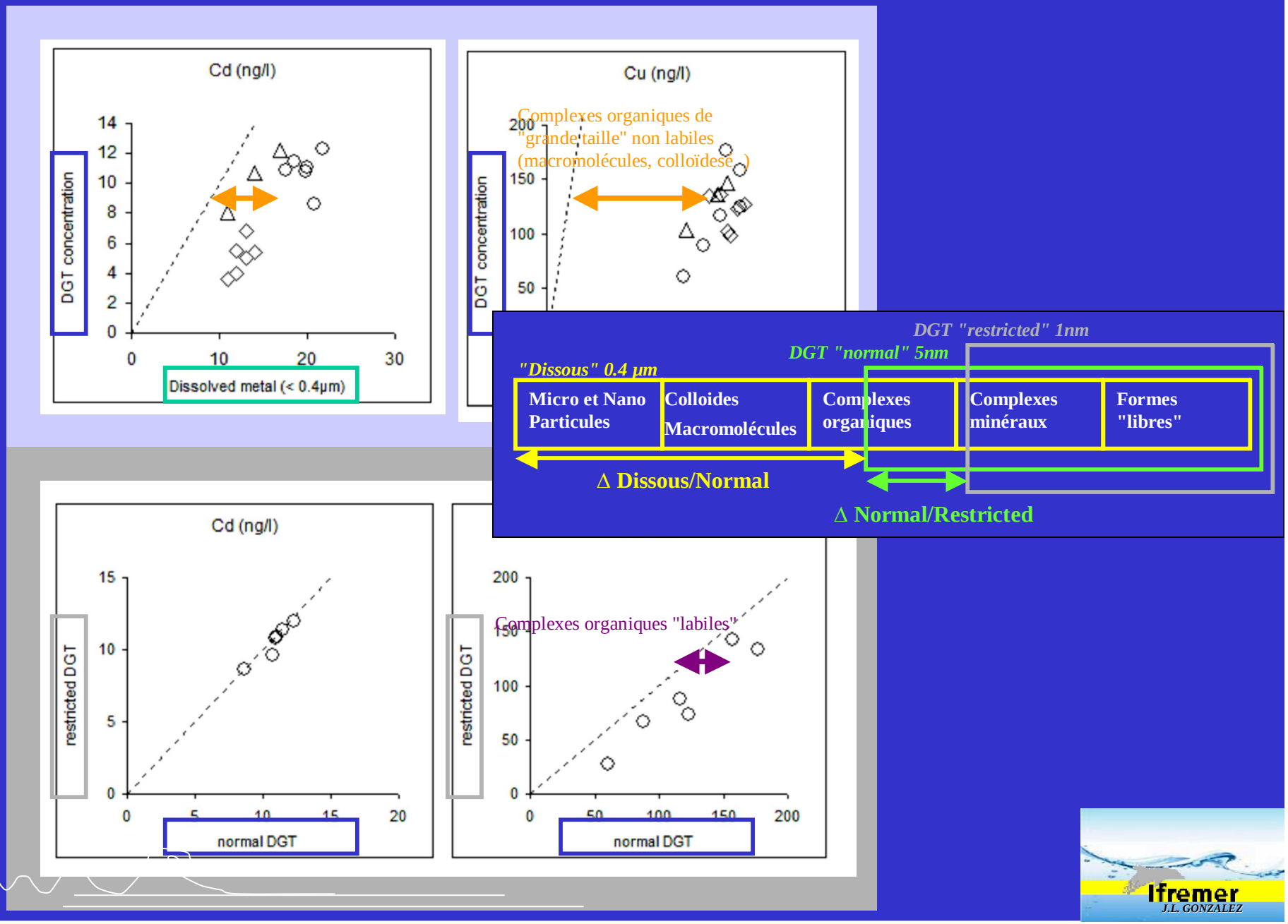
Application quantitative, on mesure des concentrations dans des milieux différents

Différents types d'échantillonneurs (contaminants, principe, mise en î uvre)

Application Spéciation / disponibilité



Exemple étang de Thau: comparaison des concentrations mesurées par différentes techniques



Ifremer
J.L. GONZALEZ

Surveillance

Ifremer
J.L. GONZALEZ

Grande variété de composés chimiques à mesurer

DGT (Diffusive Gradient in Thin film)

Métaux

SBSE Stir bar

SBSE "conventionnelle " (*Stir Bar Sorptive Extraction*): Contaminants organiques hydrophobes
en collaboration avec le CEDRE

HAP

PCB

Membrane LDPE ou silicone
BE/LBCO

Divers polluants industriels

Pesticides

Composés pharmaceutiques

POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler): Contaminants organiques hydrophiles
en collaboration avec LPTC (Univ. Bordeaux I)

Techniques "ubiquistes"

Ifremer
J.L. GONZALEZ

Technique "classique" mesure de la contamination chimique (phase dissoute)

Sur le terrain

ÅPrélèvement (techniques "ultra propres")

ÅFiltration (techniques "ultra propres")

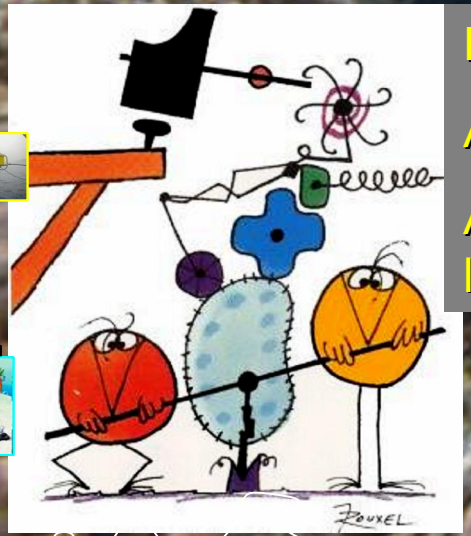
ECHANTILLONNEUR PASSIF

De retour au labo

ÅExtraction / Concentration → **Diminution LQ**

Analyse

Utilisation conjointe : SBSE, POCIS, DGT



Équivalent:

Åau prélèvement de plusieurs centaines litres d'eau

Åà la filtration, extraction/concentration en laboratoire

Ifremer
J.L. GONZALEZ

Méthodes "compactes" = facilités de transport et réduction des coûts

7 stations de mesure en triplicat:

de pesticides, HAPs, PCBs (SBSE)

de métaux traces: Cd, Pb, Ni, Zné (DGT)

⇔

Performances analytiques

LQ pour métaux par DGT *(pour une immersion de 24h à 20℃)* ***pour les composés organiques hydrophiles par* POCIS** *(pour une immersion de 20j)* ***et hydrophobes par* SBSE**

Familly (PS)	Compounds	LOQ (ng.L^{-1})
Metals (DGT)	Cadmium	2,0
	Nickel	2,0
	Lead	2,0
Alkylphenols (POCIS)	NP2EO	1,3
	NP1EO	0,9
	OP	1,1
	4 NP	5,0
	BPA	5,8
	NP1EC	0,4
Pharmaceuticals (POCIS)	Bromazepam	0,3
	Clenbuterol	0,4
	Nordiazepam	0,3
	Salbutamol	5,0
	Carbamazepine	0,4
	Terbutaline	4,2
	Cafeine	4,0
	Theophylline	4,0
	Fluoxetine	0,5
	Paracetamol	10,0
	Alprazolam	0,2
	Diazepam	0,3
	Imipramine	0,3
	Doxepine	0,3
	Amitriptiline	0,3
	Ibuprofene	0,5
	Naproxene	0,6
	Gemfibrozil	0,4
	Ketoprofene	0,6
	Diclofenac	1,6

Familly (PS)	Compounds	LOQ (ng.L^{-1})
Pesticides (POCIS)	Dichlorvos	0,5
	Trichlorfon	0,8
	Chlormephos	0,2
	Ethropophos	0,2
	Deisopropyl-atrazine	0,4
	Desethyl-atrazine	0,6
	Dimethoate	0,7
	Simazine	0,4
	Atrazine	0,3
	Propazine	0,2
	Terbuthylazine	0,2
	Diazinon	0,1
	Dimetachlore	0,2
	Acetochlore	0,2
	Chlorpyrifos-methyl	0,4
	Tolclophos-methyl	0,3
	Alachlore	0,2
	Promethrine	0,2
	Terbutryn	0,2
	Fenithrothion	0,8
	Metolachlore	0,2
	Malathion	0,2
	Chlorpyrifos-ethyl	1,6
	Metazachlore	0,3
	Irgarol	0,2
	Chlorfenvinphos	0,3
	Phosmet	10,0
	Phosalone	1,2
	Nicosulfuron	2,0
	124 dichlorodiphenylurea	0,2
	134 dichlorodiphenylurea	0,2
	Chlorsulfuron	0,9
	Linuron	0,5
	Diuron	0,3
	Metoxuron	0,4
	1343	0,3
	Chlorotoluron	0,3
	Isoproturon	0,3

Familly (PS)	Compounds	LOQ (ng.L^{-1})
PAHs (SBSE)	Naphtalene	2,4
	Benzothiophene	0,5
	2-méthylnaphtalene	4,5
	Acenaphtylene	0,5
	Acenaphtene	0,7
	Fluorene	0,6
	Dibenzothiophene	0,5
	Phenanthrene	0,6
	Anthracene	0,5
	Fluoranthene	0,5
	Pyrene	0,5
	2-methylfluoranthene	0,5
	Benzo(a)anthracene	0,7
	Chrysene	0,5
	Benzo(b)fluoranthene	0,5
	Benzo(k)fluoranthene	0,5
	Benzo(e)pyrene	0,6
	Benzo(a)pyrene	0,5
	Perylene	0,6
	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0,6
	Dibenzo(ah)anthracene	0,5
	Benzo(g,h,i)perylene	0,6
PCBs (SBSE)	PCB-7	0,5
	PCB 28	0,7
	PCB-52	0,7
	PCB-35	0,6
	PCB 101	0,5
	PCB 77	0,5
	PCB 135	0,6
	PCB 118	0,5
	PCB 153	0,7
	PCB 105	0,5
	PCB 138	0,6
	PCB 156	0,6
	PCB 180	0,5
	PCB 169	0,5

Familly (PS)	Compounds	LOQ (ng.L^{-1})
Pesticides (SBSE)	Alpha-BHC	4,0
	Hexachlorobenzene	0,7
	Atrazine	5,0
	Gama-BHC	3,0
	Diazinon	0,7
	Delta-BHC	5,9
	Acetochlor	4,4
	Methylparathion	4,5
	Alachlor	4,5
	Aldrine	2,0
	Metolachlor	4,7
	Chlorpyrifos	0,5
	Parathion	0,5
	Isodrine	0,5
	Metazachlor	4,7
	Chlorfenvinphos	4,0
	2,4-DDE	0,5
	Endosulfan alfa	0,5
	4,4-DDE	0,5
	Dieldrine	0,5
	2,4-DDD	0,5
	Endrine	0,5
	Endosulfan beta	0,5
	4,4-DDD	0,6
	2,4-DDT	0,5
	Endosulfan sulfate	2,5
	4,4-DDT	0,8

Ifremer
J.L. GONZALEZ

Les concentrations de contaminant métalliques, organiques h s ont été mesurées dans **plus de 250 masses d'eau différentes:** gons, lagunes, estuaires, fleuvesé (pour certaines prospectées odes différentes).

Les résultats obtenus sont parmi les premiers disponibles s ont permis de mettre en évidence la présence de certains com ides, médicaments) à de faibles niveaux de concentrations (de l'ord

AQUAREF

Ifremer

Bilan des opérations "grande échelle" (utilisation DGT, POCIS, SPMD, SBSE) : substances DCE et pharmaceutiques

Action n° IIB- 1b Développement et optimisation des technologies innovantes de prélèvement et d'analyse

Gonzalez J-L., Foan L., Togola A., Uher E., Guyomarch J., Munaron D., Tapie N., Budzinski H.

Avril 2013

Programme scientifique et technique
Année 2012

Rapport final

En partenariat avec

brgm, irstea, Cedre, EPOC

Avec l'approbation de ONEMA et le soutien de

Plus de **200 contaminants ont été mesurés:**

- Å10aine de métaux
- Å10aine alkylphenols
- Å20aine HAP
- Å100aine pesticides
- Å20aine PCB
- Å30aine pharmaceutiques

AQUAREF

Ifremer

FORMATION A L'UTILISATION
DES TECHNIQUES D'ECHANTILLONNAGE PASSIF

Action n° IIB01 - 6 Développement et optimisation des technologies innovantes de prélèvement et d'analyse

J-L. Gonzalez

Janvier 2013

Programme scientifique et technique
Année 2012

Rapport d'avancement

Avec l'approbation de ONEMA et le soutien de

Ces campagnes se sont accom **mation** à la mise en î uvre de ces techniques: **plus de 200 perso** différents sites (DOMs, Méditerranée, Atlantique-Manc

Résultats opérationnels

Taux de récupération

Campaign			Recovery rate			Realisation rate
Localisation	Year	Number of sampling sites	DGT	POCIS	SPMD	SBSE
Mediterranean	2008	20	100%	70%	-	-
	2009	13 DGT / 6 POCIS / 34 SBSE	92%	100%	-	100%
	2010	33	100%	88%	-	97%
La Réunion	2008	15	93%	53%	-	100%
	2009	18	94%	94%	-	100%
Mayotte	2009	7	100%	100%	-	100%
	2011	16 DGT / 16 POCIS / 17 SBSE	100%	81%	-	100%
French Guyana	2008	3	100%	-	-	100%
	2009	10	100%	20%	-	100%
	2010	4	100%	100%	-	100%
	2011	27	89%	56%	-	100%

Base de données

Compound analyzed: Lead

Passive sampler: DGT

EQS-AA (µg/l) 7,2

EQS-MAC (µg/l) non applicable

Campaign					Concentrations in water				
Localisation	Year	Immersion time (d)	Type of water masses	n	TWA (ng.L^{-1})	SD (ng.L^{-1})	RSD (%)	Min (ng.L^{-1})	Max (ng.L^{-1})
Mediterranean	2008	2,1	All	20	130.4	114.7	88	41.0	446.5
			Transitional	5	86.8	54.5	63	41.0	180.8
			Coastal	15	144.9	126.9	88	42.5	446.5
Mediterranean	2009	1,9	All	10	50.6	33.0	65	9.6	105.5
			Transitional	0	-	-	-	-	-
			Coastal	10	50.6	33.0	65	9.6	105.5
Mediterrannean	2010	3,3	All	33	175.2	350.9	200	2.2	1921.2
			Transitional	33	175.2	350.9	200	2.2	1921.2
			Coastal	-	-	-	-	-	-

Ifremer
J.L. GONZALEZ

Exemple de résultat: Fréquence de détection des différents contaminants recherchés pour l'ensemble des différentes campagnes compilées

Pesticides mesurés (POCIS)	Fréquence de détection (%)	n total Masses d'eau	LQ ng/L
124 dichlorodiphénylurée (124 DCPU)	0	84	0.2
134 dichlorodiphénylurée (134 DCPU)	4	84	0.1
1343 dichlorodiphénylurée (DCPMU)	8	84	0.2
Acétochlore	18	119	0.2
Acétochlore ESA (acide éthane sulfonique)	0	36	10
Acétochlore OA (acide oxalique)	0	36	10
Acrinathrine	0	70	
Alachlore	2	119	0.2
Améthryne	6	36	0.2
Atrazine	63	119	0.2
Atrazine 2 hydroxy	3	36	0.4
Azimesulfuron	0	6	
Azoxystrobine	14	36	0.4
Bentazone	3	36	1
Bifenthrine	0	70	
Carbendazime	49	71	0.2
Carbétamide	0	36	0.2
Carbofuran	0	36	0.2
Carbosulfan	0	36	0.2
Chlorfenvinphos	0	70	0.3
Chlorméphos	0	70	0.2
Chlorothalonil	0	28	
Chlorotoluron	29	119	0.1
Chlorpyrifos -éthyl	0	70	1.6
Chlorpyrifos -méthyl	0	70	0.4
Chlorsulfuron	1	84	0.2
Cyanazine	0	84	0.5
Cyfluthrine	0	70	
Cyperméthrine	0	70	
Cyromazine	1	84	10
Deltaméthrine	0	57	
Déséthyl -atrazine (DEA)	30	119	0.5
Déséthyl -terbuthylazine	83	35	
Désisopropyl -atrazine (DIA)	19	119	0.5
Diazinon	0	70	0.1
Dichlorvos	0	70	0.5
Diflufenican	0	36	2
Diméthachlore	4	84	0.2
Diclofluanide	0	13	
Diméthénamide	0	6	
Diméthoate	0	70	0.7
Diuron	57	119	0.2
DMSA (diméthylphenylsulfamide)	33	36	0.1
DMST (diméthyltolylsulfamide)	19	36	0.1
Endosulfan	0	70	
Ethropophos	0	70	0.2
Fénitrothion	0	70	0.8
Fenvalérate+Esfenvalérate	0	70	
Fipronil	0	70	
Fipronil sulphate	0	32	
Fipronil sulfone	0	32	
Flazasulfuron	10	71	1

LQ: Limite de quantification des composés échantillonnés par POCIS (à titre indicatif pour une exposition de 20 j).

Ifremer
J.L. GONZALEZ

Exemple de résultat: Fréquence de détection des différents contaminants recherchés pour l'ensemble des différentes campagnes compilées

HAPs mesurés (SBSE)	Fréquence de détection (%)	n total Masses d'eau	LQ ng/L
Naphtalène	70	172	2.6
Benzothiophène	30	172	0.7
Biphényl	38	172	3.3
Acénaphtylène	22	172	0.5
Acénaphtène	46	172	0.7
Fluorène	52	172	1
Dibenzothiophène	22	172	0.5
Phénantrène	32	172	3.1
Anthracène	16	172	0.5
Fluoranthène	18	172	0.6
Pyrène	24	172	0.5
Benzo[a]anthracène	4	172	0.5
Chrysène	8	172	0.5
Benzo[b]fluoranthène	12	139	0.5
Benzo[k]fluoranthène	12	139	0.5
Benzo[b+k]fluoranthène	9	33	0.5
Benzo[e]pyrène	9	172	0.8
Benzo[a]pyrène	8	172	0.5
Pérylène	10	172	0.5
Indéno(1,2,3, -cd)pyrène	26	172	3.6
Dibenzo(a,h)anthracène	12	172	4.8
Benzo(g,h,i)pérylène	13	172	0.5

PCBs mesurés (SBSE)	Fréquence de détection (%)	n total Masses d'eau	LQ ng/L
PCB_7	28	172	2.4
PCB_28	8	168	0.5
PCB_52	26	172	0.5
PCB_35	17	139	0.5
PCB_101	2	172	0.5
PCB_135	0	172	0.5
PCB_105	0	172	0.5
PCB_138	0	172	0.5
PCB_118	27	172	0.5
PCB_153	1	172	0.5
PCB_156	1	172	0.5
PCB_180	18	172	0.5
PCB_169	2	172	0.5

Pesticides mesurés (SBSE)	Fréquence de détection (%)	n total Masses d'eau	LQ ng/L
Alpha_HCH	42	172	0.5
Beta_HCH	7	136	7
Gamma_HCH	18	136	0.6
Beta + Gamma_HCH	33	36	7
Delta_HCH	35	172	8.2
Aldrine	25	165	2.5
Isodrine	6	172	0.7
Dieldrine	10	172	0.5
Endrine	7	172	0.5
Alachlore	17	172	8.3
Atrazine	29	89	5
Diazinon	32	97	0.5
Endosulfan	33	120	0.6
Endosulfan Ŭ	0	52	0.6
Endosulfan ƀ	0	52	0.5
Endosulfan sulfate	10	172	0.5
Hexazinone	0	3	9.7
Métazachlore	51	172	7.9
Métolachlore	17	172	7.5
2,4'_DDE	1	172	0.5
4,4'_DDE	17	172	0
2,4'_DDD	1	172	0
4,4'_DDD	15	172	0
2,4'_DDT	30	172	0
4,4'_DDT	29	172	0

Composés qui posent problème (/ DCE) ?

Si on compare aux **NQE** (Normes de Qualité Environnementale) fixées par la DCE, pour l'ensemble des environnements prospectés, les seuls composés qui **présentent <u>ponctuellement</u> des dépassements** sont:

- ✓ un **alkylphénol**: 4-tert-octylphénol (OP-4)
- ✓ **HAPs**: benzo(b + k)fluoranthène; benzo(a)pyrène; indeno(1,2,3-cd)pyrène + benzo(g, h,i)perylène
- ✓ **Pesticides organochlorés**: cyclodiènes (aldrine + dieldrine + endrine + isodrine); endosulfan; hexachlorocyclohexane (Ŭ, ϐ, ɔ, ŭ-HCH); DDT total (4,4 '-DDD, 4,4'-DDE, 2, 4'-DDT, 4,4 '-DDT) para-para-DDT (4,4'-DDT)

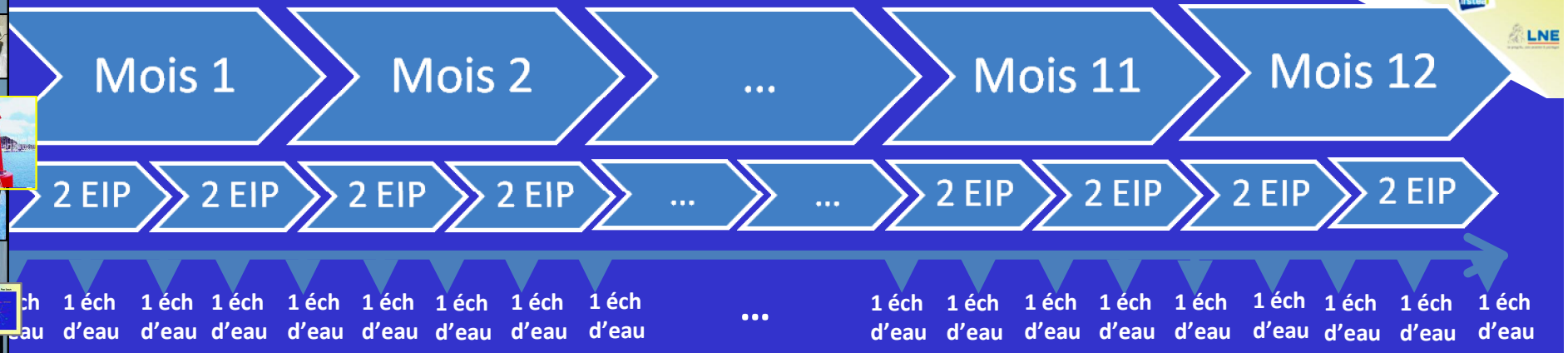
Exercice de démonstration ***(en chantier)***

Le groupe ***Aquaref*** sur les EIP a été mobilisé (DEB, ONEMA) pour :

- ***Démontrer in situ*** l'intérêt de déployer des EIP pour la surveillance dans les milieux aquatiques de substances réglementées (avec NQE_{eau});

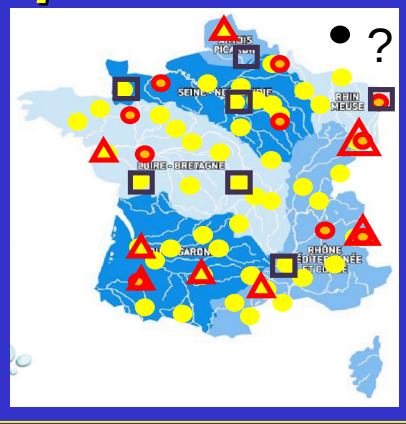
- Organiser les principes d'une surveillance EIP de la qualité chimique des masses d'eau: ***formation*** des acteurs de la surveillance aux EIP classiques.

Démonstration: Suivi temporel ï Principe



- ➔ Campagnes : de printemps 2017 à printemps 2018
- ➔ Plan dœchantillonnage :
  - Å <u>EIP</u> : Un duplicat exposé pendant 15j -> 24 duplicats successifs sur un an
  - Å <u>Echantillon ponctuel dœau</u> : un collecté tout les 15j -> 24 échantillons sur un an
- ➔ Sur 3 sites contaminés (>> LQ) -> des sites continentaux
- ➔ Les substances :
  - Å Réglementées (parmi état chimique, état écologique, SPAS, Watch List)
  - Å Concentrations >> LQ (pas les substances hydrophobes)

Démonstration: Suivi spatial ï Principe



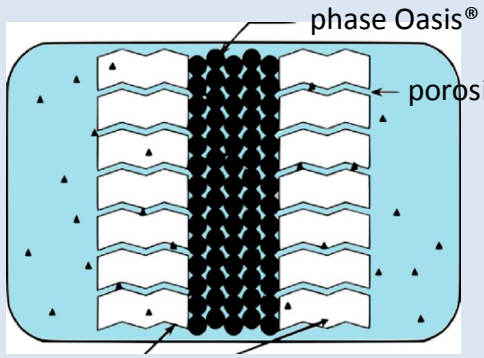
- Campagnes : de automne 2017 à automne 2018 , 1 campagne par site
- Plan dœchantillonnage :
  - EIP : Un duplicat exposé pendant 15j
  - Échantillon ponctuel dœau : un éch. collecté à J1 et J15
- Sur 23 sites contrastés : 1 ou 2 sites de référence, 3 sites marins et 3 sites dans les DOM, parmi les sites de lœtude prospective Watch List
- Les substances :
  - Réglementées (parmi état chimique, état écologique, SPAS, Watch List)
  - Chlordécone limitée aux 3 sites en DOM

EIP choisis

POCIS ®

Polar Organic Compound Integrative sampler

-> Pour les hydrophiles



(adapté d'Alvarez, 2007)

Membrane silicone

-> pour les hydrophobes

Caoutchouc PDMS

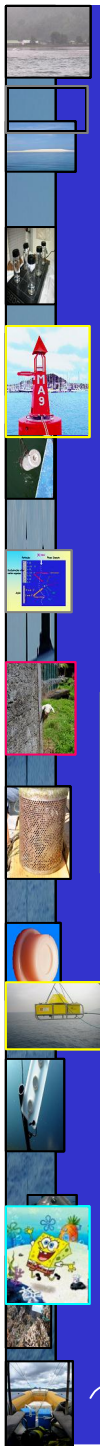
DGT®

Diffusive gradients in thin films

-> Pour les métaux

Gel diffusif

Formation: 2017-2019



2017

FORMATION "CHAPEAU"

2017

Formation Prélèvement

2018

Formation Analyse

2018

Formation Calcul

Formation prélèvement "allégée"

Formation Analyse "allégée"

Formation Calcul "allégée"

→ Bureaux d'études/ Agences et offices de l'eau

→ Préleveurs

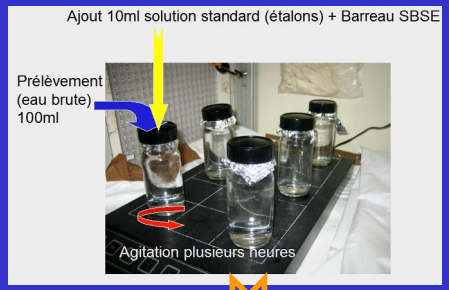
→ Laboratoire d'analyses

Nouvelles applications

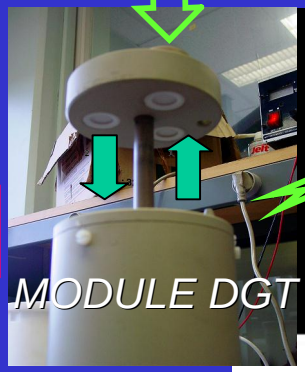
R&D: Développement et améliorations

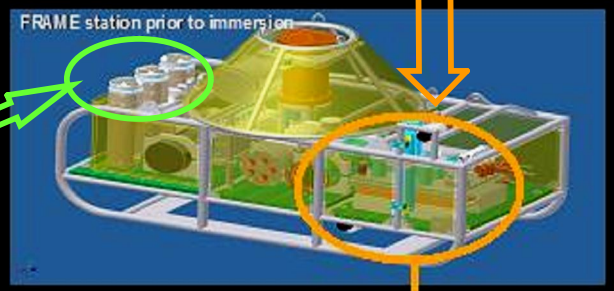
Systèmes automatisés et portables ("valises"): en collaboration avec CEDRE et RDT (Recherches et développements Technologiques ï Ifremer)

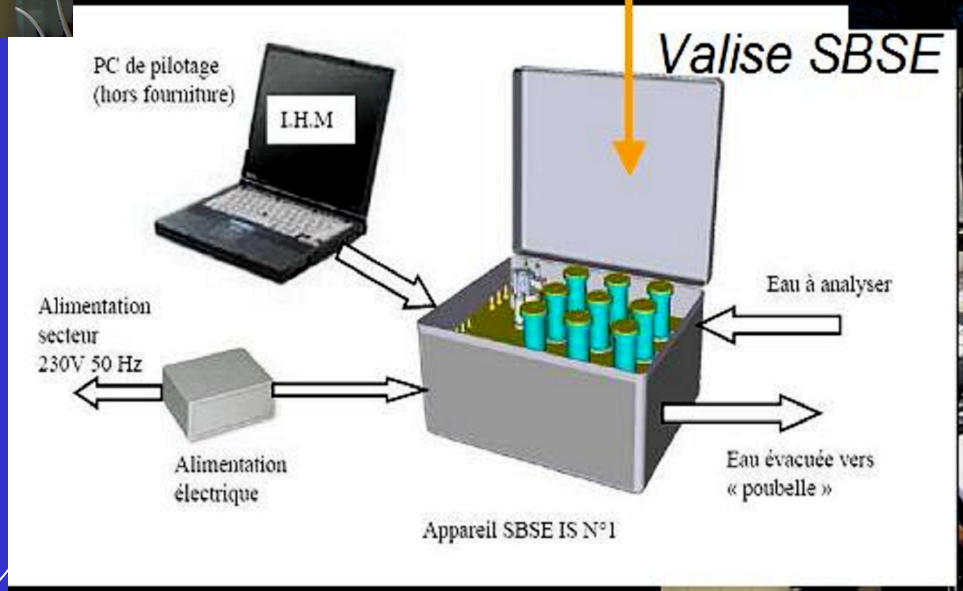
Technique DGT



Technique SBSE

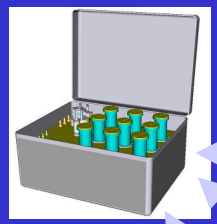






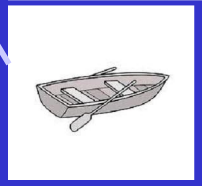
Différentes applications

ÅVersion surface: "Valise SBSE"



"Sur paillasse"

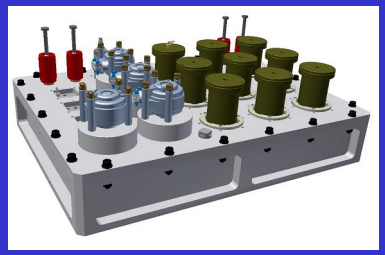
"à partir du bord" (berge, digue, pont...)



"à partir d'une embarcation"

ÅVersion immergée:

Module SBSE autonome



Module SBSE associé à la station benthique FRAME ("petits fonds")

Amélioration des techniques EP

SBSE: développement méthode *in situ*, optimisation méthodes, élargissement de la liste des composés analysables (polaires, TBT, Hg, Chlordécone) *Collaboration* Cedre

DGT: élargissement de la liste des composés analysables (Ag, Hg), amélioration ergonomie

POCIS: élargissement de la liste des composés analysables (Dichlorvos, Chlordécone é), amélioration ergonomie et réduction fouling

Collaboration Université Bordeaux 1

Ifremer
J.L. GONZALEZ

Nouvelles applications

- Suivi STEPs
- Suivi dragages
- Mesure in *situ* en temps réel des contaminants dissous et particulaires (Zones portuaires). Contrat AMARIS

AMARIS
ACCOAST
SPÉCIALISTE PORTUAIRE

Ifremer
J.L. GONZALEZ