

L'utilisation des échantillonneurs passifs

Une nouvelle méthode pour évaluer la contamination chimique des masses d'eau

■ C. GOURLAY-FRANCÉ¹, J.-L. GONZALEZ²

Mots-clés : échantillonneurs passifs, eau, membrane semi-perméable (SPMD), gradient de diffusion en couche mince (DGT), métaux, HAP

Keywords: passive samplers, water, semipermeable membrane device (SPMD), diffusive gradient in thin film (DGT), metals, PAHs

Introduction

La directive cadre européenne sur l'eau (DCE) implique la mise en œuvre de programmes de surveillance de la qualité chimique de l'ensemble des masses d'eau (continentales, de transition et marines) basés principalement sur des mesures, à des fréquences plus ou moins importantes, de contaminants chimiques dans la colonne d'eau. L'augmentation importante du nombre de composés, ainsi que les modalités de surveillance fixées par la DCE nécessitent de trouver de nouveaux outils faciles à mettre en œuvre sur le terrain, permettant de réduire les coûts et le temps des opérations d'échantillonnage et d'analyse.

L'une des principales limites au suivi en routine et à fréquence élevée de la contamination chimique des masses d'eau est liée au fait que la plupart des composés à suivre sont présents à de très faibles concentrations dans une matrice complexe. Ainsi, l'analyse de la plupart des composés chimiques par les techniques classiques repose sur l'utilisation de techniques d'échantillonnage « ultrapropres » et la mise en œuvre de méthodes d'extraction/concentration et d'analyse complexes (figure 1). Par ailleurs, les approches classiques ne permettent pas d'intégrer la variabilité temporelle de la contamination et mesurent la concentration « totale » du contaminant (sous forme dissoute ou particulaire), peu indicative de sa

spéciation, responsable de son devenir, de sa biodisponibilité et de sa toxicité.

Depuis les années 1980, différents systèmes d'échantillonnage passif ont été développés pour la mesure des contaminants chimiques dans l'eau [1]. Immergés quelques jours à plusieurs semaines, ces systèmes extraient et concentrent *in situ* les contaminants présents, ce qui permet de réduire les problèmes analytiques liés à la mesure de substances présentes à l'état de trace dans une matrice complexe (cas de l'eau de mer, par exemple, ou d'une eau usée). De plus, l'opération d'extraction/concentration se faisant *in situ*, l'échantillonnage passif permet une perturbation minimale de la spéciation du composé par rapport aux techniques classiques de traitement des échantillons. Les dispositifs qui nécessitent une intervention physique limitée et la suppression des besoins en énergie extérieure (pour fonctionnement de pompes, systèmes de filtration...) en font des techniques d'échantillonnage « tout-terrain ».

Au début des années 1990, le développement et l'utilisation de ces échantillonneurs prennent une ampleur considérable. Il existe aujourd'hui plusieurs

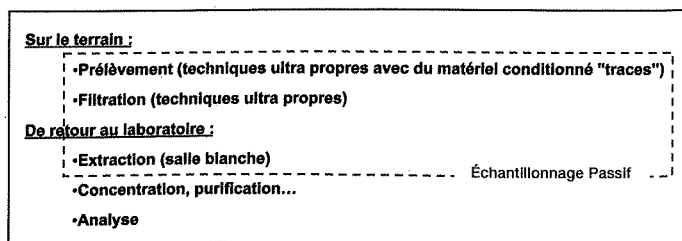


Figure 1. Étapes des techniques « classiques » pour mesurer les contaminants sous forme « dissoute ». Étapes réalisées *in situ* par les techniques d'échantillonnage passif

¹ Cemagref, UR HBAN - Parc de Tourvoie - BP 44 - 92163 Antony cedex.
E-mail : catherine.gourlay@cemagref.fr

² Ifremer, département biogéochimie et écotoxicologie - BP 330 - Zone Portuaire de Brégaillon - 83507 La Seyne-sur-Mer cedex.
E-mail : gonzalez@ifremer.fr

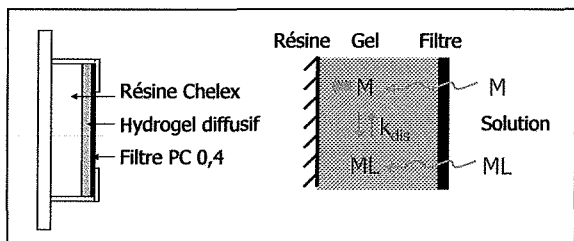
dizaines d'échantillonneurs passifs de types différents. Certains dispositifs permettent de quantifier avec une assez bonne précision et reproductibilité une concentration moyenne dans l'eau sur une période de temps plus ou moins longue. Cela exige de maîtriser et d'évaluer les paramètres qui gouvernent les cinétiques d'échanges entre l'eau et l'échantillonneur. Ces paramètres doivent être évalués au laboratoire, et parfois corrigés *in situ* quand ils dépendent des conditions environnementales.

Dans cet article, nous présentons deux dispositifs pour lesquels la quantification d'une concentration en composé labile dans l'eau est possible : la technique du gradient de diffusion en couche mince (DGT) pour la mesure des métaux [2] et les membranes semi-perméables (SPMD) pour l'analyse des contaminants organiques hydrophobes [3].

1. Principe et utilisation des échantillonneurs DGT et SPMD

1.1. DGT : gradient de diffusion en couche mince

1.1.1. Principe de la technique DGT



K_{dis} : constante cinétique de dissociation du complexe ML ; L : ligand ; M : métal libre.

Figure 2. Dispositif DGT : vue en coupe et principe de fonctionnement

Le gradient de diffusion en couche mince (*diffusive gradient in thin film*, DGT) est un dispositif d'accumulation passive des métaux sous forme « labile », en général les plus « biodisponibles » (*encadré*). Le

dispositif est composé d'un support plastique 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 (*figure 2*).

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. Au cours de l'immersion, l'accumulation des métaux sur la résine est proportionnelle au temps et à la concentration en métal labile dans le milieu (*figure 3*). Les éléments métalliques accessibles par cette technique sont : Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn.

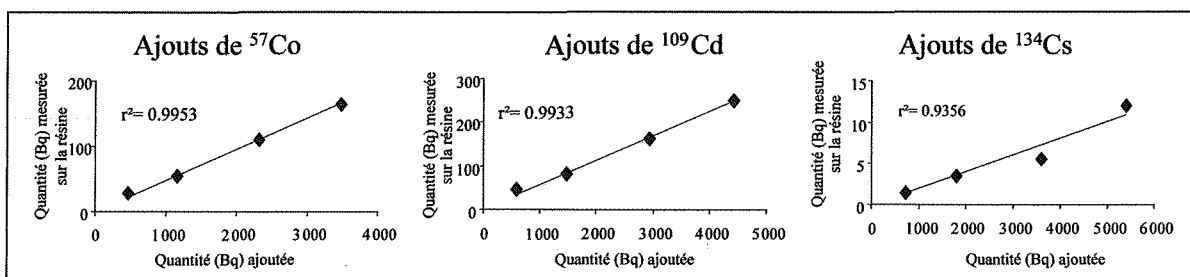
1.1.2. Utilisation pratique

Les dispositifs DGT (résines et gels) sont commercialisés³. Les différents matériaux (gel, résine) peuvent être fabriqués en laboratoire, ce qui implique de prendre toutes les précautions garantissant leur non-contamination pendant le conditionnement (préparation et nettoyage du matériel, travail en salle blanche).

1.1.2.1. Mise à l'eau

In situ, les DGT sont fixés à un lest exempt de métal (*figure 4*) et immergés pendant quelques heures à quelques jours. En milieu marin, les DGT sont positionnés au sein de la masse d'eau, à la (aux) profondeur(s) souhaitée(s), reliés à une bouée lestée. En

³ Le principal fournisseur et producteur est DGT Research, Lancaster, au Royaume-Uni. Le prix d'un DGT à monter soi-même est d'environ 10 €. Un DGT déjà monté coûte environ 17 €.



r^2 : coefficient de corrélation.

Figure 3. Accumulation en conditions contrôlées dans la résine d'un DGT de radio-isotopes de Cd, Co et Cs exposés à des concentrations croissantes dans de l'eau de mer. Les résultats montrent la réponse linéaire de la technique : la quantité de cations métalliques mesurée sur la résine est proportionnelle à la concentration introduite dans le milieu

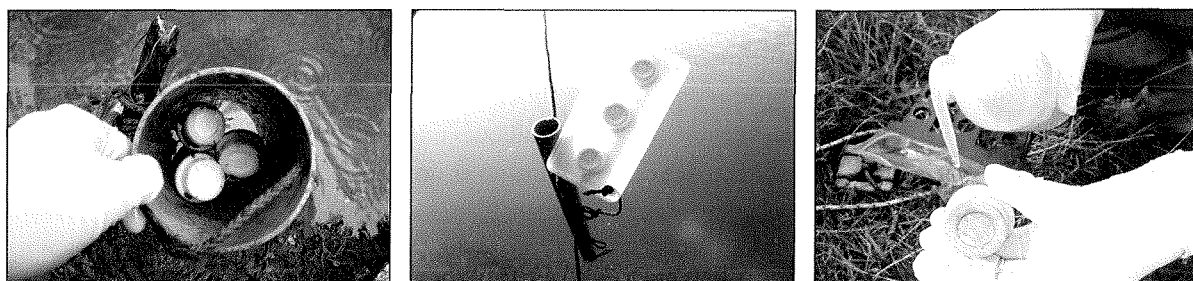


Figure 4. Dispositifs pour l'exposition des DGT en rivière (gauche) ou en mer (milieu). DGT après une semaine d'exposition en rivière (droite)

rivière, ils sont généralement immergés à partir de la berge ou d'un ponton ; pour les plus petites rivières, le dispositif peut être posé au fond du lit (figure 4). Au cours de l'immersion, la température de l'eau doit être connue, car les coefficients de diffusion varient sensiblement avec la température et la valeur mesurée à 25 °C, fournie par Lancaster Research Ltd, doit être ajustée. Au minimum, elle doit être mesurée lors de la mise en place et de la récupération des dispositifs.

Un ou plusieurs DGT sont préparés et exposés à l'air lors de la manipulation pour la mise à l'eau, puis, de retour au laboratoire, ils subissent le même traitement que les DGT qui ont été immergés. Ces « blancs terrain » permettent de contrôler les possibles contaminations lors de la préparation, du transport et du déploiement des DGT. De même, il est indispensable de mesurer les éléments métalliques dans les résines propres sur chaque nouveau lot de DGT utilisé (« blancs résine »).

1.1.2.2. Récupération, conditionnement et analyse

Immédiatement après récupération, les DGT sont rincés abondamment à l'eau ultrapure et placés dans des boîtes ou en sachets en plastique propres. De retour au laboratoire, dans les conditions ultrapropres requises pour le traitement d'échantillons destinés à l'analyse d'éléments traces (port de gants, travail sous hotte à flux laminaire, utilisation d'eau et acides ultrapurs, nettoyage du matériel à l'acide si nécessaire...), la résine de chaque DGT est retirée, placée dans un tube en polyéthylène et éluee pendant au moins 24 heures avec 2 ml d'acide nitrique 1 M. L'éluat est ensuite analysé par les techniques classiques d'analyse (ICP-MS ou ICP-AES ou en absorption atomique) pour déterminer la masse (M) des différents métaux accumulés dans la résine.

1.1.2.3. Calcul des concentrations

La concentration moyenne en métal labile dans le milieu aquatique (C_{lab}) est estimée par l'équation suivante :

$$C_{lab} = \frac{M\Delta g}{tAD} \quad [\text{Équation 1}]$$

où M est la masse du cation métallique concentré sur la résine, Δg est l'épaisseur du gel, t le temps d'exposition, A la surface de gel exposée, et D le coefficient de diffusion du métal dans le gel, à déterminer, ou bien prédéterminé par Lancaster Research Ltd, et corrigé en fonction de la température mesurée dans le milieu d'exposition.

Dans le cas d'un déploiement dans un milieu peu agité, une couche limite de diffusion peut apparaître à l'interface du filtre de protection, entraînant une incertitude qui peut être de l'ordre de 20 % sur l'évaluation de la concentration en métal labile [4]. Il est donc préférable de déployer les DGT dans des milieux bien agités.

Utiliser des répliqués et éventuellement des durées différentes d'immersion permet d'évaluer un écart type sur la concentration en métal labile C_{lab} qui prend en compte la contamination potentielle des blancs (valeur à $t = 0$), la répétabilité des DGT et l'éventuelle variation de la contamination dans le milieu échantillonné. Dans le cas où des durées différentes de déploiement ont été réalisées, la concentration intégrée dans le temps est estimée par :

$$C_{lab} = s \frac{\Delta g}{AD} \quad [\text{Équation 2}]$$

où s est la pente de la relation entre la concentration mesurée dans l'éluat de résine et le temps de déploiement. La figure 5 montre un exemple d'accumulation de deux métaux différents sur les mêmes DGT déployés en Seine pendant des durées différentes. L'accumula-

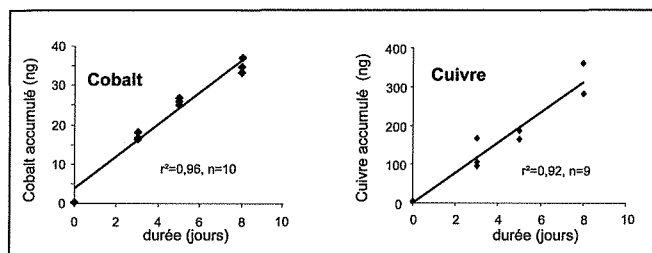


Figure 5. Cobalt et cuivre accumulés au cours du temps sur la résine de DGT déployés en Seine, en juillet 2002 [5]

tion du cobalt semble diminuer avec le temps, ce qui pourrait être attribué au développement d'un biofilm à la surface du DGT, qui augmenterait la couche de diffusion des métaux. Or cette tendance n'est pas observée dans le cas du cuivre, ce qui permet de conclure que c'est vraisemblablement la concentration en cobalt labile dans la Seine qui a évolué au cours du temps, plutôt que les paramètres de diffusion liés à la présence d'un biofilm.

Qu'est-ce qu'un métal labile ?

Au même titre que la plupart des méthodes, le DGT ne permet pas de mesurer la concentration en ion libre *stricto sensu*, mais une concentration en métal « labile » définie opérationnellement.

Les métaux dissous en solution se trouvent sous forme ionique libre (Cu^{2+} pour l'exemple du cuivre), inorganique (CuOH^+ , CuOH_2 , etc.), ou organique (cuivre complexé à des substances humiques, protéines, sucres, etc.). L'ensemble des complexes métalliques de la solution peut diffuser dans le gel du DGT (dont la porosité limite la diffusion des complexes organiques de taille importante). Au cours de la migration dans le gel diffusif, certains complexes se dissocient (en fonction de l'affinité du métal pour la résine par rapport à la molécule à laquelle il était associé) et le cation se fixe sur la résine. Ces complexes qui se dissocient sont dits « labiles » et sont mesurés par le DGT.

Les concentrations labiles sont donc inférieures à celles mesurées dans une eau après filtration à $0,45 \mu\text{m}$, qui comprend toutes les espèces « dissoutes » (y compris les complexes organiques et minéraux, ainsi que les formes colloïdales et les particules de taille inférieure à $0,45 \mu\text{m}$) (figure 6). La fraction de métal « labile » est plus ou moins importante en fonction des propriétés du cation métallique et de la nature et de la concentration des ligands organiques présents dans le milieu. Par exemple, les études sur la spéciation de certains des éléments mesurés par DGT montrent qu'en milieu aquatique Cd, Co, Ni, Pb sont principalement sous forme de complexes minéraux, donc labiles,

1.2. Membrane semi-perméable (SPMD)

1.2.1. Principe

Une membrane semi-perméable (*semipermeable membrane device*, SPMD) est constituée d'un tube en polyéthylène, renfermant une couche mince de lipide (trioléine). Les pores de la membrane (diamètre maximal de l'ordre de 10 \AA) ainsi que son hydrophobie permettent une solubilisation des composés organiques hydrophobes dans la membrane et leur migration jusqu'à la phase lipidique. Le dispositif, immergé dans le milieu aquatique (entre quelques jours et plusieurs mois), accumule donc les substances organiques hydrophobes dissoutes et libres du milieu.

En pratique, l'accumulation des composés dans la SPMD a lieu à la fois dans la trioléine et sur la membrane. Elle est modélisée par un échange cinétique du premier ordre :

tandis que Cu et Zn sont en proportion importante sous forme de complexes organiques peu labiles [6-9].

Les caractéristiques du DGT conditionnent également sa « fenêtre de labilité ». Par exemple, plus l'épaisseur de gel de diffusion est importante, plus probable sera la dissociation des complexes à l'intérieur du gel et donc plus grande sera la fenêtre de labilité. À l'inverse, plus le gel est densément polymérisé, moins les complexes formés avec des macromolécules organiques pourront y pénétrer. Ainsi, pour obtenir des informations plus précises sur la spéciation des éléments métalliques, deux types de DGT peuvent être utilisés conjointement : le DGT « normal », constitué d'un gel de diffusion dont la porosité est relativement importante (qui permet la diffusion des formes libres, des complexes inorganiques et qui retarde la diffusion des complexes organiques) et le DGT « restreint », constitué d'un gel de diffusion de porosité beaucoup plus faible qui réduit de façon plus importante la diffusion des complexes organiques [10].

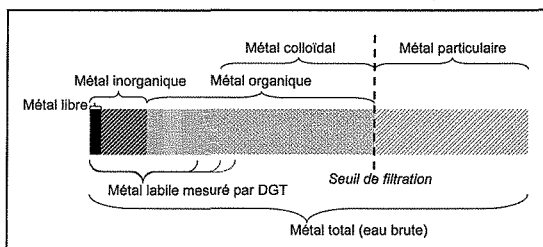


Figure 6. Représentation schématique de la spéciation des métaux en milieu aquatique

$$\frac{dC_{SPMD}}{dt} = k_u C_{eau} - k_c C_{SPMD} \quad [\text{Équation 3}]$$

où C_{eau} est la concentration dans l'eau en composés disponibles pour l'accumulation (ng/l), C_{SPMD} est la concentration dans la SPMD (ng/l), k_u est la constante d'accumulation ($/j$) et k_c la constante d'élimination ($/j$). Sous l'hypothèse que la concentration disponible dans l'eau est constante, l'équation 1, après intégration, permet de calculer une concentration moyenne disponible dans l'eau C_{eau} selon :

$$C_{eau} = \frac{C_{SPMD}}{K_{SPMD}(1 - e^{-k_u t})} \quad [\text{Équation 4}]$$

K_{SPMD} est le coefficient de partage entre la SPMD et l'eau ($K_{SPMD} = k_u/k_c$).

La vitesse d'accumulation d'un composé est souvent exprimée par un paramètre appelé taux d'échantillonnage (R_s) qui représente le volume d'eau extrait par la SPMD par unité de temps d'exposition. $R_s = V_s \times k_u$ où V_s est le volume de la SPMD.

1.2.2. Utilisation pratique

1.2.2.1. Préparation, exposition et analyse

Les SPMD standard sont commercialisées⁴. Ce sont des tubes plats, de 91,4 cm de long et 2,5 cm de large, qui contiennent 1 ml de trioléine. Leur volume est estimé à 4,95 cm³. Elles sont réceptionnées dans des boîtes en métal hermétiques afin de ne pas avoir de contamination par les composés atmosphériques. Sous réserve de purifier au préalable les matériels et de manipuler en conditions contrôlées, il est possible de fabriquer ses propres SPMD. Néanmoins, l'emploi de SPMD standard présente l'avantage de pouvoir utiliser les bases de données existantes des constantes cinétiques.

⁴ En Europe, le fournisseur officiel est Exposmeter (Suède). Le prix est d'environ 50 € pour une SPMD standard, et d'environ 60 € pour une SPMD déjà dopée en marqueurs internes (PRC).

Avant exposition, les SPMD sont dopées en marqueurs internes, appelés *performance reference compounds* (PRC). Ces marqueurs sont des composés ayant des propriétés physico-chimiques proches des molécules recherchées et sont naturellement absents du milieu (généralement des composés deutérés). Présents dans la SPMD, ils diffusent vers l'eau durant l'exposition, en même temps que les composés à extraire s'accumulent dans la SPMD. Pour le dopage, la membrane est percée afin d'injecter la solution directement dans la trioléine, puis elle est ressoudée. Des SPMD déjà dopées sont aussi commercialisées.

Pour l'exposition, les SPMD sont placées dans une cage métallique afin de les protéger d'agressions (détritus, animaux...) et de les préserver de la lumière pour éviter la photo-dégradation de certains composés accumulés (cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques ou HAP, en particulier). Le système de montage des SPMD doit être suffisamment lâche ou élastique pour que la dilatation due aux variations de température ne génère pas de tension de la membrane (figure 7).

Après retrait, les SPMD sont remises dans une boîte métallique pour le transport. Elles sont ensuite nettoyées à l'eau pour retirer le biofilm et séchées avant d'être extraites dans un solvant organique (heptane ou dichlorométhane) sous agitation pendant au moins 24 heures. L'extrait est ensuite concentré, éventuellement purifié, puis analysé afin d'obtenir les valeurs de concentration C_{SPMD} des composés recherchés dans la SPMD.

1.2.2.2. Calcul des concentrations

Pour estimer une concentration moyenne dans l'eau C_{eau} à partir de C_{SPMD} (équation 4), il est nécessaire de connaître, pour chaque substance et chaque condition d'exposition, les paramètres K_{SPMD} et k_c .

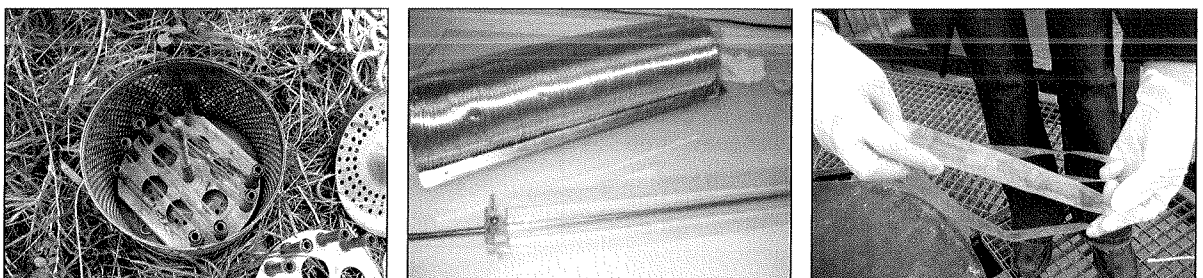


Figure 7. Systèmes de montage des SPMD pour l'exposition *in situ* (gauche et milieu) et une SPMD après exposition en rivière (droite)

La constante K_{SPMD} peut être mesurée en laboratoire ou bien estimée par une relation empirique entre K_{SPMD} et le coefficient de partage octanol-eau K_{OW} . Une synthèse des données expérimentales et des modèles de relation K_{SPMD}/K_{OW} est disponible dans Huckins et coll. [11].

Les constantes cinétiques sont déterminées au laboratoire en même temps que K_{SPMD} . Ces coefficients ne sont néanmoins pas applicables directement aux SPMD exposées *in situ*, car les conditions environnementales (température, hydrodynamique...) influencent les cinétiques d'accumulation. Il est donc indispensable d'avoir une calibration directe *in situ*. L'utilisation de composés de référence PRC permet de corriger k_c pour toutes les molécules étudiées. L'utilisation des PRC est fondée sur un principe de cinétique d'échange isotrope. Le comportement des PRC est régi par la même équation dynamique que les autres composés, avec une concentration toujours nulle dans l'eau, d'où l'équation suivante :

$$C_{PRC} = C_{PRC0} e^{-k_c \cdot t} \quad [\text{Équation 5}]$$

où C_{PRC0} est la concentration initiale en PRC dans la SPMD et C_{PRC} est la concentration restante en fin d'exposition. La mesure de C_{PRC} permet d'estimer une constante d'élimination k_{c-PRC} . La détermination de k_c pour les molécules étudiées à partir de k_{c-PRC} se fait ensuite suivant un modèle mathématique explicité dans Huckins et coll. [11] qui se résume à l'équation :

$$k_c = k_{c-PRC} \frac{K_{SPMD-composé}}{K_{SPMD-PRC}} \cdot \frac{\alpha_{PRC}}{\alpha_{composé}} \quad [\text{Équation 6}]$$

où α est évalué à partir d'un modèle empirique basé sur une régression sur les valeurs obtenues par différentes études et intégrant un large panel de molécules :

$$\log \alpha = 0,0130 (\log K_{OW})^3 - 0,3173 (\log K_{OW})^2 + 2,244 \log K_{OW} \quad [\text{Équation 7}]$$

1.2.3. Caractère intégrateur de l'échantillonnage par SPMD

À la différence de la technique DGT, la SPMD n'est pas un échantillonneur strictement intégratif. En début d'exposition, l'accumulation est linéaire, puis la vitesse d'accumulation décroît et, si l'exposition dure assez longtemps, un équilibre est atteint entre

Quelles substances sont échantillonnées par les SPMD ?

Une SPMD n'accumule que les composés qui peuvent passer la membrane et qui ont une forte affinité pour la trioléine. Ainsi, seuls les composés organiques hydrophobes (dont le coefficient de partage K_{OW} est supérieur à 1 000) sont accumulés dans une SPMD. Les PCB, les HAP, les pesticides organochlorés ou encore les phénols ou benzènes chlorés, par exemple, seront facilement accumulés. Les contaminants plus solubles et hydrophiles (résidus pharmaceutiques, pesticides hydrophiles...) ne seront généralement pas concentrés.

De plus, le très faible diamètre théorique des « pores » de la membrane (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 attestée jusqu'alors. Nous avons vérifié dans différents milieux que les concentrations évaluées par SPMD étaient plus faibles que les concentrations totales dissoutes mesurées par les techniques classiques [5, 12]. La différence est attribuée aux composés fixés sur les matières organiques dissoutes de l'eau, ces complexes étant trop gros pour traverser les membranes. En comparant la distribution entre des HAP disponibles et des HAP non disponibles pour l'accumulation en présence de différentes matières organiques, nous avons vérifié que les fractions échantillonnées par la SPMD sont proches de celles accumulables par des organismes aquatiques pélagiques (*Daphnia magna*) [13]. L'échantillonnage par SPMD permet donc d'évaluer les contaminants biodisponibles dans l'eau, qui sont eux aussi plutôt sous forme dissoute libre.

le milieu et la SPMD. L'échantillonneur n'est intégratif que pendant la phase linéaire d'accumulation, généralement estimée par la durée de demi-vie $t_{1/2} = (\ln 2)/k_c$. Plus les échanges sont lents (k_c petit), plus l'estimation d'une concentration moyenne sur la durée d'exposition est robuste. La figure 5 représente les cinétiques d'accumulation de deux HAP pour un site en Seine. Elle représente également, pour chaque durée d'exposition, la concentration estimée dans l'eau à partir de celle quantifiée dans la SPMD. Pour le benzo[a]pyrène, plus hydrophobe, la concentration accumulée dans la SPMD augmente pendant les trois semaines d'exposition, ce qui permet de vérifier le caractère intégrateur de l'outil pour ce composé. À l'inverse, l'équilibre est atteint au bout de quelques jours pour l'acénaphène, composé moins hydro-

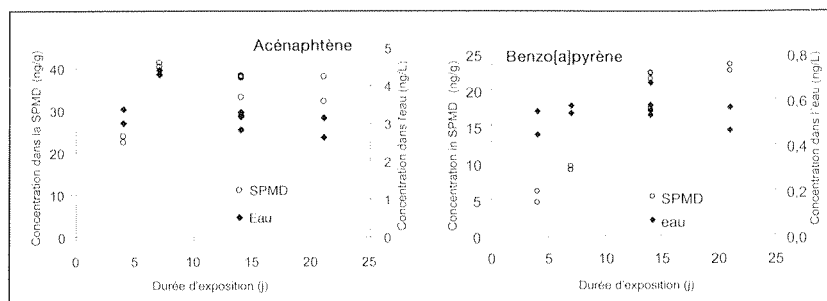


Figure 8. Concentration en acénaphthène et en benzo[a]pyrène dans les SPMD (cercles blancs, en ng/g) et estimée dans l'eau à partir des SPMD (losanges noirs, en ng/l) en fonction du temps d'exposition sur le site d'Andrésey (Seine) en août 2004 [5]

phobe ; seuls les derniers jours d'exposition sont intégrés par cet outil. Cet exemple illustre aussi, pour les deux composés, la bonne constance de la concentration dans l'eau estimée par SPMD.

2. Quelques exemples d'applications

Plusieurs études ont démontré l'intérêt de l'application des échantillonneurs passifs DGT et SPMD, que ce soit en milieu d'eau douce, en estuaire ou en milieu marin. Nous présentons ici quelques exemples d'applications *in situ* de ces outils issus des travaux menées à l'Ifremer et au Cemagref dans le cadre de différents projets.

2.1. Surveillance de la contamination des milieux aquatiques

2.1.1. Surveillance des métaux traces en milieu marin

Une compilation de données de concentrations en métal « labile » mesurées par DGT par l'Ifremer en milieu marin montre que cette technique a pu être utilisée dans des environnements marins plus ou moins anthropisés (tableau I). Les données obtenues mettent en évidence que la plupart des niveaux de concentration que l'on peut rencontrer en milieu marin (de très faibles à élevés) peuvent être mesurés par cette technique.

2.1.2. Suivi de la contamination labile d'une rivière anthropisée

L'intérêt des outils SPMD et DGT pour le suivi de la contamination des masses d'eau a aussi été mis en évidence lors de campagnes de terrain en rivière. Par exemple, dans le cadre du programme PIREN-Seine, différents points du bassin versant de la Seine ont été équipés d'échantillonneurs passifs pour suivre les

contaminants (organiques et métalliques) dissous, labiles et particulaires pendant 3 ans [5]. Nous avons ainsi montré qu'il était possible de détecter et quantifier 14 HAP recherchés, même les plus hydrophobes, à l'aide de SPMD exposées pendant 2 à 3 semaines, alors que les techniques classiques de mesures ne permettaient pas toujours de détecter toutes les substances dans l'eau [19]. Nous avons aussi montré que les sites en aval, sous forte pression

	C_{DGT}	Site	Référence
Ag	0,5 à 8 ng/l 2 à 16 ng/l	Rade de Marseille Lagune de Thau	[14-16] [17]
Cd	10 à 30 ng/l 2 à 8 ng/l 8 à 13 ng/l 63 à 65 ng/l	Baie du Lazaret (Toulon) Rade de Marseille Lagune de Thau Lagune de Bages	[16, 18] [14-16] [17] [16]
Co	8 à 22 ng/l 17 à 21 ng/l	Rade de Marseille Lagune de Thau	[14-16] [17]
Cr	70 à 280 ng/l 50 à 662 ng/l	Rade de Marseille Lagune de Thau	[14-16] [17]
Cu	0,33 à 0,53 µg/l 0,05 à 0,17 µg/l 0,028 à 0,71 µg/l 0,55 µg/l (moyenne)	Baie du Lazaret (Toulon) Rade de Marseille Lagune de Thau Lagune de Bages	[16, 18] [14-16] [17] [16]
Ni	240 à 360 ng/l 250 à 400 ng/l 109 à 291 ng/l 1 510 ng/l (moyenne)	Baie du Lazaret (Toulon) Rade de Marseille Lagune de Thau Lagune de Bages	[16, 18] [14-16] [17] [16]
Pb	50 à 260 ng/l 20 à 100 ng/l 4 à 39 ng/l 15 à 76 ng/l	Baie du Lazaret (Toulon) Rade de Marseille Lagune de Thau Lagune de Bages	[16, 18] [14-16] [17] [16]
Zn	2 à 25 µg/l 1 à 2 µg/l 0,3 à 2 µg/l 8 µg/l (moyenne)	Baie du Lazaret (Toulon) Rade de Marseille Lagune de Thau Lagune de Bages	[16, 18] [14-16] [17] [16]

Tableau I. Concentrations en métaux dissous mesurées par DGT (C_{DGT}) dans les eaux marines

urbaine, étaient les plus contaminés, mais aussi que les contaminants étaient plus labiles sur ces sites que dans les zones amont (figure 9). En effet, les SPMD comme les DGT ne permettent pas la mesure de toutes les substances dissoutes, mais uniquement de leur fraction dite « labile » (plus proche de la fraction biodisponible). Cette fraction dépend des facteurs environnementaux, et en particulier de la nature et la quantité de matière organique dissoute. La matière organique dissoute des zones aval a donc un effet protecteur moindre que celle des sites les plus amont.

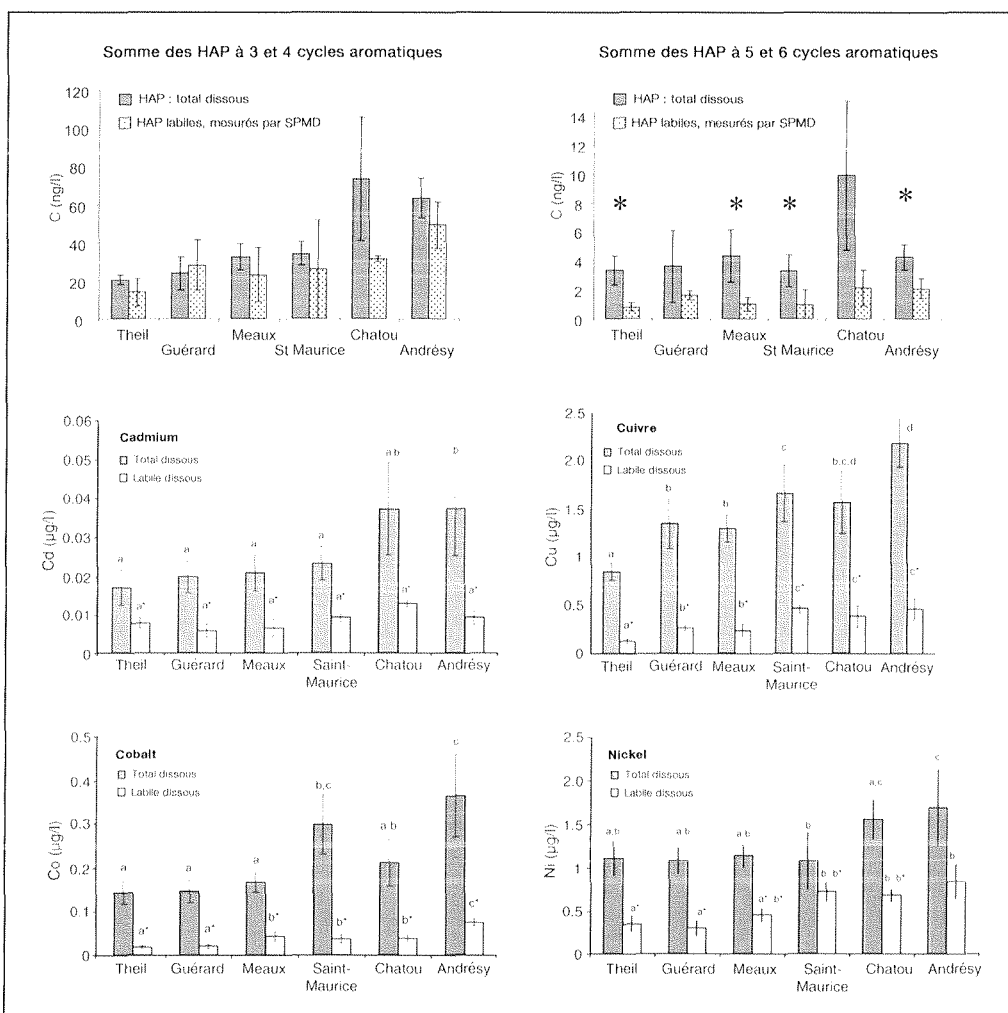
2.2. Application des échantillonneurs passifs dans les eaux usées

L'utilisation de l'échantillonnage passif dans les eaux usées a été jusqu'à présent très peu testée. L'utilisation des SPMD en tant qu'outil quantitatif dans les

eaux usées est très récente [12, 22]. La technique DGT a été utilisée pour la première fois par Buzier et coll. [23] pour mesurer les métaux dans les eaux urbaines : la technique a été validée indirectement avec un échantillonnage *ex-situ* (prélèvements rapportés au laboratoire et filtrés), en vérifiant que l'accumulation du cuivre sur la résine était linéaire en fonction du temps et qu'aucune difficulté due aux particularités des eaux urbaines n'était rencontrée (interférences, saturation de la résine, etc.).

Dans le cadre du projet AMPERES⁵, au cours de trois campagnes en station d'épuration, des SPMD et des DGT ont été immergés directement dans l'eau usée,

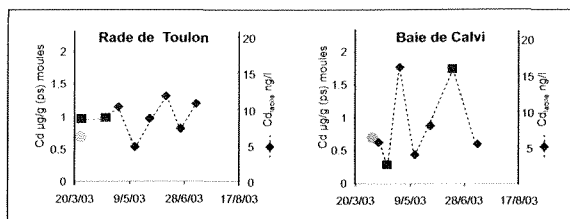
⁵ AMPERES : Analyse des micro-polluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles. Projet financé par l'Agence nationale de la recherche (2005-2008).



HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques.
 Les astérisques et les différentes lettres indiquent quand les différences entre les concentrations sont statistiquement significatives.
Figure 9. Contaminants dissous totaux (après filtration) et « labiles » [mesure par SPMD pour les HAP et par DGT pour les métaux] dans le bassin de la Seine (2003-2005) [5]

Echantillonneurs passifs et contamination du biote

Du fait que les SPMD et les DGT permettent d'approcher la biodisponibilité des substances dissoutes, la contamination des organismes vivants du milieu aquatique peut être mise en regard des concentrations évaluées par DGT ou SPMD. Le lien entre les concentrations labiles estimées par les outils d'échantillonnage et les teneurs dans le biote n'est cependant pas direct. À titre d'exemple, nous présentons quelques résultats obtenus sur l'accumulation des métaux par les moules marines. Des moules issues d'une zone peu « contaminée » ont été immergées dans la rade de Toulon et dans la baie de Calvi [20]. Des prélèvements réguliers de moules transplantées ont été effectués conjointement à la pose et à la relève de DGT. Une forte variabilité des concentrations en métaux labiles dans la colonne d'eau a été observée [21]. Dans le cas du cadmium, bien que la concentration moyenne dans l'eau soit du même ordre dans les deux sites, il n'y a que dans la baie de Calvi que la teneur dans les moules augmente régulièrement



Les ronds gris foncés représentent la concentration dans les moules avant immersion, valeurs exprimées en µg par gramme de poids sec (µg/g PS). Concentrations moyennes mesurées par DGT sur les mêmes sites : les valeurs présentées correspondent à la moyenne de trois échantillons (losanges) ou deux échantillons (carrés).

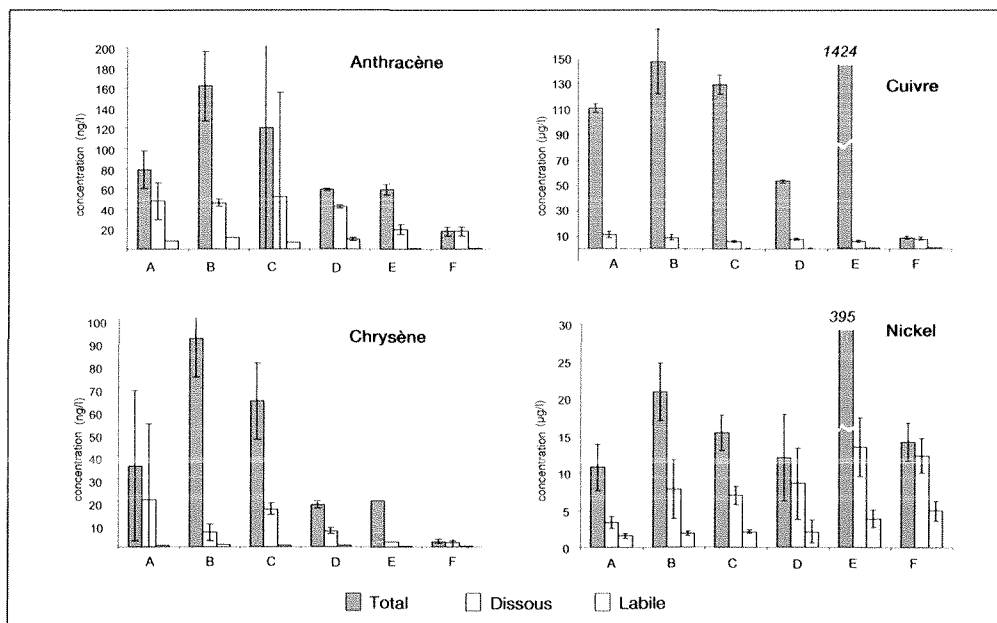
Figure 10. Concentrations en Cd dans la chair des moules immergées dans la rade de Toulon et la baie de Calvi (ronds).

(figure 10). Ce résultat pourrait être expliqué en partie par l'importance du facteur « variabilité des concentrations dans la colonne d'eau » : même si les concentrations moyennes en cadmium labile sont identiques dans les deux sites, la variabilité des valeurs maximales atteintes sont beaucoup plus importantes dans la baie de Calvi.

en différents points du traitement. Pendant l'exposition, des prélèvements ponctuels d'eau ont été effectués de façon à mesurer les contaminants particuliers, ainsi que dans la phase dissoute. Ces campagnes d'échantillonnage ont permis de montrer la faisabilité et l'intérêt d'utiliser ces techniques en station d'épuration : le suivi des métaux et des HAP a été possible, les teneurs accumulées ont permis d'estimer des

concentrations moyennées sur plusieurs jours (ici 6 jours d'exposition) de la plupart des substances.

Autre possibilité pour ce type de mesure dans les eaux usées est généralement fondée sur l'utilisation de préleveurs automatiques réfrigérés, lourds à mettre en œuvre, nécessitant un apport d'énergie, et pour lesquels la durée d'échantillonnage est limitée (24 heures en général), car les échantillons, très biodégradables, ne peuvent être conservés longtemps.



Les différents points d'échantillonnage sont : A : eau usée brute ; B : eau usée après ajout d'effluents et retour de boues ; C : eau prétraitée ; D : eau décantée ; E : boues activées ; F : eau traitée [24].

Figure 11. Concentrations en contaminants totaux, dissous (eau filtrée) et labiles estimées à partir des échantillonneurs passifs SPMD (à gauche) et DGT (à droite) dans une station d'épuration à boues activées

L'information fournie par les échantillonneurs passifs est différente (*encadrés*) et complémentaire des mesures réalisées classiquement. Dans une eau usée, très chargée en matières organiques qui limitent la « labilité », cette différence est fondamentale, car seule une faible proportion des contaminants dissous (fraction la plus réactive) sera disponible pour l'échantillonnage passif. Au-delà de l'intérêt analytique, l'estimation des concentrations labiles en complément des teneurs particulaires et dissoutes permet d'étudier plus en détail le devenir des contaminants au cours du traitement des eaux usées, selon leur forme chimique. Par exemple, si les teneurs en contaminants totaux sont souvent fortement diminuées au cours du traitement de l'eau usée, il apparaît que les formes labiles semblent moins affectées (cas du cuivre par exemple, *figure 11*). L'application de tels outils, en plus de leur intérêt pour le suivi, devrait donc permettre de mieux comprendre le devenir des substances au cours du traitement.

Conclusion et perspectives

Les outils d'échantillonnage passif SPMD et DGT sont aujourd'hui bien maîtrisés par la communauté scientifique. L'intérêt des gestionnaires pour les applications possibles de ces techniques est mis en évidence par l'augmentation du nombre de projets menés par les laboratoires de recherche en collaboration avec les agences de l'eau⁶, ou les directions régionales de l'environnement⁷ qui visent à tester les possibilités d'utilisation des outils d'échantillonnage passif pour l'évaluation de la contamination chimique des masses d'eau dans le cadre de la DCE. À terme, l'échantillonnage passif pourrait donc permettre d'améliorer la qualité et le coût de la surveillance chimique des masses d'eau. En effet, l'acquisition des mêmes données par des techniques « classiques » nécessite un traitement lourd de l'échantillon pour concentrer et purifier les composés. Cela se traduit par une forte consommation de produits (réactifs, vaisselle, filtres...) et de temps d'un personnel spécialisé. En réduisant de façon significative le temps consacré aux étapes de terrain et de traitement de l'échantillon, les techniques d'échantillonnage passif devraient donc permettre une réduction des coûts d'analyse, tout en améliorant les limites de détection des substances recherchées.

Nous travaillons aussi actuellement à l'automatisation des systèmes d'exposition dans le cadre de différentes applications. Par exemple, FRAME (station sous-marine de fond, régionale, autonome, de mesure et d'échantillonnage) est une station benthique autonome qui a été conçue pour l'acquisition de données *in situ*, notamment lors d'événements météorologiques violents (tempêtes, crues...), périodes pour lesquelles il existe très peu de données en ce qui concerne leur impact sur la qualité des eaux⁸. Grâce à cette station, les épisodes de contamination chimique peuvent être mesurés *via* le déclenchement automatisé de dispositifs d'échantillonnage passif.

D'autres dispositifs d'échantillonnage passif très prometteurs doivent aujourd'hui être validés pour permettre d'accroître la gamme des substances échantillonnées et quantifiables par ces techniques. En particulier, les POCIS (*Polar Organic Contaminant Integrative Sampler*) sont aujourd'hui étudiés pour l'analyse des substances plus hydrophiles, comme les résidus médicamenteux ou les pesticides.

Dans le cadre d'Aquaref, Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques, une démarche d'homogénéisation des conditions d'utilisation des échantillonneurs passifs est en cours. Plusieurs laboratoires publics travaillant sur le milieu d'eau douce, estuarien ou marin, participent à cette démarche⁹. Ce travail a abouti à la mise à disposition de fiches méthodologique pour chaque échantillonneur étudié par les laboratoires partenaires¹⁰. Notons enfin que l'échantillonnage passif des contaminants dans l'eau fait actuellement l'objet d'un projet de normalisation internationale (norme ISO en cours de discussion).

6 Citons le projet BioCombas (biodisponibilité des contaminants dans le bassin de la Seine), convention entre le Cemagref et l'agence de l'eau Seine-Normandie au cours duquel une trentaine de points du réseau de surveillance sont échantillonnés par les dispositifs SPMD et DGT, ou encore le projet PEPS (pré-étude : échantillonnage passif pour la surveillance de la contamination chimique), convention entre l'Ifremer et l'agence de l'eau Rhône-Méditerranée et Corse, au cours duquel deux systèmes d'échantillonnage POCIS (pour les contaminants organiques hydrophiles) et DGT ont été immergés dans 20 masses d'eau méditerranéennes (côtières et de transition).

7 Conventions entre l'Ifremer et les directions de l'environnement de la Guyane et de la Réunion pour « l'évaluation des possibilités des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE ».

8 Le développement de ce projet est cofinancé par la région Provence-Alpes-Côte d'Azur, l'agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse et l'Ifremer.

9 Aquaref est constitué de laboratoires du Cemagref, de l'Ifremer, du BRGM, du LNE et de l'Ineris.

10 Les fiches méthodologiques résumant l'utilisation des différents échantillonneurs passifs sont mises en ligne et disponibles sur le site d'Aquaref : www.aquaref.fr

Bibliographie

- [1] VRANA B., ALLAN I.J., GREENWOOD R., MILLS G.A., DOMINIAC E., SVENSSON K., *et al.* (2005) : « Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water ». *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24; (10): 845-868.
- [2] DAVISON W., ZHANG H. (1994) : « *In situ* speciation measurements of trace components in natural waters using thin film gels ». *Nature* ; 367 : 546-548.
- [3] 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 ». *Environmental Science and Technology* ; 27 : 2489-2496.
- [4] WARNKEN K.W., ZHANG H., DAVISON W. (2006) : « Accuracy of the diffusive gradients in thin-films technique: Diffusive boundary layer and effective sampling area considerations ». *Analytical Chemistry* ; 78 (11) : 3780-3787.
- [5] TUSSEAU-VUILLEMIN M.H., GOURLAY C., LORGEUX C., MOUCHEL J.M., BUZIER R., GILBIN R., *et al.* (2007) : « Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin ». *Science of the Total Environment* ; 375 (1-3) : 244-256.
- [6] ODZAK N., KISTLER D., XUE H.B., SIGG L. (2002) : « *In situ* trace metal speciation in an eutrophic lake using the technique of diffusive gradients in thin films (DGT) ». *Aquatic science* ; 64 : 292-299.
- [7] TWISS M.R., MOFFET J.W. (2002) : « Comparison of copper speciation in coastal marine waters measured using analytical voltammetry and diffusion gradient thin film techniques ». *Environmental Science & Technology* ; 36 : 1061-1068.
- [8] DUNN R.J.K., TEASDALE P.R., WARNKEN J., SCHLEICH R.R. (2003) : « Evaluation of the diffusive gradient in a thin film technique for monitoring trace metal concentrations in estuarine waters ». *Environmental Science & Technology* ; 37 : 2794-2800.
- [9] GIMPEL J., ZHANG H., DAVISON W., EDWARDS A.C. (2003) : « *In situ* trace metal speciation in lake surface waters using DGT, dialysis and filtration ». *Environmental Science and Technology* ; 37 (1) : 138-146.
- [10] ZHANG H., DAVISON W. (2001) : « *In situ* speciation measurements. Using diffusive gradients in thin films (DGT) to determine inorganically and organically complexed metals ». *Pure Applied Chemistry* ; 73 : 9-15.
- [11] HUCKINS J.N., PETTY J.D., BOOIJ K. (2006) : *Monitors of organic chemicals in the environment, semipermeable membrane devices*. Springer: New York, 2006, p. 223.
- [12] GOURLAY-FRANCÉ C., LORGEUX 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.
- [13] GOURLAY C., MIÈGE C., NOIR A., RAVELET C., GARRIC J., MOUCHEL J.-M. (2005) : « How accurately do semipermeable membrane devices measure the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons to *Daphnia magna*? » *Chemosphere* ; 61 (11) : 1734-1739.
- [14] GONZALEZ J.L. (2006) : « Méthodes alternatives de mesures de la qualité chimique de l'eau ». In : *Évaluation de la contamination chimique des eaux marines : utilisation d'échantillonneurs passifs*. Séminaire SWIFT. 22 novembre 2006, Paris.
- [15] GONZALEZ J.L. (2007) : « Synthèse de l'état de la contamination du golfe de Marseille ». In : Sauzade D., Andral B., Gonzalez J.-L., Galgani F., Grenz C., Budzinski H., *et al.* *Rapport de synthèse. Programme MEDICIS/METROC*, 2007, p. 99.
- [16] GONZALEZ J.L., KANTIN R., CASAS S., BOUTIER B., PO-DEUR C. (2005) : « Contaminants métalliques en Méditerranée : mesures à l'aide de capteurs passifs (DGT) ». In : Séminaire du programme « MEDICIS », *Projet intégré sur la contamination du milieu marin en Méditerranée occidentale*. Toulon, 12-13 octobre 2005.
- [17] GONZALEZ J.L., BOUTIER B., AUGER D. (2006) : « Évaluation de la spéciation des contaminants métalliques dans l'étang de Thau ». In : Colloque du PNEC, *Développements récents de la recherche en environnement côtier*, 26-28 juin 2006, Nantes.
- [18] GONZALEZ J.L., BOUTIER B., GRISCOM S. (2005) : In : *Evaluation of the role of natural organic matter (NOM) on the speciation of metal contaminants: use of passive samplers (DGT)*. 1st International Workshop on Organic Matter Modeling, Toulon, 16-18 novembre 2005.
- [19] LORGEUX C., GOURLAY C., MOUCHEL J.M., TUSSEAU-VUILLEMIN M.H. (2006) : « Teneurs en HAP biodisponibles estimés par les SPMD ». *Rapport d'activité PIREN Seine 2005*.
- [20] KANTIN R., PERGENT G. (2007) : *Groupement de recherche (GdR). Gestion des écosystèmes littoraux méditerranéens. Rapport final*. 2007, p. 189.
- [21] GONZALEZ J.L. « Évaluation des concentrations en métaux traces dans l'eau par la technique des échantillonneurs passifs (DGT) ». Chapt. 4. In : Kantin *et al.*, eds. *Étude de la contamination par les éléments-traces en Méditerranée à l'aide d'organismes biointégrateurs*. Éd. Oceanis [soumis].
- [22] AUGULYTE L., BERGQVIST P.A. (2007) : « Estimation of Water Sampling Rates and Concentrations of PAHs in a Municipal Sewage Treatment Plant Using SPMDs with Performance Reference Compounds ». *Environmental Science and Technology* ; 41 : 5044-5049.
- [23] BUZIER R., TUSSEAU-VUILLEMIN M.H., MOUCHEL J.M. (2006) : « Evaluation of DGT as a metal speciation tool in wastewater ». *Science of the Total Environment* ; 358 (1-3) : 277-285.
- [24] GOURLAY-FRANCÉ C., BRESSY A., GUERDIN M., LORGEUX C., UHER E., TUSSEAU-VUILLEMIN M.H. (2009) : In : *Labile, dissolved and particulate PAHs and trace metals in wastewater: measurement with passive sampling techniques, occurrence and partitioning in treatment plants*. Xenowac, Chypre, 11-13 mars 2009.

C. GOURLAY-FRANCÉ, J.-L. GONZALEZ

L'utilisation des échantillonneurs passifs. Une nouvelle méthode pour évaluer la contamination chimique des masses d'eau

La directive cadre européenne sur l'eau vise à la mise en œuvre de programmes de surveillance de la qualité chimique des masses d'eau (continentales, de transition et marines), basés sur des mesures ponctuelles de concentrations de différents contaminants (métaux, composés organiques) présents souvent à l'état de traces. Les résultats des mesures sont cependant limités par les difficultés inhérentes à l'analyse de ces substances dans le milieu, et leur faible représentativité du fait de la variabilité temporelle d'une contamination. L'échantillonnage passif, qui consiste à concentrer les substances sur un dispositif immergé pendant une durée donnée et à analyser les substances accumulées, pourrait permettre d'améliorer ce suivi en levant en partie

les verrous analytiques (baisse des limites de détection, simplification de la matrice) et en permettant une intégration dans le temps de la contamination.

Nous présentons ici deux dispositifs d'échantillonnage passif validés dans les milieux aquatiques : la technique du gradient de diffusion en couche mince (DGT) pour la mesure des métaux et les membranes semi-perméables (SPMD) pour l'analyse des composés organiques hydrophobes. Ces deux systèmes permettent d'estimer une concentration moyenne dans le milieu en contaminants « labiles », les plus biodisponibles. Après une présentation de ces outils, différents exemples d'applications en rivière, en milieu marin et en eau usée sont proposés.

C. GOURLAY-FRANCÉ, J.-L. GONZALEZ

Use of passive samplers to evaluate water chemical contamination

The Water European Framework Directive requires the implementation of programs to monitor the chemical quality of water bodies (freshwater, transition water and seawater), based on grab measurements of concentrations of various contaminants (metals, organic compounds). The results are limited by several analytical difficulties, and the poor representativity because of the temporal variability of contamination. The passive sampling techniques, which basically consist of concentrating substances on a submerged device for a given period, and analyzing accumulated substances, should improve the monitoring, by simplifying

analytical issues (lower detection limits, analysis in a simpler matrix), and allowing time integration of the contamination.

Here, we present two passive sampling techniques of contaminants that are validated in aquatic environments: the Diffusive Gradient in Thin film (DGT) for metals and the Semipermeable Membrane Device (SPMD) for hydrophobic organic compounds. Both systems allow estimating a time-weighted average concentration of "labile" contaminants, the most bioavailable ones. After a presentation of each tool, examples of applications in river, seawater and wastewater are proposed.



Holcim Granulats (France) (Sables et Gravier de Loire)

**Nous sommes spécialistes dans la production de
MÉDIAS FILTRANTS CONSTITUÉS DE SABLES SILICEUX
POUR EAUX POTABLES, INDUSTRIELLES, USÉES, LOISIRS.**

**Partenaires des grands concepteurs et donneurs d'ordre,
NOS RÉFÉRENCES SONT NATIONALES ET INTERNATIONALES.**

Consultez-nous :

Holcim Granulats centre Est
58000 Nevers-Saint-Éloi

Tél. : +33 (0)3 86 37 16 33

Fax : +33 (0)3 86 37 19 29

claude.beguet@holcim.com