

Les échantillonneurs intégratifs passifs, des outils pertinents pour améliorer la surveillance réglementaire de la qualité chimique des milieux aquatiques ?

Passive integrative samplers, relevant tools to improve regulatory monitoring of chemical quality of aquatic environments?

■ B. MATHON^{1*}, A. DABRIN¹, I. ALLAN^{2,3}, S. LARDY-FONTAN⁴, A. TOGOLA⁵, J.-P. GHESTEM⁵, C. TIXIER², J.-L. GONZALEZ², E. ALASONATI⁴, M. FERREOL¹, L. DHERRET¹, A. YARI¹, L. RICHARD¹, A. MOREIRA⁶, M. EON⁷, B. DELEST⁶, C. POLLONO², C. MUNSCHY², E. NOEL-CHERY², M. EL MOSSAOUI⁵, P.-F. STAUB⁷, N. MAZZELLA⁶, C. MIÈGE¹

¹ Institut national de recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement (Inrae) – Villeurbanne

² Ifremer – Nantes

³ Norwegian Institute for Water Research (NIVA) – Oslo – Norvège

⁴ Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE) – Paris

⁵ Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM) – Orléans

⁶ Institut national de recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement (Inrae) – Cestas

⁷ Office français pour la biodiversité (OFB) – Vincennes

Mots-clés :

Échantillonnage
intégratif passif
Échantillonnage ponctuel
Contaminants organiques
et inorganiques
Milieu aquatique
DCE
Surveillance
réglementaire
Retour d'expérience

RÉSUMÉ

Dans le contexte de la directive cadre sur l'eau (DCE), nous avons mis en place une démonstration à l'échelle nationale afin d'identifier les atouts et les limites des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance chimique réglementaire des eaux. Ainsi des déploiements de *diffusive gradient in thin films* (DGT), de *polar organic chemical integrative samplers* (Pocis) et de membranes silicone (SR) ont été réalisés sur 20 sites (une campagne), mais aussi en continu pendant un an sur trois sites (26 campagnes). En parallèle et pour comparaison, des prélèvements ponctuels d'eau ont été réalisés pour chaque campagne (lors des déploiements et récupérations des EIP). La pertinence mais aussi les limites de ces outils sont discutées au regard des aspects pratiques et des informations générées sur l'état de la contamination chimique des eaux. Les résultats confirment l'intérêt du recours à une surveillance chimique par EIP et démontrent leur applicabilité dans un contexte de réseaux de contrôle réglementaires. Hormis pour certains paramètres pour lesquels il existe des problèmes de contamination des outils, les EIP permettent un abaissement des limites de quantification et, principalement pour les Pocis et les SR, une fréquence de quantification augmentée, qui se traduit par la détection de davantage de molécules, et par des incertitudes diminuées sur les concentrations moyennes annuelles (MA). Enfin, l'évaluation de l'état chimique (comparaison des MA avec les normes de qualité environnementale (NQE)) à partir des MA déterminées par EIP est en cohérence avec celle déterminée à partir d'un échantillonnage ponctuel. Elle permet même dans certains cas de mieux qualifier un état alors que l'échantillonnage ponctuel ne le permet pas.

Keywords:

Passive integrative
sampling
Spot sampling
Organic and inorganic
contaminants
Aquatic environment
WFD
Regulatory monitoring
Feedback

ABSTRACT

In the context of the Water Framework Directive (WFD), we have set up a national demonstration to identify the advantages and limitations of integrative passive samplers (IPS) for regulatory chemical monitoring of waters. Thus, deployments of "diffusive gradient in thin films" (DGT), polar organic chemical integrative samplers (Pocis) and silicon rubber (SR) were carried out on 20 sites (1 campaign) but also continuously for one year on 3 sites (26 campaigns). In parallel and for comparison, spot water samples were taken for each campaign (during the installation and removal of the IPSs). The relevance but also the drawbacks of these tools are discussed with regard to the practical aspects and the information generated on the state of the chemical contamination of the water. The results confirm the interest of using chemical monitoring by IPS, and demonstrate their applicability in the context of regulatory control networks. Except for some parameters for which there are problems of contamination of the tools, IPS allows a lowering of the limits of quantification and, mainly for Pocis and SR, an increased frequency of quantification, which translates into the detection of more molecules, and uncertainties decreased on the annual average concentrations (AAs). Finally, the assessment of chemical status (comparison of AAs) with environmental quality standards (EQS) based on AAs determined by IPS is consistent with those determined from spot sampling. It even allows in some cases to better qualify a 'good status when the spot sample does not allow it.

Introduction

Plus d'un tiers de l'eau douce renouvelable est utilisé pour les activités anthropiques agricoles, industrielles

et domestiques et ces activités entraînent le rejet de contaminants organiques et inorganiques qui affectent la qualité des eaux de surface et induisent des risques sur la biodiversité [SCHWARZENBACH *et al.*, 2006]. Une étude de 2014 avait déjà porté sur la contamination de 4000 sites européens d'eaux de surface par 223 contaminants.

* Auteur correspondant – Courriel : baptiste.mathon@inrae.fr

Étude qui sera présentée au 100^e congrès de l'Association scientifique et technique pour l'eau et l'environnement (Astee) organisé à Paris en 2021.

Les résultats avaient montré que près de la moitié de ces sites étaient soumis à des risques écotoxicologiques avérés liés à l'activité agricole ou urbaine [MALAJ *et al.*, 2014]. Des travaux plus récents attribuent un tiers de la variabilité de l'état écologique de la directive cadre sur l'eau (DCE) aux contaminants chimiques [POSTHUMA *et al.*, 2019].

La DCE 2000/60/CE mise en œuvre en 2000 par l'Union européenne (UE) a établi un cadre commun pour la surveillance de la qualité de l'eau et a obligé les États membres à atteindre un bon état écologique et chimique pour toutes les masses d'eau d'ici 2015 [CE, 2000], avec des délais pouvant être prolongés au cas par cas et fixés à 2021 et 2027. La mise en œuvre de la DCE nécessite un réseau de surveillance efficace, basé sur des techniques d'échantillonnage et d'analyse fiables. Dans ce contexte, certains contaminants sont répertoriés comme substances prioritaires et des normes de qualité environnementale (NQE) ont été mises en place [CE, 2015]. De nos jours, le prélèvement ponctuel sur site suivi de l'extraction et de l'analyse en laboratoire des contaminants est la stratégie la plus répandue en raison de sa simplicité de mise en œuvre ; c'est également la seule autorisée pour les contrôles réglementaires DCE. Cependant, l'échantillonnage ponctuel présente des inconvénients comme le manque de représentativité temporelle (par exemple, la difficulté à intégrer des épisodes de contamination ayant lieu entre les différents échantillonnages) et l'analyse de ces échantillons se traduit régulièrement par des limites de quantification (LQ) non satisfaisantes vis-à-vis des NQE ($LQ > NQE/3$) [MAZZELLA *et al.*, 2011]. En effet, 75 % des données issues de programmes réglementaires de surveillance chimique sont inférieures aux LQ [HEISS et KÜSTER, 2015].

Pour surmonter ces problèmes, l'utilisation des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) dans la surveillance chimique semble être une bonne alternative [CE, 2013; MIEGE *et al.*, 2015]. En effet, l'utilisation d'EIP permet d'abaisser la LQ et d'intégrer les pics de contamination. Des études existent déjà sur la comparaison entre l'échantillonnage ponctuel et les EIP et ont souligné les avantages des EIP dans l'évaluation de la contamination environnementale [MORIN, 2013; VRANA *et al.*, 2014; POULIER *et al.*, 2015; GUIBAL *et al.*, 2018; BERNARD *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2020]. Cependant, l'applicabilité des EIP dans le cadre des contrôles réglementaires DCE doit encore être démontrée. Les contaminants organiques peuvent être échantillonnés par plusieurs types d'outils dont notamment : les *polar organic chemical integrative samplers* (Pocis) pour les contaminants orga-

niques plutôt polaires avec un coefficient de partage octanol/eau, $\log K_{ow}$, entre 0 et 4 [ALVAREZ *et al.*, 2004; MORIN *et al.*, 2012; BERNARD, 2019] et les membranes silicones (ou *silicone rubber membrane*, SR) pour les contaminants organiques plutôt apolaires avec un $\log K_{ow}$ supérieur à 3 [SMEDES et BOOIJ, 2012]. Les contaminants inorganiques peuvent être échantillonnés par l'outil *diffusive gradient in thin films* (DGT) [ZHANG et DAVISON, 1995; DABRIN *et al.*, 2016].

Le consortium Aquaref (www.aquaref.fr) a mené une étude sur une large échelle conduite dans le cadre du Réseau de surveillance prospective (RSP) de la qualité chimique des milieux aquatiques [STAUB *et al.*, 2019]. Elle comprend un volet spatial « multisite » sur 20 stations du RSP (17 réparties sur l'ensemble de la métropole et trois dans les départements et régions d'outre-mer, DROM), et un volet « temporel » sur trois sites caractérisés par une occupation des sols et des pressions chimiques différentes. L'objectif de cette étude est d'évaluer la pertinence de l'utilisation de trois types d'échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) dans le cadre de la surveillance chimique de nombreuses substances réglementées dans les milieux aquatiques par rapport à la surveillance conventionnelle. Les EIP étudiés sont le DGT pour les contaminants inorganiques, le Pocis pour les contaminants organiques semi-polaires et le SR pour les contaminants organiques apolaires. Le volet spatial concerne les pesticides polaires, apolaires, les composés pharmaceutiques, les hormones et les contaminants inorganiques alors que le volet temporel concerne les pesticides semi-polaires et les contaminants inorganiques. Simultanément aux déploiements et aux récupérations des EIP, des prélèvements ponctuels ont été systématiquement réalisés.

1. Matériels et méthodes

1.1. Les sites étudiés

La sélection des sites a été réalisée afin de couvrir différents types de pressions (urbaine, agricole...) et des niveaux de contamination contrastés (sites continentaux, marins, de référence, tous faisant partie du réseau de contrôle de surveillance). L'ensemble des sites sélectionnés est décrit dans le *tableau I*.

1.2. Substances étudiées

Les substances suivies sont choisies dans les listes de l'arrêté surveillance DCE [CE, 2015], à savoir des métaux, substances organométalliques et substances organiques (pesticides, composés pharmaceutiques et hormones), et donc parmi les trois listes 1) de l'état

| Nom de la station | Nom du bassin | Type de pression | Date des campagnes |
|--|--------------------|------------------|---|
| L'Escaut canalisé à Fresnes- sur-Escaut | Artois-Picardie | Agricole | 15/05-29/05/18 |
| La Souffel à Mundolsheim | Rhin-Meuse | Urbaine | 27/03-11/04/18 |
| La Rosselle à Petite-Rosselle | Rhin-Meuse | Urbaine | 26/03-10/04/18 |
| L'Iton à Normanville | Seine-Normandie | Agricole | 27/03-11/04/18 |
| La Risle à Ambenay | Seine-Normandie | Agricole | 27/03-11/04/18 |
| Antifer | Seine-Normandie | Marin | 24/05-07/06/18 |
| Le Clain en aval de Poitiers | Loire-Bretagne | Agricole | Temporelle : 07/06/17 au 06/06/18 Multisite : 22/11-06/12/17 |
| L'Allier lieu-dit de Chabalier | Loire-Bretagne | Forêt | 18/04-02/05/18 |
| La Vilaine à Guichen | Loire-Bretagne | Urbaine | 22/11-06/12/17 |
| L'Hers mort au niveau de Saint-Sauveur | Adour-Garonne | Agricole | 22/05-05/06/18 |
| Le Tolzac à Varès | Adour-Garonne | Agricole | 22/05-05/06/18 |
| La Jalle à Blanquefort | Adour-Garonne | Agricole | Temporelle : 26/04/17 au 02/05/17 Multisite : 21/11-05/12/17 |
| La Boralde Flaujaguèse en amont d'Espalion | Adour-Garonne | Forêt | 10/04-24/04/18 |
| La Tréboul à Castelnaudary | Rhône-Méditerranée | Agricole | 10/04-24/04/18 |
| Le Luech à Génolhac | Rhône-Méditerranée | Forêt | 18/04-02/05/18 |
| La baie du Lazaret (rade Toulon) | Rhône-Méditerranée | Marin | 23/04-16/05/18 |
| Le Gier à Givors | Rhône-Méditerranée | Urbaine | Temporelle : 24/05/17 au 28/05/18 Multisite : 17/01-31/01/18 |
| Grand Galion | Martinique | Agricole | 28/02-12/03/18 |
| Le Pérou | Guadeloupe | Agricole | 28/02-12/03/18 |
| L'étang du Gol | La Réunion | Agricole | 28/02-12/03/18 |

Tableau I. Liste des sites d'étude sélectionnés pour l'étude temporelle (surligné en bleu) et l'étude multisite (non surligné)

chimique : substances prioritaires (SP), substances dangereuses prioritaires (SDP) ; 2) des polluants spécifiques de l'état écologique (PSEE) ; et 3) des substances pertinentes à surveiller (SPAS). La liste complète des substances étudiées est donnée dans le *tableau II*.

1.3. Stratégie d'échantillonnage

Les EIP mis en œuvre sont disponibles commercialement : 1) le DGT pour les métaux (DGT Research, gel diffusif « open pore » d'une épaisseur de 0,78 mm, avec une résine de type Chelex pour les métaux cationiques ou de type ferrihydrite pour l'arsenic et les métaux chargés négativement) ; 2) les Pocis pour les pesticides polaires, le chlordécone, les composés pharmaceutiques et les hormones (Exposmeter, phase HLB, 45 cm² de surface) ainsi que des Pocis spécifiques pour les substances AMPA et glyphosate (phase à empreintes moléculaires en polymère, 45 cm² de surface) ; 3) les SR pour les pesticides apolaires et le tributylétain (TBT) qui nécessitent

une phase de préparation avant leur utilisation (Shielding-Solutions, membranes en polydiméthylsiloxane SSP M823, PDMS, 3,3 cm × 108 cm × 250 µm).

Le suivi temporel a été mené en continu, au cours d'une année complète sur trois sites (*tableau I*). Chaque mois, deux séries successives de campagnes ont été menées, au cours desquelles des duplicats de Pocis et de DGT ont été exposés pendant 14 jours. Le suivi multisite a consisté en une seule campagne avec déploiement puis récupération sur les sites présentés dans le *tableau I*. Des duplicats de Pocis, de DGT et de SR ont systématiquement été exposés pendant 14 jours. Selon les outils et leurs risques de contamination vis-à-vis des molécules étudiées, des blancs de terrain (BT) ont été mis en œuvre à des fréquences variables : une fois par trimestre pour Pocis et DGT lors du suivi temporel ; sur cinq sites choisis au hasard pour le suivi multisite et à chaque campagne pour les SR. En complément, des blancs de laboratoire (BL) ont été analysés pour contrôler

| Famille | Substances | EIP | Étude temporelle | Étude multisite | Méthode analytique | Évaluation DCE | LQ ponctuel (ng/L) | LQ EIP** (ng/L) | NQE-MA Eaux de surface intérieures (ng/L) | NQE-MA Eaux marines (ng/L) |
|------------------------------|-------------------------|----------------|------------------|-----------------|--------------------|----------------|--------------------|-----------------|---|----------------------------|
| Acétamides et métabolites | Acétochlore | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 0,4 | 0,4 | N.D. | N.D. |
| | Alachlore | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | SP | 10 | 0,5 | 300 | 300 |
| | Métolachlore | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 10 | 0,3 | N.D. | N.D. |
| Acides carboxyliques | Acide fénofibrique | Pocis | - | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 0,04 | 0,1 | N.D. | N.D. |
| Amides (hors acétamides) | Boscalide | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | PSEE | 10 | 0,2 | 11 600 | 1 160 |
| | Diflufenicanil | SR | - | x | GC-MS/MS | PSEE | 10 | 0,0064-0,33 | 10 | N.D. |
| | Propyzamide | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 5 | 0,7 | N.D. | N.D. |
| Anilines et dérivés | Pendiméthaline | SR | - | x | GC-MS/MS | PSEE | 50 | N.D. | 20 | 2 |
| Benzène et dérivés | Biphényle | SR | - | x | GC-MS/MS | PSEE | 50 | 0,0072-0,39 | 900 | 340 |
| Carbamates et thiocarbamates | Carbendazime | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 20 | 0,3 | N.D. | N.D. |
| | Pirimicarbe | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 2 | 0,4 | N.D. | N.D. |
| | Aclonifène | SR | - | x | GC-MS/MS | SP | 50 | 0,0068-0,37 | 120 | 12 |
| Divers (autres organiques) | AMPA | Pocis modifié | - | x | UHPLC-MS/MS | PSEE et SPAS | 30 | 3,6 | 45 200 | 4 520 |
| | Azithromycine | Pocis | - | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 2,9 | 0,9 | N.D. | N.D. |
| | Azoxystrobine | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | PSEE | 1 | 8,9 | 950 | 950 |
| | Bifénox | SR | - | x | GC-MS/MS | SP | 50 | 0,0078-0,42 | 12 | 1,2 |
| | Carbamazépine | Pocis | - | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 0,06 | 0,01 | N.D. | N.D. |
| | Carbamazépine époxyde | Pocis | - | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 0,03 | 0,01 | N.D. | N.D. |
| | Clarithromycine | Pocis | - | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 3 | 0,3 | N.D. | N.D. |
| | Cyclophosphamide | Pocis | - | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 0,2 | 0,01 | N.D. | N.D. |
| | Cyprodinil | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | PSEE et SPAS | 5,8 | 0,3 | 26 | 3 |
| | Diazépam | Pocis | - | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 0,03 | 0,01 | N.D. | N.D. |
| | Diclofénac | Pocis | - | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 0,15 | 0,01 | N.D. | N.D. |
| | Érythromycine | Pocis | - | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 2 | 0,4 | N.D. | N.D. |
| | Glyphosate | Pocis modifié | - | x | UHPLC-MS/MS | PSEE et SPAS | 30 | 3,6 | 28 000 | 5 600 |
| | Imidaclopride | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | PSEE | 20 | 1 | 200 | N.D. |
| | Kétoprofène | Pocis | - | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 0,04 | 0,01 | N.D. | N.D. |
| | Metformine | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 0,03 | N.D. | N.D. | N.D. |
| | Ofloxacin | Pocis | - | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 10 | 0,8 | N.D. | N.D. |
| | Oxazépam | Pocis | - | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 0,05 | 0,01 | N.D. | N.D. |
| | Paracétamol | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 0,03 | N.D. | N.D. | N.D. |
| | Prochloraz | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 5 | 0,7 | N.D. | N.D. |
| Sulfaméthoxazole | Pocis | - | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 0,11 | 0,01 | N.D. | N.D. | |
| Métaux et métalloïdes | Aluminium | DGT | x | x | ICP-MS | SPAS | 2 000 | 116 | N.D. | N.D. |
| | Antimoine | DGT | x | x | ICP-MS | SPAS | 500 | 27 | N.D. | N.D. |
| | Arsenic | DGT spécifique | x | x | ICP-MS | PSEE et SPAS | 50 | 5 | 830 | 830 |
| | Baryum* | DGT | x | x | ICP-MS | SPAS | 200 | 12 | N.D. | N.D. |
| | Cadmium et ses composés | DGT | x | x | ICP-MS | SDP | 10 | 0,4 | N.D. | N.D. |
| | Chrome | DGT | x | x | ICP-MS | PSEE et SPAS | 100 | 5 | 3 400 | 3 400 |
| | Cobalt | DGT | x | x | ICP-MS | SPAS | 10 | 0,1 | N.D. | N.D. |
| | Cuivre | DGT | x | x | ICP-MS | PSEE et SPAS | 100 | 4 | 1 000 | 1 000 |
| | Fer | DGT | x | x | ICP-MS | SPAS | 1 000 | 51 | N.D. | N.D. |
| | Manganèse | DGT | x | x | ICP-MS | SPAS | 100 | 5 | N.D. | N.D. |
| | Molybdène* | DGT | x | x | ICP-MS | SPAS | 50 | 3 | N.D. | N.D. |
| | Nickel et ses composés | DGT | x | x | ICP-MS | SP | 100 | 5 | 4 000 | 8 600 |
| | Plomb et ses composés | DGT | x | x | ICP-MS | SP | 50 | 2 | 1 200 | 1 300 |
| | Sélénium | DGT | x | x | ICP-MS | SPAS | 100 | 21 | N.D. | N.D. |
| | Thallium* | DGT | x | x | ICP-MS | SPAS | 10 | 7 | N.D. | N.D. |
| | Titane* | DGT | x | x | ICP-MS | SPAS | 200 | 42 | N.D. | N.D. |
| Uranium | DGT | x | x | ICP-MS | SPAS | 10 | 1 | N.D. | N.D. | |
| Vanadium | DGT | x | x | ICP-MS | SPAS | 50 | 2 | N.D. | N.D. | |
| Zinc | DGT | x | x | ICP-MS | PSEE et SPAS | 1000 | 45 | 7 800 | 7 800 | |

* Les données bibliographiques concernant les capacités des EIP en termes de performance et de surveillance sont très rares. L'exercice servira de test sur ce point pour ces éléments.

** LQ estimée sur la base de 14 jours de déploiement avec constantes/corrections présentées dans la partie 2.2.

UHPLC-MS/MS : chromatographie liquide à ultra-haute performance avec spectrométrie de masse en tandem ; GC-MS/MS : chromatographie gazeuse avec spectrométrie de masse en tandem ; GC-HRMS : chromatographie gazeuse avec spectrométrie de masse haute résolution ; GC-ICPMS : chromatographie en phase gazeuse avec spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif ; ICPS-MS : plasma à couplage inductif avec spectrométrie de masse ; SPAS : substances pertinentes à surveiller ; SDP : substances dangereuses prioritaires ; SP : substances prioritaires ; PSEE : polluants spécifiques de l'état écologique ; N.D. : non déterminé ; DROM : départements et régions d'outre-mer.

Tableau II. Liste des substances sélectionnées pour l'étude temporelle et l'étude multisite avec l'EIP associé, la méthode analytique employée, la limite de quantification (LQ) par échantillonnage ponctuel et par EIP et les normes de qualité environnementale en moyenne annuelle (NQE-MA) pour les eaux de surfaces et les eaux marines

| Famille | Substances | EIP | Étude temporelle | Étude multisite | Méthode analytique | Évaluation DCE | LQ ponctuel (ng/L) | LQ EIP** (ng/L) | NQE-MA Eaux de surface intérieures (ng/L) | NQE-MA Eaux marines (ng/L) | | |
|---------------------------------------|----------------------------------|-------|------------------|-----------------|---------------------|----------------|--------------------|-----------------|---|----------------------------|-------|-------|
| | Aldrine* | SR | - | x | GC-MS/MS et GC-HRMS | SP | 2 | 0,0001-0,0008 | Σ= 10 | Σ= 5 | | |
| | Dieldrine* | SR | - | x | GC-MS/MS et GC-HRMS | SP | 2 | 0,0007-0,014 | | | | |
| | Endrine* | SR | - | x | GC-MS/MS et GC-HRMS | SP | 2 | 0,001-0,0015 | | | | |
| | Isodrine* | SR | - | x | GC-MS/MS et GC-HRMS | SP | 2 | 0,0001-0,0008 | | | | |
| | Chlordécone | Pocis | - | x (DROM) | GC-MS/MS et GC-HRMS | PSEE | 30 | 10,7 | | | 0,01 | 0,001 |
| | Chlordécone | SR | - | x (DROM) | GC-MS/MS et GC-HRMS | PSEE | 30 | 0,019-0,042 | | | 0,01 | 0,001 |
| | DDD 44' | SR | - | x | GC-MS/MS et GC-HRMS | SP | 2 | 0,00005-0,002 | | | Σ= 25 | Σ= 25 |
| | DDE 44' | SR | - | x | GC-MS/MS et GC-HRMS | SP | 2 | 0,0001-0,006 | | | | |
| | DDT 24' | SR | - | x | GC-MS/MS et GC-HRMS | SP | 2 | 0,00005-0,002 | | | | |
| | DDT 44' | SR | - | x | GC-MS/MS et GC-HRMS | SP | 2 | 0,00005-0,004 | | | | |
| Organochlorés | Diméthénamide | Pocis | x | x | GC-MS/MS et GC-HRMS | SPAS | 5,8 | 0,3 | N.D. | N.D. | | |
| | Endosulfan alpha* | SR | - | x | GC-MS/MS et GC-HRMS | SDP | 2 | 0,035-0,040 | Σ= 5 | Σ= 5 | | |
| | Endosulfan bêta* | SR | - | x | GC-MS/MS et GC-HRMS | SDP | 2 | 0,018-0,021 | | | | |
| | Heptachlore | SR | - | x | GC-MS/MS | SDP | 10 | N.D. | 0,0002 | 0,00001 | | |
| | Heptachlore époxyde endo trans | SR | - | x | GC-MS/MS | SDP | 10 | N.D. | N.D. | N.D. | | |
| | Heptachlore époxyde exo cis | SR | - | x | GC-MS/MS | SDP | 10 | N.D. | N.D. | N.D. | | |
| | Hexachlorocyclohexane alpha | SR | - | x | GC-MS/MS et GC-HRMS | SDP | 2 | 0,0001-0,006 | N.D. | N.D. | | |
| | Hexachlorocyclohexane bêta | SR | - | x | GC-MS/MS et GC-HRMS | SDP | 2 | 0,005 | N.D. | N.D. | | |
| | Hexachlorocyclohexane delta | SR | - | x | GC-MS/MS et GC-HRMS | SDP | 2 | 0,018 | N.D. | N.D. | | |
| | Hexachlorocyclohexane gamma | SR | - | x | GC-MS/MS et GC-HRMS | SDP | 2 | 0,037 | N.D. | N.D. | | |
| Organométalliques | Métazachlore | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | PSEE et SPAS | 10 | 0,3 | 19 | 1,9 | | |
| | Oxadiazon | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | PSEE | 10 | 0,7 | 90 | 9 | | |
| | Composés du tributylétain | SR | - | x | GC-ICPMS | SDP | 0,24 | 0,00009-0,0049 | 0,2 | 0,2 | | |
| | Chlorfenvinphos | SR | - | x | UHPLC-MS/MS | SP | 10 | 0,0079-0,43 | 100 | 100 | | |
| | Chlorfenvinphos | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | SP | 10 | 0,1 | 100 | 100 | | |
| | Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos) | SR | - | x | UHPLC-MS/MS | SP | 10 | 0,008-0,44 | 30 | 30 | | |
| | Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos) | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | SP | 10 | 1 | 30 | 30 | | |
| | Dichlorvos | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | SP | 10 | 2,9 | 1 | 0,1 | | |
| | Dichlorvos | SR | x | x | UHPLC-MS/MS | SP | 10 | 0,014-0,62 | 1 | 0,1 | | |
| | Diméthoate | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 5,8 | 0,7 | N.D. | N.D. | | |
| Pyréthrinoïdes | Cyperméthrine | SR | - | x | GC-MS/MS | SP | 50 | 0,014-0,62 | 0,08 | 0,008 | | |
| | 17-alpha-Ethinylestradiol | Pocis | - | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 0,03 | 0,01 | N.D. | N.D. | | |
| Stéroïdes (œstrogènes, progestogènes) | 17-bêta-Estradiol | Pocis | - | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 0,04 | 0,01 | N.D. | N.D. | | |
| | Estrone | Pocis | - | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 0,6 | 0,03 | N.D. | N.D. | | |
| | Atrazine | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | SP | 10 | 5 | 600 | 600 | | |
| Triazines et métabolites | Atrazine désopropyl | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 10 | 0,4 | N.D. | N.D. | | |
| | Atrazine déséthyl | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 0,1 | 0,52 | N.D. | N.D. | | |
| | Époxiconazole | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 5 | 0,6 | N.D. | N.D. | | |
| | Simazine | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | SP | 20 | 0,4 | 1000 | 1000 | | |
| | Terbutylazine | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | SPAS | 5 | 0,5 | N.D. | N.D. | | |
| | Terbutryne | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | SP | 5 | 0,7 | 65 | 6,5 | | |
| Triazoles et imidazoles | Tébuconazole | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | PSEE | 10 | 1,3 | 1 000 | 1 000 | | |
| Urées, Sulfonyles et métabolites | Chlortoluron | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | PSEE | 20 | 1,3 | 100 | 10 | | |
| | Diuron | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | SP | 20 | 0,8 | 200 | 200 | | |
| | Isoproturon | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | SP | 20 | 1,1 | 300 | 300 | | |
| | Linuron | Pocis | x | x | UHPLC-MS/MS | PSEE et SPAS | 40 | 3,4 | 1 000 | N.D. | | |

Suite du tableau II

la qualité des EIP non exposés. Pour certains éléments métalliques (Al, Mn, Cr, Co, Ni, Zn et Ba), les contaminations récurrentes dans les blancs de laboratoire limitent le gain en LQ par rapport aux ponctuels.

En parallèle de l'exposition des EIP, des prélèvements ponctuels d'eau ont été effectués tous les 14 jours, au moment du déploiement et/ou de la récupération des EIP. Des paramètres physico-chimiques ont été mesurés *in situ* (pH, température, conductivité, concentration en oxygène dissous), ainsi que dans les échantillons ponctuels d'eau : concentrations en matières en suspension (MES), carbone organique total (COT), ions majeurs (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , HCO_3^-) et N_{tot} . Lorsqu'il existait une station de jaugeage à proximité du site d'échantillonnage, les mesures de débit ont également été collectées.

1.4. Analyses chimiques

Les analyses des contaminants de notre étude ont été réalisées par les laboratoires de l'Institut national de recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement (Inrae), du Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM), de l'Ifremer et du Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE). Les principes des techniques de mesure sont décrits dans le *tableau II*. Le descriptif complet des méthodes analytiques est disponible dans le rapport Aquaref [MATHON *et al.*, 2020].

1.5. Calcul des concentrations moyennes intégrées dans l'eau avec les EIP

L'ensemble des aspects théoriques est détaillé dans le rapport Aquaref [MATHON *et al.*, 2020]. Seules les équations finales conduisant à la détermination des concentrations moyennes dans l'eau sont rappelées ci-dessous.

- Pour les DGT, la concentration de l'élément considéré dans l'eau (C_{eau} , $\mu\text{g/L}$) après exposition de l'outil est calculée à partir de l'équation suivante :

$$C_{\text{eau}} = \frac{C_{\text{éluat}} \times (V_{\text{élution}} + V_{\text{résine}}) \times \Delta g}{Fe \times D \times A \times t} \quad [\text{Équation 1}]$$

Avec $C_{\text{éluat}}$, la concentration de l'élément dans l'éluat après dosage ($\mu\text{g/L}$); $V_{\text{élution}}$, le volume nécessaire à l'élution (L); $V_{\text{résine}}$, le volume de résine (L); Fe , le facteur d'élution (sans dimension); Δg , l'épaisseur du gel diffusif (cm); D , le coefficient de diffusion (cm^2/s); A , la surface d'exposition de l'outil (cm^2) et t , la durée d'exposition (s). Les coefficients de diffusion sont influencés et corrigés par les variations de température observées *in situ*.

- Pour les Pocis, en régime cinétique (ou intégratif), la concentration de chaque contaminant dans l'eau C_{eau} ($\mu\text{g/L}$; c'est-à-dire la concentration moyenne pondérée dans le temps) peut être exprimée par l'équation suivante :

$$C_{\text{eau}} = \frac{C_{\text{POCIS}} \times m_{\text{phase}}}{t \times Rs} \quad [\text{Équation 2}]$$

Avec C_{POCIS} , la concentration du contaminant dans la phase réceptrice ($\mu\text{g/g}$); t , la durée d'exposition (jours); Rs , le taux d'échantillonnage (L/j) et m_{phase} , la masse de la phase réceptrice récupérée à l'intérieur du Pocis (g). Une analyse documentaire des données Rs disponibles pour les 51 contaminants étudiés a été réalisée et est décrite dans le paragraphe 2.2.2.

Pour les Pocis, des traceurs internes peuvent être utilisés pour contrôler que les conditions d'exposition sont proches de celles des calibrations en laboratoire. Néanmoins, les Rs *in situ* ne sont pas corrigés avec ces traceurs (pas de modèle mathématique) [MORIN, 2013; MIÈGE *et al.*, 2015].

- Pour les membranes silicones (SR), les concentrations aqueuses dissoutes (intégrées dans le temps ou mesurées à l'équilibre) sont calculées à partir de la masse (m) de contaminant accumulée dans la SR pendant l'exposition dans le milieu à partir de l'équation générale suivante :

$$C_{\text{eau}} = \frac{m}{K_{\text{PW}} \times m_{\text{membrane}} (1 - e^{-\frac{Rs \times t}{K_{\text{PW}} \times m_{\text{membrane}}}})} \quad [\text{Équation 3}]$$

Avec C_{eau} , la concentration du contaminant dans l'eau (ng/L); Rs , le taux d'échantillonnage (L/j); t , la durée d'exposition (jours); m_{membrane} , la masse de SR et K_{PW} , le coefficient de partage silicone-eau pour le contaminant ciblé.

À la différence des Pocis et DGT, pour chaque échantillon, les Rs sont corrigés de l'influence des conditions d'expositions *in situ* par l'utilisation de traceurs internes [RUSINA *et al.*, 2010; SMEDES et BOOIJ, 2012].

2. Résultats et discussions

2.1. Aspect opérationnel : utilisation des EIP versus échantillonnage ponctuel

D'un point de vue logistique, cette étude a confirmé que l'utilisation des EIP permet une simplification des opérations de transport et de stockage par rapport à la surveillance chimique actuelle par prélèvements ponctuels d'échantillons d'eau (diminution des volumes/poids à transporter et à stocker). Cet atout est d'autant plus important pour les départements et régions d'outre-mer.

Il convient toutefois de noter que l'avantage d'une mesure intégrée dans le temps fourni par les EIP nécessite de se rendre deux fois sur le site avec les EIP, pour la phase de déploiement et celle de récupération.

Sur les 584 prélèvements ponctuels, un seul échantillon d'eau a été cassé au cours du transport. Sur les 1 380 EIP exposés, 21 DGT (sur 382, soit 5 %), 12 Pocis (sur 769, soit 2 %), et 10 SR (sur 229, soit 4 %) ont été perdus au cours de l'exposition. Les campagnes réalisées pour le volet temporel sur trois sites bien maîtrisés (sur lesquels les EIP exposés ont pu être efficacement protégés contre le vandalisme et les risques de crue) ont permis d'obtenir d'excellents taux de récupération des EIP (97 %), et également pour le volet multisite (95 %). Le risque de perte des EIP par vandalisme ou cause naturelle (crue) doit donc être anticipé et réduit par une étude préalable de chaque site. Il serait parfois intéressant de définir de nouvelles stations d'échantillonnage adaptées aux EIP comme cela a été le cas pour le site du Gier dans cette étude.

La faible dispersion des résultats obtenus à partir de plusieurs réplicats déployés sur l'ensemble des campagnes nous conforte sur la fiabilité des EIP à fournir une concentration robuste. Ainsi, pour les contaminants inorganiques (DGT), nous notons que, de manière générale, la dispersion entre réplicats est satisfaisante (< 15%). Pour les contaminants organiques, elle est plus élevée compte tenu des concentrations plus souvent proches des seuils analytiques (généralement < 70 % avec les Pocis et < 30 % avec les membranes silicone). Ainsi, l'analyse de duplicats d'EIP n'est *a priori* pas nécessaire en conditions de surveillance. En revanche, il est envisageable de déployer un duplicat pour sécuriser les résultats face à d'éventuelles détériorations de membrane sur des sites considérés comme à risque.

2.2. Conversion des concentrations dans les EIP en concentrations dans la fraction dissoute des échantillons

L'état de l'art réalisé lors de l'étude sur les aspects relatifs à la calibration quantitative des outils EIP a permis de s'assurer de la fiabilité de la conversion d'une concentration en masse de contaminants dans l'EIP en une concentration dans l'eau, tout du moins pour une grande partie des contaminants, avec néanmoins quelques développements encore nécessaires selon les EIP et les substances.

2.2.1. DGT

Les deux constantes conditionnant l'obtention d'une concentration à partir de la masse de contaminant

piégée dans l'outil (selon l'équation 1 dans le paragraphe 1.5) sont :

- le facteur d'éluion (lié à la correction du rendement d'extraction des résines) ;
- le coefficient de diffusion de chaque contaminant dans le gel du DGT.

Le fournisseur DGT Research préconise d'utiliser un facteur d'éluion de 0,8 pour tous les contaminants et pour les deux DGT testés. Nous avons appliqué cette valeur dans cet exercice sauf pour l'arsenic et le sélénium pour lesquels les facteurs d'éluion de 0,4 et 0,2 ont été utilisés respectivement. DGT Research met à disposition sur son site web les valeurs des coefficients de diffusion à utiliser pour chaque contaminant [DGT RESEARCH, 2020]. L'obtention d'une concentration à partir de la masse de contaminant piégée dans l'outil est fiabilisée pour 14 contaminants.

Pour la calibration des DGT, il reste notamment à consolider les rendements d'extraction ou les coefficients de diffusion pour certains éléments (baryum, étain, molybdène, thallium, titane et uranium).

2.2.2. Pocis

Nous avons réalisé une analyse bibliographique des R_s disponibles dans la littérature pour convertir les concentrations mesurées *in situ* du ng/EIP au ng/L (selon l'équation 2 dans le paragraphe 1.5). Sur la base de critères critiques de leur détermination à partir des conditions expérimentales d'obtention (surface d'exposition de 45,8 cm², nature de phase/membrane, système de calibration agité et avec renouvellement d'eau, domaine de linéarité > 14 jours), une sélection de R_s pertinents et représentatifs des conditions d'exposition au cours des campagnes « temporelles » et « multisites » a été conduite.

Les 264 données de R_s recensées [MATHON *et al.*, 2020] varient de 0,01 L/j pour le dichlorvos à 0,44 L/j pour le diméthénamide. La gamme de valeurs des R_s compilées varie faiblement avec une moyenne des R_s égale à $0,24 \pm 0,08$ L/j et une médiane à $0,21 \pm 0,08$ L/j. Sur les 51 contaminants échantillonnés par Pocis, 25 disposent d'une valeur médiane de R_s considérée comme fiable, 24 d'une valeur médiane de R_s considérée comme approximative (*i.e.* coefficient de variation CV > 100% ou nombre de données < 4) et deux ont une valeur de R_s non exploitable (paracétamol et metformine).

2.2.3. Membrane silicone SR

Pour les membranes silicone, testées seulement dans le volet multisite, le calcul des concentrations dissoutes est basé sur des taux d'échantillonnage R_s déterminés pour chaque échantillon à partir de traceurs internes

placés dans les membranes avant exposition (calibration *in situ* – Rs déterminé à partir de la dissipation de ces traceurs dans le milieu après exposition) (selon l'équation 3 dans le paragraphe 1.5). La connaissance des coefficients de partage polymère-eau (K_{pw}) est nécessaire pour le calcul de ces Rs. Ces constantes K_{pw} peuvent être soit mesurées au laboratoire dans des conditions contrôlées, soit estimées [MATHON *et al.*, 2020]. Dans cette étude, les concentrations de huit contaminants – dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) et méta-bolites, congénères HCH – ont été déterminées de manière fiable (K_{pw} disponible). Pour les 20 contaminants restants, l'indice de confiance sur les concentrations en contaminants dissous peut être plus ou moins important (pas de K_{pw} disponible, accumulation non linéaire ou à l'équilibre, etc.).

2.3. Évaluation des gains de sensibilités par l'approche EIP

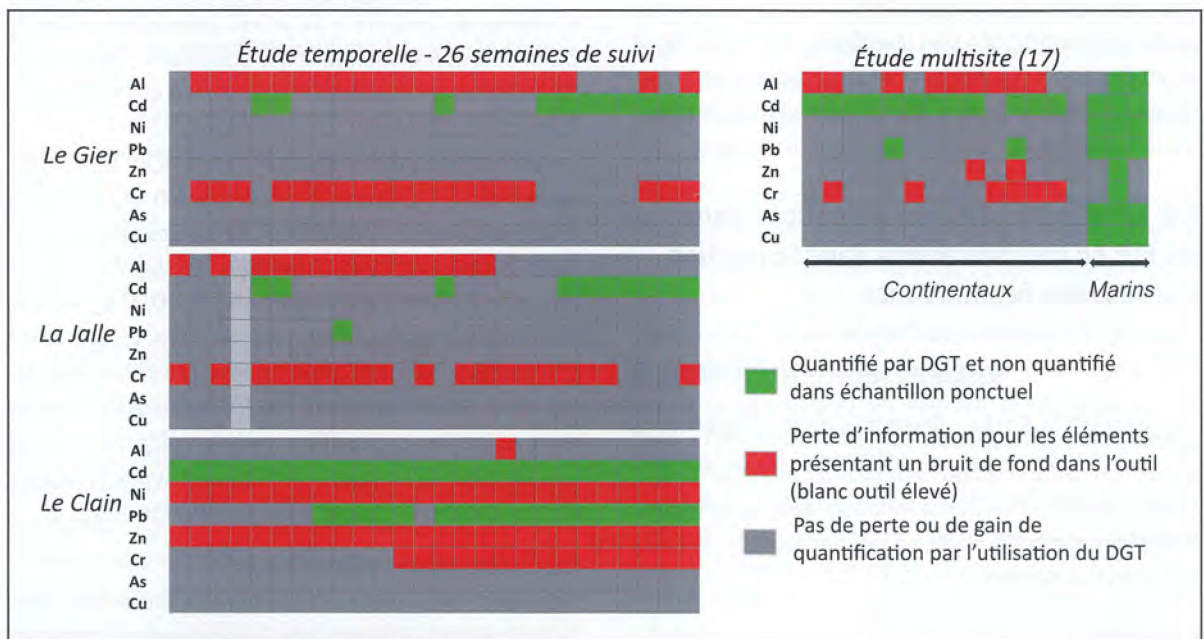
Avec les EIP, le gain (LQ ponctuel/LQ EIP) sur les limites de quantification (LQ disponibles dans le tableau II) est généralement élevé (jusqu'à un facteur 100 pour les DGT, 100 pour les Pocis et jusqu'à $2 \cdot 10^5$ pour les SR) par rapport à un échantillonnage ponctuel. À noter les cas de l'acide fénofibrique, l'azoxystrobine et l'atrazine déséthyl où les effets matrices sont plus importants avec les EIP que dans les eaux; ce qui conduit à des LQ moins avantageuses. Ce gain sur les LQ entraîne des fréquences de quantification des substances plus éle-

vées, en particulier pour les eaux marines (qui présentent des niveaux de contamination plus bas que les eaux continentales et pour lesquelles l'utilisation des EIP permet de s'affranchir plus aisément de la matrice salée), et pour les substances organiques (présentes à des niveaux de concentrations beaucoup plus bas que les métaux).

Pour les contaminants métalliques dans les échantillons ponctuels, les limites de quantification des méthodes mises en œuvre dans cette étude et plus généralement dans les programmes de surveillance sont satisfaisantes pour permettre une comparaison des teneurs mesurées avec une NQE ou un autre seuil écotoxicologique.

Avec les DGT, l'amélioration des fréquences de quantification est cependant limitée en milieu continental, au contraire du milieu marin (figure 1, étude multisite). Pour les trois sites de l'étude temporelle, le bilan est mitigé du fait de possibles contaminations métalliques des outils lors de leur conception ou de leur manipulation en laboratoire et/ou sur le terrain (paragraphe 1.3). Le bilan DGT est toutefois positif notamment pour le cadmium et pour le plomb (figure 1, étude temporelle).

Pour les contaminants organiques apolaires dans les échantillons ponctuels, les limites de quantification des méthodes mises en œuvre dans cette étude et plus généralement dans les programmes de surveillance sont généralement proches voire supérieures aux NQE/SPAS, empêchant l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau pour ces substances. Les LQ obtenues



DGT : *diffusive gradient in thin films*.

Figure 1. Gains et pertes de quantification des contaminants inorganiques par utilisation du DGT (pour 14 jours d'exposition) pour les études temporelle (à gauche) et spatiale (à droite)

avec les SR se sont révélées adéquates ($< NQE/3$) pour 23 contaminants sur les 25 disposant de valeurs de NQE dans les eaux continentales (et 21 contaminants sur 25 dans les eaux marines). Pour des composés tels que le chlorfenvinphos, les LQ atteintes avec les SR sont au minimum de l'ordre d'un facteur 100 en dessous des NQE en moyenne annuelle (NQE-MA). Il a même pu être observé jusqu'à trois ordres de grandeur entre les LQ et les NQE-MA pour les sommes de cyclodiènes et des DDT. Avec les SR, les LQ obtenues pour le TBT permettent la comparaison à la NQE-MA de 0,2 ng/L. Pour la cyperméthrine, le dichlorvos, la chlordécone et l'heptachlore, la NQE-MA n'est jamais atteinte avec l'échantillonnage ponctuel et parfois atteinte avec les SR (cyperméthrine et dichlorvos : atteinte dans les eaux continentales, mais pas dans les eaux marines, heptachlore et chlordécone : jamais atteinte dans les eaux continentales et marines). Au final, sur les 28 composés mesurés, 19 ont été quantifiés avec les SR avec une fréquence comprise entre 50 et 100%, alors que le ponctuel a seulement permis de quantifier huit d'entre eux, avec des fréquences inférieures à 10%.

Pour les 21 contaminants organiques semi-polaires présentant une NQE-MA dans les eaux continentales, 19 LQ Pocis et 18 LQ ponctuel répondent aux exigences de la surveillance chimique. Pour les 19 contaminants organiques semi-polaires avec une NQE-MA dans les eaux marines, 16 LQ Pocis et 12 LQ ponctuel répondent aux exigences de la surveillance chimique. Les fréquences de quantification de ces contaminants sont en moyenne de $49\% \pm 29\%$ avec les Pocis, contre $17\% \pm 24\%$ avec les ponctuels. La figure 2 illustre ce gain en nombre de contaminants quantifiés avec les Pocis. Pour chacun des trois sites de l'étude temporelle, sur 23 contaminants étudiés au total, entre quatre et dix ont été quantifiés par le Pocis alors qu'ils n'avaient pas été mis en évidence par l'échantillonnage ponctuel (résultat présenté en pourcentage dans la figure 2). A contrario, seuls trois contaminants ont été détectés uniquement via l'approche ponctuelle : azoxystrobine, atrazine déi-sopropyl, cyprodinil. Comme vu précédemment, la LQ Pocis de l'azoxystrobine est supérieure à la LQ ponctuel, ce qui explique que ce composé n'ait été détecté que par l'approche ponctuelle. En revanche pour les deux autres contaminants, un pic de contamination de faible intensité a été identifié lors du prélèvement ponctuel ; son intensité et/ou durée n'ont pas permis une détection par le Pocis.

L'utilisation des EIP se traduit par une augmentation des fréquences de quantification et permet donc de révéler la présence d'un plus grand nombre de contaminants qui ne sont habituellement pas détectés par échan-

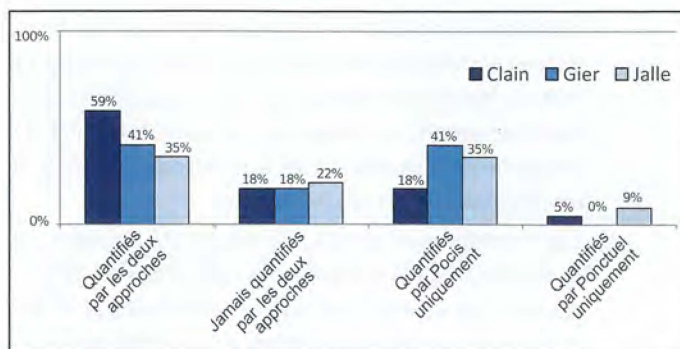
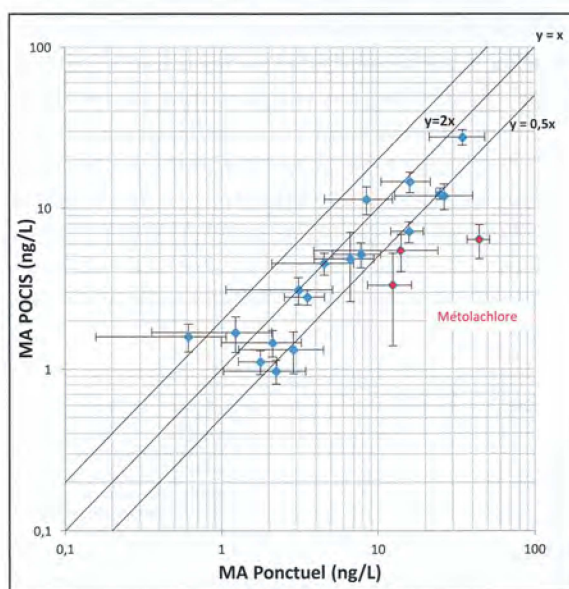


Figure 2. Proportion de 23 pesticides quantifiés par Pocis et/ou échantillonnage ponctuel au cours des études temporelles sur les sites du Clain, du Gier et de la Jalle

tillonnage ponctuel. Le diagnostic territorial avec les EIP est donc significativement plus efficace. Cette conclusion est à nuancer pour l'outil DGT, car les fréquences de quantification dans les eaux de surface continentales ont été très similaires avec l'échantillonnage ponctuel.

2.4. Incertitudes des moyennes annuelles (MA) et comparaison avec les NQE

Pour les pesticides mesurés sur les trois sites de l'étude temporelle, la figure 3 illustre la correspondance entre les valeurs des concentrations moyennes annuelles (MA) obtenues par prélèvement ponctuel et par Pocis.



Chaque point correspond à la MA de l'un de ces pesticides sur l'un des trois sites. MA avec fréquence de prélèvement de 14 jours et données $< LQ = 0$
 Figure 3. Projection graphique des moyennes annuelles (MA) Pocis en fonction des MA ponctuel (points) et leurs incertitudes élargies U associées (barres) pour les 14 pesticides quantifiés par les deux techniques sur au moins un des trois sites de l'étude temporelle

Une corrélation positive entre les mesures par Pocis et par Ponctuel a bien été mise en évidence sur une gamme de concentrations allant du ng/L jusqu'à plusieurs

dizaines de ng/L, avec plus de 80 % des MA Pocis situées entre 0,5 et 2 fois la valeur des MA ponctuel. Le métolachlore est en dehors des limites prédéfinies, vraisemblablement en raison de plusieurs forts pics de contamination captés par les échantillons ponctuels et intégrés (et donc lissés) par le Pocis.

Les incertitudes relatives sur la MA ont été estimées par la dispersion sur la moyenne des valeurs des suivis temporels. Ces incertitudes augmentent lorsque la fréquence de quantification diminue, et sont donc généralement plus supérieures avec les approches ponctuelles qu'avec les EIP. La figure 4 illustre cela pour les Pocis, dans le cas de prélèvements effectués tous les 14 jours. Pour les contaminants ayant été quantifiés en ponctuel, l'incertitude relative élargie se situe alors typiquement dans une gamme allant de 20 à 70 % en ponctuel, alors qu'elle est limitée à l'intervalle 10-25 % en Pocis. Ce gain tient à ce que la MA en Pocis est déterminée sur la base d'un plus grand nombre de valeurs individuelles significatives, la variabilité de chacune ayant de ce fait au final moins d'impact sur la valeur moyenne. Cette MA revêt une importance majeure puisque c'est elle qui est comparée aux NQE-MA disponibles (tableau II) pour l'évaluation du risque chimique chronique dans la DCE.

La comparaison des NQE-MA avec les MA de contaminants organiques mesurées par Pocis et échantillonnages ponctuels a été testée sur les sites du Clain, de la Jalle et du Gier. Les résultats sont cohérents et concluent généralement à un non-dépassement des NQE-MA, aussi bien avec l'échantillonnage Pocis qu'avec les ponctuels [MATHON et al., 2020]. On ne peut pas conclure sur le dépassement des NQE-MA

avec l'échantillonnage ponctuel pour le métazachlore (NQE-MA : 19 ng/L) et le cyprodinil (NQE-MA : 26 ng/L), alors que le gain sur les LQ avec le Pocis permet de conclure à un non-dépassement des NQE-MA. À noter que pour les contaminants organiques, la fraction EIP (Pocis ou SR) correspond à une fraction dissoute, cohérente avec les méthodes appliquées pour développer les NQE, alors que la fraction considérée dans la DCE pour les contaminants organiques est la fraction totale (dans une logique de principe de précaution, les contaminants adsorbés sur les matières en suspension (MES) sont aussi pris en compte dans la DCE).

La comparaison des résultats DGT avec les NQE-MA est plus complexe à interpréter. Les concentrations DGT représentent une fraction du dissous total, communément appelée fraction labile et qui correspond aux formes du métal (métal sous forme d'ions libres, petits complexes inorganiques ou organiques) susceptibles de diffuser au travers le gel diffusif (porosité de ~5 nm). Cette concentration mesurée par le DGT est donc, dans la majorité des cas, inférieure à celle obtenue après une simple filtration (à 0,45 µm). La figure 5 illustre les gammes de variations observées dans cette étude pour les ratios DGT/Ponctuel, pour différents métaux de la DCE. Chaque métal présente une gamme de variation qui lui est propre en fonction de sa spéciation dans la fraction dissoute. Ainsi à titre d'exemple, le cuivre étant connu pour avoir une forte affinité pour la matière organique, et donc susceptible d'être lié à des macromolécules ne diffusant pas au travers du gel diffusif, le pourcentage de sa concentration DGT par rapport à la concentration déterminée par échantillonnage ponctuel d'eau est faible (< 30 %). Cela suggère que le cuivre est peu labile

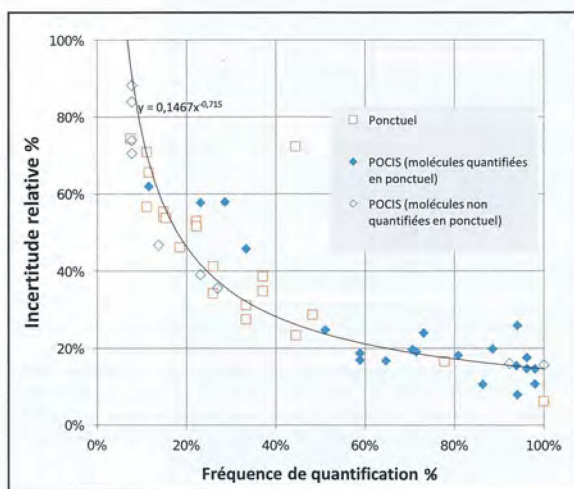
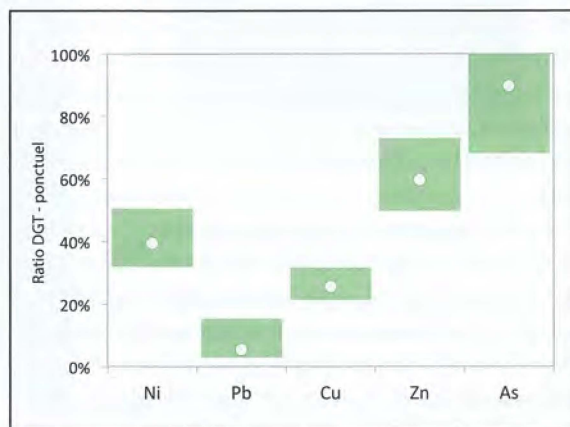


Figure 4. Influence de la fréquence de quantification (%) des pesticides sur les valeurs des incertitudes relatives associées aux moyennes annuelles (MA) (fréquence de prélèvement tous les 14 jours)



Les données proviennent de 85 ratios issus des campagnes temporelles et multisites. La distribution des données représente 50 % des données (entre le premier et le troisième quartile) ainsi que la médiane.

Figure 5. Rapports entre les concentrations DGT (en ng/L) et les moyennes des concentrations ponctuelles dissoutes (en ng/L) correspondantes pour le nickel (Ni), le plomb (Pb), le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et l'arsenic (As).

et donc potentiellement moins disponible vis-à-vis des organismes biologiques. En revanche, nous constatons le comportement inverse pour l'arsenic avec des concentrations DGT proches de la fraction dissoute totale (ratios > 70%), suggérant une forte disponibilité potentielle de cet élément.

Des modèles comme le *biotic ligand model* (BLM) ont été développés pour estimer la fraction des contaminants dissous susceptibles d'interagir avec les barrières biologiques. Cette modélisation des concentrations potentiellement disponibles pour les organismes aquatiques a notamment été testée pour le cuivre sur les sites temporels du Clain et du Gier. Ces résultats indiquent, d'une part, que la concentration du cuivre mesurée par DGT ne représente qu'environ 30% des concentrations ponctuelles et, d'autre part, que les concentrations labiles du cuivre estimées par le BLM sont plus en adéquation avec les concentrations en cuivre mesurées par DGT que les concentrations ponctuelles. Cette première approche, avec l'exemple du cuivre, montre tout l'intérêt de l'approche DGT dès lors que la surveillance des contaminants a pour objectif d'obtenir une concentration qui soit plus pertinente vis-à-vis des éventuels effets écotoxicologiques sur les organismes aquatiques.

L'intérêt de la fraction labile par rapport à la fraction dissoute pour une surveillance du type DCE en milieu continental reste donc encore à établir.

2.5. Dynamique temporelle de la contamination – volet temporel de la démonstration

Le suivi réalisé à l'aide des EIP a permis d'étudier la variabilité temporelle annuelle de la contamination chimique, en mettant en évidence des périodes distinctes de contamination selon les familles de contaminants. La totalité des dynamiques temporelles est disponible pour l'ensemble des contaminants suivis dans le rapport Aquaref [MATHON *et al.*, 2020].

La *figure 6* illustre l'intérêt de disposer d'outils sensibles comme les EIP pour appréhender la dynamique d'utilisation des substances, comme les pesticides, sur un bassin versant. La *figure 6a* présente le suivi temporel pour l'oxadiazon : le suivi temporel des mesures ponctuelles (carrés orange, le trait continu indiquant la LQ) montre que les teneurs ne dépassent jamais la LQ de 10 ng/L ; alors qu'il est possible de suivre plus en détail l'évolution des concentrations déterminées à partir des Pocis (tirets bleus) avec une probable période d'utilisation de ce pesticide en début d'été, avec de potentiels impacts pendant cette période.

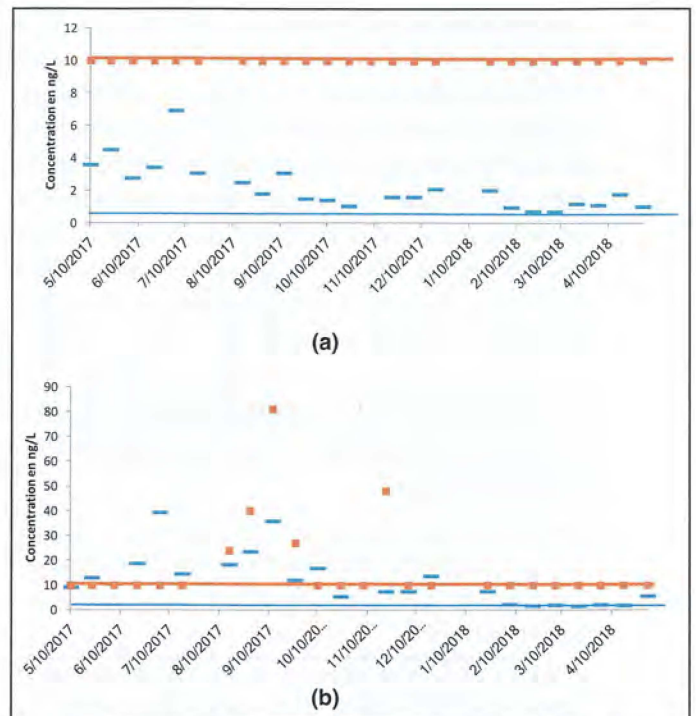


Figure 6. Représentation graphique des concentrations (en ng/L) de l'oxadiazon (a) et du tébuconazole (b), mesurées sur le site de la Jalle avec les Pocis (tiret bleu) et les ponctuels (carré orange) au cours des 26 campagnes temporelles. Le trait continu orange représente la limite de quantification (LQ) pour des analyses d'échantillons ponctuels et le trait continu bleu la LQ pour des analyses de Pocis

Dans l'exemple suivant (*figure 6b*), un pic d'utilisation du tébuconazole est mis en évidence par les deux approches à la fin de l'été 2017. Cependant le pic du début d'été n'a pu être observé que par l'utilisation des Pocis, peut-être du fait que ce pic de contamination était bref et n'a pas coïncidé avec les périodes de prélèvements en ponctuel. Inversement, une contamination brève et de faible intensité a été observée fin novembre avec l'échantillonnage ponctuel, mais cette contamination a été intégrée dans le temps par le Pocis.

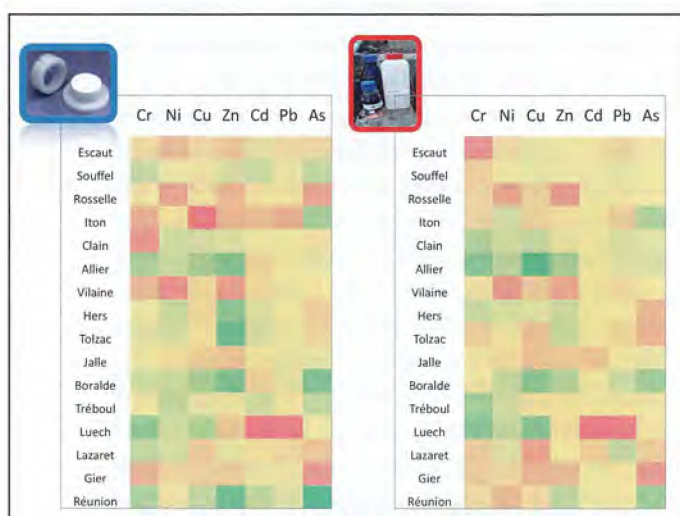
D'une façon générale, et comme illustré par ces deux dernières figures, les valeurs obtenues avec les Pocis pour les pesticides montrent que l'utilisation de la valeur par défaut LQ/2 (utilisée dans la surveillance chimique DCE) en cas de non-quantification d'un pesticide dans les échantillons ponctuels amène à surestimer significativement la véritable valeur de MA. Le caractère intégratif des EIP et le gain associé sur les limites et les fréquences de quantification induisent mécaniquement une forte diminution de l'impact sur la MA de la substitution des valeurs < LQ par la valeur arbitraire LQ/2. Cela est encore plus prononcé pour les contaminants organiques, car le gain EIP sur les LQ y est plus important. La variabilité temporelle des concentrations s'explique en partie par des périodes d'usage contrastées des

contaminants et par l'hydrologie des sites. Ainsi, outre l'utilisation d'EIP pour une meilleure intégration temporelle de la contamination, la surveillance chimique gagnerait en pertinence si les périodes des campagnes d'échantillonnage étaient planifiées en fonction de ces périodes d'usage des contaminants et aussi de l'hydrologie des cours d'eau (hautes eaux qui peuvent favoriser la détection des pollutions diffuses, versus basses eaux qui peuvent favoriser la détection des pollutions canalisées de type rejets de station d'épuration).

2.6. Évaluation de la contamination sur un large panel de sites – volet multisite de la démonstration

Les campagnes du volet multisite (une seule campagne par site) ont permis d'explorer avec les EIP un gradient de pressions chimiques dans différents contextes d'occupation des sols.

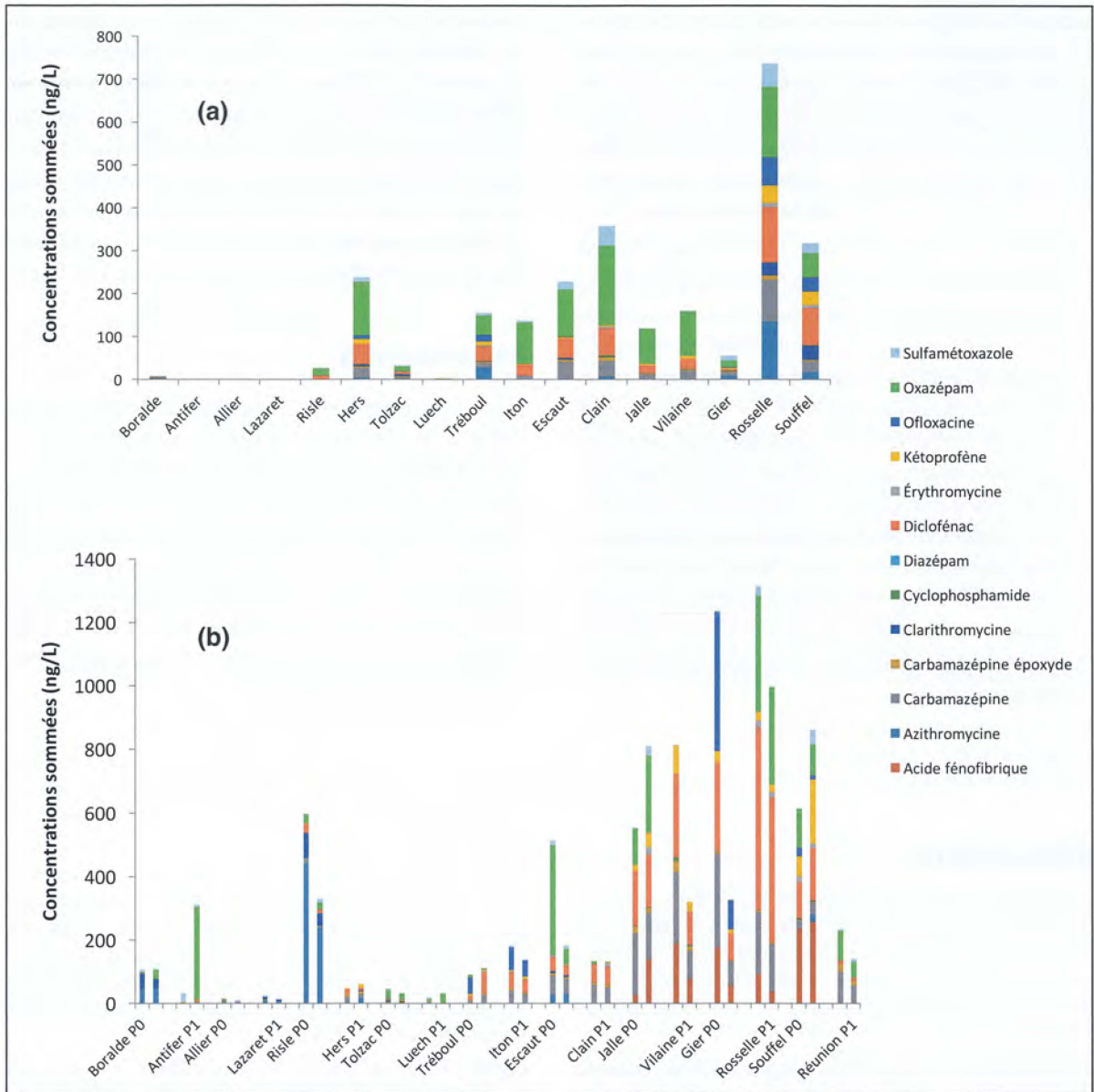
Pour les contaminants inorganiques, la représentation statistique par « carte d'intensité », appliquée sur chaque site (figure 7) montre que le classement des sites selon le niveau de contamination est similaire entre échantillonnage DGT et ponctuel. Cela suggère qu'il n'y a pas eu de pic de contamination et/ou que les fractions échantillonnées par le DGT sont globalement équivalentes ou corrélées à celles obtenues par un prélèvement ponctuel. Néanmoins, nous notons quelques différences de classements pour certains éléments (Cr, Cu et As) sur quelques sites (Escaut, Clain, Iton et Rosselle). Ces différences suggèrent l'intégration de pics de contaminations par les DGT et/ou une labilité particulière de ces contaminants sur ces sites.



Gradation de couleur pour les concentrations les moins intenses (vert) au plus intenses (rouge).
Figure 7. Cartes d'intensité pour les concentrations mesurées par DGT (à gauche) et par prélèvement ponctuel (à droite) pour Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb et As lors des campagnes du volet multisite

La figure 8 permet de représenter le gradient spatial de contamination pour les médicaments, avec de fortes différences intersites, notamment entre les sites marins ou forestiers (présentés à l'extrémité gauche de la figure), et à l'opposé les sites fortement anthropisés. Certains médicaments comme l'oxazépam, la carbamazépine, le diclofénac et le sulfaméthoxazole sont quantifiés sur les sites urbains à fortes concentrations (jusqu'à 187 ng/L pour l'oxazépam et 127 ng/L pour le diclofénac). De manière globale, et en particulier sur ces sites urbains, les concentrations totales (sommées pour tous les composés pharmaceutiques) sont plus élevées dans les échantillons ponctuels que dans les EIP (figure 8). Sur ces sites urbains, les composés pharmaceutiques sont rejetés dans les milieux principalement via les effluents de stations de traitement des eaux usées domestiques avec une variabilité horaire des concentrations en contaminants et un pic de contamination le matin [NELSON et al., 2011]. L'heure de nos prélèvements ponctuels correspond au pic probable de contamination dans le cours d'eau pour ces sites urbains (Rosselle, Souffel, Gier, Vilaine). Avec leur capacité à intégrer la contamination dans le temps, les Pocis ont tendance à lisser (moyenner) la contamination observée dans le milieu. Les concentrations déterminées à partir des Pocis ont donc tendance à être inférieures à celles déterminées à partir d'échantillons ponctuels. Ce manque de représentativité temporelle de l'échantillonnage ponctuel est d'autant plus préjudiciable que les sources de contamination sont soumises à des variations temporelles courtes comme sur les sites urbains (ex. variations journalières dans les rejets de station d'épuration); il est moins visible avec des contaminations plus stables dans le temps comme sur les sites agricoles (ex. variations saisonnières, rejets diffus tamponnés par des sols...).

Enfin, les SR ont permis de quantifier des pesticides interdits d'utilisation en France depuis longtemps, mais persistants dans l'environnement, tels que les DDT, les HCH, les endosulfans et certains cyclodiènes (dieldrine). Les SR ont aussi permis la détection de certains pesticides tels que l'aclofène, le biphényle, le chlorpyrifos, la cyperméthrine, ainsi que le diflufenicanil, la pendiméthaline et l'oxadiazon qui ont été trouvés sur plus d'un site sur deux. Pour ces trois derniers pesticides, aucune quantification n'a pu être faite par échantillonnage ponctuel. L'utilisation des SR a aussi permis de mettre en évidence la présence de TBT sur les sites continentaux, contrairement aux prélèvements ponctuels (qui ont montré la présence du TBT uniquement sur les sites marins). La plus-value apportée par ces EIP doit être à présent complétée par l'acquisition des constantes



P0 : prélèvement ponctuel lors du déploiement ; P1 : prélèvement ponctuel lors de la récupération des POCIS.

Figure 8. Somme des concentrations POCIS (a) et ponctuels (b) (en ng/L, > limite de quantification LQ) en composés pharmaceutiques mesurés des campagnes multisites

K_{pw} qui permettront de calculer des concentrations moyennes intégrées fiables.

Enfin, le classement des sites selon leurs niveaux et types de contamination, réalisé avec les données EIP, montre que la surveillance pourrait aussi être améliorée si la nature des contaminants à suivre était modulée en fonction de l'occupation des sols (pression agricole ou urbaine) dans les bassins versants.

Conclusion

Cette étude nationale de démonstration *in situ* a permis d'illustrer le potentiel des EIP à faire notablement progresser la surveillance chimique.

D'un point de vue pratique, l'utilisation des EIP permet une simplification des opérations de transport et de stockage par rapport à la surveillance chimique actuelle par prélèvements ponctuels d'échantillons d'eau tout en ayant des taux de récupération très élevés (97 %). Cependant, le déploiement d'EIP nécessite de multiplier le nombre de campagnes de terrain par deux (déploiement et récupération après 14 jours d'exposition). La conversion d'une concentration en masse de contaminants dans l'EIP à une concentration dans l'eau peut être considérée comme fiable pour une grande partie des contaminants, avec néanmoins des développements encore nécessaires selon les EIP et les

substances. Le gain sur les limites de quantification des EIP par rapport aux prélèvements ponctuels est élevé pour les SR, généralement élevé pour les Pocis à l'exception de quelques rares cas où l'effet matrice est plus important que dans les échantillons ponctuels, et élevé pour les DGT en milieu marin, mais relativement proches dans les eaux de surface continentales.

L'évaluation de la concentration MA avec les EIP et son incertitude associée a permis de montrer des bénéfices par rapport à l'utilisation des échantillons ponctuels (diminution de l'impact de substitution des valeurs < LQ, incertitudes relatives sur la MA équivalentes ou inférieures). La comparaison des NQE-MA avec les concentrations de contaminants organiques mesurées par Pocis et échantillonnages ponctuels conclut généralement au même état chimique. Excepté pour les contaminants présentant des NQE basses pour lesquels seul le Pocis permet de conclure sur l'état. La comparaison des résultats DGT avec les NQE-MA est plus complexe à interpréter et l'intérêt de la fraction labile versus fraction dissoute pour un diagnostic environnemental reste encore à établir.

Le suivi temporel a démontré l'intérêt de disposer d'outils sensibles comme les EIP pour mieux appréhender la dynamique d'utilisation des substances, comme les pesticides, sur un bassin versant. Enfin, le classement des sites selon leurs niveaux et types de contamination, réalisé avec les données EIP, montre que la surveillance pourrait aussi être améliorée si la sélection des contaminants à suivre était basée sur l'occupation des sols (pression agricole ou urbaine) dans les bassins versants.

Remerciements

Nous remercions l'Institut national de l'environnement industriel et des risques (Ineris) et les membres du comité de pilotage du réseau de surveillance prospective (RSP), en particulier les agences et offices de l'eau, pour leur soutien et leurs conseils sur le choix des sites étudiés, ainsi que pour les échanges pendant la réalisation du projet. Ce travail a été cofinancé par l'Office français de la biodiversité dans le cadre du RSP et aussi par les différents instituts membres d'Aquaref (www.aquaref.fr) : Inrae, BRGM, LNE, Ifremer.

Bibliographie

ALVAREZ D.A., PETTY J.D., HUCKINS J.N., JONES-LEPP T.L., GETTING D.T., GODDARD J.P., MANAHAN S.E. (2004) : « Development of a passive, *in situ*, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments ». *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*; 23(7) : 1640-8.

BERNARD M. (2019) : *Déploiement large échelle du Pocis pour l'évaluation de la contamination par les pesticides dans les eaux de surface : apports et complémentarité dans le cadre des réseaux de surveillance du bassin Adour-Garonne* [thèse]. Université de Bordeaux.

BERNARD M., BOUTRY S., LISSALDE S., GUIBAUD G., SAÛT M., REBILLARD J.P., MAZZELLA N. (2019) : « Combination of passive and grab sampling strategies improves the assessment of pesticide occurrence and contamination levels in a large-scale watershed ». *Science of the Total Environment*; 651(1) : 684-95.

CE (COMMISSION EUROPÉENNE) (2000) : Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 Establishing a Framework for Community Action in the Field of Water Policy. Off J L 2000; 327 :1-73. [22.12.2000].

CE (COMMISSION EUROPÉENNE) (2013) : Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy Text with EEA relevance (2013).

CE (COMMISSION EUROPÉENNE) (2015) : Commission Implementing Decision (EU) 2015/495/EC of 20 March 2015 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council (notified under document C (2015)) 1756. 3 p.

DABRIN A., GHESTEM J.P., UHER E., GONZALEZ J.L., ALLAN I.J., SCHINTU M., MONTERO N., BALAAM J., PEINERUD E., MIÈGE C., COQUERY M. (2016) : « Metal measurement in aquatic environments by passive sampling methods: Lessons learning from an *in situ* intercomparison exercise ». *Environmental Pollution*; 208 : 299-308.

DGT RESEARCH (2020) : *Diffusion Coefficients*. Disponible en ligne : <https://www.dgtresearch.com/diffusion-coefficients>

GUIBAL R., LISSALDE S., LEBLANC J., CLERIES K., CHARRIAU A., POULIER G., MAZZELLA N., REBILLARD J.-P., BRIZARD Y., GUIBAUD G. (2018) : « Two sampling strategies for an overview of pesticide contamination in an agriculture-extensive headwater stream ». *Environmental Science and Pollution Research*; 25(15) : 14280-93.

HEISS C., KÜSTER A. (2015) : In Response: A regulatory perspective on prioritization of emerging pollutants in the context of the Water Framework Directive. *Environmental Toxicology and Chemistry*; 34(10) : 2181-3.

MALAJ E., VON DER OHE P.C., GROTE M., KÜHNE R., MONDY C.P., USSEGLIO-POLATERA P., BRACK W., SCHÄFER R.B. (2014) : « Organic chemicals jeopardize the health of fre-

- shwater ecosystems on the continental scale ». *Proceedings of the National Academy of Sciences*; 111(26) : 9549-54.
- MATHON B., DABRIN A., ALLAN I., LARDY-FONTAN S., TOGOLA A., GHESTEM J.-P., TIXIER C., GONZALEZ J.-L., FERREOL M., DHERRET L., YARI A., RICHARD L., MOREIRA A., EON M., DELEST B., NOEL-CHERY E., EL MOSSAOUI M., ALASONATI E., STAUB P.-F., MAZZELLA N., MIÈGE C. (2020) : *Surveillance prospective – évaluation de la pertinence des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance réglementaire des milieux aquatiques - Rapport AQUAREF 2020 – 172 p + 20 annexes (149 p)*. Disponible en ligne : https://professionnels.ofb.fr/sites/default/files/pdf/documentation/Pollution/Rapport_RSP_Lot_E_VF_1120.pdf. Annexes disponibles en ligne : https://professionnels.ofb.fr/sites/default/files/pdf/documentation/Pollution/LotE_1_Annexes.pdf
- MAZZELLA N., COQUERY M., MIÈGE C., BERHO C., GHESTEM J.-P., TOGOLA A., GONZALEZ J.-L., TIXIER C., LARDY-FONTAN S. (2011) : *Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. Rapport Aquaref /Irstea*, 80 p. Disponible en ligne : https://professionnels.ofb.fr/sites/default/files/pdf/2011_054.pdf
- MIÈGE C., MAZZELLA N., YARI A., COQUERY M., TIXIER C., GONZALEZ J.-L., GHESTEM J.-P., TOGOLA A., LARDY-FONTAN S. (2015) : *Position du groupe Aquaref sur la question de l'utilisation des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour le prochain cycle de surveillance (2015-2021)*. Note complémentaire au rapport Aquaref 2014. Volets Eaux littorales et continentales, Irstea, 21p. Disponible en ligne : <https://hal.inrae.fr/hal-02605398/document>
- MORIN N., MIÈGE C., COQUERY M., RANDON J. (2012) : « Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (Pocis) in aquatic environments ». *TrAC Trends in Analytical Chemistry*; 36 : 144-75.
- MORIN N. (2013) : *Évaluation du Pocis (polar organic chemical integrative sampler) : domaine de validité et performances pour 56 contaminants organiques : application aux hormones, pharmaceutiques, alkyphénols, filtre UV et pesticides [thèse]*. Lyon 1.
- NELSON E.D., DO H., LEWIS R.S., CARR S.A. (2011) : « Diurnal variability of pharmaceutical, personal care product, estrogen and alkylphenol concentrations in effluent from a tertiary wastewater treatment facility ». *Environmental Science & Technology*; 45(4) : 1228-34.
- POSTHUMA L., BRACK W., VAN GILS J., FOCKS A., MÜLLER C., DE ZWART D., BIRK S. (2019) : « Mixtures of chemicals are important drivers of impacts on ecological status in European surface waters ». *Environmental Sciences Europe*; 31(1) : 71.
- POULIER G., LISSALDE S., CHARRIAU A., BUZIER R., CLERIES K., DELMAS F., MAZZELLA N., GUIBAUD G. (2015) : « Estimates of pesticide concentrations and fluxes in two rivers of an extensive French multi-agricultural watershed: application of the passive sampling strategy ». *Environmental Science and Pollution Research*; 22(11) : 8044-57.
- RUSINA T.P., SMEDES F., KOBLIZKOVA M., KLANOVA J. (2010) : « Calibration of silicone rubber passive samplers: experimental and modeled relations between sampling rate and compound properties ». *Environmental Science & Technology*; 44(1) : 362-7.
- SCHWARZENBACH R.P., ESCHER B.I., FENNER K., HOFSTETTER T.B., JOHNSON C.A., VON GUNTEN U., WEHRLI B. (2006) : « The challenge of micropollutants in aquatic systems ». *Science*; 313(5790) : 1072-7.
- SMEDES F., BOOIJ K. (2012) : *Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers*. ICES Techniques in Marine Environmental Sciences; 52. Disponible en ligne : [https://www.ices.dk/sites/pub/Publication%20Reports/Techniques%20in%20Marine%20Environmental%20Sciences%20\(TIMES\)/TIMES52.pdf](https://www.ices.dk/sites/pub/Publication%20Reports/Techniques%20in%20Marine%20Environmental%20Sciences%20(TIMES)/TIMES52.pdf)
- STAUB P.F., DULIO V., GRAS O., PERCEVAL O., AIT-AÏSSA S., AMINOT Y., BUDZINSKI H., LARDY-FONTAN S., LESTREMAU F., MIÈGE C., TOGOLA A., VULLIET E., MUNSCY C. (2019) : « A prospective surveillance network for improved identification of contaminants of emerging concern (CECs) and testing of innovative monitoring tools in France ». *Norman Bulletin*; 6 : 21-4.
- VRANA B., KLUČÁROVÁ V., BENICKÁ E., ABOU-MRAD N., AMDANY R., HORÁKOVÁ S., DRAXLER A., HUMER F., GANS O. (2014) : « Passive sampling: an effective method for monitoring seasonal and spatial variability of dissolved hydrophobic organic contaminants and metals in the Danube river ». *Environmental Pollution*; 184, 101-112.
- WANG R., BILES E., LI Y., JUERGENS M.D., BOWES M.J., JONES K.C., ZHANG H. (2020) : « *In situ* catchment scale sampling of emerging contaminants using diffusive gradients in thin films (DGT) and traditional grab sampling: a case study of the River Thames, UK ». *Environmental Science & Technology*; 54(18) : 11155-64.
- ZHANG H., DAVISON W. (1995) : « Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the *in situ* measurement of trace metals in aqueous solution ». *Analytical Chemistry*; 67(19) : 3391-400.