

Les échantillonneurs intégratifs passifs comme outils de diagnostic des contaminations par les micropolluants

Mots-clés : échantillonnage, contamination, pesticides, substances pharmaceutiques

Type d'outil	Milieux étudiés	Disciplines mobilisées	Destinataires
-Outil de mesure / d'échantillonnage	-Cours d'eau	-Métrologie -Chimie	-Gestionnaires de milieu -Bureaux d'études -Laboratoires d'analyses

OBJECTIFS

Réaliser des mesures chimiques « intégrées » dans le temps, pour améliorer le diagnostic de la contamination spatio-temporelle d'un milieu aquatique en micropolluants.

L'ESSENTIEL

En permettant d'obtenir une concentration moyennée sur une durée d'exposition, les échantillonneurs intégratifs passifs pallient certaines lacunes des échantillonnages ponctuels et permettent d'améliorer le diagnostic de la contamination d'un milieu.

CONTENU DE L'OUTIL

Les échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) font partie de la **boîte à outils à visée opérationnelle d'indicateurs chimiques et biologiques**, développée dans le cadre d'un projet piloté par INRAE avec le soutien de l'OFB (Plan Ecophyto), pour évaluer l'impact des produits phytosanitaires dans les cours d'eau (*in situ*).

Ce sont des outils de petite taille (2 à 10 cm de diamètre), qui permettent d'obtenir une concentration en contaminant dans l'eau « intégrée » dans le temps, c'est-à-dire moyennée sur la durée d'exposition. Ils sont plongés dans le milieu à échantillonner pendant quelques jours à quelques semaines, puis analysés en laboratoire. Le terme « passif » signifie que l'échantillonnage se fait par diffusion chimique passive, c'est-à-dire sans apport d'énergie et en continu. Il existe différents types d'EIP suivant la nature et les propriétés physico-chimiques des polluants que l'on veut capter. INRAE a plus spécifiquement travaillé sur les échantillonneurs **TSP, POCIS et POCIS max**, particulièrement adaptés au suivi de la contamination par les micropolluants organiques (pesticides, substances pharmaceutiques).

AVANTAGES	INCONVENIENTS
+ Mesure intégrative : meilleure représentativité temporelle de la contamination que l'échantillonnage ponctuel. + Mesure plus sensible que les mesures ponctuelles. + Détection de substances « fugaces » difficiles à échantillonner avec un prélèvement ponctuel. + Facilité de transport et de conservation.	- Nécessité de disposer de données de calibration spécifiques à chaque polluant et à chaque outil. - Influence des conditions du milieu (vitesse du courant, température) sur l'accumulation des polluants, qui peut parfois biaiser les résultats obtenus. - Il n'existe pas d'EIP universel permettant de capter tous les types de polluants.

MISE EN ŒUVRE

Moyens humains

- Préparation, pause et retrait de l'EIP rapide (30 min maximum pour chaque étape)

Compétences

- Pas de compétences spécifiques pour la mise en place de l'EIP (suivre le protocole)
- Chimie : analyse de traces et traitement des résultats

Matériel

- EIP : commercialisé et prêt à l'emploi (POCIS) ou fabriqué par un laboratoire de recherche (TSP et POCIS Max)
- Dispositif de fixation
- Laboratoire équipé d'une chromatographie couplée à la spectrométrie de masse

Coût

- Echantillonneur passif (10 à 20 €)
- Analyse : même coût qu'une analyse de micropolluants dans l'eau (environ 100 € pour une famille)

CONTEXTE

Les données recueillies dans le cadre de la surveillance imposée par la **Directrice Cadre sur l'Eau (DCE)** fondent la connaissance de l'état des eaux et des impacts des activités humaines. La pertinence et l'efficacité des plans d'actions des gestionnaires (programmes de mesures) dépendent en partie de cette connaissance. Or, malgré un effort d'analyses sans précédent, ces données souffrent encore d'un **manque de représentativité**.

En effet, les échantillonnages ponctuels des suivis DCE sont réalisés à intervalles relativement espacés (≥ 1 mois) : ils ne rendent donc que partiellement compte de la diversité des molécules présentes et des fluctuations des concentrations en contaminants au cours du temps et peuvent conduire à une appréciation biaisée de la contamination du milieu. Ceci est particulièrement vrai pour les produits phytosanitaires, qui représentent plus de la moitié des paramètres recherchés et dont la concentration dans le milieu est très variable en fonction des périodes de traitement et de la pluviométrie.

En permettant **un échantillonnage en continu** sur leur durée d'immersion dans le milieu, les EIP permettent de pallier ces lacunes et d'améliorer le diagnostic des contaminations.

PRINCIPES

Le choix du type d'EIP

Les EIP sont composés d'une phase réceptrice pour capter les contaminants, éventuellement entourée d'une membrane pour la protéger lors du déploiement dans le milieu. Leur fiabilité et leurs conditions de mise en œuvre ont été testées **pour une sélection de substances phytosanitaires** dans le cadre du projet *Impact-CE* afin de répondre aux besoins des gestionnaires de bassins-versants :

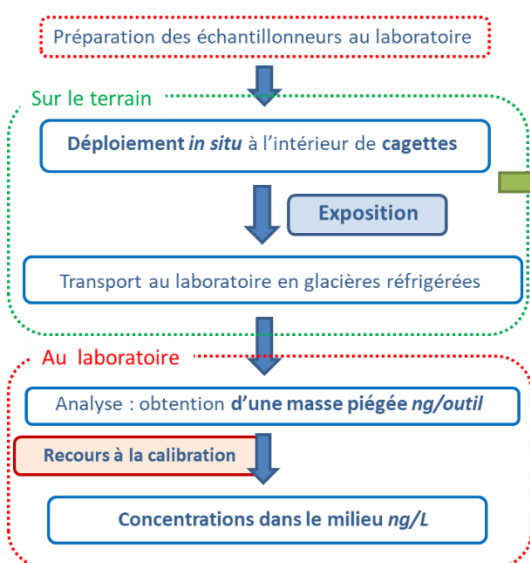
Echantillonneur passif	Durée d'immersion	Propriétés	Molécules ciblées	Avis des opérationnels du projet Impact-CE
TSP 	Une ou deux semaines	Bâtonnet en silicone modifiée capable de retenir toute substance hydrophobe à moyennement hydrophile	<i>23 pesticides calibrés et mesurés dans le projet Impact-CE</i> Réactif aux variations rapides de concentrations donc adapté aux produits plus difficile à échantillonner par suivi ponctuel comme les insecticides	 Intérêt perçu pour l'outil par les opérationnels du projet
POCIS 	Entre deux et quatre semaines	Deux membranes insérant un polymère capable de retenir toute substance faiblement à moyennement hydrophobe	<i>41 pesticides calibrés et mesurés dans le projet Impact-CE</i> Adapté à la plupart des herbicides et des fongicides	 Intérêt perçu pour l'outil par les opérationnels du projet
POCIS-MAX 	Entre deux et quatre semaines	Similaire au POCIS mais avec un polymère capable de retenir des substances plus hydrophiles	<i>17 pesticides calibrés et mesurés dans le projet Impact-CE</i> Permet de capter certains herbicides plus hydrophiles mais aussi des métabolites	 Intérêt perçu pour l'outil par les opérationnels du projet

Si l'objectif est de détecter une large gamme de polluants aux propriétés physico-chimiques diversifiées, il est possible d'utiliser plusieurs types d'EIP en même temps dans le cours d'eau.

Etapas de mise en œuvre

De la préparation des EIP à la détermination des concentrations dans l'eau, un gestionnaire de milieu qui souhaite utiliser ces outils doit passer par plusieurs étapes, résumées ci-après.

Etapes de mise en œuvre



Comment les mettre en œuvre sur le terrain ?

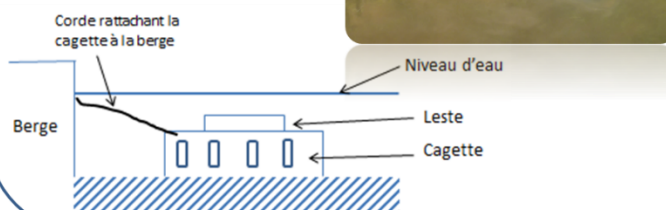
La mise en œuvre au sein de cagettes arrimées à la berge et lestées permet de :

- Protéger les échantillonneurs (débris...)
- Faciliter le recours combiné à plusieurs outils.

La hauteur d'eau minimale requise pour l'installation est de **20 cm**.

Ce qu'il faut éviter

- Les zones d'eau stagnante
- La mise hors d'eau
- L'ensablement de la cagette



Traitement et interprétation des résultats

L'analyse des micropolluants captés n'est pas plus compliquée que pour un échantillon d'eau. En revanche, le traitement des résultats est plus délicat. Il s'agit en effet de passer d'une « masse de polluant piégée par l'EIP » (ng/outil) à une « concentration moyenne de polluant dans le milieu pendant la durée d'exposition » (ng/L). Pour ce faire, il est nécessaire de recourir à **des données de calibration**, spécifiques à chaque couple micropolluant/EIP : lorsqu'elles existent, ces données sont mises à disposition par les laboratoires de recherche pour tous les utilisateurs potentiels. Si ces données ne sont pas disponibles, il faut :

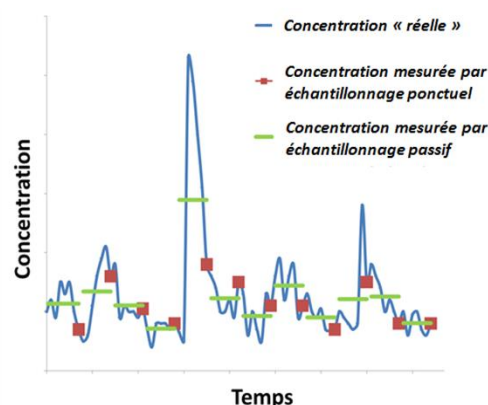
- soit réaliser une étape de calibration préalable (qui est relativement complexe à mettre en œuvre) ;
- soit interpréter les informations en comparant la masse de micropolluant captée entre deux points de prélèvement ou en regardant simplement la présence/absence d'un polluant (qualitatif).

Applications

Les EIP n'ont pas vocation à remplacer les suivis ponctuels qui donnent une vision instantanée quantitative de la contamination. Mais grâce à leur capacité d'intégration temporelle, les EIP livrent une information plus représentative de la contamination en termes :

- **d'évolution de la concentration moyenne dans le temps** : ce qui en fait des outils robustes pour hiérarchiser des bassins contributifs à une contamination ou pour rendre compte d'évolutions interannuelles ;
- **de substances présentes** : sur le bassin de l'Ardières (Beaujolais), les EIP ont permis de détecter une 20^{aine} de pesticides non repérés dans l'échantillon ponctuel (substances fugaces mobilisées uniquement en cas de crue, substances en très faible concentration, etc.).

Illustration de la différence d'information entre prélèvement ponctuel et échantillonnage passif :



Ce type d'approche est également appliqué à d'**autres substances** telles que les substances pharmaceutiques (exemples d'applications de POCIS et TSP dans les projets ZABR *Pharma BV* et *CommuSed*).

PERSPECTIVES ET PRECONISATIONS

Les travaux de recherche actuels visent à développer l'EIP « idéal » : facile d'utilisation, de petite taille (pour faciliter son déploiement), sans membrane (pour être réactif en cas de pic de pollution très court) et pouvant capter une large gamme de micropolluants. INRAE travaille également à enrichir sa « boîte à outils » d'indicateurs chimiques et biologiques pour la rendre plus adaptée aux besoins des gestionnaires de milieux.

PERSONNES RESSOURCES

Christelle MARGOUM

INRAE - Riverly

Equipe LAMA

christelle.margoum@inrae.fr - Tél : 04 72 20 87 11

Véronique GOUY BOUSSADA

INRAE - Riverly

Equipe Pollutions Diffuses

veronique.gouy@inrae.fr - Tél : 04 72 20 87 94

DOCUMENT(S) SOURCE

Site de INRAE – Développement d'outils intégratifs passifs et de biomonitoring pour mieux mesurer la qualité de l'eau : vidéo, podcasts et infographies – Page publiée le 4 août 2020 - <https://www.inrae.fr/actualites/developpement-doutils-integratifs-passifs-biomonitoring-mieux-mesurer-qualite-leau>

Véronique Gouy, INRAE et Jérémy Jabiol, HYFE - Rapport final du projet Impact-CE « Développement et transfert aux opérationnels d'outils intégratifs de mesure chimique et biologique au sein des cours d'eau pour le suivi de l'impact des pratiques agricoles et de leur évolution » - INRAE - 167p., 2021

IRSTEA – Fascicule « Des outils intégratifs chimiques et biologiques pour mesurer l'impact des produits phytosanitaires sur les cours d'eau » - novembre 2015

AUTEUR(S)

Christelle Margoum, Alexis Martin (TSP)

STRUCTURE(S) PORTEUSE(S) DE L'OUTIL

Pour les TSP : INRAE Riverly, Equipe LAMA

SITES ET OBSERVATOIRES DE LA ZABR MOBILISES

Le site Ardières-Morcille, l'observatoire des lacs alpins, le site « rivières cévenoles »

THEMATIQUES ZABR ABORDEES

Flux polluants, Ecotoxicologie, Ecosystèmes (FPEE)

PROJET(S)

Cet outil a été développé dans le cadre de plusieurs projets successifs, notamment :

- **Impact-CE** : « Développement et transfert aux opérationnels d'outils intégratifs de mesure chimique et biologique au sein des cours d'eau pour le suivi de l'impact des pratiques agricoles et de leur évolution » financé dans le cadre du plan Ecophyto II (OFB et Ministères chargés de l'environnement et de l'Agriculture) ;
- **PHARMA BV** : « Origine et devenir des contaminants PHARMAceutiques dans les Bassins Versants agricoles », financé dans le cadre de l'accord cadre ZABR-Agence de l'Eau (2017-2018)
- **CommuSed** : « Etude structurelle et fonctionnelle des communautés naturelles microbiennes et d'invertébrés du sédiment pour évaluer la qualité écologique de milieu lotiques soumis à une contamination chimique », financé dans le cadre de l'accord cadre ZABR-Agence de l'Eau (2017-2019)

BIBLIOGRAPHIE

Le Dréau M., Chaumot A., Foulquier A., François A., Geffard O., Margoum C., Pesce S., Martin C., Mazzella N., Gouy V., 2015. Outils intégratifs pour évaluer l'impact des pratiques phytosanitaires sur les cours d'eau. *Innovations Agronomiques* 46, 51-61.

Martin, A., 2016. Développement de matériaux innovants à base d'élastomère de silicone pour l'échantillonnage passif de pesticides dans les eaux de surface et de subsurface. PhD Thesis, Université Claude Bernard Lyon I.

Martin, A.; Margoum, C.; Coquery, M.; Randon, J., 2016. Combination of sorption properties of polydimethylsiloxane and solid-phase extraction sorbents in a single composite material for the passive sampling of polar and apolar pesticides in water. *J. Sep. Sci.* 39, (20), 3990-3997.

Mathon, B.; Togola, A.; Mazzella, N.; Lardy-Fontan, S.; Dabrin, A.; Allan, I.; Ghestem, J. P.; Tixier, C.; Gonzalez, J. L.; Dherret, L.; Yari, A.; Richard, L.; Moreira, A.; Eon, M.; Delest, B.; Noel-Chery, E.; El Mossaoui, M.; Alasonati, E.; Miège, C., 2017. Surveillance prospective – évaluation de la pertinence des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance des milieux aquatiques – Campagnes in situ mises en oeuvre - Rapport AQUAREF; 23p.

Miege, C.; Mazzella, N.; Allan, I.; Dulio, V.; Smedes, F.; Tixier, C.; Vermeirssen, E.; Brant, J.; O'Toole, S.; Budzinski, H.; Ghestem, J. P.; Staub, P. F.; Lardy-Fontan, S.; Gonzalez, J. L.; Coquery, M.; Vrana, B., 2015. Position paper on passive sampling techniques for the monitoring of contaminants in the aquatic environment - Achievements to date and perspectives. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 8, 20-26.

Site : www.aquaref.fr