Mode Opératoire pour l'utilisation d'échantillonneurs passifs

Projet ATTENA – Phase 2

Janvier 2013

Étude réalisée pour le compte de l'ADEME par F. Quiot (INERIS) et C. Berho (BRGM) avec la participation de J. Michel, O. Bour et M. Lemoine (INERIS) et A. Togola (BRGM)

Coordination technique : Yves Duclos – Service Friches Urbaines et Sites pollués (SFUSP) – Direction Villes et Territoires Durables (DVTD) – ADEME (Angers)

ADEME
Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

RAPPORT FINAL

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier l'ADEME (convention n°0572C0064), ArcelorMittal Real Estate France, Rhodia et Total pour le soutien financier du projet. Nos remerciements vont également aux membres du Groupe d'Utilisateurs du projet ATTENA, pour l'aide qu'ils ont apporté à l'élaboration du protocole ATTENA, ainsi qu'aux membres du comité scientifique pour leur disponibilité et leur contribution à la rédaction des modes opératoires.

DRAFT - V2

En français :

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par la caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

En anglais:

Any representation or reproduction of the contents herein, in whole or in part, without the consent of the author(s) or their assignees or successors, is illicit under the French Intellectual Property Code (article L 122-4) and constitutes an infringement of copyright subject to penal sanctions. Authorised copying (article 122-5) is restricted to copies or reproductions for private use by the copier alone, excluding collective or group use, and to short citations and analyses integrated into works of a critical, pedagogical or informational nature, subject to compliance with the stipulations of articles L 122-10 – L 122-12 incl. of the Intellectual Property Code as regards reproduction by reprographic means.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS **2**

SOMMAIRE **3**

LISTE DES FIGURES **4**

LISTE DES TABLEAUX **5**

LISTE DES ANNEXES **6**

PREAMBULE **7**

RESUME **9**

1. Introduction **11**

2. Etat de l'art de la technique **12**

2.1 CHAMP D'APPLICATION 12

2.2 GENERALITES 16

2.3 DEFINITIONS ET PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT 21

3. Principes de mise en oeuvre **22**

3.1 DEMARCHE PROPOSEE ET PREREQUIS 22
3.1.1 Avant le déploiement du dispositif 22
3.1.2 Pendant le déploiement 23
3.1.3 Au cours de l'interprétation des données acquises 23
3.1.4 Conservation/transport/analyse 24

3.2 AVANTAGES / LIMITATIONS 25

4. Illustrations / points clés **26**

4.1 APPLICATION SUR LE SITE 1BIS ATTENA 26
4.1.1 Test des dosimètres en céramique 26
4.1.2 Test des PDB 29

4.2 APPLICATION SUR LE SITE 2 ATTENA 33
4.2.1 Test des PDB 33
4.2.2 Test des SPMD 35

4.3 APPLICATION SUR LE SITE 3BIS ATTENA 44

4.4 APPLICATION SUR D'AUTRES SITES (HORS ATTENA) 47

5. Eléments de coûts et bénéfices associés **48**

Bibliographie **50**

DRAFT - V2

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Illustration d'un dispositif d'échantillonnage passif introduit au sein d'une nappe (ex. 3 niveaux investigués) 14

Figure 2 : Illustration d'un dispositif de prélèvement d'eau souterraine par pompe immergée ... 15

Figure 3 : Illustration des flux horizontaux et laminaires considérés comme représentatifs de l'eau souterraine locale (d'après Vroblesky, D.A. ; Hyde, W.T. 1997) 16

Figure 4 : Nombre de publications sur l'application d'échantillonneurs passifs parues entre 1999 et mi-2009 (Zabiegala et al., 2010) 17

Figure 5 : Principaux milieux d'application d'échantillonneurs passifs utilisés pour la mesure de la qualité de différents compartiments de l'environnement entre 1999 et mi-2009 (Zabiegala et al., 2010) 17

Figure 6 : Moyens par lesquels les échantillonneurs passifs ont été connus par les personnes ayant répondu au questionnaire (plusieurs réponses possibles) 18

Figure 7 : Modes de fonctionnement des échantillonneurs passifs 21

Figure 8 : Importance de la phase de réception dans le cadre du régime de capture des composés 22

Figure 9 : Vue en coupe d'un dosimètre en céramique et de sa cage pour la surveillance des eaux souterraines (INERIS, 2011a). 26

Figure 10 : Localisation des ouvrages de surveillance (fin 2009, site 1bis)Afin que la masse retenue soit détectable lors de l'analyse, les échantillonneurs ont été laissés en place pendant 6 mois pour les piézomètres les moins contaminés (Pz10, Pz11, Pz12 et Pz13) et durant 1,5 mois pour les piézomètres les plus contaminés (Pz6, Pz7). 27

Figure 11 : Profil vertical de concentration sur Pz10 28

Figure 12 : PBD testé par le BRGM 30

Figure 13 : Comparaison des concentrations obtenues pour l'ensemble des composés recherchés avec PDB et sur des prélévements d'eau classiques (sur 7 piézomètres) 31

Figure 14 : Illustration des concentrations en COHV obtenues à l'aide de PDB (p pour « echantillonnage passif ») et de prélévements multi-niveaux 31

Figure 15 : Comparaison des concentrations obtenues à l'aide de PDB et de prélévements multi-niveaux (ZOOM) 32

Figure 16 : Localisation des ouvrages de surveillance (PZN et PZS) PZ 1 étant à l'extérieur du site (site 2) 33

Figure 17 : Comparasion des concentrations en BTEX obtenues à l'aide de PDB et sur prélevement d'eau 34

Figure 18 : Déploiement des SPMD par le BRGM 36

Figure 19 : Comparaison des concentrations moyennes en fluoranthène et phénanthrène dans l'eau au cours du mois d'exposition estimées à l'aide des SPMD avec des mesures classiques réalisées sur des échantillons d'eau prélevés à la même profondeur (PZS) 37

Figure 20 : Comparaison des concentrations moyennes en fluorène et pyrène dans l'eau au cours du mois d'exposition estimées à l'aide des SPMD avec des mesures classiques réalisées sur des échantillons d'eau prélevés à la même profondeur (PZS) 38

Figure 21 : Concentration moyenne en HAPs au cours des 21 jours d'exposition estimées à l'aide des SPMD en haut et bas de colonne 39

DRAFT - V2

Figure 22 : Concentrations en HAP mesurées sur des échantillons d'eau (avec préleveur de niveau) par LC/UV/fluorescence 39

Figure 23 : SPMD après exposition en bas de colonne (Pz1) 40

Figure 24 : Comparaison des concentrations moyennes dans l'eau au cours du mois d'exposition estimées à l'aide des SPMD (avec les 2 mesures ponctuelles réalisées sur des échantillons d'eau prélevés à la même profondeur (Pz1 haut de colonne) 41

Figure 25 : Comparaison des concentrations moyennes dans l'eau au cours du mois d'exposition estimées à l'aide des SPMD avec les 2 mesures ponctuelles réalisées sur des échantillons d'eau prélevés à la même profondeur (PZ1 bas de colonne) 42

Figure 26 : Localisation des ouvrages de surveillance (2010, site 3bis)..... 44

Figure 27 : Comparaison des concentrations obtenues pour l'ensemble des composés recherchés avec PDB et prélevement d'eau avant purge au retrait des échantillonneurs (de l'ordre de 60 mesures)..... 45

Figure 28 : Comparaison des concentrations obtenues pour l'ensemble des composés recherchés avec PDB et prélevement d'eau après purge au retrait des échantillonneurs (de l'ordre de 60 mesures)..... 45

Figure 29 : Concentrations obtenues avec les PDB à deux profondeurs 46

Figure 30 : Diagaphie sur PZ10 46

Figure 31 : Accumulation dans l'échantillonneur en fonction du temps 59

Figure 32 : Evolution des concentrations dans l'échantillonneur 60

Figure 33 : Système de déploiement des SPMD (eau de surface) 60

Figure 34 : Configuration et vue en coupe du dosimètre en céramique. 63

Figure 35 : Profil de concentration et flux dans un dosimètre rempli d'eau saturée (a), et rempli d'un matériau adsorbant sec (b) (Martin et al., 2001). 64

Figure 36 : Vue en coupe d'un dosimètre en céramique et de sa cage pour la surveillance des eaux souterraines (Martin et al., 2001) 65

Figure 37 : Mise en place d'une série de dosimètres en céramique dans un puits de surveillance66

Figure 38 : Configuration d'un système de prélèvement Sorbicell (Grøn, C., 2009) 71

Figure 39 : Composants d'une cartouche d'échantillonneur passif Sorbicell (Grøn, C., 2009). . 72

Figure 40 : Produits standard Sorbicells à utiliser en fonction de la durée de prélèvement et de la profondeur 74

DRAFT - V2

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Champ d'application des échantillonneurs passifs / cadre de l'étude de l'impact potentiel ou avéré d'un site pollué sur les eaux souterraines (d'après Tableau 2 modifié, INERIS 2011d)..... 13

Tableau 2 : Résultats de l'échantillonage mené en octobre 2009 par une méthode classique en Pz10 (pompe immergée) 29

Tableau 3 : Ratio entre les Concentrations obtenues à l'aide de PDB et de prélévements multi-niveaux 32

Tableau 4 : Eléments de coûts à considérer pour la préparation et la mise en œuvre (à titre indicatif, € HT)..... 48

Tableau 5 : Bénéfices potentiels des dispositifs passifs par rapport à des techniques de prélèvement dites « classiques » 49

Tableau 6 : Composés testés en laboratoire pour l'utilisation des PDB (Vroblesky, D.A. ; Campbell, T.R. 2001)..... 55

Tableau 7 : Temps minimum d'échantillonnage requis pour atteindre les limites de détection spécifiques de certains composés avec un dosimètre en céramique..... 66

Tableau 8 : Description technique des cartouches Sorbicells (d'après Sorbisense). 72

Tableau 9 : Liste des Composés Organiques Volatils mesurés par le Sorbicell..... 75

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES SUR LES PDB..... 53

Annexe 2 INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES SUR LES SPMD..... 57

Annexe 3 INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES SUR LES DOSIMETRES EN CERAMIQUE 61

Annexe 4 INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES SUR LES SORBICELLS 69

DRAFT - V2

PREAMBULE

Le projet de recherche ATTENA a été coordonné par le BRGM, avec un partenariat public (ADEME, l'INERIS) et privé (l'APESA, ArcelorMittal Real Estate France, BURGEAP, Rhodia et TOTAL). Le rôle de chacun des partenaires du projet est présenté dans le tableau ci-dessous.

Organisme	Rôle dans le projet ATTENA
ADEME	Suivi scientifique du projet
BRGM	Coordination du projet ; Responsable du protocole ATTENA, de l'application du protocole ATTENA sur les sites 2 (HAP) et 3 (hydrocarbures pétroliers), des modes opératoires consacrés aux outils géophysique et isotopique, participation aux modes opératoires analyse de gaz et capteurs passifs
APESA	Responsable de la communication du projet et coordination des travaux du groupe utilisateur
ArcelorMittal Real Estate France	Mise à disposition du site 2. Participation à l'élaboration du protocole et à son application sur le site 2.
BURGEAP	Mise à disposition du site 1. Participation à l'élaboration du protocole ATTENA. Responsable de l'application des guides Macaoh sur le site 1 (solvants chlorés)
INERIS	Participation à l'élaboration du protocole ATTENA ; responsable de l'application du protocole ATTENA sur le site 1 (solvants chlorés) ; responsable des modes opératoires analyse de gaz et capteurs passifs
RHODIA	Participation à l'élaboration du protocole ATTENA
TOTAL	Mise à disposition du site 3. Participation à l'élaboration du protocole et à son application sur le site 3.

Rôle de chacun des partenaires du projet ATTENA

L'objectif du projet ATTENA est triple :

- En premier lieu, il s'est agit de développer un protocole opérationnel d'utilisation de l'atténuation naturelle permettant une gestion proportionnée et raisonnée des sites pollués par certains polluants organiques (solvants chlorés, hydrocarbures pétroliers, HAP) dans le contexte réglementaire et méthodologique français actuel. Ce protocole a été élaboré à travers le travail d'un groupe d'utilisateur, constitué de représentants des différentes parties prenantes de la thématique des sites et sols pollués : industriels, administration, bureaux d'étude, sociétés de travaux, organismes de recherche. Le détail des membres du groupe d'utilisateurs est donné dans le Tableau suivant.

Organisme	Représentant
MEDDE/DGPR/BSSS	Dominique Gilbert
DREAL	Jérémie Heinz (DREAL Alsace), Erika Peixoto (DREAL Lorraine)
BRGM	Céline Blanc, Stéfan Colombano, Alain Saada, Laurent Rouvreau, Elicia Verardo, Clément Zornig
ADEME	Yves Duclos, Nadine Dueso
TOTAL	Yannick Bret, Sébastien Dehez, Agathe Reubrez
ArcelorMittal Real Estate France	Patrick Charbonnier
Rhodia Services	Thierry Delloye
INERIS	Fabrice Quiot, Claire Rollin
APESA	Jean-Louis Crabos, Jean-François Lascourreges
BURGEAP	Sébastien Kaskassian, Jean-Marie Côme
UIC	David Cazaux (Solvay)
UIMM	Christian Cornet (CETIM)
EPF Yvelines	Thomas Lacaze
UPDS	Franck Karg (HPC Envirotec), Joachim Maier (ICF), Sophie Michel, Thierry Gisbert (ARCADIS), Alain Dumestre (SERPOL)
UCIE	Thierry Blondel

Constitution du Groupe Utilisateur du projet ATTENA

DRAFT - V2

- Dans un second temps, il s'est agit de confronter ce protocole sur 3 sites, mis à disposition par les partenaires du projet, afin de tester ses possibilités d'application sur des cas réels et d'apporter des améliorations pratiques pour l'utilisation de l'atténuation naturelle dans la gestion des sites.

- Enfin, le projet ATTENA a visé à développer et/ou tester des outils de caractérisation dans l'objectif de faciliter la mise en évidence de l'efficacité de l'AN sur un site. Ces outils (géophysique, isotopie, analyse de gaz, capteurs passifs) étaient destinés à améliorer la caractérisation des zones sources et panache, où à faciliter l'identification des mécanismes contribuant à l'atténuation naturelle, en particulier des processus de biodégradation. Des modes opératoires de l'utilisation de ces outils ont été rédigés au cours du projet dans l'objectif de permettre aux professionnels une appropriation facilitée. Ces modes opératoires ont été examinés et validés au cours du projet par un comité scientifique constitué de spécialistes issus du monde Académique présentés ci-dessous

Membres du Comité Scientifique du projet ATTENA	Organisme
Peter Werner	Université de Dresde (D). Coordinateur du programme national allemand KORA. http://www.natural-attenuation.de/
Gerhardt Schäfer	Université Louis Pasteur – Strasbourg
Patrick Höhener	Université de Provence

Comité Scientifique du projet ATTENA

Les différents livrables du projet (protocole, cas d'étude, modes opératoires) sont publiés en ligne sur le site du projet ATTENA http://attena.org/ et sur le site de l'ADEME.

DRAFT - V2

RESUME

Les échantillonneurs passifs sont développés et utilisés depuis plusieurs années en particulier outre-Atlantique pour échantillonner différents milieux (air, sol, eau). L'ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council), classe les échantillonneurs passifs en 3 catégories sur la base de leur fonctionnement (ITRC, 2007) :

- les échantillonneurs instantanés : dispositifs qui permettent un prélèvement ponctuel et instantané d'un échantillon d'eau sans purge préalable (résultats ponctuels) ;

- les échantillonneurs à l'équilibre : dispositifs qui permettent un prélèvement suite à la diffusion, jusqu'à l'équilibre, des contaminants d'intérêt entre l'échantillonneur et le milieu échantillonné (résultats ponctuels) ;

- les échantillonneurs intégratifs : dispositifs qui permettent la diffusion et la sorption des contaminants d'intérêt sur ou dans l'échantillonneur passif (résultats intégratifs dans le temps).

Les eaux souterraines sont concernées dans le cadre d'un diagnostic de pollution, d'une surveillance sur le long terme ou encore pour la démonstration de l'Atténuation Naturelle (INERIS, 2011a ; USGS, 2002).

En France, et dans le cas de pollutions ponctuelles (site pollué par des pollutions d'origine industrielle, minière), une récente étude indique que seulement 15 % des professionnels contactés et ayant répondu à l'étude ont déjà utilisé des échantillonneurs passifs dans les eaux souterraines (INERIS, 2011b). Toutefois, ces professionnels se sont montrés intéressés par la technique dès lors que des outils méthodologiques seraient disponibles.

Bien que des progrès considérables aient été réalisés ces dernières années, notamment en ce qui concerne la conception et les méthodes de calibration, certains outils sont encore en développement, tandis que d'autres sont pour les constructeurs, totalement aboutis et commercialisés (ex : Chemcatchers®, DGT®…). Les développements en cours visent à élargir leur domaine d'application (ex : autres composés, milieu ciblé, durée d'exposition...).

Les outils testés par le BRGM et l'INERIS dans le cadre du projet ATTENA jouissent déjà d'un certain retour d'expérience :

- les échantillonneurs à l'équilibre : PDB (Passive Diffusion Bag) ;

- les échantillonneurs intégratifs : SPMD (Semi-Permeable Membrane Device) classiquement utilisés en eau de surface et les dosimètres en céramiques.

Les travaux menés dans le cadre du projet ATTENA confirment l'intérêt d'utiliser des échantillonneurs passifs dans le cadre d'une démonstration d'Atténuation naturelle (hétérogénéités du panache, étude des flux, …).

Des éléments de coûts sont présentés à titre indicatif. Ils sont issus du retour d'expérience actuel du BRGM et de l'INERIS. Il apparaît que les échantillonneurs passifs peuvent être une technique avantageuse économiquement dans certaines situations, comme pour toute étude de pollution, une connaissance des conditions hydrogéologiques locales est nécessaire (flux verticaux naturels notamment). En outre, une campagne préalable de tests avec « comparaison » à des données issues de méthodes « classiques » est recommandée.

DRAFT V2

DRAFT - V2

1. INTRODUCTION

Le présent mode opératoire, dévolu aux échantillonneurs passifs, a été rédigé dans le cadre du projet ATTENA, par l'INERIS et le BRGM. L'objectif d'ATTENA[1] est de développer, en accord avec la réglementation et les outils méthodologiques existants depuis 2007, un protocole opérationnel de mise en œuvre de l'Atténuation Naturelle (AN) comme mesure de gestion d'une pollution des eaux souterraines par des composés organiques.

Le BRGM et l'INERIS, ont eu en charge le test d'outils de caractérisation exploitables pour l'amélioration des pratiques de surveillance des eaux souterraines et en particulier dans le cadre de la démonstration de l'AN.

Les informations reportées ci-après sont issues du retour d'expérience actuel du BRGM et de l'INERIS à partir du projet ATTENA mais aussi d'autres projets tels que METROCAP, CITYCHLOR (en cours), ou encore des travaux conduits dans le cadre du consortium Aquaref[2] (bien que ceux-ci s'intéressent en premier lieu aux « pollutions diffuses » et non pas aux « pollutions ponctuelles »). Ce document intègre également d'autres retours d'expériences acquis au cours de projets de recherche antérieurs, en particulier MACAOH.

Dans le cadre d'une démonstration d'AN, ce mode opératoire est destiné aux utilisateurs potentiels d'échantillonneurs passifs (sociétés d'ingénierie, maîtres d'ouvrage et administrations), en complément des guides produits à l'issue du projet METROCAP[3] (cf. rapports INERIS, 2011a-d). En effet, le projet METROCAP, 2009-2011, se proposait d'évaluer la pertinence métrologique et économique de l'utilisation d'échantillonneurs passifs dans le contexte de la surveillance des eaux souterraines et des sites pollués, notamment dans les cas de contaminations aux Composés Organiques Halogénés Volatils (COHV). Dans le cadre d'ATTENA, d'autres tests ont été menés sur des sites ateliers, en particulier sur les pollutions de type hydrocarbures, par le BRGM. Le présent document permettra aux sociétés ingénieries et aux maîtres d'ouvrage (industriels, collectivités territoriales, …) de faciliter la sélection d'échantillonneurs passifs adaptés et également leur déploiement. Il pourra permettre à l'administration de s'informer sur cette technique d'échantillonnage des eaux souterraines.

Ce document présente dans un premier temps, le champ d'application, l'historique et le principe de fonctionnement des échantillonneurs passifs. Dans un second temps, les grandes étapes liées à la mise en œuvre des dispositifs actuellement testés sont décrits, avec les informations nécessaires et in fine les avantages et inconvénients identifiés ou cités dans la littérature. Ces points sont illustrés dans un chapitre portant sur la mise en pratique sur site réel (ATTENA et autres). Enfin, des informations sur les coûts inhérents à l'utilisation de ces dispositifs sont fournies à titre indicatif (variables selon contexte, données préalablement disponibles, …).

DRAFT V2

[1] Ce programme, coordonné par le BRGM, avait comme partenaires : l'ADEME, l'INERIS, l'IFP, l'APESA, ARCELOR Real Estate France, TOTAL, RHODIA et BURGEAP.

[2] AQUAREF, laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques, est né de la nécessité de renforcer l'expertise française dans le domaine de la surveillance des milieux aquatiques à partir de la mise en réseau des compétences et des capacités de recherche des cinq établissements publics directement concernés : BRGM, IRSTEA (ex CEMAGREF), IFREMER, INERIS, LNE.

[3] Il convient de préciser que dans le cadre du projet METROCAP, le terme « passive sampler » avait été traduit par « capteur passif », depuis, le terme « échantillonneur passif » lui a été préféré afin notamment de se conformer à la traduction définie dans le cadre des travaux Aquaref basés sur ces dispositifs passifs (pour définir le bon état chimique d'une masse d'eau, Directive Cadre sur l'Eau).

2. ETAT DE L'ART DE LA TECHNIQUE

2.1 Champ d'application

Les échantillonneurs passifs peuvent fournir en particulier deux types d'information en fonction de leur conception et de leur utilisation : une concentration représentative du milieu au moment du retrait du dispositif (instantané et à l'équilibre) ou une concentration moyenne, pondérée par le temps (intégratif). Ces informations peuvent être obtenues sans purge à différentes profondeurs ce qui permet de considérer l'hétérogénéité verticale d'un aquifère et d'un panache de pollution.

Le champ d'application de ces outils dans le cadre de l'étude d'un site pollué et de l'impact sur les eaux souterraines est introduit ci-dessous via une liste, non exhaustive, destinée à mettre en avant l'intérêt potentiel de ces dispositifs en fonction des attentes.

Notons que divers polluants peuvent être étudiés ; les échantillonneurs, généralement spécifiques à une ou plusieurs familles de polluants, peuvent être installés simultanément pour suivre différentes substances (anions et cations majeurs, COV, ETM, pesticides, HAP, BTEX, PCB, …).

DRAFT - V2

Tableau 1 : Champ d'application des échantillonneurs passifs / cadre de l'étude de l'impact potentiel ou avéré d'un site pollué sur les eaux souterraines (d'après Tableau 2 modifié, INERIS 2011d)

Objectifs	Cadre	Commentaires
Connaissance de la répartition verticale de la pollution et détermination de la concentration maximale (dans le panache)	diagnostic / suivi dépollution / surveillance sur le long terme	Après avoir obtenu diverses informations (cf. pré-requis abordés au chapitre suivant) et en particulier avoir eu recours à une mesure des flux / diagraphie pour positionner au mieux le ou les échantillonneurs
Détermination de la concentration en polluants à la surface de la nappe	diagnostic / suivi dépollution / surveillance sur le long terme	Afin de mettre en évidence la présence de substances volatiles comme le benzène voire la quantifier. Ceci est envisageable uniquement si le niveau piézométrique max. appartient à la zone crépinée de l'ouvrage (et ceci quel que soit le battement associé aux variations saisonnières ou aux pompages anthropiques susceptibles de varier également dans le temps)
Point sentinelle ou d'alerte (hors panache)	suivi dépollution / surveillance sur le long terme	Les échantillonneurs peuvent potentiellement détecter une pollution qui pourrait être diluée à des niveaux inférieurs aux seuils de détection au cours d'un prélèvement par pompage dans une zone de forte transmissivité
Détermination de la concentration moyenne temporelle	surveillance sur le long terme	Dans le cas de sites où les teneurs varient sensiblement au cours du temps (cas courant), des teneurs moyennées dans le temps peuvent permettre de s'affranchir des variations et de comparer les niveaux de concentrations moyennés entre mêmes périodes et saisons
Détermination de la masse de polluants traversant l'ouvrage (flux de polluants)	diagnostic / surveillance sur le long terme	Disposer de ce type de données sur plusieurs transects peut permettre d'illustrer la diminution des concentrations et des flux dans l'espace et au cours du temps

DRAFT - V2

L'atténuation naturelle des polluants dans les eaux souterraines apparait comme un champ d'application des échantillonneurs passifs, en particulier pour quantifier et suivre l'évolution des concentrations et des flux à différentes profondeurs. En effet, le tableau de synthèse bibliographique de METROCAP (repris à la section suivante) précise que différents dispositifs (dosimètre en céramique, préleveur à membrane de dialyse, …) ont été mis en œuvre dans le cadre de la démonstration de l'AN ou de la surveillance sur le long terme menée a posteriori.

Il convient de préciser que cet outil ne peut être employé qu'à la suite de l'acquisition de certaines informations comme le contexte hydrogéologique, le polluant recherché (sauf si l'objectif de l'échantillonnage passif est de réaliser un screening), etc., ce point sera développé plus loin, cf. 3. Ainsi, dans le cadre d'un diagnostic, les échantillonneurs passifs ne pourront pas toujours être utilisés dès le démarrage de l'étude. En outre, en fonction de leur durée d'exposition, ceux de type intégratif ne seront pas forcément adaptés à la durée d'un diagnostic (durée notamment liée à la connaissance de la nature et de l'extension de la pollution, aux enjeux existants voire futurs).

Il s'avère donc que quel que soit l'intérêt que l'on puisse porter à ces dispositifs passifs, ils ne se substitueront pas totalement aux méthodes dites classiques d'échantillonnage des eaux souterraines.

Illustration / cas où l'échantillonneur passif paraît adapté

Dans le cas où la concentration mesurée est comparée à l'environnement local témoin ou aux seuils de bon état chimique des masses d'eau souterraine, l'utilisation des échantillonneurs passifs peut permettre de vérifier l'absence de dégradation du milieu, sa conformité à une profondeur précise ou sur l'ensemble de la colonne d'eau (cf. Figure 1).

Par ailleurs, à la différence d'un prélèvement à la pompe, l'approche par échantillonnage passif peut donner une concentration ne prenant en compte que la fraction « biodisponible », fraction proche de la fraction dissoute (ex. outil SPMD).

Figure 1 : Illustration d'un dispositif d'échantillonnage passif introduit au sein d'une nappe (ex. 3 niveaux investigués)

DRAFT - V2

Illustration / cas où l'échantillonneur passif paraît inadapté

Dans le cas où la concentration est comparée à un critère liée à l'usage eau potable, le prélèvement par pompage permet d'obtenir l'information nécessaire, en effet, dans ce cas on considère que la dilution lors du pompage correspond au scénario d'exposition retenu (pompage d'un puits privé ou d'un captage d'Alimentation en Eau Potable, AEP).

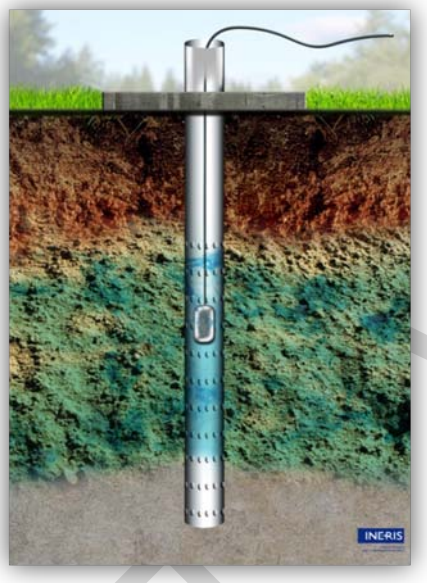


Figure 2 : Illustration d'un dispositif de prélèvement d'eau souterraine par pompe immergée

DRAFT V2

2.2 Généralités

Au cours de la dernière décennie, la possibilité de prélever des échantillons d'eau souterraine représentatifs du milieu, sans purge du piézomètre, a été largement étudiée à l'étranger. En effet, de précédents travaux avaient montré que la purge n'était pas nécessaire pour obtenir un échantillon représentatif de l'eau souterraine environnante, les flux étant généralement horizontaux et laminaires[4] comme l'illustre la figure qui suit (Vroblesky, D.A. ; Hyde, W.T. 1997).

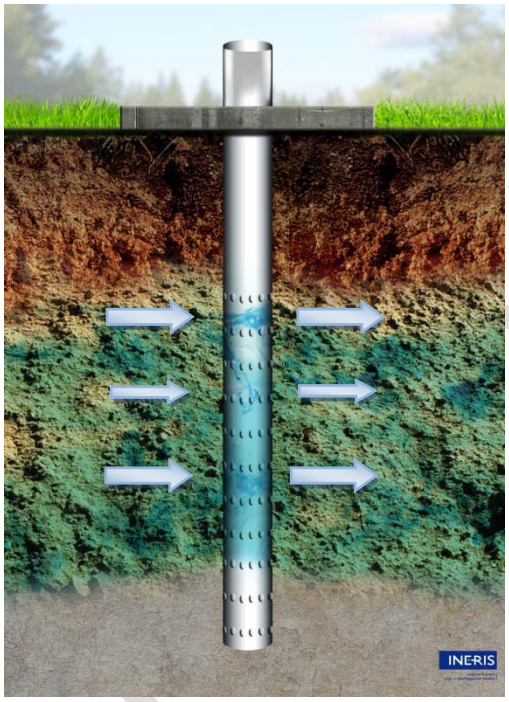


Figure 3 : Illustration des flux horizontaux et laminaires considérés comme représentatifs de l'eau souterraine locale (d'après Vroblesky, D.A. ; Hyde, W.T. 1997)

C'est dans ce cadre que les échantillonneurs passifs se sont développés. Ils peuvent notamment être utilisés en complément ou à la place de méthodes de prélèvement conventionnelles pour acquérir des données quantitatives à différentes profondeurs d'un aquifère (informations ponctuelles ou moyennées dans le temps). Cette caractéristique les différencie des prélèvements à la pompe, purge à faible débit ou de grand volume, qui conduisent généralement au prélèvement d'échantillons moyens sur tout ou partie de la colonne d'eau.

Les échantillonneurs passifs sont encore en développement et des progrès considérables ont été réalisés ces dernières années, notamment dans la conception et les méthodes de calibration. Le nombre de publications grandissant sur ces techniques prouve l'intérêt de la communauté scientifique, leur grand potentiel et témoigne de leur utilisation de plus en plus fréquente pour la surveillance environnementale (cf. Figure 4).

[4] Toutefois, dans certains cas spécifiques, l'existence de flux verticaux dans le piézomètre peut conduire à l'homogénéisation des concentrations en contaminants au sein de l'ouvrage, ce point sera développé par la suite (cf. 3).

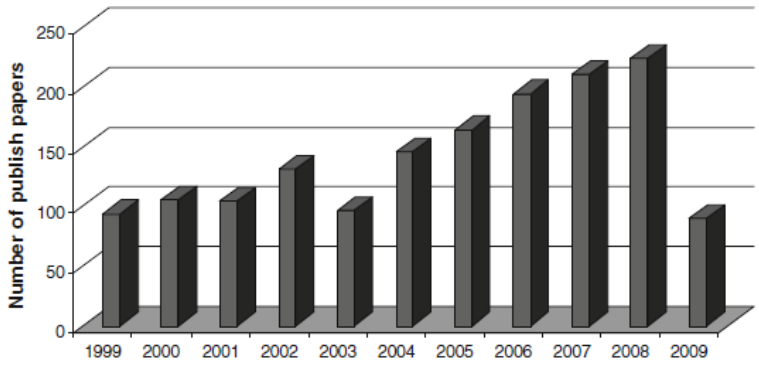


Figure 4 : Nombre de publications sur l'application d'échantillonneurs passifs parues entre 1999 et mi-2009 (Zabiegala et al., 2010)

Cet outil de caractérisation peut s'appliquer dans différents milieux ; cependant, c'est dans le cadre de la surveillance de la qualité des eaux (51% - cf. figure 5) que l'application d'échantillonneurs passifs rencontre le plus grand intérêt et le développement le plus important.

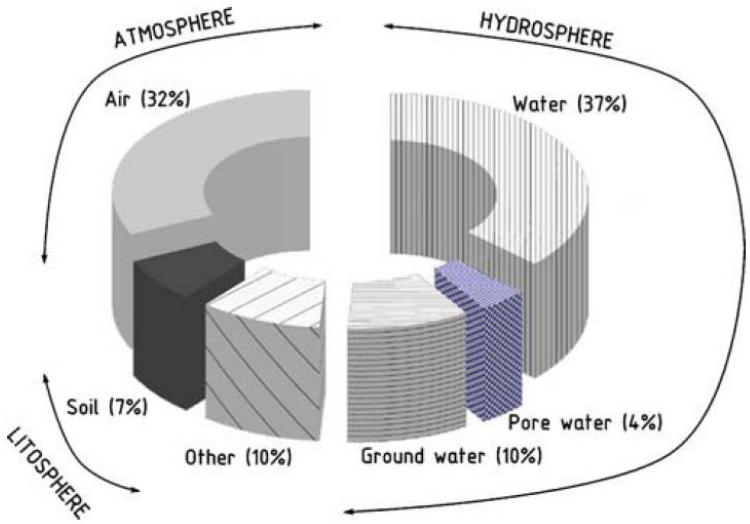


Figure 5 : Principaux milieux d'application d'échantillonneurs passifs utilisés pour la mesure de la qualité de différents compartiments de l'environnement entre 1999 et mi-2009 (Zabiegala et al., 2010)

En France, ce type d'échantillonneurs est notamment employé dans le cadre des travaux menés par le laboratoire national de surveillance de la qualité des milieux aquatiques (eaux de surface) portant sur l'application de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE, cf. www.aquaref.fr/).

En ce qui concerne le domaine des sites pollués, les conclusions d'une récente enquête réalisée auprès de bureaux d'études par l'INERIS en 2011 (projet METROCAP ; INERIS, 2011b), ont montré que la connaissance des échantillonneurs passifs pour l'échantillonnage des eaux souterraines n'était pas très étendue au niveau national : 42 % des personnes ayant répondu connaissent cet outil, principalement par le retour d'expérience de leurs collègues et via la littérature scientifique, mais seuls 15 % d'entre eux l'ont déjà utilisé eux-mêmes (cf. Figure 6).

Draft V2

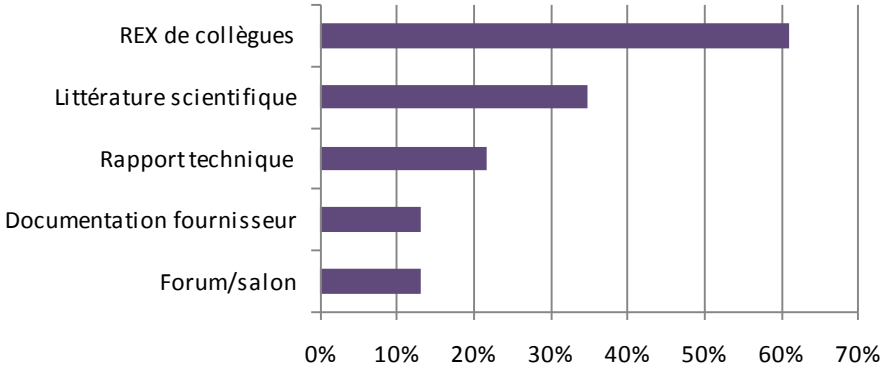


Figure 6 : Moyens par lesquels les échantillonneurs passifs ont été connus par les personnes ayant répondu au questionnaire (plusieurs réponses possibles)

Néanmoins, sur la base de la description des échantillonneurs passifs apportée par l'INERIS dans le questionnaire et lors des entretiens téléphoniques ayant suivi, 81 % des personnes ne connaissant pas cette technique avant l'enquête seraient prêtes à la mettre en œuvre sur la base d'outils méthodologiques dédiés.

Concernant le matériel disponible, une synthèse des principales caractéristiques des dispositifs identifiés pour la surveillance des eaux souterraines figure ci-après, elle est issue de METROCAP (INERIS, 2011d). Pour plus d'informations, il est recommandé de se référer à la synthèse bibliographique (INERIS, 2011a).

DRAFT - V2

Type	Technologie	Construction	Milieu	Durée d'exposition	Volume du prélèvement	Considérations de mise en place	Adsorbant / phase réceptrice	Composés	LD	Avantages	Limites	Application	Références	Fournisseur/Vendeur	Prix
Intégratif	**Capteurs à membrane semi-permeable (SPMD)**	Bande de polyéthylène (91,4 cm x 2,5 cm x 50 µm) remplie de trioléine, fermée par des extrémités hydrophobes	GW (sauf faible perméabilités), SW, air, (sol pour les HAP et les PCB)	air : 24 h / eau : 10-30 j	Fonction du taux de prélèvement (pour 30 j avec 5L/j : 150 L)	A l'obscurité, submergé, dans un lieu peu fréquenté pour éviter le vandalisme et transport dans un récipient hermétique	Trioléine	Contaminants organiques hydrophobes : HAP, PCB, pesticides, dioxines, la plupart des COSV hydrophobes, certains COV	-	Précis / Reproductible / Bon marché / Simple à utiliser / Applicable à l'air et l'eau	Ne prélève que des composés organiques / Nettoyage de l'échantillon difficile / Sujet à la formation de biofilm / Conditions de transport difficiles	Détermination des sources de pollution / Estimation de l'exposition des organismes	IRTC (2006), Esteve Turillas, F.A. (2008), Vrana B. et al. (2005), Verreydt B. et al. (2010)	Disponible commercialement auprès d'EST (Environmental Sampling Technology) Inc. (St Joseph, MO)	Dispositif SPMD membrane-trioléine ($50) / Suspension SPMD ($250) / Liquide d'extraction préliminaire pour les analyses d'éléments en ultra-trace ($5)
	Capteurs intégratifs pour composés polaires (POCIS)	Matériau solide (adsorbant) contenu entre 2 membranes µporeuses de polyéthersulfone	SW, GW	14-30 j	Un jeu de 4 disques POCIS (diamètre 4,7 cm) extrait entre 1,5 et 10 L d'eau en 30 j d'exposition	Limiter l'exposition à la lumière. Risques de vandalisme. Un jeu de 4 POCIS peut être installé dans un conteneur de 3,85 L	Une gamme de matériaux adsorbants	µconcentrations de COV, certains COSV (polaires), herbicides, produits pharmaceutiques et vétérinaires, produits de soins corporels avec log Kow < 3	-	Facile à mettre en place et à récupérer / Adsorbant choisi en fonction des produits recherchés / Données de concentration qualitatives	Formation de biofilm sur la membrane / Prélèvements de terrain requièrent un processus spécifique préalable aux analyses de laboratoire	Surveillance des niveaux de contaminants / Estimation de la toxicité	ITRC (2006), Vrana et al. (2005), Alvarez et al., (2005).	A été breveté en novembre 2002 (U.S. Patent 6,478,961). Disponible auprès d'EST (Environmental Sampling Technology) Inc. (St Joseph, MO), également fabriqué par ses créateurs (USGS Columbia Environmental Research Center)	Un disque POCIS ($65) / Suspension pour POCIS ($300) / Traitement et extraction du POCIS ($75)
	Dosimètre en céramique	Tube de céramique (5 cm x 1 cm) rempli avec un matériau adsorbant solide, fermé par des capsules en PTFE	GW, SW	14 j à 1 a	-	Respecter le temps minimum d'exposition permettant d'atteindre la limite de détection	Diverses résines échangeuses d'ions (Amberlite® IRA - 743), Dowex® Optipore-493, Tenax®	HAP, BTEX, COHV, alkylnapthtalènes	µg/L	Stabilité et épaisseur de la membrane de céramique / Pas besoin de calibrations supplémentaires / Applicable aux surveillances de longue durée	Faible précision	Surveillance des GW pour MNA ou autres techniques de remédiation / Contrôle des rejets en contaminants	Martin et al. (2001, 2003), Vrana et al. (2005), Bopp et al. (2005), Weiss et al. (2007), Kot-Wasik et al (2007), Verreydt et al. (2010), Seethapathy et al. (2008)	Le dispositif a été breveté en 1999 (German Patent DE 198 30 413 A1) par Grathwohl	Ceramic Dosimeter (160€)
	Chemcatcher® (Universal passive sampler using Empore disk)	Boîtier en plastique inerte (ex: PTFE), contenant un disque de phase réceptrice solide attachée à un polymère poreux, et un disque en membrane régulatrice de diffusion	SW	14 j à 1 m	-	-	La version non-polaire possède un adsorbant chromatographique pour phase réceptrice. La version polaire possède un mélange de matériaux adsorbants pour phase réceptrice	Organiques polaires et non polaires et Cd, Cu, Ni, Pb et Zn	ng/l	Fort taux de prélèvement / Mise à l'équilibre rapide	Faible capacité de prélèvement / Affecté par la turbulence / Taux de prélèvement influencé par la présence de biofilm	Intégratif pour les composés organiques *in situ* / Intégratif et spéciation pour les composés inorganiques	Vrana et al. (2005), Vrana et al. (2006b), Gunold et al. (2008), Shawn et al. (2009), Shaw and Mueller (2009), Greenwood et al. (2007).		
	MESCO (Membrane Enclosed Sorptive Coating)	Tube ou sac membranaire en cellulose régénérée ou en LDPE. Tube ou sac rempli d'eau distillée et contenant un barreau agitateur, enrobé de polydimethylsiloxane (PDMS, silicone) comme phase réceptrice	SW, GW	plusieurs h à 1 s	-	Les capteurs sont miniatures et n'ont pas besoin d'importants dispositifs de mise en place sur le terrain	Polydiméthylsiloxane (PDMS) enrobant un barreau	HAP, PCB, pesticides organochlorés	ng/l à pg/l	Capteur miniature / Pas de purge / Processus d'échantillonnage avec peu de solvant / Composéspolaires et non-polaires accumulés dans le capteur ayant une membrane en cellulose	Faible stabilité de la membrane de cellulose / Mesures quantitatives uniquement accessibles avec les PRC	Surveillance des GW pour MNA ou autres techniques de remédiation / Contrôle des rejets en contaminants	Vrana et al. (2001, 2006a, 2006b)	MESCO non breveté et donc pas réellement disponible sur le marché. Mais grâce à sa simplicité, peut facilement être construit (Paschke 2005)	
	GORE® Sorber Module	Différents matériaux adsorbants remplissant un tube plat en Gore-Tex	air, SW, GW	48 h à 14 j	Fonction du taux de prélèvement de chaque composé et de la période d'exposition	Module peut être placé dans quasiment toutes les formations géologiques (des argiles peu perméables aux sables très perméables) avec tous les degrés d'humidité (sols secs à sols saturés)	Résines carbonées et polymériques	BTEX, MTBE, HAP, COV et COSV.	µg/L	Perturbations minimales du flux / Pas de volume d'échantillon minimum / Utilisable pour dupliquer les échantillons / Détecte les faibles concentrations / Peut prélever dans le cas de colonnes d'eau courtes	N'est pas utilisable pour des surveillances de longue durée / Limité par la pression de vapeur des composés prélevés / Ne mesure pas les paramètres du terrain et les composés inorganiques	Campagne de surveillance de la qualité de l'eau	Einfeld and Koglin, (2000), Vrana et al. (2005), ITRC (2005)Verreydt et al. (2010)	Disponible sur le marché auprès de W. L. Gore & Associates, Inc., et breveté (USA et autres pays étranger)	GORE™ Sampler comprend un capteur, un témoin de transport, les équipements de mise en place, les analyses de laboratoire (de $185 à $285 en fonction des composés testés)
	Sorbicells	Cartouches de polypropylène, remplies d'un adsorbant et d'un traceur, placées sur un support contenant un tuyau d'alimentation en air, un réservoir en HDPE et un fil de suspension	GW, SW	1-2 s à 6 m	0,1 à 0,5 L	Perpendiculaire à la direction du flux. Limite de détection dépendante du volume d'eau. Durée d'exposition est fonction de la capacité de sorption et des propriétés de dissolution du traceur	Gel de silice, résines carbonées, zéolites, et charbon actif	Une large gamme dépendant des adsorbants : nitrates, phosphates, pesticides, COV, métaux lourds, etc.	µg/L	N'est pas influencé par la plupart des paramètres environnementaux / Robustesse du capteur / Applicable à la surveillance de longue durée / Intégration du débit hydraulique et des concentrations dynamiques / Pas de biodégradation ou de diffusion du soluté hors du capteur	Limite de détection dépend du volume d'eau / Variations du niveau d'eau peuvent influencer le flux	Systèmes de première alerte / Evaluation des émissions pour les opérations de remédiation *in situ* / Etudes environnementales / Réalisation d'analyses de risques	De Jonge & Rothenberg (2005), Grøn, C. (2009), Rozemeijer, J. (2010), Verreydt et al. (2010)	Disponible dans le commerce auprès de Sorbisense	Cartouche Sorbicell (50€) / Support réutilisable Sorbisense Ground Water (218€)

Dans la colonne "durée d'exposition" : h : heure ; j : jour ; s : semaine ; m : mois ; a : année

Dans la colonne "milieu" : GW : eau souterraine ; SW : eau de surface

DRAFT-V2

Type	Technologie	Construction	Milieu	Durée d'exposition	Volume du prélèvement	Considérations de mise en place	Adsorbant / phase réceptrice	Composés	LD	Avantages	Limites	Application	Références	Fournisseur/Vendeur	Prix
A l'équilibre	**PDB (Polyethylene Diffusion Bag Samplers)**	Membrane de dialyse ou sac LDPE rempli d'eau déionisée	GW	2 s à 1 a	250 - 300 mL (d'autres volumes peuvent être prélevés)	Facile à utiliser / Installation et retrait rapide	-	COV non polaires inférieurs à 10 Angströms	-	Facile à mettre en place et à récupérer / Jetable / Prélèvements sur des intervalles distincts ou intégration sur un intervalle vertical plus long / Profil vertical de contamination / Elimine la turbidité	N'est pas applicable au prélèvement de tous les composés / Sujet à la formation de biofilm à long terme	Surveillance de longue durée des COV dans les piézomètres / Caractérisation de la stratification des COV couplée aux données de débit	Vroblesky, D.A. (2001), Vroblesky & Campbell (2001), ITRC (2004), Vrana et al. (2005), ITRC (2006), Verreydt et al. (2010)	Disponible sur le marché auprès de Columbia Analytical Services Inc. (Rochester, NY.) et d'EON Products, Inc. (Snellville GA)	Capteur PDB ($25) / Equipement de mise en place personnalisé ($60, comprenant : le poids, le matériau en polyester, les attaches au capteur, l'étiquetage, un bouchon pour le piézomètre)
	Préleveurs à membrane de dialyse	Membrane hydrophile en cellulose régénérée, remplie d'eau déionisée. Existe en 2 tailles (6,4 cm x 61 cm de long et 3,2 cm x 61 cm de long)	GW	1-2 s	6,4 cm x 61 cm de long = 969 mL et 3,2 cm x 61 cm de long = 155 mL	Evite les problèmes dus à la turbidité de l'eau lors du prélèvement (filtration non nécessaire). Certaines formations techniques sont nécessaires pour préparer les capteurs. Les capteurs sont faciles à mettre en place et à récupérer	Cellulose régénérée	COV, Cations et anions, la plupart des métaux en traces, composés explosifs, silice, éthène, CO_2, CH_4, TDS, SC, DOC	ng/l	Réduit les coûts de surveillance des eaux souterraines / Pas de problème de turbidité des échantillons / Dispositif jetable : pas de nettoyage requis et pas de contaminations croisées / Mise à l'équilibre rapide pour la plupart des constituants	Capteur doit être maintenu sous l'eau entre sa construction et sa mise en place / Membrane peut être biodégradée en 4-6 semaines / Capteurs perdent un petit volume d'eau (< 3% par semaine)	Surveillance des GW pour l'évaluation de l'atténuation naturelle des sites contaminés / Evaluation des sources potentielles de contamination des GW	ITRC (2006), ITRC (2007), Vroblesky et al, (2002), Voblesky and Pravecek (2002), Imbrigiotta (2002)	Les capteurs à membrane de dialyse ne sont pas disponibles entièrement construit sur le marché. La membrane de dialyse en cellulose régénérée est disponible auprès de Filtration Products, Inc (/Sequin, TX) et de Spectrum Laboratories Inc. (Laguna Kills, CA)	Membranes de cellulose régénérée pré-nettoyées de diamètre 50 mm et 100 mm ($187 /10 m)
	Préleveurs en polyéthylène rigide poreux (RPP)	Cylindre rigide de polyéthylène (pore 6-15 µm) avec une épaisseur de 2 mm, (3,8DI×12,7cm) rempli d'eau déionisée	GW	14 j pour la plupart des composés. Dépend de la solubilité de du composé	90-100mL	Les pores du capteur ne doivent pas contenir d'air avant la mise en place	Eau déionisée	Inorganiques & organiques, composés volatils ou semi-volatils, anions, métaux, perchlorate et chrome hexavalent	-	Facile à utiliser / Réduit les coûts de prélèvement / Disponible sur le marché / Jetable / Adapté aux composés inorganiques et à certains composés organiques	Faible volume / Affecté par le contact avec l'air / Moins fiable pour les COV / N'a pas été testé pour tous les composés / DI du puits > 5,1cm	Surveillance à long terme / Profil verticaux dans les puits très profonds	IRTC (2006), IRTC (2007),	Columbia Analytical Services (Kelso, WA)	RPP ($40 à $50)
	Préleveurs passifs à filet de diffusion en nylon (NSPDS)	Bouteille en polypropylène à larges ouvertures de 175 mL (diamètre de 62 mm au dessus, 58 mm en dessous et une hauteur de 58 mm) remplie d'eau déionisée, avec une grille de nylon ayant une maille de 125 µm placée sur l'ouverture et recouverte d'une couronne d'ouverture 58 mm de DI	GW	Quelques s	Jusqu'à 1L en cumulant un jeu de capteurs de 200 mL	Orientation de la membrane est critique	-	La plupart des COV, des métaux et des anions	-	Prélève la plupart des composés / Pas de purge / Jetable	Diamètre minimum du piézomètre : 10 cm / Rapport de l'aire de la membrane sur le volume ou la hauteur de la bouteille de prélèvement	Surveillance des eaux souterraines en métaux oxydo-réductibles	ITRC (2006), Verreydt et al., (2010), Vroblesky et al, (2002).	Capteurs non complètement commercialisés, sont disponibles en quantités limitées auprès de Columbia Analytical Services, Inc (www.caslab.com). Une application brevetée est actuellement considérée par l'USGS	$40 à $50
	Préleveurs de type PVD (passive vapor diffusion samplers)	Bouteille en verre à l'extrémité filetée, vide et non fermée de 20 ou 40 mL ou une fiole VOA, fermée dans une enveloppe de deux couches de LDPE ou dans deux sacs zippés	GW	1 à 3 s	20 ou 40 mL d'air	Attention, dans le cas de lits de ruisseaux à érosion rapide : le capteur peut être emporté lors de sa mise en place	Air	COV	6 à 100 ppb par volume	Détermine les hétérogénéités des concentrations de rejets / Protégé des sédiments et de la contamination / Facile à mettre en place et à récupérer	Si le but du travail est de déterminer la concentration exacte en COV dans l'eau, des études préliminaires au moyen d'autres méthodes de prélèvement sont nécessaires	Généralement utilisé pour localiser les zones de sorties des GW contaminés en COV sous les ruisseaux et les lacs	Vroblesky and Campbell, 2001; Church et al., 2002; ITRC, 2005; Vroblesky et al., 1992; 1996; Verreydt et al., 2010	Capteur non breveté, facile à construire à l'aide de fioles VOA, de sac de polyéthylène, ou d'un tuyau plat de polyéthylène et d'une machine à thermo sceller. Church et al. (2002) ont fourni des instructions sur la construction et la mise en place des capteurs PVD. Les capteurs Vapor Diffusion peuvent aussi être acquis auprès d'Eon Products, Inc.	Capteurs PVD ($10)
	Préleveurs de type « Peeper »	Structures rigides pouvant contenir des volumes d'eau séparés de leur milieu par des membranes poreuses	SW, GW	1 s à 14 j	Généralement de 1 à 20 mL	Orientation de la membrane perpendiculairement au flux de GW. Facile et rapide à installer	-	La plupart des COV, des métaux et des anions	-	Mesure la concentration de l'eau interstitielle / Pas de purge / Surveillance *in situ* des éléments en traces	Diamètre minimum du piézomètre : 10 cm / Petits volumes de prélèvements avec une très grande précision verticale	Mesure de la concentration exacte de l'eau interstitielle, qui peut être comparée aux "Risk-Based standards" (soit RBCA) ou au "Federal/State Cleanup Criteria"	ITRC, 2005; Parsons, 2005; Verreydt et al., 2010.	Disponible sur le marché et également fabriqué par les chercheurs. Les dispositifs PsMS sont fabriqués par des cabinets spécialisés	Capteur Peeper plat ($312)
Instantané	**Hydrasleeve®**	Poche de polyéthylène fermée au sommet par une soupape flexible de chargement. Poids en acier inoxydable avec attache. Tube de vidange	GW, SW	24 h minimum	650 mL à 1250 mL	Volume d'échantillon nécessaire à l'analyse. Diamètre du piézomètre. Longueur de la zone crépinée	-	Tous	-	Prélève tous les composés /Bon marché / Jetable /	Volume d'échantillon nécessaire / Ne prélève pas le fond du puits	Surveillance de courte et longue durée / Prélèvements sur différents intervalles	IRTC (2006), IRTC (2007)	GeoInsight (Las Cruces, NM), EON products (Snellville, GA), EnviroEquip (Australie)	Hydrasleeve 3,8 cm ($20) / Poids réutilisable ($25)
	Préleveurs instantanés de type « snap samplers »	Bouteilles en verre ou en polyéthylène fermées par des capsules « Snaps » à chaque extrémité. Le corps du préleveur est suspendu avec un dispositif constitué par un tube de polyéthylène dans lequel se trouve un câble	GW, SW	2 s	40 mL / 125 mL / 350 mL	Volume d'échantillon nécessaire à l'analyse. Profondeur du prélèvement	-	Quasiment tous mais surtout les COV, les explosifs, les anions, les métaux, et le 1,4-dioxane	-	Prélève tous les composés / Bon marché / Pas d'exposition à l'air / Pas de transfert de l'échantillon / Prélèvement à une profondeur définie / N'est pas influencé par la technique de l'utilisateur et les conditions météorologiques / Facile à mettre en place / Pas de nettoyage important / Echantillon scellé in situ	Petit volume prélevé / Mise en place dans les puits > 5 cm / Ligne de suspension utilisable dans un seul puits / Utilisation d'un enrouleur mécanique recommandée	Puits à faible rendement et à courte colonne d'eau / Piézomètres à faible longueur crépinée	ITRC (2006), ITRC (2007), ProHydro SOP (2008)	ProHydro (Fairport, NY)	Snap Sampler ($165)

Dans la colonne "durée d'exposition" : h : heure ; j : jour ; s : semaine ; m : mois ; a : année

Dans la colonne "milieu" : GW : eau souterraine ; SW : eau de surface

DRAFT - V4

2.3 Définitions et principe de fonctionnement

Outre-Atlantique, l'ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council), classe ces dispositifs en 3 catégories sur la base de leur fonctionnement (ITRC, 2007) :

- les échantillonneurs instantanés : dispositifs qui permettent un prélèvement ponctuel et instantané d'un échantillon d'eau sans purge préalable (résultats ponctuels) ;

- les échantillonneurs à l'équilibre : dispositifs qui permettent un prélèvement suite à la diffusion, jusqu'à l'équilibre, des contaminants d'intérêt entre le dispositif et le milieu échantillonné (résultats ponctuels) ;

- les échantillonneurs intégratifs : dispositifs qui permettent la diffusion et la sorption des contaminants d'intérêt sur ou dans l'échantillonneur passif (résultats intégratifs dans le temps).

Dans la pratique, hormis pour les échantillonneurs instantanés, en fonction des caractéristiques du dispositif utilisé, un échantillonneur passif fonctionne soit selon un « régime cinétique », soit selon un « régime d'équilibre » comme l'illustre la figure suivante.

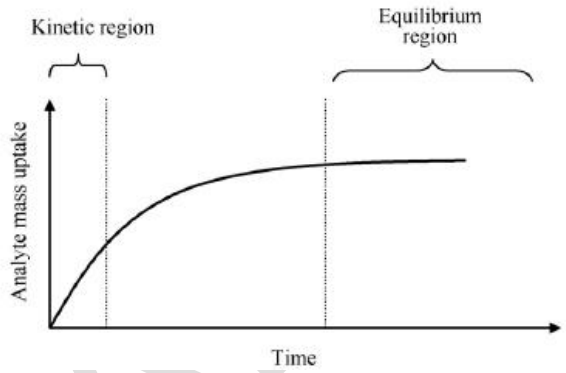


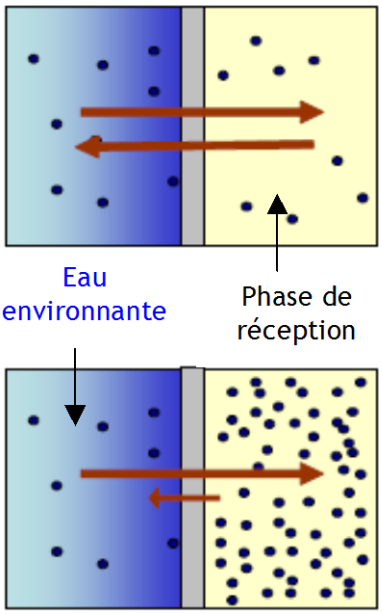
Figure 7 : Modes de fonctionnement des échantillonneurs passifs

Ces modes de fonctionnement conduisent donc à introduire la distinction entre les dispositifs intégratifs (régime cinétique) et les dispositifs à l'équilibre (régime d'équilibre). Ainsi, les échantillonneurs passifs peuvent donner deux types d'information en fonction de leur conception et de leur utilisation (Figure 8) :

- une concentration représentative de la concentration du milieu au moment du retrait de l'échantillonneur. C'est le cas des échantillonneurs exposés jusqu'à l'atteinte du « régime d'équilibre » (conditions d'équilibre) ;

- une concentration moyenne, pondérée par le temps, ou mesure intégrative. C'est le cas des échantillonneurs employés en « régime cinétique » (conditions de non-équilibre).

DRAFT V2



L'équilibre entre l'eau environnante et la phase de réception est atteint.

➔ Information : La concentration dans le milieu est connue à la fin de la phase d'exposition.

L'équilibre n'est pas atteint car la phase de réception agit comme un « puits » pour le composé recherché.

➔Information : La concentration moyenne du milieu durant la phase d'exposition

Figure 8 : Importance de la phase de réception dans le cadre du régime de capture des composés

Les annexes 1 et 2 présentent des informations plus détaillées sur les PDB (Passive Diffusion Bag) et les SPMD (Semi-Permeable Membrane Device). Ces dispositifs ont été testés dans le cadre d'ATTENA par le BRGM et dans le cadre de METROCAP par l'INERIS (cf. 4).

Des informations complémentaires, concernant d'autres types d'échantillonneurs, sont également disponibles dans le rapport bibliographique rédigé dans le cadre du projet METROCAP (INERIS, 2011a).

3. PRINCIPES DE MISE EN OEUVRE

3.1 Démarche proposée et prérequis

L'utilisation d'échantillonneurs passifs dans le cadre de l'étude d'un site pollué (diagnostic des milieux et surveillance) et potentiellement de l'AN peut suivre la démarche proposée ci-dessous.

3.1.1 Avant le déploiement du dispositif

Définir les objectifs

Les objectifs que les échantillonneurs passifs peuvent permettre d'atteindre sont décrits au Tableau 1. Comme pour les autres moyens de prélèvements, le plan et le protocole d'échantillonnage sont définis en conséquence : nombre de points surveillés, période d'exposition, nombre d'échantillonneurs par piézomètres, type d'échantillonneurs, profondeur, etc. Les objectifs peuvent également être différents en fonction des piézomètres, c'est le cas par exemple pour des ouvrages équipés dans le panache et en dehors du panache.

Sélectionner la ou les substances

Les échantillonneurs, généralement spécifiques à une ou plusieurs familles de polluants, doivent être sélectionnés en fonction des substances recherchées. Dès lors, pour des sites avec mélange de polluants (COHV, MTBE, BTEX par exemple) le choix de l'échantillonneur adapté pourra s'avérer fortement contraint (cf. tableau de synthèse section 2.1). Toutefois, plusieurs

DRAFT - v

échantillonneurs peuvent être installés simultanément pour suivre différentes classes chimiques de contaminants.
En outre, certains dispositifs peuvent être utilisés pour réaliser un screening.

Tenir compte des gammes de concentrations attendues
Les échantillonneurs doivent également être sélectionnés sur la base des concentrations précédemment mesurées par d'autres techniques et des gammes de concentrations attendues au point investigué (cf. tableau de synthèse, INERIS, 2011a). Ceci est d'autant plus important si l'échantillonneur passif est destiné à suivre la propagation d'un panache au sein d'un point d'alerte.

Disposer d'informations suffisantes sur l'hydrogéologie et les ouvrages
Les points d'accès à la nappe, piézomètres / puits, doivent être suffisamment connus (diamètre suffisant pour introduire le dispositif retenu ; position et caractéristique de la crépine afin d'identifier les niveaux les plus contributeurs ; chroniques piézométriques pour analyser les variations de niveaux et le risque de dénoyage ; paramètres hydrodynamiques avec perméabilité > 1.10^{-6} m/s soit un terrain perméable de type gravier, sable, peu limoneux argileux ; flux horizontaux et verticaux ; etc.).

D'autres éléments d'informations sont à considérer selon le cas (cf. réalisation d'un schéma conceptuel dans le cadre de l'étude d'un site pollué).

3.1.2 Pendant le déploiement

Plusieurs points clés doivent être respectés à ce stade :

- les échantillonneurs doivent rester constamment immergés. Il faut notamment prêter attention aux niveaux piézométriques de sites à forts battements de nappe (influence des marées) et aux déploiements de longue durée ;

- les temps d'exposition doivent être suffisants pour atteindre l'équilibre (dans le cas des échantillonneurs à l'équilibre) ou pour atteindre les limites de détection souhaitées (en particulier pour les échantillonneurs intégratifs) ;

- les profondeurs d'installation doivent être constantes d'une campagne à l'autre.

L'efficacité des dispositifs passifs pour échantillonner de manière représentative les eaux souterraines repose sur l'existence de flux horizontaux suffisants au sein de la partie crépinée. L'intervalle crépiné doit être parfaitement identifié (au besoin par une inspection caméra) :

- pour des intervalles crépinés de moins de 1,5 m, seul un échantillonneur peut être positionné à la moitié de la longueur crépinée saturée ;

- pour des intervalles crépinés de 1,5 à 3 m de long, deux voire trois échantillonneurs peuvent être utilisés, au moins lors du premier déploiement ;

- pour des intervalles crépinés supérieurs à 3 m de long, les échantillonneurs peuvent être utilisés en reconnaissance qualitative. Si des éléments quantitatifs sont désirés, alors des estimations de flux verticaux doivent être réalisées. Il faut alors mesurer les flux naturels dans l'ouvrage et les zones de débit entrant et les zones de débit sortant lors de pompages, à l'aide notamment d'un Heat Pulse Flowmeter, dont un mode opératoire figure en annexe du rapport INERIS, 2011c.

3.1.3 Au cours de l'interprétation des données acquises

Compte-tenu du retour d'expérience vis-à-vis de ces dispositifs (BRGM et INERIS), une comparaison avec une méthode conventionnelle de prélèvement est recommandée, lors d'une première campagne. Toutefois, si les méthodes ne sont pas corrélées, cela n'invalide pas

DRAFT - V2

forcément l'une ou l'autre (les objets comparés sont conceptuellement différents : discrétisation spatiale voire temporelle de la mesure). Ces différences peuvent souvent être expliquées.
Lorsque les concentrations données par les échantillonneurs à l'équilibre et intégratifs sont supérieures aux concentrations obtenues à la pompe, cela peut signifier :

- que les échantillonneurs sont placés au niveau le plus contaminé, l'échantillon prélevé à la pompe donnant une concentration moyennée sur toute la hauteur crépinée de l'ouvrage, donc potentiellement inférieure à celle donnée par l'échantillonneur passif ;

- pour un échantillonneur passif intégratif, que les prélèvements par pompage ont été effectués à des moments de moindre circulation de polluant dans la zone du piézomètre ou à une période où la dilution était plus importante.

En revanche, lorsque les concentrations données par les échantillonneurs à l'équilibre et intégratifs sont inférieures aux concentrations obtenues à la pompe, cela peut signifier :

- que les échantillonneurs sont placés au niveau le moins contaminé, l'échantillon prélevé à la pompe donnant une concentration moyennée sur toute la hauteur crépinée de l'ouvrage, donc potentiellement supérieure à celle donnée par le l'échantillonneur passif ;

- pour un échantillonneur passif intégratif, que les prélèvements par pompage ont été effectués à des moments de circulation plus importante de polluant dans la zone du piézomètre ou de moindre dilution ;

Dans ces deux derniers cas, des tests peuvent être menés pour rechercher des flux verticaux qui pourraient conduire à une dilution.

Comme indiqué précédemment, dans le cas de certains échantillonneurs passifs comme les SPMD, la fraction échantillonnée ne prend pas compte une fraction strictement bien définie d'un point de vue granulométrique (fraction brute ou dissoute) mais une fraction dite « biodisponible » ce qui peut également conduire à obtenir des résultats différents par rapport à une méthode conventionnelle.

3.1.4 Conservation/transport/analyse

Les modalités de conservation, transport et analyse dépendent des dispositifs utilisés mais les paragraphes qui suivent donnent des indications concernant les dispositifs employés dans le cadre d'ATTENA.

PDB

Les PDB doivent être conservés et transportés au frais et à l'abri de la lumière. Afin d'éviter toute contamination, il est recommandé de les installer rapidement dans le forage et d'utiliser des gants lors de leur manipulation. L'eau contenue à l'intérieur des PDB doit être prélevée directement lors de son retrait : en effet, même un court trajet vers le laboratoire peut avoir pour conséquence une perte significative de contaminants. L'eau est alors prélevée dans des flacons adaptés aux COHV et elle est analysée selon les méthodes classiques de dosage des COHV par GC/MS. Les flacons sont stockés au frais et envoyés au laboratoire sous 24 h.

Dosimètre en céramique

Les dosimètres en céramique doivent être conservés au frais et dans un environnement humide. Ainsi, lors de leur stockage, de leur transport vers le site d'étude et lors de leur retour au laboratoire, ils doivent être placés dans des papiers humides. Après leur exposition, les dosimètres sont retournés en l'état au laboratoire d'analyses qui effectue une désorption thermique des contaminants sorbés sur l'adsorbant et les dose par GC/MS.

DRAFT - V2

SPMD

Les SPMD doivent être conservés et transportés au frais et à l'abri de la lumière, dans leur conditionnement initial (boite métallique). Afin d'éviter toute contamination, il est recommandé de les installer rapidement dans le forage et d'utiliser des gants lors de leur manipulation. Après exposition, ils sont ramenés au laboratoire dans les mêmes conditions et analysés après dialyse de 48h à l'hexane par GC/MS.

3.2 Avantages / limitations

En général, les principaux avantages des échantillonneurs passifs sont les suivants :

- gain financier à attendre du fait de la limitation des besoins en moyens matériels et humains ;
- acquérir des informations sur la distribution verticale de la pollution préalablement constatée (en l'absence de flux vertical dans le piézomètre), ce qui permet une connaissance plus fine du fonctionnement du site et de retenir une approche conservative d'identification et de suivi de l'horizon où les concentrations sont les plus élevées ;
- suivre l'avancée ou le recul d'un panache dans le temps et l'espace ;
- s'affranchir si besoin des variations temporelles via le recours aux échantillonneurs passifs intégratifs ;
- la méthode est généralement simple et rapide à mettre en œuvre ;
- absence de potentielle contamination croisée (les échantillonneurs sont dédiés à un ouvrage et à une profondeur).

Dans le même temps, les principales limites des échantillonneurs passifs sont :

- pour ce qui concerne l'étude de plusieurs polluants, différents échantillonneurs devront sans doute être utilisés (sauf certains qui fonctionnent pour plusieurs substances mais ils restent aujourd'hui minoritaires) ;
- une caractérisation complémentaire peut être nécessaire selon les informations initialement disponibles (notamment mesure des flux verticaux à prévoir).

DRAFT - V2

4.1 Application sur le site 1bis ATTENA

4.1.1 Test des dosimètres en céramique

Des dosimètres en céramique ont été mis en place par l'INERIS sur ce site atelier dont la caractérisation et le suivi étaient assurés par un autre partenaire du projet ATTENA (cf. Figure 9).

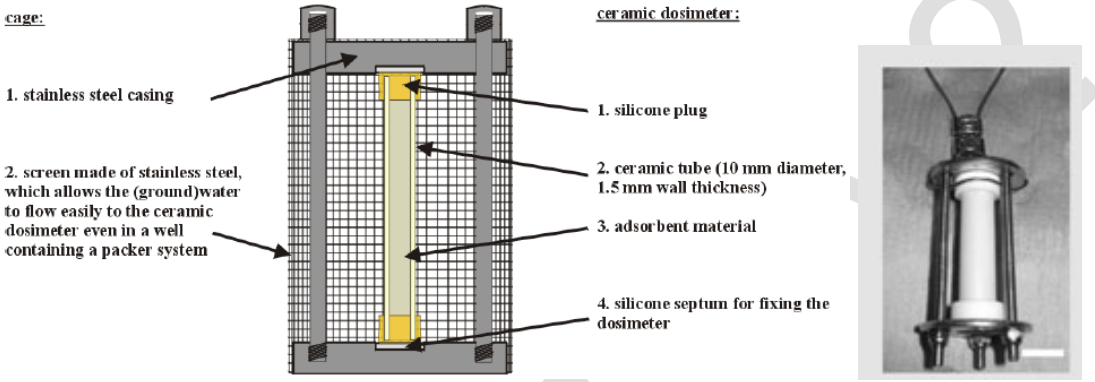


Figure 9 : Vue en coupe d'un dosimètre en céramique et de sa cage pour la surveillance des eaux souterraines (INERIS, 2011a).

Ce type d'échantillonneur est intégratif, la masse de polluants traversant une membrane céramique poreuse s'accumule linéairement avec le temps, par diffusion, sur un adsorbant. Cette accumulation dépend du gradient de concentration et du coefficient de transfert de masse à travers la membrane. Le résultat obtenu est donc une concentration moyenne en polluants dans l'eau durant la période d'exposition.

Les échantillonneurs ont été installés sur des piézomètres du site, disponibles à l'époque (fin 2009), la situation du réseau de surveillance existant est illustrée sur la carte suivante. Ce site industriel se trouve à moins de 200 m de la rive gauche d'un fleuve (situé au-delà de PZ15 vers l'est), dont le niveau est encore influencé par le phénomène de marée bien que l'embouchure du fleuve soit située à une distance importante (plusieurs dizaines de kilomètres).

DRAFT

Figure 10 : Localisation des ouvrages de surveillance (fin 2009, site 1bis)Afin que la masse retenue soit détectable lors de l'analyse, les échantillonneurs ont été laissés en place pendant 6 mois pour les piézomètres les moins contaminés (Pz10, Pz11, Pz12 et Pz13) et durant 1,5 mois pour les piézomètres les plus contaminés (Pz6, Pz7).

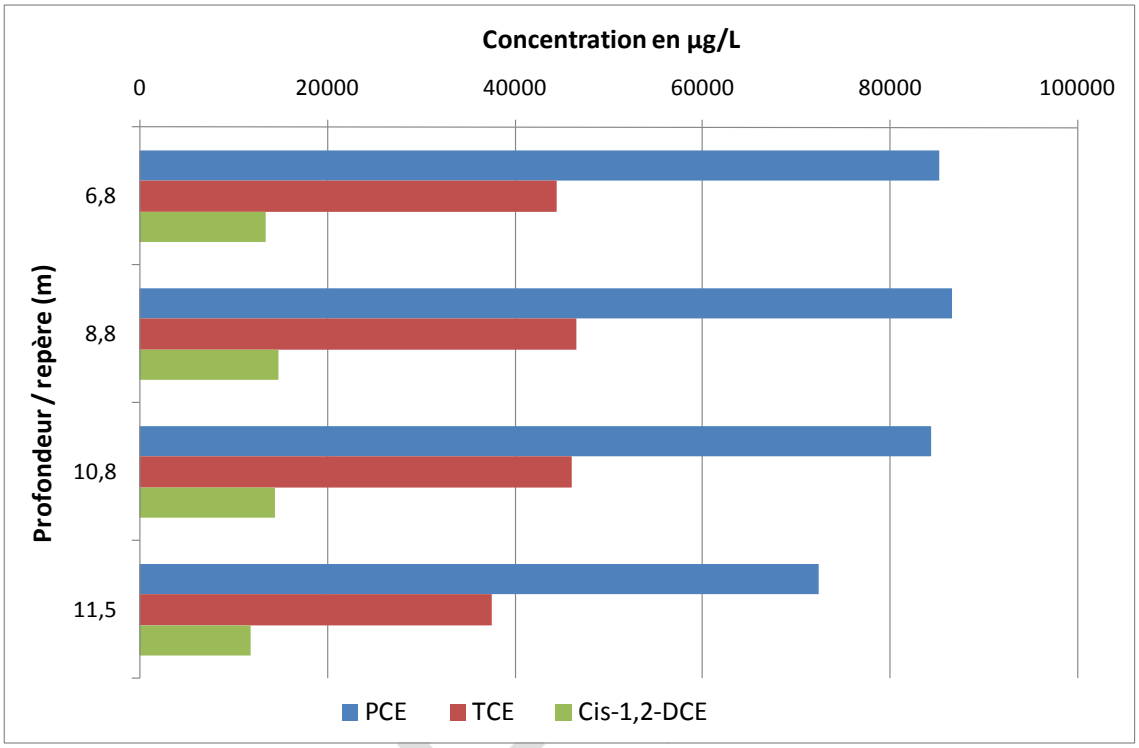


Figure 11 : Profil vertical de concentration sur Pz10[5]

Les résultats obtenus en Pz10, présentés sur la Figure 11, ne mettent pas véritablement en évidence un gradient vertical de concentration. Or, ceci n'est pas en adéquation avec les résultats du suivi « classique » mené par ailleurs où une contamination plus importante apparaît en profondeur, pour le PCE en particulier (maximum de 64 mg/L, cf. Tableau 2).

DRAFT

[5] Incertitudes du laboratoire non considérées ici car identiques (mêmes substances, normes analytiques…).

Tableau 2 : Résultats de l'échantillonage mené en octobre 2009 par une méthode classique en Pz10 (pompe immergée)

Débit d'échantillonnage (L/min)		1	1,1	1,1	1,2
Profondeur / repère (m)		6,8	8,8	10,8	11,5
tétrachloroéthylène (PCE)	µg/L	<4,0	38000	4500	64000
trichloroéthylène (TCE)	µg/L	23000	21000	13000	39000
cis-1,2-dichloroéthène (DCE)	µg/L	14000	12000	14000	15000
trans-1,2-dichloroéthylène (DCE)	µg/L	2000	860	1300	3000
chlorure de vinyle (CV)	µg/L	2200	1400	1900	2200

Dans le cas présent, l'absence d'hétérogénéité verticale peut être due à la présence de flux verticaux conduisant à un mélange de la colonne d'eau (en particulier pour le piézomètre Pz10 avec une colonne d'eau inférieure à 10 m, l'effet du mélange peut être important).

Ainsi, bien que potentiellement intéressants dans un contexte où la marée a une influence sur l'écoulement des eaux souterraines, les dosimètres en céramiques n'ont pu être testés efficacement. Toutefois, les résultats acquis ont permis de mettre en évidence la nécessité de disposer d'informations sur les flux verticaux. Cette mesure n'a pas pu être réalisée sur le site ATTENA dans le cadre du projet mais elle a été testée avec succès par la suite dans le cadre du projet METROCAP et du projet CITYCHLOR[6] (mesures préalables à l'installation).

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus avec des PDB dans le cadre du projet MACAOH (cf. 4.4).En effet, ces derniers illustrent également la nécessité de disposer d'informations sur les flux verticaux.

4.1.2 Test des PDB

Sur ce même site, le BRGM a déployé des PDB en réplicats sur une chaine en PVC ou métallique et fixés à l'aide de colliers à une profondeur donnée, pendant une quinzaine de jours. A la fin du déploiement, l'échantillon a été récupéré dans des flacons destinés à l'échantillonnage de COV, remplis à ras bord. Arrivés au laboratoire, les échantillons ont été analysés de la même manière que des échantillons d'eau classique. Au BRGM, l'analyse est réalisée par méthode ITEX/GC/MS. La méthode permet d'analyser des composés organohalogénés volatils (point d'ébullition < 200°C), des composés aromatiques monocycliques (benzène et alkylbenzènes) et du naphtalène. L'échantillon est chauffé pour favoriser la formation d'un espace de tête qui est ensuite pompé au travers de la fibre ITEX afin de piéger les molécules d'intérêt. La fibre ITEX est ensuite introduite dans l'injecteur et chauffée afin de désorber les composés qui sont entraînés via un balayage d'hélium dans le chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse. Des essais à blanc sont réalisés à deux niveaux : un blanc qui statue sur l'état de la fibre (absence de rémanence

[6] http://www.citychlor.eu/

DRAFT V2

de composés) et le blanc d'eau qui valide l'eau utilisée pour les étalonnages, points de contrôle et dilution des échantillons.

Les COHV ont été échantillonnés à l'aide de PDB sur 7 piézomètres (cf. Figure 12), les résultats ont été comparés avec les mesures obtenues sur des prélèvements d'eau avant purge réalisés avec un préleveur de niveau lors du retrait des PDB (prélèvements INERIS).

Figure 12 : PBD testé par le BRGM

La Figure 13 montre les résultats obtenus sur les PDB et sur les prélèvements d'eau de niveau réalisés par l'INERIS à l'aide d'un préleveur de niveau aux mêmes profondeurs au moment du retrait des échantillonneurs pour l'ensemble des composés recherchés. On constate que les concentrations obtenues à partir des 2 types de prélèvements sont globalement comparables sur une gamme de 1 à 70 000 µg/L.

DRAFT V2

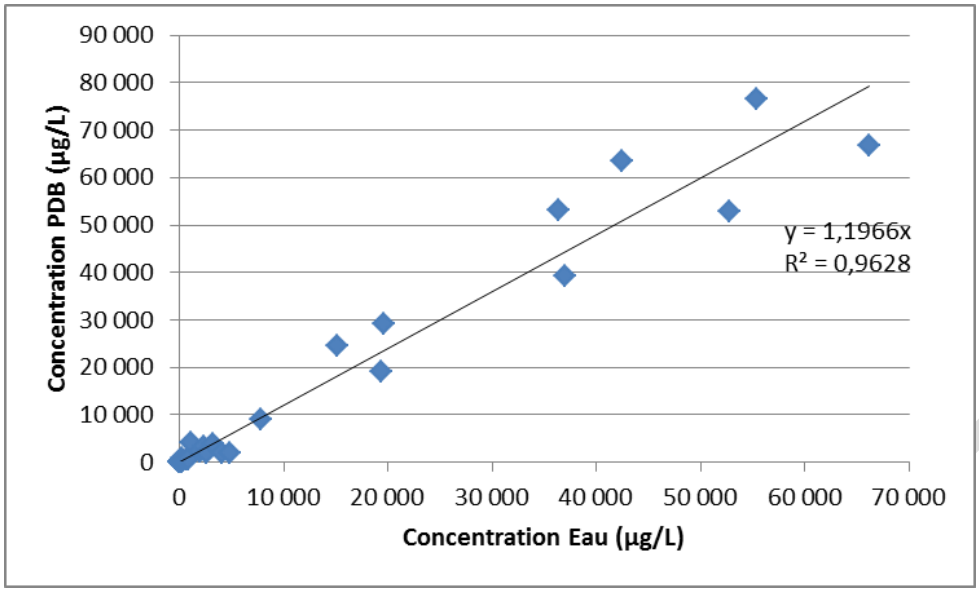


Figure 13 : Comparaison des concentrations obtenues pour l'ensemble des composés recherchés avec PDB et sur des prélèvements d'eau classiques (sur 7 piézomètres)

On note cependant quelques différences significatives en particulier pour le trichloréthène, 1,2 dichloroéthène cis et du tétrachloréthylène pour Pz12 à 1,7 m de profondeur dans la colonne d'eau et pour Pz13 et du trichloréthylène sur Pz11 (cf. Figure 14 et Tableau 3).

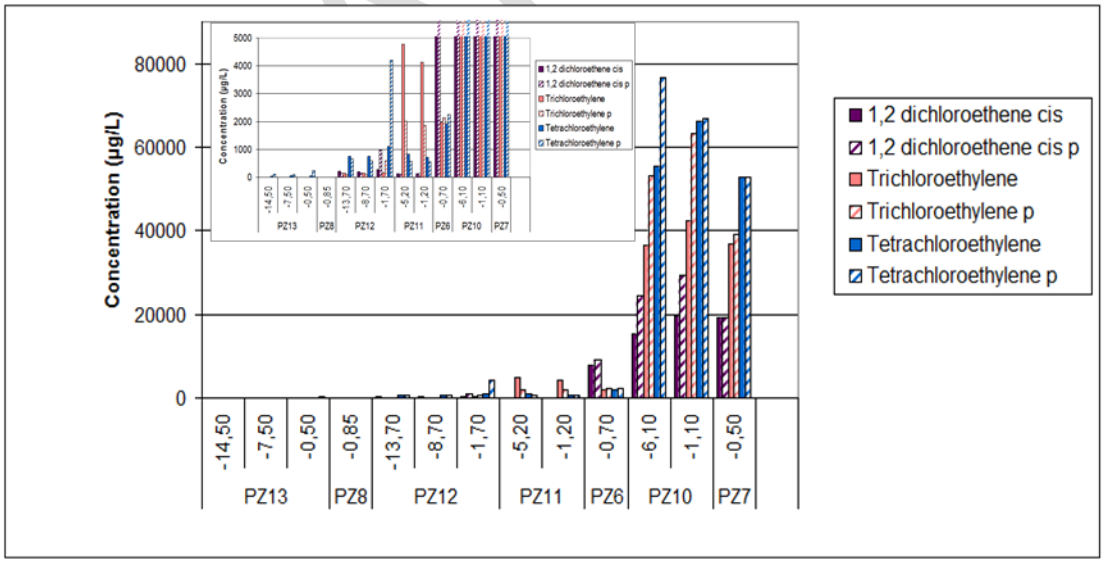


Figure 14 : Illustration des concentrations en COHV obtenues à l'aide de PDB (p pour « echantillonnage passif ») et de prélèvements multi-niveaux

Tableau 3 : Ratio entre les Concentrations obtenues à l'aide de PDB et de prélévements multi-niveaux

Ratio "PDB/prélèvement eau " (%)	PZ13			PZ8	PZ12			PZ11		PZ6	PZ10		PZ7
profondeur colonne (m)	-14,50	-7,50	-0,50	-0,85	-13,70	-8,70	-1,70	-5,20	-1,20	-0,70	-6,10	-1,10	-0,50
Chloroethene					43%	43%	135%	20%	30%	36%	42%	15%	29%
1,1 dichloroethene										32%	69%	20%	19%
1,2 dichloroethene trans										27%	79%	16%	3%
1,2 dichloroethene cis					34%	25%	236%	16%	2%	16%	62%	49%	1%
Trichloroethylene					40%	37%	223%	58%	55%	9%	46%	50%	6%
Tetrachloroethylene	122%	68%	211%	40%	13%	21%	282%	31%	22%	18%	38%	1%	0%
	non quantifiés												

Si on observe plus précisément la comparaison des concentrations selon les deux types de prélèvement (Figure 15), on constate que certains points (identifiés en rouge) sont dispersés. Ces points correspondent à des résultats obtenus sur Pz11 et Pz12.

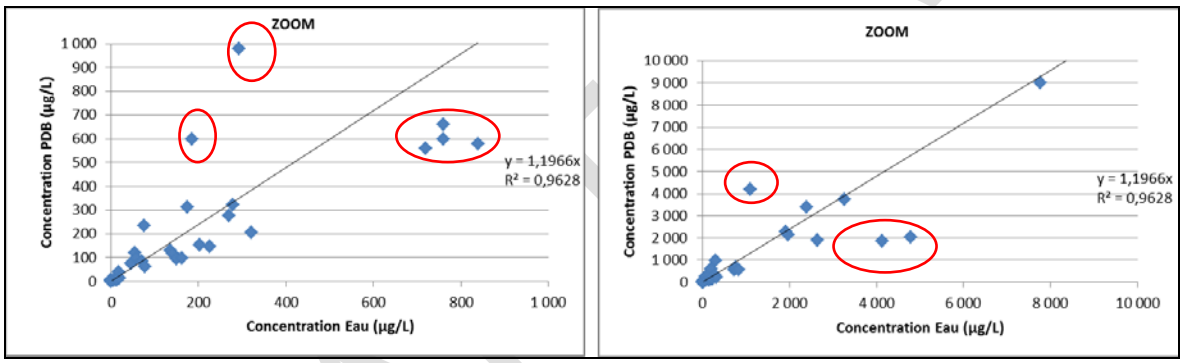


Figure 15 : Comparaison des concentrations obtenues à l'aide de PDB et de prélévements multi-niveaux (ZOOM)

Les résultats des PDB sont globalement en adéquation avec les concentrations mesurées dans l'eau par une technique « classique ». On note cependant des différences significatives en particulier pour Pz11 et Pz12 voire Pz13. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées, bien que les résultats ne concernent que 3 piézomètres :

- ce site étant influencé par la marée, celle-ci entraine des variations de concentrations qui ont lieu de manière plus rapide que le temps nécessaire aux PDB pour se mettre en équilibre ;
- il existe des flux verticaux qui homogénéisent la colonne d'eau.

Cet essai met également en évidence le besoin de mesurer la présence de flux verticaux dans un piézomètre et la difficulté potentielle de déployer les PDB sur des sites où les concentrations peuvent varier de manière rapide. Ceci constitue le même inconvénient qu'un échantillonnage ponctuel classique.

DRAFT V2

4.2 Application sur le site 2 ATTENA

Sur le site 2, deux types d'échantillonneurs passifs ont été testés :

- les PDB pour le suivi des BTEX sur deux piézomètres (PZN et PZS sur le site) ;
- les SPMD pour le suivi des HAP sur trois piézomètres (PZ1 à l'extérieur du site, PZN et PZS).

4.2.1 Test des PDB

Sur le site 2, les COV recherchés étaient les BTEX (benzène, toluène, éthyl benzène, xylène), sur 2 piézomètres. Les « mesures PDB » ont été de nouveau comparées avec les mesures obtenues sur des prélèvements d'eau obtenus grâce à un préleveur de fond sous pression d'azote avant purge, au retrait de l'échantillonneur.

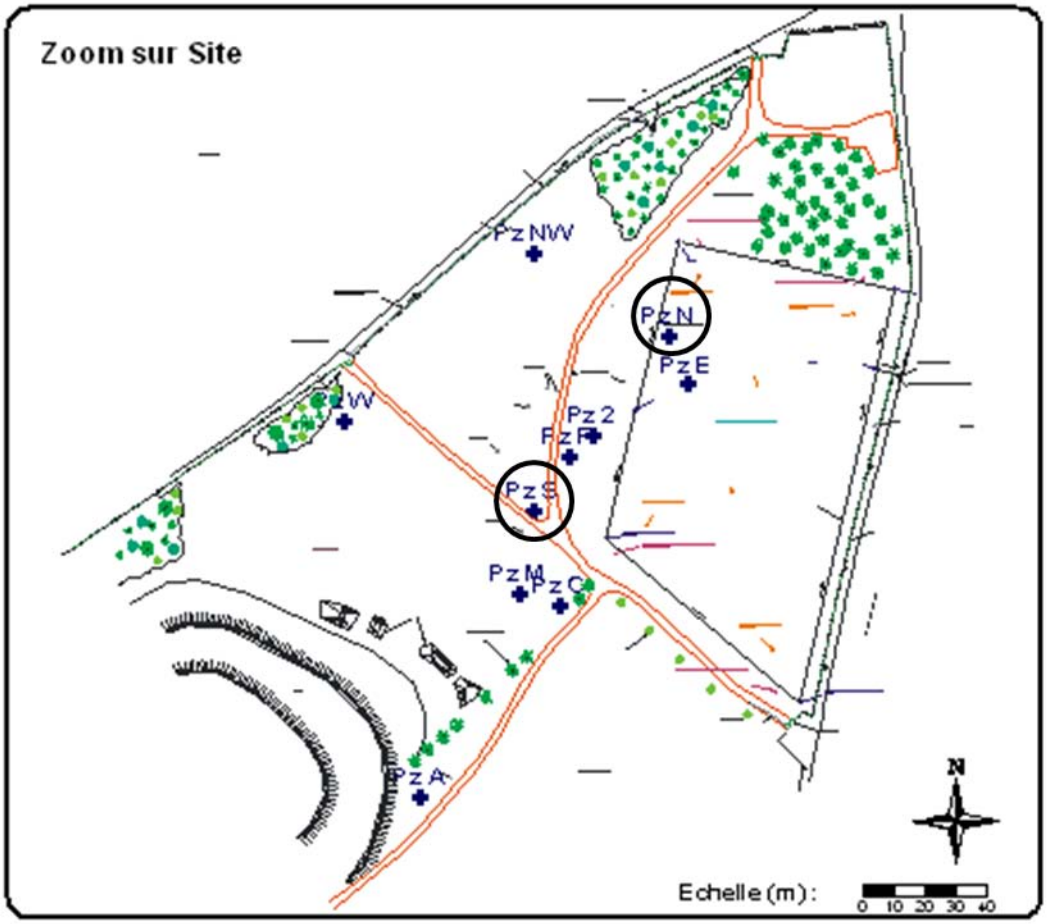


Figure 16 : Localisation des ouvrages de surveillance (PZN et PZS) PZ 1 étant à l'extérieur du site (site 2)

La Figure 17 présente les résultats obtenus par le BRGM à l'aide des PDB déployés en triplicats et sur un échantillon d'eau prélevé à l'aide d'un préleveur de niveau (sans purge) à la même profondeur de pose pour les deux piézomètres considérés. Les mesures PDB sont comparables pour de faibles concentrations (toluène, éthyl benzène, m+p xylène, o xylène). Pour le benzène, présent à une forte concentration, les valeurs obtenues à l'aide des PDB sont légèrement supérieures. L'utilisation de PDB permet de rendre compte de la présence de BTEX à forte concentrations dans l'eau présente dans le piézomètre.

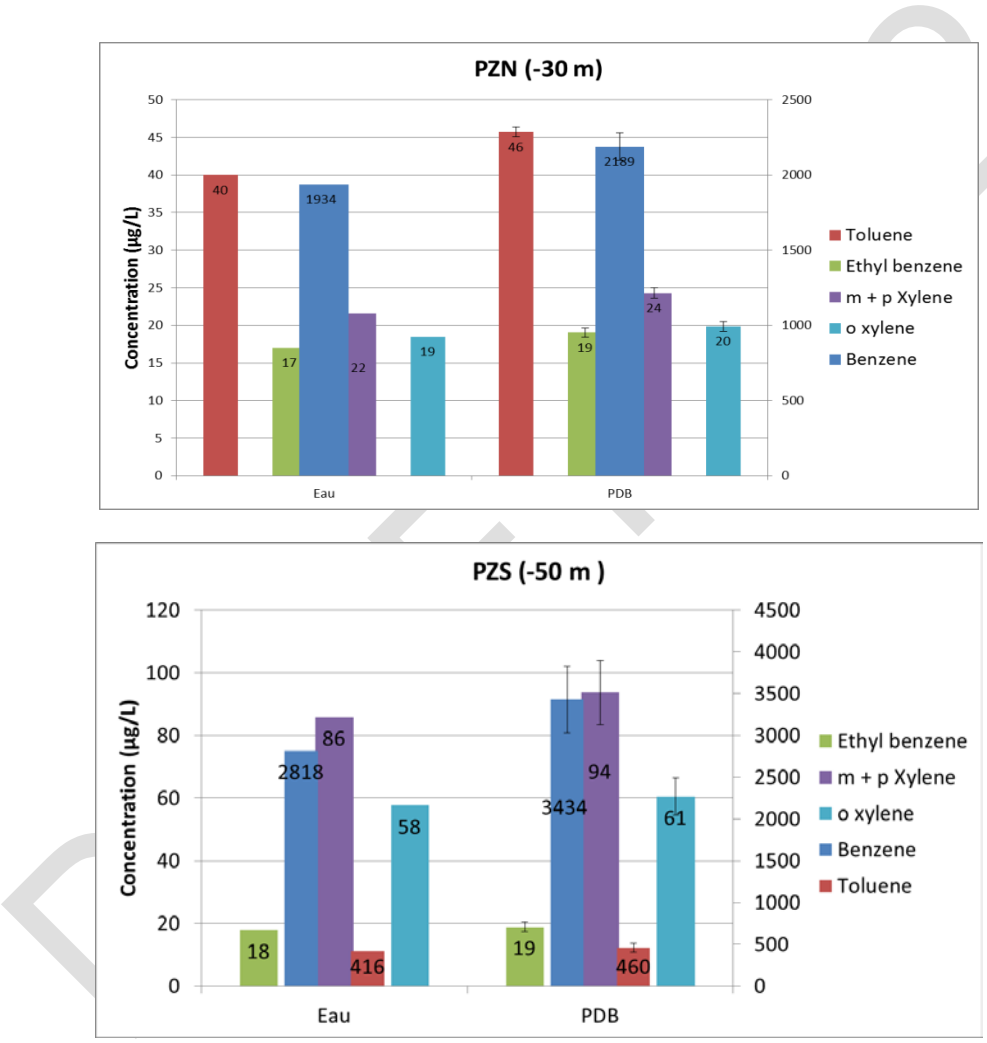


Figure 17 : Comparasion des concentrations en BTEX obtenues à l'aide de PDB et sur prélevement d'eau

4.2.2 Test des SPMD

Description des campagnes de terrain

Les SPMD ont également été testés sur 3 piézomètres PZS, PZN et PZ1 qui présentent des niveaux de concentrations différents en HAP : 2 piézomètres PZN et PZS sont situés sur le site, le piézomètre PZ 1 étant situé à l'extérieur du site.

Les SPMD utilisés (91,4 cm x 2,5 cm) contiennent des PRC (Performance Reference Compound défini en Annexe 2, dont : Phénanthrène-d10, Acénaphtène-d10, Chrysène-d12, Fluorène-d10). Les SPMD ont été fixés sur une chaine métallique et déployés en triplicats (Figure 18). Un blanc terrain est systématiquement exposé pendant la phase de déploiement. De retour au laboratoire, les SPMD sont brossés délicatement avec de l'acide chlorhydrique dilué puis séchés avec du papier absorbant. La dialyse est ensuite réalisée avec 2*150mL d'hexane pendant 2*24h sous agitation à 20°C. L'extrait est ensuite concentré puis purifié par chromatographie par perméation de gel. L'analyse est ensuite réalisée par GC/MS. La méthode a été mise au point au BRGM pour les besoins du projet ATTENA. Différentes dilutions et une reconcentration ont dû être réalisées pour la quantification de l'ensemble des composés. Les 16 HAPs prioritaires (liste EPA) et 4 PRC (Phénanthrène-d10, Acénaphtène-d10, Chrysène-d12, Fluorène-d10) sont analysés. La concentration moyenne intégrée sur le temps a été calculée en utilisant une approche multi-PRC basé sur le modèle décrit en Annexe 2 qui permet à partir de la constante d'élimination des PRC de corriger les taux d'échantillonnage des composés d'intérêt pour prendre en compte les conditions environnementales spécifiques du milieu.

Une première campagne en 2009 a été réalisée afin de vérifier l'accumulation de HAP dans les SPMD. Les SPMD ont été exposés en duplicat sur les 3 piézomètres à 2 profondeurs de puits différentes pendant une durée de 1 mois. La durée de déploiement classique de ces outils en tant qu'échantillonneurs passifs intégratifs en eau de surface étant de 21 jours, une durée de un mois a été choisie compte tenu d'une circulation d'eau plus faible en milieu souterrain. Cette première campagne a montré une bonne répétabilité des masses en HAP accumulées dans les SPMD à l'exception du naphtalène ce qui est dû au fait que ce HAP étant très volatil une forte contamination par l'air a été observé (contamination des blancs de terrain). Une deuxième campagne a ensuite été réalisée afin de comparer les concentrations dans l'eau estimées à l'aide des SPMD avec les concentrations réellement mesurées dans l'eau échantillonnée à l'aide d'un préleveur de fond sous pression d'azote en début et fin de campagne.

Au cours de la deuxième campagne, des prélèvements d'eau réalisées à 2 niveaux positionnés à la profondeur de pose des SPMD ont été réalisés à l'aide d'un préleveur de niveau afin de comparer les résultats obtenus par l'approche « échantillonnage passif » et l'approche classique sur le piézomètre PZ1. Sur 2 piézomètres (PZN et PZS), différentes périodes d'exposition ont été testées et les essais ont été couplés à des analyses classiques sur des prélèvements d'eau à la même profondeur pour réaliser des comparaisons. Les échantillons d'eau sont analysés par LC/UV fluorescence. Les résultats présentés ci -après ont été obtenus lors de cette deuxième campagne.

DRAFT

Figure 18 : Déploiement des SPMD par le BRGM

Résultats obtenus sur PZS : test de différentes durées d'exposition des SPMD

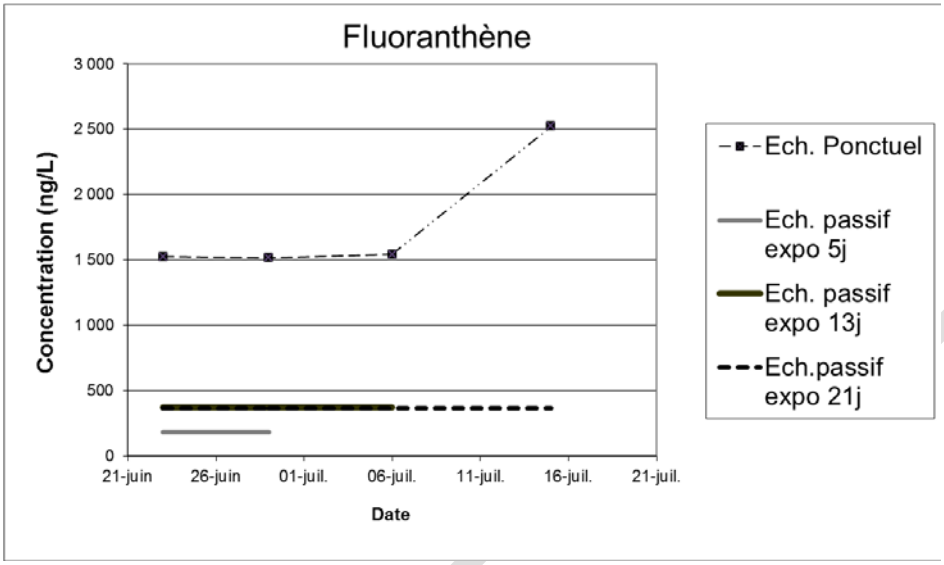
Les concentrations en HAP dans le piézomètre PZS peuvent être très fortes, de quelques ng/L à quelques centaines de µg/L selon les HAP.

La Figure 20 et 20 présentent, à titre d'exemple, les résultats obtenus au cours de la deuxième campagne pour des durées d'exposition de 5, 13 et 21 jours pour le piézomètre PzS. Des concentrations pour les 8 premiers HAP ont pu être déterminées. On note qu'une durée minimale d'une quinzaine de jours semble nécessaire pour s'approcher au mieux de la concentration mesurée dans l'eau. On constate que les concentrations moyennes estimées à l'aide des SPMD peuvent être du même ordre de grandeur que les concentrations mesurées sur les échantillons d'eau (cas du fluorène) bien que des différences qui peuvent aller jusqu'à un facteur 6 sont observées. Il est important de rappeler, que :

- les 2 approches ne mesurent pas exactement la même fraction : L'approche classique permet de mesurer une concentration totale en HAPs de manière ponctuelle alors que l'approche échantillonnage passif permet de mesurer une concentration moyenne au cours du temps d'exposition en ne prenant en compte que la fraction « biodisponible », fraction proche de la fraction dissoute ;

- d'autre part, l'estimation de la concentration moyenne estimée à l'aide des SPMD est basée sur l'utilisation d'un modèle empirique multi PRC décrit précédemment. Il s'avère que ce modèle évalue, à partir des différents PRCs, un facteur d'incertitude sur les taux d'échantillonnage et donc sur les concentrations moyennes de l'ordre de 2 à 3.

DRAFT V2



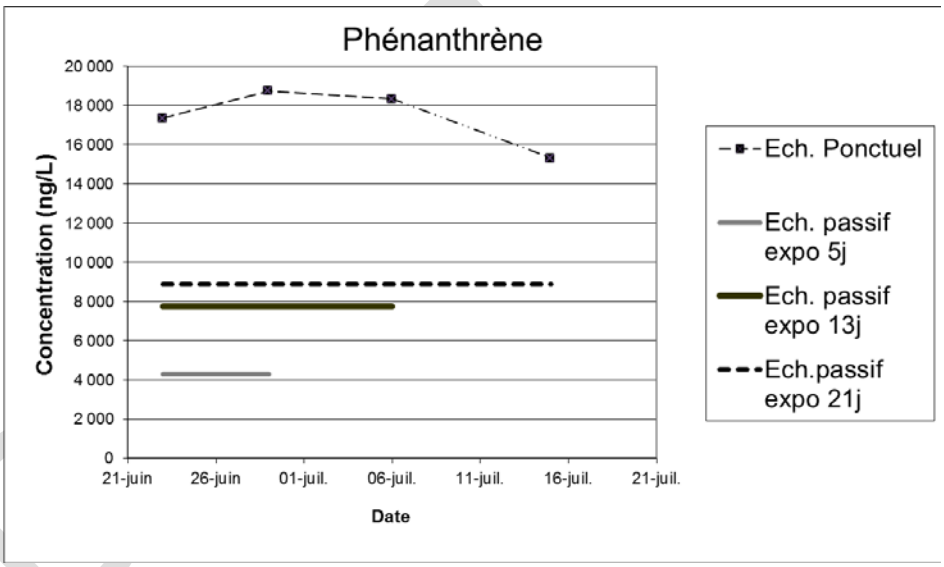
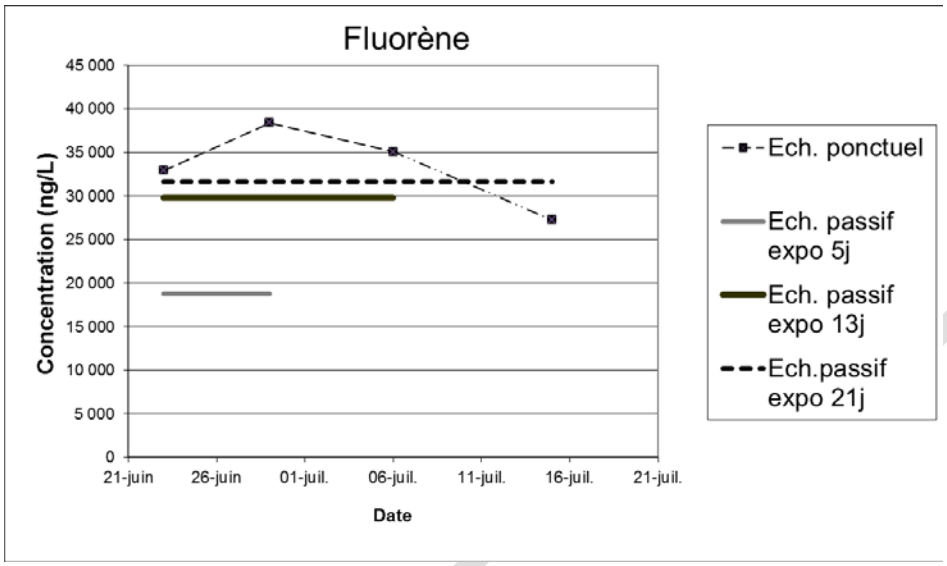


Figure 19 : Comparaison des concentrations moyennes en fluoranthène et phénanthrène dans l'eau au cours du mois d'exposition estimées à l'aide des SPMD avec des mesures classiques réalisées sur des échantillons d'eau prélevés à la même profondeur (PZS)



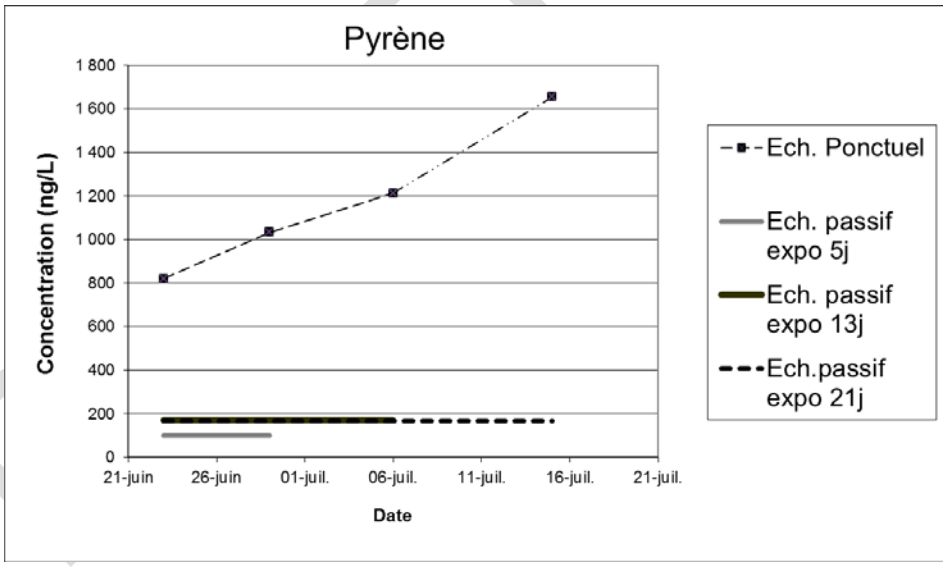


Figure 20 : Comparaison des concentrations moyennes en fluorène et pyrène dans l'eau au cours du mois d'exposition estimées à l'aide des SPMD avec des mesures classiques réalisées sur des échantillons d'eau prélevés à la même profondeur (PZS)

Résultats obtenus sur PZ1 : déploiement à deux profondeurs

Les concentrations en HAP dans PZ1 sont de l'ordre de quelques ng/L à quelques centaines de ng/L selon les HAP. La Figure 21 présente les concentrations dans l'eau estimées à l'aide des SPMD sur le PZ1. Les SPMD ont été déployés en triplicats à deux hauteurs (haut et bas) pendant 21 jours. On note que les concentrations en HAP sont supérieures en bas de la colonne d'eau. Ces résultats sont en adéquation avec les résultats obtenus sur les échantillons d'eau en haut et bas de colonne au début (T0) et à la fin (T 21) du déploiement qui montrent bien cette stratification (Figure 22). Il faut noter que la qualité de l'eau a significativement changée au cours de la période de déploiement puisque les concentrations peuvent être jusqu'à 25 fois supérieures à la fin du déploiement par rapport au début de la période d'exposition.

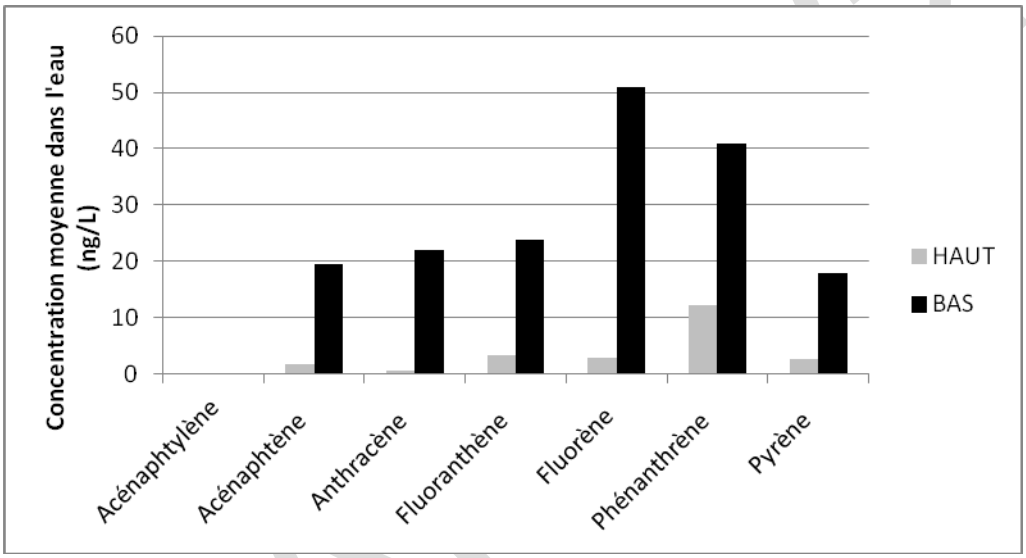


Figure 21 : Concentration moyenne en HAPs au cours des 21 jours d'exposition estimées à l'aide des SPMD en haut et bas de colonne

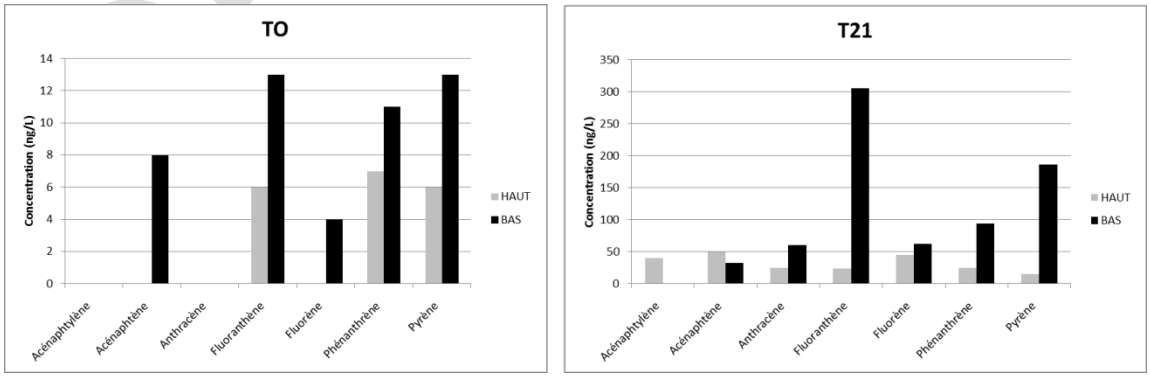


Figure 22 : Concentrations en HAP mesurées sur des échantillons d'eau (avec préleveur de niveau) par LC/UV/fluorescence

La Figure 24 et la Figure 25 présentent la comparaison entre les concentrations ponctuelles et les concentrations moyennes intégrées sur les 21 jours dans Pz1 en haut et bas de colonne. Le modèle empirique a estimé un facteur d'incertitude de 2 (+/-100%). sur ces résultats. Globalement, en haut de colonne on note que les résultats obtenus à l'aide des SPMD sont proches des concentrations mesurées dans l'eau au début du déploiement, les concentrations à la fin du déploiement dans l'eau étant très supérieures. En effet, au cours des deux jours précédents ce prélèvement, la région a connu de fortes pluies qui pourraient être responsables de cette hausse de concentrations. En bas de colonne, les SPMD moyennent la concentration dans l'eau à l'exception des 2 HAP les plus hydrophobes sur les 6 représentés (le pyrène et le fluoranthène). Ceci pourrait être expliqué par le fait que la hausse des concentrations est due principalement à la fraction particulaire présente dans l'eau (fraction non échantillonnée par les SPMD). En effet, à la fin du déploiement, en bas de colonne, l'échantillon d'eau semble présenter une fraction particulaire plus importante, probablement chargée en HAP : les SPMD exposés en bas du piézomètre présentent une couche noire à leur surface (Figure 23). On pourrait également supposer que la SPMD n'a pu intégrer cette hausse de concentration survenue dans les derniers jours d'exposition, dans ce cas, l'échantillonneur intégratif permettrait d'apporter une donnée a priori plus représentative de la concentration moyenne du milieu sur l'intégralité de la période d'exposition.

En conclusion, l'interprétation des résultats obtenus est donc relativement délicate étant donné que les résultats obtenus sont différents en haut et bas de colonne. Un pas d'échantillonnage de l'eau plus restreint nous aurait permis de mieux cerner la variabilité de la concentration dans l'eau au cours du temps d'exposition et de pouvoir conclure sur les résultats obtenus

Figure 23 : SPMD après exposition en bas de colonne (Pz1)

DRAFT

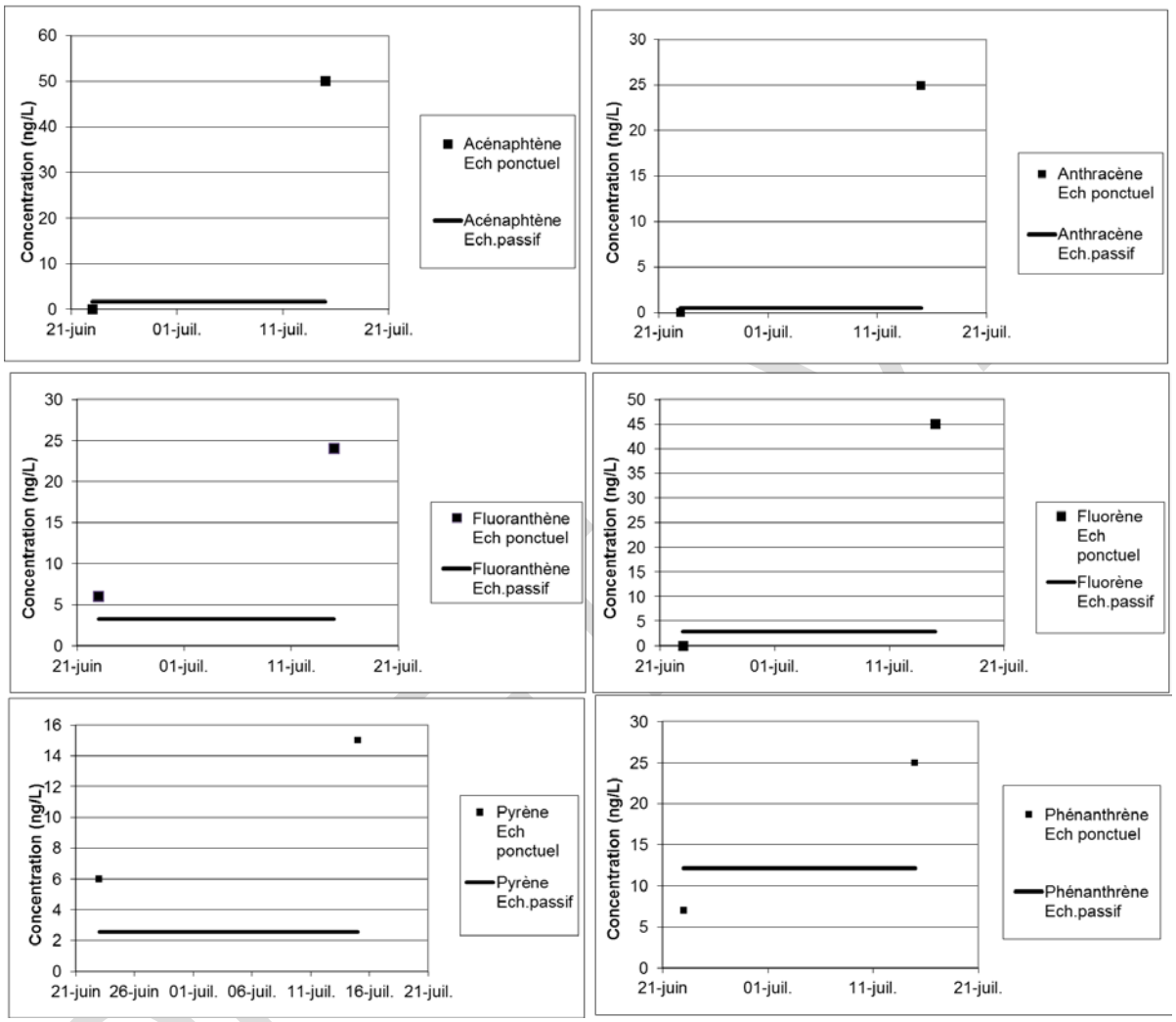


Figure 24 : Comparaison des concentrations moyennes dans l'eau au cours du mois d'exposition estimées à l'aide des SPMD (avec les 2 mesures ponctuelles réalisées sur des échantillons d'eau prélevés à la même profondeur (Pz1 haut de colonne)

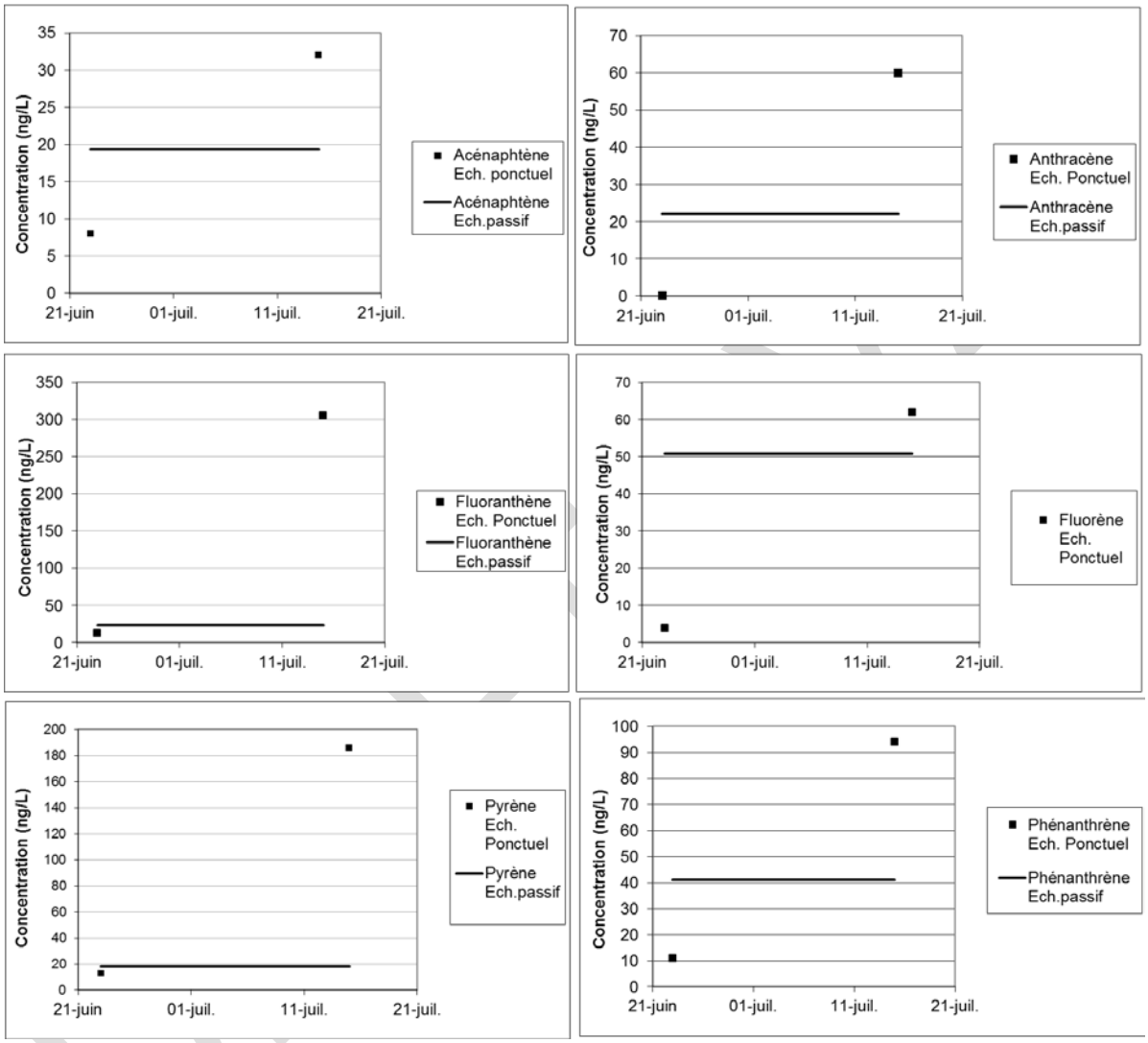


Figure 25 : Comparaison des concentrations moyennes dans l'eau au cours du mois d'exposition estimées à l'aide des SPMD avec les 2 mesures ponctuelles réalisées sur des échantillons d'eau prélevés à la même profondeur (PZ1 bas de colonne)

Conclusion sur les tests SPMD

Ces premiers essais réalisés dans le cadre du projet ATTENA montrent que les SPMD ont permis d'estimer des concentrations moyennes intégrées dans le temps. Les concentrations moyennes sont estimées à l'aide d'un modèle empirique multi-PRC, qui a estimé un facteur d'incertitude de 2 voire 3 (+/-100 à 200%) sur les taux d'échantillonnage et donc sur les concentrations moyennes. La comparaison directe à des résultats obtenus sur des échantillons d'eau pour statuer sur la validité de l'outil pour des données quantitatives est difficile compte tenu des points suivants :

- la fraction échantillonnée est une fraction dite « biodisponible » donc difficilement comparable à la fraction prise en compte sur une analyse d'eau brute ;

- la concentration mesurée est une concentration moyenne difficilement comparable à des concentrations ponctuelles mesurées sur des échantillons en début et fin de déploiement.

D'un point de vue analytique, le protocole d'extraction de la SPMD est relativement long et lourd : 2 jours de dialyse suivis d'une purification avant l'analyse sont nécessaires. Du fait de la préconcentration des HAPs par les SPMD et de la large gamme de concentration des différents composés, de multiples dilutions et reconcentrations ont été effectuées. La présence des composés à fortes concentrations a entrainé des problèmes d'encrassement et d'altération de la colonne chromatographique.

En conclusion, l'outil pourrait être performant pour obtenir des informations semi-quantitatives sur un suivi dans le temps sous réserve que la circulation soit relativement constante. Pour des informations quantitatives « absolues », plusieurs facteurs sont à étudier plus précisément telle que la présence de flux verticaux, la circulation de l'eau qui doit être suffisante pour que la SPMD puisse échantillonner une eau représentative du piézomètre et non pas appauvrir l'eau présente à sa proximité. Des campagnes avec des mesures ponctuelles à pas de temps relativement courts permettraient d'évaluer la capacité intégrative des SPMD.

DRAFT - V2

4.3 Application sur le site 3bis ATTENA

Sur le site 3bis, des BTEX ainsi que le naphtalène ont été recherchés sur 8 piézomètres. Les « mesures PDB » sont comparées avec les mesures obtenues sur des prélèvements d'eau avant purge et après la purge des piézomètres au retrait de l'échantillonneur.

Les PDB ont été déployés sur 8 piézomètres à deux profondeurs différentes. Un prélèvement d'eau à l'aide d'une pompe twister a été réalisée au moment du retrait des PDB, avant et après la purge du puits à la même profondeur que les PDB déployés en bas de la colonne d'eau. BTEX et naphtalène ont été recherchés.

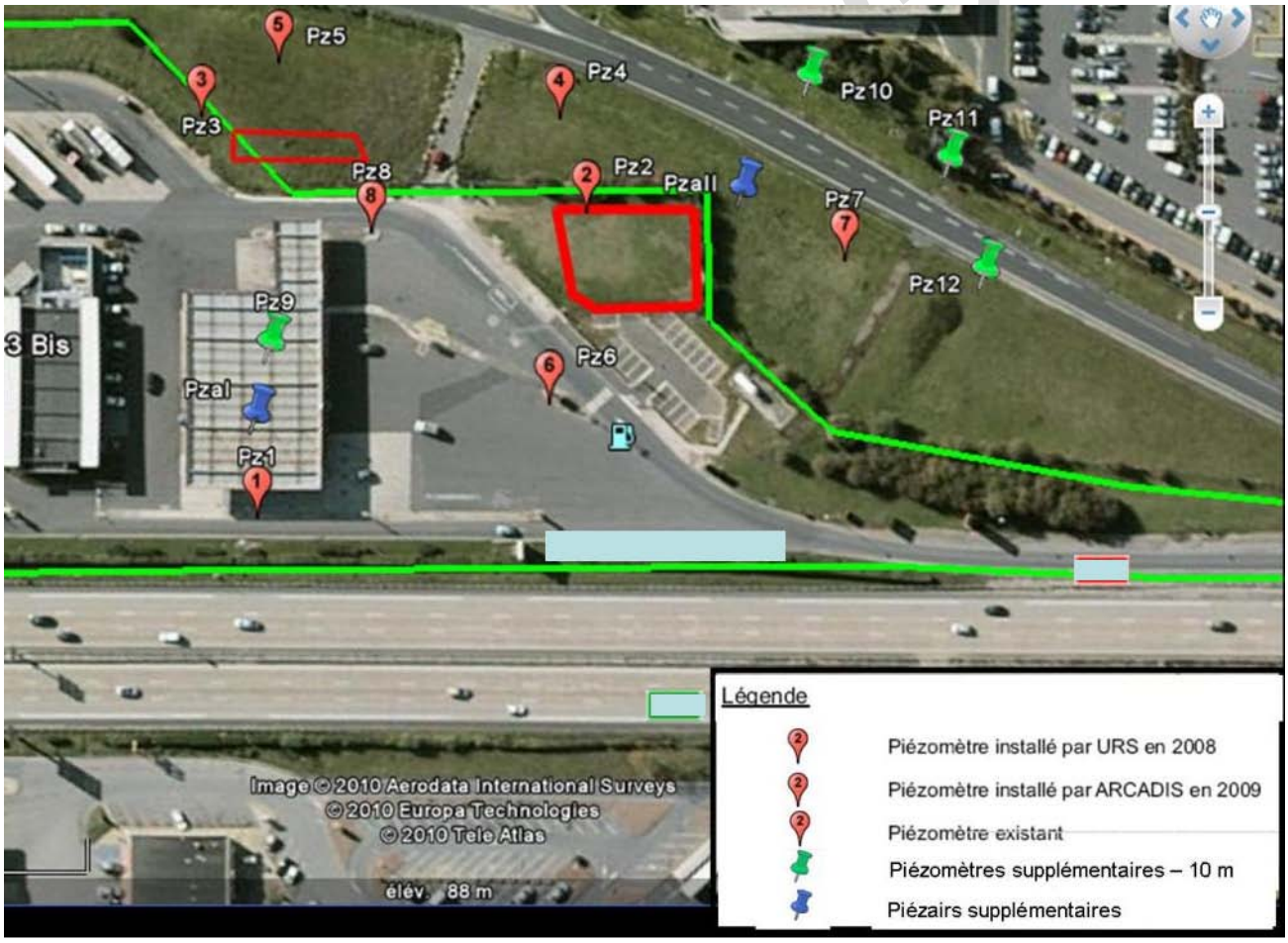


Figure 26 : Localisation des ouvrages de surveillance (2010, site 3bis)

La Figure 27 et la Figure 28 présentent la comparaison des concentrations obtenues par prélèvement PDB et par prélèvement d'eau avant et après purge pour la même profondeur, sur l'ensemble des 8 piézomètres et pour tous les composés recherchés. On constate que les résultats obtenus avec les PDB sont en bonne adéquation avec ceux obtenus sur des échantillons d'eau avant la purge du puits pour des concentrations de 1 à 3500 µg/L. Pour des

concentrations inférieures à 50 µg/L, on note cependant que les points sont relativement dispersés. Par comparaison avec les résultats obtenus sur des échantillons d'eau après la purge, une bonne adéquation est également observée (en particulier si on supprime le point signalé en rouge, cf. Figure 28).

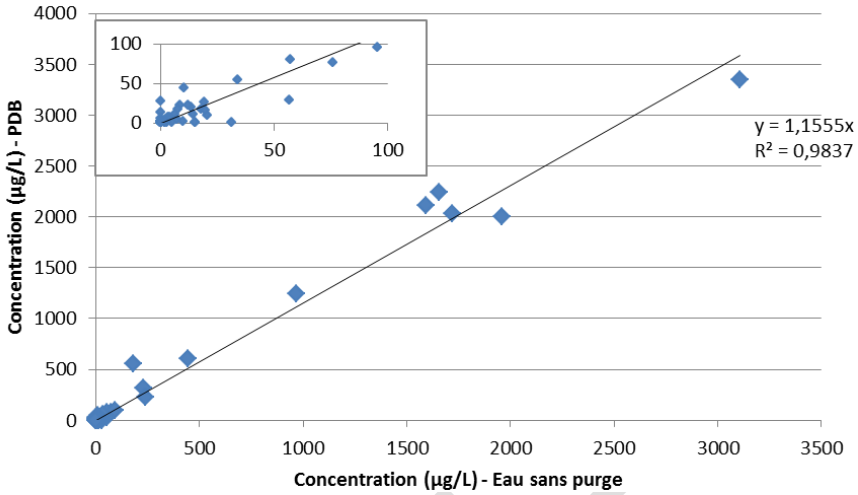


Figure 27 : Comparaison des concentrations obtenues pour l'ensemble des composés recherchés avec PDB et prélevement d'eau avant purge au retrait des échantillonneurs (de l'ordre de 60 mesures)

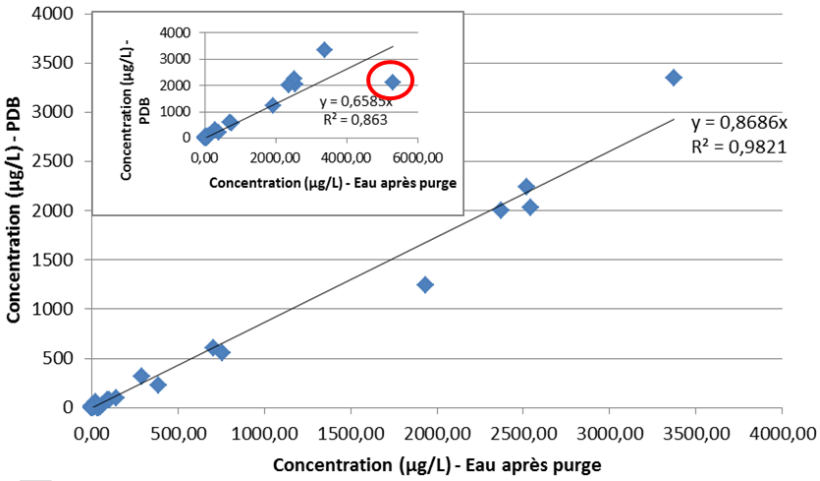


Figure 28 : Comparaison des concentrations obtenues pour l'ensemble des composés recherchés avec PDB et prélevement d'eau après purge au retrait des échantillonneurs (de l'ordre de 60 mesures)

Concernant PZ10, des PDB en duplicat ont été posés à deux profondeurs différentes : 1,3 m et 4,1 m sous le niveau piézométrique (Figure 29). Les résultats mettent en évidence une stratification dans la colonne d'eau, les concentrations bien que faibles, étant 3 fois supérieures à 4,1 m. Le profil des paramètres physico chimiques mesurés par diagraphie (Figure 29).

montre une augmentation de la conductivité de 1 à 1,5 mS/cm entre les deux profondeurs de pose. La stratification des composés organiques volatils pourrait peut-être s'expliquer par l'arrivée d'eaux de qualité différentes, étant donné les différences de conductivité observées.

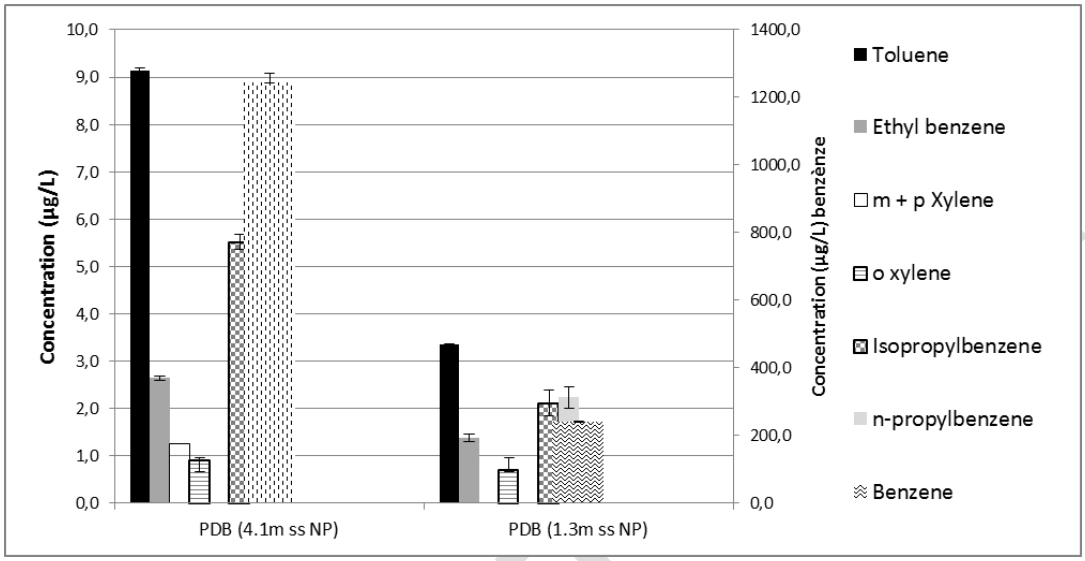


Figure 29 : Concentrations obtenues avec les PDB à deux profondeurs

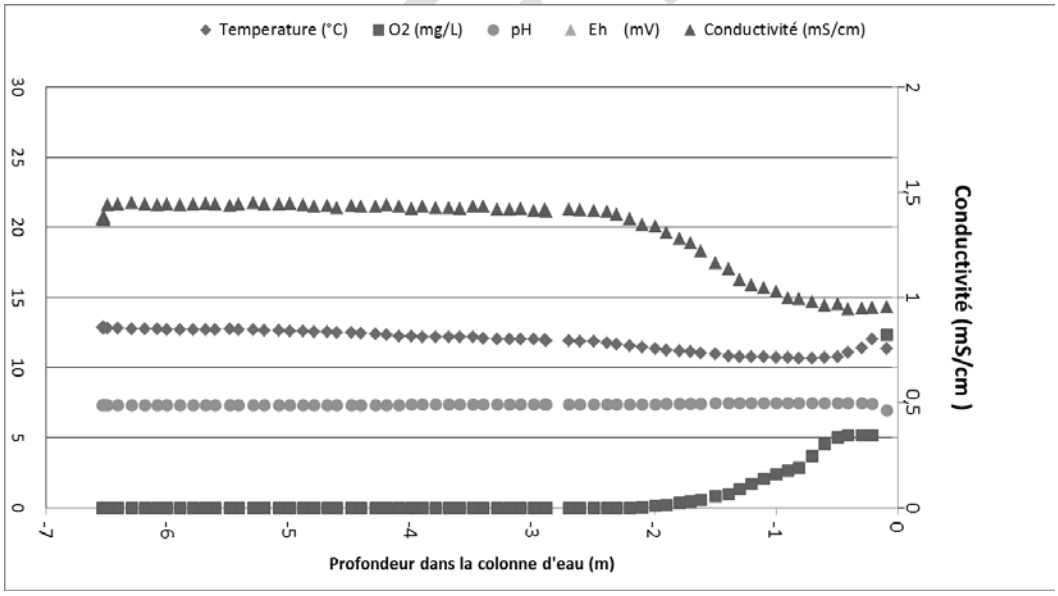


Figure 30 : Diagaphie sur PZ10

4.4 Application sur d'autres sites (hors ATTENA)

Dans le cadre du projet METROCAP (2009-2011), l'INERIS a réalisé pendant plus d'un an des tests exploratoires sur deux sites d'essais dont les eaux souterraines sont impactées par des COHV : trois types d'échantillonneurs passifs ont été testés au cours d'une quinzaine de campagnes - PDB, Sorbicells, dosimètres en céramique. Les résultats ne sont pas repris ici en détail pour ne pas alourdir le présent document. Le lecteur pourra se reporter au guide pour de plus amples renseignements (INERIS 2011c).

Les résultats d'un test d'intercomparaison mené notamment avec des PDB dans le cadre du projet MACAOH (2001-2006) avaient montré pour les PDB des profils de concentration homogènes sur toute la colonne d'eau. Ces résultats n'étaient pas corrélés avec ceux acquis à partir d'autres techniques de prélèvements multi-niveaux. A l'époque, l'explication avancée était l'absence de joints entre les PDB, cet essai illustrait déjà l'importance de disposer d'informations sur les flux verticaux.

DRAFT - V2

5. ELÉMENTS DE COÛTS ET BÉNÉFICES ASSOCIÉS

Des éléments de coûts sont donnés ci-après à titre indicatif, ils sont issus du retour d'expérience actuel du BRGM et de l'INERIS (d'après projets ATTENA, METROCAP, CITYCHLOR…).

Un site internet américain (http://www.caslab.com/Passive-Sampling-Costs/) met à disposition une feuille de calcul Excel afin d'estimer automatiquement les coûts associés à chaque méthode, sur plusieurs années. Cette feuille peut être facilement adaptée aux coûts européens et est particulièrement intéressante pour simuler l'amortissement sur plusieurs années (cf. INERIS, 2011c).

Tableau 4 : Eléments de coûts à considérer pour la préparation et la mise en œuvre (à titre indicatif, € HT)

Dispositif	Préparation/achat/analyse	Mise en œuvre (5 piézomètres de 10m de prof.)
PDB	5 PDB (incluant lest), livraison et câble de fixation de 50 m : de l'ordre de 200 € Transport et analyse (ex. COHV) : de l'ordre de 250 €	Le coût d'une campagne comprenant un prélèvement par piézomètre : moins de 1 000 €
Sorbicells	5 GWS40 (dispositif d'exposition réutilisable), cartouche Sorbicells, pince et livraison : de l'ordre de 1500 € Transport et analyse (ex. COHV) : de l'ordre de 1550 €	Le coût d'une campagne comprenant un prélèvement par piézomètre : moins de 4 000 €
Dosimètres en céramique	5 Dosimètres en céramique (analyse comprise pour COHV), livraison, câble d'attache : de l'ordre de 850 €	Le coût d'une campagne comprenant un prélèvement par piézomètre : moins de 1 500 €
SPMD	5 SPMD : de l'ordre de 200 € (analyses réalisées au BRGM dans le cadre d'ATTENA, ex. HAP)	Le coût d'une campagne comprenant un prélèvement par piézomètre : moins de 1 000 €

Comme indiqué, des tests doivent être réalisés préalablement au déploiement des capteurs (crépines, flux naturels…) : *a minima* 5 000 € (pour 5 piézomètres de 10 m de profondeur). Ces tests peuvent être répétés si les niveaux piézométriques varient très fortement au cours de l'année.

DRAFT V2

Les prélèvements passifs sont généralement une technique avantageuse économiquement mais les tests préliminaires sont à prendre en compte. Une campagne préalable de tests avec « comparaison » à des données issues de méthodes « classiques » est également à prévoir.

En guise de conclusion quant à l'utilité de ces dispositifs, le Tableau 5 donne les principaux bénéfices que les échantillonneurs passifs peuvent amener par rapport à des prélèvements « classiques » (à la suite d'une purge pour renouveler l'eau dans l'ouvrage, cf. fascicule normatif X-31-615).

Tableau 5 : Bénéfices potentiels des dispositifs passifs par rapport à des techniques de prélèvement dites « classiques »

Inconvénients des prélèvements « classiques »	**Bénéfices potentiellement apportés par des prélèvements passifs**
Transport actif d'eau par pompage ou purge manuelle Draine souvent de l'eau d'horizons supérieurs, inférieurs ou adjacents à l'intervalle crépiné Moyenne pondérée par le flux Basée sur la stabilisation de paramètres indicateurs ou sur un volume de purge Echange de gaz et mélange Peut causer une turbidité élevée Mobilisation de colloïdes Mobilisation de micro-gouttes de phase NAPL normalement immobiles	*Pas de transport actif d'eau induit par pompage ou purge* *Echantillons collectés à une profondeur spécifique* *Réduction des perturbations dans le puits* *Réduction de la turbidité* *Représente des « conditions naturelles »*

DRAFT - V2

BIBLIOGRAPHIE

Bopp, S., Weiss, H. and Schirmer, K. 2005. Time-integrated Monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Groundwater using the Ceramic Dosimeter Passive Sampling Device. Journal of Chromatography A, Vol. 1072.

Côme J.M., Kaskassian, S., Ropars M., Razakarisoa O., Quintard M., Schäfer G., Haeseler F. 2007. Caractérisation dans les aquifères d'une zone source constituée d'organo-chlorés aliphatiques – Guide méthodologique ADEME - Collection ADEME « Connaître pour Agir » - Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés).

Catherine Gourlay-Francé 2009. Fiche méthode Aquaref. Application de la SPMD pour la quantification des contaminants organiques hydrophobes dissous dans l'eau.

Grøn, C. 2009. Sorbisens GSW40 Passive Sampler Joint Verification Protocol for Volatile Organic Compounds in Groundwater.

Gustavson, K.E. ; Harkin, J.M. 2000. Comparison of Sampling Techniques and Evaluation of Semipermeable Membrane Devices (SPMD) for Monitoring Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Groundwater. Environ. Sci. Technol., 34(20), 4445-4451.

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. Environ. Sci. Technol., 27, 2489-2496.

Huckins, J.N. ; Petty, J.D. ; Lebo, J.A. ; Almeida, F.V. ; Booij, K. ; Alvarez, D.A. ; Cranor, W.L. ; Clark, R.C. ; Mogensen, B.B. 2002. Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. Environ. Sci. Technol., 36(1), 85-91.

Huckins, J.N. ; Petty, J.D. ; Booij, K. 2006. Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices. Springer Science+Business Media, New York, NY (USA).

INERIS, 2011a. Rapport INERIS-DRC-11-105722-05324A, «Projet Metrocap - Synthèse bibliographique relative aux capteurs passifs utilisés pour la mesure de la qualité des eaux souterraines » du 29/05/2011.

INERIS, 2011b. Rapport DRC-11-105722-02621A, « Projet Metrocap - Synthèse de l'enquête réalisée auprès des bureaux d'études quant à leur utilisation de capteurs passifs pour le prélèvement d'eaux souterraines », du 28/02/2011.

INERIS, 2011c. Rapport DRC-11-105722-05328A, « Projet Metrocap - Synthèse de tests exploratoires sur sites de mesures de COHV dans les eaux souterraines par capteurs passifs » du 29/05/2011.

DRAFT - V2

INERIS, 2011d. Rapport DRC-11-105722-04595A, « Projet Metrocap - Recommandations pour l'utilisation des capteurs passifs pour la mesure de la qualité des eaux souterraines » du 29/05/2011.

ITRC (Interstate Technology and Regulatory Council Diffusion), 2007. Protocol for use of five passive samplers to sample for a variety of contaminants groundwater. ITRC Technical and Regulatory Guidance.

ITRC (Interstate Technology and Regulatory Council Diffusion), 2004. Technical and Regulatory Guidance for Using Polyethylene Diffusion Bag Samplers to Monitor Volatile Organic Compounds in Groundwater. ITRC Technical and Regulatory Guidance.

Martin, H., Piepenbrink, M. and Grathwohl, P. 2001. Ceramic Dosimeter for Time-Integrated Contaminant Monitoring. Journal of Process Analytical Chemistry. Vol 6 (2).

Martin, H., Patterson, B.M., Davis, G.B., and Grathwohl, P. 2003. Field Trial of Contaminant Groundwater Monitoring : Comparing Time-Integrating Ceramic Dosimeters and Conventional Water Sampling. Environmental Science and Technology, Vol. 37.

Mazzella, N. ; Lissalde, S. ; Moreira, S. ; Delmas, F. ; Mazellier, P. ; Huckins, J.N. 2010. Evaluation of the use of performance reference compounds in an Oasis-HLB adsorbent based passive sampler for improving water concentration estimates of polar herbicides in freshwater. Environ. Sci. Technol., Vol. 44.

Rozemeijer, J., Van der Velde, Y., De Jonde, H., Van Geer, F., Broers, H. and Bierkens, M. 2010. Application and Evaluation of a New Passive Sampler for Measuring Average Solute Concentrations in a Catchment Scale Water Quality Monitoring Study. Environmental Science and Technology, Vol. 44.

USGS, 2002. Natural Attenuation of Chlorinated Volatile Organic Compounds in Ground Water at Operable Unit 1, Naval Undersea Warfare Center, Division Keyport, Washington. Water-Resources Investigations Report 02-4119.

Verreydt, G, Bronders, J., Van Keer, I., Diels, L., and Vanderauwera, P. 2010. Passive Samplers for Monitoring VOCs in Groundwater and the Prospects Related to Mass Flux Measurements. Groundwater Monitoring & Remediation, Vol. 30.

Vrana B. ; Paschke H. ; Paschke A. ; Popp P. ; Schuurmann G. 2005. Performance of semipermeable membrane devices for sampling of organic contaminants in groundwater.J Environ Monit. 2005; 7(5):500-8.

Vrana, B. ; Mills, G.A. ; Kotterman, M. ; Leonards, P. ; Booij, K. ; Greenwood, R. 2007. Modelling and field application of the Chemcatcher passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. Environ. Pollut., 145, 895-904.

DRAFT V2

Vroblesky, D.A. ; Hyde, W.T. 1997. Diffusion Samplers as an InexpensiveApproach to Monitoring VOCs in Groundwater.Ground Water Monitoring andRemediation, Vol. 17 (3) : 177 – 184.

Vroblesky, D.A. ; Peters, B.C. 2000. Diffusion Sampler Testing at Naval AirStation North Island, San Diego County, California, November 1999 to January2000. US Geological Survey Water Resources Investigation Reports 01-4182.

Vroblesky, D.A. ; Campbell, T.R. 2001. Equilibration Times, Compound Selectivity, and Stability of Diffusion Samplers for Collection of Ground-Water VOC Concentrations. Advances in Environmental Research, Vol. 5 : 1 – 12.

Vroblesky, D.A. 2001. User's Guide for Polyethylene-Based Passive Diffuison Bag Samplers to Obtain Volatile Organic Compounds Concentration in Wells, Part 1 and 2.US Geological Survey Water Resources Investigation Reports 01-4060 and 01-4061.

Weiss, H., Schirmer, K., Bopp, S. and Grathwohl, P. 2007. Use of Ceramic Dosimeter in Water Monitoring. Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring, Amsterdam, Elsevier. Volume 48, Chapter 12.

Zabiegała B, Kot-Wasik A, Urbanowicz M and Jacek Namieśnik, 2010. Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring, Anal Bioanal Chem 396.

DRAFT - V2

Annexe 1

INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES SUR LES PDB

(VOIR EGALEMENT METROCAP, INERIS 2011A)

DRAFT - V2

Dans le cadre du projet ATTENA, l'objectif était de conduire des tests préliminaires pour le suivi des Composés organiques volatils (COV) par PDB (Passive Diffusion Bag) dans des eaux souterraines au droit de sites pollués. Ces tests sont basés sur la comparaison entre les concentrations mesurées sur des échantillons d'eau ponctuels et des prélèvements par PDB. Les composés suivis sont des composés de la famille des BTEX (benzène, toluène éthyl-benzène et xylène) et des composés organiques halogénés volatils (COHV).
Un Passive Diffusion Bag Sampler (PDB) est un échantillonneur passif fonctionnant à l'équilibre : les composés présents dans l'eau du piézomètre diffusent du milieu échantillonné vers l'échantillonneur, la concentration à l'intérieur de l'échantillonneur s'équilibrant avec celle de l'eau présente dans le piézomètre. Ce processus est un processus réversible. Si les concentrations des composés dans l'eau du puits diminuent, les composés diffuseront de l'échantillonneur vers l'eau du piézomètre jusqu'à l'atteinte d'un nouvel équilibre. Les PDB permettent l'échantillonnage des composés organiques non volatils et semi-volatiles, et de certains COV. Les tests concernant l'utilisation des PDB pour l'échantillonnage du MTBE et de la plupart des composés organiques semi volatils ont montré des résultats peu satisfaisants.

Tableau 6 : Composés testés en laboratoire pour l'utilisation des PDB (Vroblesky, D.A. ; Campbell, T.R. 2001)

Liste des composés échantillonnés avec PDBS			
Benzene	Dibromochloromethane	trans-Dichloroethene	1, 1,2-Trichloroethane
Bromodichloromethane	Dibromomethane	1,2-Dichlorobenzene	Trichloroethene
Bromoform	1,2-Dichlorobenzene	cis-1,2-Dichloropropene	Trichlorofluoromethane
Chlorobenzene	1,3-Dichlorobenzene	1,2-Dibromoethane (EDB)	1, 2,3-Trichloropropane
Carbon tetrachloride	1,4-Dichlorobenzene	trans-1,3-Dichloropropene	1, 1, 2,2Tetrachloroethane(PCA)
Chloroethane	Dichlorodifluoromethane	Ethyl benzene	Tetrachloroethene (PCE)
Chloroform	1,1-Dichloroethene (1,1 DCE)	Naphtalene	Vinyl chloride
Chloromethane	1,2-Dichloroethane	Toluene	Xylenes
2 - chlorovinyl ether	cis-1,2-Dichloroethene	1, 1,1-Trichloroethane	
Liste des composés faiblement échantillonnés avec PDBS			
	Methyl-tert-butyl ether (MTBE)	Styrene	Methyl-iso-butyl ketone2 (MIBK)

Le PDB se compose d'une membrane de forme cylindrique, semi-perméable en polyéthylène de faible densité (LDPE) remplie d'environ 50-70mL d'eau déionisée au cours de ces tests (il existe des dispositifs de 350 mL). Autour du PDB, un maillage en polyéthylène de faible densité peut être parfois utilisé pour le protéger contre l'abrasion. Les pores de 5 à 10 Angströms du sac ne laissent passer que les composés de poids moléculaire inférieurs à ce seuil de coupure. Cette membrane empêche dont le passage de colloïdes qui peuvent être responsables d'interférences.
Les COV présents dans l'eau diffusent vers l'échantillonneur jusqu'à l'atteinte d'un équilibre (la concentration dans l'échantillonneur est égale à celle dans l'eau échantillonnée). Le temps nécessaire pour l'échantillonnage dépend non seulement du temps requis pour le PDB à s'équilibrer avec l'eau souterraine du piézomètre mais également du temps nécessaire au milieu pour revenir à des conditions normales suite aux perturbations liées au déploiement de l'échantillonneur. Après échantillonnage, l'eau dans le PDB représente l'eau souterraine qui est en contact avec la membrane du PDB, celle-ci dépendant elle-même de différents facteurs tels que les conditions d'écoulement et de mélange dans le piézomètre, de l'hétérogénéité de la lithologie et de la distribution verticale des contaminants (ITRC, 2004).
Pour des températures supérieures ou égales à 10ºC, les PDB atteignent l'équilibre en 3 à 4 jours selon les caractéristiques hydrogéologiques de l'aquifère (Vroblesky, D.A. ; Campbell, T.R. 2001). Les échantillons d'eau ainsi collectés sont a priori représentatifs de l'eau qui était présente dans le piézomètre pendant les 24 à 72 h précédant le retraits des échantillonneurs.

DRAFT V2

Cependant, les PDB doivent être déployés plus longtemps pour que la distribution en contaminant et le débit de l'eau du puits retrouvent leur état d'équilibre (ITRC, 2004). Le résultat de plusieurs études indique que 2 semaines sont nécessaires pour l'échantillonnage des COV pour la plupart des applications dans des sols de perméabilité forte à moyenne, contenant majoritairement des sables et des silts peu compacts. Une durée plus importante peut être nécessaire pour les sols à faible perméabilité (Vroblesky, D.A. ; Campbell, T.R. 2001).
Il n'existe pas de période d'exposition maximum étant donné que le PDB se met en équilibre avec le milieu. Cependant certaines publications montrent de plus qu'une exposition supérieure à 1 mois peut entrainer la création d'un biofilm autour de la membrane et limiter la diffusion à travers celle-ci (Vroblesky, D.A. ; Peters, B.C. 2000).
De nombreuses études aux Etats-Unis notamment ont montré que les PDB constituent une méthode alternative d'échantillonnage des COV qui ne nécessite pas une purge des puits testés (Vroblesky, D.A. ; Hyde, W.T. 1997). Il est important de rappeler que ce type d'échantillonnage suppose que l'eau du piézomètre (sans purge) est bien représentative de l'eau de l'aquifère (Vroblesky, D.A. ; Campbell, T.R. 2001).
Le déploiement et la mise en œuvre des PDB est relativement simple et peut s'effectuer selon différentes approches. Le PDB peut être attaché à un fil à plomb dont la longueur a été mesurée préalablement avant de le descendre à la profondeur souhaitée, au niveau de l'intervalle crépiné du puits. Les poids attachés au bout de la ligne doivent être en acier inoxydable et peuvent être réutilisés après décontamination. De plus, l'utilisation de fils en acier inoxydable ou de fils enrobé de téflon est préférable (Vroblesky, 2001). Un autre système de mise en place consiste à attacher les PDB à un tube fixé dans le puits, comme décrit par Vroblesky et Peters (2000). Il existe également des petits flacons remplis de sable.
Les principales étapes pour le retrait des PDB sont présentées par Vroblesky et Campbell (2001), et consistent principalement à retirer l'échantillonneur PDB du puits au moyen de la ficelle d'attache, examiner la surface du PDB pour vérifier l'absence, de biofilm ou de déchirures au niveau de la membrane, détacher et retirer le PDB et transférer l'eau contenue dans l'échantillonneur PDB dans une fiole pour l'analyse des composés organiques volatils. Le transfert doit être fait dans les minutes suivant le retrait du PDB afin d'éviter les pertes par volatilisation des composé échantillonnés.

DRAFT V2

Annexe 2

INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES SUR LES SPMD

(VOIR EGALEMENT METROCAP, INERIS 2011A)

DRAFT - V2

Dans le cadre du projet ATTENA, un objectif était de conduire des tests préliminaires pour le suivi des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) par échantillonneurs passifs de type SPMD (Semi Permeable Membrane Device) dans des eaux souterraines au droit de sites pollués. Ces tests sont basés sur la comparaison entre les concentrations mesurées sur des échantillons d'eau ponctuels et les concentrations moyennes intégrées sur le temps calculées à partir des teneurs accumulées dans les SPMD sur un site d'étude.
Les SPMD ont été développés en 1990 par des chercheurs de l'US Geological Survey (USGS) pour piéger les composés organiques hydrophobes (3< log Kow< 10) (Huckins et al., 1993 ; 2002). Ce type d'échantillonneur a été développé pour mimer la bioconcentration des contaminants organiques dans les tissus gras des organismes. La SPMD est constituée d'un tube souple en polyéthylène basse densité (Low density polyethylene : LDPE) contenant une fine couche de lipide neutre de haut poids moléculaire (> 600 daltons). Les contaminants ayant une forte affinité pour le tube en polymère vont être adsorbés à sa surface et diffuser jusqu'à la phase lipidique dans laquelle ils vont se concentrer. Le polymère (LDPE) permet la diffusion des contaminants grâce à des pores de 10 Å. Les SPMD vont donc a priori concentrer uniquement les contaminants présents dans la phase dissoute et non l'ensemble des contaminants présents dans l'eau.
Le dispositif standard est composé d'une membrane en polyéthylène de faible densité, semblable à un ruban de 91,4 cm de long, de 2,5 cm de large et d'une épaisseur de 50 ou de 100 µm. Le rapport de masse lipide / membrane du SPMD est de 0,2. Le volume est de 4,95 cm^3. D'autres tailles peuvent être fabriquées sous réserve que le rapport de masse lipide / membrane reste toujours égal à 0,2 (Huckins et al., 2002). Les SPMD sont conditionnés dans des boites hermétiques métalliques.
Il existe de nombreuses applications basées sur l'utilisation des SPMD en eau de surface. En revanche concernant les eaux souterraines, peu de travaux ont été publiés à ce jour (Vrana et al., 2005). Ces travaux semblent démontrer la faisabilité de la technique mais émettent quelques réserves pour une application quantitative : la circulation de l'eau dans le piézomètre doit être suffisante pour assurer une concentration constante à la surface de la SPMD afin d'éviter une « épuration » de l'eau à proximité du SPMD.

L'accumulation des composés dans le SPMD (à la fois dans la trioléine et dans la membrane) est modélisée par un échange cinétique du premier ordre :

$$\frac{dC_S}{dt} = k_e K_{SPMD} C - k_e C_S \quad (1)$$

Avec C la concentration dans l'eau en composés disponibles pour l'accumulation (ng/L), C_S est la concentration dans le SPMD (ng/L), K_{SPMD} est le coefficient de partage entre le SPMD et l'eau et k_e la constante d'élimination (j^{-1}).

En supposant une concentration constante dans l'eau, on a :

$$C_S(t) = K_{SPMD} C (1 - e^{-k_e t}) \quad (2)$$

Au début de l'exposition, l'accumulation dans le SPMD se fait de façon proportionnelle à la concentration dans l'eau et l'échantillonneur intègre la concentration dans l'eau présente au cours du temps (échantillonnage intégratif). Ensuite l'accumulation diminue jusqu'à l'atteinte d'un équilibre. La phase linéaire d'accumulation a lieu pour des durées inférieures à $t_{1/2}$ (t_{50} sur la figure) où$t_{1/2}$= ln2/k_e (Figure 31). La vitesse d'accumulation d'un composé est souvent exprimée par le taux d'échantillonnage, Rs, qui représente le volume d'eau extrait par le SPMD par unité de temps d'exposition.

DRAFT V6

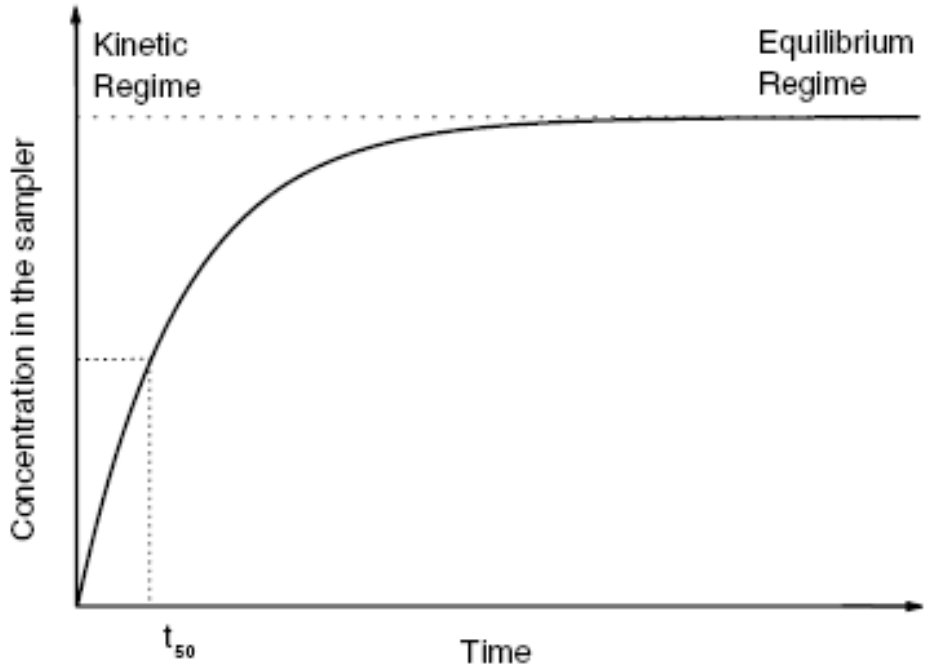


Figure 31 : Accumulation dans l'échantillonneur en fonction du temps

Sous l'hypothèse que le volume d'eau se comporte comme un réservoir infini de concentration $\overline{C}$, l'équation permet de calculer $\overline{C}$ concentration moyenne dans l'eau durant le temps d'exposition :

$$\overline{C} = \frac{C_S}{K_{SPMD}(1 - e^{-k_e t})} \quad (3)$$

Pour estimer la concentration dans l'eau, il est donc nécessaire de connaître, pour chaque substance et chaque condition d'exposition, les paramètres K_{SPMD} et k_e. Les conditions environnementales (température, hydrodynamique, présence de biofilm…) jouent un rôle important sur les cinétiques d'accumulation. De ce fait, il est indispensable d'effectuer une calibration *in situ*, ce que permet l'utilisation des PRC. Un composé de référence et de performance (PRC) est un composé non présent dans l'environnement et non interférent, possédant une fugacité modérée à faible (en clair une tendance à s'échapper du SPMD), qui est introduit dans le SPMD avant déploiement. L'utilisation des PRC est basée sur le fait que le taux de perte du PRC est proportionnel au taux d'accumulation des composés cibles (Figure 32). Ces composés sont introduits à l'intérieur de l'échantillonneur passif avant immersion. On étudie les cinétiques de désorption de ces composés au cours du temps afin de déterminer la constante de désorption qui permettra de calculer la constante d'accumulation des analytes. Hormis la calibration sur le terrain, qui reste lourde et non généralisable, l'approche des PRC est la seule permettant à ce jour une estimation *in situ* des R_s pour des composés modérément polaires et apolaires (Huckins et al., 2006 ; Mazzella et al. , 2010 ; Vrana et al. , 2007).

DRAFT

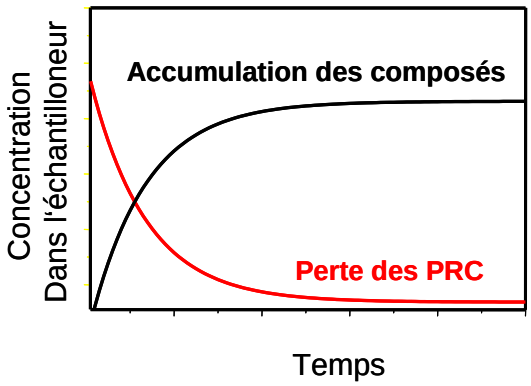


Figure 32 : Evolution des concentrations dans l'échantillonneur

Un modèle basé sur une approche multi-PRC et couplé à un modèle empirique permet de calculer une concentration moyenne dans l'eau pendant le temps d'exposition (Huckins et al.,2006) est utilisé. Pour plus d'informations, le modèle est explicité dans la fiche méthode 02 Aquaref, 2009.
En eau de surface, les SPMD doivent être placés à l'aide de gants sur le système présenté en

Figure 33 dans une cage en acier inoxydable propre disposée dans le milieu à échantillonner (Huckins et al., 1993).Il existe également des cages en forme de tube pour les eaux souterraines. Un blanc terrain (SPMD exposé à l'air) pendant le déploiement des SPMD est effectué pour quantifier une éventuelle contamination par l'air.

Figure 33 : Système de déploiement des SPMD (eau de surface)

La durée d'échantillonnage varie de 10 à 30 jours en milieu aquatique. Après la période de déploiement, le SPMD est nettoyé à l'aide d'un papier adsorbant, et mis dans sa boite hermétique. De retour au laboratoire, les SPMD sont placés à 20°C. Les composés accumulés par les SPMD sont extraits par dialyse : le SPMD est immergé dans un solvant organique (hexane, heptane) et mis sous agitation pendant 24 à 72h ce qui permet aux composés de migrer du SPMD vers le solvant.
L'extrait contenant les composés d'intérêt est ensuite purifié (sur gel de silice ou par chromatographie par perméation de gel) pour éliminer la trioléine qui a éventuellement migrée. Ensuite, les extraits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplé à un détecteur. A partir des teneurs mesurées dans le SPMD, la concentration moyenne équivalente dans l'eau peut être calculée selon le modèle décrit précédemment.

DRAFT - V2

Annexe 3

INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES SUR LES DOSIMETRES EN CERAMIQUE

(EXTRAITS DE METROCAP, INERIS 2011A)

DRAFT - V2

Les dosimètres en céramique permettent la détermination d'une concentration moyenne en contaminants dissous dans l'eau au cours du temps de prélèvement. Ce type d'échantillonneur passif repose sur une membrane poreuse en céramique qui contrôle les flux diffusifs des contaminants depuis l'eau jusqu'à l'échantillonneur, permettant la calibration du système. A partir de l'instant où le contact entre le dispositif et l'eau est établi, les contaminants s'accumulent de manière continue dans le matériau adsorbant situé à l'intérieur de la membrane en céramique. Cette façon d'échantillonner permet d'évaluer l'exposition cumulée d'un récepteur de contamination pendant un intervalle de temps spécifique et permet aussi d'obtenir des échantillons dans des eaux calmes grâce à l'absence de pompage.

Description du dispositif

Le dosimètre en céramique est constitué d'un tube en céramique mesurant 1 cm de diamètre extérieur, 5 cm de long et ayant des pores de 5 nm (Figure 34). Le tube contient un adsorbant, qui peut être de l'eau saturée ou une couche d'adsorbant sec, et une robuste barrière de diffusion faite d'une membrane de céramique de 15 mm d'épaisseur (Martin *et al*., 2003). Le tube est scellé avec une capsule de PTFE à chaque extrémité. Cette capsule possède un coefficient de diffusion des contaminants très faible pour que les contaminants échantillonnés ne soient contrôlés que par la membrane de céramique.

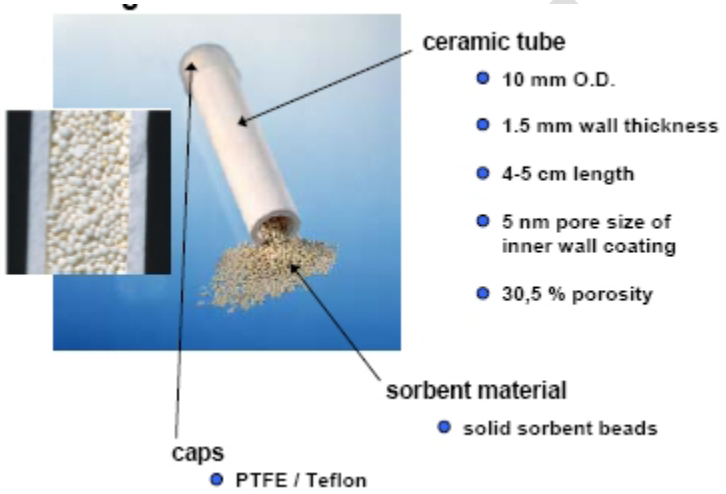


Figure 34 : Configuration et vue en coupe du dosimètre en céramique.

Le tube de céramique sert de barrière de diffusion et de contenant au matériau adsorbant. Le type d'adsorbant est sélectionné en fonction des composés d'intérêt et de l'échelle de temps requise pour la surveillance. L'adsorbant doit avoir une affinité et une capacité de capture du contaminant recherché importantes et être facile à extraire (Weiss H., 2007).

Les contaminants sont accumulés depuis l'eau en contact avec le dosimètre en passant par diffusion à travers la membrane en céramique jusqu'au matériau adsorbant. L'accumulation de contaminants se fait de manière linéaire au cours du temps. Ce processus dépend du gradient de concentration et du coefficient de transfert de masse à travers la membrane (Martin *et al*., 2001). Il est donc important que le matériau adsorbant possède une forte capacité de sorption afin de garder le gradient de concentration à son maximum.

Concernant la quantification de l'échantillonnage passif intégré au cours du temps, les caractéristiques les plus importantes de la membrane de céramique sont sa porosité et son état inerte ainsi que la taille de ses pores intérieurs. La porosité de la membrane est de 30,5%, c'est pourquoi elle peut facilement être saturée en eau et arriver rapidement à un profil stable de concentration en contaminants dans la membrane (Weiss H., 2007).

La diffusion du contaminant à travers la membrane se produit en régime permanent. Le flux de masse à travers la membrane en céramique pour un matériau adsorbant saturé en eau est seulement contrôlé par l'épaisseur de la partie de la membrane qui est saturée en eau (Δx). En revanche, dans le cas où un matériau adsorbant sec est utilisé, le flux de masse est donné par un modèle de double couche diffuse (Figure 35), car les contaminants doivent premièrement diffuser à travers la membrane céramique saturée en eau et ensuite à travers un film d'air avant d'atteindre la couche adsorbante (Martin *et al*., 2001).

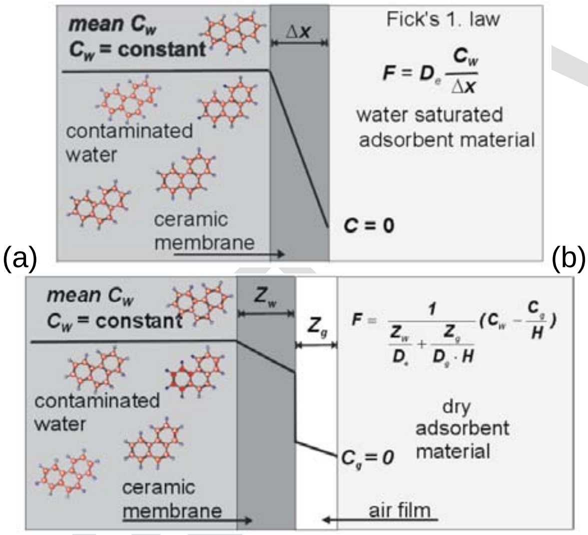


Figure 35 : Profil de concentration et flux dans un dosimètre rempli d'eau saturée (a), et rempli d'un matériau adsorbant sec (b) (Martin et al., 2001).

La concentration moyenne en contaminants dans l'eau peut être calculée à partir de la masse de contaminants accumulés au cours de la période d'échantillonnage au moyen d'un modèle approprié. Les équations nécessaires sont fournies dans Martin *et al*. (2001).

Après le prélèvement des échantillons à l'aide de dosimètres en céramique, le matériau adsorbant est retiré du dispositif et les contaminants sont extraits à l'aide d'un solvant organique, généralement de l'acétone.

Lors des applications sur le terrain, le tube de céramique peut être placé dans une cage (Figure 36).

DRAFT V2

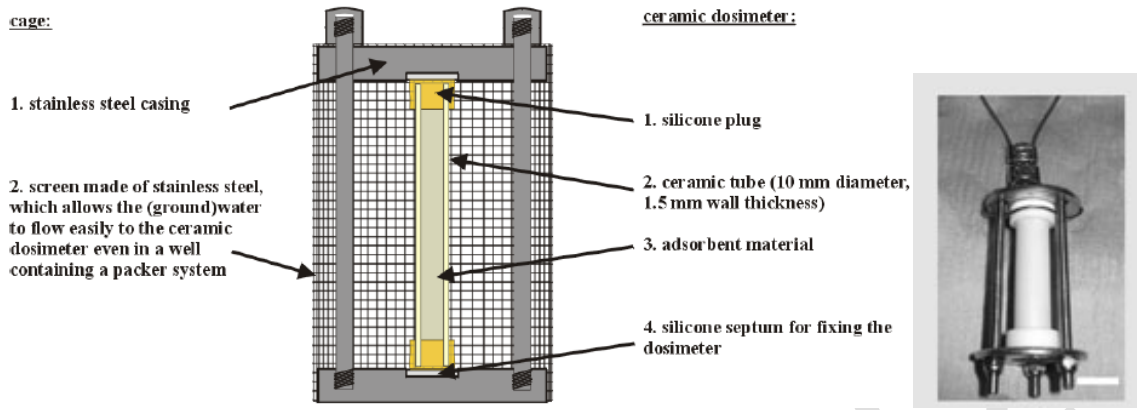


Figure 36 : Vue en coupe d'un dosimètre en céramique et de sa cage pour la surveillance des eaux souterraines (Martin et al., 2001)

Application

D'après les auteurs, la technique d'échantillonnage passif réalisée au moyen d'un dosimètre en céramique est appropriée pour la surveillance des contaminants dans les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux usées des égouts. Ces dispositifs permettent un échantillonnage intégré sur un intervalle de temps donné pour la surveillance de puits sur des périodes pouvant aller jusqu'à 1 an.

Les sites où l'atténuation naturelle a été reconnue comme une stratégie de remédiation rentrent dans le champ d'application de cette méthode d'échantillonnage. Par ailleurs, ce type de capteur pourrait être tout à fait adapté pour une surveillance continue de la qualité des eaux souterraines, par exemple sur des sites pour lesquels des techniques de remédiation active sont mises en place, afin de s'assurer que les concentrations en contaminants restent au niveau souhaité (Bopp *et al*., 2005). Dans le même ordre d'idées, ce dispositif pourrait être utilisé par les industries chimiques de manière à s'assurer que leurs rejets d'eaux usées respectent la réglementation (Weiss *et al*. 2007), ou encore par les autorités pour contrôler sur le long terme des sites industriels susceptibles de rejeter des substances potentiellement polluantes dans une rivière ou un lac.

Mise en place du dispositif et retrait de l'échantillon

Afin d'analyser les produits chimiques adsorbés par l'échantillonneur, la masse des composés doit être supérieure à la limite de détection de la méthode d'extraction combinée à la méthode d'analyse utilisée. Ainsi, il est nécessaire de connaître de façon approximative la concentration des composés d'intérêt dans les eaux souterraines afin d'estimer le temps minimum d'échantillonnage. Des exemples de calculs du temps minimum d'échantillonnage pour différentes concentrations attendues et ce, pour différents composés, sont présentés dans le Tableau 7.

DRAFT V4

Tableau 7 : Temps minimum d'échantillonnage requis pour atteindre les limites de détection spécifiques de certains composés avec un dosimètre en céramique

	HAP		BTEX		CHC	
	Naphtalène	Phénantrène	Benzène	Toluène	TCE	PCE
Masse minimum [µg]	0,09	0,12	1,2	1,35	6	6,3
C aqueuse supposée	Durées d'exposition nécessaires					
0,1 µg/l	**330 j**	**1,4 a**	**9 a**	**11 a**	**61 a**	**73 a**
1 µg/l	**33 j**	**53 j**	**341 j**	**1,1 a**	**6,1 a**	**7,3 a**
10 µg/l	**3 j**	**5 j**	**34 j**	**41 j**	**224 j**	**267 j**
100 µg/l	**0,3 j**	**0,5 j**	**3,4 j**	**4,1 j**	**22,4 j**	**26,7 j**

Calculs réalisés à T = 20 °C, m=2, ε = 0,305, Δx = 0,15 cm, A = 8,4 cm^2, Masse minimum = masse minimale de l'analyte détéctable dans le dosimètre. La limite de détection est établie à 3 fois la limite de détection de la méthode analytique.

Le dosimètre en céramique doit être transporté dans des bouteilles en verre teinté remplies d'eau. Il doit être fixé avec une ficelle de polyéthylène (Figure 37).

Figure 37 : Mise en place d'une série de dosimètres en céramique dans un puits de surveillance

Durant la période d'échantillonnage, le seul paramètre à déterminer, à cause de son impact sur la diffusivité, est la température. Les paramètres hydrodynamiques rencontrés en subsurface

DRAFT

n'affectent pas la méthode de prélèvement, c'est pourquoi il n'est pas nécessaire de procéder à des étapes de calibration dans le but de prendre en compte la variation du débit. Cela implique qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser des composés de référence de performance (PRC) avec ce dispositif (Bopp *et al*., 2005).

Après l'échantillonnage, le matériau adsorbant doit être retiré du dosimètre en céramique et les composés cibles sont extraits au moyen d'un solvant, le plus utilisé étant l'acétone, ou par thermo-désorption pour leur quantification.

Avantages

D'après la littérature, les principaux avantages des dosimètres en céramiques sont :

- une surveillance intégrée dans le temps et ce, pour de longues périodes, permettant de réduire le nombre et donc le coût des analyses. De plus les sources d'erreur potentielles inhérentes à l'échantillonnage, au transport ou au stockage d'un échantillon d'eau conventionnel sont évitées,
- l'absence de pompage, permettant de ne pas perturber/modifier la représentativité de l'eau échantillonnée,
- la stabilité et l'épaisseur de la membrane céramique. La céramique est un matériau inerte et qui ne gonfle pas en présence de composés organiques,
- la protection contre la contamination par les microorganismes, empêchant ainsi la biodégradation des contaminants collectés. Cette protection résulte de la très faible taille des pores de la céramique,
- une absence de désorption ou de diffusion significative des contaminants déjà piégés par le matériau, lorsque leur concentration diminue dans l'eau,
- la détection de fortes concentrations ponctuelles ou à court terme même s'il s'agit de surveillances sur le long terme,
- l'échantillonnage de n'importe quel produit chimique en milieu aqueux, dès lors que la phase réceptrice solide du capteur présente une forte affinité et une forte capacité de capture spécifique pour le produit concerné,
- la non influence des paramètres hydrodynamiques sur le prélèvement, permettant d'échantillonner sur de longues périodes sans avoir à recourir à des calibrations ou à des échantillonnages instantanés réguliers.

Limites

Selon les constructeurs, la seule limite des dosimètres en céramique correspond à leur faible taux d'échantillonnage à travers la membrane, impliquant que des expositions prolongées sont requises dans le cas de faibles concentrations aqueuses en contaminants, de manière à collecter une masse de composés suffisamment élevée pour dépasser la limite de détection analytique (Bopp *et al*., 2005).

Détermination de l'applicabilité et interprétation des données

L'efficacité d'un dosimètre en céramique réside dans le choix de la meilleure phase réceptrice solide (matériau adsorbant), en fonction des analytes ciblés. Pour collecter un contaminant spécifique ou un groupe de contaminants donné, ce dispositif peut être rempli par n'importe quel type de matériau adsorbant ayant une forte affinité et une forte capacité de capture relative au(x) produit(s) chimique(s) concerné(s).

DRAFT - V2

Martin *et al*. (2003) ont démontré par des tests sur le terrain, que l'adsorbant Dowex® Optipore® L-493 (Dow Water & Process Solutions) est une phase réceptrice appropriée pour le benzène, le toluène, les éthylbenzènes, les xylènes et les naphtalènes et ce, pour une durée d'exposition de 90 jours. Les concentrations moyennes en contaminants pondérées dans le temps obtenues à partir du dosimètre en céramique correspondent très bien dans ce cas aux concentrations aqueuses moyennes obtenues par les méthodes conventionnelles d'échantillonnage.

Bopp *et al*. (2005) ont prouvé que la résine échangeuse d'ion Amberlite® IRA-743 (Rohm and Haas) est un adsorbant approprié à l'échantillonnage continu et prolongé (jusqu'à un an) des HAP, sans que la capacité d'adsorption de l'Amberlite IRA-743 ne soit dépassée. La concentration moyenne pondérée par le temps, déterminée par la technique du dosimètre en céramique, est très proche de celle provenant des résultats d'échantillonnage instantané conventionnel répétés sur des périodes de temps. D'après Bopp *et al.* (2005), des différences entre ces deux techniques pourraient être dues au fait que les méthodes traditionnelles d'échantillonnage extraient également des particules ou des colloïdes, alors que le dosimètre en céramique ne collecte que les HAP dissous.

Pour les hydrocarbures chlorés volatiles et les BTEX, le Tenax® est un adsorbant adapté. Il doit être utilisé sec car les contaminants sont ensuite thermo-desorbés (Martin *et al*., 2001).

Afin de réduire la période de surveillance des sites caractérisés par de faibles concentrations en contaminants, la surface d'échange peut être augmentée en utilisant des tubes en céramiques plus longs conduisant ainsi à une plus grande capture.

Utilisation du dosimètre en céramique et études futures

Les dosimètres en céramique ont initialement été créés à l'Université de Tübingen en Allemagne pour mesurer les flux de contaminants (et leur concentration moyenne) dans les eaux souterraines, et ont été ultérieurement développés au CSIRO (Australian commonwealth scientific and research organization) et testés sur le site de Perth, en Australie.

Le dosimètre en céramique est un dispositif passif dont l'efficacité a été prouvée à l'échelle du terrain dans le cadre de programmes de recherche. Cependant peu de publications existent quant à son application sur le terrain.

Les dosimètres en céramique ont été employés sur le terrain pour échantillonner un certain nombre de produits chimiques organiques sous différentes conditions de prélèvement, principalement dans les eaux souterraines. Des recherches complémentaires ont été entreprises afin d'étudier l'utilisation du dosimètre en céramique comme instrument de surveillance pour les eaux de surface (rivières et lacs) et les sédiments.

DRAFT - V2

Annexe 4

INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES SUR LES SORBICELLS

(EXTRAITS DE METROCAP, INERIS 2011A)

DRAFT - V2

Le Sorbicell est un dispositif cinétique basé sur la perméation forcée. Il permet la mesure de concentrations de différentes substances moyennées sur de longues périodes de temps, dans le domaine de la qualité des eaux. La méthode est basée sur un flux advectif d'eau à travers l'échantillonneur passif, induit par la disposition des Sorbicells dans des réservoirs étant à pression atmosphérique. Ce dispositif permet de réaliser un calcul de concentration en polluants mobiles dans le sol et les eaux souterraines proportionnel au flux et basé sur la mesure de concentrations moyennes. Différentes installations du système sont disponibles pour l'échantillonnage des eaux souterraines, des eaux de drainage et des eaux de surfaces stagnantes ou circulantes.

Description du dispositif

Le dispositif est constitué d'un boîtier comprenant une ou plusieurs cartouches en propylène perméables à l'eau, un fil de sécurité, un réservoir en polyéthylène haute densité (HDPE) ainsi qu'un tuyau permettant le passage de l'air depuis l'atmosphère jusqu'au réservoir (Grøn, C., 2009). La cartouche peut être installée au-dessus ou en-dessous du système (Figure 38). Lorsque la cartouche est placée en-dessous, elle est connectée à un tube creux au moyen d'un capillaire. Un gradient de pression est créé en baissant la position du tube creux (qui est connecté avec l'atmosphère) en-dessous du niveau de la nappe à la profondeur de mesure désirée (Verreydt *et al*., 2010).

Le Sorbicell contient un traceur permettant le calcul de la quantité d'eau ayant traversé le dispositif. Cet échantillonneur passif peut donc être utilisé pour déterminer les flux massiques de polluants sur une longue période de temps.

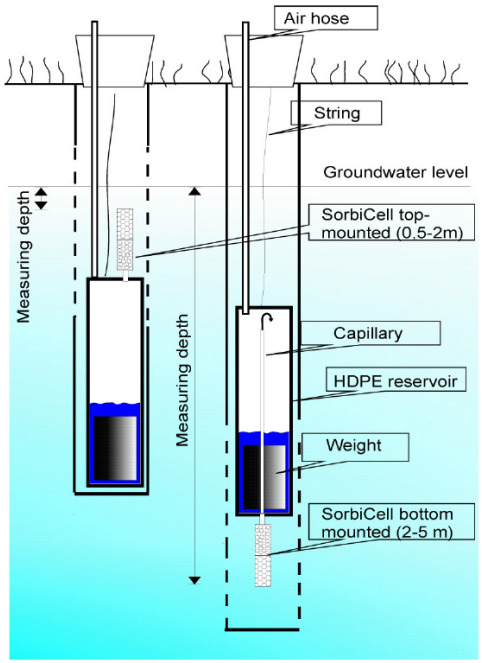


Figure 38 : Configuration d'un système de prélèvement Sorbicell (Grøn, C., 2009)

La cartouche contient (Figure 39):

- un adsorbant efficace, conçu pour adsorber les substances dissoutes dans l'eau passant à travers l'échantillonneur,
- un traceur respectueux de l'environnement. Il s'agit d'un sel qui se dissout proportionnellement au volume d'eau passant à travers la cartouche,
- des filtres spécifiques placés entre les compartiments contenant l'adsorbant et ceux contenant le sel traçant.

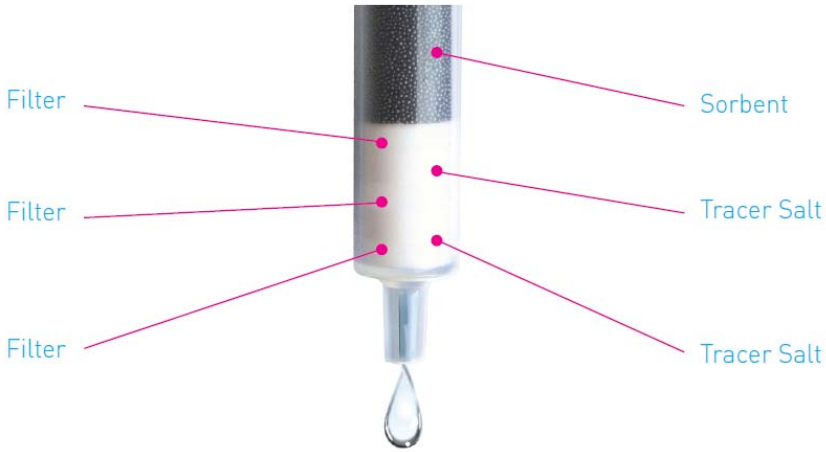


Figure 39 : Composants d'une cartouche d'échantillonneur passif Sorbicell (Grøn, C., 2009).

Quelques caractéristiques supplémentaires des cartouches Sorbicell sont listées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Description technique des cartouches Sorbicells (d'après Sorbisense).

Technical Specifications:	
Diameter:	11 mm
Length:	75 mm
Weigth:	ca. 3 g
Volume:	3 ml
Material:	Polypropylene cartridge, polymer sorbent (styrene), environmental friendly tracer salt and polymer-/glass filters
Detection limit:	0,2 µg (per individual solute).
Measuring range:	0,1 – 0,5 litre of water.

Lorsque l'eau traverse le Sorbicell, la cartouche adsorbe les composés d'intérêt dissous et libère un traceur de façon proportionnelle au débit. La quantité de traceur libérée dépend du volume d'eau ayant traversé la cartouche pendant la durée d'échantillonnage. Une concentration en substances dissoutes proportionnelle au flux peut être calculée pour la période d'échantillonnage, sans avoir à prendre en compte la dynamique de l'écoulement ni les variations de concentrations (De Jonge & Rothenberg, 2005).

C'est la pression hydrostatique (gradient de pression) créée dans l'échantillonneur et non pas l'écoulement de l'eau souterraine qui régit l'échantillonnage des eaux souterraines. Par conséquent, ce capteur ne nécessite pas de système de pompage. Ainsi, le flux à travers la cartouche est fonction du gradient de pression, qui est lui-même fonction du capillaire utilisé et du niveau du toit de la nappe dans le puits.

Le type d'adsorbant dépend des contaminants recherchés et doit répondre aux critères suivants :

- rendre possible le libre passage de l'eau à travers les pores,
- montrer une forte capacité d'adsorption des substances dissoutes et/ou des colloïdes d'intérêts, en combinant une forte affinité des substances dissoutes et une vitesse de capture rapide,
- rendre possible la récupération des composés dissous au laboratoire.

Pour échantillonner simultanément différents composés dissous, la capacité de capture considérée doit correspondre aux substances dissoutes les moins adsorbables. L'échantillonneur doit fonctionner comme un puits semi-infini pour tous les composés dissous ciblés. Les adsorbants les plus courants sont les gels de silice, les résines carbonées, les zéolites, et le charbon actif (De Jonge & Rothenberg, 2005).

Le traceur sélectionné doit de plus avoir les caractéristiques suivantes :

- ne pas être toxique,
- se dissoudre de manière à donner instantanément une concentration constante dans le fluide traversant,
- être facilement récupérable après l'installation et facilement quantifiable par des techniques d'analyse standard.

Lorsqu'ils sont utilisés avec modération, les sels dissous sont de bons traceurs, car ils se dissolvent jusqu'à ce qu'ils atteignent une concentration maximale dans la solution, cette concentration maximale étant dictée par leur produit de solubilité et pouvant être relativement indépendante de la composition ionique de l'eau échantillonnée. Les traceurs devraient être choisis en fonction de la composition macro-chimique de l'eau échantillonnée.

Application

Les Sorbicells mesurent une concentration en contaminants intégrée au cours du temps à n'importe quelle profondeur, mais ne permettent d'obtenir qu'un seul échantillon par puits. Cependant, l'utilisation de cette technologie pour le prélèvement multiple est en cours de développement.

Les Sorbicells sont fournis avec différents systèmes de montage, ce qui permet de les utiliser pour l'échantillonnage d'eaux dans différents environnements : les puits, les drains en terre cuite, les eaux usées, et les eaux de surfaces quelles soient stagnantes ou circulantes.

Les applications de cette technologie incluent les systèmes de surveillance, les systèmes d'alerte précoce, l'évaluation d'émissions dans le cas d'opérations de remédiation *in-situ*, les études environnementales, la comptabilité environnementale et les analyses de prévention des risques.

Mise en place du dispositif et retrait de l'échantillon

La mise en place de cet échantillonneur peut être durable si les deux conditions suivantes sont remplies :

- la capacité d'adsorption du composé dissous le plus adsorbable ne doit pas être dépassée,
- le traceur ne doit pas être complètement dissous.

L'échantillonneur doit être placé perpendiculairement au flux ou doit décrire un certain angle avec la direction du flux. Les deux interfaces de la cartouche doivent être en contact capillaire avec le sol environnant. La cartouche doit avoir de bonnes propriétés d'humidification et de drainage. D'autre part, la conductivité hydraulique non saturée de la cartouche doit être au moins aussi grande que celle du sol environnant (De Jonge & Rothenberg, 2005).

La sélection du bon produit standard Sorbicell dépend de la durée d'échantillonnage (exposition) et de la profondeur d'échantillonnage souhaitée (Figure 40). Les temps d'exposition classiques sont compris entre 1 semaine et 6 mois.

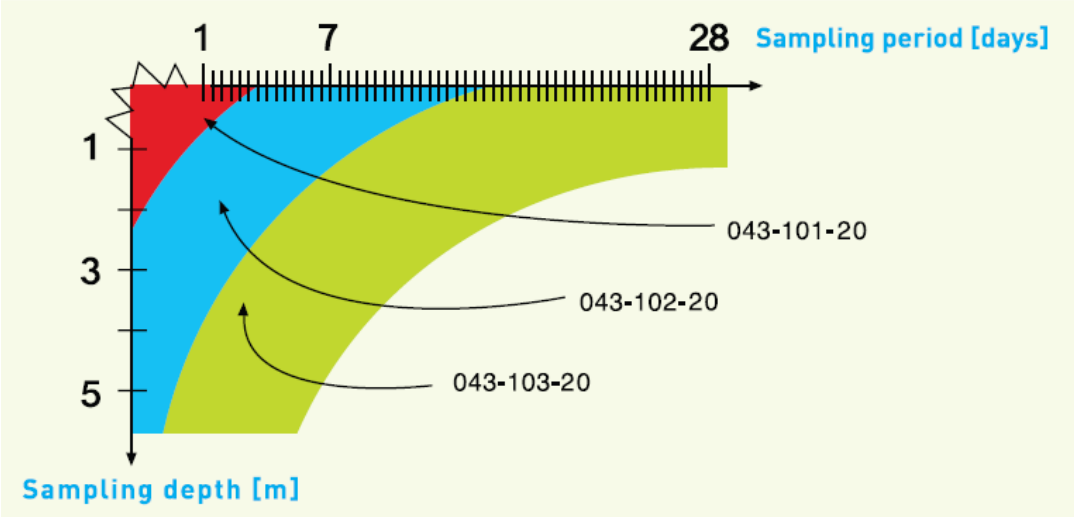


Figure 40 : Produits standard Sorbicells à utiliser en fonction de la durée de prélèvement et de la profondeur

La limite de détection des Sorbicells dépend du volume d'eau passant par l'échantillonneur. Par conséquent, il est important de prévoir une durée minimum d'échantillonnage, garantissant que la limite de détection soit atteinte.

Lors de la mise en place des Sorbicells, l'extrémité adsorbante doit toujours être en amont de la cartouche afin d'éviter la contamination par le sel traçant. Le Sorbicell doit être suffisamment humidifié et ne doit pas contenir de bulles d'air avant sa mise en place. Si le Sorbicell est conservé plus d'une semaine avant sa mise en place, il doit être conservé dans un endroit frais et sec. Les Sorbicells peuvent être conservés plusieurs mois s'ils sont congelés.

Une fois la période d'exposition terminée, le dispositif doit être récupéré et envoyé au laboratoire pour l'extraction et l'analyse par les méthodes standards des masses dissoutes accumulées et de la quantité de traceur restant.

Avantages

D'après le fabricant, la petite taille des Sorbicells, leur conception solide et leur capacité de préservation des prélèvements permettent une manipulation et un transport des échantillons beaucoup plus souple et efficace. Les avantages du dispositif Sorbicell comprennent, selon lui :

- la robustesse de l'échantillonneur,
- l'indépendance du taux d'échantillonnage vis-à-vis de la concentration et des facteurs environnementaux spécifiques,
- l'intégration *in situ* des variations de débit hydraulique et des variations de concentration lors de prélèvements à long terme (1 semaine à 6 mois),
- l'utilisation sous une grande variété de conditions hydrodynamiques et la surveillance d'une large gamme de substances dissoutes et de colloïdes,
- le rapport efficacité-prix : mise en place et manipulation de l'échantillon faciles, minimisation/simplification de la maintenance,
- la forte résistance à la biodégradation grâce à sa constitution en nano matériau empêchant l'intrusion de bactéries,
- l'absence de diffusion depuis l'échantillonneur grâce à son fort coefficient d'adsorption.

Limites

Selon SorbiSense, cette technique d'échantillonnage passif présente néanmoins des limites qu'il faudra considérer lors de son utilisation :

- cette technique donne des points de mesures déterminés par l'aire de la cartouche exposée,
- la limite de détection dépend du volume d'eau passant à travers la cartouche,
- les variations du niveau d'eau entraînent des variations du gradient de pression et par conséquent des variations du flux à travers les cartouches.

Détermination de l'applicabilité et interprétation des données

Des essais en laboratoire ont été réalisés à long terme en utilisant de grandes colonnes de sol en régime hydraulique permanent, pour deux composés présentant des propriétés électroniques et moléculaires très différentes (le phénanthrène et le glyphosate). Il a ainsi été démontré que l'échantillonneur passif Sorbicell est applicable pour les prélèvements *in situ* et que cette méthode peut être appliquée à deux groupes distincts de molécules (De Jonge & Rothenberg, 2005).

Un processus de vérification de l'échantillonnage d'eau souterraine au moyen de Sorbicell pour les composés organiques volatiles (COV) a été réalisé (Grøn, C., 2009). Les COV que le Sorbicell peut mesurer sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Liste des Composés Organiques Volatils mesurés par le Sorbicell

SorbiCell (VOC) measures these Volatile Organic Compounds:

BTEX & MTBE	Chlorinated compounds "top 10"	Other compounds	
benzene	vinyl chloride	dichlorodifluoromethane	brombenzene
toluene	1,1-dichloroethene	trichlorofluormethane	1,1,2,2-tetrachloroethane
ethylbenzene	trans-1.2-dichloroethene	1,1-dichloroethane	1,2,3-trichloropropane
p/m-xylene	cis-1,2-dichloroethene	2,2-dichloropropane	2-chlorotoluene
o-xylene	trichloromethane(chloro form)	bromchloromethane	4-chlorotoluene
1,3,5-trimethylbenzene	1,1,1-trichloroethane	1,1-dichloropropene	t-butylbenzene
propylbenzene	tetrachloromethane	1,2-dichloropropane	1,2,4-trimethylbenzene
methyl tert-butyl ether (MTBE)	trichloroethene (TRI)	dibromomethane	sec-butylbenzene
	tetrachloroethene (PER)	bromodichloromethane	1,3-dichlorobenzene
		c-1,3-dichloropropene	p-cymen(4-isopropyltoluene)
		t-1,3-dichloropropene	1,4-dichlorobenzene
		1,1,2-trichloroethane	1,2-dichlorobenzene
		1,3-dichloropropane	n-butylbenzene
		dibromochloromethane	1,2-dibromo-3-chloropropane
		1,2-dibromoethane	1,2,4-trichlorobenzene
		chlorobenzene	hexachlorobutadiene
		1,1,1,2-tetrachloroethane	naphtalene
		styrene	1,2,3-trichlorobenzene
		bromoform	
		cumen (isopropyl-benzene)	

Rozemeijer *et al*. (2010) ont présenté une application de terrain à grande échelle. Elle consistait à comparer des concentrations enregistrées continuellement et automatiquement avec des concentrations moyennes fournies par un échantillonneur passif ainsi qu'avec des concentrations instantanées obtenues à partir d'un préleveur discret. Les niveaux de concentration et les tendances saisonnières obtenus avec le préleveur

Sorbicell se sont avérés être fortement analogues à ceux observés à partir des mesures continues de la qualité de l'eau et à partir d'échantillonnages hebdomadaires au préleveur discret.

Cette technologie permet d'étudier une large gamme de composés, dépendant du matériau adsorbant contenu dans l'échantillonneur. La gamme de composés pouvant être étudiés inclut les nitrates, les phosphates, les pesticides, les composants organiques volatiles (COV), les métaux lourds, etc.

Utilisation du Sorbicell et futures études

Les Sorbicell sont commercialisés par Sorbisense Corporation (San Diego, CA). Ils sont actuellement mis en place dans le cadre de 7 projets de surveillance, 5 au Danemark (nitrates / phosphates / composés organiques dans les eaux souterraines, eau de drainage) et 2 aux Pays-Bas (composés organiques dans les eaux souterraines). En Juin 2009, un document relatif à la procédure de vérification du joint de l''échantillonneurs d'eaux souterraines de Sorbisense a été publié. La région de la Capitale du Danemark et Grontmij Carl Bro (consultant international) prévoient d'utiliser les Sorbicells pour des études de surveillance et de délimitation aussi bien que pour cartographier des pollutions. La région de la Capitale du Danemark s'attend à ce que l'utilisation des Sorbicells améliore les prises de décisions relatives à l'identification des cas pour lesquels une réhabilitation doit être mise en place et ceux pour lesquels une remédiation ne s'avère pas nécessaire et donc pour lesquels le dossier peut être clos. De plus, la technologie Sorbisense permettant le prélèvement à plusieurs niveaux différents est en cours de développement.

Cependant, peu de publications scientifiques existent concernant la performance sur le terrain des Sorbicells appliqués aux mesures des contaminants dans les eaux souterraines.

L'ADEME EN BREF

L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) est un établissement public sous la triple tutelle du ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du Logement, du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche et du ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie. Elle participe à la mise en œuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable.

Afin de leur permettre de progresser dans leur démarche environnementale, l'agence met à disposition des entreprises, des collectivités locales, des pouvoirs publics et du grand public, ses capacités d'expertise et de conseil. Elle aide en outre au financement de projets, de la recherche à la mise en œuvre et ce, dans les domaines suivants : la gestion des déchets, la préservation des sols, l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables, la qualité de l'air et la lutte contre le bruit.

ADEME
Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE, DU DÉVELOPPEMENT DURABLE ET DE L'ENERGIE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE

ADEME
20, avenue du Grésillé
BP 90406 | 49004 Angers Cedex 01

www.ademe.fr

ABOUT ADEME

The French Environment and Energy Management Agency (ADEME) is a public agency under the joint authority of the Ministry for Ecology, Sustainable Development, Transport and Housing, the Ministry for Higher Education and Research, and the Ministry for Economy, Finance and Industry. The agency is active in the implementation of public policy in the areas of the environment, energy and sustainable development.

ADEME provides expertise and advisory services to businesses, local authorities and communities, government bodies and the public at large, to enable them to establish and consolidate their environmental action. As part of this work the agency helps finance projects, from research to implementation, in the areas of waste management, soil conservation, energy efficiency and renewable energy, air quality and noise abatement.

www.ademe.fr.

ADEME
Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE, DU DÉVELOPPEMENT DURABLE ET DE L'ENERGIE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE

ADEME
20, avenue du Grésillé
BP 90406 | 49004 Angers Cedex 01

www.ademe.fr